

На правах рукописи



Акатьева Лидия Викторовна

**РАЗВИТИЕ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОСНОВ
ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ
СИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ И КОМПОЗИЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛОВ**

05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
доктора технических наук

Москва – 2014

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Институте общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова Российской
академии наук (ИОНХ РАН)

Официальные оппоненты: **Гордиенко Павел Сергеевич**
доктор технических наук, профессор, заведующий
лабораторией защитных покрытий и морской коррозии
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Института химии Дальневосточного
отделения Российской академии наук

Шилова Ольга Алексеевна
доктор химических наук, профессор,
заведующая лабораторией неорганического синтеза
Федерального государственного бюджетного учреждения
науки Института химии силикатов имени И.В. Гребенщикова
Российской академии наук

Макаров Николай Александрович
доктор технических наук, профессор кафедры химической
технологии керамики и огнеупоров, начальник учебного
управления Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего профессионального
образования «Российский химико-технологический
университет имени Д.И. Менделеева»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки Институт химии и технологии редких элементов и
минерального сырья имени И.В. Тананаева Кольского
научного центра Российской академии наук

Защита состоится « 9 » октября 2014 г. в 14 часов на заседании диссертационного
совета Д.002.060.04 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения
науки Института металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова Российской
академии наук по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 49.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в библиотеке Федерального
государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии и
материаловедения имени А.А. Байкова Российской академии наук по адресу: 119991,
г. Москва, Ленинский проспект, д. 49, и на сайте <http://www.imet.ac.ru>

Отзывы на автореферат диссертации (в двух экземплярах, заверенных печатью, с
указанием почтового адреса и контактного телефона) просьба отправлять по адресу:
119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 49, Диссертационный совет Д.002.060.04.
Копии отзывов в электронном виде направлять по e-mail: ivitcheva@mail.ru

Автореферат разослан « ____ » августа 2014 года

Учёный секретарь
диссертационного совета Д.002.060.04
кандидат геолого-минералогических наук


С.Н. Ивичева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Проблемы получения и применения силикатов и гидросиликатов кальция, стехиометрический состав которых можно выразить формулами $m\text{CaO} \cdot n\text{SiO}_2$ и $m\text{CaO} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot p\text{H}_2\text{O}$ соответственно, все больше привлекают внимание учёных и практиков. Это объясняется масштабами использования природных и синтетических силикатных минералов в различных отраслях промышленности, техники и науки [1]. Силикаты кальция различного состава и структуры, благодаря своим физическим и физико-химическим свойствам, нашли широкое применение как наполнители композиционных материалов в строительной индустрии, резинотехнической, целлюлозно-бумажной, химической, керамической, стекольной, лакокрасочной, электротехнической и других отраслях промышленности. Перспективным направлением является их использование в качестве основы для получения функциональных материалов различного назначения.

Особый интерес представляют силикаты кальция со стехиометрическим соотношением CaO к SiO_2 равным 1, наиболее ярким представителем которых является волластонит [2-4]. Волластонит обладает высокой химической стойкостью, обеспечивает материалам на его основе негорючесть, уникальные диэлектрические свойства и низкую теплопроводность, экологическую безопасность применения. В металлургии и машиностроении, космической и авиационной технике, строительстве, медицине и фармакологии волластонит зарекомендовал себя как перспективный, отвечающий современным требованиям материал [3].

Синтетические силикаты кальция, в отличие от природных, более однородны по составу и строению, содержат меньше примесей, характеризуются дисперсным составом вплоть до тысячных долей микрона, и в связи с указанными преимуществами имеют более широкое практическое применение. Новые наукоёмкие технологии получения силикатов кальция позволяют варьировать в широких пределах свойства целевых продуктов, и тем самым обеспечивают максимальное соответствие требованиям для конкретного направления использования. Сырьевая база для получения синтетических силикатов кальция практически не ограничена, поскольку кальций- и кремнийсодержащие вещества содержатся в разнообразных как техногенных отходах, так и природных образованиях. Поэтому всё более актуальной становится проблема получения синтетических силикатов кальция с заданными характеристиками.

Актуальность проведённых в данной работе исследований подтверждается включением этапов работы в проекты РФФИ: «Разработка научных основ технологий извлечения цветных и редких металлов из техногенного сырья с использованием бинарных реагентов» (2008-2009 г.г.), «Развитие научных основ новых экстракционных и комбинированных химико-технологических процессов и разработка эффективных методов разделения веществ и получения функциональных материалов» (2010-2012 г.г.), в Программу фундаментальных исследований ОХНМ РАН «Создание научных основ экологически безопасных и ресурсосберегающих химико-технологических процессов. Отработка процессов с получением опытных партий веществ и материалов» (2006-2013 г.г.). Результаты исследований вошли в состав работы «Создание и промышленное применение новых экстракционных процессов и комбинированных гидрометаллургических схем для переработки нетрадиционного и техногенного сырья и

промышленных продуктов производства редких и цветных металлов», удостоенной премии Правительства Российской Федерации в области науки и техники за 2008 г. Основные разделы диссертационной работы соответствуют одному из приоритетных направлений – «Новые материалы и нанотехнологии», входящему в долгосрочный прогноз научно-технологического развития России до 2030 г. (Минобрнауки РФ, НИУ ВШЭ) по следующим тематическим областям: «Конструкционные и функциональные материалы», «Компьютерное моделирование материалов и процессов».

Цель работы заключается в установлении химико-технологических принципов получения синтетических силикатов кальция; исследовании влияния состава, характеристик исходного сырья на технологию его переработки и физико-химические, технологические свойства целевых продуктов.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

1. Анализ и систематизация литературных данных по переработке техногенного и природного кальций- и кремнийсодержащего сырья различного состава.
2. Разработка новых способов получения синтетических силикатов кальция в виде тонкодисперсных и наноразмерных порошков, длинноволокнистых образцов, гранул, а также композиционных материалов различного назначения на их основе.
3. Установление взаимосвязи состава, структуры, свойств исходного сырья с технологией его переработки, физико-химическими свойствами промежуточных и конечных продуктов, а также областями применения полученных материалов.
4. Создание базы данных и программного обеспечения для разработки технологических схем совместной переработки кальций- и кремнийсодержащего сырья.
5. Исследование областей применения синтезированных силикатов кальция, в том числе в качестве основы для композиционных материалов различного назначения.

Объекты и методы исследования. Для решения поставленных задач в работе использованы техногенные отходы (фосфогипс, кремнегель), сырьё природного происхождения (мел, диатомит), промышленные продукты (силикат-глыба, хлорид кальция), химические реактивы квалификации ч.д.а. (хлорид, нитрат или ацетат кальция, силикат натрия и тетраэтоксисилан).

При разработке процессов получения синтетических силикатов кальция и композиционных материалов на их основе реализованы химические методы (твёрдофазный, гидротермальный, золь-гель, темплатный, синтез в микроэмульсиях); экстракционно-пиролитический метод; методы компьютерного моделирования.

Исследования физико-химических свойств полученных образцов силикатов кальция и композиционных материалов на их основе проведены в центре коллективного пользования физическими методами исследования веществ и материалов в ИОНХ имени Н.С. Курнакова РАН и на химическом факультете МГУ имени М.В. Ломоносова: электронно-микроскопические исследования (растровый электронный микроскоп «NVision 40» фирмы «Carl Zeiss» с энергодисперсионной приставкой для микроанализа), рентгенофазовый анализ (дифрактометр «Smart Apex II» фирмы «Bruker» с монохромным $\text{CuK}\alpha$ излучением, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), оптическая эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой (масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой Agilent 7500ce («Agilent Technologies Inc.», США), метод капиллярной конденсации азота (анализатор площади поверхности и размеров пор NOVA 4200e фирмы Quantachrome Instruments, США), люминесцентная спектрометрия (спектрометр LS55 Fluorescence Spectrometer фирмы Perkin Elmer).

Положения, выносимые на защиту:

1. Анализ современных методов получения и областей применения силикатов кальция со стехиометрическим соотношением CaO к SiO_2 , равным 1.

2. Семизвенная методологическая формула взаимосвязи отдельных стадий и характеристик исходных, промежуточных и конечных продуктов «сырьё–технология–состав–структура–дисперсность–свойство–применение» и возможности её использования для решения поставленных задач.

3. База данных и описание программы «Компьютерное моделирование технологической схемы получения синтетических силикатов кальция»; описание возможностей и условий применения компьютерной программы для разработки технологических схем совместной переработки кальций- и кремнийсодержащего сырья.

4. Процессы получения наноразмерных порошков гидросиликатов кальция и волластонита из водорастворимого сырья – хлорида, нитрата, ацетата кальция, силиката натрия, тетраэтоксисилана с добавлением высокомолекулярных органических соединений, в том числе экстрагентов.

5. Методики получения крупнокристаллических (длинноцепочечных) гидросиликатов кальция с соотношением между длиной кристалла и его диаметром (L/D) до 100:1 и более в гидротермальных (автоклавных) условиях в системе $\text{CaCl}_{2(p)} - \text{Na}_2\text{SiO}_{3(p)} - \text{H}_2\text{O}$; данные по изучению их состава и структуры.

6. Разработка гидротермального (автоклавного) процесса получения ксонотлита и волластонита из фосфогипса и растворимого стекла (силикат-глыбы).

7. Сорбционные свойства нанопорошков гидросиликатов кальция, синтезированных из водорастворимого сырья, по отношению к катионам редкоземельных металлов.

8. Данные по получению и исследованию свойств люминесцентных материалов на основе синтезированных порошков силикатов кальция, активированных ионами редкоземельных элементов.

9. Способы и последовательность технологических операций процессов получения оболочковых алюмокобальтоксидных и титановых пигментов на основе наноразмерного мезопористого синтетического ксонотлита.

10. Рецепт и свойства водно-дисперсионных акриловых красок на основе свежесаждённых гидросиликатов кальция.

11. Технологические схемы разработанных процессов получения композиционных материалов на основе синтетических силикатов кальция.

Достоверность и обоснованность полученных результатов подтверждены сходимостью результатов параллельных опытов и воспроизводимостью разработанных методик, а также использованием комплекса взаимодополняющих физико-химических методов исследования состава, структуры и свойств полученных образцов силикатов кальция и композиционных материалов на их основе. Аналитический контроль обеспечен использованием стандартных методик. Достоверность результатов инструментальных методов физико-химического анализа обеспечена использованием современных приборов и привлечением высококвалифицированных специалистов.

Научная новизна проведённых исследований заключается в следующем:

1. Сформулированы основные закономерности влияния состава и характеристик исходного сырья на состав, физико-химические и функциональные свойства целевых продуктов при получении синтетических силикатов кальция. Установлено, что генезис кальций- и кремнийсодержащего сырья из первичных и вторичных пород также, как и происхождение техногенного сырья определяют их фазовый, химический, гранулометрический составы и, соответственно, реакционную способность и способы их переработки.

2. Предложена новая, семизвенная формула взаимосвязи отдельных стадий и характеристик исходных, промежуточных и конечных продуктов «сырьё–технология–состав–структура–дисперсность–свойство–применение» для процессов переработки минерального и техногенного сырья и получения композиционных материалов различного назначения.

3. Впервые исследовано влияние водных эмульсий солей четвертичных аммониевых оснований, силоксан-акрилатных эмульсий, стирол-акриловых дисперсий на морфологию и размер частиц формирующейся фазы гидросиликатно-кальциевого продукта в процессах синтеза силикатов кальция из водорастворимого сырья. Установлено, что применение структурирующих добавок, блокирующих процессы агрегации продуктов при гидротермальном синтезе в различных системах, способствует получению тонкодисперсных, в том числе, наноразмерных материалов.

3. Показано, что для получения гидросиликатов кальция с нановолокнистой (игольчатой) структурой частиц перспективным является гидротермально-микроволновой синтез при температуре 200...220 °С. Разработан способ получения гидросиликатов кальция из водорастворимого сырья с нановолокнистой (игольчатой) структурой частиц с соотношением длины к диаметру кристаллов 100 к 1 и более; исследованы морфологические особенности, химический и фазовый состав синтезированных образцов.

4. Определены основные закономерности получения крупнокристаллических (длинноцепочечных) гидросиликатов кальция из техногенного кальцийсодержащего сырья (фосфогипса) с применением кремнийсодержащего продукта химической промышленности (силикат-глыбы) в гидротермально-микроволновых условиях; исследованы морфологические особенности, химический и фазовый состав синтезированных образцов.

5. В развитие химико-технологических основ процессов совместной переработки различных типов природного и техногенного кальций- и кремнийсодержащего сырья сформулированы методологические принципы и получены экспериментальные результаты, позволяющие, с одной стороны, разрабатывать рациональные технологические процессы переработки конкретных видов сырья и определять области применения полученных продуктов, а с другой – осуществлять выбор сырья и технологии переработки для получения материалов с заданными структурой и свойствами.

Практическая значимость работы.

▪ Создана база данных, включающая информацию: о видах кальций- и кремнийсодержащего сырья, его происхождении, свойствах и реакционной способности; о современных методах получения силикатов кальция и технологических операциях (стадиях) для реализации каждого метода; о важных физико-химических свойствах готового продукта; о возможных областях применения силикатов кальция с учётом их свойств.

▪ Разработано программное обеспечение, позволяющее моделировать процессы получения силикатов кальция из конкретных видов кальций- и кремнийсодержащего сырья.

▪ Созданы новые эффективные методики получения слабоагрегированных нанопорошков гидросиликатов кальция с размерами частиц в диапазоне от 30 до 50 нм из водорастворимого кальций- и кремний содержащего сырья – хлорида, нитрата, ацетата кальция, силиката натрия, тетраэтоксисилана с использованием доступных структурирующих добавок.

▪ Разработаны способы и последовательность технологических операций получения композиционных наноматериалов на основе синтетических силикатов кальция с высокими эксплуатационными свойствами, в частности, с применением экстракционно-пиролитического метода, обеспечивающего однородность и заданный состав целевых продуктов. Разработаны способы получения керамических синего алюмокобальтооксидного и белого титанового пигментов на основе наноразмерного мезопористого синтетического ксонотлита. Способ получения керамического алюмокобальтооксидного пигмента на основе наноразмерного мезопористого синтетического ксонотлита, защищён патентом РФ. Предложены новые способы получения гибридных люминесцентных материалов на основе силикатов кальция, активированных ионами Eu^{3+} , Pr^{3+} , Tb^{3+} и Er^{3+} , в виде мелкокристаллических порошков с высокой интенсивностью свечения в синей и красной областях спектра.

▪ Разработаны способ и принципиальная технологическая схема получения водно-дисперсионной акриловой краски с применением оболочкового титанового пигмента и свежесозданных гидросиликатов кальция. Установлено, что разработанные составы образуют эластичные, безупрочные покрытия (лакокрасочные плёнки) с высокими показателями по белизне, устойчивости к загрязнению, водостойкости, адгезии к окрашиваемой поверхности и могут быть использованы для наружной и внутренней окраски зданий и сооружений по пористым строительным материалам таким, как кирпич, бетон, древесно-волоконная плита и т.п.

▪ Проведены укрупнённые лабораторные испытания гидротермального процесса получения гидросиликатов кальция из фосфогипса (ООО «Будхиминдустрия» Украина, Винницкая область) и силикат-глыбы. В условиях промышленного производства достигнуты положительные результаты при испытаниях разработанной технологии получения волластонита из природного сырья (диатомита и мела), получен положительный акт испытаний. В Егорьевском технологическом институте (филиале) МГТУ «Станкин» на базе научно-учебного производственного центра «Композиционные материалы» в 2001 г. создан технологический участок по

производству синтетического мелкодисперсного волластонита из фосфогипса и кремнегеля. В результате совместной работы с ООО «ВЭКОС» (г. Воскресенск Московской области) создан макет промышленного производственного модуля для получения волластонита низкотемпературным безавтоклавным гидрохимическим методом на основе переработки конденсированных отходов АО «Воскресенские минеральные удобрения» – фосфогипса и кремнегеля.

▪ Результаты диссертационной работы нашли практическое применение в учебном процессе для студентов ФГБОУ ВПО «Егорьевский технологический институт (филиал) МГТУ «Станкин»» в курсах лекций по дисциплинам «Спецглавы прикладной химии», «Экологически чистые и ресурсосберегающие технологии», «Моделирование экологических процессов и систем».

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы докладывались на III Международной конференции по химической технологии (Москва, 2007); XXIX международной конференции «Композиционные материалы в промышленности. Трубопроводы из полимерных композиционных материалов: изготовление, проектирование, строительство, эксплуатация» (Ялта, 2009); I международном конгрессе «Цветные металлы Сибири – 2009» (Красноярск, 2009); IV Международной конференции «Проблемы рационального использования природного и техногенного сырья Баренцева региона в технологии строительных и технических материалов» (Архангельск, 2010); XXX юбилейной Международной конференции «Композиционные материалы в промышленности» (Ялта, 2010); VI Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Самоорганизация при фазообразовании» (Иваново, 2010); III Международном симпозиуме по сорбции и экстракции (Владивосток, 2010); XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011); III Международной конференции по химии и химической технологии (Ереван, 2013); VI Евразийском симпозиуме по проблемам прочности материалов и машин для регионов холодного климата (Якутск, 2013); Всероссийской научной конференции с международным участием «Научные основы химии и технологии переработки комплексного сырья и синтеза на его основе функциональных материалов (Апатиты, 2008); Всероссийской научной конференции с международным участием «Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов» (Апатиты, 2010); I научно-практической конференции «Новые подходы в химической технологии и практика применения процессов экстракции и сорбции» (Санкт-Петербург, 2009); XXI Всероссийском совещании по температуроустойчивым функциональным покрытиям (Санкт-Петербург, 2010); I Всероссийской конференции «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем» (Санкт-Петербург, 2010); IV Всероссийской конференции по химической технологии (Москва, 2012).

Публикации. По материалам диссертации в соавторстве опубликовано **38** работ, в том числе **2** монографии, **12** статей в рецензируемых журналах и изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ, и международных научных журналах, **23** тезиса докладов на научных конференциях, получен **1** патент РФ.

Личный вклад соискателя. Диссертация является результатом обобщения исследований, выполненных лично автором и при её непосредственном участии в период 2004–2013 гг. в лаборатории химии и технологии экстракции ИОНХ РАН, а также в научно-исследовательской лаборатории ФГБОУ ВПО «Егорьевский технологический институт (филиал) МГТУ «Станкин»». Личный вклад соискателя состоял в постановке целей и задач исследований, разработке методик, организации и проведении экспериментов, выполнении анализов и физических исследований, интерпретации и обобщении результатов.

Искреннюю благодарность автор работы выражает академику Анатолию Ивановичу Холькину, оказавшему значительное влияние на формирование концепции исследований, за постоянное внимание, помощь при обсуждении результатов работы и поддержку.

Автор работы выражает глубокую благодарность своему наставнику профессору Виктору Деамидовичу Гладуну за активное участие в обсуждении результатов исследований и ценные советы.

Особую признательность за проведение физико-химических исследований и обсуждение результатов работы автор выражает д.х.н. В.К. Иванову, к.х.н. А.А. Елисееву, д.х.н. С.А. Козюхину, к.х.н. А.Е. Баранчикову, к.х.н. В.И. Жилову, Т.В. Филипповой, Н.А. Абрамову, а также В.А. Калинину за разработку программного обеспечения и помощь в формировании представления о возможностях и условиях применения компьютерной программы.

Автор искренне благодарен коллективу лаборатории химии и технологии экстракции: д.х.н. В.В. Беловой, д.т.н. А.Е. Костаняну, д.т.н. А.А. Вошкину, к.х.н. Т.П. Сидоровой, И.М. Просиной, а также д.х.н., чл.-корр. РАН В.А. Авраменко, д.х.н. Н.Н. Андреевой, д.т.н. Т.Н. Патрушевой, д.х.н., чл.-корр. РАН В.Г. Севастьянову, к.х.н. Л.И. Очертяновой, к.х.н. М.В. Подшиваловой, О.В. Ермаковой, Ю.Ю. Люль.

Соответствие паспорту научной специальности. Диссертация соответствует паспорту специальности 05.17.11 – «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов» в пунктах 1, 2, 3, 4 формулы специальности и пункте 1, подпунктах 1.2, 1.4 области исследований.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов, списка литературы и приложений. Работа изложена на **328** страницах машинописного текста, включает **77** рисунков, **25** таблиц. Список цитируемой литературы содержит **452** наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** кратко обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи, показаны научная новизна и практическая значимость работы.

Глава 1 «Получение силикатов кальция и их применение» посвящена обзору литературы, в котором проведены анализ особенностей природного и техногенного кальций- и кремнийсодержащего сырья, имеющихся данных о методах получения синтетических силикатов и гидросиликатов кальция со стехиометрическим соотношением кальций- и кремнийсодержащих компонентов, равным единице.

