

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
имени Н.С. Курнакова

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

Диссертация на соискание учёной степени
доктора технических наук

Москва – 2014

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Введение	5
ГЛАВА 1. ПОЛУЧЕНИЕ СИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ	18
1.1. Методы получения силикатов кальция	18
1.1.1. Анализ особенностей природного и техногенного кальций- и кремнийсодержащего сырья	20
Генезис минерального сырья	21
Техногенное сырьё	27
1.1.2. Высокотемпературные методы синтеза силикатов кальция	31
Диаграмма состояния системы CaO-SiO_2	32
Твёрдофазный синтез.....	35
Метод кристаллизации из расплава	43
1.1.3. Гидротермальный синтез гидросиликатов кальция	44
Фазовая диаграмма системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$	45
Гидротермальный (автоклавный) синтез.....	51
Гидротермальный (безавтоклавный) синтез	54
Высокотемпературная дегидратация и перекристаллизация гидросиликатов кальция	57
1.1.4. Методы получения силикатов кальция из водорастворимого сырья	58
Химическое осаждение из растворов.....	59
Золь-гель метод	60
Синтез в микроэмульсиях	62
1.2. Области применения силикатов кальция	64
1.2.1. Волластонит как наполнитель многоцелевого назначения	66
Полимерные материалы	67
Лакокрасочные материалы.....	73
Керамические материалы	76
Композиционные материалы	87
Металлокерамика и другие композиты	96
1.2.2. Перспективы использования ксонотлита	107
1.2.3. Силикаты кальция как основа для функциональных материалов	108
Органо-неорганические пигменты	108
Цветные гидросиликаты кальция	113
Твёрдые экстрагенты	116

1.2.4. Сорбенты неорганических и органических веществ	120
Сорбция катионов цветных и редких металлов	122
Сорбция органических соединений	124
Выводы к главе 1	126

ГЛАВА 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КАК МЕТОДОЛОГИЧЕСКАЯ ОСНОВА ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ И ПОЛУЧЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ	127
---	-----

2.1. Семизвенная методологическая схема процессов переработки природного и техногенного сырья и её анализ	129
--	-----

2.2. Компьютерное моделирование технологической схемы получения синтетических силикатов кальция	146
--	-----

2.2.1. Создание базы данных и программного обеспечения для разработки технологических схем совместной переработки кальций- и кремнийсодержащего сырья.	148
---	-----

2.2.2. Описание применения программы «Компьютерное моделирование технологической схемы получения синтетических силикатов кальция»	152
--	-----

Решение прямой задачи: разработка процессов переработки природного и техногенного сырья с получением различных материалов	155
---	-----

Решение обратной задачи: выбор сырья и технологии для получения материалов определённого назначения	156
---	-----

Выводы к главе 2	157
-------------------------------	-----

ГЛАВА 3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И АНАЛИЗА	159
---	-----

3.1. Исходные вещества	159
-------------------------------------	-----

3.2. Методика проведения экспериментов	161
---	-----

3.3. Методы анализа и физических исследований	168
--	-----

3.4. Описание принципов работы веб-приложения и методика разработки программного обеспечения	169
---	-----

ГЛАВА 4. ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ И ДЛИННОВОЛОКНИСТЫХ ОБРАЗЦОВ СИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ	175
---	-----

4.1. Получение наноразмерных порошков гидросиликатов кальция из водорастворимого сырья	177
---	-----

4.1.1. Изучение влияния природы модифицирующих добавок на дисперсность синтетических гидросиликатов кальция	178
4.1.2. Синтез тонкодисперсных порошков силикатов кальция высокой чистоты	189
4.2. Разработка гидротермальной (автоклавной) технологии получения силикатов кальция с длинноволокнистой структурой частиц	193
4.3. Исследование гидротермального (автоклавного) процесса совместной переработки силикат-глыбы и фосфогипса	197
Выводы к главе 4	203
ГЛАВА 5. ПРИМЕНЕНИЕ СИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ	206
5.1. Изучение сорбционных свойств гидросиликатов кальция по отношению к катионам редкоземельных металлов	206
5.2. Исследование процесса получения композиционных люминесцентных материалов на основе синтетических силикатов кальция	219
5.3. Разработка процессов получения композиционных керамических пигментов на основе силикатов кальция	238
5.3.1. Получение ультрадисперсного алюмокобальтоксидного пигмента..	238
5.3.2. Получение композиционного титанового пигмента	245
5.4. Разработка способа получения водно-дисперсионных акриловых красок на основе гидросиликатов кальция	248
5.5. Гранулирование силикатов кальция	253
Выводы к главе 5	257
Общие выводы	258
Литература	261
Приложения	300

ВВЕДЕНИЕ

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, в последнее время все больше привлекают внимание учёных и практиков. Это объясняется масштабами использования природных и синтетических силикатных минералов в различных отраслях промышленности, техники и науки. Силикаты кальция различного состава и структуры нашли широкое применение в строительной индустрии, резинотехнической, целлюлозно-бумажной, химической, керамической, стекольной, лакокрасочной, электротехнической и др. отраслях промышленности [1-6].

В последние три десятилетия на мировом рынке минерального сырья проявляется повышенный интерес к волластониту, причём наблюдается стабильный рост потребления этого минерала, обладающего комплексом ценных, иногда уникальных физико-химических, физико-механических и термических свойств [3, 7-9]. В металлургии и машиностроении, космической и авиационной технике, медицине и фармакологии, строительстве волластонит зарекомендовал себя как перспективный, отвечающий современным требованиям материал [10]. Значительная доля волластонита используется как заменитель асбестовых минералов: хризотила, крокидолита, амозита, антофиллита, тремолита, актинолита [11, 12]. В ряде случаев он является высококачественным заменителем талька, каолина, мела, диоксида титана [3].

Крупнейшими запасами волластонитового сырья обладают Китай, Индия, Мексика, США. В Европе крупные месторождения волластонита расположены в Испании, Финляндии. Эти же страны являются основными производителями волластонита. Месторождения волластонита известны в Канаде, Чили, Намибии, Южной Африке и др. В странах СНГ открыты месторождения в России, Казахстане, Киргизии. Однако в промышленных масштабах волластонит на территории СНГ в настоящее время практически не добывается. Для

России волластонит является нетрадиционным видом сырья, так как разрабатываемые месторождения не могут обеспечить поставку на рынок достаточного количества волластонита удовлетворительного качества, а производство синтетического волластонита отсутствует [8].

Тем не менее, объёмы мирового производства и промышленного использования волластонита непрерывно растут [8, 14]. В настоящее время наряду с широким применением природных силикатов кальция наметилась устойчивая тенденция к росту спроса на их синтетические аналоги. К силикатам кальция для каждой области применения формулируется всё более чёткий перечень требований, определяющий допустимое содержание примесей, необходимые структуру, дисперсность, белизну и т.п., поэтому с каждым годом всё более актуальной становится проблема получения синтетических силикатов кальция с заданными характеристиками [13, 15].

Синтетические силикаты кальция, в отличие от природных, более однородны по составу и строению, содержат меньше примесей, характеризуются мелкокристаллической структурой частиц, имеющих размер вплоть до тысячных долей микрона, и в связи с указанными преимуществами имеют более широкое практическое применение. Новые наукоёмкие технологии их получения, учитывающие специфику исходного сырья, позволяют варьировать в широких пределах свойства целевых продуктов и тем самым обеспечивают высокое качество композиционных материалов различного назначения на основе силикатов кальция [16].

Очевидно также, что сырьевая база для получения синтетических силикатов кальция практически не ограничена, поскольку кальций- и кремнийсодержащие вещества широко распространены в природе и содержатся в разнообразных техногенных отходах [2, 9, 12].

В мире ежегодно образуется более 25 млрд. т твёрдых промышленных отходов. Из этого количества почти третья часть – более 7 млрд. т – приходится на Россию [10]. Бóльшая часть (70...80 %) всей массы этих отходов включает

некондиционные полезные ископаемые, вскрышные и вмещающие породы, отходы обогатительного, химического и металлургического производств, энергетического хозяйства [17]. В случае промышленного производства силикатов кальция из техногенного или вторичного кальций- и кремнийсодержащего сырья возможно сокращение количества промышленных отходов ряда производств.

Технология добычи и обогащения; структура, свойства, а отсюда и области применения природных силикатов кальция в современной литературе представлены достаточно широко [7, 12, 15]. Что касается синтетических силикатов, то, несмотря на многочисленность известных способов получения силикатов кальция, проблема разработки новых и модернизации уже известных способов синтеза волластонита продолжает оставаться актуальной [3, 16]. Многообразие химического состава кальций- и кремнийсодержащего сырья диктует необходимость отработки оптимальных режимов синтеза в каждом конкретном случае. При воспроизведении известных способов обнаруживаются недостатки (многостадийность, продолжительность синтеза, высокие энергозатраты, применение труднодоступных или дорогостоящих реагентов, низкая степень однородности продукта по размерам частиц и т.д.), которые требуют устранения при организации опытного и, тем более, промышленного производства. Кроме того, постоянно совершенствующиеся технологии и существующая на мировом рынке конкуренция между производителями природного и синтетического волластонита повышают и расширяют требования к качеству синтезируемых порошков силикатов кальция, в частности, волластонита и ксонотлита (по дисперсности, структуре кристаллов, содержанию примесей, белизне и пр.), а также к материалам на их основе [14]. За последние два десятилетия с непосредственным участием автора накоплен значительный опыт собственных фундаментальных и прикладных исследований по данному направлению, осуществлены испытания различных процессов синтеза волластонита и ксонотлита, а также получения материалов на их основе [16, 18].

Диссертационная работа посвящена решению одной из актуальных проблем технологии силикатных и тугоплавких неметаллических материалов – развитию химико-технологических основ процессов получения синтетических силикатов кальция и исследованию влияния состава и характеристик исходного сырья на технологию его переработки.

Актуальность проведенных 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 год. Основные разделы диссертационной работы соответствуют одному из приоритетных направлений – «Новые материалы и нанотехнологии», входящему в долгосрочный прогноз научно-технологического развития России до 2030 г., разработанный НИУ ВШЭ по заказу Минобрнауки РФ, 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.

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. Рецептура и свойства водно-дисперсионных акриловых красок на основе свежесозданных 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.

4. 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.

5. 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.

6. 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 гомогенность и заданный состав целевых продуктов. Разработаны способы получения керамических синего алюмокобальтоксидного и белого титанового пигментов на основе наноразмерного мезопористого синтетического ксонотлита. Способ получения керамического алюмокобальтоксидного 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 свежееосаждённых 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).

По материалам диссертации в соавторстве опубликовано **38** работ, в том числе **2** монографии «Синтетические силикаты кальция» и «Гидрометаллургические процессы переработки нетрадиционного сырья редких и цветных металлов», **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.

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

Личный вклад автора. 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.

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.

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. Жилу, 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. Костяню, 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.

ГЛАВА 1. ПОЛУЧЕНИЕ СИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

В данном разделе диссертационной работы рассмотрены и проанализированы современные методы 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. Рассмотрены основные направления применения силикатов кальция.

В обзоре приведены краткие сведения о результатах, полученных ранее и опубликованных в кандидатской диссертации [18].

Исследования по получению силикатов кальция (волластонита) из различных видов природного и техногенного сырья проводились на территории России и стран СНГ в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева Минобрнауки РФ, Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, Егорьевском технологическом институте (филиале) МГТУ «Станкин» Минобрнауки РФ, Институте химии твёрдого тела и переработки минерального сырья СО РАН, Институте химии ДВО РАН, СКТБ «Наука» СО РАН, Томском политехническом университете, Институте электросварки им. Б.Е. Патона НАН Украины, Институте общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна НАН Республики Армения, Киргизском государственном университете, Винницком государственном политехническом институте, Институте геофизики и геологии НАН Молдовы и в других организациях.

1.1. Методы получения силикатов кальция

В настоящее время природный волластонит добывается сравнительно небольшим числом горных предприятий. Крупные месторождения волластонита

встречаются довольно редко, промышленной разработке подвергаются даже очень бедные месторождения, а природный ксонотлит вообще встречается лишь в специфических геохимических условиях [7, 19].

Природный волластонит, как правило, содержит сопутствующие минералы: кварц, кальцит, диопсид, гранат и прегнит [19]. Присутствие ионов железа (II, III), марганца (II), магния, алюминия и др., изоморфно замещающих ионы кальция в кристаллической решётке волластонита, оказывает влияние на цвет минерала, электросопротивление, диэлектрические характеристики, температуру плавления, температурный коэффициент линейного расширения, химическую стойкость, плотность и т.д. Содержание этих примесей различно не только для разных месторождений, но и в пределах одного месторождения [7], что осложняет процессы очистки и обогащения волластонитового сырья. В целом волластонит наиболее широко применяется в виде высокодисперсного порошка, поэтому технология получения волластонитового концентрата включает операцию измельчения волластонитового камня до размеров частиц менее 100 мкм [14]. Синтетический волластонит, в отличие от природного, характеризуется высокой степенью регулируемой дисперсности, однородностью по составу и строению, низким содержанием примесей [18].

Широкий интерес к разработке способов получения синтетических волластонита и ксонотлита связан, прежде всего, с доступностью и невысокой стоимостью различных видов природного и техногенного сырья. При синтезе силикатов кальция целесообразно использование отходов химических, металлургических и горноперерабатывающих предприятий, содержащих кремний и кальций. Например, количество накопленных отходов фосфогипса измеряется в России сотнями миллионов тонн. При этом ежегодно количество этих отходов увеличивается на миллионы тонн. Использование только накопленной части этих отходов обеспечило бы многолетнее производство синтетического волластонита в России объемом в 1,0...1,5 млн. тонн в год [20]. Под отвалы этих отходов используются плодородные земли, что ведёт к снижению экологической безопасности густонаселённых регионов страны.

Состав, структура, свойства синтетических гидросиликатов кальция и волластонита во многом зависят от того, из каких исходных материалов, каким путём и при каких условиях они получены [3].

Анализ основных направлений получения синтетических силикатов кальция показал, что в настоящее время наиболее распространёнными являются твёрдофазный синтез (закрывающийся в спекании кальций- и кремнийсодержащего сырья в присутствии или при отсутствии жидкой фазы) и метод синтеза в водной среде при повышенной температуре и нормальном атмосферном давлении или в условиях, моделирующих процессы в земной коре – повышенные температура и давление (гидротермальный синтез).

В качестве основных параметров, оптимизируемых при синтезе силикатов кальция, следует выделить: выход и качество целевого продукта, энергетические и материальные затраты, удаление вредных примесей (оксиды металлов, кальцит, кремнезём и др.). Основными устанавливаемыми факторами, влияющими на оптимизируемые параметры, являются: состав и соотношение компонентов исходной смеси, иницирующие добавки и катализаторы, параметры предварительной подготовки исходного сырья, температура синтеза, продолжительность сушки, продолжительность и условия обжига.

Большое значение при предварительной подготовке сырья придаётся наличию такого оборудования, которое бы исключало загрязнение исходных материалов, прежде всего, аппаратным железом. В случае применения воды в технологическом процессе получения силикатов кальция (для приготовления исходных растворов, промывки целевого продукта и др.) большое внимание уделяется её чистоте и характеру содержащихся в ней примесей [16].

1.1.1. Анализ особенностей природного и техногенного кальций- и кремнийсодержащего сырья

Содержание соединений кремния и кальция в земной коре достаточно велико. Кремний составляет 27,6 мас. % земной коры, кальций – 3,38 мас. % (по А.П. Виноградову).

В качестве кремнийсодержащего сырья для синтеза силикатов кальция возможно использование диатомита, опоки, кристобалита, тридимита, клиноптиллолита, монтмориллонита, новосёловского песка, кварцита, кварцевого песка, жильного кварца и др. В качестве кальцийсодержащего компонента возможно применение гипса, ангидрита, мела, кальцита, мрамора, известняка, извести и др. [3, 18].

Также возможно использование природных смесей кальций- и кремнийсодержащего сырья, таких как туф, кремнезёмистый известняк, карбонатсодержащая опока, известковые песчаники, мергелистый известняк, глинистый мергель и др. [16].

В настоящем разделе приведены характеристики природного и техногенного сырья с точки зрения его использования для совместной переработки с целью получения силикатов кальция.

Генезис минерального сырья

Строение, состав и состояние минерального сырья зависят от его генезиса. В связи с этим генезис кальций- и кремнийсодержащего сырья в значительной мере определяет технологию их переработки и синтеза силикатов кальция.

Условия, в которых образуются минералы в природе, отличаются большим разнообразием и сложностью. Различают три основных процесса минералообразования: эндогенный, экзогенный и метаморфический [21].

Эндогенный процесс происходит в недрах Земли. Минералы формируются из магмы – раскалённой жидкой массы преимущественно силикатного состава. Таким путем образуются, например, кварц и различные силикаты [19].

Экзогенный процесс свойственен поверхности земной коры. При этом минералы формируются на суше и в море [21]. В первом случае их создание связано с процессом выветривания (гипергенеза), то есть разрушительным воздействием воды, кислорода, колебаний температуры на эндогенные минералы. Так, например, образуются глинистые минералы (гидролюда, каолинит и др.). Во втором случае минералы формируются в процессе выпадения химических осадков из водных растворов (галит, сильвин и др.). В экзогенном процессе ряд минералов образуется также за счет жизнедеятельности различных организмов

(опал и др.). Экзогенные минералы разнообразны по свойствам. В большинстве случаев они имеют низкую твердость, активно взаимодействуют с водой или растворяются в ней.

Метаморфический процесс связан с преобразованием минералов, ранее образовавшихся в экзогенных процессах. Он происходит на некоторой глубине в земной коре под воздействием высоких температур и давлений, а также магматических газов и воды. Минералы изменяют свое первоначальное состояние, перекристаллизовываются, приобретают плотность, прочность. Так образуются многие минералы-силикаты (роговая обманка, актинолит и др.) [19].

Ниже даётся краткая характеристика основных классов минералов из наиболее распространённых в земной коре [21], которые могут быть использованы в качестве сырья для синтеза силикатов кальция.

– Оксиды и гидроксиды. Эти два класса объединяют около 200 минералов, на их долю приходится до 17 % всей массы земной коры. Наибольшее распространение имеют кварц, опал и лимонит.

– Карбонаты. К ним относится более 80 минералов. Наиболее распространены кальцит, магнезит, доломит. Происхождение в основном экзогенное и связано с водными растворами. В контакте с водой они немного снижают свою механическую прочность, хотя и слабо, но растворяются в воде, разрушаются в кислотах.

– Сульфаты. Этот класс объединяет до 260 минералов, происхождение которых связано с водными растворами. Характеризуются небольшой твердостью, светлой окраской. Сравнительно хорошо растворяются в воде. Наибольшее распространение имеют гипс и ангидрит. При соприкосновении с водой ангидрит переходит в гипс, увеличиваясь в объёме до 33 %.

Генезис минералов определяет тип и, соответственно, физико-механические и химические свойства образованных ими горных пород.

Эндогенные минералы и слагаемые из них магматические горные породы характеризуются высокими прочностью и твёрдостью, нерастворимостью в воде и водных растворах, стойкостью к действию кислот и щелочей. Общность их

физико-механических характеристик обусловлена наличием практически у всех магматических пород жестких кристаллизационных связей между зернами минералов, возникающими в процессе формирования породы.

По содержанию SiO_2 магматические породы подразделяются на четыре группы [21, 22]:

- кислые (содержание оксида SiO_2 более 65 мас. %): граниты, кварцевый порфир, липарит, образованные такими минералами как кварц, полевые шпаты (чаще ортоклаз), слюды;

- средние (содержание оксида SiO_2 52...65 мас. %): сиениты, диориты, ортоклазовый порфир, трахит, порфирит, андезит, образованные такими минералами как полевые шпаты (чаще ортоклаз), роговая обманка, биотит, плагиоклазы, авгит;

- основные (содержание оксида SiO_2 40...52 мас. %): габбро, диабаз, базальт, образованные такими минералами как плагиоклазы (чаще лабрадор), авгит, иногда оливин;

- ультраосновные (содержание оксида SiO_2 менее 40 мас. %): пироксениты, перидотиты, дуниты, образованные такими минералами как авгит, оливин, рудные минералы.

Экзогенные минералы формируют осадочные породы, слагающие самые верхние слои земной коры и покрывающие своеобразным чехлом породы магматического и метаморфического происхождения. Несмотря на то, что на долю осадочных пород приходится лишь 5 мас. % земной коры, толщина пластов осадочных пород в некоторых местах исчисляется километрами [21], в связи с чем они являются доступным минеральным сырьём.

Осадочные породы в силу специфических условий образования приобретают ряд особенностей, которые существенно отличают их от магматических и метаморфических пород. Это проявляется в минеральном и химическом составе, структурах, слоистости, пористости, зависимости состава и свойств пород от климата, в содержании органических остатков.

По своему генезису осадочные породы делятся на породы морского и континентального происхождения. Среди осадочных пород морского происхождения наиболее типичны известняки, конгломераты, кварциты, песчаники, глинистые сланцы, глины. Континентальные осадочные породы представлены конгломератами, галечниками, песчаниками, песками, глинами, суглинками, солями и другими отложениями [22].

Среди осадочных пород выделяют так называемые хемогенные породы, которые образуются в результате выпадения осадков из водных растворов. Такой процесс происходит в водах морей, континентальных усыхающих бассейнов, соленых источниках и т. д. К хемогенным осадочным породам относятся различные известняки, известковый туф, доломит, ангидрит, гипс и др. Общей особенностью этих пород является растворимость в воде, трещиноватость. Наиболее распространенными породами являются известняки, которые по своему происхождению могут быть также обломочными, органогенными [19].

Органогенные (биохемогенные) осадочные породы образуются в результате накопления и преобразования остатков животного мира и растений, отличаются значительной пористостью, многие растворяются в воде, обладают большой сжимаемостью. К органогенным осадочным породам относятся известняк-ракушечник, диатомит, трепел (скопление кремниевых панцирей диатомовых водорослей), шунгиты – биогенные осадки [22].

Диатомиты, трепелы, опоки – кремнистые осадочные породы морского происхождения, довольно широко распространены в земной коре. Содержание в них аморфного или тонкозернистого SiO_2 достигает 85...90 мас. % [21].

Карбонатные осадочные породы – это известняки и доломиты, значительно реже встречается мел, хотя местами он образует значительные залежи. Помимо чистых разновидностей указанных пород описано большое число «смешанных» типов: различных мергелей, известковых песчаников и т. д. [21].

Известняки, как правило, образуются в морских условиях и в зависимости от примесей (глинистых, битуминозных и др.), структуры и текстуры обладают значительно различающимися свойствами.

Доломиты – это обычно мелко- или среднекристаллические породы карбонатного комплекса. Довольно часто доломиты содержат повышенное количество кальцита, а в отдельных случаях отмечена примесь глинистого материала [21].

При фильтрации через доломиты сульфатных вод образуется вторичный кальцит, выщелачивание которого зачастую приводит к образованию доломитовой муки. Доломитовая мука состоит в основном из доломита (87...99 мас. %) и кальцита (1...13 мас. %), размеры частиц которых в своей основной массе составляют 0,01...0,25 мм. В некоторых разностях содержание частиц размером 0,05...0,01 мм достигает 88 мас. %. Естественная пористость породы очень высокая – до 33...54 % [21].

Одной из интересных карбонатных пород является мергель [21]. Это известково-глинистая порода, у которой глинистые частицы сцементированы карбонатным материалом. Распределение глинистого и карбонатного вещества в мергеле чаще всего равномерное. Мергель и мергелистые породы встречаются в отложениях осадочных горных пород всех временных эпох. Обычно под мергелем понимают такую породу, у которой содержание CaCO_3 колеблется в пределах 25...30 мас. %. При большем содержании CaCO_3 порода получает название мергелистый известняк, а при меньшем – глинистый мергель. Эти типы пород связывают мергель, с одной стороны, с известняками, а с другой – с глинами. Мергели характеризуются различными свойствами, которые должны учитываться в конкретном синтезе. Мергель способен набухать благодаря содержащемуся в нем глинистому веществу. Набухание мергелей и их реакционная способность зависят главным образом от соотношения в породе карбонатной и глинистой составляющих.

Физико-механические свойства мергелей в зависимости от содержания карбонатов и степени их дисперсности варьируются в широких пределах. На природных склонах и откосах искусственных выемок мергели быстро выветриваются, разрушаются, формируя весьма подвижные плитчатые осыпи [21].

Немаловажной особенностью мергелей, обусловленной уникальностью их состава (карбонаты + глина), является (практически без дополнительного обо-

гащения) возможность использования их в качестве природной смеси кальций- и кремнийсодержащего сырья для синтеза силикатов кальция.

Мел является органо-хемогенной породой, сформировавшейся в особых условиях, когда одновременно с наличием известковых остатков организмов из воды выделяется неорганический кальцит [21]. Однородность мела весьма высока, а содержание кальцита всегда больше 90 мас. % (обычно 92...97 мас. %). Мел имеет значительную пористость и трещиноватость.

Гипс является типичным представителем сульфатных пород и часто встречается вместе с ангидритом. Ангидрит в соприкосновении с водой легко гидратируется и переходит в гипс. Этот переход сопровождается значительным увеличением объема, с которым, в свою очередь, часто связаны деформации гипсовых толщ. Растворимость гипса колеблется в пределах 2...7 г/л, что делает возможным его использование в качестве кальцийсодержащего сырья при гидротермальном синтезе силикатов кальция. Гипсы и ангидриты характеризуются мелкокристаллической структурой и являются ценными полезными ископаемыми [21].

Метаморфические горные породы образуются под воздействием эндогенных процессов в земной коре из магматических и осадочных горных пород [21]. Примерно с глубины 0,8 км и далее на многие километры располагается зона метаморфизма. При метаморфозе интенсивно изменяются первичный состав, строение и сложение пород. Физико-механические и химические свойства метаморфических горных пород во многом очень близки к магматическим, то есть они имеют высокие прочность и плотность, в большинстве случаев исключительно высокую химическую стойкость. Это обусловлено наличием жестких, преимущественно кристаллизационных связей между слагающими их минеральными зёрнами. Характерной особенностью большинства метаморфических пород является анизотропность свойств, обусловленная их слоистостью, сланцеватостью [22].

К метаморфическим породам, которые имеют наибольшее распространение, относятся гнейсы, кварциты, кристаллические сланцы. Несколько реже

встречаются мраморы и мраморизованные известняки. Мрамор – перекристаллизованный известняк. Отличительной чертой мраморов среди метаморфических пород является их, хотя и слабая, но растворимость в воде, которая содержит растворённый CO_2 .

Таким образом, природное сырьё для синтеза силикатов кальция в зависимости от происхождения можно разделить на первичное и вторичное.

Первичное минеральное сырьё (в случае эндогенных процессов) – это магматические и метаморфические горные породы, обладающие крупнокристаллической структурой, высокими твёрдостью и плотностью, исключительно высокой химической стойкостью, и, как следствие, весьма устойчивые к гидротермальной обработке. Это обуславливает в данном случае применение высокотемпературных методов синтеза.

Вторичное минеральное сырьё (в случае экзогенных процессов) – это осадочные горные породы, обладающие мелкокристаллической структурой или находящиеся в аморфном состоянии. При его использовании возможно применение менее энергоёмких процессов переработки, например, гидротермального синтеза.

Техногенное сырьё

Происхождение техногенного сырья в некоторых случаях подобно природным процессам (генезису), в которых формируются минералы и горные породы. Так, например, доменные шлаки формируются, как излившиеся (эффузивные) магматические породы, искусственные технические камни – шамот, фарфор, диас и цементный клинкер образуются примерно в таких же условиях, как метаморфические породы, а известковые отходы сахарного производства и производства фосфорной кислоты (фосфогипс) образуются, как породы осадочного происхождения.

В качестве кальцийсодержащего техногенного сырья для синтеза силикатов кальция возможно использование фосфогипса (отхода производства фосфорной кислоты), фторогипса (побочного продукта флотационного обогащения флюоритового сырья), борогипса (отхода переработки датолитового концен-

трата при производстве борной кислоты), отходов содового производства, известковых отходов сахарного производства, известковых отходов производства синтетического каучука и др.

В качестве кремнийсодержащего вторичного сырья возможно применение кварцевого стекла, боя стекла, золы рисовой шелухи, отходов производства белой сажи, фтористого алюминия, зол и шлаков углей, ванадиевых шламов, никелевых шлаков и др.

Целый ряд отходов металлургической и энергетической отраслей промышленности – доменные шлаки, отходы асбестоцементного производства, золы и шлаки сланцев и углей и др., в своём составе одновременно содержат и соединения кальция, и соединения кремния.

Минеральный состав техногенных образований весьма своеобразен. С одной стороны, они содержат природные минералы (кварц, корунд, полевые шпаты, оливин), а с другой – группу искусственных минералов, которые в горных породах не встречаются (алит, белит, целит, муллит и др.) [3, 23, 24].

Что касается химического состава промышленных отходов, пригодных для использования в качестве техногенного кальций- и кремнийсодержащего сырья, то его отличительной чертой является совершенно другие сочетания и количественные соотношения химических элементов, которые в горных породах не наблюдаются. Например, шамот состоит из SiO_2 и Al_2O_3 , тогда как другие оксиды присутствуют в минимальном количестве. Доменные шлаки представляют собой сложный материал, состоящий из CaO (29...30 мас. %), MgO (0...18 мас. %), Al_2O_3 (5...23 мас. %), SiO_2 (30...40 мас. %) [23].

Следует отметить, что именно силикаты кальция составляют основу всех медленноохлаждённых (отвальных) доменных, мартеновских, феррохромовых, феррованадиевых и, в меньшей мере, ваграночных шлаков. Они преобладают также в составе отвальных шлаков электротермического производства фосфора, в шлаках и золах от сжигания некоторых видов топлива (горючих сланцев, бурых углей и торфа). Шлакам больше всего свойственна пористая и рыхлая структура; в отдельных случаях она бывает стекловидная. Минеральный и хи-

мический состав силикатно-кальциевых промышленных отходов представлен в *табл. 1 приложения* [23-26].

Физико-механические свойства и химическая активность техногенного сырья, определяющие технологию его переработки, зависят от целого ряда факторов. На структурно-текстурные особенности промышленных отходов влияет не только их состав, но также продолжительность и условия их хранения. Переработка длительно хранящихся концентратов или отходов – хвостов обогатительного производства, ввиду происходящих со временем процессов (кристаллизация, гидролиз, полимеризация и т.д.) обычно усложняется по сравнению с концентратами, только что полученными на соответствующей стадии процесса. С другой стороны, состав промышленных отходов действующего производства может существенно изменяться со временем в связи с изменением состава исходного сырья или совершенствованием применяемой технологии [16].

Данные *табл. 1 приложения* показывают, что волластонит является одним из составляющих многих видов промышленных отходов.

Химический состав (мас. %) силикатнокальциевых побочных продуктов промышленности, необходимый для оценки их пригодности в синтезе силикатов кальция и выбора технологии, представлен в *табл. 2 приложения* по данным [24, 25].

Очевидно, что отходы промышленности, содержащие достаточные количества SiO_2 и CaO , могут эффективно использоваться в качестве сырья для синтеза волластонита и гидросиликатов кальция. Необходимое для получения волластонита соотношение кальций- и кремнезёмсоставляющей в шихте может быть достигнуто подшихтовкой – добавлением расчётного количества другого отхода или продукта химической промышленности, содержащих в своём составе недостающий компонент.

Анализ данных *табл. 1 и 2 приложения* позволяет заключить, что в ряде случаев химический состав силикатнокальциевых побочных продуктов промышленности близок к составу волластонита. Особое значение в этом смысле имеют гранулированные шлаки электротермофосфорного производства [27], вы-

ход которых составляет 7,5 т на 1 т фосфора. Суммарное содержание оксидов SiO_2 и CaO достигает 90 мас. %, а по минералогическому составу они представляют собой стекла псевдоволластонитового состава [24]. Наряду с $\alpha\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2$, в фосфорных шлаках в небольших количествах присутствует низкотемпературная модификация метасиликата кальция – волластонит ($\beta\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2$).

Волластонит присутствует и в составе некоторых битуминозных сланцев, содержащих 54,11 мас. % SiO_2 и 38,11 мас. % CaO и используемых в качестве активных минеральных добавок к цементам [25].

При получении синтетических гидросиликатов и силикатов кальция широко используются различные добавки, интенсифицирующие процесс, снижающие температуру синтеза, повышающие выход целевого продукта и т.д. При этом добавки могут содержаться как в исходном кальций- и кремнийсодержащем сырье, так и вноситься в качестве отдельных компонентов [3].

Среди таких добавок следует выделить фтор- и литийсодержащие добавки, которые используют в качестве иницирующих агентов, интенсификаторов процесса синтеза для снижения температуры синтеза и повышения выхода целевого продукта [28-31]. Фтористые соединения находятся в таких промышленных отходах, как фосфогипс и отходы производства фтористого алюминия, а также в таких природных минералах, как сподумен. В качестве литийсодержащих добавок используют плавиковый шпат [29], карбонат лития [58] и др. Нередко используют добавки, одновременно содержащие и фтор, и литий (фторид лития, лепидолитиевые отходы и др.) [31].

Для интенсификации процесса синтеза и увеличения выхода волластонита используют кальцинированную соду [32, 33] или смесь кальцинированной соды и жидкого стекла [34, 35].

В качестве катализатора и плавня при высокотемпературных процессах получения волластонита, а также с целью исключения образования белита используют сульфат меди или медьсодержащие отходы гальванического производства [36].

Повышение чистоты получаемого продукта за счёт обеспечения более полного взаимодействия исходных компонентов достигают с помощью инициаторов направленного синтеза, в качестве которых используют оксиды магния, цинка, бериллия, стронция, никеля (II), кобальта (II), железа (III), хрома (III) [37-39].

Кроме того, введение в шихту небольших количеств волластонита или боя изделий из силиката кальция также способствует более полному взаимодействию исходных компонентов [35]. Частицы волластонита выступают в качестве готовых центров кристаллизации, интенсифицируя процесс синтеза целевого продукта [3].

Таким образом, разнообразие и доступность природного и техногенного кальций- и кремнийсодержащего сырья открывают широкие перспективы для разработки процессов получения силикатов кальция и материалов на их основе. Возможна также совместная переработка природного и техногенного сырья, например, утилизация фосфогипса путём его переработки в волластонит с использованием природного минерала диатомита.

1.1.2. Высокотемпературные методы синтеза силикатов кальция

Высокотемпературный синтез силикатов кальция осуществляется в области температур 1000...1300 °С.

В основе достаточно большого числа различных способов высокотемпературного синтеза волластонита лежат твёрдофазный синтез и метод кристаллизации из расплава.

Определение температурно-концентрационных интервалов образования волластонита и других силикатных минералов проведено с использованием диаграммы состояния системы CaO-SiO_2 в интервале температур от 0 до 2600 °С [7, 40].