Проведена систематизация известных способов получения волластонита и ксонотлита из природного и техногенного кальций- и кремнийсодержащего сырья различного состава. Показано, что технологические процессы зависят от состава и физико-химических свойств исходного сырья. Для упорного крупнокристаллического сырья применяются высокотемпературные методы с получением волластонита, для аморфного и мелкокристаллического сырья пригодны гидротермальные способы переработки с получением волластонита, ксонотлита и других гидросиликатов кальция.

Рассмотрены основные направления применения природного волластонита вместо традиционных материалов (гипса, асбеста и др.) и в качестве наполнителей для композиционных материалов различного состава, а также результаты исследований различных областей использования синтетических волластонита и ксонотлита. «Длинноволокнистый» (игольчатый) волластонит с высоким соотношением длины к диаметру кристалла 10 к 1 и более используется в основном в конструкционных материалах таких как наполненные пластмассы, резины, бетоны, металлокерамика в качестве усиливающего наполнителя (армирующей добавки).

Тонкодисперсные силикаты кальция имеют большие удельные площади поверхности и используются в качестве сорбентов, а также основы для получения красок, пигментов, твёрдых экстрагентов (ТВЭКСов) и других функциональных материалов.

В главе 2 «Физико-химический анализ как методологическая основа процессов переработки минерального сырья и получения неорганических материалов» проведён анализ результатов цикла экспериментальных исследований по переработке кальций- и кремнийсодержащего сырья с получением силикатов кальция и разнообразных материалов на их основе. При этом основное внимание было уделено установлению влияния состава и свойств исходного природного и техногенного сырья на технологию его переработки, состав и физико-химические свойства промежуточных и конечных продуктов, а также области применения полученных материалов. Впервые показаны возможности применения компьютерного моделирования для решения задачи разработки технологических схем получения синтетических силикатов кальция и композиционных материалов на их основе.

2.1. Семизвенная методологическая схема процессов переработки природного и техногенного сырья и её анализ

В развитие физико-химического анализа как методологической основы материаловедения [5] предложена новая, семизвенная формула взаимосвязи отдельных стадий и характеристик исходных промежуточных и конечных продуктов «сырьё–технология–состав–структура–дисперсность–свойство–применение» для процессов переработки минерального и техногенного сырья и получения композиционных материалов различного назначения.

На рис. 1 приведена схема проведённых нами исследований, начиная от кальций- и кремнийсодержащего сырья и заканчивая получением материалов различного назначения.

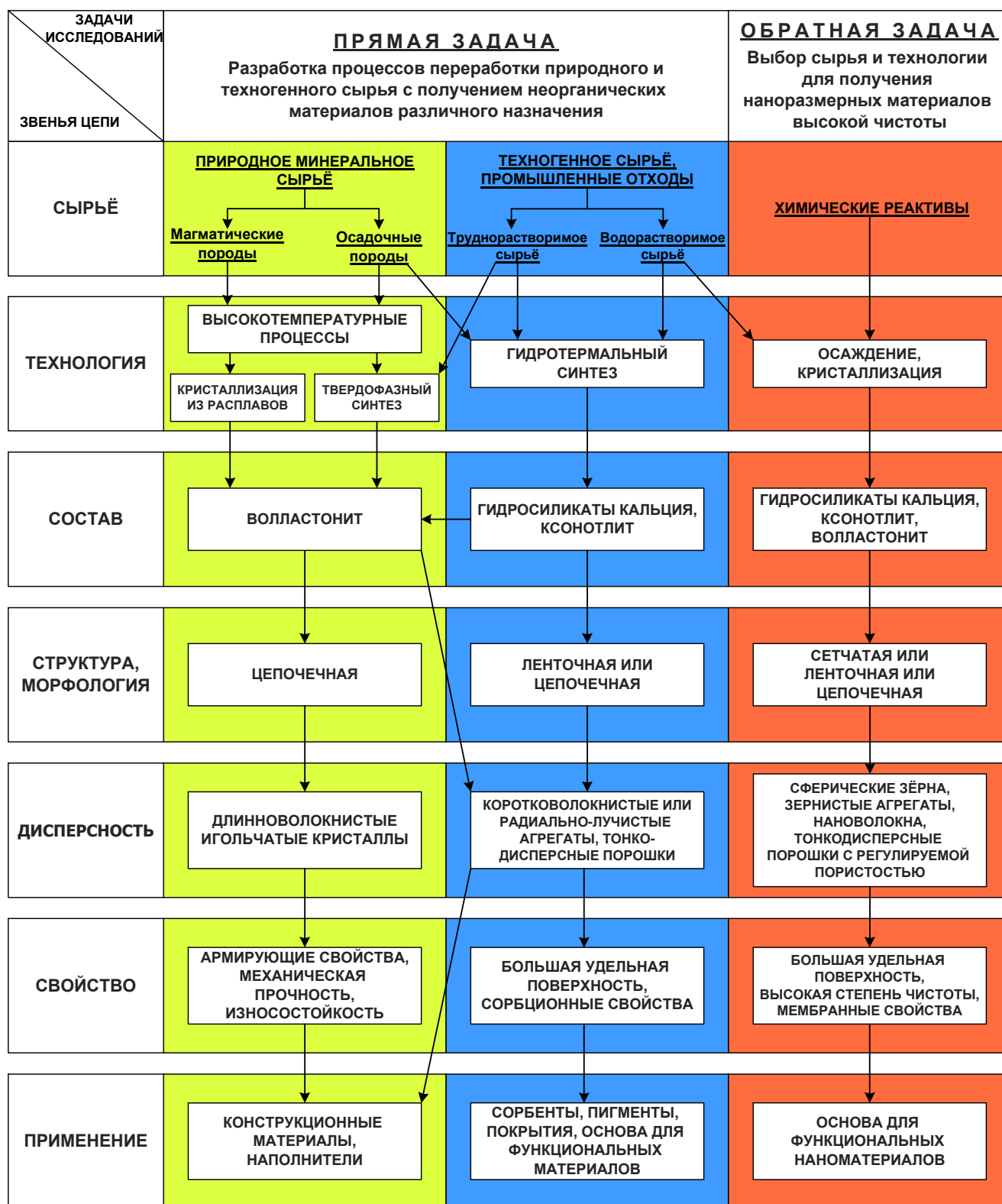


Рис. 1. Семизвенная схема процессов переработки природного и техногенного кальций- и кремний содержащего сырья с получением неорганических материалов различного назначения

Прямая исследовательская задача заключалась в разработке рациональных технологических процессов переработки конкретных видов кальций- и кремнийсодержащего сырья, повышения комплексности его использования, в организации малоотходных и замкнутых технологических схем, решении экологических проблем, увеличении ассортимента и повышении качества готовой продукции.

Поэтому в ходе решения прямой задачи требовалось выбрать метод синтеза, разработать последовательность технологических операций получения силикатов кальция и определить области применения целевых продуктов. Для решения обратной задачи – получения материалов с заданными свойствами для конкретной области применения производился выбор подходящего сырья и соответствующей технологии для достижения необходимых характеристик промежуточных продуктов и целевых материалов по таким показателям как дисперсность, степень чистоты, распределение частиц по размеру, белизна, удельная площадь поверхности, пористость, содержание воды и др. Схема рассмотрена в рамках предложенного подхода «сырьё–технология–состав–структура–дисперсность–свойство–применение» и дополнена некоторыми результатами, полученными другими авторами [6].

«Сырьё–технология–состав». Соединения кремния и кальция являются одними из самых распространенных в природе, поэтому сырьевая база для переработки кальций- и кремнийсодержащего сырья обширна и существует в виде разнообразных техногенных отходов и природных образований (табл. 1).

Таблица 1. Виды природного и техногенного кальций- и кремнийсодержащего сырья

Разновидность сырья	Природные минералы	Техногенное сырьё
Кальцийсодержащее	мел, известняк, мрамор, гипс, известь, природные рассолы хлорида кальция	мулуза (отход пиления известняка), фосфогипс (отход производства фосфорной кислоты из апатитового концентрата), фторогипс (побочный продукт флотационного обогащения флюоритового сырья), борогипс (отход переработки датолитового концентрата при производстве борной кислоты), отходы содового производства, известковые отходы сахарного производства, известковые отходы заводов синтетического каучука, отход производства карбида кальция (смесь карбоната кальция, оксида кальция и гидроксида кальция в пропорции 38:11:2)
Кремнийсодержащее	кварцевый песок, трепел, диатомит, опока, кристобалит, тридимит, клиноптиллолит, монтмориллонит, жильный кварц, новосёловский песок	бой стекла, зола рисовой шелухи, золы и шлаки углей, отходы производства белой сажи, кремнегель (отход производства фтористого алюминия), ванадиевые шламы, никелевый шлак
Смесь кальций- и кремнийсодержащего	кремнезёмистый известняк, карбонатсодержащая опока, туф	электротермофосфорный шлак, доменные шлаки, отходы асбестоцементного производства

От состава и свойств используемого кальций- и кремнийсодержащего природного и техногенного сырья, определяемых их генезисом и происхождением соответственно, зависит выбор рационального метода синтеза целевого продукта и всей технологии в целом. В связи с этим, для упорного крупнокристаллического и нерастворимого сырья пригодны высокотемпературные методы, для аморфных и мелкокристаллических

исходных компонентов – гидротермальные процессы, для водорастворимых исходных веществ – целесообразно применение процессов осаждения и кристаллизации. В первом случае получают β - или α -формы волластонита в зависимости от температуры процесса, во втором и третьем случаях сначала образуются гидросиликаты кальция, ксонотлит и после обжига – β -волластонит.

«Состав–структура–дисперсность». В результате совместной переработки природного и техногенного кальций- и кремнийсодержащего сырья высокотемпературными методами получается волластонит, при использовании гидротермальных процессов возможно получение двух целевых продуктов – волластонита и ксонотлита.

Волластонит – моносилкат кальция, отвечающий формуле CaSiO_3 (теоретическое содержание оксидов составляет CaO – 48,25 мас. %, SiO_2 – 51,75 мас. %). Используется также кристаллохимическая формула $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$, которая соответствует числу тетраэдров в периоде повторяемости кремнекислородных цепочек [2, 3].

Ксонотлит – представитель многочисленной группы гидратированных силикатов кальция, в отличие от волластонита имеет в своем составе ОН-группы. Его кристаллохимическая формула – $\text{Ca}_6[\text{Si}_6\text{O}_{17}](\text{OH})_2$ [2, 7].

Особенности структуры, полученных в результате переработки минерального и техногенного сырья продуктов (волластонита и ксонотлита), определяют морфологию выделенных кристаллов. Кроме этого на форму кристаллов влияют физико-химические условия процессов кристаллизации (температура, давление, концентрация, наличие и природа примесей и др.).

В соответствии с цепочечной структурой волластонит и ксонотлит могут выделяться в зависимости от условий синтеза в различных формах, в том числе в виде длинноцепочечных (игольчатых) кристаллов. Высокотемпературный α -волластонит, образующий кольцевую структуру, для получения игольчатых кристаллов предварительно должен быть переведён в β -волластонит.

Выращивание кристаллов «длинноволокнистого» (игольчатого) волластонита с высоким соотношением длины к диаметру кристалла 10 к 1 и более может проводиться в ходе высокотемпературных процессов или гидротермальным методом.

Кристаллизация «коротковолокнистого» волластонита обычно происходит при высокотемпературной дегидратации гидросиликатов кальция, синтезированных либо в гидротермальных условиях, либо методом осаждения из водных и неводных растворов. Высокотемпературная обработка (950...1100 °С) ксонотлита позволяет получать мелкодисперсные порошки волластонита, не требующие дополнительного диспергирования. Следует отметить, что длиноволокнистые и тонкодисперсные порошки силикатов кальция обладают специфическими характеристиками и поэтому используются для различных областей применения.

«Дисперсность–свойство–применение». Важными физико-химическими и технологическими свойствами волластонита являются высокая химическая стойкость в различных средах, небольшой удельный вес, уникальные диэлектрические свойства, низкая теплопроводность, экологическая чистота и безопасность применения. Волластонит имеет низкий коэффициент усадки и низкий коэффициент термического расширения ($6,5 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹); растворимость его в нейтральной воде при температуре 25 °С равна $9,5 \cdot 10^{-4}$ г в 100 мл; значение рН 10 %-го шлама составляет величину около

10; диспергируемость в воде отличная, а в органических растворителях хорошая; белизна сорта, содержащего 99 % материала, составляет 92...96 % по оксиду магния; химически неактивен [2, 3].

Синтетический ксонотлит является промежуточным продуктом гидротермального синтеза волластонита и имеет близкие к волластониту значения физико-химических и технологических показателей, тем не менее имеются некоторые особенности. Ксонотлит представляет собой мягкий, легко мажущийся порошок белого цвета, который обладает свойствами мягкого абразива (твёрдость по шкале Мооса 5,0...6,5). Волластонит отличает от ксонотлита большая механическая прочность и термическая устойчивость, что особенно важно при использовании или при обработке материалов при высокой температуре. В соответствии с особенностями состава и структуры ксонотлит отличается хорошо развитой активной поверхностью и более высокой сорбционной способностью.

Системы с силикатами кальция являются примером влияния характеристик исходного сырья и технологии на дисперсность продуктов синтеза и в свою очередь влияние дисперсности на свойства материалов и особенности их применения (табл. 2).

Таблица 2. Закономерности взаимосвязи «дисперсность–свойство–применение» для синтетических силикатов кальция

Дисперсность	Размер частиц D=5...100 мкм	Размер частиц D=5...100 мкм L:D=100:1 и более	Размер частиц D=200...300 нм	Размер частиц D=30...50 нм L:D=(1...100):1
Свойство	высокие химическая и термическая стойкость, низкий температурный коэффициент линейного расширения	усиливающие свойства, механическая прочность, износостойкость	большая удельная поверхность, сорбционные свойства	большая удельная поверхность, высокая степень чистоты, мембранные свойства
Применение	основа для получения строительных материалов, грубой керамики, полирующих составов, красок, термостойких силикатных покрытий	усиливающий наполнитель (армирующая добавка) конструкционных материалов: наполненные пластмассы, резины, бетоны, облицовочная плитка, металлокерамика, фрикционные и антифрикционные материалы	сорбенты, основа для получения красок, бумаги, герметиков, пигментов, твёрдых экстрагентов (ТВЭКСов)	основа для получения биокерамики, аэрогелей, функциональных материалов

Применение волластонита по сравнению с ксонотлитом и другими гидросиликатами кальция предпочтительнее для материалов, требующих повышенной механической прочности и низкой истираемости (полировочные пасты, силикатные антикоррозионные покрытия) или в случаях применения высоких температур (выше 700...800 °С) при синтезе или эксплуатации материалов (композиционные керамические пигменты, термостойкие люминофоры, огнестойкие строительные материалы, металлокерамика и т.д.).

Следует отметить, что при планировании исследований в некоторых случаях не обязательно рассмотрение всей схемы (семь звеньев). В других случаях методологическая схема может быть расширена, например, при доведении разработок до испытаний и реализации возможно включение в схему как необходимого звена «маркетинговые исследования». В процессах создания неорганических материалов при переработке природного и техногенного сырья, конечно, используются результаты предшествующих разработок и существующие информационные банки данных, что существенно облегчает целевой экспериментальный поиск.

2.2. Компьютерное моделирование технологической схемы получения синтетических силикатов кальция

Впервые предложено применение методов компьютерного моделирования для изучения влияния состава и свойств исходного природного и техногенного сырья на технологию его переработки, состав и физико-химические свойства промежуточных и конечных продуктов, а также возможностей применения полученных материалов. Разработано динамическое веб-приложение «Моделирование технологической схемы получения синтетических силикатов кальция» с применением одного из наиболее популярных в настоящее время объектно-ориентированных языков программирования Ruby [8]. Прямой исследовательской задачей, которую позволяет решить программа, является разработка процессов переработки конкретных видов природного и техногенного кальций- и кремнийсодержащего сырья с получением материалов различного назначения. Обратная задача заключается в выборе сырья и технологии для получения материалов определённого назначения на основе синтетических силикатов кальция. Данное динамическое приложение позволяет регулярно пополнять и обновлять базы данных, расширять функциональные возможности самой программы, что обеспечивает его востребованность и актуальность.

Структурно-функциональная схема разработанного динамического веб-приложения представлена на рис. 2. Управляющим центром веб-приложения является программный комплекс (имитационная модель технологического процесса получения силикатов кальция), созданный с применением принципов объектно-ориентированного программирования. В свою очередь, эта имитационная модель создана в соответствии с предложенной нами концептуальной моделью – семизвенной формулой взаимосвязи отдельных стадий и характеристик исходных, промежуточных и конечных продуктов «сырьё–технология–состав–структура–дисперсность–свойство–применение».

База данных веб-приложения (информационная часть модели) содержит информацию об исходном сырье (тип, происхождение, химический состав, растворимость), технологии получения синтетических силикатов кальция (методы синтеза, технологические операции, вспомогательные вещества и др.), свойствах и характеристиках промежуточных и конечных продуктов (структура частиц, дисперсность,

распределение частиц по размеру, белизна, удельная площадь поверхности, пористость, содержание воды, допустимое содержание примесей), областях их применения. Первоначальное заполнение справочников данными и последующее их обновление производится администратором приложения через блок ввода данных. Модуль адаптации базовой модели предназначен для пользователя и представляет собой форму ввода данных, через которую запрашиваются и уточняются входные параметры для осуществления процесса моделирования последовательности технологических стадий (операций) получения силикатов кальция и материалов на их основе.

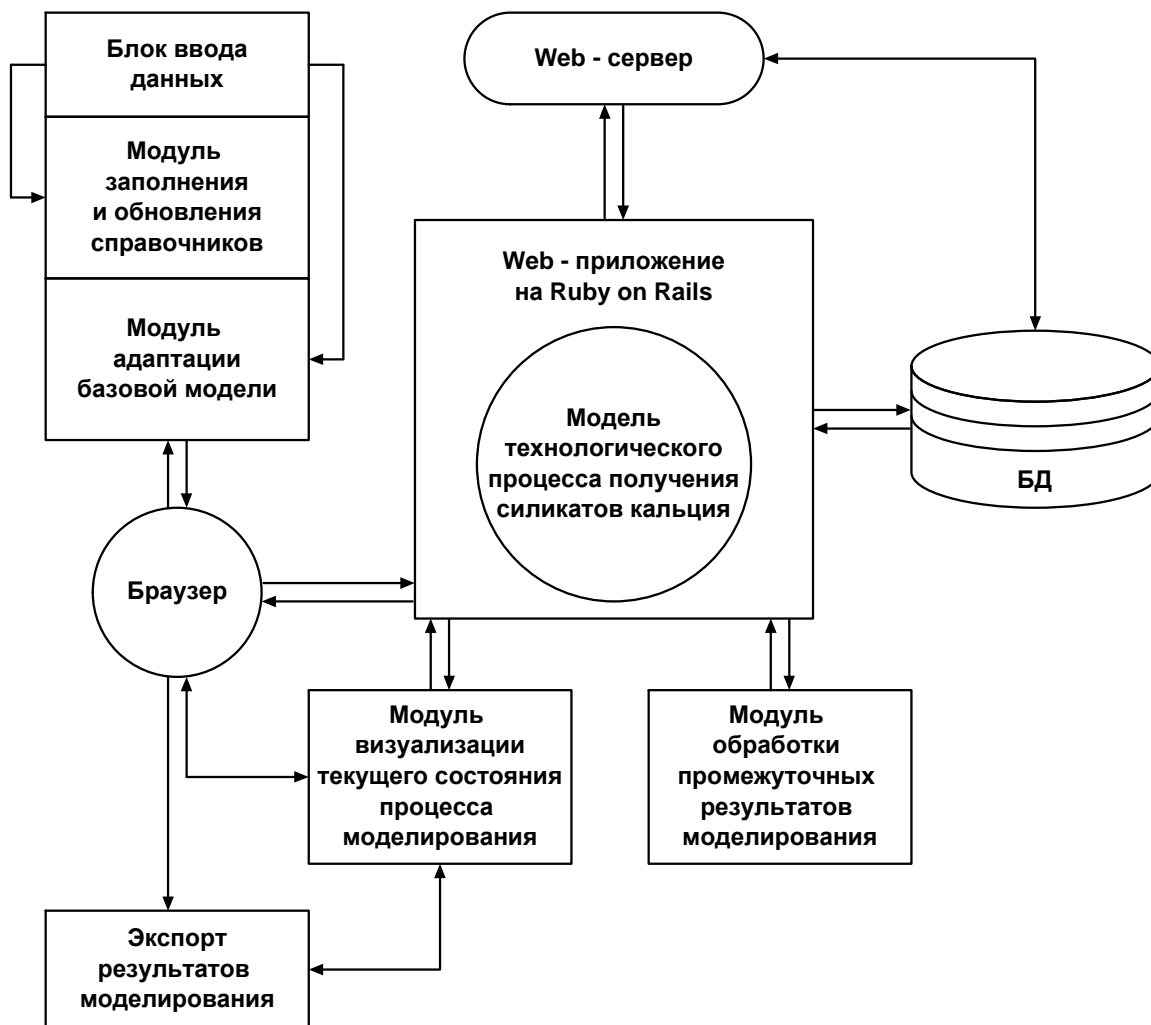


Рис. 2. Структурно-функциональная схема динамического веб-приложения для решения задачи выбора технологии получения силикатов кальция и материалов на их основе

Модуль обработки промежуточных результатов моделирования предназначен для получения информации, определяющей дальнейший путь процесса моделирования. В процессе всего времени работы с веб-приложением происходит запрос и обработка поступающей информации через имитационную модель. Модуль визуализации текущего состояния процесса моделирования предназначен для отображения информации. Экспорт результатов моделирования позволяет скопировать и сохранить полученные результаты использования веб-приложения.

Веб-приложение расположено на сервере, подключенном к сети Интернет. Сервер веб-приложений работает на операционной системе Linux с использованием сервиса облачных вычислений Heroku. Хранилищем информации является свободно-распространяемая реляционная база данных PostgreSQL. Для работы с программой

необходимо запустить программное обеспечение для просмотра веб-сайтов (веб-браузер) и перейти по адресу: akatieva.herokuapp.com. Откроется главная страница приложения, с которой начинается процесс моделирования.

Глава 3 «Методы исследований и анализа» содержит описание использованных в работе исходных веществ, методик получения наноразмерных порошков гидросиликатов и силикатов кальция, а также методов исследования их состава, структуры и свойств.

Синтез тонкодисперсных порошков гидросиликатов кальция микроэмульсионным методом проводили с применением исходных 0,1-0,6 М водных растворов силиката натрия и хлорида кальция. В качестве органической фазы использовали раствор соли четвертичного аммониевого основания хлорида метилтриоктиламмония в н-гексане. Микроэмульсии исходных реагентов готовили при соотношении органической и водной фаз 1:50. Затем микроэмульсионный раствор CaCl_2 небольшими порциями добавляли в микроэмульсионный раствор Na_2SiO_3 для получения взвеси (осадка). Образовавшаяся суспензия выдерживалась в термостатируемых условиях при температуре 70...90 °С в течение 2 ч с последующим охлаждением до комнатной температуры. Затем осадок многократно промывался дистиллированной водой, отфильтровывался, высушивался при температуре 60 °С в течение 24 ч. Для получения фазы волластонита образцы прокаливали в течение 2 ч при температуре 950 °С на воздухе.

Синтез наночастиц гидросиликата кальция с высокой степенью монодисперсности золь-гель методом проводили с применением исходных 0,1 М водных растворов хлорида кальция и силиката натрия с добавлением силоксан-акрилатной эмульсии при комнатной температуре. Силоксан-акрилатную эмульсию предварительно разбавляли дистиллированной водой до соотношения 1:50 и вводили в исходные растворы CaCl_2 и Na_2SiO_3 . Затем к полученному раствору CaCl_2 порционно добавляли раствор Na_2SiO_3 при непрерывном перемешивании на магнитной мешалке. Выделение осадка из раствора и его промывку проводили центрифугированием. Далее осадок высушивали при температуре 60 °С в течение 24 ч и прокаливали в течение 2 ч при температуре 600 °С на воздухе.

Осаждение гидросиликатов кальция осуществляли из 0,1- 0,2 М водных растворов силиката натрия и хлорида (нитрата или ацетата) кальция при комнатной температуре, а также после охлаждения исходных растворов. Время нахождения осадка в маточном растворе минимизировалось. Полученный осадок промывали дистиллированной водой, обрабатывали 0,05 М раствором азотной кислоты в течение 3 мин при интенсивном встряхивании и повторно промывали. Далее осадок переносили на фильтр и высушивали при температуре 60 °С в течение 24 ч. Полученные аморфные гидросиликаты кальция использовались как прекурсоры для автоклавного синтеза кристаллических образцов или подвергались обезвоживанию при температуре 500...600 °С.

Автоклавную обработку гидросиликатов кальция проводили с целью их перекристаллизации и увеличения соотношения между длиной и диаметром кристаллитов. Для этого полученные образцы после сушки при 60 °С (или непосредственно сразу после промывания) в виде суспензии в щелочном растворе с концентрацией КОН 4 мас. % при соотношении твёрдого к жидкому 1:20 выдерживали в гидротермальных условиях в изотермическом режиме при температуре 220 °С и давлении насыщенного пара воды в течение 2 ч с последующим охлаждением до комнатной температуры, затем отделяли центрифугированием, промывали дистиллированной водой, высушивали при 60 °С в течение 24 ч. В качестве автоклава использовали реактор с микроволновым разогревом DAP-100 ёмкостью 100 мл с

датчиком давления в системе для микроволнового разложения Berghof Speedwave four (Германия). Рентгенофазовый анализ образцов проводили с использованием дифрактометра «D 8 Advance» с $\text{CuK}_{\alpha 1,2}$ излучением ($\lambda_1=1,54056 \text{ \AA}$, $\lambda_2=1,54449 \text{ \AA}$) в диапазоне углов $10...60^\circ 2\Theta$, шаг $0,02^\circ 2\Theta$; время накопления сигнала на точку $0,2 \text{ с}$ с вращением кюветы 30 об/мин . Определение фазового состава исследуемых образцов проводилось путём сопоставления экспериментально полученных межплоскостных расстояний с данными из банка порошковой дифракции PDF-2.

Кроме того, в данной главе представлены методики изучения сорбционных свойств гидросиликатов и силикатов кальция. Для изучения кинетических закономерностей процесса сорбции опыты проводили в статических условиях при соотношении твёрдой и жидкой фаз, равном $1:50$, значении $\text{pH}=5$ из водных растворов нитратов европия (III), празеодима (III), тербия (III), эрбия (III) с концентрацией $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ при постоянном перемешивании и различных временных интервалах от 1 до 240 мин . Температура поддерживалась $25 \pm 0,5^\circ \text{C}$ с помощью жидкостного термостата типа УН 4. Для изучения зависимости величин сорбционной ёмкости от исходной концентрации катионов лантанидов изучалось поглощение катионов Pr^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} или Er^{3+} при выше указанных условиях из растворов с различными начальными концентрациями в диапазоне от $0,9$ до 90 ммоль/л . Содержимое колбы интенсивно перемешивали в течение 15 мин , затем надосадочную жидкость отделяли декантацией и фильтрат исследовали на содержание катионов редкоземельных металлов и кальция методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (масс-спектрометр Agilent 7500ce). Сорбционную ёмкость (A , ммоль/г) исследуемых образцов рассчитывали по формуле: $A=(C_{\text{исх}}-C_{\text{равн}}) \cdot V_{\text{р-ра}} / m_{\text{сорб}}$, где $C_{\text{исх}}$ – исходная концентрация ионов Pr^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} или Er^{3+} в растворах ммоль/л; $C_{\text{равн}}$ – равновесная концентрация ионов Pr^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} или Er^{3+} в растворах после процесса сорбции, ммоль/л; $V_{\text{р-ра}}$ – объём раствора, л; $m_{\text{сорб}}$ – масса сорбента, используемого для процесса сорбции, г.

Приведены также разработанные методика получения композиционных титановых пигментов, способ получения и рецептура водно-дисперсионных акриловых красок на основе гидросиликатов кальция. Разработанные методики получения гидросиликатов и силикатов кальция и композиционных материалов на их основе в ряде случаев дополнены принципиальными технологическими схемами, представленными в экспериментальной части работы.

В завершающем разделе главы 3 приведены описание принципов работы веб-приложения, позволяющего проводить компьютерное моделирование процессов получения синтетических силикатов кальция и материалов на их основе, а также алгоритм разработки программного обеспечения.

В **главе 4 «Процессы получения наноразмерных и длинноволокнистых образцов силикатов кальция»** представлены полученные экспериментальные результаты по синтезу из растворимого в воде исходного сырья (хлорида, нитрата, ацетата кальция, силиката натрия, тетраэтоксисилана) и исследованию состава, структуры и свойств наноразмерных аморфных порошков гидросиликатов кальция и формирующихся из них при термической (в том числе гидротермальной и гидротермально-микроволновой) обработке нанокристаллических порошков силикатов кальция. Представлены также результаты новых экспериментальных исследований по переработке техногенного кальцийсодержащего сырья – фосфогипса в длинноцепочечные силикаты кальция гидротермально-микроволновым методом с

применением в качестве кремнийсодержащего сырья продукта химической промышленности – растворимого натриевого стекла (силикат-глыбы).

4.1. Получение наноразмерных порошков гидросиликатов кальция из водорастворимого сырья

Анализ факторов, влияющих на процесс формирования твёрдой фазы, позволил экспериментально определить оптимальные условия осаждения гидросиликатов кальция в виде нанодисперсных порошков. В частности, установлено, что температура, при которой протекает процесс осаждения, является важным фактором, влияющим на дисперсность получаемых порошков гидросиликатов кальция. Снижение температуры способствовало уменьшению размеров агломератов, повышению площади удельной поверхности осадка, так как, очевидно, происходило снижение скорости растворения мелких частиц осаждаемых гидросиликатов кальция (табл. 3).

Таблица 3. Характеристики порошков гидросиликатов кальция, полученных при различных температурах осаждения

Тип исходной системы	Температура осаждения, °С	Размер агломератов, мкм	Удельная поверхность образцов, м ² /г
$\text{CaCl}_{2(p)} - \text{Na}_2\text{SiO}_{3(p)} - \text{H}_2\text{O}$	35	12...30	10...12
	20	5...14	40...44
	6	0,5...1	85...92
	1	0,5...1	90...92
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_{2(p)} - \text{Na}_2\text{SiO}_{3(p)} - \text{H}_2\text{O}$	35	15...30	7...13
	20	5...10	30...35
	6	<0,5	78...84
	1	<0,5	80...82
$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COOH})_{2(p)} - \text{Na}_2\text{SiO}_{3(p)} - \text{H}_2\text{O}$	35	1...20	8...10
	20	1...15	60...64
	6	<0,5	85...92
	1	<0,5	85...92

В отличие от гидротермальных процессов получения силикатов кальция из труднорастворимого сырья, например из фосфогипса и кремнегеля, получение высокодисперсных гидросиликатов кальция в рассмотренных системах обуславливает проведение процессов синтеза при комнатной и более низких температурах.

4.1.1. Изучение влияния природы модифицирующих добавок на дисперсность синтетических гидросиликатов кальция

В гетерогенных системах в присутствии твёрдых веществ ионогенные и неионогенные поверхностно-активные вещества (ПАВ), в том числе экстрагенты, выполняют роль структурирующих добавок, затрудняющих рост кристаллов и препятствующих их агломерации.

На примере гидротермального синтеза волластонита из фосфогипса и кремнегеля в присутствии соли четвертичного аммониевого основания (ЧАО) ранее показана возможность использования экстрагентов для блокирования поверхности в процессах кристаллизации неорганических веществ из водных растворов с целью получения тонкодисперсных образцов [4]. Однако, в системах с твёрдыми исходными веществами соли ЧАО сорбируются не только образующимися кристаллами гидросиликатов кальция, но и исходными частицами фосфогипса и кремнегеля.

Поэтому соль ЧАО вводилась в реакционную среду за 10...30 мин до завершения гидротермального синтеза. При этом размер кристаллов гидросиликатов кальция трудно контролировать. Этот недостаток не имеет места в системах с водорастворимым исходным сырьём. В процессах синтеза силикатов кальция из водорастворимого сырья осуществляется введение структурирующих добавок в исходные водные растворы.

Впервые исследовано влияние целого ряда высокомолекулярных органических соединений с ограниченной растворимостью в воде таких как водные эмульсии солей четвертичных аммониевых оснований, водные силоксан-акрилатные эмульсии, водные стирол-акриловые дисперсии, а также водорастворимого ионогенного ПАВ «Альфанокс АФК-10К» (смесь калиевых солей оксиэтилированной алкилфосфорной кислоты) на морфологию и размер частиц формирующейся фазы гидросиликатно-кальциевого продукта в процессах синтеза силикатов кальция из водорастворимого сырья. С целью получения тонкодисперсных продуктов синтеза использовались водорастворимые исходные вещества – хлорид кальция гранулированный ГОСТ 450-77 с изм. 1-3 (ООО «Зиракс», Волгоградская обл.) и силикат натрия в виде коллоидного раствора – натриевого жидкого стекла ГОСТ 13078-81 (ОАО «Скопинский стекольный завод», Рязанская обл.).

При изучении влияния природы структурирующего агента на размер частиц гидросиликатов и силикатов кальция, получаемых растворными методами, из водных растворов Na_2SiO_3 и CaCl_2 в идентичных условиях синтезированы образцы: путём обычного осаждения (рис. 3а), с использованием солей четвертичных аммониевых оснований – хлорида метилтриоктиламмония (рис. 3б) и с использованием растворимого в воде ионогенного ПАВ «Альфанокс АФК-10К» (рис. 3в).

В первом случае кристаллиты гидросиликатов кальция достигают размера 25 мкм в диаметре (рис. 3а), во втором – размер частиц составляет 1...5 мкм (рис. 3б), а при использовании соли ЧАО, содержащей гидрофобный катион, частицы имеют размер 200...300 нм (рис. 3в). Эффект от применения солей четвертичных аммониевых оснований в качестве дополнительного компонента при синтезе гидросиликатов кальция обусловлен тем, что они содержат высокомолекулярные гидрофобные катионы и обладают ограниченной растворимостью в воде. Труднорастворимая соль ЧАО сорбируется поверхностью твёрдой фазы – зародившихся частиц гидросиликатов кальция, что затрудняет рост кристаллов и препятствуют их агломерации. Сорбции способствует отрицательный заряд поверхности гидросиликатов кальция [4] и большая реакционная способность образующихся кристаллов целевого продукта. Таким образом, блокируется поверхность кристаллов и замедляется их дальнейший рост.

Полученные путём обжига соответствующих гидросиликатов кальция образцы волластонита характеризуются появлением сростков (рис. 4). Сростки могут быть разрушены при механическом измельчении.

В результате проведённых экспериментальных исследований были определены оптимальные температурные и временные параметры процесса получения ультрадисперсных порошков ксонотлита и волластонита микроэмульсионным методом: концентрация солей Na_2SiO_3 и CaCl_2 в исходных водных растворах составила 0,1...0,2 моль/л; концентрация соли четвертичного аммониевого основания в толуоле составила 0,05 моль/л; объёмное соотношение органической и водной фаз – О:В = 1:50; температура синтеза 20...25 °С; продолжительность – 6 ч; сушка осадка при 60 °С в течение 24 ч; обжиг при 950 °С в течение 2 ч. При обжиге образуется β -волластонит.

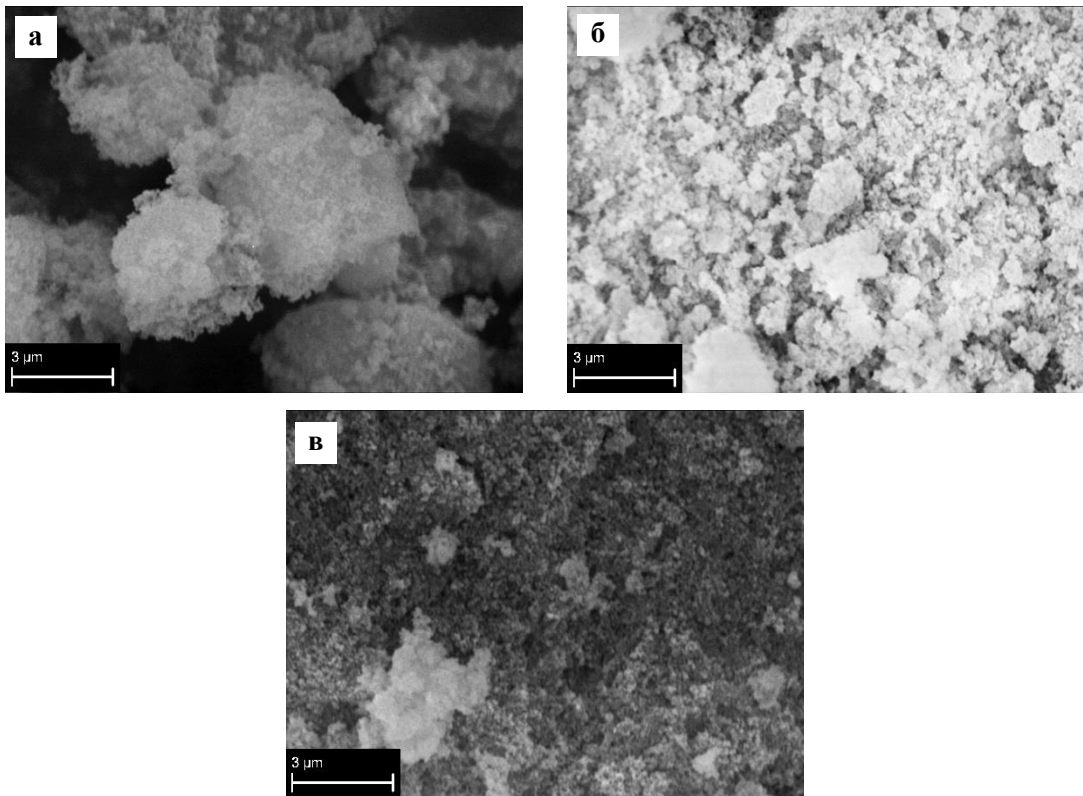


Рис. 3. РЭМ-изображение образцов гидросиликатов кальция, синтезированных: методом осаждения из водных растворов Na_2SiO_3 и CaCl_2 без структурирующих добавок (а); в присутствии ионогенного ПАВ «Альфанокс АФК-10К» (б); в присутствии эмульсий соли ЧАО (в)

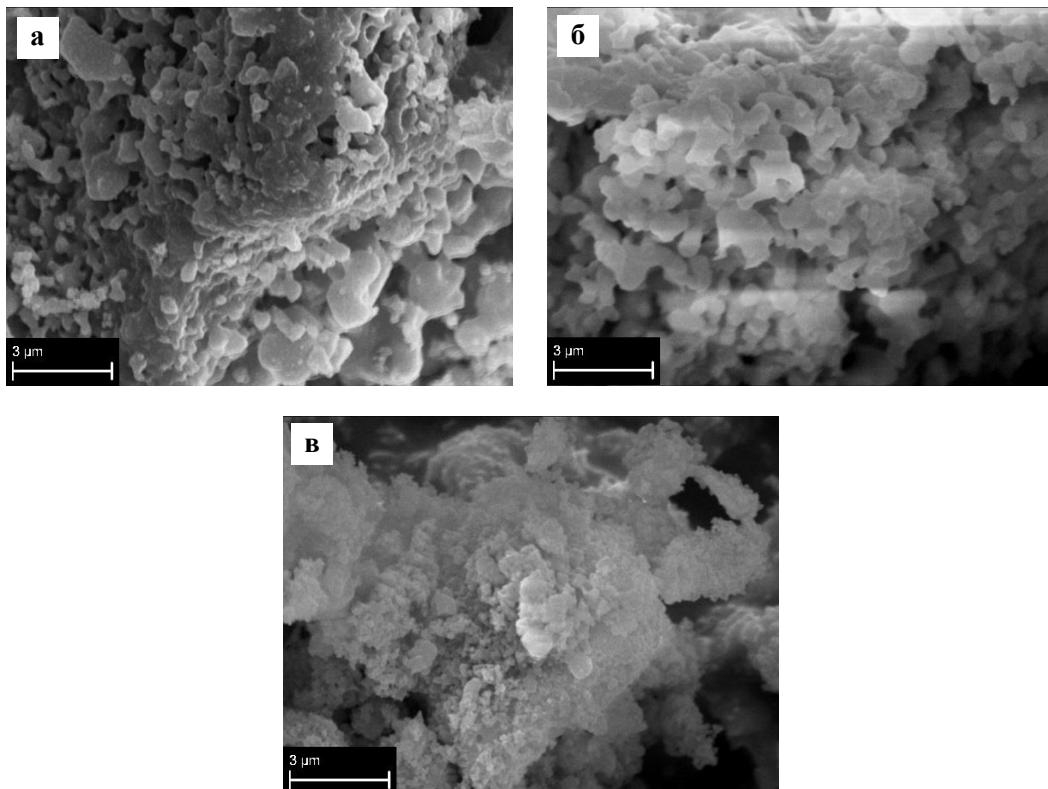


Рис. 4. РЭМ-изображение образцов силикатов кальция, полученных после обжига при температуре $950\text{ }^\circ\text{C}$ соответствующих гидросиликатов кальция (см. рис. 3)

Разработана принципиальная технологическая схема получения тонкодисперсных порошков ксонотлита и волластонита микроэмульсионным методом из водорастворимого сырья с использованием в качестве структурирующей добавки соли ЧАО. Технологический процесс состоит из следующих основных стадий: получение прозрачных микроэмульсий соли ЧАО в водных растворах хлорида кальция и жидкого стекла; смешивание микроэмульсионных растворов при стехиометрическом соотношении CaCl_2 и Na_2SiO_3 равным 1; осаждение гидросиликатов кальция; фильтрация, промывка, сушка; обжиг продукта с получением волластонита.