Диаграмма состояния системы CaO–SiO₂

В связи со сложностью кристаллических структур силикатов, различными вариантами их химического состава, нерастворимостью и химической пассивностью, способностью к переходу в нестабильные состояния и высокой температурой плавления систематическое изучение этих соединений началось относительно поздно. В конце XIX века для изучения силикатов использовались химические методы исследования (аналитические и синтетические). Значительные результаты были достигнуты с помощью физико-химического метода анализа, созданного Н.С. Курнаковым в 20-е годы XX столетия. Изученные диаграммы состояния позволили определить температурно-концентрационные интервалы существования кристаллических и жидких силикатов, судить об их превращениях (плавлении, кристаллизации, разложении).

Диаграмма состояния системы CaO–SiO₂ (рис. 1) в настоящее время хорошо изучена, поскольку силикаты кальция являются главной составной частью большинства цементов, доменных шлаков, а также входят в состав огнеупоров и технических известково-натриевых стекол. Сводная диаграмма состояния системы CaO–SiO₂ составлена по данным различных источников авторами [40].

Ввиду сложности диаграммы и разнообразия описываемых ею явлений целесообразно рассмотреть её отдельные части, каждая из которых соответствует частной двухкомпонентной системе, а именно: системе CaO–2CaO·SiO₂; системе 2CaO·SiO₂–CaO·SiO₂; системе CaO·SiO₂–SiO₂ [7, 40, 41].

В системе CaO–2CaO·SiO₂ присутствуют три химических соединения: CaO, 2CaO·SiO₂ и 3CaO·SiO₂. Трёхкальциевый силикат 3CaO·SiO₂ не проявляется на кривой плавления, где образуется эвтектика между оксидом кальция CaO и двухкальциевым силикатом 2CaO·SiO₂ при температуре 2065 °С, так как при температуре 1900 °С наступает термическое разложение 3CaO·SiO₂ [7]:



Трёхкальциевый силикат имеет не только верхнюю, но и нижнюю границу устойчивости, соответствующую температуре примерно 1300 °С, где он также начинает разлагаться. При температурах ниже 1300 °С скорость распада

трехкальциевого силиката ничтожна, и он может существовать в таком неустойчивом переохлажденном состоянии в течение длительного времени. Подобное неустойчивое состояние с термодинамической точки зрения должно характеризоваться повышенным запасом внутренней энергии, что и обуславливает в значительной степени высокую реакционную способность трехкальциевого силиката. Распад $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ в области температур $1100\text{...}1300\text{ }^\circ\text{C}$ можно значительно ускорить добавками некоторых веществ, таких как обезвоженный гипс, фтористый кальций и др.

Второй участок диаграммы состояния системы $\text{CaO}\text{--}\text{SiO}_2$ – это область, расположенная между соединениями $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. Промежуточным соединением здесь является трехкальциевый бисиликат $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$, известный в форме природного минерала ранкинита и в соединениях, часто встречающихся в доменных шлаках.

При соотношении $\text{CaO}:\text{SiO}_2 < 1$ наиболее устойчивым продуктом является метасиликат кальция (волластонит), процесс образования которого протекает по следующей схеме [7, 40, 41]:



И, наконец, третья частная система $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\text{--}\text{SiO}_2$ – это область, для которой наиболее характерны два явления: сложный полиморфизм диоксида кремния и ликвация расплавов с высоким содержанием SiO_2 [7].

Система $\text{CaO}\text{--}\text{SiO}_2$ обладает тремя эвтектиками и 14 инвариантными точками [42] (в [41] добавлены еще 4 точки). С волластонитом связаны 4 точки: α -тридимит + α - $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ + жидкость – эвтектика при $1436\text{ }^\circ\text{C}$ и 63 % SiO_2 ; α - $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ + жидкость – конгруэнтное плавление (образование жидкости того же химического состава) при $1540\text{ }^\circ\text{C}$ и 51,8 % SiO_2 ; α - $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ + $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ + жидкость – эвтектика при $1455\text{ }^\circ\text{C}$ и 45,4 % SiO_2 ; α - $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ + β - $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ – полиморфное превращение при $1150\text{ }^\circ\text{C}$ и 51,8 % SiO_2 .

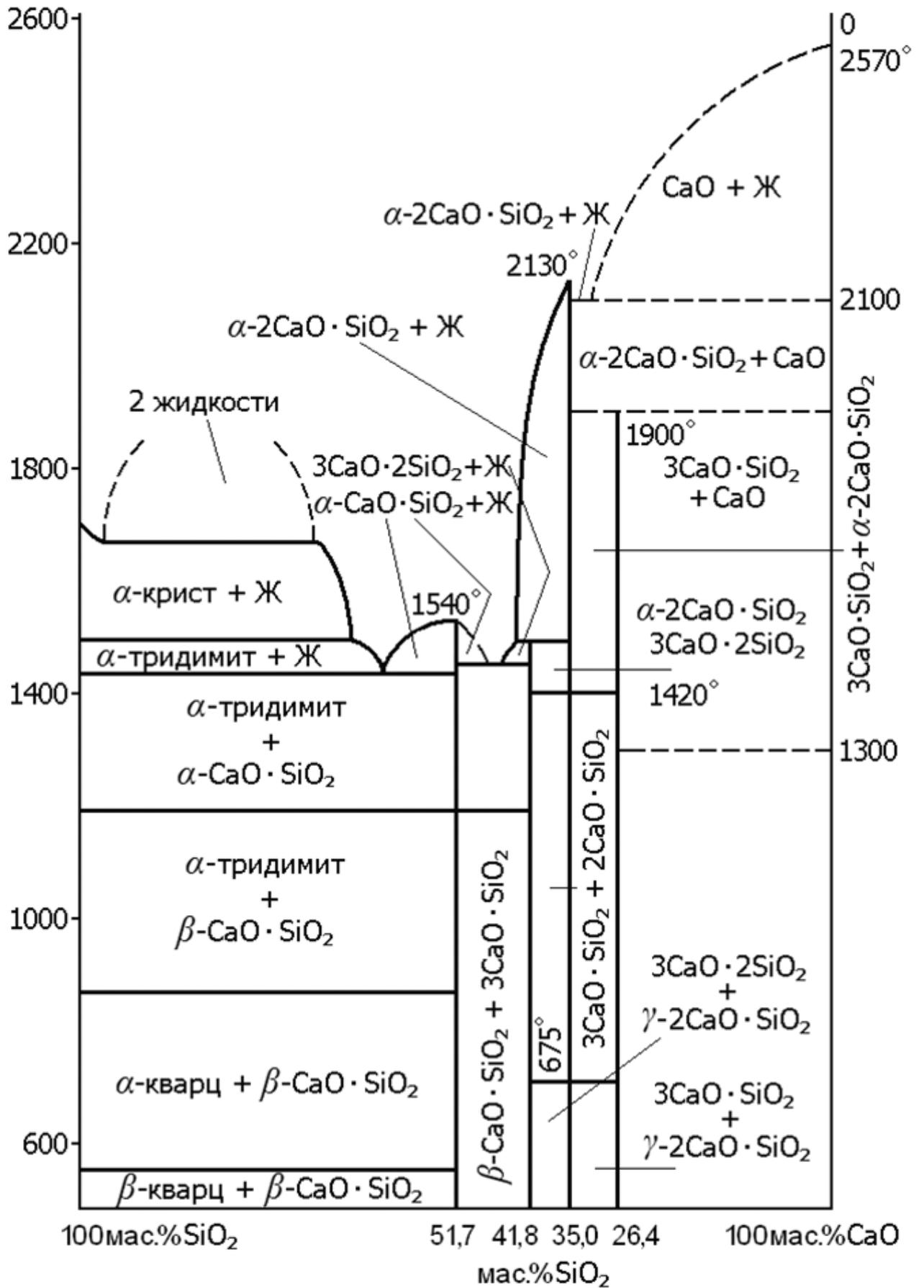


Рис. 1. Диаграмма состояния системы CaO-SiO₂ [7, 40]

Твёрдофазный синтез

Синтетический волластонит, поступающий на рынок в настоящее время, получают большей частью твердофазным способом. При спекании кальций и кремний содержащих компонентов в области температур 1000...1400 °С получают целевой продукт в виде гранул, далее осуществляют классификацию до требуемых размеров частиц. В результате синтетический волластонит, поставляемый на рынок, имеет 65 мас. % частиц размером класса 44...74 мкм [8, 14, 15].

Процесс твёрдофазного синтеза волластонита происходит при обжиге смеси, состоящей из кремний- и кальцийсодержащего сырья с различными добавками или без них, при температурах ниже температуры плавления основных компонентов и образующихся силикатов.

Основным условием протекания твёрдофазовых реакций является наличие массообмена между реагирующими твёрдыми веществами за счёт процесса диффузии.

Важными факторами, влияющими на скорость процесса твердофазного синтеза являются: гранулометрический состав смеси (в том числе дисперсность, однородность), химический состав и температура.

Сокращение размеров частиц смеси увеличивает удельную поверхность и поверхностную энергию зёрен и уменьшает средний путь внутренней диффузии, что приводит к возрастанию скорости процесса, увеличению выхода продукта, улучшению его качества, а также может снизить температуру и удельный расход энергии при обжиге. Однако, уменьшение размеров частиц сопровождается возрастанием затрат на измельчение и увеличением потерь за счёт пылеобразования. Оптимальная степень измельчения определяется с учётом и выхода продукта, и общих затрат на синтез [43].

Зависимость скорости реакции от температуры определяется характером лимитирующей стадии реакции. При диффузионном процессе скорость реакции сравнительно медленно меняется при изменении температуры, а в случае хими-

ческого взаимодействия температурная зависимость скорости реакции весьма существенна [43-45]. Характер связи между скоростью реакции и температурой зависит от химического и гранулометрического составов смеси, однородности зёрен по размеру и от удельной площади контакта между зёрнами [43].

Влияние давления на процесс твёрдофазного синтеза может проявляться в изменении кинетики реакции из-за изменения формы зёрен и их пространственного расположения при предварительном прессовании смеси перед обжигом, а также в сдвиге равновесия реакции при ее проведении под давлением [43, 45].

Содержащиеся в исходной смеси примеси могут как замедлять, так и ускорять процессы, происходящие при твердофазном синтезе, влиять на состав и свойства получаемых материалов.

Термодинамический анализ возможных твердофазных реакций в системе CaO–SiO₂ проведён в [46]. При этом отмечается, что для этой системы имеются наиболее надежные данные и по термодинамике и кинетике реакций.

В системе CaO–SiO₂ существуют следующие соединения: метасиликат кальция CaO·SiO₂, трехкальциевый бисиликат 3CaO·2SiO₂, ортосиликат кальция 2CaO·SiO₂, трехкальциевый силикат 3CaO·SiO₂. Для них рассмотрены основные реакции образования этих соединений из оксидов: $m\text{CaO} + n\text{SiO}_2 = m\text{CaO} \cdot n\text{SiO}_2$. Также приняты во внимание полиморфные превращения. Анализ проводился при соотношениях CaO:SiO₂ = 1; 3/2; 2; 3, для которых определялись наиболее термодинамически устойчивые продукты реакции, а также делались выводы о последовательности реакций (рис. 2).

Изменение изобарно-изотермического потенциала реакций однозначно указывает, что для отношения CaO·SiO₂ = 1 наиболее устойчивым соединением будет волластонит (CaO·SiO₂) (рис. 2, а), а для других соотношений – ортосиликат кальция (2CaO·SiO₂) (рис. 2, б, в, г): наиболее вероятен процесс, который сопровождается наибольшей убылью ΔG° .

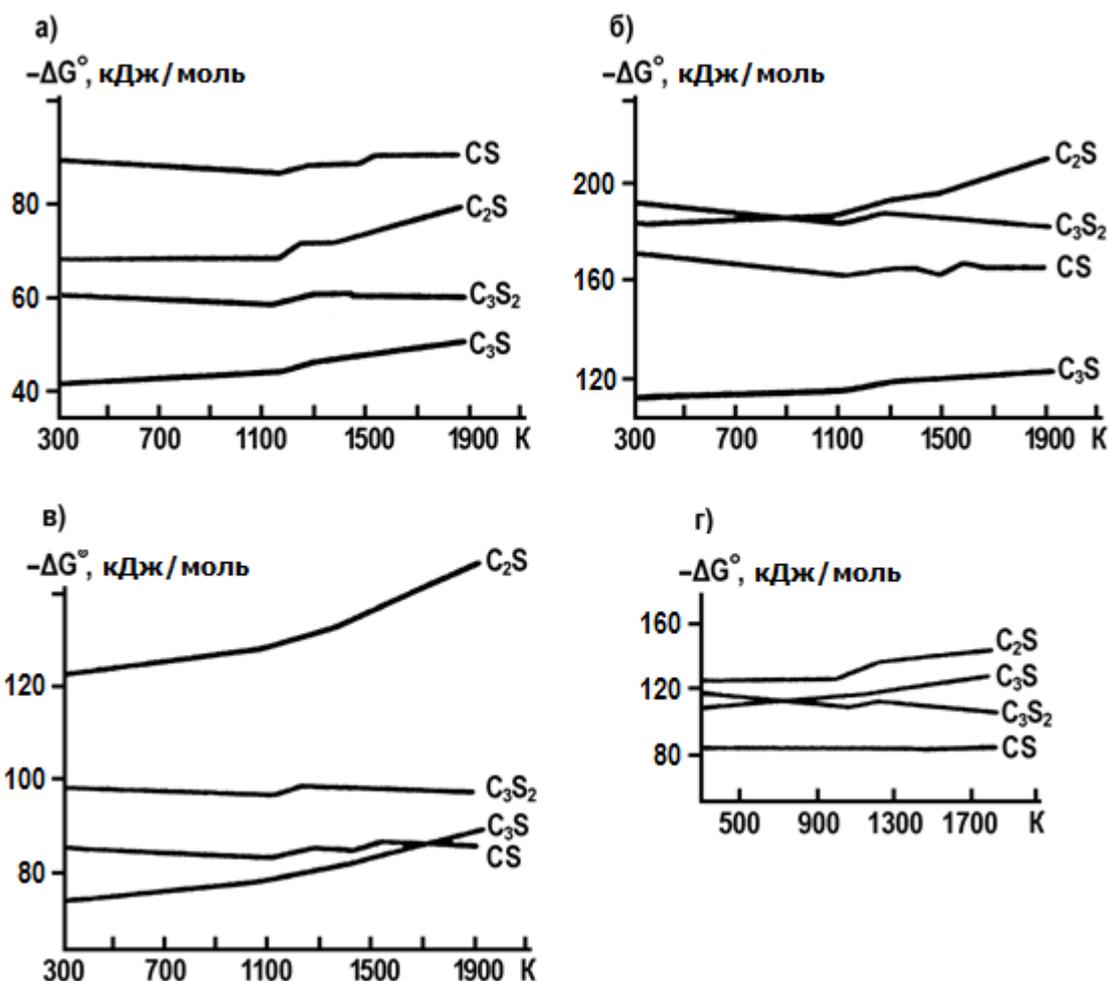


Рис. 2. Зависимость энергии Гиббса ΔG^0 реакций в системе CaO-SiO₂ от температуры в интервале температур 1000-1800 К для соотношений: а) CaO:SiO₂=1:1; б) CaO:SiO₂=3:2; в) CaO:SiO₂= 2:1; г) CaO:SiO₂=3:1 [46]

Установлено, что первичным образованием в системе CaO-SiO₂ независимо от соотношения CaO:SiO₂ является 2CaO·SiO₂. Исходя из этого, авторы [46] делают вывод, что образование 3CaO·2SiO₂ и 3CaO·SiO₂ в твёрдофазных реакциях маловероятно при любых соотношениях. Образование волластонита возможно лишь при соотношении CaO:SiO₂ = 1 по реакции $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 + \text{SiO}_2 = 2(\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2)$. В остальных случаях 2CaO·SiO₂ является наиболее устойчивым образованием.

В работе [41] показано, что взаимодействие дисперсного кварца с оксидом кальция начинается при 500...600 °С, а с карбонатом кальция – при 700...800 °С. В случае использования оксида кальция с дисперсным кварцем для смеси с молярным отношением CaO:SiO₂= 1 при температуре 1000 °С синтез волластонита заканчивается за 87 ч, а в случае использования карбоната кальция с дис-

персным кварцем при тех же условиях – за 400 ч. Значительно более продолжительное время синтеза во втором случае объясняется тем, что при 1000...1200 °С сначала образуется $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$.

В случае избытка CaO и высокой температуры быстрая диффузия CaO мешает образованию $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ и $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. При недостатке CaO и меньшей температуре на поверхности частиц соединения $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ образуются слои $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ и $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. Если молярное соотношение CaO и SiO_2 равно 1 и температура в системе ниже 1300 °С, то соединение состава $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ быстро исчезает и образуется $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. Когда свободная известь (CaO) израсходуется, то начинается ее диффузия из $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и количество волластонита возрастает до тех пор, пока он не станет единственной фазой. Обжиг смеси с $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 1$, предварительно измельченной в течение 2,5 ч, при температуре 1200 °С через 7 ч позволил получить продукт с содержанием волластонита 95 мас. % (5 мас. % $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$), а соединение $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ практически исчезло через 5 ч [3, 41]. Аналогичная реакция, но для смеси без предварительного измельчения, через 16 ч обжига при 1200 °С количество волластонита было 80 % [3]. Приведенные примеры иллюстрируют влияние дисперсности смеси на твердофазный синтез.

В [41] также отмечается, что реакция синтеза силикатов ускоряется в парах воды, а также в магнитном поле. Скорость реакции с CaO растёт при переходе от кристаллического к аморфному кремнезёму и при его полиморфных превращениях.

Для получения волластонита установлена возможность использования доломита и двухкальциевого силикатного шлака, являющегося отходом получения металлического магния. Способ включает приготовление шихты, содержащей шлак, источник кремнезёма, флюс и её обжиг. К шихте в качестве связующего может добавляться вода с последующим прессованием и получением изделия необходимой формы [47].

В США, несмотря на наличие крупнейшего месторождения природного волластонита (Фокс-Нол, вблизи Гилсборо, штат Нью-Йорк), производят и синтетический волластонит. Технология изготовления многочисленных сортов

синтетического волластонита в этой стране включает обработку исходной смеси сырья в условиях высоких температур и давления [48, 49].

Исследованы возможности получения волластонита методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [50-60].

Исследовали преимущественно два варианта синтеза волластонита в процессе технологического горения [26, 56-60].

По первому варианту готовили гранулы исходной шихты одного из следующих составов: фосфорного шлака – отходов производства фосфорных удобрений; золы углей Экибастуза; смесь фосфогипса и кремнегеля; смесь фосфогипса и диатомита; смесь оксида кальция и оксида кремния. Их объединяли с термической смесью, представляющей собой стехиометрическую смесь металлического горючего (алюминий, магний, цирконий) и окислителя (Fe_3O_4 , Fe_2O_3) и далее осуществляли синтез волластонита.

По вышеприведенной технологии из фосфорного шлака получали 82,0...86,4 мас. %-ый концентрат синтетического волластонита. Для инициирования процесса горения использовали подпрессовку из смеси порошков Fe_2O_3 и Al [54, 55]. Оптимальная скорость горения варьировалась в пределах 2,0...4,5 мм/с, при этом максимальная температура горения не превышала 1630...1740 °С. В качестве катализаторов процесса горения использовали сульфаты бария и натрия, фториды натрия и калия. Для интенсификации процесса кристаллизации синтезируемого волластонита в исходную шихту добавляли для создания центров кристаллизации игольчатый β -волластонит (низкотемпературная модификация). Целевой продукт получали в виде гранул (диаметр гранул 5...10 мм) или в порошкообразном виде (диаметр частиц 60...150 мкм).

При использовании для синтеза волластонита в режиме технологического горения зол углей Экибастуза оптимальная скорость стационарной волны горения была несколько выше: 6,4...9,4 мм/с, как и температура горения: 1800...2000 °С. Синтезируемый волластонит соответствовал структуре α -волластонита (псевдо-волластонита). Его содержание в конечном продукте достигало 87,2...88,1 мас. %. В результате получали кристаллы синтетического α -волластонита с соотношением длины кристалла (L) к его диаметру (D) равным 4,6...15,8.

Максимальный выход (89,2...90,1 мас. %) синтетического волластонита в режиме технологического горения по первому варианту был реализован при использовании гранул из $\text{CaO}+\text{SiO}_2$. При этом, наиболее легко реализовывался синтез с применением аморфного SiO_2 (например, природного диатомита с содержанием аморфного диоксида кремния на уровне 82,0...86,0 мас. %). В этом случае получали кристаллы синтетического α -волластонита с соотношением длины кристалла (L) к его диаметру (D), далее L/D, равным 4,7...13,2.

По второму варианту готовили исходную шихту из горючего восстановителя (Mg, Al, Ti, C) и ксонотлита, полученного в процессе гидротермального синтеза из фосфогипса и кремнегеля.

Стадии технологического процесса, реализуемые по первому и второму вариантам, являются аналогичными. Отличие заключается лишь в компоновке исходной шихты. В случае второго варианта алюминий, магний, цирконий, титан вводили в исходную шихту в гораздо меньшем количестве, чем в первом варианте. Введение в исходную систему порошкообразных металлов в количестве не более 4,0...6,0 мас. % и углерода в количестве не более 5,0 мас. % позволяет достичь температурных условий для превращения ксонотлита в α -волластонит при предварительном нагреве исходного образца до температуры 700...900 °C. При этом в процессе синтеза получают прочные, легковесные пористые материалы с рекордно низким значением коэффициента теплопроводности. На основании вышеизложенного можно заключить, что самораспространяющийся высокотемпературный синтез является перспективным процессом получения волластонит-содержащих материалов, в том числе из техногенного сырья.

Описание разработок по высокотемпературному твердофазному синтезу волластонита дано в *табл. 3 приложения*.

Нами разработан высокотемпературный процесс твердофазного синтеза волластонита из природного сырья – диатомита и мела [70]. Использовано сырьё Инзенского месторождения диатомита и мела производственно-инвестиционной компании «Диатомит – Инвест» (г. Инза Ульяновской области). Целью исследований было изучение возможности переработки добываемого в настоящее время минерального сырья для получения продукта более вы-

сокой стоимости – волластонита, который может быть использован, в частности, в качестве кизельгура для фильтрации водных и органических жидкостей.

Мел – мягкий порообразующий минерал молочно-белого цвета с сероватым или желтоватым оттенком влажностью 20...25 мас. %, имеет насыпную плотность – 2350 кг/м³, плотность – 2850 кг/м³. Химический состав, % (мас.): основные компоненты CaO – 53,23...55,0; CO₂ – 41,82...43,50; микропримеси: Fe₂O₃ – 0,10...0,15; SiO₂ – 0,10...0,35; MnO – 0,03...0,05; MgO – 0,05...0,10.

Диатомит – дисперсный кремнезём светло-серого или желтовато-бурого цвета влажностью 48...55 мас. %, имеет насыпной вес – 900 кг/м³; плотность – 2150 кг/м³. Химический состав, % (мас.): основной компонент SiO₂ – 82...88; микропримеси: Al₂O₃ – 2,50...6,41; FeO – 0,09...0,30; Fe₂O₃ – 1,38...2,94; K₂O – 0,98...1,55; MgO – 0,47...0,80; TiO₂ – 0,32...0,50; CaO – 0,30...0,36; P₂O₅ – 0,10...0,20.

Исходное сырьё – диатомит и мел имеют в своём составе значительное содержание примесей, в том числе оксидов железа, марганца, титана, которые существенно влияют на цвет продуктов. Поэтому была разработана операция очистки, которая проводилась перед высокотемпературным процессом.

Предварительно были проведены лабораторные испытания различных вариантов очистки диатомитовых концентратов от примесей, особенно оксидов железа, титана, марганца и др. [71, 72]. Была изучена возможность использования для очистки диатомита Инзенского месторождения кислых реагентов в интервале температур 20...100 °С. Показано, что использование щавелевой кислоты при высокой температуре лучше всего очищает диатомит от примесей железа. Оптимальная продолжительность процесса – 30 мин.

В случае использования водного раствора глицерина повышение температуры, а также увеличение продолжительности процесса и повышение концентрации этого реагента не дают ожидаемых результатов. Наиболее эффективным из исследованных в данном случае комбинаций реагентов оказался раствор, содержащий 15 мас. % глицерина, 5 мас. % тиомочевины, 10 мас. % щавелевой кислоты. Извлечение железа составило 81,42 %, марганца 51,83 %, титана 38,72 %. Высокое остаточное содержание примесных окрашенных оксидов (Fe₂O₃, FeO, MnO, TiO₂) в диатомите после проведённой очистки, очевидно,

связано с их внедрением в кристаллическую структуру диатомита и вследствие этого трудностями их удаления.

Экспериментальные исследования позволили осуществить выбор наиболее эффективного способа очистки. [18]. Разработан способ [70] получения шихты для синтеза волластонита, сочетающий обработку диспергированного исходного сырья (диатомита и мела) щёлочно-силикатным водным раствором и высокотемпературный синтез волластонита, который позволил очистить исходное сырьё от окрашенных примесей, интенсифицировать процесс синтеза за счёт применения в качестве затравки синтетического волластонита, получить целевой продукт с высоким показателем белизны (более 90 % по оксиду цинка) с содержанием волластонита 95...97 мас. % [70, 72].

На опытно-производственном участке «Волластонит» научно-учебного производственного центра «Композиционные материалы» ФГБОУ ВПО «Егорьевский технологический институт (филиал) МГТУ «Станкин»» [18] наработана опытная партия волластонита (200 кг), который по своим физико-химическим характеристикам является конкурентоспособным минеральным наполнителем и сорбентом. Установленные нормы технологического режима обеспечивают получение целевого продукта со стабильным минеральным составом и содержанием волластонита (CaSiO_3) 85...95 мас. %.

Разработаны технические условия на «Синтетический волластонит из природного сырья (диатомита и мела)». На опытную партию синтетического волластонита получено санитарно-эпидемиологическое заключение (гигиенический сертификат).

В соответствии с предложенной [18] схемой цепи аппаратов на производственных площадях производственно-инвестиционной компании «ДИАТОМИТ–ИНВЕСТ» (г. Инза Ульяновской области) создана и смонтирована пилотная установка для производства синтетического волластонита из диатомита и мела Инзенского месторождения мощностью 1000 тонн в год.

Установленные нормы технологического режима: загрузка печи – 500 кг высушенной шихты; температура обжига – 1130...1150 °С; время обжига – 90 мин, обеспечили получение целевого продукта со стабильными минеральным составом и содержанием волластонита [18].

Метод кристаллизации из расплава

Метод кристаллизации из расплава в системе CaO-SiO₂ был первым, применявшимся еще в XIX веке для получения волластонита [3, 74].

Первые работы, направленные на раскрытие закономерностей протекания процессов кристаллизации волластонита из силикатных расплавов связаны с исследованиями кристаллизационных и физико-химических свойств стекол на основе металлургических шлаков [24].

Метод состоит из двух основных стадий – высокотемпературного синтеза силиката кальция и его плавления, а затем кристаллизации силиката из расплава. Шихта из диспергированных компонентов (CaO и SiO₂ в соотношении 1:1) с иницирующими добавками нагревается до температуры синтеза силиката кальция и далее до 1400 °С, при которой образуется расплав. Благодаря использованию добавок температура образования расплава ниже, чем температура плавления чистого волластонита (1540 °С). Кристаллизация проводится при 1000...1070 °С в течение 20...60 мин [75, 76]. Возможно также резкое охлаждение расплава, например, в воде и последующая термическая обработка продукта при 720...1010 °С в течение 80...180 мин [39, 77]. В качестве иницирующих добавок используются ванадиевый кварцит, содержащий CaF₂, BaSO₄, V₂O₅ [77], кальцинированная сода [33, 75, 76], сера, углерод, фосфат кальция и сульфат цинка [39].

При кристаллизации волластонита из силикатного расплава образуется высокотемпературная модификация – псевдоволластонит, который при использовании минерализаторов и обработке при пониженной температуре может быть переведен в низкотемпературную форму – β-волластонит [7, 9]. Процесс получения волластонита путем кристаллизации из расплава характеризуется высокой температурой и сложным оборудованием, поэтому его практическое применение ограничено.

Способ получения волластонита на основе электротермического фосфорного шлака [77] включает введение в расплавленный шлак добавок (сульфаты натрия и бария, оксид ванадия и фторид кальция) до соотношения в расплаве Na₂O : SiO₂ ≤ 0,06; (V₂O+BaO) : SiO₂ ≤ 0,04; CaF₂ : SiO₂ < 1 при восстановительной внешней среде. В качестве катализатора процесса использован ванади-

евый кварцит. Расплав резко охлаждают и подвергают термической обработке в две стадии: при температуре 720...740 °С в течение 0,5 ч и при температуре 950...1010 °С в течение 2,5 ч. Предложенный способ позволяет получить волокнистый волластонит, повысить выход готового продукта и снизить температуру термообработки.

Авторами [78] предложен способ получения волластонита из золошлаковых отходов от сжигания бурых углей, включающий подшихтовку пробы известняком и песком, глубокое восстановительное плавление с разделением металлической (ферросилиций) и силикатной частей расплава, охлаждение обезжелезненного силикатного расплава в режиме термоудара. Полученный рентгеноаморфный пористый продукт – пеносиликат, измельчали, далее из него формовали образцы цилиндрической формы, которые нагревали со скоростью 20 °/мин и в результате самораспространяющейся кристаллизации получали кристаллическую фазу волластонита.

Другие способы получения волластонита методом кристаллизации из расплава представлены в *табл. 4 приложения*.

Таким образом, для синтеза силикатов кальция из крупнокристаллического сырья (доменные, электротермофосфорные, мартеновские и ваграночные шлаки, природные минералы магматического происхождения и т.д.) необходимо применение высокотемпературных процессов.

1.1.3. Гидротермальный синтез гидросиликатов кальция

К рациональным и экологичным способам получения синтетических силикатов кальция следует отнести способы, основанные на взаимодействии исходных компонентов в водной среде при повышенных температуре и давлении. В основе гидротермального метода синтеза лежит способность воды при высокой температуре изменять свойства реагентов (растворимость, скорости диффузии, реакционная способность) [80]. В «мягких» условиях можно синтезировать соединения, которые обычно образуются при высоких температурах [79].

Гидротермальный метод имеет ряд преимуществ перед высокотемпературными методами и перспективен для промышленного использования. В частности, он предоставляет широкие возможности для получения однородных по со-

ставу, форме и размерам частиц. Возможность варьировать многие параметры (температуру, давление паров, продолжительность синтеза, химический состав гидротермальных растворов) позволяет гибко управлять процессом [79, 80].

В отличие от высокотемпературных методов, методы синтеза в водной среде позволяют получать гидросиликаты кальция (тоберморит, ксонотлит), которые обладают высокими технологическими характеристиками и находят широкое практическое применение. В то же время процесс образования гидросиликатов кальция определённого стехиометрического состава является основной стадией синтеза безводного силиката кальция – волластонита.

Фазовая диаграмма системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$

Система $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ превосходит другие тройные системы по числу индивидуальных соединений. К настоящему времени имеются сведения о существовании более 30 индивидуальных гидросиликатов кальция, в том числе 11 природных минералов; при этом практически все из них могут быть получены синтетическим путём [3, 41, 46]. Гидросиликаты кальция отличаются друг от друга содержанием кристаллизационной воды, стехиометрическим соотношением образующих их оксидов, структурой и, в связи с этим, физическими и другими свойствами.

Гидросиликатам кальция, которые образуются в системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ в нормальных и гидротермальных условиях, посвящено большое количество работ (например, обзор [46]). Сводные данные об условиях образования и равновесного существования стабильных соединений системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ в зависимости от температуры и молярного отношения CaO/SiO_2 приведены в [41].

За последние три десятилетия ряд работ был посвящён исследованию технологических свойств и применению гидросиликатов кальция.

В табл. 1 приводятся некоторые данные по гидросиликатам, которые являются представителями гидратированных волластонитов, так как в их основе лежат волластонитовые цепочки. При дегидратации гидросиликатов образуется волластонит. В табл. 1 и далее используется запись $\text{C}_r\text{S}_m\text{H}_n$ эквивалентная формуле $r\text{CaO}\cdot m\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ [3, 41, 44, 46].

Таблица 1. Гидросиликаты кальция [16, 18]

Название	Стехиометрическая формула	Плотность, г/см ³
Гиллебрандит	$C_2S_2H_{1,17}$ [41, 46], C_2SH [44]	2,69
Афвиллит	$C_3S_2H_3$ [41, 44, 46]	2,64
Фошагит	$C_4S_3H_{1,5}$ [41, 46]; C_4S_3H [44] $C_5S_3H_3$ [44]; $C_3S_2H_2$ [44]	2,36-2,73
Ксонотлит	C_6S_6H [41, 44, 46]; $C_6S_6H_{1,6}$ [3] C_5S_5H [44]; $CSH_{0,18}$ [44] C_3S_3H [44]	2,70; 2,51 2,67-271
Риверсайдит	$C_5S_6H_{1,5}$ [41]; $C_5S_6H_3$ [44, 46]	2,6
Тоберморит	$C_5S_6H_5$ [41, 44]; $C_5S_6H_{5,5}$ [46] $C_5S_6H_{4,8}$ [3]	2,42-2,44 2,40; 2,42-246
Пломбиерит	$C_5S_6H_{10,5}$ [3, 46]; $C_5S_6H_9$ [41] $C_5S_6H_{11}$ [44]	2,04
Гиролит	$C_2S_3H_{2,5}$ [41, 46]; $C_2S_3H_{1,75}$ [3] $C_2S_3H_2$ [44]; $C_8S_{12}H_9$ [44]	2,39; 2,33 2,34-2,45
Окениит	CS_2H_2 [3, 41, 44, 46]	2,33; 2,41
Трускотит	$CS_2H_{0,67}$ [41, 46]; $C_6S_{10}H_3$ [44]	2,35; 2,47
Некоит	$C_3S_6H_6$ [41, 44]; CS_2H_2 [46] $C_3S_6H_2$ [3]; $C_3S_6H_8$ [44]	2,21; 2,06 2,24

В работах [3, 41, 44] изучены составы синтетических гидросиликатов кальция $CSH(I)$ и $CSH(II)$. Получены тоберморитоподобные гидросиликаты кальция с переменным молярным отношением CaO/SiO_2 меньшим 1,5 и переменным количеством воды состава: $(0,6...1,5)CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$; $(0,8...1,5)CaO \cdot SiO_2 \cdot (0,5...2,5)H_2O$ [41]. $CSH(II)$ – частично закристиализованный тоберморитоподобный гидросиликат кальция с $C/S=1,5...2$. Содержание связанной воды трудно определимо. Варианты составов $(1,5...2,0)CaO \cdot SiO_2 \cdot (1...4)H_2O$; $(1,7...2,0)CaO \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$ [41]. Эти же гидросиликаты описываются в [3] следующими стехиометрическими формулами: $CSH(I) – CSH_{0,80}$, а $CSH(II) – CSH_{0,84}$. Подробное описание $CSH(I)$ и $CSH(II)$ дается в [44].

Из приведенных выше данных следует, что имеются различия в описании некоторых гидросиликатов различными авторами. Наиболее полное описание гидросиликатов кальция, способов их получения и результатов дегидратации дается в [44].

В работе [41] отмечается, что структура окенита, некоита, ксонотлита, фошагита и гиллебрандита предопределяет при дегидратации формирование структуры волластонита. Для трёх последних гидросиликатов этот факт можно объяснить наличием в их структуре ксонотлитовых лент с периодом повторяемости $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]_2$, которые при высокотемпературной перекристаллизации образуют волластонитовые цепочки [81-85].

Термодинамический анализ основных и побочных реакций в системе $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-SiO}_2(\beta\text{-кварц})\text{-H}_2\text{O}$ в нормальных и гидротермальных условиях [46], позволил авторам сделать следующие выводы:

- для $\text{CaO}:\text{SiO}_2=2:3$ во всем интервале температур термодинамически наиболее устойчив гиллебрандит; для $\text{CaO}:\text{SiO}_2=(3:2)\dots(4:3)$ – фошагит; для $\text{CaO}:\text{SiO}_2=1:1$ до 80°C – пломбиерит и тоберморит, а выше $90\dots100^\circ\text{C}$ – ксонотлит; для $\text{CaO}:\text{SiO}_2=5:6$ при низких температурах – пломбиерит, от 50°C до 220°C – тоберморит, а выше 220°C – ксонотлит; для $\text{CaO}:\text{SiO}_2=2:3, 1:2, 1:3$ и т.д. до $230\dots240^\circ\text{C}$ – гиролит, а выше – ксонотлит;

- тоберморит и гиролит термодинамически устойчивы при низких температурах и имеют тенденцию к превращению в ксонотлит при температурах выше $200\dots220^\circ\text{C}$; ксонотлит, гиллебрандит и фошагит, устойчивые при температурах выше 100°C , при низких температурах в присутствии воды могут превращаться в тоберморит; афвиллит и окенит термодинамически неустойчивы во всем интервале температур, причем первый имеет тенденцию к переходу в фошагит, а второй – в гиролит и тоберморит;

- при избытке $\text{Ca}(\text{OH})_2$, все гидросиликаты кальция имеют тенденцию к переходу в гиллебрандит, а при избытке SiO_2 – в гиролит.

Авторы [46] отмечают, что результаты их расчетов в системе $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными различных работ.

Все гидросиликаты кальция являются нестехиометрическими соединениями [86, 87]. Некоторые из них, например, фазы C-S-H(I), C-S-H(II) являются соединениями переменного состава с довольно широкими областями гомогенности, что связано с образованием твердых растворов.

Нестехиометричность, переменный состав и соотношения C:S:H у приведённых в табл. 1 гидросиликатов кальция, позволяют считать, что все гидросиликаты кальция являются членами непрерывного ряда твёрдых растворов внедрения с переменным числом атомов в элементарной ячейке: $(0,5...3)\text{CaO}-(0,5...2)\text{SiO}_2-(0,15...2)\text{H}_2\text{O}$. В состав областей гомогенности твёрдых растворов входят как нестехиометрические, так и стехиометрические соединения [88].

На рис. 3 представлена фазовая диаграмма трёхкомпонентной системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ [86, 87].

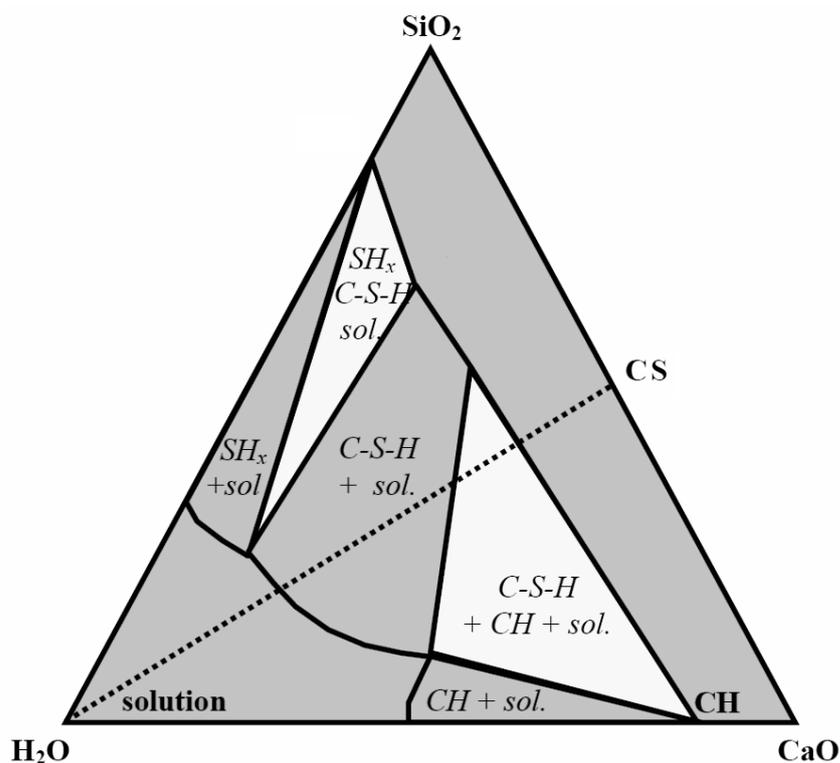


Рис. 3. Фазовая диаграмма системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$: светлые области – области существования инвариантных соединений [86, 87]

Атомные радиусы элементов, образующих гидросиликаты кальция, отличаются между собой [89]: Si – 0,116 нм; O – 0,066 нм; H – 0,028 нм; Ca – 0,197 нм.

Размеры ребер тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ и октаэдров $[\text{CaO}_6]$ также различны и равны соответственно 0,27 нм и 0,38 нм. Несмотря на такое различие в размерах CaO, SiO_2 и H_2O образуют непрерывный ряд твёрдых растворов.

Энергии связи в SiO_2 , H_2O и CaO соответственно равны: Si–O = 468,9 кДж/моль; H–OH = 460,6 кДж/моль; Ca–O = 485,7 кДж/моль [90].

Приведенные цифры показывают, что все три типа связи по энергии близки между собой. Самая прочная связь – это связь Ca–O. Поэтому при достаточно высоких температурах (400...800 °С), когда связь Ca–O ослабляется, растворителем является CaO. В химическом составе индивидуальных фаз, полученных при высоких температурах, преобладает CaO, несмотря на плохую растворимость Ca(OH)₂ в этих условиях. Связь H–OH менее прочна, поэтому при низких температурах растворителем может быть вода. Энергия связи Si–O близка по величине связи H–OH. Поэтому, как при низких температурах, так и при более высоких температурах, вплоть до 400 °С растворителем является SiO₂ [41, 86].

Известно, что если энергия взаимодействия разных атомов больше полусуммы энергии взаимодействия одинаковых атомов, то образуется химическое соединение [91]. Это означает, что энергия связи $E_{\text{Si-O-Ca}}$ должна быть больше полусуммы энергии связи одинаковых атомов, то есть $E_{\text{Si-O-Ca}} > \frac{1}{2} (E_{\text{Si-Si}} + E_{\text{Ca-Ca}} + E_{\text{O-O}})$. $E_{\text{Ca-Ca}} = 25,1$ кДж/моль; $E_{\text{O-O}} = 210$ кДж/моль; $E_{\text{Si-Si}} = 222$ кДж/моль, поэтому $\frac{1}{2} \cdot (E_{\text{Si-Si}} + E_{\text{Ca-Ca}} + E_{\text{O-O}}) = \frac{1}{2} \cdot (222 + 25,1 + 210)$ кДж/моль = $\frac{1}{2} \cdot 457,1$ кДж/моль = $228,5$ кДж/моль.

Так как $E_{\text{Si-O}} = 468,9$ кДж/моль, а $E_{\text{Ca-O}} = 485,7$ кДж/моль, то ясно, что энергия химической связи Si–O–Ca больше полусуммы энергии связи одинаковых атомов. Это означает, что твёрдые растворы, образуемые SiO₂, H₂O и CaO являются химическими соединениями [93].

Изложенное позволяет сделать вывод, что гидросиликаты кальция являются химическими соединениями переменного состава, образованными в результате распада твёрдых растворов внедрения в системе CaO–SiO₂–H₂O. Причиной распада твёрдых растворов является большая разница в размерах атомов кальция, кремния, кислорода и водорода. Ограниченная растворимость в твёрдом состоянии приводит к образованию пересыщенных, а значит неустойчивых растворов.

Температура, наличие примесей в системе, состояние кремнеземистой составляющей (метод приготовления её, а значит, дефектность) – все эти главные факторы влияют на химическую природу образующихся гидросиликатов кальция. При изменении условий гидросиликаты кальция переходят из одного вида

в другой. Все это позволяет сделать вывод, что гидросиликаты кальция являются метастабильными соединениями переменного состава [92].

Для решения вопроса о кислом или основном характере гидросиликатов кальция в работе [93] использовано понятие электроотрицательности и приведены данные по электроотрицательности гидросиликатов кальция. Расчет электроотрицательностей гидросиликатов кальция проводили по методу, предложенному в [94]. Значения электроотрицательностей индивидуальных атомов взяты из работы [95]. Электроотрицательность «молекулы» гидросиликата кальция вычисляли как среднегеометрическое электроотрицательностей всех индивидуальных атомов до их комбинации.

Показано, что гидросиликаты кальция резко отличаются между собой по значениям электроотрицательности. Пломбиерит и тоберморит имеют особенно низкие значения электроотрицательностей, что объясняется повышенным содержанием воды, наличием добавочных ионов гидроксила и атомов кислорода. В свою очередь, увеличение содержания воды в гидросиликатах кальция приводит к повышению их основных свойств. Сделан вывод о том, что гидросиликаты кальция обладают основными свойствами [93].

Из гидросиликатов кальция особый интерес представляет ксонотлит, обладающий повышенной термической стабильностью и перспективами практического применения.

Ксонотлит – представитель многочисленной группы гидратированных силикатов кальция, кристаллохимическая формула – $\text{Ca}_6 [\text{Si}_6 \text{O}_{17}] (\text{OH})_2$. Найден Раммельсбергом в 1866 г. и назван им в честь местности Ксонотла в Мексике, где впервые был обнаружен. В природе встречается сравнительно редко, промышленно значимых природных месторождений не имеет. Относится к средне- и высокотемпературным гидротермальным минералам. Наиболее благоприятны для образования ксонотлита контакты ультраосновных и основных пород с известняками. Легко синтезируется из оксидов, водных гелей солей.

Ксонотлит является наиболее термодинамически устойчивым гидросиликатом кальция со стехиометрическим соотношением между кальций- и кремнийсодержащими компонентами равным единице в широком интервале температур (от 90 до 600 °С) [3, 46].

При 300...400 °С происходит значительная дегидратация ксонотлита с последующей перекристаллизацией его при 750 °С в β -волластонит [3].

Таким образом, ксонотлит можно рассматривать как переходное соединение от гидросиликатов кальция, богатых решёточно-связанной водой, к волластониту.

Гидротермальный (автоклавный) синтез

Гидротермальный синтез включает получение кристаллических продуктов, в ряде случаев, в условиях, моделирующих физико-химические процессы образования минералов в земных недрах. Он основан на способности воды и водных растворов растворять при высокой температуре и давлении трудно-растворимые соединения (некоторые оксиды, карбонаты, сульфаты, сульфиды и др.).

Практически гидротермальный метод реализуется при повышенных температурах и давлениях с использованием автоклавного оборудования [79, 96, 97]. Выбор растворителя не ограничивается лишь водой и водными растворами, а включает и другие полярные и неполярные растворители, такие, как толуол, бензол, спирт и т.д. (сольвотермальный синтез) [80]. Продолжительность обработки варьируется от 10 мин до 24 ч.

Гидротермальный синтез гидросиликатов кальция чаще всего осуществляется из труднорастворимого кальций- и/или кремнезёмсодержащего сырья (например, гипса, мела, кальцита, кварцевого песка, диатомита и т.д.). Высокое давление увеличивает температуру кипения, поэтому процесс происходит при более высокой температуре, чем в водных растворах при атмосферном давлении. С увеличением температуры увеличивается растворимость как исходных веществ, так и продуктов реакции, поэтому кристаллизация гидросиликатов кальция из жидкой фазы происходит медленнее, чем при осаждении в обычных условиях и создаётся возможность получения целевых продуктов в виде мелкокристаллических монодисперсных нанопорошков [80].

Обзор работ по кинетике процесса синтеза гидросиликатов приведён в [3]. Отмечается, что при изучении кинетики синтеза гидросиликатов необходимо рассматривать как параметры, влияющие на скорость химической реак-

ции, так и параметры, влияющие на скорость массопереноса, такие, как растворимость $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и SiO_2 , в гидротермальных условиях, удельная поверхность исходного диоксида кремния, скорость взаимной диффузии ионов Ca^{2+} и диоксида кремния в реакционную зону.

Известно [3], что растворимость $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в воде понижается с ростом температуры и с увеличением pH среды, растворимость же SiO_2 в воде, наоборот, растёт с увеличением pH и с повышением температуры (рис. 4). В водной суспензии гашеной извести и кремнезёма, известь растворяется быстро, а кремнезём гораздо медленнее. С увеличением температуры ситуация полностью меняется.

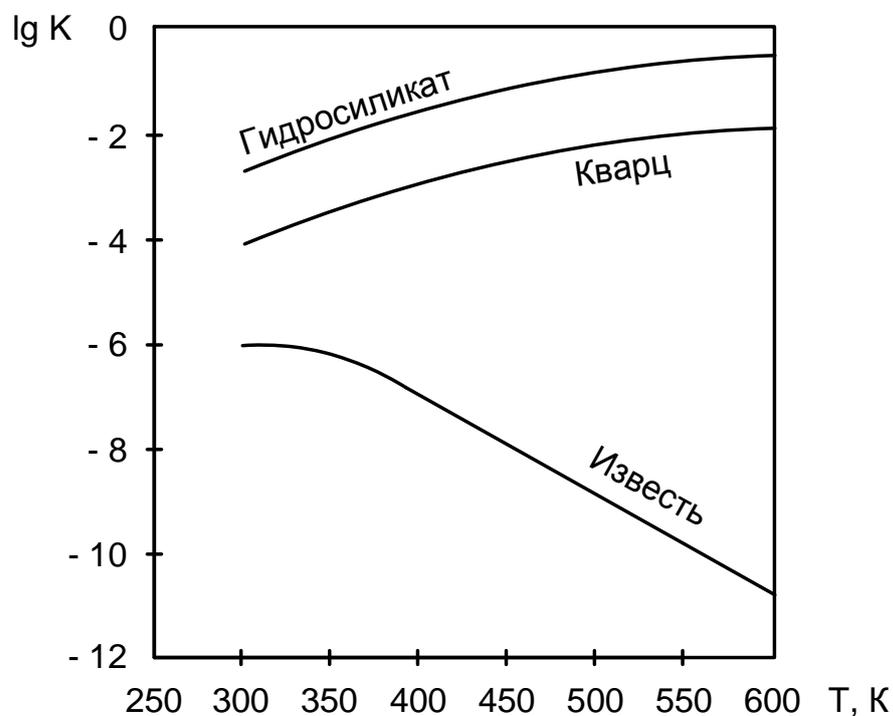


Рис. 4. Зависимость растворимости кремнезёма (кварца), гидроксида кальция (извести) и аморфного гидросиликата кальция от температуры [3]

Растворимость SiO_2 в воде зависит также от размера частиц, модификации кремнезёма и доли аморфной фазы [3, 46, 98, 99]. В работе [99] процесс растворения различных форм кремнезёма (геля диоксида кремния, кварцевого стекла, кристаллического кварца) рассматривается с термодинамической точки зрения. Отмечается [46], что с увеличением концентрации CaO в растворе растворимость SiO_2 резко снижается.

На фазовый состав продуктов синтеза значительное влияние оказывает дисперсность исходных компонентов. Установлено, что обычно процесс образования гидросиликатов в гидротермальных условиях проходит в два этапа: сначала возникают более богатые оксидом кальция фазы, как результат значительного пересыщения раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в этот период, которые затем медленно переходят в фазы с меньшим молярным отношением CaO к SiO_2 , приближаясь к составу исходной смеси. Этот процесс обусловлен уменьшением концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и возрастанием концентрации SiO_2 в растворе. С ростом температуры гидротермальной обработки сокращается время существования промежуточных фаз [41].

При использовании кварца и извести с удельной поверхностью соответственно равной 3000...4000 и 26 $\text{см}^2/\text{г}$ процесс образования гидросиликатов кальция протекал одноступенчато [3]. Установлено, что предельная величина дисперсности SiO_2 , определяющая возможность одноступенчатого образования гидросиликатов кальция, снижается с повышением температуры и будет тем больше, чем больше активность CaO при заданной температуре.

Известны способы получения ксонотлита путём взаимодействия тонкодисперсных SiO_2 и CaO в гидротермальных условиях при температуре процесса 300 °С и продолжительности 6 ч с последующей сушкой продукта при 80 °С [100], а также путём гидротермальной обработки смеси CaO и отходов производства фтористого алюминия в виде кремнегеля с содержанием фтористого алюминия AlF_3 1...3,5 % или кремнефтористоводородной кислоты H_2SiF_6 3...8 % [101, 102].

Способы получения ксонотлита из метасиликата натрия и соли кальция (природный гипс или фосфогипс), взятых в эквимольном соотношении при повышенной температуре, предложены в [103-105]. Ксонотлит может быть использован непосредственно после сушки, либо переведён в волластонит путём обжига при 850...900 °С в течение 15 мин.

Предложен оригинальный метод гидротермального синтеза ксонотлита в автоклаве с использованием кварца и гидроксида кальция при 250...300 °С в течение 72 ч. Кварц растворяется и реагирует с $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Ксонотлит осаждается на платиновых пластинах в виде волокнистых кристаллов [18].

Гидросиликаты кальция со стехиометрическим соотношением $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 1:1$ синтезированы из разнообразного кальций- и кремнийсодержащего сырья в гидротермальных условиях, при этом их дегидратация и образование β -волластонита происходит при более низких температурах (*табл. 5 приложения*), чем твёрдофазный синтез.

Гидротермальный (безавтоклавный) синтез

В случаях химического процесса, происходящего в воде или в водных растворах при нормальном атмосферном давлении и умеренно повышенной температуре (ниже температуры кипения воды), могут использоваться исходные вещества как с хорошей, так и с плохой растворимостью. Однако в случаях применения труднорастворимого сырья особая роль отводится иницирующим добавкам, присутствие которых интенсифицирует процесс растворения исходных веществ и непосредственно влияет на выход целевого продукта.

Обзор работ по механизму взаимодействия в системе $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ при температурах ниже $100\text{ }^\circ\text{C}$ представлен в [93, 114]. В интервале температур $30\dots 82\text{ }^\circ\text{C}$ происходит растворение исходного $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Образование гидросиликатов кальция начинается с адсорбции ионов Ca^{2+} на поверхности кремнезёмистой составляющей.

Особый интерес представляет синтез ксонотлита и волластонита из фосфогипса и кремнегеля ($\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Фосфогипс, образующийся при получении фосфорных удобрений из апатитовых концентратов, в качестве примесей содержит соединения фосфора (P_2O_5 до 1 %) и фтора до 0,7 % [60, 115, 116].

Фосфогипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) образуется в процессе получения экстракционной фосфорной кислоты при обработке апатитового концентрата серной кислотой и является токсичным загрязнителем окружающей среды; представляет собой порошкообразное вещество светло-серого цвета влажностью 40...42 мас. %, имеет насыпной вес – 2140 кг/м^3 , плотность – 2460 кг/м^3 . Химический состав, % (мас.): основные компоненты: CaO – 37,7...41,4; SO_3 – 55,1...55,5; микропримеси: SiO_2 – 0,66...1,13; Al_2O_3 – 0,13...0,15;

$\text{SrO} - 1,0 \dots 1,5$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 0,2$; $\text{F}^- - 0,25 \dots 0,7$; $\text{P}_2\text{O}_5 - 0,04 \dots 0,88$; $\Sigma \text{PЗЭ} - 0,2 \dots 1,0$;
 $\text{Na}_2\text{O} - 0,2 \dots 0,6$; $\text{MnO} - 0,1$; $\text{K}_2\text{O} - 0,05$; $\text{Cr}_2\text{O}_3 - 0,01$ [117, 118].

Кремнегель ($\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) образуется при производстве фтористого алюминия, представляет собой высокодисперсный порошок белого цвета с розоватым оттенком влажностью более 60 мас. %, имеет насыпной вес – 1000 кг/м^3 , плотность – 1250 кг/м^3 . Химический состав, % (мас.): основной компонент: $\text{SiO}_2 - 87,31 \dots 90,0$; микропримеси: $\text{Al}_2\text{O}_3 - 1,29$; $\text{MnO} - 0,15$; $\text{CaO} - 0,59$; $\text{K}_2\text{O} - 0,05$; $\text{Na}_2\text{O} - 0,63$; $\text{P}_2\text{O}_5 - 0,08$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 0,2$; $\text{F}^- - 0,05 \dots 2,0$; $\text{MgO} - 0,17$; $\text{Cr}_2\text{O}_3 - 0,01$ [117, 118].

Только в Юго-Восточном регионе Московской области скопилось более 90 млн. тонн техногенных отходов ОАО «Воскресенские минеральные удобрения», основой которых являются фосфогипс и кремнегель, представляющие собой серьёзную экологическую опасность. Ежегодно их количество увеличивается на $1,5 \dots 2,0$ млн. тонн. [119, 120].

Аморфное состояние техногенного сырья обуславливает применение для переработки гидротермального метода при невысоких давлениях.

Разработан способ получения тонкодисперсного волластонита из фосфогипса и кремнегеля, в присутствии гидроксидов металлов I и II групп, аммония или их смесей, хлорида натрия при молярном соотношении CaO/SiO_2 , равном $(0,8 \dots 1,0):1$, CaO/OH^- , равном $(0,5 \dots 2,0):1$, OH^-/NaCl , равном $(0,5 \dots 2,0):1$. Процесс ведут в гидротермальных условиях при $70 \dots 100 \text{ }^\circ\text{C}$ в герметизированном реакторе в течение $1 \dots 3$ ч при соотношении твердой и жидкой фаз, равном $1:(3 \dots 5)$. Образующийся гидросиликат кальция отфильтровывают, промывают, сушат и для получения кристаллического волластонита прокаливают при $950 \dots 1050 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение $40 \dots 60$ мин. Способ позволяет получить волластонит высокой степени чистоты, белизны и однородности по размерам частиц (порошки на $75 \dots 85$ мас. % состоят из частиц размером $3 \dots 12 \text{ мкм}$) [115].

Нами проведён большой цикл исследований процессов переработки техногенного сырья производства химических удобрений – фосфогипса и кремнегеля с целью получения ксонотлита и волластонита [18, 74, 114]. Для исследований были использованы отходы производства АО «Воскресенские минеральные

удобрения». Изучены процессы взаимодействия фосфогипса и кремнегеля в присутствии гидроксида натрия [18] и показано, что оптимальным молярным отношением является $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ равное 0,9, концентрация щёлочи в пульпе составляет 0,25 моль/л; температура гидротермального синтеза – 70...90 °С; продолжительность синтеза – 2...4 ч. Для интенсификации процесса в исходную шихту в качестве затравки добавляли 2 мас. % синтетического волластонита. В результате гидротермального синтеза образуются гидросиликаты кальция с различным содержанием воды в их составе. Сушка осадка проводилась при 100...120 °С в течение 4...6 ч.

Наиболее термодинамически устойчивым гидросиликатом кальция со стехиометрическим соотношением между кальций- и кремнийсодержащими компонентами равным единице ($\text{CaO}/\text{SiO}_2=1$) в широком интервале температур (от 90 до 600 °С) является ксонотлит [3, 46]. При температурах ниже 90 °С устойчивы гидросиликаты с более высоким, чем у ксонотлита, содержанием решёточно-связанной воды – пломбиерит и тоберморит.

При 300...400 °С происходит значительная дегидратация ксонотлита с последующей перекристаллизацией его при температурах выше 750 °С в β -волластонит [3, 114]. Обжиг ксонотлита проводили при 950...1050 °С в течение 1...2 ч.

В результате проведённых исследований нами был разработан способ низкотемпературного безавтоклавного синтеза гидросиликатов кальция типа ксонотлита при умеренно повышенной температуре, а при его обжиге – волластонита [121]. Предлагаемый способ позволил получить тонкодисперсные силикаты кальция в виде порошкообразных ксонотлита и волластонита 80...95% частиц которых имеют размер менее 50 мкм [74, 119].

Следует отметить, что для получения силикатов кальция гидротермальным методом известно использование разнообразных видов техногенного сырья и промышленных отходов, определяющих технологические параметры и схему их переработки. В настоящее время продолжают широкие исследования в этом направлении. В частности, в работе [122] рассмотрен процесс сернокислотной переработки необогащённого флюоритового сырья и утилизации фторсодержащих отходов, накапливаемых в процессе его флотационного обогаще-

ния. Основной целью переработки является получение гидрофторида аммония, используемого во фторидной технологии редких металлов. Полученный в качестве побочного продукта аморфный кремнегель, с содержанием основного вещества 99,95 мас. % и суммарным содержанием примесей 0,05 мас. % представляет собой высокодисперсный материал с удельной поверхностью 267 м²/г. Кремнегель использовался авторами в процессе синтеза ксонотлита в качестве кремниевой составляющей. В качестве кальциевой составляющей применялся оксид кальция, полученный в результате отжига карбоната кальция. Исследована кинетика процесса гидротермальной переработки фторогипса в ксонотлит. Показано, что путем термической обработки, полученный ксонотлит может быть переработан в волластонит.

Авторами [123] рассматриваются перспективы получения ксонотлита и волластонита из борогипса – отхода переработки датолитового концентрата (образуется при производстве борной кислоты). Этот отход характеризуется довольно высоким содержанием кальций- и кремнийсодержащих компонентов, причём их соотношение приблизительно составляет 1:1 (26,18 мас. % SiO₂ и 25,98 мас. % CaO). Гидрохимический синтез ксонотлита из борогипса проводили при температуре 85...90 °С в течение 4 ч при исходном соотношении жидкой и твёрдой фаз 3:1. Жидкая фаза представляла собой водный раствор (2,4 М) гидроксида калия, а твёрдая – пробу борогипса. Полученный осадок отфильтровывали, сушили при температуре 85 °С и отжигали при температуре 1024 °С в течение 4 ч. Согласно рентгеновским данным в составе образца не обнаружено никаких фаз, кроме волластонита моноклинной сингонии. Полученные результаты подтвердили возможность переработки борогипса.

Высокотемпературная дегидратация и перекристаллизация гидросиликатов кальция

Синтетический гидротермальный волластонит, присутствует на рынке в меньшей мере, чем волластонит синтезируемый твёрдофазным способом. Его получают из водных суспензий путем образования гидросиликатов при температурах в интервале от 80 до 350 °С с последующим термохимическим превращением их в волластонит при температуре выше 800 °С. Продукт получается в

виде рассыпчатого порошка 85 мас. % которого состоит из частиц размером класса 10...44 мкм. В последнее время наметилась устойчивая тенденция к росту спроса на волластонит такого качества. Ёмкость рынка синтетического гидротермального волластонита непрерывно растёт и в 2007 г. оценивалась экспертами Института мировой экономики в размере 10 тыс. т в год [8, 14].

Данные о разработках процессов получения волластонита методом дегидратации и перекристаллизации гидросиликатов кальция, синтезированных автоклавным или безавтоклавным гидротермальным методом из различного природного и техногенного сырья представлены в *табл. 5 приложения*.

Проведённый анализ литературных данных показал, что использование процессов гидротермального синтеза при получении силикатов кальция эффективно в случае аморфного или мелкокристаллического сырья, а также водорастворимых исходных веществ. Возможность получения гидротермальным методом наряду с силикатами кальция гидросиликатов кальция, обладающих ценными физико-химическими свойствами, существенно расширяет области их применения.

1.1.4. Методы получения силикатов кальция из водорастворимого сырья

Управление гарнулометрическим составом и синтез монодисперсных продуктов (гидросиликатов и силикатов кальция) относятся к наиболее сложным задачам получения порошковых материалов с заранее заданными химическим составом и физическими свойствами [79]. В случае водорастворимого сырья благодаря высокой степени гомогенизации на стадии смешивания исходных растворов, появляется возможность получать силикаты кальция в нанодисперсном состоянии и достигать равномерного распределения наночастиц по размерам. Общим условием формирования высокодисперсных, в том числе наноразмерных, осадков, получаемых массовой кристаллизацией из раствора, является сочетание высокой скорости образования зародышей с малой скоростью их роста [79]. Для торможения роста кристаллов на каждой стадии синтеза в области нанотехнологий стали широко использоваться поверхностно-активные веще-

ства, покрывающие кристаллиты стабильной инертной оболочкой и предотвращающие агрегацию наночастиц [80].

Структура частиц и свойства синтезируемых из водорастворимого сырья гидросиликатов кальция определяются условиями кристаллизации и, поэтому, зависят от целого ряда параметров: концентрации и степени насыщения растворов, скорости осаждения, значения pH среды, скорости и приёмов перемешивания, температуры, присутствия структурирующих высокомолекулярных веществ или дополнительно введённых центров кристаллизации («затравок»), продолжительности нахождения осадка в маточном растворе и др. [79, 124].

Химическое осаждение из растворов

Метод химического осаждения является одним из самых распространённых и востребованных методов «мягкой химии», позволяющих получать труднорастворимые неорганические соединения в нанодисперсном состоянии [79]. Суть данного метода заключается в выделении из растворов компонентов в виде малорастворимых соединений в результате ионообменной реакции [124]. При осаждении гидросиликатов кальция в качестве исходных реагентов используют водные растворы минеральных солей, содержащих ионы кальция ($\text{CaCl}_{2(p)}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_{2(p)}$, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COOH})_{2(p)}$ и др.) и силикат-ионы ($\text{Na}_2\text{SiO}_{3(p)}$). В результате реакции ионного обмена, происходящей при смешивании этих растворов, образуются кристаллические зародыши труднорастворимых гидратированных силикатов кальция, происходит их рост и седиментация. Поэтому образование систем «осадок–раствор» характеризуется, с одной стороны химическим взаимодействием реагентов, а с другой стороны, одновременно идущими физическими процессами образования и старения новой твёрдой фазы [124]. Варьируя условия осаждения можно существенно увеличить удельную площадь поверхности осадка, изменить морфологию частиц осадка, сократить или увеличить время осаждения [79, 124].

Данные о разработках процессов получения силикатов кальция методом осаждения из растворов кальций- и кремнийсодержащего сырья приведены в *табл. 6 приложения*.

Золь-гель метод

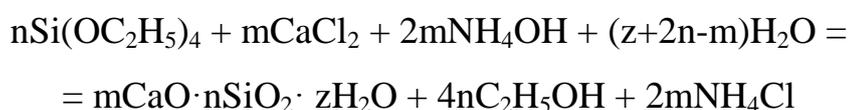
Золь-гель метод основан на гелеобразовании в водных золях неорганических веществ или на гидролизе и полимеризации металлоорганических соединений [79]. Дату рождения золь-гель синтеза силикатных материалов связывают с 1844 г., когда французский технолог Жак-Жозеф Эбельмен (J.J. Ebelmen) впервые получил тетраэтоксисилан $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ – этиловый эфир ортокремниевой кислоты [130, 131]. В 1846 г. Эбельмен обнаружил способность тетраэтоксисилана к гидролизу [132]. Тетраэтоксисилан стал наиболее широко применяемым прекурсором золь-гель синтеза [133-135].

Такие понятия, как «золь-гель» процессы, «золь-гель» технология появились гораздо позже, чем первые исследования в этом направлении [133, 134]. Разработкой золь-гель технологии получения технически ценных силикатных материалов занимались советские исследователи И.В. Гребенщиков, М.Г. Воронков, А.И. Борисенко, К.А. Андрианов и многие другие [133–138].

Собирательное название этого метода – золь-гель технология, подчёркивает, что в основе происходящих процессов лежит переход от коллоидного раствора (золя) к коллоидному осадку (гелю). Традиционно под золь-гель методом понимают совокупность стадий, включающую приготовление раствора прекурсора, последовательный перевод его сначала в золь, а затем в гель, последующее старение, высушивание и термообработку продукта. В последнее время этот термин часто используется для обозначения процессов, в которых отсутствует одна из этих стадий [80]. Водные дисперсии коллоидных силикатов (размеры частиц порядка десятков нанометров) при очень малых концентрациях (массовая доля порядка 0,01 %) являются устойчивыми [134]. Золь-гель процесс часто используют для получения пористых силикатных материалов, которые затем применяют в качестве сорбентов, катализаторов или носителей катализаторов [135].

Предложен метод синтеза высокочистых образцов силикатов кальция различного состава из смесей, гомогенизированных в неводных растворах, с промежуточным получением соответствующих гидросиликатов [139]. Этот метод

позволил получить гидросиликаты и силикаты кальция высокой степени гомогенности и дисперсности и не требовал применения механической обработки продуктов. Исходными материалами для получения гидросиликатов кальция служили спиртовые растворы тетраэтоксисилана и безводного хлорида кальция, полученного из химически чистого кристаллогидрата прокаливанием при температуре 700 °С в течение 5 ч. После перемешивания указанных растворов, взятых в требуемых стехиометрических количествах, соответствующих отношению $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = m:n$, в смесь добавляли расчётное количество водного аммиачного раствора. В результате взаимодействия компонентов по реакции [139]:



выпадал гель гидросиликата кальция, который отфильтровывали и промывали 80%-ным раствором этилового спирта для удаления ионов аммония и хлора. Обжиг полученного продукта проводили при температуре 1450 °С в течение 30 мин. Химический и спектральный анализы показали, что суммарное содержание примесей в полученных образцах не превышает 0,08 мас. % [139].

В работе [140] силикаты кальция получали золь-гель методом из водно-спиртовых растворов тетраэтилортосилана $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ и нитрата кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Реакционная смесь со стехиометрическим соотношением $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 = 1:1$ перемешивалась при комнатной температуре в течение 2 ч. При температуре 90 °С в течение 24 ч полученный золь был преобразован в гель. Обжиг ксерогеля проводили при температуре 1150 °С в течение 1 ч и получали псевдоволластонит в виде мелкодисперсного порошка с размером частиц 50...60 нм. Появление сростков между частицами при обжиге приводило к укрупнению частиц до размеров 100...200 нм.

Таким образом, золь-гель процессы позволяют получать наноразмерные порошки гидросиликатов и силикатов кальция, которые могут использоваться в качестве основы при создании композиционных функциональных материалов (пигментов, люминофоров, катализаторов и др.).

Синтез в микроэмульсиях

Применение пространственно-ограниченных коллоидных систем (микроэмульсий, обращённых мицелл, жидких кристаллов, амфифильных блок-сополимеров, биомолекул, латексов и т.д.) в качестве нано- или микрореакторов и одновременно темплат, на сегодняшний день является наиболее распространённым подходом к получению не только сферических, но и анизотропных наноструктур [80, 113, 134, 141-145]. Основным преимуществом пространственного ограничения реакционной зоны, в которой происходит образование нанофазы, является высокая степень монодисперсности синтезируемых частиц, необходимая для получения материалов с воспроизводимыми функциональными характеристиками [80, 145].