Таким образом, применение в качестве исходных растворимого кальций- и кремнийсодержащего сырья с добавлением солей ЧАО позволяет существенно уменьшить размеры получаемых порошков силикатов кальция до 200...300 нм. Диаметр внутренних пор полученных образцов не превышает значения 70 нм и позволяет использовать синтезированные гидросиликаты кальция в качестве носителей. Удельная площадь поверхности образца, синтезированного в оптимальных условиях составила $170 \text{ м}^2/\text{г}$. Полученные порошки характеризуются мезопористым строением с развитой удельной поверхностью, что предопределяет их эффективность при получении функциональных материалов различного назначения.

Применение коллоидно-устойчивых полимерных эмульсий в процессах получения гидросиликатов кальция из водорастворимого сырья позволило синтезировать наноразмерные (~30...60 нм) порошки, которые сохраняли свои размеры после обжига при $580 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 ч. На рис. 5-7 приведены данные растровой электронной микроскопии для образцов гидросиликатов кальция, полученных методом осаждения из 0,1 М водных растворов Na_2SiO_3 и CaCl_2 без модифицирующих добавок (рис. 5), золь-гель методом с добавлением в исходные растворы солей силоксан-акрилатной эмульсии марки КЭ 13-36 (рис. 6), стирол-акриловой дисперсии НОВОПОЛ 110 (рис. 7) в идентичных условиях. В каждом случае были получены высокодисперсные образцы. Изучение морфологических особенностей образцов показало, что все порошки имеют высокую гранулометрическую однородность и низкую степень агломерации. После гидротермальной обработки все образцы сохранили достигнутые показатели по дисперсности и гранулометрической однородности (рис. 5б, 6б, 7б). У образцов гидросиликатов кальция, синтезированных без модифицирующих добавок, размер частиц составил 50...100 нм (рис. 5а, 5б), применение силоксан-акрилатной эмульсии позволило получить порошки с размером частиц 30...60 нм (рис. 6а), 30...80 нм (рис. 6б), а с применением стирол-акриловой дисперсии частицы имеют размер 30...70 нм (рис. 7а, 7б).

В идентичных условиях были синтезированы гидросиликаты кальция с заменой стирол-акриловой дисперсии НОВОПОЛ 110 на другие марки НОВОПОЛ (001, 118). По данным растровой электронной микроскопии все образцы имеют сходную морфологию, размер частиц составляет 30...70 нм. Удельная площадь поверхности порошков, прошедших предварительную термообработку при $600 \text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе в течение 1 ч для удаления органических компонентов, составила величину $78...89 \text{ м}^2/\text{г}$, размер частиц – 40...50 нм, общий объём пор – $0,54...0,67 \text{ м}^3/\text{г}$ (табл. 4).

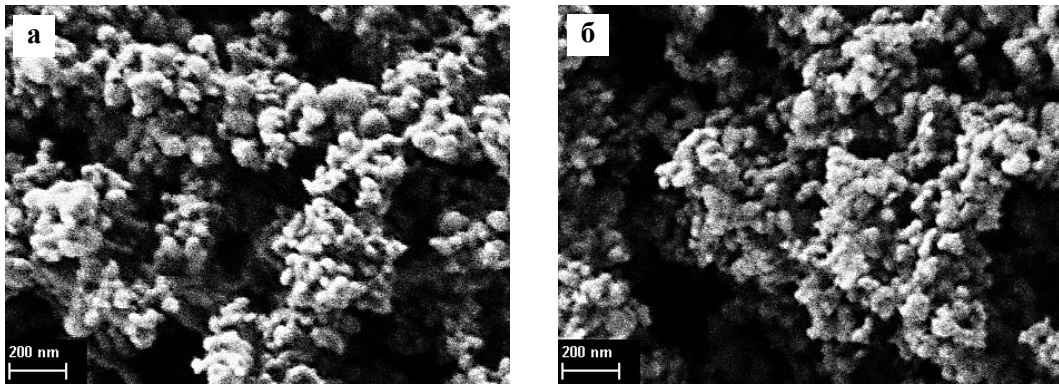


Рис. 5. РЭМ-изображение частиц гидросиликата кальция, осаждённых из 0,1М водных растворов Na_2SiO_3 и CaCl_2 без структурирующих добавок а) после сушки при 25 °С; б) после обработки в автоклаве при 200°С в течение 5 ч

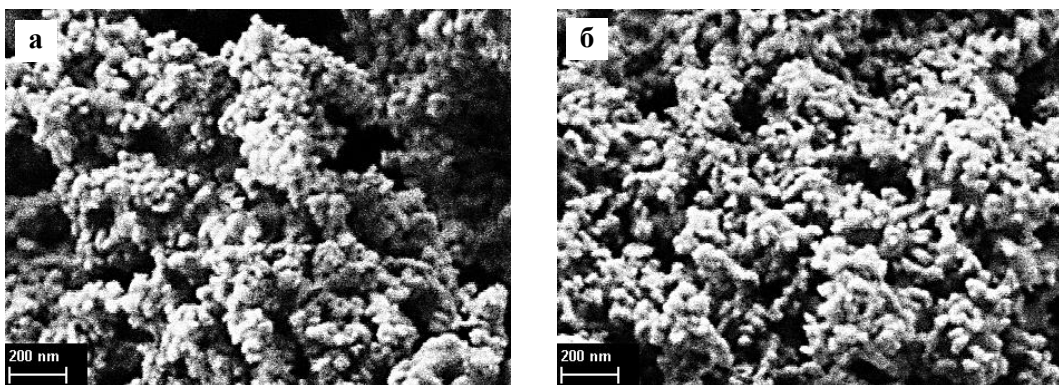


Рис. 6. РЭМ-изображение частиц гидросиликата кальция, полученных золь-гель методом из 0,1М водных растворов Na_2SiO_3 и CaCl_2 с добавлением в исходные растворы солей силоксан-акрилатной эмульсии марки КЭ 13-36 а) после сушки при 25 °С; б) после обработки в автоклаве при 200°С в течение 5 ч

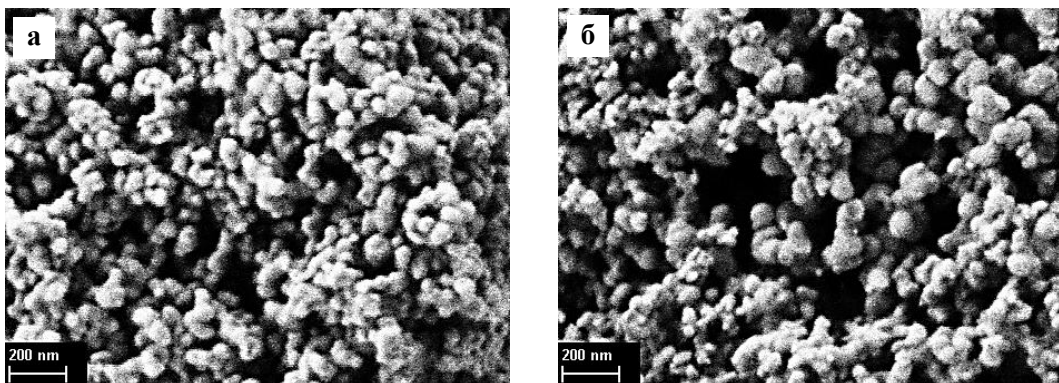


Рис. 7. РЭМ-изображение частиц гидросиликата кальция, полученных золь-гель методом из 0,1М водных растворов Na_2SiO_3 и CaCl_2 с добавлением в исходные растворы солей стирол-акриловой дисперсии НОВОПОЛ 110 а) после сушки при 25 °С; б) после обработки в автоклаве при 200°С в течение 5 ч

Таблица 4. Химический состав и поверхностные свойства гидросиликатов кальция, прошедших предварительную термообработку при 600 °С на воздухе

Структурирующая добавка, используемая при синтезе	Содержание, % (мас.)		Размер частиц, нм	$S_{уд}$, м ² /г	Общий объём пор, м ³ /г
	CaO	SiO ₂			
Без добавок	46,2	50,7	50...100	62	0,99
Силоксан-акрилатная эмульсия КЭ 13-36	47,6	49,3	30...60	76	0,67
Стирол-акриловая дисперсия НОВОПОЛ 001	46,9	50,5	50...70	87	0,54
Стирол-акриловая дисперсия НОВОПОЛ 011	47,4	51,3	30...60	89	0,48
Стирол-акриловая дисперсия НОВОПОЛ 110	44,9	52,0	50...60	78	0,51

Изотермы адсорбции азота для синтезированных образцов, представленные на рис. 8 (а, б), относятся в соответствии с классификацией IUPAC к IV типу изотерм физической сорбции и соответствуют мезопористым адсорбентам [9]. Петля капиллярно-конденсационного гистерезиса на изотерме образца, синтезированного без структурирующих добавок (рис. 8а) имеет форму типа В и начинается при достаточно высоких относительных давлениях ($p/p_0 > 0,8$), что связано с капиллярной конденсацией и ассоциируется с большим размером пор. Удельная площадь поверхности составила величину 62 м²/г. Для образца, синтезированного в присутствии стирол-акриловой дисперсии НОВОПОЛ 110, изотерма адсорбции–десорбции (рис. 8б) существенно отличается. Петля капиллярно-конденсационного гистерезиса имеет более узкую форму и начинается при значениях $p/p_0 = 0,4$. В соответствии с классификацией [9] такая петля относится к H1 типу и характерна для образцов, состоящих из рыхлых агломератов сферических частиц однородного размера [10]. Уменьшение общего объёма пор образца, синтезированного в присутствии структурирующего вещества, в 2 раза (см. рис. 8 а, б), с одновременным увеличением у него удельной площади поверхности почти в 1,5 раза (89 м²/г) свидетельствует о появлении узких мезопор [9].

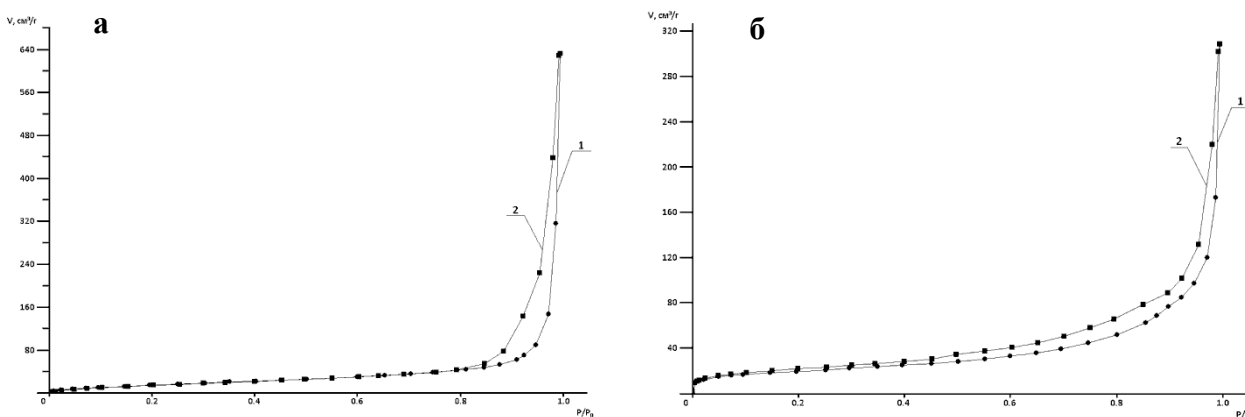


Рис. 8. Изотермы адсорбции (кривая 1)–десорбции (кривая 2) азота для образцов ксонотлита, прошедшего термообработку при 600°C в течение 1 ч: а) осаждённого из 0,1 М водных растворов Na₂SiO₃ и CaCl₂ без структурирующих добавок; б) полученного золь-гель методом из 0,1 М водных растворов Na₂SiO₃ и CaCl₂ с добавлением в исходные растворы солей стирол-акриловой дисперсии НОВОПОЛ 110

По результатам рентгенофазового анализа, образцы после обжига при температуре 1000 °С в течение 1 ч содержат в кристаллическом состоянии CaSiO_3 – волластонит триклинной модификации, а также незначительные количества фаз состава SiO_2 и CaO .

Таким образом, полученные результаты показали, что применение структурирующих веществ в процессах синтеза гидросиликатов кальция из водорастворимого сырья позволяют регулировать дисперсность целевых продуктов, а также влиять на структуру синтезируемых порошков. Разработан способ получения наноразмерных порошков гидросиликатов кальция с применением стирол-акриловых дисперсий в качестве структурирующих добавок, установлены оптимальные концентрационные, временные и температурные параметры.

4.1.2. Синтез тонкодисперсных порошков силикатов кальция высокой чистоты

При переработке минерального и техногенного кальций- и кремнийсодержащего сырья получаемые силикаты кальция содержат примеси, иногда значительные, содержащиеся в исходном сырье. Очистка материалов от изоморфно связанных примесей (железо, марганец, титан, магний, алюминий, натрий, калий) практически невозможна. Степень чистоты силикатов кальция оказывает существенное влияние на их функциональные возможности, а примеси значительно ограничивают области их применения. Так присутствие ионов железа, марганца и др. металлов влияет на физико-химические характеристики волластонита [2, 3]: электропроводность, светопреломление, люминесценцию, температуру плавления, плотность, химическую стойкость. Присутствие окрашенных примесей в продуктах синтеза отрицательно влияют на качество пигментов, красок, фильтрующих материалов и т.д.

Проведены поисковые опыты по синтезу силикатов кальция из химических реактивов – хлорида кальция и силиката натрия с добавлением в реакционную смесь полимерной силоксан-акрилатной эмульсии, которая блокирует поверхность образующихся частиц твердой фазы, препятствуя их росту. Процесс проводился при комнатной температуре, продолжительность синтеза 60 мин. Получены монодисперсные наноразмерные порошки гидросиликатов кальция с размером частиц 30...35 нм, которые после обжига при температуре 580 °С в течение 3 ч сохраняли свои размеры – 35 нм. В аналогичных условиях были синтезированы силикаты кальция с заменой силиката натрия на тетраэтоксисилан (ТЭОС). Получены образцы с размером частиц 40 нм (рис. 9а). После обжига размер частиц – около 50 нм (рис. 9б).

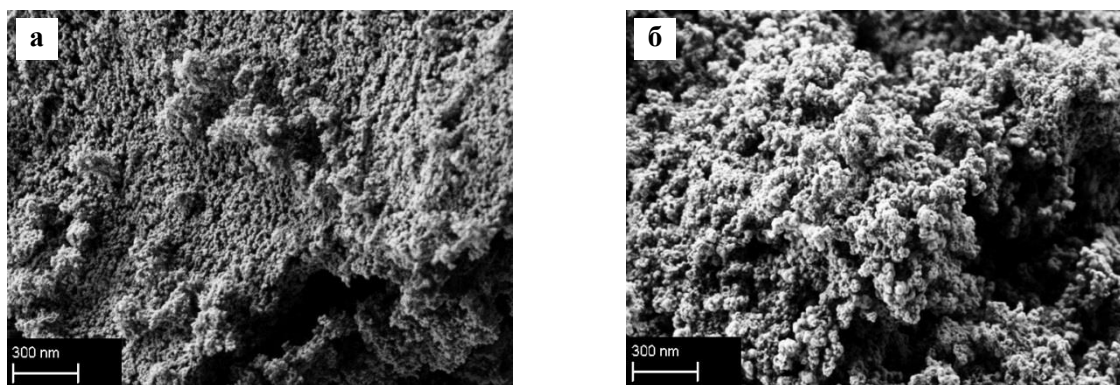


Рис. 9. РЭМ-изображение образцов гидросиликатов кальция высокой чистоты, полученных из растворов $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ и CaCl_2 в присутствии силоксан-акрилатной эмульсии (а); образец (а) после обжига при температуре 580 °С (б)

Для получения тонкодисперсных порошков силикатов кальция высокой чистоты изучен золь-гель метод синтеза с использованием в качестве исходных чистых химических реактивов – кремнийорганического соединения (тетраэтоксисилана) и кальциевой соли слабой органической кислоты (ацетата кальция). При этом взаимодействию кальций- и кремнийсодержащих соединений предшествуют реакции гидролиза используемых исходных веществ. Очевидно, что чем ниже скорость гидролиза, тем эффективнее применение структурообразующих добавок (темплатов) для получения наноразмерных частиц. Для снижения скорости гидролиза в качестве растворителя использовались растворы этилового спирта (70 мас.% и 96 мас.%). В качестве структурирующего агента использовался бромид цетилтриметиламмония $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$.

Разработана методика получения монодисперсных наночастиц гидросиликата кальция, которая включала в себя приготовление трёх исходных растворов при комнатной температуре при перемешивании: ТЭОС растворяли в 96%-ном этаноле, ацетат кальция и бромид цетилтриметиламмония (ЦТАБ) – в 70%-ном. В раствор ЦТАБ добавляли 25%-ный водный раствор аммиака. Далее растворы ТЭОС и ацетата кальция смешивали и получали прозрачный раствор, в котором молярное соотношение ТЭОС : $Ca(CH_3COO)_2$ составило 1:1,5. К полученному раствору добавляли раствор ЦТАБ. Объёмное соотношение воды и этанола в полученном растворе составляло 1:4; значение pH реакционной смеси при молярном соотношении ТЭОС : NH_4OH = 1:7 поддерживали равным 9,5. Содержание темплата в реакционной смеси соответствовало молярному отношению ЦТАБ : ТЭОС = 1:100. Оптимальное время формирования геля целевого продукта составило 2,5...3 ч. Осадок выделяли центрифугированием, промывали дистиллированной водой, высушивали при 60°C в течение 24 ч. Для удаления темплата из пор синтезированного продукта порошок прокаливали на воздухе при температуре 650 °C. Размер частиц синтезированного в первых опытах гидросиликата кальция составил около 30...50 нм, а полученного из него путём обжига продукта около 30 нм. Разработана принципиальная технологическая схема золь-гель процесса получения мезопористого ксонотлита в присутствии темплата.

В отличие от процессов переработки сложного многокомпонентного минерального и техногенного сырья в данном случае были использованы химически чистые реактивы, поэтому полученные наноразмерные порошки характеризуются высокой степенью чистоты и перспективны для получения биокерамики и фармацевтических препаратов.

4.2. Разработка гидротермальной (автоклавной) технологии получения силикатов кальция с длиноволокнистой структурой частиц

В соответствии с цепочечной структурой волластонит, ксонотлит и некоторые другие силикаты кальция в зависимости от условий синтеза могут выделяться в различных формах, в том числе в виде длинноцепочечных (игольчатых) кристаллов. Особый интерес представляет выращивание в гидротермальных условиях ксонотлитовых и волластонитовых волокон с диаметром в нанометровом диапазоне.

В большинстве случаев синтез неорганических веществ в водных растворах при высоких давлениях и температурах проводят с применением автоклавов периодического действия. После загрузки исходного материала осуществляется гидротермальный синтез при нагревании реакционного сосуда. Однако, хотя при использовании данного метода после достижения необходимой температуры происходит гидротермальный синтез, конечный продукт включает в себя также соединения, образующиеся в процессе повышения температуры [11].