Применение микроэмульсий как основы для синтеза неорганических материалов с упорядоченной пористой структурой имеет достаточно длинную историю [141]. В настоящее время такие материалы получены для соединений элементов, составляющих более половины таблицы Д.И. Менделеева [146]. Авторами [146-148] показано, что применение силоксан-полиакрилатных эмульсий позволяет целенаправленно синтезировать новые функциональные материалы (селективные сорбенты для решения радиоэкологических проблем, магнитоуправляемые катализаторы) с заранее заданными структурой и свойствами.

Микроэмульсии – термодинамически относительно устойчивые, изотропные жидкие коллоидные системы, образующиеся самопроизвольно при смешивании двух жидкостей с ограниченной взаимной растворимостью и стабилизированные межфазной плёнкой поверхностно-активного вещества. Свойства микроэмульсий во многом определяются размером и формой микрокапель диспергированной фазы, а также реологическими свойствами межфазных границ – адсорбционных слоёв [80].

Предварительным этапом синтеза наночастиц в микроэмульсиях является диспергирование водной фазы, содержащей исходные реагенты, в неполярной жидкости, содержащей ПАВ, до получения стабильной эмульсии. В обращён-

ных микроэмульсиях водная фаза содержится в замкнутом объёме мицеллы и, соответственно, является пространственно ограниченной [80].

Для формирования частиц с помощью химических взаимодействий (осаждения) в микроэмульсиях смешивают две идентичные (содержащие одно и то же ПАВ, с одинаковым соотношением водной и органической фаз) обращённые микроэмульсии, водные фазы которых содержат исходные реагенты, например, хорошо растворимые соли, образующие после завершения реакции необходимое малорастворимое вещество. Иллюстрацией может служить реакция получения гидросиликатов кальция из микроэмульсий, содержащих нитрат кальция и силикат натрия [113]. В качестве органической фазы использован *n*-гексан, в качестве поверхностно-активных веществ – бромид цетилтриметиламмония (ЦТАБ) и *n*-пентанол. Для приготовления прозрачных микроэмульсионных растворов были использованы 0,6 М водные растворы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и Na_2SiO_3 . Микроэмульсионный раствор $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ добавлялся в микроэмульсионный раствор Na_2SiO_3 . При коалесценции микрокапель в результате ионообменной реакции в них происходило выпадение осадка гидросиликатов кальция. Далее микроэмульсионная суспензия была подвергнута обработке в автоклаве в течение 18 ч при температуре 200 °С с целью получения тоберморитовых нановолокон. Полученный порошок высушивался при 60 °С в течение 48 ч, а затем прокаливался в печи в течение 2 ч при температуре 800 °С. С помощью рентгенофазового анализа перед кальцинацией продукт был идентифицирован как тоберморит, а после обжига – β -волластонит. Был сделан вывод, что гидротермальный микроэмульсионный метод является эффективным способом получения тоберморитовых нановолокон, а применение микроэмульсий в реакционных системах позволяет осуществлять контроль морфологии наноструктур [113].

Таким образом, микроэмульсионный метод синтеза силикатов кальция из доступного водорастворимого кальций- и кремнийсодержащего сырья (водорастворимых солей) с применением некоторых промышленных латексов в качестве пространственно-ограниченных коллоидных систем является перспективным для получения крупных партий высокодисперсных материалов с упорядоченной пористой структурой [146].

1.2. Области применения силикатов кальция

Силикаты кальция, благодаря своим физическим и физико-химическим свойствам, могут использоваться в различных процессах как таковые, а также в составе композиционных материалов. Наиболее широко изучены и применяются силикаты кальция в качестве наполнителей для различных материалов. Перспективной областью является их использование в качестве основы для получения функциональных материалов различного назначения.

В настоящее время широкое применение находят как природные, так и синтетические силикаты кальция. Область их использования в значительной мере определяется размером, конфигурацией и структурой частиц, степенью чистоты и другими физическими параметрами для каждого конкретного случая.

Синтетические силикаты кальция в отличие от природных более однородны по составу и строению, свободны от посторонних примесей, характеризуются дисперсным составом вплоть до тысячных долей микрона [111, 113], и в связи с указанными преимуществами имеют широкую практическую значимость для техники и науки [83].

Синтетический волластонит, как правило, характеризуется мелкокристаллической структурой с более округлой формой зёрен, чем у природного [3, 15]. Но отсутствие в ряде случаев игольчатой формы зёрен у синтетического волластонита компенсируется его более высокой реакционной активностью, способствующей интенсификации процессов фазо- и структурообразования композитов на его основе. Другим преимуществом синтетического волластонита перед природным является его более однородный химический и минеральный состав. В работах [3, 9, 74] сообщается о высокой степени белизны (> 90 % по MgO) волластонита, синтезированного из гидросиликатов кальция (белизна сорта, содержащего 99 мас. % материала, составляет 92...96 % по MgO), которая более чем на 10 % выше белизны природного финского и на несколько процентов выше белизны природного американского (коэффициенты белизны составляют 81,3...82,4 % и 89,2...91,1 % соответственно). В ряде производств использование синтетического волластонита с высоким показателем белизны и, соот-

ветственно, с низким содержанием окрашенных примесей является более предпочтительным [74, 119, 149].

Необходимо также отметить, что существует реальная возможность регулирования структуры, формы и размера зёрен волластонита путём изменения условий синтеза. Это позволяет получать целевой продукт с заданными размерами и формой кристаллов, что значительно расширяет области его применения по сравнению с природным [3, 74].

Волластонит обладает высокой химической стойкостью, обеспечивает энергосбережение материалов на его основе в различных средах, негорючесть, уникальные диэлектрические свойства и низкую теплопроводность, экологическую безопасность применения.

Синтетический волластонит находит применение при производстве строительных, композиционных, металлокерамических, полимерных, электро- и теплоизоляционных материалов, керамики, фарфора, глазури, чистящих и полирующих веществ. Синтетический волластонит используется также в качестве наполнителя при производстве бумаги, резинотехнических изделий, термостойких масляных красок, эмалей, материалов для производства трансплантатов.

Применение волластонита (а также ксонотлита) зависит от дисперсности (морфологии) материалов [16, 117]:

- порошкообразный «коротковолокнистый» волластонит используется для керамических материалов, защитных покрытий, чистящих составов и в качестве наполнителя бумаги, красок и др. материалов;
- «длинноволокнистый» волластонит с высоким соотношением длины к диаметру кристалла пригоден для использования в качестве заменителя асбеста и в виде наполнителя пластмасс, резин, в металлокерамике и других композиционных материалах.

Области применения волластонита в различных отраслях промышленности представлены в *табл. 7 приложения*.

Уникальные технические характеристики синтетического волластонита, а также промежуточного продукта его гидротермального синтеза – ксонотлита, обуславливают непрерывный рост спроса на эти материалы, а также на высокоэффективные сорбенты, инертные носители, наполнители и пигменты на их основе.

1.2.1. Волластонит как наполнитель многоцелевого назначения

Волластонит в настоящее время является одним из основных минеральных наполнителей, применяемых в различных отраслях промышленности, в частности, в машиностроении, автомобильной, судостроительной, авиационной промышленности и в других видах транспорта.

Главными потребителями волластонита на сегодняшний день являются производства керамики, пластиков, строительных материалов, лакокрасочная промышленность, металлургия [48, 150-153].

Волластонит обладает целым рядом ценных свойств и преимуществ перед другими минеральными наполнителями, а именно: низким коэффициентом водопоглощения, низкой маслосемкостью, низкой диэлектрической постоянной, низкой степенью вязкости, высокой износо- и термостойкостью.

В отличие от талька, асбеста и высокодисперсного кристаллического кварца он является не токсичным минеральным наполнителем [7, 153-155].

Волокнистая линейная форма частиц этого минерала обуславливает его применение в качестве перспективного наполнителя, обладающего армирующими свойствами [48, 156-158]. Как усиливающий наполнитель различных композиционных материалов, главным образом, используется природный волластонит [7, 48, 73, 150, 159, 160]. При любой степени измельчения минерал разрушается по плоскостям контакта кристаллов и, в большинстве случаев, получают частицы игольчатой формы.

В *табл. 8 приложения* приведены физико-механические свойства волластонита в сравнении с другими промышленно значимыми армирующими материалами [14]. На основе приведённых данных можно заключить, что по сравнению с традиционными минеральными наполнителями (асбестом и хризотилом) волластонит выгодно отличается сочетанием высоких показателей относительного удлинения волокон и модуля упругости. Чуть меньшее по плотности стекловолокно волластонит опережает по всем другим показателям. Углеродные волокна уступают волластониту по удлинению при разрыве. Имеющий более чем в 2,5 раза меньшую плотность, волластонит приближается по значению мо-

дуля упругости к стальному волокну и опережает его по показателю прочности на растяжение. Органические полимерные волокна, целлюлоза, древесное волокно не могут использоваться для армирования термостойких композитов и имеют другие области применения.

Полимерные материалы

В настоящее время существует более 200 видов наполнителей для полимеров. Из неорганических тонко- и среднедисперсных наполнителей наибольшее распространение получили сажа, мел, каолин, природный диоксид кремния [154, 165]. Содержание твёрдого наполнителя в дисперсно-наполненных пластмассах обычно изменяется в пределах 30...70 % по объёму, в армированных – от 50 до 80 % [166].

Пластмассы являются одним из перспективных направлений применения волластонита. Применение синтетического волластонита в качестве наполнителя композиционных полимерных материалов обусловлено рядом его ценных свойств [74, 154]:

- низкое маслопоглощение (20 г на 100 г);
- стабильность суспензий при наполнении;
- хорошие электроизоляционные свойства;
- низкое содержание примесей;
- высокая химическая стойкость;
- почти полное отсутствие кристаллизационной воды;
- повышенная склонность к обработке аппретами;
- низкий коэффициент термического расширения;
- возможность эксплуатации в широком интервале температур и при их резкой смене.

Волластонит легко смачивается полимерными связующими и равномерно распределяются в них, практически не образуя агломератов. Он оказывает значительно меньшее влияние на реологические свойства расплава и вязкость наполненных полимерных композиций по сравнению с другими типами дисперсных наполнителей при одном и том же среднем размере частиц.

Упрочняющие свойства этого минерального наполнителя, низкое водопоглощение, термическая стойкость и химическая чистота обуславливают широкую область его применения в производстве наполненных высокомолекулярных материалов (пластмасс, смол, вулканизированных, термопластических формованных и литых резин, бумаги и т. д.) [7]. Волластонит нашёл применение в реактопластах (фенольные формовочные порошки, эпоксидные смолы, полифены, ненасыщенные полиэтилены и т.д.) и термопластах (полиамидах, жидких кристаллических полимерах, технической резине).

Волластонитсодержащие полимерные композиты применяются во многих отраслях науки и техники, включая автомобильную, станкостроительную и аэрокосмическую промышленности.

Волластонит эффективно и крупномасштабно используется в производстве наполненных термопластичных и термоотверждаемых пластмасс [3, 150, 154, 159, 167-171]. Этот минерал может быть использован в качестве наполнителя в таких термопластах, как поливинилхлоридные пластизоли [154]; поливиниловый спирт, полистирол, стиролбутадиеновые сополимеры, стиролакрилонитрильные сополимеры, ароматические полисульфоны [171]; акриловые полимеры, особенно, полиметилметакрилат; полиолефины, такие, как полиэтилен, полипропилен [3, 154, 168], полибутен, полиметилпентен; целлюлозные производные, такие, как например, ацетат целлюлозы, ацетобутират целлюлозы, этилцеллюлоза; полиамиды [154, 172]. Перспективно использование волластонита для наполнения суперконструкционных пластиков с высокой ударной прочностью, трещиностойкостью и теплостойкостью, таких, как полиэфирсульфон, полиэфиримид, полифениленсульфид, полиэфиркетон и т. д. [173].

Волластонит пригоден для термоотверждаемых смол, например, фенопластов, аминопластов (особенно сополимеров мочевины с муравьиным альдегидом, меламин с муравьиным альдегидом), эпоксидных смол и термоотверждаемых сложных полиэфиров [159, 174-177].

Волластонит также можно использовать в случае специальных полимеров, таких, как фторированные полимеры, в особенности политетрафторэтилен [171, 178], поликарбонаты, силиконовые эластомеры [179], полиимиды [154].

Благодаря хорошей диспергируемости волластонита в матричных полимерах, его можно вводить в термопласты и смолы в больших количествах непосредственно в виде порошка или в виде пастообразной смеси с частью смолы [150]. На долю волластонита в наполненных полимерных составах обычно приходится от 5 мас. % до 40...70 мас. % [154]. Например, он используется в качестве 50 %-ного наполнителя полиэфирных, виниловых и эпоксидных смол или 30 %-ного наполнителя полистирола. Пластмассы с волластонитовым наполнителем, в отличие от ненаполненных полимеров и пластмасс с традиционными наполнителями, в неотвердевшем состоянии характеризуются низким водопоглощением, низкой диэлектрической постоянной и малой вязкостью. При введении волластонита в полимеры ускоряются циклы получения заготовок и изделий, проявляется ориентационный эффект в направлении подачи, что особенно важно при экструзии – пластическом формовании полимерной композиции в жидком состоянии [179].

Важно отметить, что в отличие от некоторых других минеральных наполнителей, например, талька, асбеста, высокодисперсного кристаллического кварца, волластонит не оказывает вредного воздействия на здоровье человека [153, 155].

Он улучшает свойства практически всех полимерных материалов. Наполненные волластонитом полимерные композиции по прочности при изгибе и растяжении превосходят большинство других наполненных систем. Их отличают низкие диэлектрические показатели, высокая термостойкость, стойкость к тепловому удару, низкое водопоглощение, маслостойкость, уменьшение усадки и стабильность механических свойств [150, 154, 159, 179]. Особенно высокой стойкостью обладают наполненные волластонитом композиции к действию ультрафиолетовых лучей и воды [154]. Этот наполнитель значительно улучшает качество поверхности пластиков и повышает её сопротивляемость образованию царапин.

В связи с указанными выше значительными эффектами улучшения технологических и эксплуатационных свойств композиционных полимерных материалов, наполненных волластонитом, перспективно и целесообразно его использование в рецептурах резиновых смесей для производства резино-технических изделий различного назначения [7, 170, 179, 181, 182].

Например, в [170] изучались пластоэластические свойства резиновых смесей с применением волластонитового концентрата и высокоочищенного тонкоизмельчённого волластонита Койташского месторождения (Узбекистан) в качестве наполнителя вместо алюмосиликатных наполнителей. Результаты исследований показали, что при введении волластонита в некристаллизующиеся каучуки происходит увеличение условной прочности и относительного удлинения образцов [7]. На основании полученных данных предложены промышленные рецепты модельных резин, наполненных тонкоизмельчённым волластонитом, для получения резинотехнических изделий.

В работе [179] приведены данные по эластомерным композиционным материалам, наполненным модифицированным каолином и волластонитом, которые по эксплуатационным свойствам не уступают серийным композициям, наполненным каолином, а по термоустойчивости и пониженной окисляемости превосходят их.

Структура волластонита позволяет формировать особые материалы, которые одновременно обладают влагостойкостью и хорошо пропускают воздух. Благодаря этому свойству волластонит используется в производстве высококачественных герметиков [165].

Следует обратить особое внимание на то, что некоторые области применения пластмасс, такие, как строительство, транспорт, добыча полезных ископаемых, электроника, бытовая техника, предъявляют к материалам строгие требования в отношении пожарной безопасности. Природа большинства полимерных материалов такова, что их невозможно сделать полностью пожаробезопасными. При нагревании полимеры легко распадаются на низкомолекулярные насыщенные и ненасыщенные углеводороды, которые подвергаются экзотермическим реакциям окисления. Для повышения термо- и огнестойкости пластмасс широко применяются антипирены – специальные добавки, затрудняющие воспламенение и снижающие скорость распространения пламени.

К современным материалам предъявляются и другие требования – они не должны при горении выделять токсичные, остро пахнущие и раздражающие дыхательные пути вещества, не должны давать густой дым, мешающий ориентироваться в горящем помещении и искать пути спасения. Достигаются все эти

свойства за счет введения антипиренов, которые предотвращают тем или иным способом распространение пламени [183]. Действие антипиренов основано на изоляции одного из источников пламени – тепла, горючего или кислорода. Для защиты изделий из пластмасс обычно используются комбинации антипиренов разного типа действия, обладающие синергическим эффектом [165, 183].

Синтетический волластонит как термостойкий экологически безопасный тонкодисперсный наполнитель может успешно применяться в качестве синергиста антипиренов в составе трудногорючих наполненных полимеров, так как его введение в различные термопласты, реактопласты и эластомеры значительно понижает их способность к возгоранию и поддержанию горения. Полимерная композиция приобретает свойства трудногорючих материалов только при достаточно высоком наполнении (50...70 %), но при этом она должна сохранять определенный уровень физико-механических свойств, диктуемый параметрами изготавливаемого изделия. Поэтому оптимальная рецептура трудногорючей композиции всегда является компромиссом между этими характеристиками – огнестойкостью, технологичностью и прочностью [183].

Чтобы снизить отрицательное влияние высокого наполнения на физико-механические свойства материала, используют тонкодисперсные поверхностно модифицированные (аппретированные) марки, обработанные органосилановыми аппретами. Применение аппретированного волластонита в составе наполненных пластиков открывает широкие возможности для конструирования современных трудногорючих полимерных материалов и их использования в строительстве, приборостроении и целом ряду других производств [184].

По данным фирмы NYCO Minerals, много лет использующей в качестве наполнителя пластмасс волластонит, качественные характеристики продукции повышаются еще в большей степени, если в полимерную матрицу вводить аппретированный волластонит. Аппретирование заключается в обработке волластонита гидрофобизаторами (жидкими или газообразными силанами, а также специальными полимерами) и позволяет резко повысить степень наполнения полимера (до 80...120 массовых частей на 100 частей полимера), прочностные характеристики пластмасс и их термостабильность. Эта операция обычно осуществляется на стадии его диспергирования.

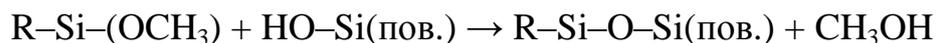
Аппреты обладают бифункциональным действием, позволяющим им взаимодействовать как с органическими полимерами и эластомерами, так и с неорганическим наполнителем, например, волластонитом. Чаще всего волластонит обрабатывают кремнийорганическими аппретами, способствующими химическому связыванию органических полимеров и неорганических наполнителей, что приводит к улучшению механических и диэлектрических свойств композиций, повышает стойкость материала в агрессивных средах и воде [150, 154, 173, 184, 185].

В табл. 9 приложения приведены некоторые примеры кремнийорганических соединений – аminosиланов, обеспечивающих хорошую совместимость волластонита с различными полимерами. В таблице даны структурные формулы аппретов и полимеры, рекомендованные для применения.

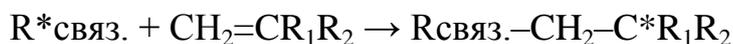
Неорганическая часть молекул аminosиланов имеет высокую адгезию к субстрату, органическая – к матрице, таким образом, между наполнителем и полимером создаётся некий промежуточный слой с усиленным адгезионным взаимодействием [173, 184, 185].

Механизм химического взаимодействия кремнийорганического аппрета с поверхностью частиц минерального наполнителя, например, ксонотлита и с полимерным связующим можно представить следующим образом:

– кремнийорганическая группа вступает в реакцию с гидроксильными группами на поверхности гидросиликата кальция (ксонотлита), образуя химическую связь [173]:



– другая, например, винильная, группа аппрета, при отверждении связующего (полимера) реагирует с его молекулами, образуя химическую связь с матрицей:



Благодаря образующимся химическим связям между поверхностью наполнителя и матрицей повышается адгезия, стойкость материала в воде и к действию кислот и щелочей [173].

В качестве аппретов, применяемых для обработки частиц волластонита, могут также успешно использоваться полититанаты калия, стеараты кальция [150]. Применение волластонита, обработанного вышеуказанными соединениями, существенно улучшает и реологические свойства смол, в которые он добавляется [150, 184].

Лакокрасочные материалы

Синтетические силикаты кальция, также как и природный волластонит, успешно применяются в лакокрасочном производстве и как наполнители, и как высококачественные белые пигменты, и как основа для создания окрашенных оболочковых пигментов.

Традиционными наполнителями в лакокрасочной промышленности являются каолин, бентонит, мел, тальк, асбест, барит, слюда и некоторые кремний-содержащие отходы горноперерабатывающих и химических производств (*табл. 10 приложения*) [186]. Известны примеры получения керамических пигментов на основе диоксида, анаортита, волластонита [187-191].

Физико-химические характеристики наполнителей, вводимых в состав пигментов или непосредственно в лакокрасочные композиции, оказывают существенное влияние на прочность и долговечность получаемых покрытий. Наличие у них кристаллической структуры, представленной игольчатой, волокнистой или пластинчатой формой частиц обеспечивает армирующие свойства и позволяет получать лакокрасочные композиции, образующие очень прочные и долговечные, так называемые, «черепичные» покрытия.

Волластонит как наполнитель лакокрасочных материалов стал применяться в середине XX века. Привлекательными свойствами этого минерала оказались его белый цвет и высокая твердость [192]. Волластонит придает покрытиям устойчивость к коррозии, поверхностную износостойкость, способствует сохранению цвета при атмосферных воздействиях [186, 192].

В последние годы наблюдается устойчивое увеличение применения волластонита в широком спектре антикоррозионных покрытий [194, 195], в том числе для повышения эффективности защитных грунтовок для металла (морские, авиационные и автомобильные грунтовки). Волластонит выступает как синергист защитных пигментов-ингибиторов. Использование этого наполнителя совместно с пигментами, обладающими антикоррозионными свойствами, существенно увеличивает стойкость лакокрасочных покрытий к коррозии и вспучиванию [195-197]. Так как применение хромата стронция во многих системах все еще остается безальтернативным, то волластонит используется с целью уменьшения количества хромата стронция без потери антикоррозионных свойств [194].

В работе [198] поверхностно-модифицированные марки волластонита применялись также для улучшения свойств фосфата цинка в алкидных композициях.

Синтетические волластонит и ксонотлит являются доступными по цене, экологически безопасными наполнителями для лакокрасочного производства, успешно заменяющими мел, каолин, тальк, слюду [74, 199, 200]. Целый ряд ценных технологических характеристик силикатов кальция обуславливает эффективность их использования в данной отрасли промышленности [3, 114, 161, 198, 201]. Так, высокая степень дисперсности (средний размер частиц менее 5 мкм) обеспечивает хорошую укрывистость, непрозрачность лакокрасочных составов. Высокий показатель белизны позволяет получать высококачественные белые и яркие чистые цветные краски (особенно в пастельных тонах). Высокие химическая и термическая стойкость позволяют получать краски, используемые в агрессивных и особо тяжёлых условиях эксплуатации, при нагревании до 1200 °С в окислительной среде волластонит не теряет свой белый цвет [199, 200]. Низкий коэффициент масляного поглощения (20...26 мл льняного масла на 100 г волластонита) приводит к уменьшению объёма необходимого связующего, позволяет достичь высокой степени концентрированности пигмента в лакокрасочной композиции и удлиняет срок службы лакокрасочных покрытий [3, 161, 199, 201]. Значение pH водной суспензии волластонита (от 7,5 до 9,0) способствует сохранению её вязкости при хранении, а также повышает антикоррозионные свойства лакокрасочных покрытий [194, 195].

Коротковолокнистая кристаллическая структура, обеспечивает отличный глянец, хорошую адгезию, противокоррозионность, водостойкость лакокрасочных покрытий. Низкий коэффициент межчастичного трения позволяет активно регулировать реологию композиционных материалов на его основе. Небольшая плотность (2,6–2,7 г/см³), уникальные диэлектрические свойства и низкая теплопроводность положительно влияют на качество лакокрасочных покрытий. Экологическая чистота и безопасность применения являются неотъемлемым достоинством волластонита [195].

Благодаря волокнистой структуре частиц и способности равномерно распределяться и структурироваться на поверхности введение волластонита в лакокрасочные композиции существенно улучшает механическую прочность об-

разующихся лакокрасочных покрытий, которые становятся более долговечными, менее склонными к растрескиванию со временем, более устойчивыми к выветриванию и истиранию [3, 150, 195].

Волластонит может быть использован в производстве красок преимущественно в случае следующих смол: алкидные смолы, которые обычно называются глицерофталиевыми; смолы, модифицированные маслом с длинной или короткой углеводородной цепью; акриловые смолы, происходящие от сложных эфиров акриловой кислоты (метил- или этилакрилат) и метакриловой кислоты, в случае необходимости сополимеризованных с этилакрилатом, 2-этил-гексилакрилатом или бутилакрилатом; виниловые смолы, как, например, поливинилацетат, поливинилхлорид, поливинилбутираль, поливинилформаль, и сополимеры винилхлорида с винилацетатом или винилиденхлоридом; аминопласты или фенольные смолы, чаще всего модифицированные; смолы на основе сложных полиэфиров; полиуретановые смолы; эпоксидные смолы; силиконовые смолы [3]. Волластонит находит применение и в рецептурах водно-дисперсионных красок. Обычно волластонит используется в количестве 10...60 мас. % в расчёте на массу краски [152].

Сверхтонкий синтетический волластонит может применяться при изготовлении специальных латексных красок, которые используются для нанесения отметок на проезжей части дорог, наполнителями в этих красках служат портландцемент и волластонит [152]. Латексные краски с волластонитом имеют более яркий цвет, чем краски с другими наполнителями, лучше смачивают поверхности материалов и изделий.

Необходимо также отметить, что высокие сорбционные свойства порошков синтетического волластонита, обусловленные хорошо развитой активной поверхностью частиц, предопределили его успешное использование в качестве высококачественного носителя красящих веществ в композиционных пигментах [161, 162, 201, 202].

Благодаря высоким технологическим характеристикам синтетические силикаты кальция могут конкурировать с традиционными белыми пигментами (оксидом цинка, диоксидом титана), широко применяемыми в настоящее время в лакокрасочной промышленности [200].

В настоящее время один из основных мировых производителей и, одновременно, экспортеров волластонитового сырья США примерно 30 % волластонита расходует на производство красок и различных покрытий. Крупный производитель волластонита в Европе Финляндия экспортирует сырьё в Японию, Австралию, Таиланд и на Филиппины. В этих странах основная масса волластонита используется в керамической и лакокрасочной промышленности, в производстве специальных пленочных антикоррозионных покрытий [7].

Фирма R.T. Wanderbilt Co Int. выпускает волластонит высокой степени белизны (> 88 %). Марки Vansil W-50, Active-8 предназначены для антикоррозионных вододисперсных красок, марка Vansil W-9 – для толстостенных покрытий, марка Van-Gel – для красок общего назначения. Волластонит Nyad-400 фирмы Nuso позволяет регулировать значения pH вододисперсных красок, что улучшает их стабильность при хранении, повышает стойкость к истиранию. Фирма Gernert поставляет высокотвёрдый волластонит марки S-11 для атмосферостойких, износостойких покрытий. Синтетический высокодисперсный волластонит Akkat-200 фирмы Akkat Chemie разработан для использования в вододисперсных красках и способен заменять в них 25...30 % диоксида титана.

Таким образом, использование синтетического волластонита в качестве наполнителя и пигмента в производстве различных лакокрасочных материалов и антикоррозионных пленочных покрытий – это новое многообещающее направление его практического применения.

Керамические материалы

Наибольший удельный вес в потребительской структуре волластонита, как сырья, занимает производство различных видов керамики [3, 24, 150, 159, 203, 204]. Керамика представляет собой поликристаллические материалы, полученные спеканием неметаллических порошков [205]. Количество керамических, в том числе волластонитсодержащих, материалов очень велико и разнообразно по составу, структуре, свойствам и областям применения.

Широкое применение волластонита в этой области объясняется рядом факторов [7, 150, 206]:

- улучшением прочностных характеристик;

- снижением усадки, повышением морозостойкости;
- обеспечением высокого удельного электросопротивления материалов;
- возможностью скоростного обжига изделий;
- снижением расхода энергии при замене известняка, песка, полевого шпата и т.д.

Впервые волластонитовая керамика была применена за рубежом при изготовлении керамических деталей машин и механизмов [150].

В настоящее время основными производителями керамики являются США и Япония. США доминируют в области конструкционной керамики, предназначенной, в первую очередь, для металлообрабатывающих целей. Япония безраздельно доминирует в области функциональной керамики (основном компоненте электронных устройств). Такая ситуация, судя по прогнозам, сохранится и в ближайшем будущем [205].

Конструкционная керамика используется для создания механически стойких конструкций, функциональная керамика обладает специфическими (электрическими, магнитными, оптическими, термическими, биологическими и др.) функциями [205].

В зависимости от вида используемого сырья и структуры полученного керамического материала керамика классифицируется на грубую (крупнозернистую) и тонкую (мелкозернистую). К крупнозернистой относится вся строительная керамика (кафель, кирпич, черепица, плиты и т. д.), к мелкозернистой – фарфор, фаянс, майолика, декоративная керамика, биокерамика [7].

Состав и дисперсность синтетических силикатов кальция, в частности волластонита, определяют характеристики керамической массы, а, следовательно, качество и свойства готовой продукции. Поэтому тонкодисперсный синтетический волластонит с низким содержанием примесей и высоким показателем белизны успешно используется при изготовлении различных видов функциональной керамики, тонкой керамики, а также биосовместимой керамики.

К волластониту, вводимому в состав строительной керамики, предъявляются несколько иные требования, и акцент делается не на чистоту материала, а на форму частиц. В данном случае предпочтение отдаётся сортам волластонита

с игольчатой формой кристаллов.

Строительная керамика. Достаточно крупномасштабным направлением использования как природного, так и синтетического волластонита является производство облицовочных плиток [150, 207-210]. Содержание волластонита в таких изделиях может варьироваться от 15 до 65 мас. % [159]. Им частично или полностью заменяют нефелиновые сиениты, датолитовые концентраты. Введение волластонита в состав плиточных масс позволяет предотвратить усадку и растрескивание плиток при сушке и обжиге, снизить температуру и сократить продолжительность обжига, получить изделия с хорошими физико-механическими свойствами, уменьшить их восприимчивость к термовлажностному расширению и развитию в них микротрещин, повысить устойчивость к деформации, термо- и морозостойкость.

В случае использования в производстве керамических изделий природного сырья возникает необходимость корректирования технологического режима обжига с каждой новой партией, так как волластонитовая руда каждого конкретного месторождения характеризуется индивидуальным набором сопутствующих компонентов и примесей. Имеются данные о том, что некоторые примеси и минеральные компоненты, содержащиеся в волластонитовом сырьё, положительно влияют на процесс формирования керамики и ее физико-химические свойства [7, 159, 211, 212]. Например, в отличие от кварца, кальцит и гранаты участвуют в процессе фазообразования и, частично взаимодействуя с волластонитом, образуют анортит. Однако все эти сопутствующие компоненты и примеси должны присутствовать в руде в допустимых концентрациях. С этой точки зрения более привлекательным является синтетический волластонит, содержащий меньшее количество примесей и характеризующийся более стабильным составом.

Фарфор, фаянс. В производстве керамических материалов, например, фарфора, фаянса, количество волластонита обычно составляет 15...50 мас. % в расчёте на совокупную керамическую массу [213]. Керамика на основе волластонита имеет низкую температуру спекания (990...1200 °С), поэтому является самым подходящим материалом для технологий быстрого обжига. Введение синтетического волластонита в фарфоровые массы ускоряет процесс их спекания,

снижает температуру обжига изделий и сокращает время их выдержки при максимальной температуре [214, 215]. В работе [214] исследованы свойства фарфора, изготовленного из керамической массы с содержанием волластонита 25 мас. % при температуре обжига 1050...1200 °С и продолжительности выдержки в течение 3 ч, что в несколько раз меньше, чем у классического фарфора. По всем показателям волластонитовый фарфор не уступает обычному, после обжига до 1200 °С прочность его составляла 67 МПа, тогда как у обычного при температуре обжига до 1250 °С равнялась 32 МПа. Выпуск волластонитового фарфора позволяет значительно снизить расход энергии [214].

Сырьевые материалы и технологии, применяемые при производстве как фарфора, так и фаянса, являются во многом сходными. Однако в фаянсовом производстве есть свои отличительные особенности и нюансы. Так, при использовании одинаковых сырьевых материалов соотношение определённых компонентов в сырье и режим обжига для фаянса должно быть иным, чем для фарфора [7]. Повышенная прочность фаянсовых изделий на основе высококальциевого сырья обусловлена образованием в процессе обжига кристаллических алюмосиликатов кальция типа анортита $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. В условиях низкотемпературного обжига (900...1000 °С) формирование этого соединения возможно лишь при определенном массовом соотношении CaO и щелочных компонентов, так как при увеличении доли последних образуется избыточная жидкая фаза, в которой CaO частично растворяется, и выход анортита снижается. Использование волластонита в качестве сырьевого материала для фаянса обеспечивает возможность контролировать соотношение компонентов керамической массы и осуществлять обжиг в интервале температур 890...930 °С [7].

Снижение усадки изделий при обжиге волластонитсодержащей керамической массы в интервале температур 950...1100 °С объясняется частичным растворением кварца, кристобалита и волластонита и образованием из расплава новых менее плотных кристаллических фаз, например, анортита [7]. Когда происходит образование анортита из волластонита в расплаве, истинная плотность кристаллических фаз уменьшается, объём их закономерно возрастает, что проявляется как снижение усадки изделия. Кроме появления менее плотных кристаллических фаз снижению усадки способствует образование в керамической

массе каркаса из разнонаправленных кристаллов волластонита. При температуре обжига 1000...1100 °С волластонит растворяется в расплаве лишь частично и плотный каркас сохраняется, препятствуя уменьшению первоначального объёма изделия [216]. При охлаждении изделия после обжига происходит кристаллизация шихты, игольчатые частицы волластонита прочно скрепляются между собой. В результате получается армированный материал с упрочнённой кристаллической структурой, что приводит к повышению прочности изделия.

Увеличение содержания волластонита в массе значительно снижает температуру образования стеклофазы и увеличивает её количество. При плавлении стеклофазы и образовании новых кристаллических фаз объём расплава уменьшается и появляются поры размером 150...200 мкм. Волластонит изменяет состав стеклофазы, которая, вследствие изменения коэффициента поверхностного натяжения, обволакивает стенки пор. Таким образом, возрастает пористость керамики [217]. Благодаря большой пористости и сетчатому строению волластонитовая керамика почти не бьётся [218].

Важно отметить, что подобно природному волластониту, положительные эффекты в керамических массах вызывает и синтетический волластонит [7, 219]. При введении его в фаянсовую массу интенсифицируется процесс её спекания и сокращается время термообработки, что позволяет проводить ускоренный обжиг керамики. Например, керамические изделия, содержащие более 70 мас. % волластонита, могут быть обожжены в течение 1 ч. Пригодность синтетического волластонита для скоростного обжига определяется также его сравнительно малым термическим расширением и отсутствием в нём примесей, которые при высоких температурах могут выделять химически связанную воду или летучие компоненты.