Для устранения влияния реакций, происходящих в процессе повышения температуры, на фазовый состав конечного продукта был использован реактор с микроволновым разогревом DAP-100 ёмкостью 100 мл с датчиком давления в системе для микроволнового разложения Berghof Speedwave four (Германия). В данном методе поступающая жидкость быстро нагревается, после чего протекают реакции гидротермального синтеза. Проведены экспериментальные исследования, направленные на получение наноразмерных образцов силикатов кальция с длинноволокнистой структурой в условиях гидротермального (автоклавного) синтеза. Для получения однофазных образцов были использованы химические реактивы квалификации ч.д.а. – хлорид кальция и силикат натрия. Предложена двухстадийная методика синтеза волокнистых наночастиц силикатов кальция. Сначала с применением исходных 0,1 М водных растворов солей методом осаждения получали нанопорошок гидросиликата кальция со сферической формой частиц размером от 10 до 30 нм (рис. 10). Дифрактограмма исходного гидросиликата кальция представлена на рис. 12. Следует отметить, что образец характеризуется аморфной структурой. К исходному гидросиликату кальция добавляли раствор КОН с концентрацией 4 мас.% при соотношении твёрдого к жидкому 1:20 и выдерживали в реакторе с микроволновым разогревом при температуре 220 °С в течение 2 ч с последующим охлаждением до комнатной температуры, затем отделяли центрифугированием, промывали дистиллированной водой, высушивали при 50 °С в течение 4 ч. В результате автоклавной обработки в щелочном растворе были выращены нановолокна с диаметром 10...12 нм и более 1 мкм в длину (рис. 11). Соотношение длины к диаметру у исследованных игольчатых кристаллов составило 100 к 1 и более. Полученные дифрактограммы образцов после автоклавной обработки содержат характеристические линии ксонотлита и до 30 мас. % аморфной фазы (рис. 13), а после прокаливания при температуре 1050 °С в течение 1 ч – характеристические линии волластонита триклинной модификации (рис. 14). Методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой определён химический состав полученных образцов, показывающий близость их составов к составу с соотношением CaO:SiO₂ равному 1, заданному при синтезе.

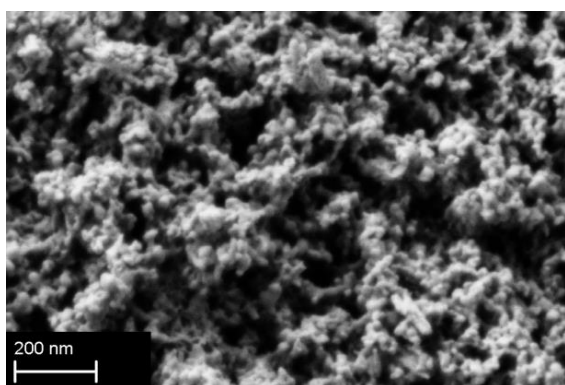


Рис. 10. РЭМ-изображение образца гидросиликата кальция, осаждённого из 0,1М водных растворов Na₂SiO₃ и CaCl₂

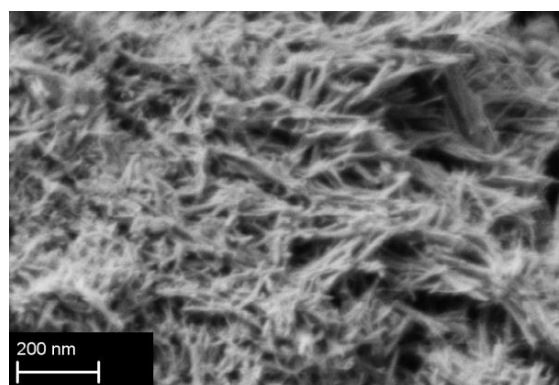


Рис. 11. РЭМ-изображение образца силиката кальция, полученного в результате перекристаллизации образца гидросиликата кальция в автоклавных условиях

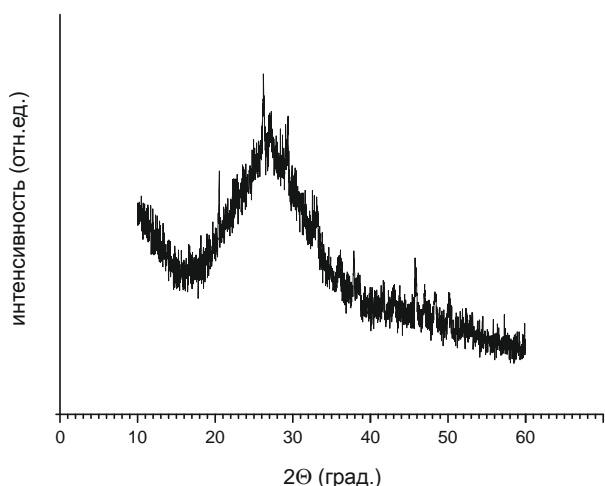


Рис. 12. Дифрактограмма исходного гидросиликата кальция, полученного золь-гель методом из 0,1 М водных растворов Na_2SiO_3 и CaCl_2 после сушки при температуре 60 °С

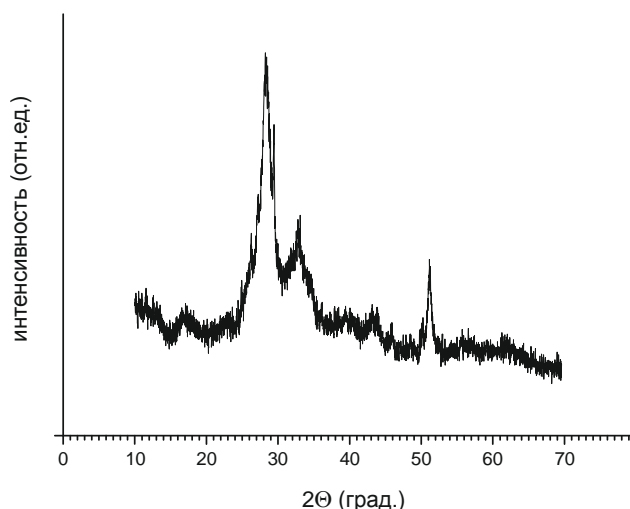


Рис. 13. Дифрактограмма силиката кальция, полученного в результате перекристаллизации гидросиликата кальция в условиях гидротермального (автоклавного) синтеза при температуре 220 °С в течение 2 ч в растворе KOH

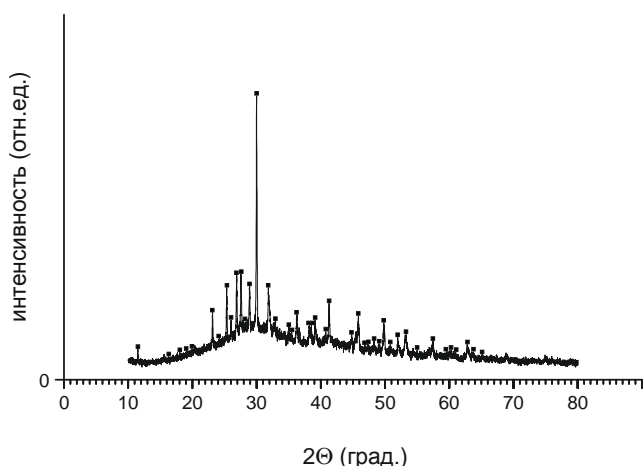


Рис. 14. Дифрактограмма силиката кальция, полученного в результате перекристаллизации гидросиликата кальция в условиях гидротермального (автоклавного) синтеза при температуре 220 °С в течение 2 ч в растворе KOH после прокаливания при температуре 1050 °С: ■ – волластонит

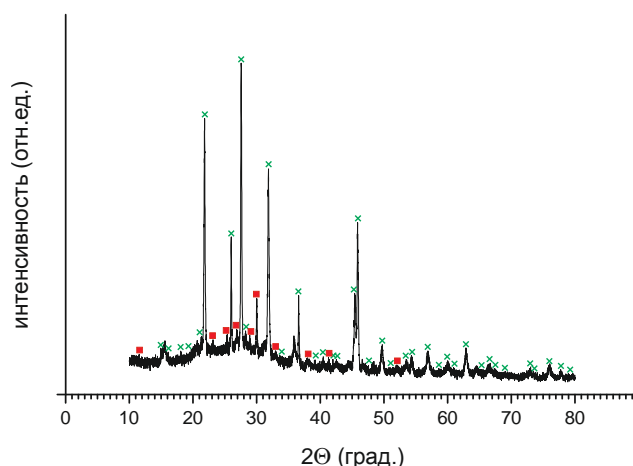
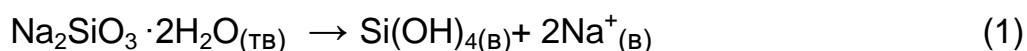


Рис. 15. Дифрактограмма силиката кальция, синтезированного из фосфогипса и силикат-глыбы в гидротермальных условиях с микроволновым разогревом реакционной смеси после обжига при температуре 1000 °С: ■ – волластонит; × – псевдоволластонит

4.3. Исследование гидротермального (автоклавного) процесса совместной переработки стеклянной глыбы и фосфогипса

Предложен способ получения крупнокристаллических (длинноцепочечных) гидросиликатов кальция из техногенного кальцийсодержащего сырья (фосфогипса) с применением кремнийсодержащего продукта химической промышленности (силикат-глыбы) в гидротермально-микроволновых условиях.

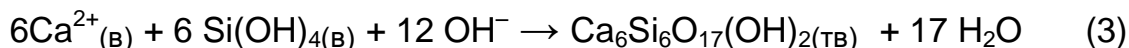
В гидротермальных условиях процесс растворения натриевой силикат-глыбы $x\text{Na}_2\text{O} \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}_{(\text{ТВ})}$ можно выразить уравнением:



В щелочной среде растворение фосфогипса интенсифицируется и описывается уравнением [4]:



Тогда образование гидросиликатов кальция (ксонотлита) в щелочной среде будет происходить в соответствии с уравнением:



Процесс синтеза гидросиликатов кальция проводили следующим способом. Кремнийсодержащее сырьё – силикат-глыбу с силикатным модулем $n = 3,44$ и содержанием SiO_2 76,59 мас.%, Na_2O 22,99 мас. % предварительно измельчали, далее полученный порошок силиката натрия растворяли в 3 мас. %-ном водном растворе гидроксида натрия при соотношении твёрдой и жидкой фаз 1:10 и температуре 200 °С в течение 5 ч в автоклаве. Полученный фильтрат – раствор силиката натрия (жидкое натриевое стекло) использовали для синтеза гидросиликатов кальция. На термостатируемой магнитной мешалке готовили суспензию фосфогипса, нагревали её до температуры 90 °С при непрерывном перемешивании, добавляли полученный в результате растворения и фильтрования раствор жидкого натриевого стекла. Реакционную смесь выдерживали в автоклаве при температуре 200 °С в течение 5 ч с последующим охлаждением до комнатной температуры. Далее суспензия отфильтровывалась и промывалась дистиллированной водой. Полученный в результате порошок высушивался при 25 °С в течение 24 ч, а затем прокаливался в печи 2 ч при 1000 °С. Размер частиц полученного волластонита составил менее 1 мкм. По данным рентгенофазового анализа прокалённые при 1000 °С образцы соответствуют составу CaSiO_3 . В образцах обнаружены также фазы кристобалита SiO_2 и гипса CaSO_4 .

Изучение с помощью растрового электронного микроскопа морфологических особенностей синтезированных порошкообразных продуктов показало (рис. 16), что в результате перекристаллизации при 1000 °С происходит изменение структуры частиц. После сушки при 25 °С полученные порошки состоят из частиц, которые являются слабосросшимися агломератами с ячеистой структурой и развитой системой каналов и открытых наноразмерных пор (рис. 16 а). Прокалённые при температуре 1000 °С образцы представляют собой агломераты, состоящие из плотноупакованных частиц размером до 1 мкм (рис. 16 б).

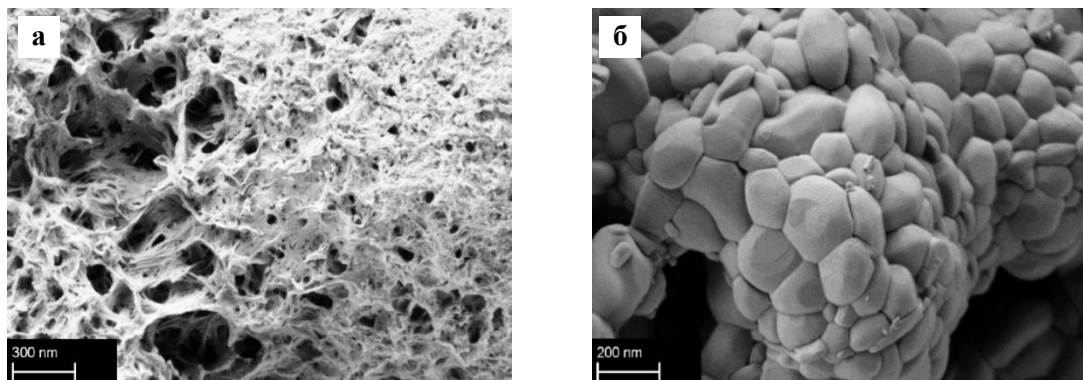


Рис. 16. РЭМ-изображение поверхности частицы гидросиликата кальция, синтезированного из фосфогипса и силикат-глыбы в гидротермальных условиях: после сушки при температуре 25 °С (а); после обжига при температуре 1000 °С (б)

Проведена серия экспериментов по получению силикатов кальция из фосфогипса и натриевой силикат-глыбы в реакторе с микроволновым разогревом DAP-100 ёмкостью 100 мл с датчиком давления в системе для микроволнового разложения Berghof Speedwave four (Германия). Представляло интерес синтезировать длинноцепочечные силикаты кальция с высоким аспектным отношением частиц. В данном методе поступающая жидкость (щелочной раствор) быстро нагревается, поэтому гидротермальный синтез имеет свои особенности. Реакционную смесь (навески силикат-глыбы и фосфогипса) смешивали с 3 мас. %-ным водным раствором гидроксида натрия при соотношении твёрдой и жидкой фаз 1:10, помещали в реактор и выдерживали при температуре 210 °С в течение 2 ч с последующим охлаждением до комнатной температуры. После гидротермальной реакции полученная суспензия отфильтровывалась и промывалась дистиллированной водой. Полученный в результате порошок высушивался при температуре 25 °С в течение 24 ч.

Изучение морфологических особенностей синтезированных образцов показало, что синтезированные материалы характеризуются волокнистой структурой и содержат единичные крупные кристаллиты с соотношением длины к диаметру 200 к 1 и более (рис. 17). Дифрактограмма образца после прокаливания при температуре 1050 °С в течение 1 ч содержит характеристические линии волластонита моноклинной модификации (PDF 01-084-0655 CaSiO_3 Wollastonite-2M) и псевдоволластонита (PDF 01-089-6463 CaSiO_3 Pseudowollastonite, syn) (рис. 15).

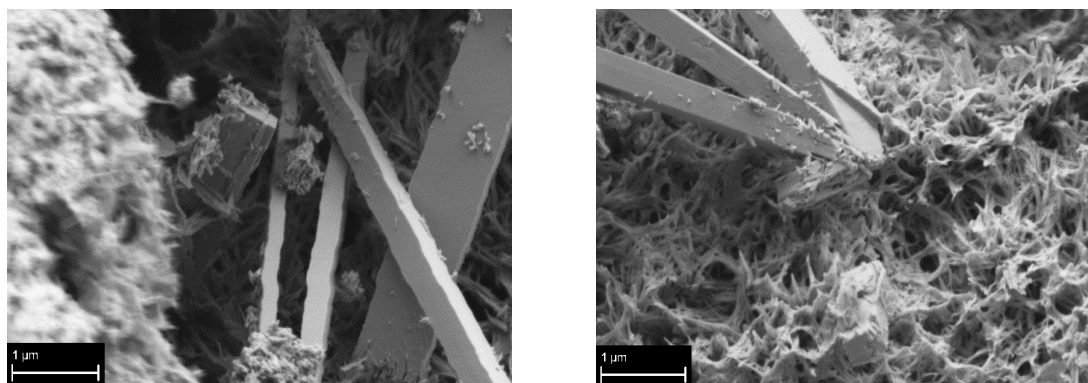


Рис. 17. РЭМ-изображение частиц силиката кальция, синтезированного из фосфогипса и силикат-глыбы в гидротермальных условиях с микроволновым разогревом реакционной смеси

В **главе 5 «Применение силикатов кальция и функциональных материалов на их основе»** представлены результаты экспериментальных исследований по применению высокодисперсных, в том числе наноразмерных, порошков гидросиликатов кальция и волластонита, синтезированных в системе $\text{CaCl}_{2(p)} - \text{Na}_2\text{SiO}_{3(p)} - \text{H}_2\text{O}$, в сорбционных процессах и в качестве основы для создания функциональных материалов. С применением экстракционно-пиролитического метода получения функциональных оксидных материалов [12], который заключается в экстракции компонентов из водных в органические растворы, смешивании их в определённом соотношении и последующем пиролизе паст или смеси экстрактов, нанесённых на подложки или носители, разработаны процессы получения гибридных люминесцентных материалов и керамических оболочковых пигментов.

5.1. Изучение сорбционных свойств гидросиликатов кальция по отношению к катионам редкоземельных металлов

Синтетические ксонотлит и волластонит, независимо от способа получения, обладают большой сорбционной ёмкостью и могут, с этой точки зрения, эффективно использоваться для извлечения ионов ряда металлов. В настоящей работе представлены результаты исследований сорбционных свойств высокодисперсных порошков аморфных и кристаллических гидросиликатов кальция, синтезированных золь-гель методом в системе $\text{CaCl}_{2(p)} - \text{Na}_2\text{SiO}_{3(p)} - \text{H}_2\text{O}$ с добавлением силоксан-акрилатной эмульсии, по отношению к катионам некоторых редкоземельных металлов.

Наиболее детально были изучены сорбенты, характеристика которых дана в табл. 5. Следует отметить, что синтетические силикаты кальция, представленные в табл. 5, характеризуются высокоразвитой активной поверхностью частиц и, поэтому, как потенциальные сорбенты заслуживают внимания.

Таблица 5. Характеристика сорбентов

Наименование сорбента, номер образца	Способ получения	Размер частиц, нм	Удельная поверхность образцов, м ² /г	Общий объём пор, м ³ /г	Объём микропор, м ³ /г
Гидросиликат кальция аморфный (№1)	Золь-гель синтез, промывка, сушка при температуре 50 °С	30...50	85...92	0,86... ...0,98	0,020... ...0,029
Ксонотлит (№2)	Золь-гель синтез, промывка, сушка при температуре 50 °С, прокаливание при температуре 500 °С	30...60	88...91	0,73... ...0,89	0,017... ...0,020
Ксонотлит (№3)	Золь-гель синтез, промывка, сушка при температуре 50 °С, автоклавная обработка при температуре 220 °С в течение 2 ч в растворе КОН (4,0 мас. %), промывка, сушка при температуре 50 °С	50...70	62...68	0,64... ...0,67	0,010... ...0,015

Сорбционную способность образцов изучали по отношению к катионам: Pr^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Er^{3+} в процессе их извлечения из модельных нитратных растворов с различными начальными концентрациями в диапазоне от 0,9 до 90 ммоль/л в статических условиях при соотношении твёрдой и жидкой фаз, равном 1:100 и температуре 25 °С.

Полученные кинетические кривые сорбции для катионов исследуемых РЗЭ, отражающие зависимость степени завершенности процесса сорбции F (%) от времени контакта раствора с сорбентом τ (мин) (рис. 18) показали, что скорость сорбции резко падает в первые 10...15 мин контакта твёрдой и жидкой фаз и за это время реализуется более 90 % обменной ёмкости сорбента по отношению к ионам изучаемых металлов. На рис. 19 представлены зависимости величин сорбционной ёмкости исследуемых сорбентов от исходной концентрации катионов Eu^{3+} . Соотношение твёрдого к жидкому $T : Ж = 1 : 100$, значение $\text{pH}=5$, $t = 25$ °С, продолжительность перемешивания фаз 15 мин.