Силикатные глазури. Глазури представляют собой стекловидные защитно-декоративные покрытия (прозрачные, непрозрачные, бесцветные или окрашенные) на фарфоре, фаянсе, майолике, облицовочной плитке.

Как природный, так и синтетический волластонит успешно используется в производстве глазурей, глазурной фритты, цветных протрав. Глазури на его основе образуют гладкую поверхность с низкой пористостью [11, 213, 220]. Низкий коэффициент линейного расширения волластонита предотвращает растрескивание и образование дефектов глазурей и эмалей.

Волластонит придает стекловидным защитно-декоративным покрытиям высокую химическую стойкость, снижает их истираемость, что немало важно для напольных керамических покрытий [7].

Важными компонентами традиционных силикатных глазурей являются оксиды SiO_2 , CaO и MgO в различных массовых соотношениях. Поэтому основными компонентами глазурной шихты являются кварцевый песок, кварциты, доломиты, мрамор. Одновременно с этими горными породами вносится и значительное количество красящих примесей, прежде всего, соединения железа. При замене указанных пород синтетическим волластонитом с содержанием CaSiO_3 более 90 мас. % снижается содержание красящих примесей, а также температура растекания глазурей. Кроме того, повышается прочность сцепления глазури с поверхностью керамики, усиливаются белизна и блеск глазури, снижается (примерно до 2 %) водопоглощение, повышается термостойкость и морозостойкость [7, 159].

Содержание волластонита в стеклообразных покрывных композициях обычно составляет 10...40 мас. %, но может достигать и 50 мас. %. Вводить его можно как в сырые, так и в полуфриттированные глазури. Можно формировать как матовые, так и глянцевые покрытия, что определяется составом и температурно-временным режимом обжига [7].

Разработаны составы для глазури при производстве керамических плиток, позволяющие получать гладкую глазурованную поверхность белого цвета (волластонит 50 мас. %, Na-Ca -стекло 30 мас. %, вода 20 мас. %), а также жёлто-коричневого цвета (волластонит 15 мас. %, нефелин / сиенит 37 мас. %, датолит 29 мас. %, глина 12 мас. %, карбонат бария 5 мас. %, оксид цинка 2 мас. %) [213].

Французская фирма "Luzenac" производит высокостойкие глазури для напольных плиток. Состав глазурных масс разнообразен, но базисная основа включает тальк, глинозем, волластонит. Указанное сочетание обеспечивает глазурному покрытию после ускоренного обжига при температуре ~ 1170 °C в роликовой печи повышенную износостойкость и красивый глянцевый вид. Глазурная масса, содержащая 20 мас. % волластонита, позволяет получать нескользкие покрытия по напольной плитке, отличающиеся высокой химической и износостойкостью [221].

Показатели преломления стеклообразных глазурей, как правило, имеют значения близкие к 1,5. Для волластонита эта величина равна 1,63; для диопсида – 1,68. Разница значений коэффициентов у глазурных стекол и указанных минералов не так велика, поэтому для получения матовых покрытий необходимо иметь высокую концентрацию этих минералов. Например, при добавлении около 50 мас. % волластонита в шихту глазури получают матовыми без применения традиционных добавок (в частности, циркониевого концентрата) [7].

Известно, что наиболее часто возникающими дефектами глазурей являются цеки (трещиноватость). Они образуются в процессе охлаждения керамических изделий в том случае, когда глазурь сжимается в большей степени, чем подглазурный слой, вследствие чего в ней возникают растягивающие напряжения. Для ликвидации цеков состав глазури подбирают таким, чтобы уменьшить разницу между температурными коэффициентами линейного расширения глазури и керамики [7].

Волластонитсодержащие глазури менее склонны к растрескиванию (расколам, мелким трещинам, взломам) и к дефектам с этим связанным, чем их безволластонитовые аналоги [206]. Волластонит, введенный в состав глазури, благоприятно влияет на ее качество, так как температурный коэффициент линейного расширения самого минерала имеет низкое значение ($6,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [7].

Разработан новый материал ангоб (не полностью расплавленное покрытие для лицевой отделки керамических изделий), включающий, мас. %: глина 65...75; триполифосфат натрия – 1...2; волластонит 20...30; поташ – 3...4. Компоненты сырьевой смеси размалывают мокрым способом и перемешивают (влажность 20...25 %). Ангоб наносят на изделия и обжигают в окислительной среде при 950 °С. Таким образом, повышается прочность на удар покрытия из ангоба до 1,2...1,5 кг/м [222].

Получение самоглазующихся керамических плиток – нетрадиционный подход в производстве строительных материалов [223-225], который позволяет снизить себестоимость получаемой продукции за счет исключения из технологического цикла процесса глазурования изделий. К сырью предъявляется ряд требований, одно из которых – легкоплавкость, что достигается выбором сырья с повышенным содержанием оксидов щелочных металлов. Ранее само-

глазурующиеся плитки получали на основе перлита, но в настоящее время всё чаще используются более доступные природные цеолиты и твёрдые отходы промышленности. Учёные Томского политехнического университета при получении плиток в шихту дополнительно вводили алтайский волластонит. Добавка волластонита позволила снизить температуру обжига изделий до 1020 °С и улучшить цвет керамических плиток (изменение от коричневых оттенков до кремовых). Важно отметить, что для плиток с использованием волластонита характерно равномерное покрытие поверхности стекловидным слоем [222].

Техническая керамика. Введенный в керамическую массу волластонит вызывает образование кристаллической диэлектрической фазы с высоким электросопротивлением. Так, из силиката свинца и волластонита создан материал, обладающий сверхвысоким электросопротивлением, который может быть использован при создании высокочастотного электронного оборудования, в изделиях электро- и радиотехнического назначения [159].

В работе [204] описан способ получения керамики с низкими диэлектрическими потерями, полученной при температуре обжига 1100...1220 °С из шихты, содержащей 55...71 % волластонита.

В США создан электроизоляционный фарфор, содержащий 20 мас. % волластонита. Он характеризуется очень незначительной утечкой электричества, поэтому его можно применять в электронных приборах, а также при изготовлении авиационных запальных свечей, которые в процессе работы в турбореактивных двигателях нагреваются до 1000 °С [7]. Применение волластонита в производстве электрокерамики значительно снижает её стоимость [159, 203].

В процессе производства фарфоровых и других керамических материалов, используемых в электротехнике, следует учитывать тот факт, что примеси железа и марганца, присутствующие в волластонитовом сырье, оказывают негативное действие – они снижают температуру плавления и ухудшают диэлектрические свойства материалов. Волластонит, загрязненный этими примесями, нельзя применять в производстве электрокерамических изделий.

Следует обратить внимание на еще одно важное качественное влияние волластонита на свойства керамической массы. Этот минерал, введенный в составы, подвергающиеся скоростному обжигу, придаёт им хорошие прессовочные харак-

теристики. Технологические исследования, выполненные в США, показали, что волластонитовая масса для изготовления кожухов к вакуумным трубкам легко поддается штамповке и механической обработке. Различные детали (диски, прокладки и т. д.), в том числе сложной конфигурации, можно изготавливать сухим и влажным прессованием с использованием карбидных штампов, а узлы несложной формы – простой отливкой [7].

Примером применения керамики в машиностроении может служить листовым материалом для изготовления дисковых роликов, имеющих ориентированные вермикулитовые пластинки. Главной присадкой к тонкопластинчатому вермикулиту с размером частиц меньше 1 мм и толщиной меньше 100 мкм являются волокна природного волластонита (40...100 мас. % от количества вермикулита) или керамические волокна на основе синтетического волластонита (10...100 мас. %). Листы изготавливают из указанной смеси по технологии получения бумаги [226].

В Японии получают волластонитовую керамику спеканием волластонита с небольшим количеством кварца, диоксида и псевдоволластонита при температурах 1200...1250 °С [159].

Биокерамика. За последние годы резко возрос интерес к биокерамике, что объясняется высокими физико-техническими показателями конструкционной стеклокерамики, её биологической индифферентностью и эффективностью применения в области зубного протезирования, в ортопедии и травматологии в качестве имплантатов. Активная работа в этом направлении проводится в России, США, Германии, Японии, Китае.

По назначению биокерамику разделяют на два класса [227]:

- биоинертная, обладающая минимальными химическим, электрохимическим, поверхностно-каталитическим и другими взаимодействиями с живой тканью;
- биоактивная, участвующая в биохимических процессах организма.

Основными требованиями, предъявляемыми к биокерамическому материалу как имплантату, являются его биосовместимость с тканью организма, высокая химическая чистота и прочность.

В мировой практике уже широко применяются биоситаллы [227] – стеклокристаллические композиции, содержащие фазы апатита и волластонита. [160, 227]. Минеральная основа человеческой кости – соединение $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. Аналогом его является природный минерал гидроксиапатит. При этом оксиды V_2O_5 , ZrO_2 , а также высокочистые природные и синтетические силикаты кальция хорошо зарекомендовали себя в качестве легирующих веществ, упрочняющих гидроксиапатит.

Наиболее эффективным минералом, придающим биокерамическому материалу прочность и другие не менее важные эксплуатационные свойства (белизну, пористость, износостойкость и т. д.), является волластонит.

Хорошую биосовместимость проявляют стеклокристаллические материалы, полученные как традиционными методами плавки, так и золь-гель способом [228, 229].

В целях получения фосфатной биокерамики изучена система $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\text{--}3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$. Система является бинарной, эвтектика (1402 ± 3 °C) соответствует составу: 60 мас. % $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\text{--}40$ мас. % $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ [230].

Авторами работы [231] в качестве упрочняющего компонента гидроксиапатита использован природный волластонит с высоким содержанием основного минерала и низким содержанием вредных примесей. Применяли волластонит двух фракций: первая – с размером частиц менее 0,15 мм; вторая – 0,3...0,5 мм. Гидроксиапатит синтезировали твердофазным способом по реакции карбоната кальция и гидрофосфата аммония. Полученный гидроксиапатит смешивали с волластонитом в определённом соотношении и при температуре 1125...1250 °C синтезировали биокерамику. Для снижения температуры отжига и образования стекловидной фазы в биокерамическую массу дополнительно вводили 5 мас. % полевого шпата от общей массы основных компонентов. Было установлено, что хорошей пористостью, высокой биоактивностью обладают составы биокерамики, содержащие 10...40 мас. % гидроксиапатита и 60...90 мас. % волластонита.

Характерно, что в процессе синтеза керамики выделяющиеся при охлаждении расплава волластонит и гидроксиапатит кристаллизуются на уже существующих иглах волластонита и частицах гидроксиапатита, упрочняя решётки этих кристаллических фаз [7]. Следовательно, при разработке составов биосов-

местимой керамики предпочтение отдаётся сортам волластонита с игольчатой формой кристаллов. Эта особенность обеспечивает образование в материале имплантата переплетенной армирующей сетки из игл волластонита. При умеренном содержании в композиционном материале тонкодисперсного компонента (преимущественно гидроксиапатита) формируется высокопористая структура со сквозными порами. Наибольшую пористость имеют материалы, содержащие монофракционный волластонит, а размер пор зависит от величины кристаллов минерала. Пористость важна для обеспечения ассимиляции биокерамики и ее срастания с костной тканью.

Несмотря на то, что природный волластонит обладает сильно выраженным игольчатым габитусом кристаллов с соотношением L/D более чем 20, он значительно уступает по чистоте синтетическому. В свою очередь, известные методы синтеза волластонита позволяют получать целевой продукт с такой структурой и свойствами, которые полностью удовлетворяют требованиям к сырью для получения биосовместимой керамики. С этих позиций можно сделать вывод о перспективности применения в производстве биокерамики высокочистого синтетического волластонита с игольчатой формой кристаллов, выращенного в гидротермальных условиях или полученного кристаллизацией при высокотемпературном синтезе.

За рубежом стеклокристаллические материалы в системе $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ были получены путём использования золь-гель способа [229]. В качестве исходных веществ для получения соответствующих оксидов использовались нитрат и ацетат кальция, тетраэтоксисилан, триэтилфосфат и фосфорная кислота. После нагрева гелей до $1000\text{ }^\circ\text{C}$ материалы содержали стеклофазу, гидроксиапатит и псевдоволластонит. Исследования поверхностных слоев гелевых материалов с помощью ИК-спектроскопии и энергодисперсионного анализа поверхностного слоя геля после контакта с жидкостью организма показывают наличие поверхностной кристаллизации гидроксиапатита, что может указывать на биоактивность полученных стеклокристаллических материалов [229].

Японскими учёными показано, что наибольшая прочность на изгиб (215 МПа) получена у керамических стекол, содержащих добавки фтор- и кислородсодержащего апатита, а также β -волластонита. Ими разработан способ со-

единения стеклокерамики с материалом кости. Освоено производство керамического стекла марки Серапон А-В. На основе стеклокерамики разработан биологически активный цемент, в котором мономер метилметакрилата использован в качестве связующего [232].

Опробовано применение стеклокерамики для изготовления точных деталей (заполнители между позвонками). Из порошка такого стекла с цементной связкой изготавливают части костей [160].

Таким образом, использование синтетического волластонита высокой чистоты открывает широкие перспективы для такого нетрадиционного направления в технологии керамики как синтез материалов медицинского назначения. Регулирование соотношения апатитовой и волластонитовой фаз в синтезируемых материалах позволяет получать составы биокерамических масс для конкретных медицинских целей.

Композиционные материалы

Анализ возможностей применения волластонита в составе полимерных, лакокрасочных и керамических материалов показал, что волластонит, как и другие силикаты кальция, нашёл применение в разнообразных композиционных материалах в качестве наполнителя как неорганических, так и органических веществ. При этом волластонит в виде дисперсной фазы равномерно распределяется в объёме сплошной фазы (матрицы) полимеров, керамики, красок. Размер частиц волластонита в зависимости от цели его использования может существенно изменяться вплоть до применения тонкодисперсных и наноматериалов [16].

С другой стороны, перспективны композиционные материалы с использованием силикатов кальция в качестве инертной основы – сплошной фазы, импрегнированной соединениями со специальными свойствами. При этом распределение активных компонентов может происходить на поверхности частиц (оболочковые материалы), а также в объёме пористого материала (катализаторы и другие функциональные материалы) [16]. Разработки по применению силикатов кальция в качестве основы (матрицы) для функциональных материалов приведены в разд. 1.2.2, 5.2, 5.3.

В данном разделе приводятся сведения об использовании силикатов кальция в композиционных материалах, как это обычно понимается, классического вида, когда два или более компонентов образуют фазы значительного размера, распределяемые по объёму материала. Соотношение объёмов фаз может существенно различаться, причём тот или иной компонент может существовать в виде сплошной фазы. Действие силикатов кальция в композиционных материалах определяется, в основном, их армирующими свойствами. Такие композиты используются в качестве конструкционных материалов.

Композиционные строительные материалы. Широкий ассортимент материалов, используемых в строительстве, большой масштаб этой отрасли определяют объём и перспективы использования природных и синтетических силикатов кальция. В настоящее время волластонит применяется для получения таких материалов как цемент, бетон и строительные растворы, сухие смеси и штукатурка, герметики, краски и лаки.

В промышленном и гражданском строительстве широко применяются композиционные вяжущие материалы, армированные не только такими упрочняющими наполнителями, как стальная проволока, асбест и стекловолокно, но и волокнистыми кристаллами гидросиликатов кальция и волластонита [233].

Широкое применение силикатов кальция обусловлено рядом ценных качеств, передаваемых ими строительным материалам. Прежде всего, это увеличение механической прочности материалов. Благодаря игольчатой форме используемых кристаллов волластонита и их равномерному распределению по объёму, увеличивается прочность композиционных материалов на изгиб, сжатие и растяжение. Вследствие снижения температурного коэффициента линейного расширения снижается вероятность образования трещин и искривлений изделий, несмотря на изменение внешних условий и внутренних напряжений.

Различные волластонитосодержащие композиционные материалы нашли широкое применение в таких строительных изделиях и конструкциях как бетонные детали конструкций, кирпич, огнестойкие покрытия, облицовочные плитки, кровельные материалы и др. [7, 8, 14].

Вяжущие строительные материалы. Применение волокнистого волластонита как составляющего вяжущих материалов на основе портландцемента и со-

ответствующих бетонов показало значительное улучшение физических свойств полученных материалов, прежде всего прочностных характеристик [233, 234].

Синтетические силикаты и гидросиликаты кальция также, как и природный волластонит, успешно применяются в производстве композиционных вяжущих. Авторами [233] разработана промышленная технология получения нитевидных кристаллов гидрата трёхкальциевого силиката, исследованы его свойства и составы композиционных материалов, армированных этим гидросиликатом. Определены оптимальные условия процесса кристаллизации нитевидных кристаллов данного гидросиликата: температура 330 °С, давление 15...50 МПа, расход NaOH 20 мас. %, продолжительность до 100 ч. Основная масса кристаллов, после отсева, имела длину 50...100 мкм, а 3...4 мас. % кристаллов – длину 1000...3000 мкм. Было установлено, что введение в портландцемент 3...10 мас. % волокнистых кристаллов гидрата трёхкальциевого силиката оказывает интенсифицирующее действие на процесс твердения вяжущего – конец схватывания цемента ускоряется на 1...2 ч. Электронно-микроскопические исследования полученных композиционных материалов показали, что волокнистые кристаллы гидрата трёхкальциевого силиката выступают в роли не только армирующего агента, но одновременно являются подложками для кристаллизации частиц с волокнистой структурой из гидратирующейся цементной матрицы. Таким образом, при твердении композиции происходит процесс её самоармирования.

Предложен способ [235] изготовления пористых бетонных элементов на основе гидросиликатов кальция, включающий: приготовление сырьевой смеси, содержащей кварцевую муку, негашеную известь, гашеную известь и/или портландцемент, порообразователь и воду; формование из сырьевой смеси заготовки и её отверждение; автоклавную обработку, приводящую к кристаллизации гидросиликатов кальция и, соответственно, упрочнению изделия. В качестве порообразователя в сырьевую смесь вводили макулатурный шлам, расщеплённый на волокна в гидроразбавителе. Сырьевую смесь формовали в виде профиля в формовочной установке с нагревом, извлекали после отверждения и разрезали профиль на заготовки. Допускалось формование путём заливки сырь-

евой смеси в отдельные формы с последующим извлечением после затвердевания и разрезкой в случае необходимости.

Цементно-волластонитовые вяжущие можно с успехом использовать для изготовления коррозионо-стойких экономичных бетонов с повышенным пределом прочности при изгибе. Разработано высокопрочное изделие из гидросиликата кальция, кремнезёма с содержанием аморфной составляющей 20...80 мас. % и армирующего материала (стекловолокна или бумажной массы) [124].

Авторами [6] выявлено ускорение твердения и упрочнение структуры известковых композитов с наполнителем на основе высокодисперсных гидросиликатов кальция, синтезированных из жидкого натриевого стекла в присутствии добавок осадителей.

Анализируя перспективы применения волластонита в промышленности строительных материалов с точки зрения расширения их производства, необходимо в первую очередь ориентироваться на многообразие ассортимента стройматериалов и изделий на основе цемента, других вяжущих веществ и твердеющих дисперсных систем [7].

Сухие смеси. Широко применяются в строительстве для ремонтных работ, при отделке новых зданий и сооружений. Различными фирмами проводятся работы по модификации сухих смесей, разработке новых составов с улучшенными характеристиками [14]. Сравнительно недавно на рынок вышли отечественные производители сухих строительных смесей на основе волластонита. Это фирма «Вигал», производящая смеси «Вигалит», и фирма АРТЭК, выпускающая смеси «Воксил» с микроармирующим наполнителем. Фирмой «Вигал» создана серия сухих смесей, содержащих высокодисперсный волластонит, которая хорошо зарекомендовала себя на рынке строительных материалов [7, 8].

Композиции, приготовленные из волластонитсодержащих сухих смесей с добавлением воды, весьма пластичны, легко наносятся на различные поверхности и обладают хорошей адгезией к ним. Волластонит повышает водоудерживающую способность рабочих составов, усиливает их структурообразование и уменьшает, а в ряде случаев полностью ликвидирует усадку при твердении. Это особенно важно для тех смесей, которые испытывают значительные деформации при твердении [7].

Кристаллы волластонита оказывают микроармирующее действие, обеспечивают безусадочность и повышенные прочностные показатели композитов, изготавливаемых на основе сухих строительных смесей [236]. Это позволяет исключить такие негативные явления, как разноусадочность, отслаивание материала от поверхности, его растрескивание и т. д. Армирующий эффект вызван тем, что частицы волластонита, обладающие высокими хемосорбционными свойствами, являются центрами образования ассоциаций с частицами других компонентов смеси, «сковывая» подвижность последних относительно друг друга [7].

Обладая хорошими адсорбционными свойствами, волластонит исключает расслоение композиций на основе сухих строительных смесей при твердении, обеспечивает однородность по фактуре и цвету, что особенно важно в случае применения декоративных смесей, окрашенных минеральными или органическими пигментами.

Для ремонта и отделки внутренних помещений используются сухие смеси, приготовленные только из экологически чистых сырьевых компонентов, таких как портландцемент, тонкодисперсные минеральные наполнители, волластонит и модифицирующие добавки водорастворимых высокополимерных соединений. В зависимости от назначения массовая доля волластонита в рецептурах этих смесей варьируется в пределах 5...10 мас. % [7].

Достаточно высокие атмосферо- и морозоустойчивость смесей с добавкой волластонита позволяют успешно применять их для наружных ремонтных и отделочных работ, в частности, для ремонта фасадов [236].

В [237, 238] показана эффективность применения в известковых сухих строительных смесях высокодисперсных гидросиликатов кальция, синтезированных методом осаждения из водорастворимого сырья.

Асбестоцементные материалы. Волластонит успешно применяют при изготовлении шифера, асбоцементных труб в целях повышения прочности этих материалов и изделий на поперечный разрыв за счет использования его микроармирующих свойств.

Замена до 25 мас. % асбестоволокнистых упрочнителей (асбест, волокнистый тальк) волластонитом повышает прочность асбестоцементных изделий (строительная фурнитура, канализационные трубы и т. д.) в 2...3 раза [11, 234]. В работе [234] исследована возможность применения волластонита в производстве экструзионного асбестоцемента и виброформованных бетонных изделий.

Поскольку все химические процессы в гетерогенных системах, в частности в твердеющих цементных композициях, протекают на границах раздела фаз, прочностные характеристики получаемых композитов находятся в прямой зависимости от удельной поверхности и дисперсности частиц твердой фазы. С увеличением дисперсности волластонита, вводимого в состав композитов, возрастает прочность изделий и снижается процент наполнения. Например, одинаковое увеличение прочности можно обеспечить, если добавить 25 мас. % волластонита с диаметром зерен 325 мкм, или 16 мас. % – с диаметром 10 мкм, или 10 мас. % – с диаметром 1 мкм [7].

Защитно-декоративные покрытия. Использование волластонита целесообразно в специальных пленках, применяемых для покрытия промышленных и архитектурных изделий, конструкций и сооружений с целью обеспечения защитных и декоративных характеристик [3, 7].

Волластонит усиливает адгезию покрытия с поверхностью материала конструкции и улучшает ее механические свойства, особенно сопротивление хрупкому разрушению, а также снижает концентрацию адсорбируемого покрытием кислорода, обеспечивая тем самым пассивацию материала и препятствуя деградации самой пленки. Высокая однородность волластонитосодержащего покрытия препятствует образованию локальной коррозии и растрескиванию [7].

Волластонит усиливает яркость поверхности покрытия, сглаживая неровности, повышает ее химическую стойкость и устойчивость к воздействию УФ-излучения [3].

На основе волластонита могут быть изготовлены составы, обладающие теплоизоляционными свойствами, застывающие на месте применения (не прибегая к подогреву). Эти составы могут успешно использоваться в строитель-

стве, металлургической и химической промышленности. Пасты-краски и пены на основе синтетического или мелкоизмельчённого природного волластонита перспективны для использования в строительстве и превосходят широко применяемые в настоящее время органические пены и краски по целому ряду свойств [3]. Такие пасты и пены пожаробезопасны, легко наносятся на соответствующим образом подготовленную поверхность (металл, бетон, камень) и примерно через 24 ч после нанесения образуют прочное монолитное покрытие, которое характеризуется термостойкостью, устойчивостью к климатическим воздействиям, не подвергается коррозии под действием солей [3].

Введение в состав композиций на основе волластонита карбоната магния позволяет получать составы пониженной плотности в виде пен. Пена может образовываться и за счёт примеси кальцита, содержащегося в волластоните [163]. Огнеупорные пены, изготовленные с применением волластонита, характеризуются малой плотностью, огнеупорностью, высокими теплоизоляционными свойствами, хорошей адгезией с укрываемыми материалами, поэтому могут широко применяться в строительстве для теплоизоляции стальных каркасов зданий, сборных домов [3], а также в металлургической промышленности [11, 239-241].

Разработана рецептура и получены опытные образцы волластонитовой пены пониженной плотности для создания фасадных и облицовочных покрытий на бетонах и железобетонных конструкциях. Для получения композиции волластонит смешивали с карбонатом магния и борной кислотой. После этого в смесь подавали воду, суперпластификатор и фосфорную кислоту. Приготовленную композицию тонким слоем наносили на поверхность методом распыления через пульверизатор [3]. После нанесения пасты на поверхность бетона или камня и протекания реакции, образуется монолитное покрытие, которое имеет хорошую адгезию к укрываемому материалу. Покрытие огнеупорно, не подвержено воздействию погодных условий и других факторов. Резкие изменения температуры не вызывают усадки, растрескивания и отслаивания образующегося покрытия. Следует отметить, что нужный цвет покрытию можно придать с помощью пигментов на волластонитовой основе (см. раздел 1.2.2.).

Огнеупоры и термоизоляционные материалы. Волластонитовое сырьё перспективно для использования в производстве огнеупоров, термостойких и теплоизоляционных материалов. Имеются данные [242], свидетельствующие о том, что сравнительно небольшие добавки волластонита (до 15 мас. %) в огнеупорные глиняные массы уменьшают огневую усадку, снижают температурный коэффициент линейного расширения, повышают механическую прочность и термостойкость изделий, изготовленных из этих масс.

Предложен теплоизоляционный материал, который работает в контакте с расплавленным металлом и позволяет увеличивать надёжность функционирования металлургических и других термических агрегатов, включающий: известь, рассчитанную на CaO – 4...10 мас. %; кремнеземистый компонент, рассчитанный на SiO₂ – 6...12 мас. %; наполнитель (смесь волластонита кристаллической структуры с волластонитом аморфной структуры [ксонотлит]) – 90...78 мас. % [239].

Известен [241] волластонитсодержащий теплоизоляционный материал, изготовленный в форме плит, труб, мелкой оснастки (втулки, сита), который не смачивается алюминиевыми сплавами и не изменяет своей структуры и свойств после длительного контакта (до 144 ч) с литиево-алюминиевыми расплавами. Такой теплоизоляционный материал перспективен для использования в металлургии легких сплавов, например, при создании переливных устройств и литевых систем. Это обеспечит высокое качество металла, а также экономию тепловой энергии и металла при разливке сплавов.

С целью замены традиционных асбестсодержащих огнеупорных материалов авторами [243] предложен способ получения огнеупорной керамики на основе волластонита, отличающейся высокой химической инертностью к расплаву алюминия. Материалы пригодны для изготовления футеровки агрегатов и литейной оснастки в металлургии алюминиевых сплавов. Формовочную массу готовили совместным помолом шихты, содержащей 70...80 мас. % концентрата природного волластонита, 10...20 мас. % каолина, 5...10 мас. % глины, 0,3 мас. % кальцинированной соды и 0,2 мас. % жидкого стекла с добавлением воды до влажности 27...32 %. Формование изделий осуществляли методом

шликерного литья в пористые формы. Обжиг изделий проводили при температуре 950...1000 °С в течение 1...3 ч.

Разработан листовой безасбестовый теплоизоляционный материал из природного волластонита, кварца и извести [244], который можно применять при температуре до 1000 °С для контакта с жидким алюминием. Для получения микропористой структуры и обеспечения высокой прочности материала в шихту добавляли высокоигльчатый волластонит в количестве 50...70 мас. % с содержанием не менее 50 % частиц с соотношением $L/D = 5...20$, в том числе с содержанием не менее 15 % частиц с $L/D = 10...20$. Формование влажной смеси в листовой материал осуществляли виброспособом, сушили при температуре 250...300 °С в течение 1,5...3 ч, обжиг проводили при температуре 850...900 °С в течение 4...6 ч.

Огнеупоры на волластонитовой основе, производимые в промышленном масштабе, например, в Чехии и Словакии огнеупоры «Калотермекс» (марки А, В, ХР), имеют следующие характеристики: теплопроводность 0,087...0,200 Вт/(м · °С); средняя плотность 230...260 кг/м³; прочность при изгибе 0,2...0,5 МПа. Их используют для футеровки электрических печей, а также при изготовлении высокотемпературных нагревателей плавильных печей [245].

Особый интерес представляет использование волластонита при производстве таких теплоизоляционных материалов как минеральная вата или огнеупорная пена [3, 11]. Минеральная вата из волластонита обладает высокой прочностью, повышенной теплоизоляцией, достаточной химической стойкостью и отличается белизной. Огнеупорная пена может быть использована не только в целях теплоизоляции, но и как керамическая краска.

Возрастают объемы применения волластонита как заменителя коротковолокнистого асбеста в стеновых панелях, в конструкционных и звукоизоляционных перегородках в целях упрочнения и придания огнезащитных свойств [7]. Важной областью использования волластонита является создание высокотемпературных коррозионностойких бетонов, пенобетонов и других материалов [3, 11, 25, 239, 240, 246, 247]. Его вводят в составы огнезащитных конструкций и кабелей [11].

Металлокерамика и другие композиты

Сформировавшиеся тенденции развития современной техники ориентированы, прежде всего, на снижение массы и удешевление изделий и, одновременно, на повышение прочности, жёсткости, термо- и коррозионной стойкости, стойкости к усталостным напряжениям [8].

Композиционные материалы стали реальностью в промышленности в качестве заменителей металлов в последние 25 лет [248]. В 2007 г. новые автомобильные и авиационные конструкции стали состоять минимум на 40 % из композитов, что соответствует прогнозам, сделанным ещё в конце девяностых годов прошлого столетия [249]. Мировой рынок передовых композиционных материалов за последние десять лет увеличился более чем в три раза и достиг в последние годы устойчивой величины на уровне 40...50 млрд. долл. США в год.

Простота переработки и разнообразие свойств композиционных керамических материалов в сочетании с различными технологическими процессами изготовления деталей из них предоставляют более широкие возможности применения по сравнению с металлами [156, 248, 249]. Возможность изготовления с высокой точностью крупных деталей (с рёбрами жёсткости на внутренней стороне) позволяет использовать композиты для автомобильной и авиационной техники [250].

Металлокерамические композиционные материалы на основе волластонита, алюминия и др. металлов и их комбинаций предполагается использовать для производства деталей в различных областях машиностроения [157]. Для изготовления частей элементов камеры сгорания автомобильных моторов с улучшенными маслостойкостью, жёсткостью при повышенной температуре, стабильностью размеров получают материалы на основе полиамида с наполнением до 60 мас. % волокнистым агентом (в том числе волластонитом с коэффициентом анизотропии 30...70) [251]. Фирмой Dow Chemical Co разработаны усиленные полимочевинные материалы, получаемые "реакционным литьём" и содержащие до 25 мас. % волластонита. Они используются при изготовлении автокузовов [252].

Для формовки изделий, поверхность которых подвергается травлению и металлизации, используют композиции с высокими значениями адгезии к ме-

таллам, теплостойкостью и жесткостью. Композицию получают смешением в расплаве при 300...340 °С 35...90 мас. % полиамида; 6,5...65 мас. % волластонита (частицы размером 10 мкм); до 40 мас. % неорганического наполнителя и других компонентов.

По данным Всероссийского научно-исследовательского конъюнктурного института стоимость 1 т металлокерамических материалов на основе волластонита на международном рынке колеблется в пределах 1,5...5,0 тыс. долл. США. Уровень цен на рынке металлокерамических композиционных материалов определяется, прежде всего, составом (стоимостью компонентов).

Известны три основных метода получения композиционных металлокерамических материалов, наполненных волластонитом [156]:

- получение порошкообразной смеси: волластонит + металлические порошки + специальные добавки, изготовление изделий методами порошковой металлургии;
- получение гранулированной смеси и формование изделий изостатическим прессованием при температуре 850...1050 °С;
- литье заготовки и последующее получение изделий резанием, штамповкой, ковкой или прокатом.

Первые два метода обеспечивают возможность организации безотходного производства металлокерамических композиционных материалов с различными свойствами по простой технологии, включающей следующие операции: получение гидросиликата кальция; получение синтетического волластонита; смешивание при определённом соотношении всех компонентов в виде порошков (приготовление шихты для композита); грануляция; формование изделий; горячее изостатическое прессование; термическая обработка; закаливание [156].

В ФГБОУ ВПО «Егорьевский технологический институт (филиал) МГТУ «Станкин»» разработаны процессы получения металлокерамических конструкционных материалов на основе синтетического волластонита (10...80 мас. %), металлических порошков (10...80 мас. %) и специальных добавок (30...10 мас. %). Проведены испытания полученных композитов и разработан технологический регламент для производства металлокерамических материалов объёмом 200 т/год с использованием отходов АО "Минеральные удобрения" г. Воскресенска [156].

Фрикционные материалы. В последние годы появился целый класс новых фрикционных металлокерамических материалов на железографитовой основе. Их появление обусловлено, прежде всего, проблемами экономии цветных металлов, приемлемой себестоимостью материалов, а также достижением более высоких значений коэффициентов трения и теплостойкости. Исследованы металлокерамические фрикционные материалы на железографитовой основе с использованием волластонита, как армирующего и стабилизирующего трибологические характеристики компонента [253, 254].

Одним из факторов повышения износостойкости фрикционных материалов на железографитовой основе является увеличение их теплопроводности. Установлено, что при введении в состав композиционного материала волластонита в количестве до 35 мас. % теплопроводность спечённого материала существенно повышается.

На износостойкость и трибологические характеристики фрикционного материала оказывает влияние содержание абразивных материалов. Установлено, что введение в состав фрикционного материала с железографитовой матрицей волластонита в пределах 35...45 мас. % способствует стабилизации коэффициента трения. Поскольку в качестве материалов контртела обычно применяют серый чугун и низколегированные стали, то изготовление металлокерамического фрикционного материала на железографитовой основе с использованием волластонита позволяет создавать условия для выравнивания их трибологических характеристик и увеличивать износостойкость трущихся деталей.