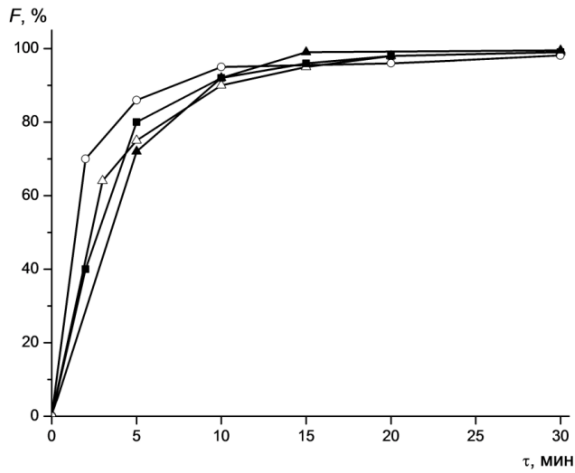


Рис. 18. Зависимость степени завершённости процесса сорбции катионов металлов силикатно-кальциевыми сорбентами от времени контакта фаз (кинетические кривые сорбции катионов) ($T = 298\text{ K}$; $T:Ж = 1:100$)

○ – Pr^{3+} ; △ – Tb^{3+} ;
 ■ – Eu^{3+} ; ▲ – Er^{3+}

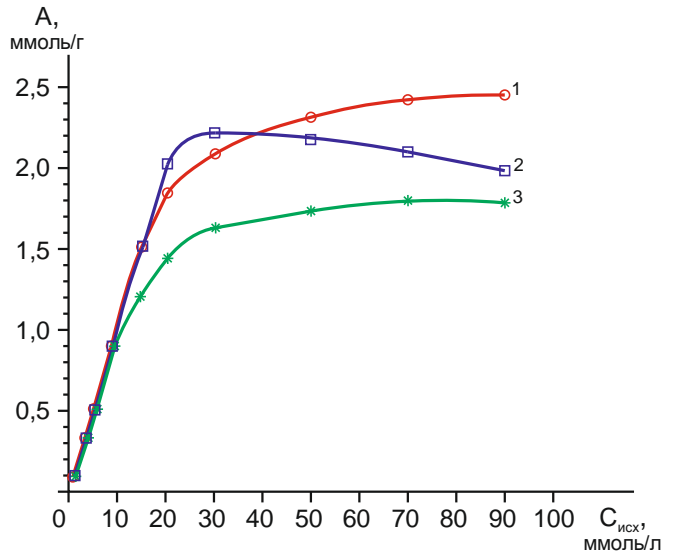


Рис. 19. Зависимости величин сорбционной ёмкости силикатно-кальциевых сорбентов от исходной концентрации катионов Eu^{3+} :

- – Гидросиликат кальция аморфный (№1);
- – Ксонотлит (№2): прокаливание при температуре 500°C ;
- * – Ксонотлит (№3): автоклавная обработка при температуре 220°C в течение 2 ч в растворе KOH (4,0 мас. %), где

$C_{\text{исх}}$ – исходная концентрация, ммоль/л;
 A – концентрация в сорбенте, ммоль/г

Зависимость степени извлечения ионов Eu^{3+} от вида используемых сорбентов и от исходной концентрации солей представлена на рис 21.

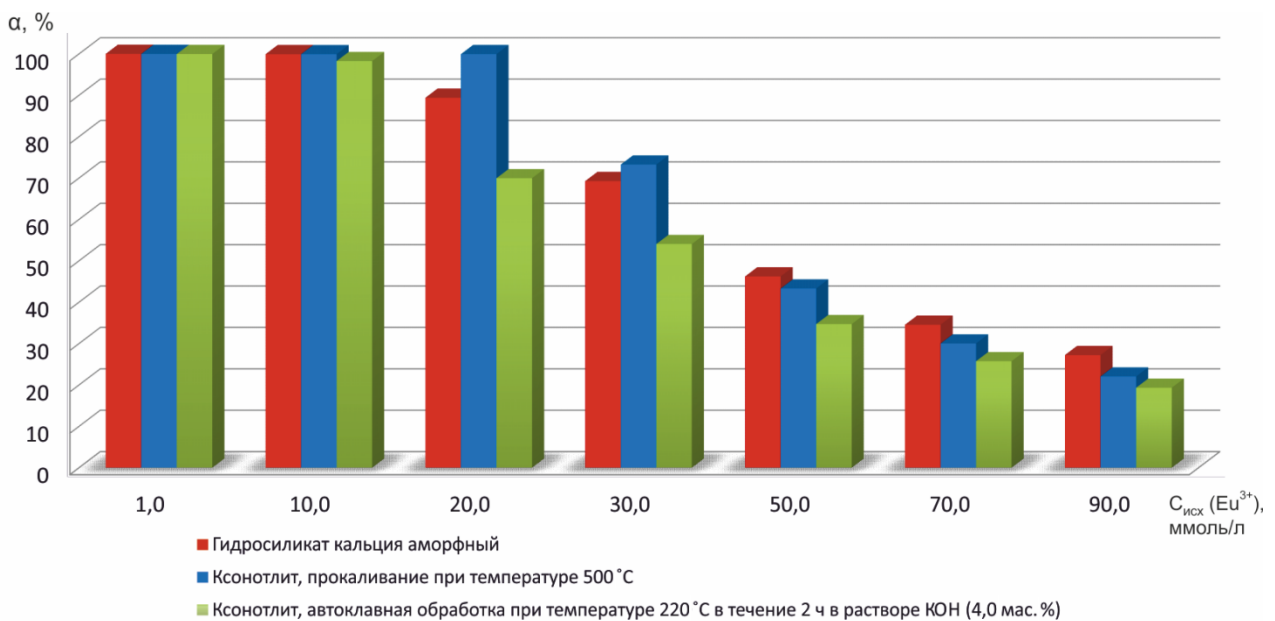


Рис. 20. Зависимость степени извлечения катионов европия (III) от исходной концентрации раствора различными видами синтетических силикатов кальция

При низких концентрациях исследуемых растворов (до 10 ммоль/л) степень извлечения катионов Eu^{3+} очень высокая и практически не зависит от вида силикатно-кальциевого сорбента (рис. 20). С увеличением концентрации исходного раствора степень извлечения катионов Eu^{3+} из растворов уменьшается в случае всех трёх видов исследуемых сорбентов. При этом на термически обработанном ксонотлите (образец №2) в диапазоне концентраций 20...40 ммоль/л степень извлечения катионов лантаноидов несколько выше по сравнению с аморфным гидросиликатом кальция (образец №1) и существенно выше, чем на образце №3, прошедшем автоклавную обработку. При увеличении исходной концентрации раствора до 90 ммоль/л более высокой становится степень извлечения на аморфном гидросиликате кальция (образец №1).

Силикатно-кальциевые сорбенты после извлечения катионов редкоземельных металлов из модельных или технологических водных растворов могут быть либо подвергнуты регенерации путём контактирования с 0,05 М водным раствором азотной кислоты и повторно использованы в процессах сорбции, либо применены для получения композиционных керамических пигментов с люминесцентными свойствами. В случае регенерации отработанных сорбентов обработкой их сильно разбавленной азотной кислотой потеря ёмкости исследованных сорбентов составила 3...5 % от первоначальной.

Таким образом, аморфные и кристаллические силикаты кальция, полученные из водорастворимого сырья, обладают высокой сорбционной способностью по отношению к катионам Eu^{3+} , Pr^{3+} , Tb^{3+} и Er^{3+} , что позволяет использовать эти материалы в качестве универсальной основы для получения функциональных композиционных материалов, содержащих соединения РЗЭ.

5.2. Исследование процесса получения композиционных люминесцентных материалов на основе синтетических силикатов кальция

С применением экстракционно-пиролитического метода предложен способ получения композиционных люминесцентных материалов на основе наноразмерных силикатов кальция, активированных ионами редкоземельных металлов, определены оптимальные концентрационные, временные и температурные параметры процесса получения. В качестве альтернативного способа получения люминесцентных материалов исследован сорбционный способ. В соответствии с предложенными способами разработаны две методики получения композиционных люминофоров на основе наноразмерных порошков гидросиликатов кальция, активированных ионами редкоземельных элементов.

С применением экстракционно-пиролитического метода. Экстракцию катионов Pr^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} и Er^{3+} проводили из 0,01М нитратных растворов каприловой кислотой при соотношении органической и водной фаз 1:50 и рН водной фазы равном 7...7,5. Значение рН водной фазы поддерживали добавлением 1,0 мас. %-ного раствора аммиака. Образующиеся экстракты – каприлаты празеодима (III), европия (III), тербия (III) и эрбия (III) представляли собой густую пасту, которая снималась с поверхности водной фазы и использовалась для приготовления прекурсоров. Для приготовления прекурсоров использовались порошки гидросиликатов кальция с размером частиц до 50 нм, синтезированные из 0,1 М водных растворов хлорида кальция и силиката натрия. Прекурсоры получали смешением порошка гидросиликата кальция с предварительно подготовленной смесью карбоксилатов лантанидов. Затем

их подсушивали при температуре 60 °С и проводили обжиг при температуре 1050 °С в течение 2 ч на воздухе.

С применением сорбционного метода. Для получения прекурсора использовали идентичный наноразмерный порошок гидросиликата кальция. Сорбцию ионов лантаноидов (III) проводили из многокомпонентных нитратных растворов, содержащих ионы двух и более редкоземельных металлов в количестве 0,01 М по каждому катиону РЗЭ, при соотношении твёрдой и жидкой фаз 1 к 10 в течение 30 мин при комнатной температуре. Полученный прекурсор подсушивали при температуре 60 °С и проводили обжиг при температуре 1050 °С в течение 2 ч на воздухе.

Получены образцы гибридных люминофоров на основе силикатов кальция, активированные ионами Eu^{3+} , Pr^{3+} , Tb^{3+} и Er^{3+} , исследованы их состав, структура и свойства. Проведён сравнительный анализ химического, фазового составов, морфологических особенностей и люминесцентных свойств образцов, полученных экстракционно-пиролитическим методом и с использованием сорбционных процессов.

На рис. 21 и 22 представлены РЭМ-изображения композиционных люминофоров состава $\text{CaSiO}_3:\text{Eu}_2\text{O}_3,\text{Tb}_2\text{O}_3$ (образец № 1) и $\text{CaSiO}_3:\text{Pr}_2\text{O}_3,\text{Tb}_2\text{O}_3$ (образец № 2), полученных с применением экстракционно-пиролитического метода при температуре прокаливания 1050 °С.

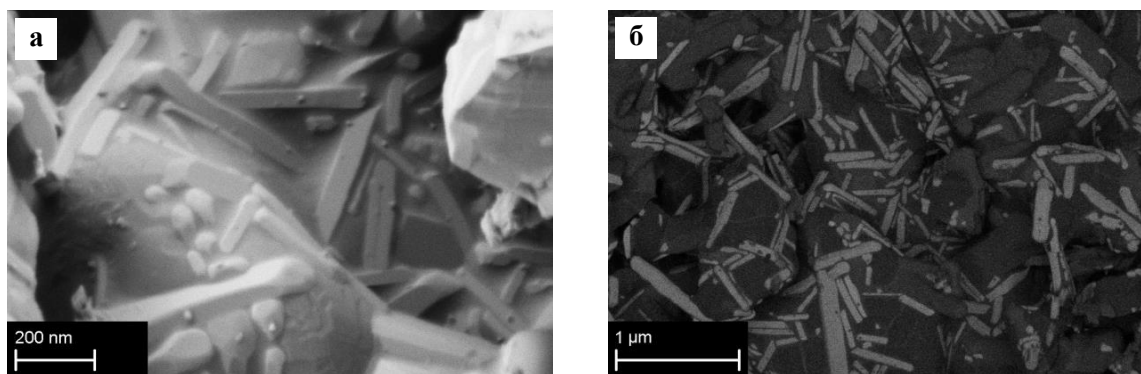


Рис. 21. РЭМ-изображение поверхности частиц композиционного материала на основе CaSiO_3 с нанесёнными наночастицами Eu_2O_3 и Tb_2O_3 (экстракционно-пиролитический метод получения) в режиме композиционного контраста (а) и топографического контраста (б)

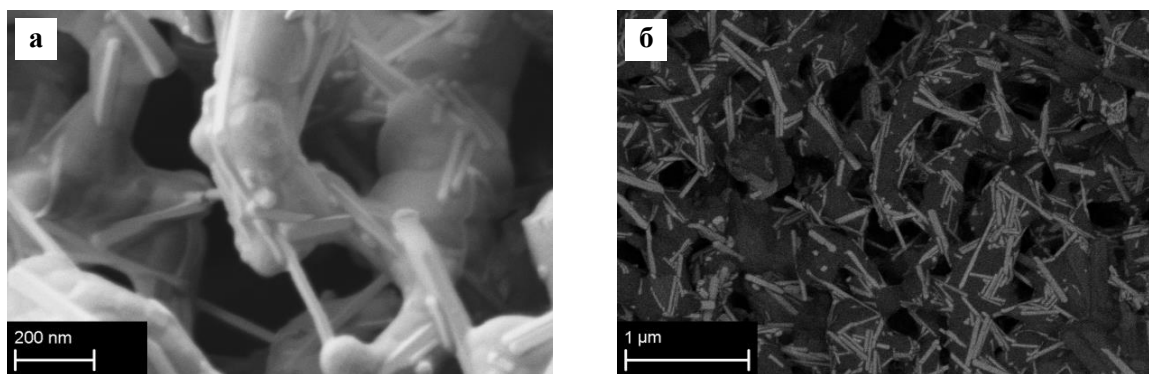


Рис. 22. РЭМ-изображение поверхности частиц композиционного материала на основе CaSiO_3 с нанесёнными наночастицами Pr_2O_3 и Tb_2O_3 (экстракционно-пиролитический метод получения) в режиме композиционного контраста (а) и топографического контраста (б)

РЭМ-изображения образца $\text{CaSiO}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Tb}^{3+}$, полученного в результате сорбции ионов лантаноидов (III) на наноразмерных порошках гидросиликатов кальция и последующего обжига, представлены на рис. 23 (образец № 3). Из рис. 21-23 видно, что все исследованные образцы характеризуются гетерофазным составом. Высокотемпературная обработка прекурсоров приводит к спеканию – границы между зёрнами соответствуют зоне «связывания» между ними. Это благоприятно отражается на люминесцентных свойствах композитов [11].

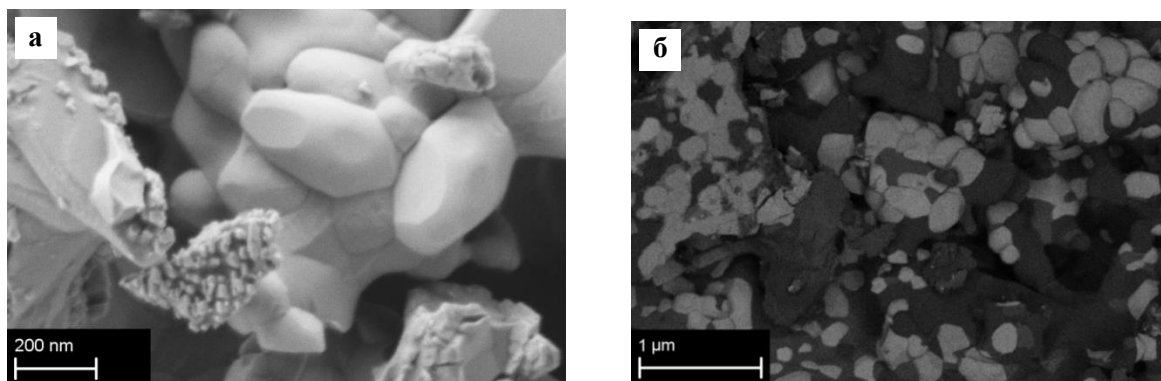


Рис. 23. РЭМ-изображение поверхности частиц композиционного материала $\text{CaSiO}_3:\text{Eu}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ (сорбционный метод получения) в режиме композиционного контраста (а) и топографического контраста (б)

Установлено, что в случае сходства элементного состава синтезированных композиционных материалов на морфологические особенности поверхности частиц и на фазовый состав образцов существенное влияние оказывает способ получения. Например, в случае использования экстракционно-пиролитического метода на поверхности силикатно-кальциевой основы кристаллизуются игольчатые кристаллы оксидной фазы, содержащей ионы лантаноидов (III) (рис. 21, 22), а в случае применения сорбции (рис. 23) микроструктура композита характеризуется округлой формой зёрен как материала основы, так и фаз, содержащих ионы редкоземельных элементов.

Энергодисперсионный анализ поверхности частиц исследованных композиционных материалов на основе силикатов кальция, активированных ионами редкоземельных элементов показал, что суммарное содержание лантаноидов ($\Sigma\text{PЗЭ}$) в образцах, полученных с применением экстракционно-пиролитического метода, составило 1,7...1,9 ат. % в $\text{CaSiO}_3:\text{Eu}_2\text{O}_3,\text{Tb}_2\text{O}_3$ (образец № 1); 0,9...1,2 ат. % в $\text{CaSiO}_3:\text{Pr}_2\text{O}_3,\text{Tb}_2\text{O}_3$ (образец № 2). В композитах, полученных в результате сорбции, содержание редкоземельных элементов составило 5,9...6,7 ат. % (в том числе, образцы № 3, № 4).

На рис. 24–27 представлены дифрактограммы образцов силикатов кальция, импрегнированных ионами редкоземельных элементов и прошедших термическую обработку при температуре 1050 °С. Фазовый состав образцов № 1 и № 2 (рис. 24, 25), полученных с применением экстракционно-пиролитического метода, характеризуется наличием фазы волластонита CaSiO_3 триклинной модификации (PDF 01-075-1396 CaSiO_3 Wollastonite-2M). Кроме того, в образце № 1 присутствует фаза силиката переменного состава, содержащего ионы лантаноидов (III) (PDF 01-072-2070 $\text{La}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$), а также примесная фаза кристобалита (PDF 00-039-1425 SiO_2 , syn) (рис. 24). В образце № 2, кроме фазы волластонита CaSiO_3 триклинной модификации, идентифицирована фаза, у которой самые сильные отражения почти совпадают по

межплоскостным расстояниям (d) и интенсивностям (I) с фазой состава $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (PDF 01-078-1038), представляющей собой силикат, содержащий ионы кальция и лантанидов (III), а также фаза кристобалита (PDF 01-071-3839 SiO_2) (рис. 25).

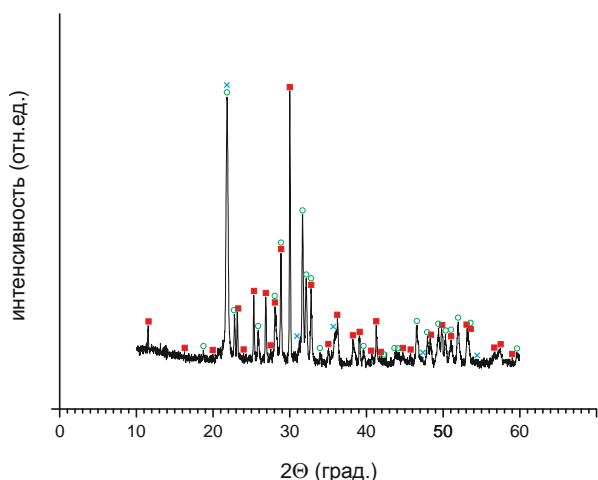


Рис. 24. Дифрактограмма рассеяния образца $\text{CaSiO}_3:\text{Eu}_2\text{O}_3,\text{Tb}_2\text{O}_3$, полученного с применением экстракционно-пиролитического метода (образец № 1):

■ – волластонит; × – кристобалит;
○ – $\text{La}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$, где Ln – Eu, Tb

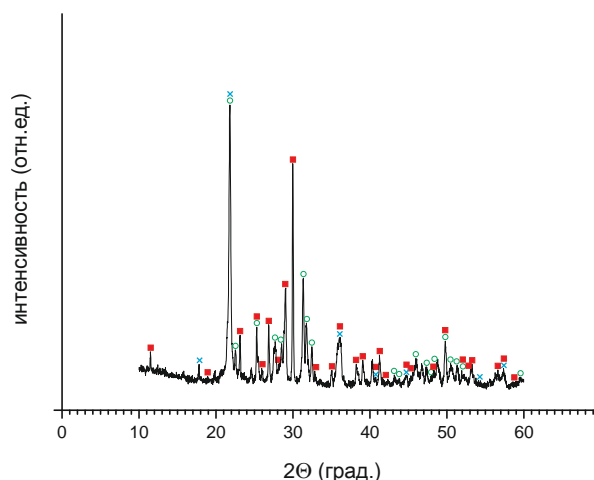


Рис. 25. Дифрактограмма рассеяния образца $\text{CaSiO}_3:\text{Pr}_2\text{O}_3,\text{Tb}_2\text{O}_3$, полученного с применением экстракционно-пиролитического метода (образец № 2):

■ – волластонит; × – кристобалит;
○ – $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, где Ln – Pr, Tb

Рентгенофазовый анализ образцов № 3 и № 4, полученных с применением сорбционных процессов, показал, что самые сильные отражения на рентгенограммах почти совпадают между собой по межплоскостным расстояниям (d) и проявляют схожую картину по интенсивностям (I). В соответствии с базой данных всемирного банка кристаллографических данных оба образца содержат в кристаллическом состоянии фазы состава $\text{Ln}_{4,7}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ (PDF 01-073-5602; PDF 01-072-2070), где Ln – Eu, Pr, Tb (рис. 26 и 27).

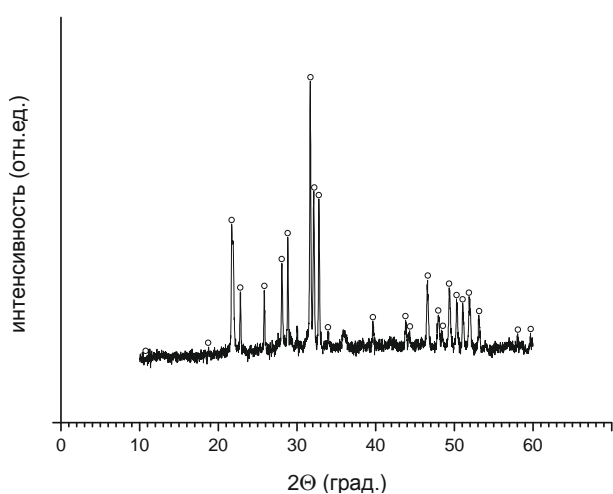


Рис. 26. Дифрактограмма рассеяния образца $\text{CaSiO}_3:\text{Eu}^{3+},\text{Tb}^{3+}$, полученного с применением сорбции (образец №3):
○ – $\text{Ln}_{4,7}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$, где Ln – Eu, Tb

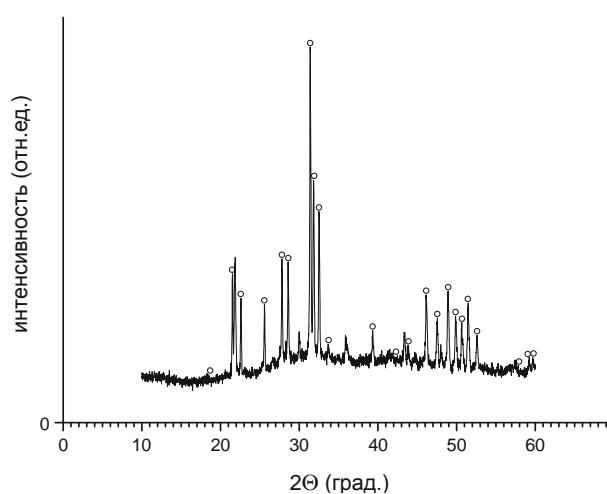


Рис. 27. Дифрактограмма рассеяния образца $\text{CaSiO}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Tb}^{3+}$, полученного с применением сорбции (образец № 4):
○ – $\text{Ln}_{4,7}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$, где Ln – Pr, Tb

Исследованы люминесцентные свойства полученных образцов. В коротковолновой области спектра возбуждения люминесценции композита $\text{CaSiO}_3:\text{Eu}_2\text{O}_3,\text{Tb}_2\text{O}_3$, полученного экстракционно-пиролитическим методом, (рис. 28) наблюдается интенсивная узкая полоса ($\lambda_{\text{max}}=255$ нм), указывающая на наличие канала передачи энергии возбуждения на ион Eu^{3+} и менее интенсивная полоса с $\lambda_{\text{max}}=265$ нм, вероятно, соответствующая каналу передачи энергии на ион соактиватора – ион Tb^{3+} .

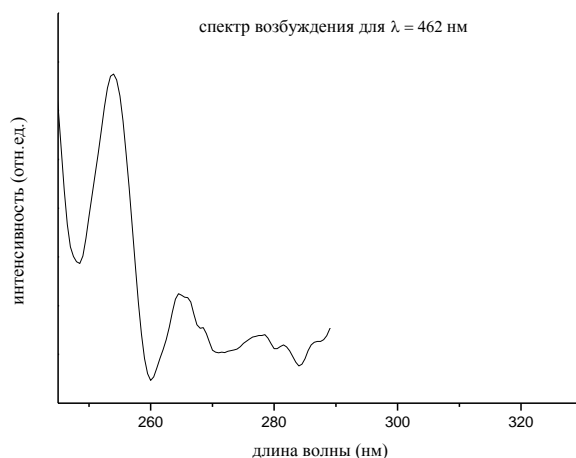


Рис. 28. Спектр возбуждения люминесценции образца № 1 – композиционного материала $\text{CaSiO}_3:\text{Eu}_2\text{O}_3,\text{Tb}_2\text{O}_3$, полученного экстракционно-пиролитическим методом (возбуждение на длине волны 462 нм)

В спектрах люминесценции композита $\text{CaSiO}_3:\text{Eu}_2\text{O}_3,\text{Tb}_2\text{O}_3$ (рис. 29) наблюдаются характерные линии европия (III) в красной области спектра (с максимумами 530 нм, 593 нм, 617 и 624 нм, 655 нм) и характерные линии тербия (III) в зелёной области спектра (с максимумами 414 нм, 437 нм, 489 нм, 544 нм и 586 нм).

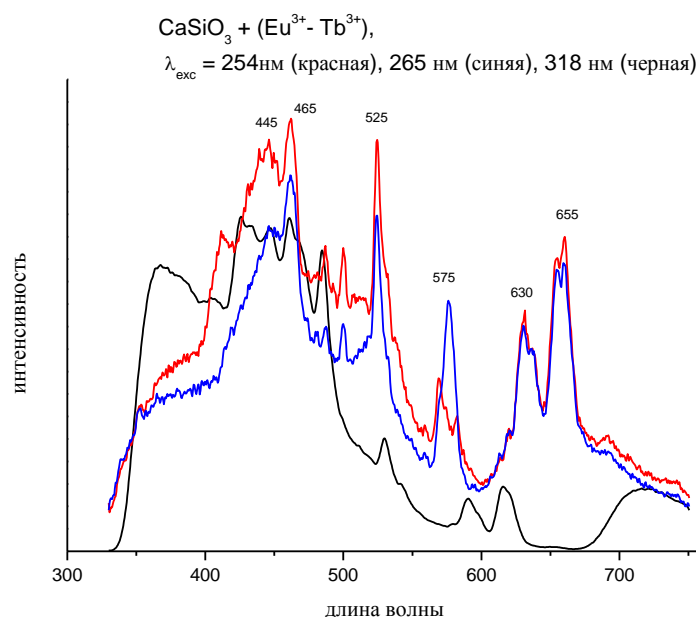


Рис. 29. Спектры люминесценции образца № 1 – композиционного материала $\text{CaSiO}_3:\text{Eu}_2\text{O}_3,\text{Tb}_2\text{O}_3$, полученного экстракционно-пиролитическим методом (возбуждение на длине волны 254 нм – красная линия; 265 нм – синяя линия; 318 нм – чёрная линия)

Таким образом, в интервале 455...655 нм наблюдается интенсивная люминесценция указанного гибридного люминофора, обязанная присутствию в составе люминофора как ионов Eu^{3+} , так и ионов Tb^{3+} .

Показано, что характер спектров люминесценции в значительной степени зависит от способа получения гибридных люминофоров на основе силикатов кальция. В свою очередь, следует отметить, что спектры люминесценции образцов, полученных с применением экстракционно-пиролитического метода, и образцов, полученных с применением сорбции, при идентичных условиях измерения показывают определённое сходство по положению полос переходов.

Таким образом, в настоящей работе предложены эффективные способы получения гибридных люминофоров на основе силикатов кальция, активированные трёхзарядными ионами редкоземельных элементов с высокой интенсивностью свечения в синей, зелёной и красной областях спектра. Получены композиционные материалы состава $\text{CaSiO}_3:\text{Eu}_2\text{O}_3,\text{Tb}_2\text{O}_3$; $\text{CaSiO}_3:\text{Pr}_2\text{O}_3,\text{Tb}_2\text{O}_3$; $\text{CaSiO}_3:\text{Gd}_2\text{O}_3,\text{Tb}_2\text{O}_3$; $\text{CaSiO}_3:\text{Er}_2\text{O}_3,\text{Tb}_2\text{O}_3$ в виде мелкокристаллических порошков, которые эффективно излучают в видимой области спектра и могут применяться в производстве люминесцентных красок, строительных материалов, составов для визуализации изображения или индикации направления и др.

5.3. Разработка процессов получения композиционных керамических пигментов на основе силикатов кальция

В настоящей работе с применением экстракционно-пиролитического метода получения функциональных оксидных материалов разработаны способы и последовательность технологических операций процессов получения композиционных алюмокобальтоксидных и титановых керамических пигментов.

5.3.1. Получение ультрадисперсного алюмокобальтоксидного пигмента

Высокодисперсные оксиды кобальта, а также алюмокобальтооксидные соединения – алюминаты кобальта общей формулы CoAl_2O_4 находят широкое практическое применение в качестве пигментов благодаря высокой яркости тона, свето-, атмосферо- и термостойкости, устойчивости к действию кислот и щелочей. Они используются для окраски фарфора, фаянса, керамических изделий, при производстве термостойких красок и эмалей.

С применением экстракционно-пиролитического метода разработан ряд способов получения керамических алюмокобальтоксидных пигментов, которые характеризуются целым рядом достоинств, в том числе, позволяют снизить стоимость пигментов за счёт снижения содержания оксида кобальта, применяемого в качестве оболочки на волластонитовом ядре; достичь высокой яркости и глубины цветовых оттенков; снизить температуру прокаливания с 1300...1320 °С до 800...960 °С; утилизировать минеральные отходы химических, горноперерабатывающих и других производств путём их использования в качестве основы-носителя при получении пигментов.

На первой стадии процесса осуществляли экстракцию катионов кобальта (II) из хлоридных или сульфатных растворов при оптимальном значении pH с применением α -разветвлённых монокарбоновых кислот. Поскольку на стадии экстракции возможна очистка извлекаемого кобальта от примесей, для приготовления растворов не требуются вещества высокой чистоты, и может успешно использоваться вторичное и

техногенное сырьё, а также кобальтсодержащие технологические растворы. Параллельно с получением кобальтсодержащего экстракта осуществлялась подготовка волластонитового носителя. При установленном соотношении между твёрдой и жидкой фазами готовилась водная суспензия волластонита с добавлением расчётного количества гидроксида алюминия, содержащего 45...50 мас. % Al_2O_3 .

Импрегнированный композит – промежуточный продукт синтеза алюмината кобальта CoAl_2O_4 на волластонитовом носителе, получали пропиткой приготовленной пульпы кобальтсодержащим экстрактом. После фильтрования осадок высушивали при 110...140 °С и получали прекурсор с равномерно распределённым по поверхности частиц твёрдой фазы карбоксилатом кобальта. Высокотемпературный обжиг при 800...960 °С способствовал разложению экстракта с образованием однородной смеси оксидов CoO и Al_2O_3 на волластоните и получению конечного продукта синтеза. Следует отметить, что процесс пиролиза необходимо организовать таким образом, чтобы продукты термического разложения экстрактов полностью сгорали на воздухе.

Определены температурные и временные параметры процесса получения оболочковых керамических пигментов на основе волластонита и оксида кобальта, а также оксида кобальта, допированного оксидом алюминия. Впервые синтезированы образцы кобальтовых оболочковых керамических пигментов на основе синтетического волластонита ярких насыщенных тонов в виде высокодисперсных мелкокристаллических порошков. Одним из вариантов технологии является использование водной эмульсии смеси карбоксилатов кобальта и алюминия в процессе сорбции на волластоните. Установлено, что применение отдельно приготовленных экстрактов карбоксилатов кобальта и алюминия позволяет получать образцы более насыщенных цветовых оттенков за счёт соблюдения соотношения между CoO и Al_2O_3 1:1 после термического разложения соответствующих карбоксилатов.

С применением золь-гель технологии и экстракционно-пиролитического метода получения оксидных материалов разработан комбинированный способ получения керамического ультрадисперсного алюмокобальтоксидного пигмента на основе наноразмерного мезопористого синтетического ксонотлита. Впервые получены наноразмерные монодисперсные гетерочастицы типа «ядро–оболочка» состава $\text{CaSiO}_3/\text{CoAl}_2\text{O}_4$. В качестве «ядра-носителя» алюмокобальт-оксидной оболочки использовали ксонотлит, предварительно синтезированный из тетраэтоксисилана и ацетата кальция по разработанному в настоящей работе золь-гель способу. Формирование кристаллических нанопокровов CoAl_2O_4 на поверхности частиц CaSiO_3 осуществляли по следующей схеме: на первом этапе к приготовленной суспензии гидросиликата кальция был добавлен спиртовой раствор изопропилата алюминия с целью равномерного осаждения аморфного $\text{Al}(\text{OH})_3$ на поверхность частиц гидросиликата кальция. Экстракт каприлата кобальта в виде эмульсии добавляли к водной суспензии носителя. Реакционную смесь перемешивали в течение 30 мин, частицы прекурсора отделяли центрифугированием, высушивали при температуре 60 °С в течение 24 ч и подвергали обжигу при температуре 900 °С на воздухе в течение 2 ч. Полученные образцы представляют собой интенсивно окрашенные синие мелкокристаллические порошки, причём 85...90 % частиц имеют размер менее 200 нм.

Укрывистость порошков составляет 45...52 г/м², что демонстрирует улучшенные технологические характеристики синтезированных по новой технологии пигментов в 2 раза. В результате элементного анализа образца, полученного в оптимальных условиях, было установлено, что содержание оксида кобальта (II) в пигменте составило величину 5,79 мас. % (~ в 6 раз ниже, чем в алюминате кобальта). Разработаны принципиальные технологические схемы вариантов процессов получения кобальтовых пигментов на основе синтетического волластонита.

Таким образом, использованный экстракционно-пиролитический метод позволил получить экологически безопасные интенсивно окрашенные термостойкие алюмокобальтооксидные пигменты, не уступающие по своим оптико-колористическим характеристикам известным образцам (содержащим в несколько раз большие количества соединений кобальта), которые обладают высокими показателями по укрывистости и пригодны для использования при изготовлении глазурей, термостойких красок и эмалей, наполнителей полимеров, для объёмного и поверхностного декорирования строительной керамики и фарфорово-фаянсовых изделий и др.

5.3.2. Получение композиционного титанового пигмента

Наиболее прочное место на рынке пигментов занимает белый пигмент и его основной представитель – диоксид титана. Ведущая роль TiO₂ обусловлена комплексом его свойств: высокими белизной, дисперсностью, укрывистостью, светостойкостью, химической инертностью. С применением экстракционно-пиролитического метода, обеспечивающего гомогенность и заданный состав целевых продуктов, получены образцы оболочковых титановых пигментов, которые представляют собой ярко-белые ультрадисперсные мелкокристаллические порошки, причём 85...90 % частиц пигмента имеют размер менее 100 нм, а 65...70 % частиц пигмента имеют размер менее 50 нм. Укрывистость достигает значения 22 г/м². Маслоёмкость исследованных образцов составила 38...45 г/100г. Полученные значения укрывистости и маслоёмкости исследованных образцов обеспечивают высокие показатели технических свойств и позволяют рассматривать синтезированные композиционные пигменты как альтернативу диоксиду титана пигментных марок.

Согласно данным атомно-эмиссионной спектрометрии и рентгенофазового анализа прокалённые при 900 °С образцы представляют собой конгломерат из диоксида титана (фаза рутила) и CaSiO₃. В образцах обнаружены незначительные количества фаз состава SiO₂ и TiC. Содержание оксида титана в образцах составило 5,67...6,33 мас. %.

На основании полученных экспериментальных результатов была разработана принципиальная технологическая схема получения оболочковых титановых пигментов на основе мезопористого ксонотлита.

5.4. Разработка способа получения водно-дисперсионных акриловых красок на основе гидросиликатов кальция

Среди аквалитов – водно-дисперсионных красок, наибольшее распространение получили акриловые краски, которые создаются на основе акриловых полимерных эмульсий, выполняющих роль связующего вещества между дисперсной фазой (наполнителем и пигментом) и дисперсионной средой (водой). Проведена серия экспериментов по получению акриловых красок на основе гидросиликатов кальция,

осаждённых из водных растворов хлорида кальция и силиката натрия в присутствии водной стирол-акриловой дисперсии.

Разработаны способ получения и новые рецептуры акриловых красок, в состав которых входят гидросиликаты кальция в виде паст высокой влажности и оболочковый титановый пигмент на основе синтетического волластонита. Разработанные рецептуры были оптимизированы с использованием рецептур водно-дисперсионных красок на основе традиционных пигментов и наполнителей, рекомендуемых производителями стирол-акриловых дисперсий. Установлено, что полученные образцы акриловых красок после нанесения на подложку образуют эластичные, безупрочные покрытия с высокими показателями по белизне, устойчивости к загрязнению, водостойкости и адгезии к окрашиваемой поверхности.

Разработана принципиальная технологическая схема получения водно-дисперсионной акриловой краски с применением оболочкового титанового пигмента и свежееосаждённых гидросиликатов кальция. Процесс приготовления лакокрасочной композиции включал две последовательные стадии: 1) приготовление пигментной массы, содержащей, в частности, композиционный титановый пигмент на мезопористом ксонотлите и гидросиликат кальция; 2) приготовление краски на основе пигментной массы. При этом основная часть сильно пылящих компонентов (пигментов и наполнителей) заменялась синтетическими гидросиликатами кальция, полученными непосредственно в технологическом процессе приготовления краски.

5.5. Гранулирование силикатов кальция

Разработаны рецептура шихты и способ получения синтетического волластонита в виде гранул размером от 0,2 до 2,5 см. В качестве компонентов шихты применялись следующие материалы: волластонит (до 80 мас. %), кальцинированная сода, хлорид натрия, активированный уголь, каолин, дистиллированная вода, ионогенные ПАВы (LES-70, сульфанол). Способ получения гранулированного волластонита включает: смешивание исходных порошкообразных компонентов; добавление связующего; формование гранул окатыванием и их уплотнение в результате перемещения по поверхности аппарата; сушка гранул при температуре 105...120 °С с целью их упрочнения; прокаливание высушенных гранул при температуре 800...850 °С для образования пористой структуры. Предложенный способ позволяет получать обеспыленный продукт, который является перспективным для использования в качестве фильтрующего средства, а также носителя для катализаторов и экстрагентов. Разработана принципиальная технологическая схема гранулирования синтетического волластонита.

На рис. 30 обобщены данные по применению тонкодисперсных волластонита и ксонотлита и получению материалов на их основе, которые были опубликованы нами ранее, а также получены в настоящей работе.

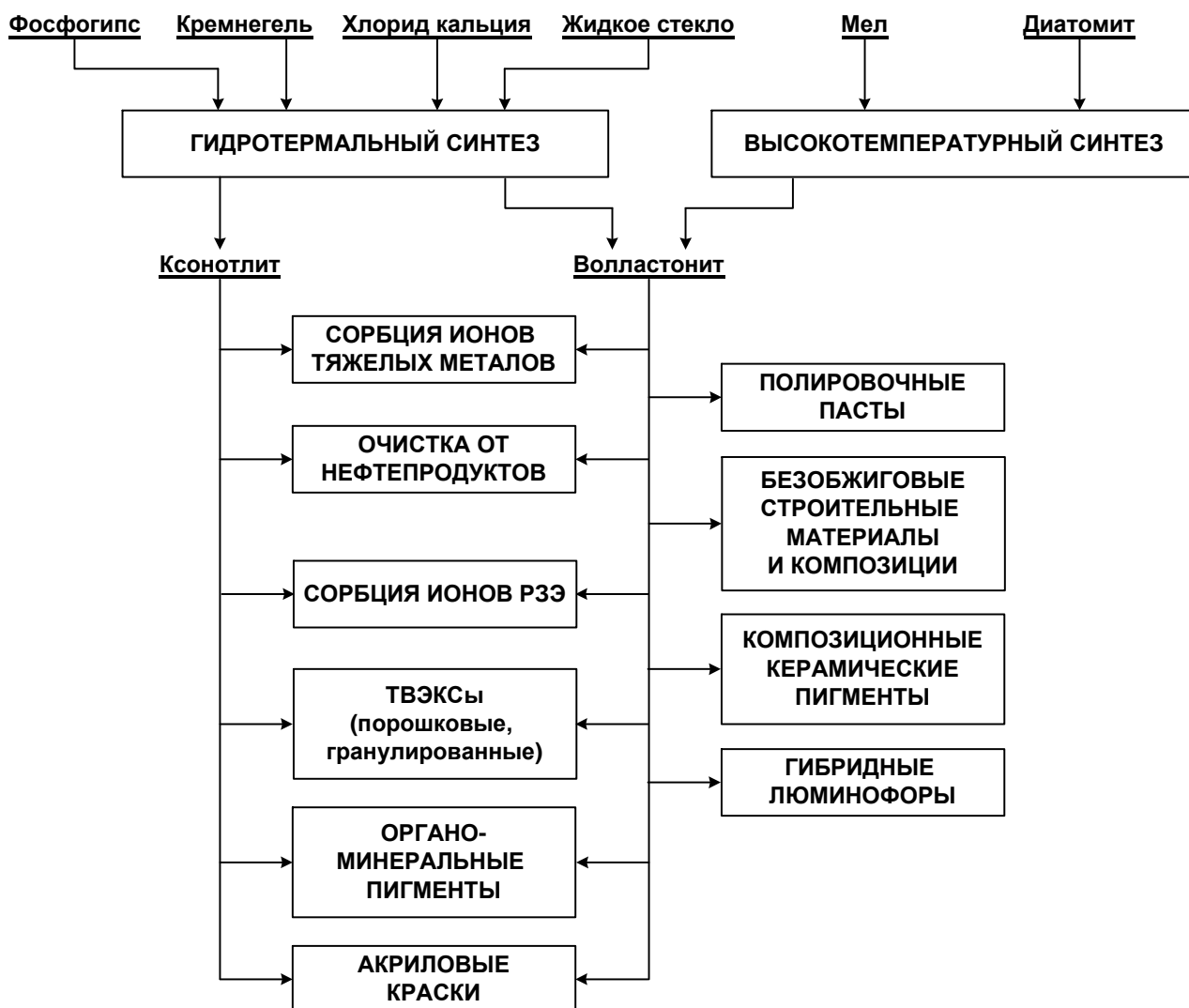


Рис. 30. Разработанные процессы получения силикатов кальция и материалов на их основе

Основные результаты и выводы

1. В развитие химико-технологических основ процессов совместной переработки различных видов природного и техногенного кальций- и кремнийсодержащего сырья сформулированы методологические принципы и получены экспериментальные результаты, позволяющие, с одной стороны, разрабатывать рациональные технологические процессы переработки конкретных видов сырья и определять области применения полученных продуктов, а, с другой, осуществлять выбор сырья и технологии переработки для получения материалов с заданными физико-химическими свойствами.