Предложен [158] многокомпонентный волластонитсодержащий металлокерамический материал фрикционного назначения с применением фенолформальдегидной смолы в качестве связующего. Было установлено, что наполнение фенольного связующего игольчатым волластонитом обеспечивает более равномерное его распределение по объёму смеси, а игольчатость структуры наполнителя после отверждения обеспечивает хорошую армирующую сетку композиционного материала, высокую механическую прочность и стабилизирует фрикционно-износные свойства материала, одновременно повышая эффективность торможения при высоких скоростях и многократном торможении. Разработанный материал рекомендован для применения в тормозных и пере-

даточных механизмах, работающих в условиях сухого трения: для изготовления тормозных дисков реактивных самолетов, тормозных узлов экскаваторов, тракторов, металлорежущих станков и т.д. В частности, полученная фрикционная композиция была применена при производстве тормозных колодок для автомобиля BMW. Тормозные колодки прошли успешные испытания и рекомендованы к промышленному производству [158].

Аморфные магнитомягкие материалы. Аморфные магнитомягкие материалы находят применение в качестве сердечников магнитных головок, дросселей и трансформаторов, в магнитных экранах [255].

Аморфное состояние сплавов достигается подбором компонентов и использованием специальной технологии охлаждения из расплава со скоростью выше критической, определённой для каждого состава.

Волластонит является одним из основных наполнителей композиционных материалов для производства аморфных магнитомягких сплавов, характеризующихся экстремально низкими магнитными и акустическими потерями и высокой коррозионной стойкостью. Его использование связано также с игольчатой формой зерен, позволяющей проводить микроармирование композитов, значительно повышающее прочность изделий. Другим важным достоинством волластонита является способность корректировать физические свойства магнитомягких материалов такие как твёрдость, электрическое сопротивление, магнитоизотропное или анизотропное состояние и др. [256].

В качестве наполнителя для магнитных композиционных материалов целесообразно использовать микронизированные сорта природного волластонита с размером частиц 10...30 мкм и размерным соотношением $L/D = 15...20$ [206] или синтетический волластонит, полученный методом высокотемпературного синтеза. Он имеет игольчатую структуру – средний размер иголок 100...200 мкм и $L/D = 15...20$, что делает его конкурентоспособным заменителем природного волластонита [256].

Технологическая схема получения магнитомягкого аморфного материала в виде стержней, разработанная в Егорьевском технологическом институте (филиале) МГТУ «Станкин» [256], включает следующие операции: смешивание исходных компонентов; плавка лигатуры при температуре 1300 °С; аморфизация

сплава охлаждением при скорости 106 град/сек; смешивание аморфного магния мягкого порошка, волластонита и фенолформальдегидной смолы; формование из полученной смеси стержней прессованием; термообработка стержней.

Модифицированные сплавы лёгких металлов. Практическое использование волластонита в металлургии чаще всего связано с его применением в качестве наполнителя огнеупорных керамик, обмазочных и формовочных смесей для литья. Между тем, благодаря оптимальному соотношению оксидов CaO-SiO_2 , высокой химической активности к оксидам большинства металлов, высокой вязкости в расплавленном состоянии проявляется все больший интерес к этому минералу, обусловленный возможностью его применения в цветной металлургии в качестве модифицирующей добавки и флюса. В настоящее время в лаборатории металловедения в Центре наук о земле металлургии и обогащения (Казахстан) ведутся фундаментальные исследования по изучению физико-химических процессов, развивающихся при контакте функциональных неметаллических материалов – волластонита, графита, карбида кремния, со сплавами на основе меди и алюминия [257-259]. Авторами [257-259] определены исходные параметры изменения структуры и свойств сплавов лёгких металлов при взаимодействии их с волластонитом и разработаны научные основы модифицирования структуры лёгких металлов и сплавов для улучшения их

На основании данных о взаимодействии волластонита с металлами, полученных расчетным путём, выбраны оптимальные методики для экспериментального исследования механизма их взаимодействия. Предложено использовать метод «диффузионных пар» для прямого исследования механизма зарождения и формирования фаз на границе контакта волластонит/металл [260].

Исследовано изменение структуры и свойств алюминия и магния после введения в них волластонита. Экспериментально показано, что при взаимодействии жидких металлов (Al, Mg) с волластонитом развивается послойная реакционная диффузия. В результате чего происходит растворение волластонита и образование слоев смесей фаз. Отдельные фазы в дисперсной форме отделяются от реакционной зоны и образуют центры кристаллизации в металле.

Таким образом, волластонит по своей природе взаимодействия с лёгкими металлами может выступать в качестве модификатора структуры и физико-

механических свойств композитов, вследствие образования с ними ряда тугоплавких соединений и интерметаллидов, которые могут стать дополнительными центрами кристаллизации, измельчающими литую структуру дисперсными неметаллическими включениями, препятствующими развитию процессов рекристаллизации и деформации.

Продолжением работ по исследованию модифицирующего воздействия волластонита на структуру и свойства сплавов легких металлов в литом состоянии стало изучение слитков сплава Al-Si после введения в них волластонита [261].

Материалы для авиационной и космической техники. Применение волластонита в авиационной и космической технике, прежде всего, связано с получением наполненных композиционных материалов (полимерных, керамических).

Наполненные волластонитом полимерные композиции по прочности при изгибе и растяжении превосходят большинство других наполненных систем [154, 158, 250]. Их отличает высокая термостойкость, стойкость к тепловому удару, низкое водопоглощение, уменьшение усадки и стабильность механических свойств. Особенно высокой стойкостью такие композиты обладают к действию ультрафиолетовых лучей и воды. В качестве примера можно привести композицию из 40...95 мас. % фторсодержащего полимера и 5...60 мас. % волластонита, используемую для формования из расплава скользящих деталей [262]. Композиция имеет хорошие антифрикционные свойства под нагрузкой, устойчивость к трению при больших скоростях и высоких температурах. Для композиции с 20 мас. % волластонита предел прочности при изгибе составляет $2940 \cdot 10^4$ Н/м², коэффициент трения 0,22, износ при трении $15 \cdot 10^{-4}$ кг/м² · с.

Элементы изделий, работающие при повышенных температурах (баки, втулки, решетки и т.д.), имеющие высокие термо-, хим- и маслостойкость, механические свойства и температуру деформации, а также хороший внешний вид, формуют из композиций, содержащих 30...80 мас. % ароматических полиэфиров, 5...60 мас. % волластонита и 5...60 мас. % TiO₂.

Для фрикционных материалов, применяют композицию состава: 5...25 мас. % калийтитанатные волокна, до 20 мас. % волокна из нержавеющей стали и до 40 мас. % волокна из ароматических полиамидов, а также волластонит, фенольные смолы, керамические или углеродистые волокна, смазки [263].

Для изготовления лопастей вентиляторов, в том числе для системы кондиционирования применяется стеклонаполненная композиция, изделия из которой имеют высокую стабильность размеров, легко свариваются и имеют высокую прочность шва. Композиция содержит 53,0...91,5 мас. % кристаллического полипропилена; 3,0...15,0 мас. % стекловолокна; 5,0...25,0 мас. % измельченного порошкообразного волластонита; 0,1...7,0 мас. % волластонита, модифицированного насыщенными органическими кислотами или производными полиолефинов, а также 0,3...2,0 % от массы волластонита титанового, хромового или силанового аппрета [264].

В промышленности [157, 250] используют и термопластичные ударопрочные формовочные массы, легко перерабатываемые в волокна, пленки, изделия с высокой ударной вязкостью и жёсткостью. Массы состоят из 30...96 мас. % полиамидов; 2...25 мас. % полимера на основе каучука и содержат до 50 мас. % волокнистого или высокодисперсного наполнителя – волластонита. Например, композиция, состоящая из 54 мас. % полиамида ПА-66; 6 мас. % полиамида ПА-6; 30 мас. % волластонита с размером частиц 10 мкм, имеет теплостойкость 234 °С, модуль упругости при сдвиге 1320 Н/м² при 25 °С и 150 Н/м² при 210 °С.

Для формовки элементов изделий, поверхность которых подвергается травлению и металлизации, используют композиции с высокими значениями адгезии к металлам, теплостойкостью. Такие композиции получают смешиванием в расплаве при 300...340 °С 35...90 мас. % полиамида ПА-6; 5...65 мас. % волластонита (с содержанием < 4 мас. % примесей и размерами частиц 10 мкм); до 40 мас. % неорганического наполнителя.

Термостойкие волластонитсодержащие материалы нашли применение при изготовлении запальных свечей турбореактивных авиационных двигателей, выхлопных сопел, лопаток турбин, носовых обтекателей космических летательных аппаратов и др. [265].

Впервые волластонитовая керамика была применена за рубежом при изготовлении двигателей внутреннего сгорания, а затем при производстве керамических деталей и механизмов авиационной и ракетной техники. В США и Японии получают волластонитовую керамику, содержащую кроме фазы волластонита небольшие количества кварца, диоксида и псевдоволластонита спеканием

при температурах 1200...1350 °С. Получаемая керамика имеет прочность $3920 \cdot 10^4 \dots 4900 \cdot 10^4 \text{ Н/м}^2$ и может быть обработана резцами, сверлами и другими инструментами из обычной углеродистой стали [226].

Синтетический волластонит обладает очень высокой электроизолирующей способностью, что позволило использовать его в керамических массах для изготовления электроизоляционных материалов с высокими коэффициентами изоляции. Причем установлено, что диэлектрические свойства волластонита и псевдоволластонита идентичны, то есть более высокая температура обжига не должна ухудшать диэлектрические свойства волластонитовой керамики. Это свойство использовано при производстве электроизоляционного фарфора, содержащего 20 мас. % волластонита. Этот изоляционный материал допускает очень незначительную утечку электричества и его применяют в системах управления и при изготовлении авиационных запальных свечей турбореактивных двигателей, нагреваемых в процессе эксплуатации от сотен до более, чем тысяча градусов Цельсия [250].

Синтетический волластонит используют при синтезе ситаллов, обладающих высокой термостойкостью, механической прочностью, малыми диэлектрическими потерями и хорошим сопротивлением коррозии. Получаемые в результате материалы применяют при изготовлении головных частей ракет и деталей ракетных двигателей. Перспективность использования ситаллов при изготовлении ракетных двигателей (например, сопел) объясняется высокой химической и термической устойчивостью, прочностью и твердостью этих материалов. Кроме того, ситалловые изделия удаётся сочленять с металлическими деталями благодаря близости их коэффициентов расширения [150, 250].

Материалы для машиностроения. В машиностроении волластонит начал применяться с 40-х г.г. XX столетия и в настоящее время является одним из основных наполнителей композиционных материалов. Его использование было связано, прежде всего, с игольчатой формой зерен, позволяющей получать прочный каркас, значительно повышающий прочность изделий. В качестве примера можно привести композицию из фторсодержащего полимера и волластонита [262], используемую для формования из расплава скользящих деталей.

Композиция имеет хорошие антифрикционные свойства под нагрузкой, устойчивость к истиранию при больших скоростях и высоких температурах.

Для фрикционных материалов автомобильных тормозных дисков используют рецептуру на основе калийтитанатных волокон, фенольной смолы, волокон из нержавеющей стали и ароматических полиамидов, фенольных смол, волластонита, керамических или углеродных волокон [263]. Для изготовления частей камеры автомобильных моторов используют композиции на основе полиамида и волластонита с размерами частиц 30...70мкм [251].

Фирмой Dow Chemical Co разработаны усиленные полимочевинные материалы, получаемые "реакционным литьём" и используемые в автокузовах [252]. В композицию входит до 25 мас. % волластонита.

Для изготовления лопастей вентиляторов, в том числе для системы кондиционирования автомобиля применяется стеклонаполненная композиция, изделия из которой имеют низкий коэффициент теплового линейного расширения, легко свариваются и имеют высокую прочность шва. Композиция содержит кристаллический полипропилен, стекловолокно и до 25 мас. % порошкообразного волластонита [264].

В автомобильной промышленности используют и термопластичные ударопрочные формовочные смеси, легко перерабатываемые в волокна, пленки, изделия с высокой ударной вязкостью и жёсткостью. Они состоят из полиамидов на основе каучуков и до 50 мас. % из волластонита.

Волластонитовая керамика отлично зарекомендовала себя при производстве керамических деталей машин и механизмов [157, 226]. Используется волластонит и при производстве абразивного инструмента как компонент материала абразивных кругов [157], а также в составе полировальных паст [266].

Применение волластонита в металлургии. В металлургической промышленности волластонит используется в качестве флюса и модифицирующей добавки при выплавке стали, а также на его основе изготавливаются теплоизоляционные и огнеупорные материалы.

В США на сталелитейных заводах волластонит заменил использовавшиеся в качестве связующего и изоляционного материала асбест и минеральную вату

в огнеупорных футеровках и утепленных надставках изложниц [9, 157, 240].

Широкая область применения синтетического волластонита связана с металлургией цветных металлов [7]. Литейная оснастка, устройства для холодной прокатки и механической обработки стальной продукции, теплоизоляционные плиты на основе высокочистого волластонита широко используются в производстве цветных металлов, особенно алюминия и различных лёгких сплавов.

В табл. 11 приложения даны для сравнения характеристики теплоизоляционных материалов, в том числе на основе волластонита, применяемых для литья алюминия. Показано, что при одинаковых значениях термостойкости и стойкости в расплаве алюминия материал на основе волластонита имеет меньшую теплопроводность по сравнению с известными теплоизоляционными материалами, а главное – не выделяет токсичных веществ при эксплуатации.

Волластонит широко используется как основной компонент теплоизоляционных огнестойких щитов и перегородок, негорючей изоляционной ткани и спецодежды для металлургического производства [7].

Металлургические флюсы – это достаточно ёмкий рынок потребления волластонита. Низкая температура флюсующих свойств волластонита, низкая вязкость его в расплавленном состоянии, химический состав и сбалансированное содержание в нём оксидов с кислотным и основным характером предопределили широкое использование этого силиката кальция в качестве металлургических добавок, особенно в непрерывной разливке. Когда расплавленную сталь льют в жаропрочные промежуточные разливочные устройства, волластонит добавляют к расплаву с целью понижения блокады сопла (носика) при разливке, предотвращения окисления металла на поверхности и поддержания её в расплавленном состоянии, а также для сорбции посторонних включений, содержащихся в расплавленном металле. Более того, из-за низкого коэффициента термического расширения волластонит устраняет возможность возникновения хрупкости и микротрещин [7, 150].

Волластонит является основным материалом защитных шлаков, придающих стали высокое качество. Он оказывает очищающее действие, извлекая из

расплавленной стали (с внешней поверхности расплава) примеси: оксиды магния и алюминия, серу, фосфор [7].

Применение волластонита в металлургии – перспективное направление, позволяющее повысить качество металлов и сплавов, а также эффективность и надежность литейных процессов.

Материалы для пиротехнических составов. Смесь горючего вещества с окислителем является основой всякого пиротехнического состава [267]. Кроме двойной смеси пиротехнические композиции обычно содержат разнообразные функциональные добавки. Определённый интерес представляет использование в пиротехнических составах синтетического волластонита [59].

Волластонит и ксонотлит могут успешно применяться в составе функциональных добавок в пиротехнических смесях. После модифицирования поверхности частиц этих силикатных минералов соединениями натрия, калия, лития, меди (II), бария, кобальта (II), а также горючими фтор- и хлорорганическими веществами, их используют при изготовлении осветительных и феерверочных составов [59].

Введение волластонита (ксонотлита) в пиротехнические составы позволяет повышать физико-химическую стабильность, экологические характеристики пиротехнических изделий, технологические характеристики их изготовления, а также одновременно снижать восприимчивость пиротехнических составов к механическим воздействиям и электромагнитному излучению [59].

Существуют широкие возможности применения в пиротехническом производстве конструкционных материалов и инструментов на волластонитовой основе – это стойкие в кислотах и щелочах, негорючие и достаточно прочные материалы для упаковки (ткани, бумага, полимерные пленки); пресс-формы и матрицы для литья; бронирующие покрытия с низкой температурой стеклования; специальные инструменты для механической обработки пиротехнических составов с низким коэффициентом теплопроводности и электропроводности, снижающими практически до нуля вероятность инициирования горения в технологическом процессе изготовления изделий [59, 268, 269].

1.2.2. Перспективы использования ксонотлита

Синтетический ксонотлит производится промышленным способом пока только за рубежом и используется чаще всего в качестве теплоизоляционного материала или в качестве волокнистой добавки в строительные материалы, поскольку продукт отличается значительной устойчивостью к действию высоких температур [114].

Ксонотлит, благодаря большому сходству с волластонитом в структуре и свойствах, может применяться для тех же целей, что и волластонит. Кроме того, значительно более низкая себестоимость в сочетании с высокими технологическими характеристиками этого материала позволяют сделать вывод о широких возможностях его использования в качестве универсального и доступного наполнителя и сорбента [114].

Ксонотлит в форме высокодисперсного кристаллического порошка находит применение в качестве экологически безопасного минерального наполнителя при производстве бумаги, зубных паст, медицинских препаратов [102, 270], высококачественной керамики, тонкого фарфора, глазури, электро- и теплоизоляционных материалов [114, 271], строительных материалов [9], термостойких масляных красок, эмалей [7, 182]; наполненных термопластов – полипропилена, полистирола, поливинилхлорида, полиэтилена [154], синтетической резины, эластомеров, феноловых и реактивных смол [270], в ряде случаев является высококачественным заменителем талька, каолина, мела, диоксида титана [3]. Низкая плотность, волокнистая структура и высокие механические свойства позволяют использовать этот минерал как армирующий коротковолокнистый усилитель структуры композиционных материалов, применяемых в авиа- и машиностроении [114]. Нетоксичность ксонотлита позволяет использовать его в качестве кальцийсодержащего компонента при изготовлении кормовых витаминных добавок, а также удобрений.

Высокоразвитая активная поверхность синтетического ксонотлита делает его эффективным экологически безопасным носителем красящих веществ и органических экстрагентов, инертным носителем для катализаторов.

Благодаря наличию в своём составе гидроксильных групп и связанной воды, ксонотлит также, как пломбиерит и тоберморит, обладает повышенной сорбционной способностью по отношению к ионам тяжёлых металлов [18].

Способность синтетического ксонотлита поглощать нефтепродукты и другие вредные вещества из водной среды, возможность многократной регенерации, экологическая чистота и безопасность делают его ценным материалом для изготовления бытовых и промышленных фильтров. В качестве адсорбирующего и фильтрующего порошка ксонотлит может эффективно использоваться в химической, нефтехимической промышленности для очистки сбросных вод машиностроительных, металлургических, транспортных и других предприятий [105].

Перспективным направлением использования синтетического ксонотлита является его применение в качестве сорбента высокотоксичных азотсодержащих соединений класса гептилов [272].

1.2.3. Силикаты кальция как основа для функциональных материалов

Синтез функциональных оболочек на поверхности тонкодисперсного носителя является перспективным направлением в области получения новых видов материалов, в том числе наноматериалов, с различными функциональными свойствами [273].

Применение известных экстрагентов в процессах получения органо-неорганических пигментов, цветных гидросиликатов кальция, твёрдых экстрагентов показало перспективность их использования при разработке новых функциональных материалов на основе силикатов кальция [274-277].

Органо-неорганические пигменты

Красящие вещества (пигменты) широко применяются для изготовления лакокрасочных материалов, косметических препаратов, крашения в массе пластмасс, резин, синтетических волокон, плёнок, бумаги, искусственной кожи, строительных материалов, керамики, силикатных глазурей и многого другого. По физическим свойствам они представляют собой высокодисперсные порош-

ки, практически не растворимые в воде, органических растворителях, плёнкообразователях и других окрашиваемых средах [278].

К перспективным направлениям современных технологий в области получения новых видов пигментов следует отнести синтез пигментных оболочек на поверхности дисперсного носителя [18, 199, 201].

Высококачественными носителями красящих веществ при получении композиционных пигментов являются синтетические ксонотлит и волластонит как доступные, экологически безопасные материалы с целым рядом ценных технологических свойств [18, 199-202]. В качестве красящих веществ для изменения цвета волластонитового носителя могут успешно использоваться органические красители различных классов [18, 201, 202].

В области синтеза органических пигментов на неорганических носителях сегодня накоплен положительный опыт [161, 201, 202, 279-281].

При разработке процессов получения высокопрочных органо-неорганических пигментов нами [18, 201, 202] использовано то обстоятельство, что в гетерогенных системах «жидкость – жидкость» соли органических кислот и органических оснований (бинарные экстрагенты) характеризуются значительно меньшей растворимостью в водных растворах и большей растворимостью в органической фазе по сравнению с исходными ионообменными системами. В связи с этим представляет интерес замена в водорастворимых красителях гидрофильных катионов или анионов на органические катионы или анионы органических кислот соответственно. Для получения бинарных красителей и соответствующих пигментов были использованы азо-, диазо-, трифенил-метановые и антрахиноновые сульфокрасители в виде натриевых солей [18, 282]. В качестве источника гидрофобного катиона использовались различные соли четвертичных аммониевых оснований [16, 18, 201, 202].

В гетерогенных системах «жидкость – жидкость» высокомолекулярные анионы $R(SO_3^-)_n$ водорастворимого сульфокрасителя образуют с катионами тетраалкиламмония R_4N^+ устойчивые гидрофобные ионные ассоциаты:



где n – количество сульфогрупп в молекуле сульфокрасителя.

Экспериментально установлено [18], что ввиду образующихся гидрофобных ионных пар процесс экстракции высокомолекулярного аниона красителя из водной фазы происходит с высокой скоростью и краситель в присутствии солей четвертичных аммониевых оснований (ЧАО) полностью распределяется в органическую фазу. Ёмкость органической фазы увеличивается более чем в 100 раз по сравнению с исходной системой (без соли ЧАО). Установлено, что концентрация красителя в 0,1 М растворе четвертичной аммониевой соли в толуоле достигает значений 10 г/л и более [202]. Образующиеся высокомолекулярные соединения, представляющие собой нерастворимые в воде ярко окрашенные соли органической кислоты (аниона красителя) и органического основания, были названы бинарными красителями [202].

В случае проведения предварительной сорбции экстрагента – соли ЧАО, мелкодисперсными порошками гидросиликатов кальция или волластонита (в присутствии водной фазы) добавление водного раствора сульфокрасителя приводит к образованию ионных ассоциатов на поверхности твёрдой фазы. В силу своей гидрофобности бинарные красители, в отличие от исходных красителей, прочно окрашивают порошки гидросиликатов и силикатов кальция, диатомита, каолина, талька, доломита и других известных белых пигментов и наполнителей.

Было экспериментально установлено, что бинарные красители не подвержены гидролизу в водных, в том числе щелочных растворах. Синтезированные на их основе органо-минеральные импрегнированные материалы стабильны в кислых, нейтральных, щелочных, содовых и других растворах. Устойчивость окрашенных композитов к действию щелочей проверяли кипячением в 1 М растворе гидроксида калия и в 1 М растворе карбоната натрия в течение 60 мин. По истечении указанного времени разрушения или десорбции бинарного красителя не наблюдалось, водный раствор оставался бесцветным, а частицы гидросиликатов кальция или волластонита – ярко окрашенными [18, 202].

Разработан способ получения композиционных пигментов на основе волластонита и бинарных красителей. Техника эксперимента заключалась в следующем: отдельно готовили суспензию волластонита, синтезированного гидротермальным методом из фосфогипса и кремнегеля, и водную эмульсию соли четвертичного аммониевого основания. Эмульсию соли ЧАО добавляли к вод-

ной суспензии волластонита и перемешивали. Затем в реакционную смесь вводили сульфокраситель в виде водного раствора. Далее пигмент фильтровали, центрифугировали или разделяли декантацией, а затем сушили. Синтезированы красные, синие, жёлтые и зелёные композиционные пигменты в виде сыпучих тонкодисперсных порошков с высокой степенью однородности по цвету [18].

Композиционные пигменты, полученные описанным способом, представляют собой сыпучие неагломерированные порошки, нерастворимые в воде, в нейтральных, кислых, щелочных (содовых) растворах, в большинстве своём, интенсивно окрашенные, с высоким содержанием привитого красителя (от 1 до 25 мас. %) и улучшенными характеристиками по укрупненности, гидрофобности и маслоёмкости. Следует отметить, что полученные пигменты не слеживаются при хранении и транспортировке.

Таким образом, применение солей четвертичных аммониевых оснований при получении органо-минеральных пигментов значительно повышает устойчивость цвета частиц в различных средах и позволяет избежать потерь водорастворимых органических красителей с технологическими растворами после сорбции. На основе синтетических ксонотлита и волластонита с использованием бинарных красителей различного состава синтезированы органо-минеральные пигменты и цветные гидросиликаты кальция, устойчивые к действию агрессивных сред [18, 121].

Разработана принципиальная технологическая схема получения композиционных пигментов на основе бинарных красителей и волластонита [16, 274].

Технологический процесс включает в себя следующие основные стадии: приготовление суспензии волластонита; активацию поверхности частиц силикатного носителя солью ЧАО; синтез гидрофобного бинарного красителя на поверхности твёрдой фазы; разделение твёрдой и жидкой фаз, сушку осадка при температуре 100...105 °С.

Опыт работы с органо-неорганическими композиционными пигментами показал, что по своим оптико-колористическим и цветовым характеристикам они не уступают известным, а их стоимость значительно ниже, чем у дорогостоящих традиционных пигментов, что связано с пониженным до 5...15 мас. % содержанием в них красящих веществ [18].

Синтезированные оболочковые органо-неорганические пигменты могут быть успешно использованы в химической промышленности для окрашивания многочисленных материалов, особенно таких, как пластмассы, резинотехнические изделия, бумага, косметические средства; в качестве заменителей традиционных пигментов в лакокрасочном производстве при изготовлении красок и эмалей; в составе строительных материалов и изделий, таких как сухие строительные смеси, цветные цементы, декоративные бетоны, безобжиговые облицовочные и тротуарные плитки [16].

Например, синтезированные пигменты были испытаны в производстве красок и показали наилучшие результаты в случае алкидных, акриловых смол, модифицированных аминопластов, виниловых смол (поливинилацетат, поливинилхлорид), смол на основе сложных полиэфиров. Для приготовления лакокрасочных композиций пигменты использовали в количестве 5...50 мас. % в расчёте на массу краски. Кроме того, композиционные пигменты были апробированы в производстве при изготовлении косметики, моющих и чистящих составов, тротуарной плитки [18].

Косметические средства. Синтетические ксонотлит и волластонит, а также органо-неорганические пигменты на их основе могут быть использованы в качестве наполнителей или пигментов при получении композиционной массы для косметических средств (румян для щёк, красок, тонального крема и пудры). Эти косметические средства могут представлять собой сухие составы, жировые краски или водно-жировые окрашенные эмульсии. Содержание пигментов или цветных гидросиликатов кальция в таких составах может изменяться в широких пределах, например от 2 до 20 мас. % [18, 121].

Моющие и чистящие составы. Физико-механические свойства синтетических силикатов кальция позволяют успешно использовать их в качестве мягких абразивов и высокодисперсных наполнителей в составе чистящих паст, применяемых как в быту, так и на промышленных предприятиях [16, 18].

Разработана рецептура универсальной чистящей пасты на основе волластонита и цветных гидросиликатов кальция [18, 121]. К раствору хозяйственного мыла, кальцинированной соды, фосфата кальция и жидкого стекла добавляли в

качестве поверхностно-активных веществ небольшие количества сульфанола и диэтаноламида жирных кислот кокосового масла. Полученный состав выдерживали в течение 20...30 мин при 70...90 °С. Однородную по составу смесь волластонита и цветных гидросиликатов кальция добавляли при непрерывном перемешивании в раствор. В полученную однородную массу вводили отдушку. Готовую композицию разливали в пластиковые стаканы и охлаждали.

Экспериментально было установлено [18], что разработанный состав легко удаляет ржавчину, жир, пригар, поэтому может эффективно использоваться для чистки металлической и эмалированной посуды, ванн, раковин, унитазов, кафеля, стен, пола. Средство малоопасно при попадании в желудок (IV класс опасности), не раздражает кожу, слабо раздражает конъюнктиву глаза.

Декоративные безобжиговые материалы. Разработан рецептурный состав декоративно-отделочных смесей и опробована возможная технология их получения [18, 121]. Портландцемент (30 мас. %) смешивали с кварцевым песком (30 мас. %) различных фракций с одновременной подачей волластонита (30 мас. %), пигмента, воды и суперпластификатора С-3. После перемешивания смесь толщиной слоя 5...50 мм заливали в пластиковую форму со специальным полимерным покрытием, не имеющим адгезии к образуемому плиточному слою и позволяющим отделить последний после его отверждения. Твердение происходило в течение 24...48 ч при температуре 20...23 °С.

Предлагаемый состав и способ его получения может быть использован при изготовлении тротуарной плитки, декоративных отделочных строительных изделий различной формы и размеров, декоративных материалов, применяемых в отделке зданий и сооружений.

Цветные гидросиликаты кальция

Разработан гидротермальный способ получения цветных гидросиликатов кальция из фосфогипса и кремнегеля [121], который предусматривает введение в реакционную среду, наряду с солями тетраалкиламмония, азо-, диазо-, триарилметанового или анатрахинонового сульфокрасителей в виде натриевых солей [18, 282].

Разработанный способ включает взаимодействие кальцийсодержащих отходов производства фосфорных удобрений и кремнезёмсодержащих отходов производства фтористого алюминия в присутствии гидроксидов щелочных металлов при повышенной температуре в течение 60...180 мин при соотношении твёрдой и жидкой фаз, равном 1:3...1:5, отделение образовавшегося гидросиликата кальция, его промывку и сушку. При этом за 10...30 мин до окончания перемешивания в реакционную среду вводится дополнительно соль четвертичного аммониевого основания в количестве 0,05...1,00 мас. % от массы твёрдой фазы в виде эмульсии. Кроме того, за 5...25 мин до окончания перемешивания исходных компонентов в реакционную среду дополнительно вводится органический краситель в количестве 0,01...25,00 мас. %.

Повышенная температура синтеза (70...100 °C) и интенсивное перемешивание способствуют равномерному распределению вводимых реагентов и продуктов их взаимодействия по всему объёму реакционного сосуда, поэтому целевой продукт характеризуется высокой степенью однородности по размеру частиц и цвету.

Выбор интервала времени введения в реакционную среду красителя связан с высокой скоростью взаимодействия высокомолекулярного аниона красителя с высокомолекулярным катионом тетраалкиламмония, уже присутствующего в зоне реакции. На рис. 5 для примера приведена схема образования гидро-фобного ионного ассоциата, состоящего из двухзарядного аниона сульфокрасителя прямого ярко-голубого светопрочного и двух катионов метилтриоктиламмония.

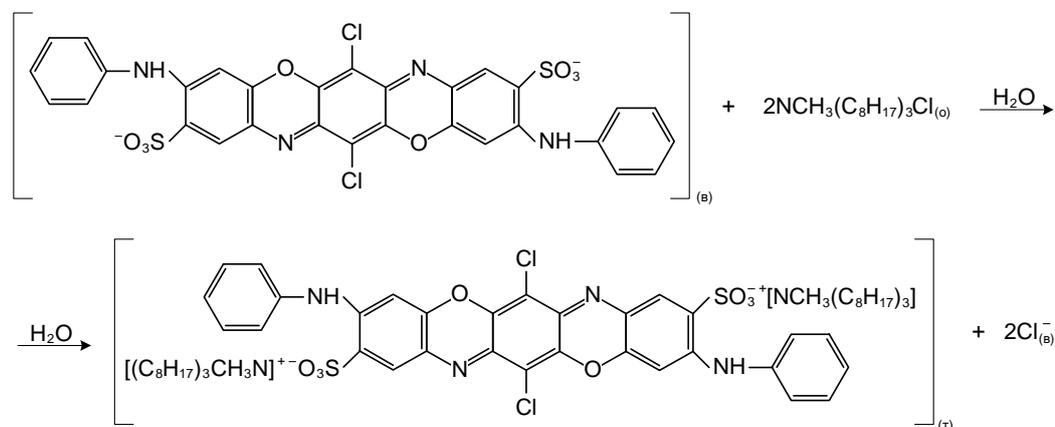


Рис. 5. Схема образования на поверхности твёрдой фазы термодинамически устойчивого гидрофобного ионного ассоциата [18]

Образующиеся ионные ассоциаты, бинарные красители, представляют собой яркоокрашенные соединения, которые в силу своей гидрофобности не распределяются в водную фазу. В процессе синтеза цветных гидросиликатов кальция они образуются в реакционной зоне на поверхности твёрдой фазы и обеспечивают получение гидросиликатного продукта (после фильтрации, промывки и сушки) в виде сыпучих дезагломерированных тонкодисперсных порошков красного, синего, жёлтого, зелёного цветов или их оттенков, которые являются товарной продукцией многоцелевого назначения.

Цветные гидросиликаты кальция представляют собой порошки, нерастворимые в воде, в нейтральных, кислых, щелочных (содовых) растворах.

Условия экспериментов и технологические характеристики продуктов приведены в *табл. 12 приложения*. Данные показывают, что при расходе соли ЧАО, равном 1,0 мас. % от массы твёрдой фазы, неполная сорбция красителя происходит только при высоких его расходах – 25...50 мас. % [121]. Синтезированные гидросиликаты кальция обладают хорошими показателями по укрывистости, гидрофобности и маслоёмкости, в связи с чем могут быть использованы для окрашивания многочисленных материалов, особенно таких, как пластмассы, керамические изделия, краски, косметические продукты наряду с органо-неорганическими пигментами. Экологическая безопасность и низкая себестоимость являются важными их достоинствами.

Введение в реакционную среду красителя в количестве более, чем 25 мас. % от массы твёрдой фазы не целесообразно, поскольку ведёт к значительному увеличению себестоимости получаемой продукции без существенных улучшений технологических характеристик.

Применение солей четвертичных аммониевых оснований при окрашивании гидросиликатов кальция значительно повышает устойчивость цвета частиц в различных средах и позволяет избежать потерь органических красителей с технологическим раствором при фильтровании (технологический раствор после синтеза не содержит анионов красителя).

Дополнительно следует отметить, что цветные силикаты кальция, полученные описанным способом, являются сыпучими, не слеживаются при хранении и транспортировке.

Твёрдые экстрагенты

В гидрометаллургических процессах извлечения, концентрирования и разделения редких, благородных и цветных металлов, а также в радиохимической практике перспективно использование импрегнированных материалов, сочетающих свойства сорбента и селективного жидкого экстрагента [18, 283].

Твёрдофазная экстракция с применением импрегнированных материалов нашла широкое применение для определения, концентрирования и извлечения из водных сред: пестицидов [284-286]; гербицидов [287]; инсектицидов [288, 289]; органических веществ [290]; фенола и фенольных соединений [291]; оловоорганических соединений [292]; нефтепродуктов [293]; нафтолов [294]; ограниченно-летучих органических соединений [295]; ПАВ [296]. Особое значение имеет применение ТВЭКСов для определения и концентрирования цветных и редких металлов [297-300] и тяжёлых металлов [301-306].

Применение синтетических силикатов кальция в качестве неорганических носителей при получении органоминеральных сорбентов, импрегнированных материалов и твёрдых экстрагентов (ТВЭКСов) исследовано недостаточно [16, 18]. Необходимо отметить, что известные импрегнированные материалы на основе силикатных минералов имеют ограниченное применение из-за высокой специфичности и малой доступности применяемых органических реагентов, а также вследствие затруднённой десорбции (реэкстракции) и достаточно больших потерь активной фазы в циклах сорбция–десорбция.

Результаты экспериментальных исследований сорбционных свойств синтетических силикатов кальция, а также экстракционной способности экстрагентов различного состава послужили основой для синтеза и исследования свойств композиционных материалов на их основе.

Анализ литературных данных по бинарной экстракции [307-315] показал преимущества метода, возможности практического применения бинарных экстрагентов для извлечения, разделения и очистки веществ. Различными сочетаниями органических катионов и анионов получены бинарные реагенты с разнообразными свойствами, которые успешно использованы в процессах экстракции, сорбции, мембранных и флотационных процессах [307-316].

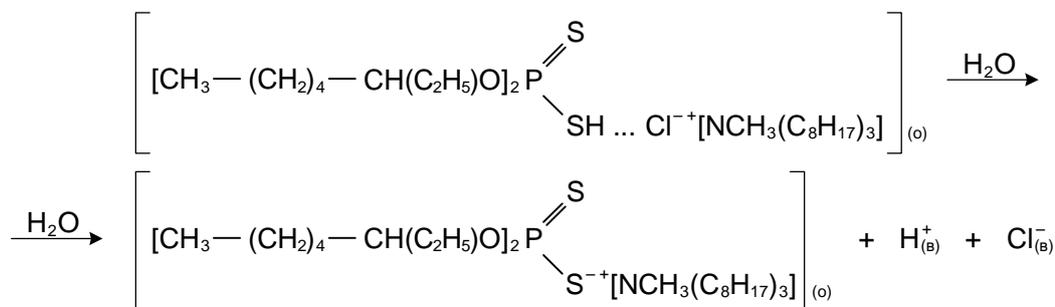
На основании данных по катионо- и анионообменной экстракции [317-320]

для создания высокоэффективных органо-минеральных твёрдых экстрагентов нами был осуществлён выбор состава бинарного экстрагента. При изучении влияния природы органических катионов была показана наибольшая устойчивость бинарных реагентов на основе тетраалкиламмония [308, 309]. Поэтому в качестве органических катионов были выбраны катионы четвертичных аммониевых оснований, в частности, катионы метилтриоктиламмония. Из органических анионов предпочтение было отдано анионам диалкилдитиофосфорных кислот (ДТФК), в частности, анионам ди-2-этилгексилдитио-фосфорной кислоты (Д2ЭГДТФК). ДТФК представляют особый интерес, поскольку координация диалкилдитиофосфат-ионов к атому металла происходит через атомы серы, а экстрагенты характеризуются высокими значениями констант кислотной диссоциации ($pK_a \sim 1 \dots 1,6$) и вследствие этого высокой экстракционной способностью [315]. Однако, из-за высокой термодинамической устойчивости экстрагируемых комплексов рекстракция ионов металлов практически невозможна, вследствие чего ДТФК не нашли практического использования в технологии. Как и исходные ДТФК, бинарные экстрагенты на их основе обладают высокой эффективностью разделения ионов металлов. В тоже время, в отличие от исходных систем с ДТФК, в системах с бинарными экстрагентами трудности рекстракции даже тех металлов, которые образуют очень устойчивые диалкилдитиофосфаты в органической фазе, исключаются [315]. Следует отметить также высокую термическую стабильность бинарных экстрагентов на основе диалкилдитиофосфорных кислот.

Нами исследован процесс получения твёрдых экстрагентов на волластоните и изучены сорбционные свойства ТВЭКСов по отношению к ряду цветных, редких и других металлов [18]. В качестве исходного использовался бинарный экстрагент на основе диалкилдитиофосфорной кислоты и хлорида, нитрата или сульфата метилтриоктиламмония. В качестве твёрдой матрицы использован волластонит, синтезированный по гидротермальной технологии из фосфогипса и кремнегеля [18, 274].

Установлено, что в органическом растворителе (толуоле) взаимодействие между компонентами в основном определяется образованием водородных связей между молекулами четвертичной аммониевой соли и органической кисло-

ты. При добавлении в систему воды анионы минеральной кислоты (в данном случае хлорид-ионы) и ионы водорода переходят в водную фазу вследствие большой энергии их гидратации, а в органической фазе образуется термодинамически устойчивая ионная пара – ди-(2-этилгексил)-дитиофосфат метилтриоктиламмония:



Полученные твёрдые экстрагенты использовали для извлечения и концентрирования ионов металлов из хлоридных и сульфатных растворов как непосредственно в форме порошков, так и в виде шаровидных гранул диаметром 0,3...0,8 см, приготовленных с добавлением экологически безопасных легкоплавких органических веществ. Установлено, что оптимальным составом гранулированного ТВЭКСа является состав, содержащий 20 мас. % парафина и 25 мас. % бинарного экстрагента [18].

Разработана принципиальная технологическая схема получения гранулированного ТВЭКСа на основе волластонита и указанного бинарного экстрагента с применением метода экструзии [16].

Основными стадиями технологического процесса являются: приготовление водных суспензии волластонита и эмульсии бинарного экстрагента; сорбция бинарного экстрагента на волластоните в водной среде; сгущение, фильтрация, сушка порошкообразного ТВЭКСа; гранулирование прессованием (экструзией); термообработка гранул с целью упрочнения при температурах 120...150 °С.

На основе силикатов кальция и бинарных экстрагентов получены и испытаны гранулированные и порошкообразные ТВЭКСы, эффективно извлекающие из хлоридных и сульфатных растворов катионы ряда металлов. Установлено [18], что наиболее эффективно извлекают из раствора ионы: Zr^{4+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Sc^{3+} , Sb^{3+} , Nd^{3+} , La^{3+} , Y^{3+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , поэтому полученные ТВЭКСы могут быть использованы для коллективного извлечения

этих ионов и их разделения [18]. Они сохраняют сорбционные свойства в течение 10...12 циклов и могут применяться для очистки промышленных стоков и ливневых вод от ионов тяжелых и токсичных металлов, а также в количественном анализе [18].

Установлено [18], что процесс сорбции ТВЭКСами характеризуется совместным извлечением катиона и аниона экстрагируемой соли в отличие от преимущественной катионообменной сорбции при использовании силикатов кальция без экстрагента. Для ТВЭКСов на основе ДТФК наибольшей сорбируемостью обладают соли, образующие наиболее устойчивые диалкилдитиофосфаты металлов и наиболее устойчивые металлосодержащие анионы. Для определения преимущественной экстрагируемой формы возможно использование литературных данных для исходных экстракционных систем для ДТФК и соли ЧАО. В условиях избытка ТВЭКСа эффективно извлекались в виде диалкилдитиофосфатов Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Sn^{2+} , Sc^{3+} , Nd^{3+} , La^{3+} , Y^{3+} , в виде ионных ассоциатов Sb^{3+} , Cd^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} . Щелочные и щелочноземельные металлы Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^+ , Mg^{2+} , Sr^{2+} практически не сорбировались [315].

В [18] показано, что кинетика экстракционных процессов с применением порошкообразных ТВЭКСов (импрегнированных материалов) занимает промежуточное положение между жидкостной экстракцией соответствующим бинарным экстрагентом и хемосорбцией на гранулированных ТВЭКСах. Если равновесие в гетерогенной системе «жидкость–жидкость» устанавливается за несколько минут, а хемосорбция на гранулах требует нескольких часов, то время извлечения металлов порошкообразными импрегнированными материалами составляет порядка 15...20 мин.

Найдены оптимальные условия извлечения скандия из хлоридных растворов порошкообразными и гранулированными ТВЭКСами на основе ксонотлита, показана возможность количественного извлечения Sc^{3+} в широком интервале концентраций (от $2,5 \cdot 10^{-7}$ до $2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л). Определена экстракционная ёмкость ТВЭКСов по отношению к ионам скандия. Ёмкость порошкообразного материала по отношению к ионам скандия составила в среднем 90 мг металла на 1г твёрдой фазы ($\sim 2,0$ ммоль/г), а ёмкость гранулированного экстрагента – 60 мг на 1г ТВЭКСа ($\sim 1,3$ ммоль/г).

Разработан комбинированный метод количественного определения ионов тяжёлых металлов в промышленных растворах и сточных водах металлургических производств. Предложен комбинированный экстракционно-рентгенофлуоресцентный метод определения ионов скандия (III) в водно-солевых растворах [18]. Он предусматривает операцию предварительного извлечения и концентрирования ионов скандия ТВЭКСами состава «ди-(2-этилгексил)-дитиофосфата метилтриоктиламмония – ксонотлит – парафин» и последующее рентгено-спектральное определение выделенного металла в твёрдом экстракте-концентрате.

Применение бинарных реагентов на основе диалкилдитиофосфорных кислот и солей четвертичных аммониевых оснований в составе твёрдых экстрагентов на основе синтетических силикатов кальция открывает широкие возможности их применения не только в аналитических, но и технологических целях. Поскольку указанные бинарные экстрагенты и полученные с их использованием ТВЭКСы извлекают ионы цветных, редких металлов и обеспечивают их эффективное разделение, разработанные импрегнированные материалы могут применяться для переработки технологических растворов сложного состава. В этих системах целесообразно проводить раздельную реэкстракцию металлов [315].

1.2.4. Сорбенты неорганических и органических веществ

Несмотря на широкое распространение сорбционных процессов, продолжают множественные исследования в области создания высокоэффективных, доступных широкому потребителю сорбентов, характеризующихся высокой сорбционной ёмкостью, химической, термической и механической устойчивостью, хорошими эксплуатационными характеристиками и возможностью регенерации [321].

Высокоразвитая активная поверхность тонкодисперсных порошков волластонита и ксонотлита, термостойкость, устойчивость к воздействию кислот и щелочей создают предпосылки для использования этих материалов в качестве сорбентов различных веществ из водных сред. Сорбенты на основе синтетиче-

ских волластонита и ксонотлита весьма перспективны ещё и потому, что они экологически безопасны и имеют низкую себестоимость.

В работах [115, 124, 235, 269] показана возможность эффективного использования силикатов кальция в качестве сорбирующих и фильтрующих порошков в нефтехимической, химической, резинотехнической, пищевой и других отраслях промышленности, а также в качестве сорбентов для тонкослойной хроматографии [125]. Известно применение волластонита в производстве водоочистительных фильтров.

В Институте общей и неорганической химии АН Белоруссии исследованы образцы CaSiO_3 и Ca_2SiO_4 , полученные взаимодействием силиката натрия и нитрата кальция [321]. Полученные гели выдерживали под маточным раствором, отмывали от посторонних ионов, фильтровали, сушили сначала при комнатной температуре, а затем при 120 °С. Прокаливание проводили при 500 °С. Сорбенты предназначены для извлечения ионов железа из подземных и поверхностных вод. Проведённые исследования показали:

– процесс очистки воды от ионов Fe(III) силикатами кальция идёт по смешанному механизму как за счёт образования труднорастворимых силикатов, так и за счёт осаждения его гидроксида;

– Fe(III) более эффективно сорбируется прокалённым при 500 °С метасиликатом кальция, полученным при рН осаждения более 11, при этом ёмкость сорбента составляла $5 \text{ мг} \cdot \text{экв} \cdot \text{г}^{-1} \text{ Fe(III)}$;

– исследуемые материалы оказались одними из наиболее перспективных сорбентов для процессов очистки водных растворов от ионов Fe(III) по сравнению с известными.

Следует выделить определенное место для использования волластонита, ксонотлита и других силикатов кальция как новых высокоэффективных материалов при очистке сточных вод [65, 322-325]. Авторами [326] волластонит используется для удаления ионов Ni(II) из водных растворов. В работах [327-330] показана высокая эффективность использования синтетических гидросиликатов кальция для извлечения ионов тяжёлых металлов, в том числе Co(II) , Cu(II) , Pb(II) , из хлоридных растворов. Известен способ [331] очистки сточных вод от взвешенных частиц диоксида кремния с помощью гидросиликата кальция, ко-

торый вводят в количестве 0,2...0,8 мас. частей от массы взвешенных частиц SiO₂. Степень очистки около 100 %.

Проведённые нами исследования сорбционных свойств тонкодисперсных порошков ксонотлита и волластонита показали их высокую сорбционную ёмкость по отношению к органическим водорастворимым красителям (азо- диазо-, триарилметановым и антрахиноновым сульфокрасителям) [18].

Сорбция катионов цветных и редких металлов

Проведены исследования, направленные на изучение сорбционных свойств синтетических ксонотлита и волластонита по отношению к ионам ряда металлов, механизма взаимодействия извлекаемых металлов с сорбентом, равновесных и кинетических характеристик этих материалов при различных условиях сорбции [18, 324-327]. Сорбционную способность ксонотлита и волластонита изучали по отношению к катионам: Zr⁴⁺, Fe³⁺, Cr³⁺, Sb³⁺, Nd³⁺, La³⁺, Y³⁺, Sc³⁺, Cd²⁺, Mn²⁺, Sr²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Sn²⁺, Pb²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Ba²⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺ в процессе их извлечения из модельных хлоридных и сульфатных растворов. Концентрацию сорбируемых ионов варьировали в пределах от 2,5·10⁻⁵ до 2,5·10⁻² моль/л. Сорбция указанных металлов протекает с высокой скоростью – практически полное извлечение достигается в течение первых 15...20 мин, а Zr⁴⁺ полностью извлекается в первые 3...5 мин [18].

На основании полученных результатов был сделан вывод о том, что скорость сорбции катионов металлов находится в зависимости от размера и заряда иона. Из установленных зависимостей видно, что скорость сорбции четырёх- и трёхзарядных катионов несколько выше, чем двухзарядных, например, катионы Fe³⁺ и Cr³⁺ поглощаются с бóльшей скоростью, чем катионы Zn²⁺ и Ni²⁺, хотя их кристаллографические радиусы различаются незначительно [89]. В тоже время, катионы с близкими значениями атомных масс, имеющие одинаковый заряд (Zn²⁺, Ni²⁺, Co²⁺), сорбируются в зависимости от размера катиона.

На основании экспериментальных данных [18] были рассчитаны коэффициенты распределения и получены зависимости $D = f(\text{pH})$ для двенадцати металлов на ксонотлите, термически обработанном при 500 °С. С учётом полученных зависимостей коэффициентов межфазного распределения D от pH для

извлечения Cu (II), Sn (II), Pb (II), Fe (III), Cr (III) рекомендована область значений pH ~ 3-5; для Ni (II), Co (II), Cd (II), Zn (II) – pH ~ 7-9; для Zr (IV), Sc (III), La (III) характерны высокие коэффициенты распределения (10^3 – 10^4) в широком диапазоне значений pH от 3 до 8.

Получены результаты определения статической обменной ёмкости (СОЕ) силикатно-кальциевых сорбентов по целому ряду катионов металлов, определённые при оптимальном для каждого вида катиона значении pH раствора. Достигнутые значения СОЕ образцов ксонотлита и волластонита по ряду металлов находятся в пределах 0,6...1,8 ммоль/г, что сопоставимо, а в ряде случаев в 3...5 раз превышает значения СОЕ таких неорганических материалов, как природные и синтетические цеолиты, аморфный кремнезём, карбонаты кальция, магния, стронция, бария, оксид алюминия и др. Установлено, что гидратированные силикаты кальция (ксонотлит) обладают несколько большей сорбционной ёмкостью по отношению к ионам изученных металлов по сравнению с обезвоженными при высоких температурах (> 600 °С) формами. В целом, полученные данные показывают, что синтетические ксонотлит и волластонит, независимо от способа получения, обладают большой сорбционной ёмкостью и могут, с этой точки зрения, эффективно использоваться для извлечения и разделения ионов ряда металлов [18].

При моделировании технологических процессов очистки промышленных стоков изучалось поглощение катионов тяжёлых металлов ксонотлитом в динамических условиях. Для реализации динамического варианта сорбции использовали адсорбционную колонку. По результатам анализа очищенной воды определены значения динамической обменной ёмкости и построены выходные кривые сорбции Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} [18].

Испытания опытного образца локальной установки адсорбционной очистки технологических вод проводились на нескольких промышленных предприятиях [18]. Использовалась простая схема включения локальной очистной установки в систему водоочистки достаточно проста. Загрязнённая вода из накопительной ёмкости с помощью насоса прокачивается через несколько последовательно установленных адсорберов, заполненных порошкообразным или гранулированным ксонотлитом. Очищенная вода поступает либо в канализацию, ли-

бо для технологических нужд предприятия. Регенерация сорбента осуществляется обработкой его разбавленным раствором серной кислоты. При этом потеря ёмкости сорбента составляет 3...5 % от первоначальной. Отработанный сорбент является неопасным веществом и может быть использован в качестве наполнителя при производстве строительных материалов и полировальных составов [16, 18]. Очищенная вода по содержанию ионов тяжёлых металлов и взвешенных частиц соответствует воде деионизированной марки В. В очищенной таким образом воде количество тяжёлых металлов не превышает предельно допустимые концентрации [332].

Сорбция органических соединений

В Егорьевском технологическом институте (филиале) МГТУ «Станкин» проведены эксперименты по использованию ксонотлита в качестве адсорбента для очистки нефтесодержащих сточных вод машиностроительных предприятий г. Егорьевска. Дополнительная активация поверхности силикатного продукта позволила адсорбировать на 1 г поглотителя до 0,4 г нефти и нефтепродуктов [325].

Регенерация гидросиликатного поглотителя с сорбированными нефтью и нефтепродуктами осуществлялась путем его прокаливания. При этом адсорбированные нефтепродукты выполняли роль горючего и служили дополнительным источником энергии. Регенерированный гидросиликат кальция не изменяет своих физико-химических свойств после прокаливания и может применяться в процессах очистки многократно (выдерживает до 80...100 циклов). Изготовленный в виде гранул поглотитель на основе ксонотлита был испытан для очистки сточных вод ливневой канализации ОАО «Егорьевский станкостроительный завод «Комсомолец»». Степень очистки от нефтепродуктов составила 99,0...99,5 % при высоком качестве очищенных вод [325].

Экспериментальные исследования, направленные на изучение возможности использования ксонотлита в качестве сорбента для очистки сточных вод красильных фабрик, показали, что ксонотлит эффективно извлекает из водных растворов органические красители, а отработанные сорбенты, непосредственно или после смешивания с чистым ксонотлитом, могут быть использованы в качестве «оболочковых» пигментов [18].

В работах [18, 272] показано, что перспективным направлением использования синтетического ксонотлита является его применение в качестве сорбента высокотоксичных азотсодержащих соединений класса гептилов. Изменение состава и структуры почв при использовании поглотителей силикатного типа не наблюдается. Сорбция гептилов на ксонотлите использована при разработке комбинированных методов определения ракетного топлива в почвах, водах, растениях, тканях животных. Из полученных сорбцией концентратов гептил выделяли путём перегонки и определяли спектрофотометрически по стандартным методикам. Ксонотлит может быть использован для разработки экспресс-тестов и индикаторных трубок для определения содержания гептила в воздухе и воде [272].

Высокая сорбционная способность синтетических ксонотлита и волластонита по отношению к нефтепродуктам и разнообразным высокомолекулярным органическим веществам обуславливает перспективность их применения в качестве носителей активного вещества в препаратах пролонгированного действия. В частности, определённый интерес вызывает использование волластонита как носителя-наполнителя для химических средств защиты растений с целью повышения их физико-химической стабильности [16].

На основании изложенных в данной главе разработок можно сделать вывод о том, что синтетические волластонит и ксонотлит имеют широкие перспективы применения в качестве:

- наполнителей и микроармирующих добавок в различных композиционных материалах;
- белых пигментов и основы для создания цветных органо-неорганических и керамических пигментов;
- инертных неорганических носителей для экстрагентов, катализаторов, красителей, средств защиты растений и др.;
- мягких абразивных материалов в чистящих пастах, полировальных составах;
- сорбентов различных органических и неорганических веществ (ионов тяжёлых металлов, нефтепродуктов, высокомолекулярных органических соединений) из водных сред, токсичных газов из промышленных выбросов.

Выводы к главе 1

1. В результате анализа литературных данных по переработке кальций- и кремнийсодержащего природного и техногенного сырья с целью получения синтетических силикатов кальция установлено, 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.

2. Проведён анализ литературных данных о применении природного волластонита вместо традиционных материалов (гипса, асбеста и др.) и в качестве наполнителей для композиционных материалов различного состава, а также результатов исследований различных областей использования синтетических волластонита и ксонотлита.

3. На примере систем с силикатами кальция показано влияние дисперсности на свойства материалов и особенности их применения. Так «длинноволокнистый» волластонит используется как усиливающий наполнитель (армирующая добавка) в различные конструкционные материалы (наполненные пластмассы, резины, смолы, металлокерамика). Тонкодисперсные силикаты кальция имеют большие удельные площади поверхности и используются в качестве сорбентов, а также основы для получения красок, пигментов, ТВЭКСов и других функциональных материалов.

4. Наиболее важной дальнейшей задачей является систематическое исследование и сравнение процессов переработки основных видов природного и техногенного кальций- и кремнийсодержащего сырья, изучение влияния состава и характеристик исходного сырья на состав и физико-химические свойства промежуточных и конечных продуктов, а также области применения полученных материалов.

ГЛАВА 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КАК МЕТОДОЛОГИЧЕСКАЯ ОСНОВА ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ И ПОЛУЧЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

В основе физико-химического анализа – направления химии, создателем которого является Н.С. Курнаков, была идея о необходимости системного изучения связей между химическим составом веществ и их измеримыми физическими свойствами. Для отображения этих связей использованы геометрические образы в виде диаграммы «состав–свойство». Наиболее широкие исследования в области физико-химического анализа проводились в Институте физико-химического анализа АН СССР, организованном Н.С. Курнаковым в 1918 г., в Петрограде. С 1934 г. эти исследования проводятся в образованном Институте общей и неорганической химии АН СССР в Москве. Под руководством Н.С. Курнакова на основе физико-химического анализа были исследованы самые разнообразные объекты (растворы и смеси неорганических солей, расплавы металлов, смеси органических соединений, горные породы и минералы). Широкое распространение получил метод термического анализа, а в аппаратном плане один из первых приборов в этой области – термоэлектрический регистрирующий пирометр системы Н.С. Курнакова.

Концепция физико-химического анализа внесла огромный вклад в теорию и практику современного материаловедения. В 1932 г. Н.С. Курнаков отмечал, что развитие физико-химического анализа определялось, с одной стороны, громадным объёмом накопленных экспериментальных данных, полученных при изучении сплавов, солей, органических систем методами физико-химического анализа, а с другой стороны, проникновением геометрических методов в химию [333]. «Количественные измерения химической диаграммы «состав–свойство» открывают существование особых видов фаз, дающих исследователю важные критерии для суждения о природе соединения и химического индивида» [92].

Значительное расширение возможностей физико-химического анализа и фазовых диаграмм было продемонстрировано А.В. Николаевым. Перейдя из

ИОНХ АН СССР в Институт неорганической химии СО АН СССР, он с 1959 г. вместе с сотрудниками исследовал многокомпонентные – четверные и пятерные экстракционные и сорбционные системы. Исследование бинарных систем «экстрагент–вода» привело к открытию твёрдых гидратов клатратной природы [334].

И.В. Тананаев в ИОНХ РАН развивает основные положения физико-химического анализа и рассматривает его как научную основу материаловедения [335]. Он обосновывает необходимость введения в уже общепринятую формулу «состав–свойство» дополнительно двух параметров – «структуры» и «дисперсности». При этом под понятием «структура» И.В. Тананаев понимает структурные дефекты (вакансии, дислокации и др.), а под «дисперсностью» – размеры частиц, начиная от молекул и заканчивая монокристаллами. В 1976 г. он пишет, что «если ранее для суждения о возможности вещества быть материалом служила фазовая диаграмма в сочетании с диаграммами состав–свойство соответствующих систем, то в настоящий период ведущим положением следует считать четырёхчленную формулу физико-химического анализа, в которую входят структурные характеристики и дисперсность, как факторы, влияющие на свойства материалов. В таком виде физико-химический анализ становится всеобъемлющим» [335].

В.Б. Лазарев с сотрудниками (ИОНХ РАН) исследовал физико-химические и термодинамические свойства, кинетику кристаллизации и массоперенос в полупроводниковых материалах. Было показано, что «весь комплекс исследований даёт возможность установить коррелятивные связи «параметры технологии–состав» и «реальная структура–свойства», тем самым определяя рациональные способы получения материала и эффективные методы операционного контроля технологии» [336].

На связи состава и свойств соединений и материалов с технологией их производства базировались исследования, выполненные Г.В. Самсоновым (Институт материаловедения АН УССР) [337].

В последующие годы А.Д. Верхотуров (Институт материаловедения ХНЦ ДВО РАН) обосновывает введение в качестве одного из звеньев, предлагаемой

им пятизвенной схемы такого параметра, как «условия эксплуатации». «Методологические основы создания функциональных материалов имеют общий подход и должны соответствовать парадигме «условия эксплуатации–состав–структура–технология–свойства»» [338].

Таким образом, введение в практику исследований материалов физико-химического анализа, систематическое его развитие сыграли определяющую роль на различных уровнях знаний о материалах, в вопросах прогнозирования составов и определения физико-химических свойств материалов.

В данной главе проведён анализ возможностей использования физико-химического анализа для процессов переработки минерального и техногенного сырья. Природа и свойства исходного сырья определяют особенности технологии его переработки, а, следовательно, свойства промежуточных и конечных продуктов и в итоге рациональные области их применения.

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

Для процессов переработки минерального, техногенного и др. сырья и создания неорганических и композиционных материалов предложена семизвенная формула взаимосвязи отдельных стадий и характеристик исходных, промежуточных и конечных продуктов: «сырьё–технология–состав–структура–дисперсность–свойство–применение».

При разработке рациональной технологии минерального или техногенного сырья с целью получения ценных конечных продуктов существенным являются генезис минерального сырья, происхождение техногенного сырья и промышленных отходов, характеризующихся особенностями химического, минералогического, фазового, гранулометрического составов, а отсюда физико-химическими свойствами и, что особенно важно, реакционной способностью.

Генетические типы минералов связаны в первую очередь с условиями их первичной минерализации при образовании при высоких температурах корен-

ных магматических пород, характеризующихся крупнокристаллической структурой, или в результате образования под влиянием атмосферы, воды и других воздействий вторичных, в частности, осадочных пород. В этом случае минералы существуют в мелкокристаллической или аморфной форме, вследствие химического взаимодействия образуются новые соединения, обычно более реакционно-способные по сравнению с магматическими породами.

Техногенное сырьё в определенной степени подобно по составу, физико-химическим свойствам и реакционной способности природному сырью. На состав и технологию переработки техногенного сырья влияют не только его состав и свойства, но и технология процессов основного производства вплоть до выделения техногенного продукта. На условия его переработки влияет даже такой фактор как продолжительность его хранения ввиду происходящих со временем процессов (кристаллизация, гидролиз, полимеризация и т.д.). С другой стороны, состав промышленных отходов действующего производства может существенно изменяться со временем в связи с изменением состава исходного сырья и совершенствованием технологии.

Во всех случаях при переработке минерального, техногенного сырья и промышленных отходов очень важным обстоятельством является содержание основных компонентов, а также наличие примесей, которые определяют технологию, в том числе необходимость предварительных или промежуточных стадий очистки, а также влияют на качество конечного продукта. В некоторых случаях серьезным обстоятельством, определяющим технологию, является присутствие радиоактивных веществ.

На рис. 6 приведена схема проведенных нами исследований, начиная от кальций- и кремнийсодержащего сырья и заканчивая получением материалов различного назначения. Схема рассмотрена в рамках предложенной методологии «сырьё–технология–состав–структура–дисперсность–свойство–применение». Схема дополнена некоторыми результатами, полученными другими авторами [39, 111, 113].

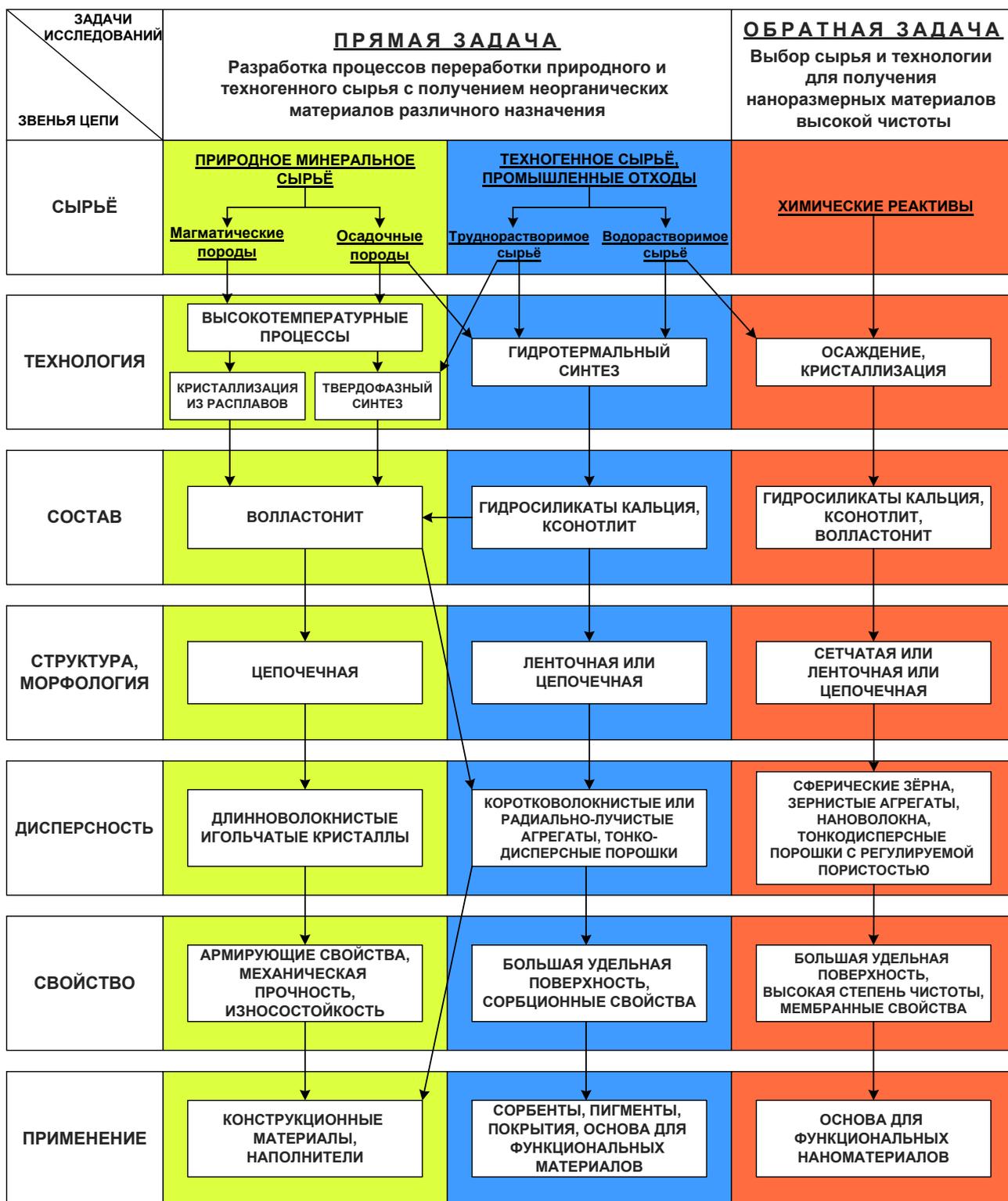


Рис. 6. Семизвенная схема процессов переработки природного и техногенного кальций- и кремний содержащего сырья с получением неорганических материалов различного назначения

Проведён анализ предложенной методологической схемы. Для демонстрации взаимосвязи и взаимозависимости между звеньями предлагаемой семизвенной формулы полученный экспериментальный материал условно распределён на

три раздела: «сырьё–технология–состав», «состав–структура–дисперсность», «дисперсность–свойство–применение». В то же время понятно, что взаимосвязаны все звенья схемы от сырья и процессов его переработки до получения материалов и их применения.

«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. 2).

Таблица 2. Виды природного и техногенного кальций- и кремнийсодержащего сырья [339]

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, клиноптилолит, 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

При переработке конкретных видов природного или техногенного сырья прямая задача НИОКР (рис. 6) заключается в разработке рациональных технологических процессов переработки и повышения комплексности использования

сырья, в организации малоотходных и замкнутых технологических схем, решении экологических проблем, увеличении ассортимента и повышении качества готовой продукции.

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.

Высокотемпературные процессы

Высокотемпературные процессы используются при переработке доступного, дешевого минерального и техногенного сырья, упорного с точки зрения возможности применения гидротермальных методов. Таким сырьем являются кристаллические кремнийсодержащие минералы (например, кварцевый песок, диатомит и др.), а также трудно растворимые кальций содержащие материалы (известняк, мел, фосфогипс и др.). Для интенсификации процесса синтеза силикатов кальция, увеличения скорости процесса и снижения температуры обжига, необходимо тонкое измельчение исходного, особенно кристаллического сырья, получение однородной шихты и добавление минерализаторов.

Метод кристаллизации из расплава. При кристаллизации волластонита из силикатного расплава образуется высокотемпературная модификация – α -волластонит, который при использовании минерализаторов и обработке при пониженной температуре может быть переведён в низкотемпературную форму – β -волластонит [3, 7]. Процесс получения волластонита путём кристаллизации из расплава характеризуется высокой температурой и сложным оборудованием, поэтому его практическое применение ограничено.

Твёрдофазный синтез. Для получения волластонита из природного сырья наибольшее распространение получил метод твёрдофазного синтеза, когда процесс взаимодействия кальций- и кремнийсодержащего сырья проводится путём обжига при температурах, не достигающих температуры плавления исходных и конечных продуктов. Поскольку реакция происходит между твёрдыми веществами для интенсификации процесса, увеличения скорости синтеза силикатов кальция и снижения температуры обжига, необходимо тонкое измельчение исходного, особенно кристаллического сырья, получение однородной шихты и добавление минерализаторов, инициирующих реакцию. Гранулометрический состав смеси для синтеза (в том числе дисперсность, однородность), химический состав, температура обжига вместе с отношением CaO/SiO_2 , а также продолжительностью процесса выдержки шихты при максимальной температуре определяют такие показатели эффективности синтеза, как выход и качество продукта (волластонита), энергетические и материальные затраты. Для каждой комбинации используемого кальций- и кремнийсодержащего сырья существуют свои оптимальные параметры осуществления синтеза, выявляемые экспериментальным путём.

Нами был разработан высокотемпературный процесс твёрдофазного синтеза волластонита из природного сырья – диатомита и мела [70]. Целью разработок было изучение возможности переработки добываемого в настоящее время минерального сырья для получения продукта более высокой стоимости – волластонита, который может быть использован, в частности, как компонент термостойких наполненных полимерных материалов, композиционных строительных материалов, бетонов. Разработана принципиальная технологическая схема высокотемпературного процесса получения волластонита [74]. В результате синтеза получены образцы низкотемпературного β -волластонита с содержанием 95...97 мас. % основного вещества. Полученные образцы перед использованием в качестве основы для функциональных материалов подвергались механическому измельчению.