2. Предложена новая, семизвенная формула взаимосвязи отдельных стадий и характеристик исходных, промежуточных и конечных продуктов «сырьё–технология–состав–структура–дисперсность–свойство–применение». Установлено, что генезис кальций- и кремнийсодержащего сырья из первичных и вторичных пород также, как и происхождение техногенного сырья определяют их фазовый, химический

состав и, соответственно, реакционную способность и способы их переработки. В свою очередь, от выбранной технологии, условий проведения процессов и методов их интенсификации зависят состав, структура, дисперсность и свойства получаемых силикатов кальция.

3. Впервые исследовано влияние водных эмульсий солей четвертичных аммониевых оснований, силоксан-акрилатных эмульсий, стирол-акриловых дисперсий на морфологию и размер частиц формирующейся фазы гидросиликатно-кальциевого продукта в процессах синтеза силикатов кальция из водорастворимого сырья. Показано, что применение структурирующих добавок, блокирующих процессы агрегации продуктов при гидротермальном синтезе в различных системах, способствует получению тонкодисперсных, в том числе, наноразмерных материалов.

4. Разработаны новые эффективные способы получения силикатов кальция из различных видов кальций- и кремнийсодержащего сырья таких как техногенные отходы (фосфогипс), продукты химической промышленности (хлорид кальция, натриевое жидкое стекло, силикат-глыба), химические реактивы (силикат натрия, тетраэтоксисилан, растворимые в воде соли кальция) в виде тонкодисперсных и наноразмерных порошков, длиноволокнистых образцов или гранул. В частности, с применением водорастворимого сырья (хлорида кальция и натриевого жидкого стекла), а также труднорастворимого и кинетически устойчивого сырья (фосфогипса и силикат-глыбы) разработаны автоклавные способы получения длинноцепочечных силикатов кальция с игольчатой формой частиц с соотношением длины к диаметру кристаллов 100 к 1 и более, перспективных для использования в качестве армирующих добавок (наполнителей) в конструкционных материалах.

5. Выявлены широкие возможности использования экстрагентов различного состава в процессах синтеза силикатов кальция и получения композиционных материалов на их основе. В частности, представлены результаты экспериментальных исследований процессов получения нанопорошков гидросиликатов кальция и волластонита с размером частиц в диапазоне 30...70 нм из водорастворимого сырья (хлорида, нитрата, ацетата кальция, силиката натрия, тетраэтоксисилана) с применением солей четвертичных аммониевых оснований в качестве структурирующих добавок. Кроме того, показана возможность использования высших монокарбоновых кислот для экстракции из водных растворов кобальта, титана, редкоземельных элементов в процессах получения различных композиционных материалов на основе синтетических силикатов кальция.

6. С применением экстракционно-пиролитического метода разработаны новые комбинированные способы получения керамических синего алюмокобальтоксидного и белого титанового пигментов на основе наноразмерного мезопористого синтетического ксонотлита. Полученные образцы пигментов представляют собой мелкокристаллические порошки, причём 85...90 % частиц имеют размер менее 70 нм и в ряде случаев могут частично или полностью заменять традиционные кобальтовые пигменты и диоксид титана пигментных марок. С применением оболочкового титанового пигмента и свежесажённых гидросиликатов кальция разработан новый способ получения водно-дисперсионной акриловой краски с высокими технологическими показателями.

7. Исследованы сорбционные свойства аморфных и кристаллических нанопорошков силикатов и гидросиликатов кальция, синтезированных из водорастворимого сырья, по отношению к катионам редкоземельных металлов. Установлено, что аморфные гидросиликаты кальция обладают высокой сорбционной способностью по отношению к катионам Eu^{3+} , Pr^{3+} , Tb^{3+} , Er^{3+} и могут быть использованы в качестве универсальной основы для получения функциональных порошковых композиционных материалов, содержащих соединения РЗЭ. В частности, получены и исследованы композиционные люминесцентные материалы на основе синтезированных нанопорошков силикатов кальция, активированных ионами редкоземельных элементов. Установлено, что люминофоры состава $\text{CaSiO}_3:\text{Eu}_2\text{O}_3,\text{Tb}_2\text{O}_3$; $\text{CaSiO}_3:\text{Pr}_2\text{O}_3,\text{Tb}_2\text{O}_3$; $\text{CaSiO}_3:\text{Gd}_2\text{O}_3,\text{Tb}_2\text{O}_3$; $\text{CaSiO}_3:\text{Er}_2\text{O}_3,\text{Tb}_2\text{O}_3$ эффективно излучают в видимой области спектра.

8. Впервые показана возможность применения компьютерного моделирования для создания рациональной технологической схемы переработки кальций- и кремнийсодержащего сырья различного происхождения в синтетические силикаты кальция и материалы на их основе. В том числе, создана интерактивная база данных с возможностями пополнения и обновления по получению и применению синтетических силикатов кальция; разработано программное обеспечение «Компьютерное моделирование технологической схемы получения синтетических силикатов кальция» на интерпретируемом высокоуровневом языке программирования Ruby, создано действующее веб-приложение.

Список цитируемой литературы

1. Шевченко В.Я., Баринов С.М. Техническая керамика. М.: Наука. 1993. 187 с.
2. Григорян Г.О., Мурадян А.Б., Григорян К.Г. Волластонит. Получение и применение // Армянский хим. журнал. 1990. Т. 43. № 5. С. 296–315.
3. Волластонит (уникальное минеральное сырьё многоцелевого назначения) / В.А. Тюльнин, В.Р. Ткач, В.И. Эйрих, Н.П. Стародубцев. М.: Руда и металлы. 2003. 142 с.
4. Акатьева Л.В. Синтез и физико-химические свойства ксонотлита и волластонита: Дисс. ... канд. хим. наук. Москва: ИОНХ РАН. 2003. 233 с.
5. Курнаков Н.С. Введение в физико-химический анализ. 4-е изд., доп. М.; Л.: Изд-во АН СССР. 1940. 561 с.
6. Пат. 2091304 РФ. Способ получения волластонита / Л.А. Башаева, И.А. Башаева, В.Д. Гладун, Л.К. Дубинина, В.А. Ильин // Оpubл. 27.09.97.
7. Мамедов Х.С., Белов Н.В. Кристаллическая структура минералов группы волластонита. Структура ксонотлита // Записки всесоюзного минералогического общества. М. 1956. Т. 1. С. 13.
8. Руби С., Томас Д., Хэнссон Д. Гибкая разработка веб-приложений в среде Rails. 4-е изд. СПб.: Питер. 2012. 464 с.
9. IUPAC Manual of Symbols and Terminology, Appendix 2, Pt.I, Colloid and Surface Chemistry. Pure Appl. Chem. 1972. V. 31. P. 578.
10. Greg S.J., Sing K.S.W. Adsorption, surface area and porosity. London and New York: Academic press. 1967. 408 p.
11. Справочник по технологии наночастиц / Пер. с англ. колл. переводчиков; науч. ред. Ярославцев А.Б., Максимовский С.Н. – М.: Научный мир. 2013. 730 с.
12. Холькин А.И. Патрушева Т.Н. Экстракционно-пиролитический метод: Получение функциональных оксидных материалов. М.: КомКнига. 2006. 288 с.

Основное содержание диссертации отражено в следующих публикациях:**Монографии:**

1. Гладун В.Д., **Акатьева Л.В.**, Холькин А.И. Синтетические силикаты кальция. М.: Издательство «ИРИСБУК». 2011. 232 с.
2. Золотов Ю.А., Холькин А.И., Пашков Г.Л., Кузьмин В.И., Сергеев В.В., Флейтлих И.Ю., Белова В.В., Самойлов В.Г., Гладун В.Д., **Акатьева Л.В.** Гидрометаллургические процессы переработки нетрадиционного сырья редких и цветных металлов. М.: Форум. 2010. 180 с.

Статьи в российских, рекомендованных ВАК, и зарубежных журналах:

3. Гладун В.Д., **Акатьева Л.В.**, Андреева Н.Н., Холькин А.И. Получение и применение синтетического волластонита из природного и техногенного сырья // Химическая технология. 2004. № 9. С. 4–11.
4. Гладун В.Д., Холькин А.И., **Акатьева Л.В.** Промышленность синтетического волластонита // Вестник НАН РК. № 6. 2006. С.15–26.
5. Гладун В.Д., Холькин А.И., **Акатьева Л.В.** Перспективы создания производства синтетического волластонита в России // Химическая технология. 2007. № 5. С. 201–204.
6. Gladun V.D., Khol'kin A.I., and **Akat'eva L.V.** Prospects for Production of Synthetic Wollastonite in Russia / Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2007. Vol. 41. № 5. P. 606–609.
7. Акатьева Л.В., Гладун В.Д., Холькин А.И. Применение экстрагентов в процессах синтеза силикатов кальция и материалов на их основе // Химическая технология. 2010. Т.11. № 8. С. 449–461.
8. **Akat'eva L.V.**, Gladun V.D., and Khol'kin A.I. Use of Extractants in the Synthesis of Calcium Silicates and Calcium Silicate-Based Materials / Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2011. Vol. 45. № 5. P. 702–712.
9. Холькин А.И., Гладун В.Д., **Акатьева Л.В.** Физико-химический анализ как методологическая основа процессов переработки минерального сырья и получения неорганических материалов // Химическая технология. 2011. Т. 12. № 8. С. 449–464.
10. Khol'kin A.I., Gladun V.D., and **Akat'eva L.V.** Physicochemical Analysis as the Methodological Basis of Mineral Processing and Inorganic Synthesis / Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2012. Vol. 46. № 5. P. 515–527.
11. **Акатьева Л.В.**, Иванов В.К., Гладун В.Д., Холькин А.И. Получение наноразмерных порошков гидросиликатов кальция для композиционных материалов // Химическая технология. 2013. Т.14. № 4. С. 199–209.
12. **Akat'eva L.V.**, Ivanov V.K., Gladun V.D. and Kholkin A.I. Preparation of Nanosized Powders of Calcium Hydrosilicates for the Use in Composite Materials // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2014. Vol. 48. № 4. P. 468–476.
13. **Акатьева Л.В.**, Жиллов В.И. Сорбционные свойства синтетических гидросиликатов кальция по отношению к катионам лантаноидов (III) // Химическая технология. 2014. Т.15. № 7. С. 426–434.
14. **Акатьева Л.В.**, Козюхин С.А. Люминофоры на основе синтетических силикатов кальция // Химическая технология. 2014. Т.15. № 7. С. 392–400.

Патент:

15. **Акатьева Л.В.**, Гладун В.Д., Холькин А.И. Способ получения керамического алюмокобальтоксидного пигмента на основе наноразмерного мезопористого синтетического ксонотлита // Пат. РФ № 2493185 от 12.11.2010. Оpubл. 20.09.2013.

Тезисы докладов на конференциях:

16. Gladun V.D., **Akatyeva L.V.**, Belova V.V., Voшкин А.А., Холькин А.И. Получение силикатов кальция и материалов на их основе из природного и техногенного сырья // Proc. Int. Conf. «Technomat and Infotel-Medbiopharm». Scientific Articles. 2006, Bulgaria. P. 414-423.
17. Кияница В.И., Ольшевский М.В., Gladun V.D., Холькин А.И., **Akatyeva L.V.** Опытнo-промышленный комплекс для производства синтетического волластонита // Хим. технология: Сб. тез. докл. Международн. конф. по хим. технологии ХТ'07. Т.1. / Под. ред. А.А. Вошкина, А.И. Холькина. М.: ЛЕНАНД. 2007. С. 81–83.
18. **Akatyeva L.V.**, Gladun V.D., Люль Ю.Ю., Патрушева Т.Н., Холькин А.И. Получение кобальтового пигмента на основе синтетического волластонита // Хим. технология: Сб. тез. докл. Международн. конф. по хим. технологии ХТ'07. Т.1. / Под. ред. А.А. Вошкина, А.И. Холькина. М.: ЛЕНАНД. 2007. С. 107–110.
19. Gladun V.D., **Akatyeva L.V.**, Холькин А.И. Переработка фосфогипса в экологически чистый синтетический волластонит // Хим. технология: Сб. тез. докл. международн. конф. по хим. технологии ХТ'07. Т.1. / Под. ред. А.А. Вошкина, А.И. Холькина. М.: ЛЕНАНД. 2007. С. 130–134.
20. Gladun V.D., **Akatyeva L.V.**, Холькин А.И., Кияница В.И., Белова В.В., Вошкин А.А. Получение синтетического волластонита, пигментов и других продуктов на его основе из промышленных отходов и природного сырья // Сб. док. Всероссийской научной конференции с международным участием «Научные основы химии и технологии переработки комплексного сырья и синтеза на его основе функциональных материалов». Апатиты: ИХТРЭМС КНЦ РАН. 2008. Ч.2. С. 5–7.
21. Gladun V.D., **Akatyeva L.V.**, Холькин А.И. Синтетические силикаты кальция – сорбенты неорганических и органических веществ // Мат. I-ой научно-практической конференции «Новые подходы в химической технологии и практика применения процессов экстракции и сорбции». Санкт-Петербург. 12-15 мая 2009. Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН. 2009. С. 54–55.
22. **Akatyeva L.V.**, Gladun V.D., Холькин А.И. Экстрагенты в процессах синтеза силикатов кальция и материалов на их основе // Мат. I-ой научно-практической конференции «Новые подходы в химической технологии и практика применения процессов экстракции и сорбции». Санкт-Петербург. 12-15 мая 2009. Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН. 2009. С. 29–30.
23. Gladun V.D., **Akatyeva L.V.**, Холькин А.И. Металлокерамические композиционные материалы на волластонитовой основе // Композиционные материалы в промышленности. Трубопроводы из полимерных композиционных материалов: изготовление, проектирование, строительство, эксплуатация: Мат. Двадцать девятой международной конференции и семинара 1-5 июня 2009. Ялта – Киев: УИЦ «Наука. Техника. Технология». 2009. С. 260–262.
24. Холькин А.И., Пашков Г.Л., Золотов Ю.А., Кузьмин В.И., Флейтлих И.Ю., Белова В.В., Сергеев В.В., Самойлов В.Г., Патрушева Т.Н., Gladun V.D., **Akatyeva L.V.** Комбинированные экстракционные схемы разделения веществ и получения неорганических материалов // Сб. докладов первого международного конгресса «Цветные металлы Сибири – 2009» Красноярск. 8-10 сентября 2009. С. 344–346.
25. Gladun V.D., **Akatyeva L.V.**, Холькин А.И. Силикатные покрытия на основе синтетического волластонита // XXI Всероссийское совещание по температуроустойчивым функциональным покрытиям 26-28 апреля 2010. С.-Петербург. 2010. С. 86.
26. Gladun V.D., **Akatyeva L.V.**, Холькин А.И. Синтез силикатов кальция из природного и техногенного сырья для материалов многоцелевого назначения // Проблемы рационального использования природного и техногенного сырья Баренцева региона в технологии строительных и технических материалов: материалы IV Международной конференции 6-10 июня 2010 / Институт экологических проблем Севера УрО РАН. Архангельск: ГОУ ВПО «Архангельский государственный технический университет». 2010. С. 8–9.

27. **Акатьева Л.В.**, Гладун В.Д., Холькин А.И. Комбинированные огнезащитные порошкообразные покрытия на основе синтетических силикатов кальция // Композиционные материалы в промышленности: материалы тридцатой юбилейной Международной конференции 7-11 июня 2010. Ялта–Киев: УИЦ «Наука. Техника. Технология». 2010. С. 155–156.
28. **Акатьева Л.В.**, Гладун В.Д., Холькин А.И. Процессы синтеза тонкодисперсных порошков силикатов кальция с использованием экстрагентов // Кинетика и механизм кристаллизации. Самоорганизация при фазообразовании: тезисы докладов VI Международной научной конференции 21-24 сентября 2010. Иваново: ОАО «Издательство «Иваново». С. 139–140.
29. **Акатьева Л.В.**, Гладун В.Д., Холькин А.И. Применение экстрагентов в системах с силикатами кальция // III Международный симпозиум по сорбции и экстракции; Школа молодых учёных «Сорбция и экстракция: проблемы и перспективы» 20-24 сентября 2010: материалы / под общ. ред. чл.-корр. РАН Авраменко В.А. Владивосток: ДВГТУ. 2010. С. 310–315.
30. **Акатьева Л.В.**, Гладун В.Д., Холькин А.И. Применение золь-гель и экстракционно-пиролитического методов в технологии получения кобальтовых пигментов // Тезисы докладов Первой всероссийской конференции «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем» 22-24 ноября 2010: ИХС РАН. С.-Петербург: ООО «Изд-во «Лема»». 2010. С. 92.
31. Холькин А.И., Гладун В.Д., **Акатьева Л.В.**, Патрушева Т.Н. Разработка процессов получения силикатов кальция и функциональных материалов на их основе // Материалы Всероссийской конференции с международным участием «Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов» 27-30 ноября 2010. Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН. 2010. С. 19–20.
32. **Акатьева Л.В.**, Гладун В.Д., Иванов В.К., Холькин А.И. Получение наноразмерных порошков силикатов кальция из водорастворимых кальций- и кремнийсодержащих веществ: XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. В 4 т. Т.2. Химия и технология материалов, включая наноматериалы: тез. докл. Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ. 2011. С. 134.
33. Холькин А.И., **Акатьева Л.В.**, Гладун В.Д. Физико-химический анализ как методологическая основа процессов переработки минерального сырья и получения неорганических материалов: XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. В 4 т. Т.3. Химия и технология материалов, включая наноматериалы: тез. докл. Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ. 2011. С. 279.
34. Холькин А.И., Гладун В.Д., **Акатьева Л.В.** Методологические основы химико-технологических процессов переработки минерального сырья: Химическая технология. Сборник тезисов докладов IV Всероссийской конференции по химической технологии, ХТ'12, Москва: Тип-Топ. 2012. Т.1. С. 68–70.
35. **Акатьева Л.В.**, Холькин А.И., Гладун В.Д. Синтетические силикаты кальция в производстве акриловых аквалитов: Химическая технология. Сборник тезисов докладов IV Всероссийской конференции по химической технологии, ХТ'12, Москва: Тип-Топ. 2012. Т.1. С. 110–112.
36. Холькин А.И., **Акатьева Л.В.**, Ермакова О.В., Иванов В.К., Гладун В.Д. Перспективы применения высокочистых силикатов кальция в медицине: Химическая технология. Сборник тезисов докладов IV Всероссийской конференции по химической технологии, ХТ'12, Москва: Тип-Топ. 2012. Т. 2. С. 155-157.
37. **Акатьева Л.В.**, Гладун В.Д., Холькин А.И. Синтетические силикаты кальция в конструкционных и функциональных материалах: Труды VI евразийского симпозиума по проблемам прочности материалов и машин для регионов холодного климата. Т.1. Якутск. 24-29 июня 2013. Якутск: Ахсаан. 2013. С. 18–24.
38. Холькин А.И., **Акатьева Л.В.**, Гладун В.Д. Получение тонкодисперсных силикатов кальция и неорганических материалов на их основе: III Международная конференция по химии и химической технологии: Сборник материалов. 16-20 сентября 2013. Институт общей и неорганической химии НАН РА. Ереван. 2013. С. 382–384.

Соискатель



Л.В. Акатьева