Гидротермальный синтез

Проведён большой цикл исследований процессов переработки техногенного сырья производства химических удобрений – фосфогипса и кремнегеля с целью получения силикатов кальция [18, 114, 121, 283]. Аморфное состояние техногенного сырья обуславливает применение для переработки гидротермального метода при невысоких давлениях. Для исследований были использованы отходы производства АО «Воскресенские минеральные удобрения».

Следует отметить высокое содержание РЗЭ в фосфогипсе. В апатитовом концентрате месторождений Хибинской группы содержится до 0,7...1,0 мас. % оксидов РЗЭ [340]. В фосфогипсе полугидрате РЗЭ содержатся преимущественно в виде гидратированных фосфатов, переходящих при длительном хранении отхода во фториды. В фосфогипсе дигидрате РЗЭ преимущественно сокристаллизованы с гипсом [341]. В настоящее время 60 % запасов РЗЭ от суммы учтенных балансом в России связаны с апатитовыми рудами, перерабатываемыми на удобрения. Имеются разработки технологии по извлечению РЗЭ. Очевидно, переработку апатитов с получением удобрений целесообразно совмещать с извлечением РЗЭ и получением силикатов кальция.

Осаждение и кристаллизация (растворные методы)

Переработка техногенного и природного водорастворимого сырья (рис. 6) имеет свои особенности, в определённой мере связанные с растворимостью. С целью изучения процессов получения силикатов кальция применены коллоидный раствор силиката натрия – натриевое жидкое стекло и хлорид кальция, а также нитрат и ацетата кальция, тетраэтоксисилан. Водорастворимое сырьё может быть достаточно дешёвым, поскольку, например, в качестве натриевого жидкого стекла могут использоваться отходы текстильной промышленности и др. В качестве сырья, содержащего хлорид кальция, могут применяться различные исходные продукты. В частности, сырьевыми источниками для концентратов хлорида кальция могут в перспективе использоваться хлориднокальциевые поликомпонентные рассолы месторождений Сибири. Эти природные рассолы содержат от 50 до 150 г/л ионов кальция [283, 342]. Для них разработаны и ис-

пытаны технологии извлечения бромидов (и иодида) кальция, хлорида лития, найдены эффективные экстракционные системы для разделения щелочных и щелочноземельных элементов [283]. Сырьевыми источниками для концентратов хлорида кальция могут в перспективе использоваться также, например, карьерные воды трубки «Удачная» (Якутия) (содержание Ca^{2+} – 70 г/л, Cl^- – 200 г/л) [343]. В случае реализации разработанных технологий попутно могут быть получены хлориднокальциевые концентраты с использованием экстракционных и кристаллизационных методов.

При изучении процесса получения силикатов кальция из растворов хлорида кальция и жидкого стекла было установлено, что осаждение гидросиликатов начинается уже при комнатной температуре. Определены оптимальные температурные и временные параметры процесса получения порошков ксонотлита и волластонита из водорастворимого сырья [117].

При изучении процесса получения силикатов кальция из растворов хлорида кальция и жидкого стекла было показано, что осаждение гидросиликатов начинается уже при комнатной температуре. Определены оптимальные температурные и временные параметры процесса получения порошков ксонотлита и волластонита из водорастворимого сырья: концентрация солей Na_2SiO_3 и CaCl_2 в исходных водных растворах составила 0,1...0,2 моль/л; температура гидротермального синтеза – 25 °С; продолжительность синтеза – 1 ч; сушка осадка при 60 °С – в течение 24 ч. В результате синтеза были получены гидросиликаты кальция (ксонотлит), которые после обжига при 950 °С в течение 2 ч переходили в β -волластонит [117].

Таким образом, на примере процессов переработки кальций- и кремнийсодержащего сырья показано, что генезис природного сырья и происхождение техногенного сырья определяют его состав, физико-химические свойства и реакционную способность. Вследствие этого существенно различаются используемые технологические процессы и их параметры, а также состав полученных продуктов.

«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 – моносиликат 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.

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

Волластонит $\beta\text{-Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$, получаемый при высокотемпературном синтезе или в гидротермальных процессах после обжига гидросиликатов кальция, относится к цепочечным силикатам с бесконечными цепочками из одиночных кремнекислородных тетраэдров, каждый из которых имеет с соседними по две мостиковые связи Si–O–Si. Кремнекислородная цепочечная анионная группировка волластонита повторяется с периодом из трёх кремнекислородных тетраэдров вдоль оси цепочки (рис. 7).

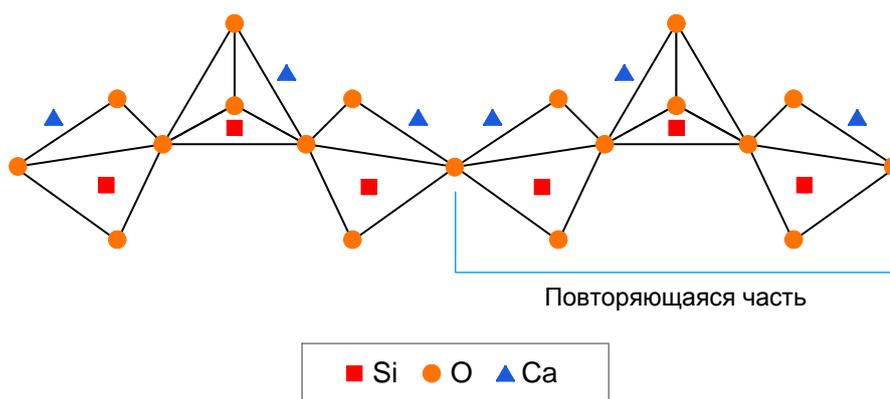


Рис. 7. Структура волластонита [344]

Высокотемпературная модификация – α -волластонит, образующаяся при кристаллизации волластонита из расплава, характеризуется образованием колец из кремнекислородных тетраэдров. Экспериментально построенная диаграмма

состояния смеси CaO–SiO₂ подтверждает возможность образования устойчивых форм волластонита (α -, β -волластонит) в интервале 42...52 мас. %-ного содержания SiO₂ в исходной шихте при температурах выше 500 °С [7, 40] (гл. 1.: рис. 1. С. 33).

Согласно данным [83, 85, 344], структура волластонита представляет собой плотнейшую упаковку анионов O²⁻, в которой меньшие по размеру катионы Si⁴⁺ размещаются в тетраэдрических позициях, а более крупные Ca²⁺ – в октаэдрических. Отношения ионных радиусов $R_{Si} : R_O = 0,28$ и $R_{Si} : R_{Ca} = 0,42$ благоприятствуют размещению соответственно атомов Si внутри тетраэдров из атомов O, а атомов Ca – внутри октаэдров из атомов O.

Элементарная ячейка кристаллической решётки волластонита является триклинной, относится к пространственной группе P1 и характеризуется следующими параметрами (в Å): $a_0 = 7,94$; $b_0 = 7,32$; $c_0 = 7,07$; $\alpha = 90,03^\circ$, $\beta = 95,37^\circ$, $\gamma = 103,43^\circ$ [344].

Ведущая роль в формировании структуры волластонита принадлежит кальцийкислородным октаэдрам, образующим цепочки. Кремнекислородная составляющая структуры, несмотря на большую энергию связей, обладает большой гибкостью связей Si–O–Si и за счёт этого «приспосабливается» к основному катионному остову, как бы обволакивая и упрочняя его [344].

Ксонотлит относится к группе волластонита, поэтому имеет общую с ним структурную основу – согласование периодов двух крупных [CaO₆]-октаэдров и трёх [SiO₄]-тетраэдров. Сдвоенные волластонитоподобные цепочки из кремнекислородных тетраэдров образуют ксонотлитовую ленту с периодом повторяемости [Si₆O₁₇]₂ [2, 82].

В структуре ксонотлита (рис. 8) [82] тетраэдры [SiO₄] попарно соединены в горизонтальные и вертикальные (две вертикальные и две горизонтальные) ди-орто-группы [Si₂O₇]. Каждые четыре группы [Si₂O₇] образуют кольцо-звено кремнекислородной ленты. Колонки из [CaO₆]-октаэдров и Ca–призм соединены в бесконечные ленты, параллельные кремнекислородным лентам и чередующиеся с ними. В структуре ксонотлита присутствует два типа [CaO₆]-октаэдров:

[Ca(1)O₆]-октаэдры связаны с вертикальными и горизонтальными группами [Si₂O₇], а [Ca(2)O₆]-октаэдры – лишь с вертикальными группами, что компенсируется заменой двух атомов кислорода на OH-группы. Са-призм вдвое больше, они тоже двух типов; в них входят OH-группы. Элементарная ячейка кристаллической решётки ксонотлита является моноклинной, относится к пространственной группе P2/a и характеризуется следующими параметрами (в Å): $a_0 = 16,53$; $b_0 = 7,33$; $c_0 = 7,04$; $a_0 : b_0 : c_0 = 2,353 : 1 : 0,960$; $Z = 2$ [82].

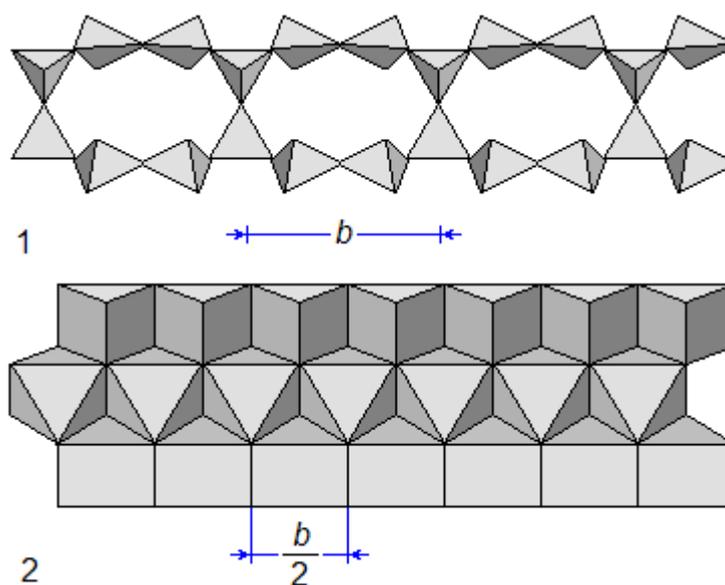


Рис. 8. Структура ксонотлита:

1 – кремнекислородные цепочки; 2 – цепочки из Са-октаэдров и Са-призм [82]

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. В особых условиях были выращены монодисперсные волластонитовые нановолокна с диаметром 20...30 нм и до 10 мкм в длину гидротермальным методом [113].

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) предварительно отмытого от растворимых примесей и высушенного 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.

Нами проведены широкие исследования процессов получения тонкодисперсных порошков ксонотлита и волластонита. С целью уменьшения размеров частиц в случае разработанного ранее процесса гидротермального синтеза силикатов кальция из фосфогипса и кремнегеля проведено изучение влияния добавления ПАВ – соли четвертичного аммониевого основания (ЧАО) на стадии кристаллизации. В качестве экстрагента использовался хлорид метилтриоктиламмония. Оптимальные температурные и временные параметры были определены ранее [18]. Концентрация соли четвертичного аммониевого основания в реакционной среде составила 0,05...0,10 мас. %.

Добавление солей четвертичных аммониевых оснований (солей ЧАО) на стадии кристаллизации при гидротермальном синтезе гидросиликатов кальция из фосфогипса и кремнегеля позволяет уменьшить размер частиц до 6 мкм и менее и сохранить тонкодисперсность силикатно-кальциевого продукта (волластонита) после высокотемпературного обжига [74, 121].

Разработана принципиальная технологическая схема переработки фосфогипса и кремнегеля с получением тонкодисперсных порошков силикатов кальция с использованием добавок солей ЧАО [272]. Однако, дальнейшее уменьшение размеров продуктов синтеза затруднительно, поскольку в системах с твердыми 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.

Результаты проведённых нами исследований возможностей получения гидросиликатов и силикатов кальция из водорастворимого сырья в виде наноразмерных порошков с пористой структурой частиц и высокой удельной площадью поверхности представлены в экспериментальной части диссертационной работы, посвящённой разработке новых способов синтеза силикатов кальция (глава 4).

В отличие от процессов переработки минерального и техногенного сырья, состав и свойства которого predeterminedены (прямая задача), для решения обратной задачи возможно использование различного сырья, от выбора химического состава которого и наличия примесей зависят параметры и характеристики промежуточных и конечных продуктов (рис. 6). В нашем случае, поскольку в процессе синтеза были использованы химически чистые реактивы, полученные порошки характеризуются не только наноразмерами, но и высокой степенью чистоты.

Таким образом, состав, структура и дисперсность силикатов кальция, зависящие от исходного сырья и технологии его переработки, оказывают существенное влияние на их физико-химические и технологические свойства, что определяет преимущественные области их применения. Проведенные научно-исследовательские работы показали, что при переработке природного и техногенного кальций- и кремнийсодержащего сырья как твёрдого, так и особенно

водорастворимого, уменьшение размеров гидросиликатов кальция достигается введением ПАВ – соли четвертичного аммониевого основания, на стадии кристаллизации. Для решения обратной задачи – получение продуктов с заданными свойствами (тонкодисперсных порошков с высокой степенью чистоты) возможен выбор разнообразных чистых реактивов.

«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 [3, 7].

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 отличается от ксонотлита большей механической прочностью 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. 3).

Таблица 3. 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, смолы, облицовочная плитка, металлокерамика, фрикционные и антифрикционные материалы	Сорбенты, основа для получения красок, бумаги, герметиков, пигментов, твёрдых экстрагентов (ТВЭКСов), функциональных материалов	Основа для получения биокерамики, аэрогелей, функциональных материалов

Так «длинноволокнистый» (игольчатый) волластонит с высоким соотношением длины к диаметру кристалла 10 к 1 и более используется как усиливающий наполнитель (армирующая добавка) в различные конструкционные материалы (наполненные пластмассы, резины, смолы, металлокерамика) и другие композиционные материалы. Тонкодисперсные силикаты кальция, частицы которого имеют вид сфер, радиально-лучистых агрегатов или растительного орнамента имеют большие удельные площади поверхности и используются в качестве сорбентов, а также основы для получения красок, пигментов, твёрдых экстрагентов (ТВЭКСов) и функциональных материалов. При этом проявляемые игольчатость и микроармирующее действие определяют такие характеристики лакокрасочных материалов и плёночных покрытий, как предел прочности на разрыв, ударная прочность, относительное удлинение при растяжении [7].

На рис. 9 обобщены данные по применению тонкодисперсных волластонита и ксонотлита и получению материалов на их основе, которые были опубликованы нами ранее [16,18, 74, 117, 272], а также получены в настоящей работе (глава 5: разделы 5.1, 5.2, 5.3, 5.4).

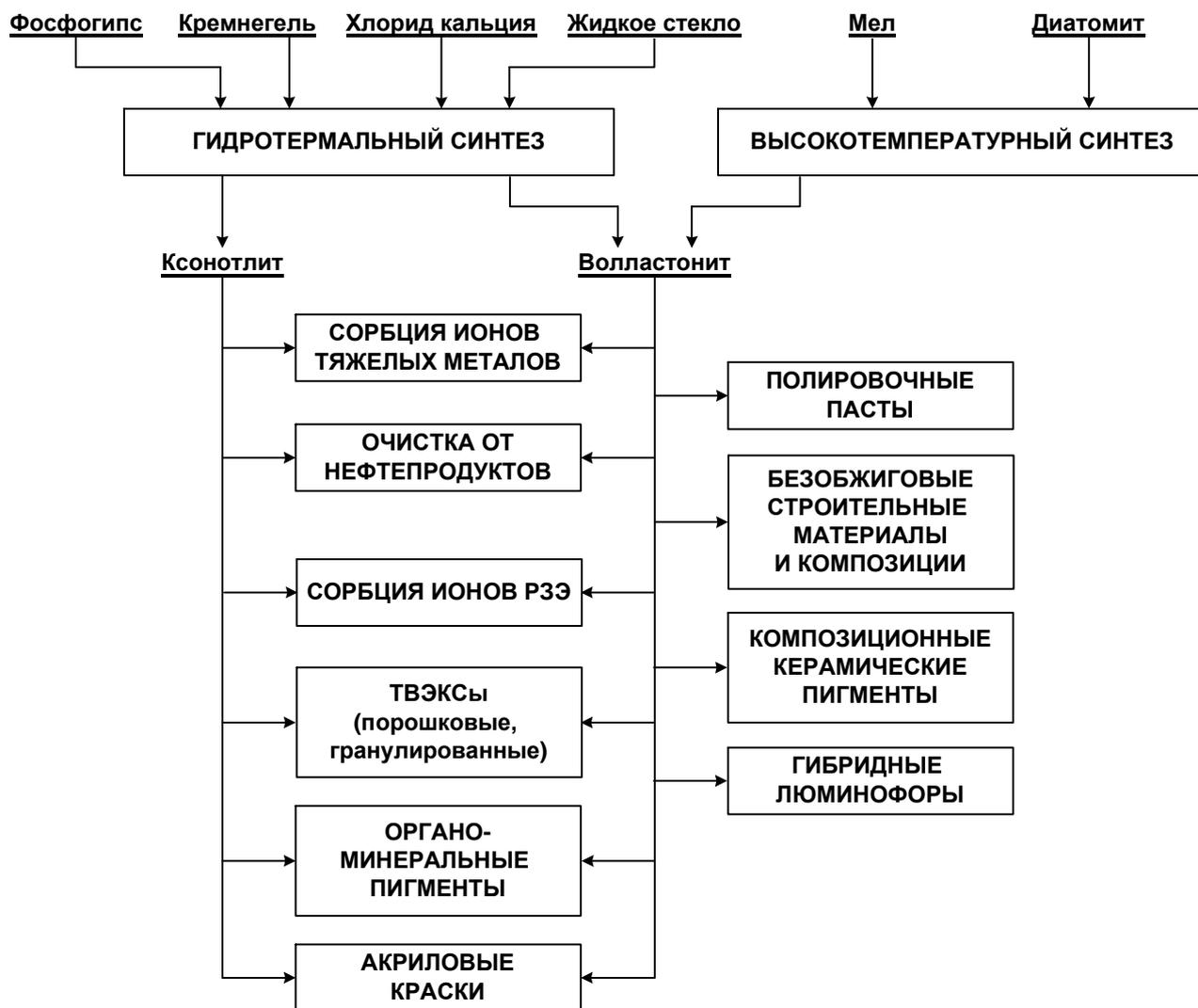


Рис. 9. Разработанные процессы получения силикатов кальция и материалов на их основе

Ранее исследован процесс получения твёрдых экстрагентов на волластоните и изучены сорбционные свойства ТВЭКСов по отношению к ряду цветных, редких и других металлов [18, 272]. В качестве исходного использовался бинарный экстрагент на основе диалкилдитиофосфорной кислоты.

Изучены сорбционные свойства волластонита и ксонотлита по отношению к неорганическим и органическим веществам [18, 74].

Широкие исследования проведены по синтезу и исследованию органоминеральных пигментов с использованием бинарных красителей [202, 272, 344]. В качестве бинарных красителей применялись соли сульфокрасителей с четвертичным аммониевым катионом, в качестве основы – синтетический волластонит.

Применение волластонита по сравнению с ксонотлитом 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.).

В заключении 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

Применение компьютерного моделирования при решении задачи разработки технологических схем получения синтетических силикатов кальция и композиционных материалов на их основе является прикладным направлением использования формулы взаимосвязи отдельных стадий и характеристик исходных, промежуточных и конечных продуктов: «сырьё-технология-состав-структура-дисперсность-свойство-применение», как методологической основы конструирования и проектирования неорганических материалов.

В связи с большим объёмом полученных данных по переработке техногенного и природного кальций- и кремнийсодержащего сырья различного состава, разработке новых способов получения силикатов кальция и поиску разнообразных областей их применения целесообразно использование современных компьютерных технологий для систематизации накопленных сведений, организации быстрого доступа к поиску информации по интересующим вопросам и разработки эффективных процессов получения целевых продуктов с учётом поставленных задач.

Впервые 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 предложено применение методов компьютерного моделирования. В частности, для решения задачи формирования структуры технологической схемы получения синтетических силикатов кальция из заранее выбранного сырья или с заранее заданными характеристиками целевого продукта нами разработано динамическое веб-приложение с применением одного из наиболее популярных в настоящее время объектно-ориентированных языков программирования Ruby [345, 346].

Веб-приложения, содержащие базы данных для хранения и использования информации, приобрели широкую популярность конце 1990-х – начале 2000-х годов [347-349]. Они представляют собой современный вид клиент-серверных приложений, в которых клиентом (заказчиком услуг) выступает браузер, а сер-

вером (поставщиком услуг) – веб-сервер. Обработка и хранение данных осуществляется, на сервере, обмен информацией происходит по сети [347]. В сравнении с традиционным программным обеспечением такой подход имеет целый ряд преимуществ, среди которых следует выделить следующие [347-349]:

- во-первых, все данные хранятся на сервере, который, как правило, защищён гораздо лучше большинства клиентов;
- во-вторых, на сервере проще обеспечить контроль полномочий, чтобы разрешать доступ к данным только клиентам с соответствующими правами доступа;
- в-третьих, веб-приложения являются межплатформенными сервисами, то есть клиенты не зависят от конкретной операционной системы пользователя;
- в-четвёртых, снижаются требования к компьютерам, на которых установлен клиент, так как вся обработка входных данных выполняется на сервере.

Для создания веб-приложений на стороне сервера используются разнообразные технологии и современные языки программирования, способные осуществлять вывод в стандартную консоль [348, 349].

Ruby – интерпретируемый высокоуровневый язык программирования для создания простых и в то же время понятных программ, где важны малое время разработки, понятность и простота синтаксиса. Концепция программирования на языке Ruby отвечает современным требованиям [353-355] и базируется на следующих принципах:

- первоочередное значение этапов проектирования и тестирования над фазой кодирования; разработка через тестирование (англ. *test-driven development*, *TDD*) – техника разработки программного обеспечения, которая основывается на повторении очень коротких циклов разработки: сначала пишется тест, покрывающий желаемое изменение, затем пишется код, который позволит пройти тест, и под конец проводится рефакторинг нового кода к соответствующим стандартам [350-352];
- стратегия разработки типа вертикального слоения (быстрое создание прототипа с последующим наращиванием и совершенствованием реализации основных функций) [353];

– развитая технологическая оснастка (базы данных, отслеживание версий и прохождение тестов, автоматическое обновление объектных модулей, контроль покрытия ветвей алгоритма и т.п.) [353];

– наличие для построения динамических веб-приложений, использующих базы данных мощных фреймворков, которые представляют собой набор большого числа разных по тематике электронных библиотек, связанных общей целью и предназначенных для автоматизации рутинных действий, упрощения связи между различными частями приложения и внесения в процесс разработки большего комфорта и предсказуемости [356, 357].

В настоящее время широко используемым фреймворком для разработки веб-приложений на языке Ruby, является Ruby on Rails [356], который был использован в данной работе для разработки программного обеспечения. Описание принципов работы веб-приложения на Ruby on Rails и методика разработки компьютерной программы представлены в разделе 3.4 (глава 3).

2.2.1. Создание базы данных и программного обеспечения для разработки технологических схем совместной переработки кальций- и кремнийсодержащего сырья

Описание разработанного программного обеспечения и описание его применения приводятся в соответствии с требованиями нормативных документов к компьютерным программам [358, 359].

Описание программы

Общие сведения. Программа «Компьютерное моделирование технологической схемы получения синтетических силикатов кальция» разработана в виде динамического веб-приложения и предназначена для решения задач в области технологии получения силикатных и тугоплавких неметаллических материалов и их применения. Доступ к программе может быть организован с любого персонального компьютера или современного мобильного устройства (планшетного компьютера, смартфона и т.д.), имеющего выход в Интернет.

Функциональное назначение. Программа может быть использована для решения различных исследовательских задач, связанных с переработкой природного и техногенного сырья в синтетические силикаты кальция

(волластонит, ксонотлит и др.), с получением силикатов кальция для конструкционных и функциональных материалов и их применением. Кроме того, данное динамическое приложение позволяет регулярно пополнять и обновлять базы данных, расширять функциональные возможности самой программы, что обеспечивает его востребованность и актуальность.

Описание логической структуры. Структурно-функциональная схема разработанного динамического веб-приложения представлена на рис. 10.

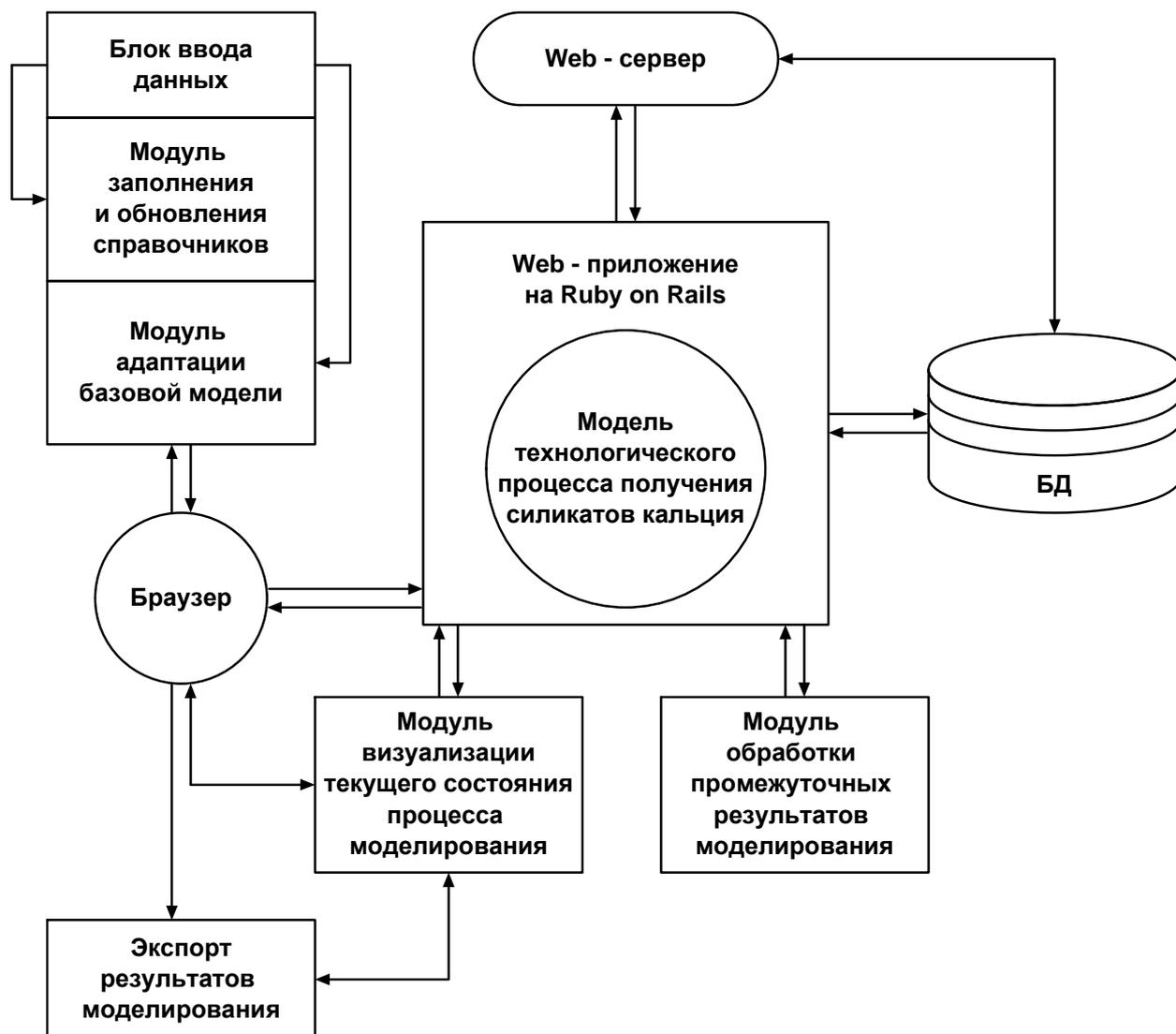


Рис. 10. Структурно-функциональная схема динамического веб-приложения для решения задачи выбора технологии получения силикатов кальция и материалов на их основе

Как показано на рисунке, управляющим центром веб-приложения является программный комплекс (имитационная модель технологического процесса получения силикатов кальция), созданный с применением принципов объектно-

ориентированного программирования [353, 360, 361]. 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».

Информационная часть модели (база данных веб-приложения) состоит из простых и составных справочников.

Простые справочники содержат информацию:

- об исходном сырье: «Тип», «Происхождение», «Химический состав», «Растворимость»;
- о технологии получения синтетических силикатов кальция: «Метод синтеза», «Стадии технологического процесса», «Вспомогательные вещества», «Технологические схемы», «Методика эксперимента (способ получения)»;
- о физико-химических и технологических свойствах промежуточных и конечных продуктов: «Структура частиц», «Дисперсность», «Распределение частиц по размеру», «Белизна», «Удельная площадь поверхности», «Пористость», «Содержание воды», «Допустимое содержание примесей».

Кроме того, простые справочники «Область применения», «Литература», «Авторские разработки», «Патенты» позволяют получать дополнительную информацию о способах переработки разнообразного кальций- и кремнийсодержащего сырья, а также осуществлять выбор областей применения целевого продукта в соответствии с его свойствами.

Составные справочники: «Сырьё ↔ тип, происхождение, растворимость, химический состав», «Сырьё ↔ литература», «Стадии технологического процесса ↔ растворимость, метод синтеза, структура частиц, дисперсность, распределение частиц по размеру, белизна, удельная площадь поверхности, пористость, содержание воды, допустимое содержание примесей», «Область применения ↔ структура частиц, дисперсность, распределение частиц по размеру, белизна, удельная площадь поверхности, пористость, содержание воды, допустимое содержание примесей», «Область применения ↔ литература» необходимы для обработки входных и генерации выходных данных программы.

Первоначальное заполнение справочников данными и последующее их обновление производится администратором приложения через блок ввода данных. Заполнение составных справочников производится только после заполнения простых справочников.

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.

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 позволяет пользователю получать в результате работы с веб-приложением ту информацию, которая его на данный момент интересует. Например, в самом начале после введения исходной информации по сырью имеется возможность ознакомиться с подборкой публикаций, посвящённых получению силикатов кальция из конкретного вида (выбранного пользователем) кальцийсодержащего сырья («Сырьё 1») и конкретного вида кремнийсодержащего сырья («Сырьё 2»). Причём, если имеются работы, сочетающие в себе применение выбранных видов сырья («Сырьё 1» + «Сырьё 2»), то эти публикации будут даны отдельным списком.

Экспорт результатов моделирования позволяет скопировать и сохранить полученные результаты использования веб-приложения.

Используемые технические средства. Веб-приложение расположено на сервере, подключенном к сети Интернет. Сервер веб-приложений работает на операционной системе Linux с использованием сервиса облачных вычислений Heroku [362]. Хранилищем информации является свободно-распространяемая реляционная база данных PostgreSQL [363]. Для работы с данным веб-приложением можно использовать любое устройство, которое имеет доступ к

сети Интернет (персональный компьютер, планшетный компьютер, смартфон) и установленное программное обеспечение для просмотра веб-сайтов.

Вызов и загрузка. 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.

Входные данные. Первоначальными входными данными для работы с программой в зависимости от решаемой задачи являются наименования кремний- и кальцийсодержащего сырья для синтеза силикатов кальция или наименование области их применения. Входными данными также служит дополнительная информация о методах получения, предполагаемых характеристиках целевого продукта и др., которая запрашивается у пользователя программы.

Выходные данные. Визуальными результатами работы веб-приложения и проведения процесса моделирования технологии получения силикатов кальция и материалов на их основе могут являться: текстовое описание выбранного сырья, заданной области применения силикатов кальция; списки литературных источников по способам получения силикатов кальция и композиционных материалов на их основе; описание смоделированного технологического процесса в виде последовательности стадий (операций); принципиальные технологические схемы процессов получения силикатов кальция и материалов на их основе, авторские патенты на изобретения и опубликованные работы в формате pdf.

2.2.2. Описание применения программы «Компьютерное моделирование технологической схемы получения синтетических силикатов кальция»

Назначение программы. Программа предназначена для широкого круга специалистов, работающих в различных областях химической технологии, аспирантов и студентов, занимающихся исследованиями технологических процессов переработки минерального, техногенного сырья и промышленных отходов с целью получения неорганических материалов. 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.

Условия применения. Для начала работы с программой в зависимости от поставленных задач необходимо осуществить ввод исходной информации. При моделировании процессов переработки природного и техногенного сырья в синтетические силикаты кальция с получением различных материалов необходимо определиться с видами кальций- и кремнийсодержащего сырья. А в случае имеющихся возможностей выбора сырья необходимо задать направление (область) применения и разрабатывать технологический процесс получения силикатов кальция определённого назначения.

Описание работы с программой. Процесс получения силикатов кальция из кальций- и кремнийсодержащего сырья различного происхождения относится к области неорганического синтеза и в общем случае включает в себя следующие основные этапы: смешивание реагентов, активацию реакционной смеси, собственно химическую реакцию, выделение и очистку целевого продукта. В свою очередь, каждый из перечисленных этапов состоит из нескольких параллельных или последовательных операций (стадий), определяемых структурой и свойствами исходного сырья и особенностями реализуемого метода синтеза. В базе данных программы имеется информация о технологических операциях (справочник «Стадии технологического процесса»), позволяющая организовать моделирование процесса получения силикатов кальция с учётом заданных пользователем входных параметров. Прототип модели технологического процесса, в первую очередь, задаётся выбранным методом синтеза и в общем случае может представлять собой некоторую совокупность из следующих технологических операций:

1. Подготовка (добыча, измельчение) нерудного сырья, техногенных отходов или промышленных продуктов.
2. Приготовление из исходных компонентов водных и неводных растворов, эмульсий.

3. Обогащение (очистку) сырья механическими, физическими или химическими методами.
4. Приготовление шихты, пульпы (суспензии) и др. из исходных компонентов (смешение реагентов).
5. Активация реакционной смеси применением высоких температур и давления, катализаторов, ультразвука, микроволнового излучения, интенсивного светового излучения, магнитного поля, специальными приёмами механохимии и т.д.
6. Гидротермальные процессы перекристаллизации исходных компонентов в целевой продукт по механизму «растворение – осаждение» компонентов, осадительные процессы, золь-гель синтез.
7. Введение ПАВ, препятствующих агрегации наночастиц, способствующих торможению их роста и повышению устойчивости к воздействию окружающей среды.
8. Ультразвуковая обработка осадка (диспергирующее воздействие ультразвука эффективно, если размер агрегатов частиц осадка сопоставим с размерами кавитационных пузырьков – 1...2 мкм).
9. Криохимическая обработка осадка (замораживание осаждённого продукта при температурах от -50 до -25 °С).
10. Процессы разделения фаз в гетерогенных системах с последующими операциями промывки, обезвоживания и сушки осадка.
11. Высокотемпературные процессы твёрдофазного синтеза, кристаллизации из расплава, дегидратации и перекристаллизации промежуточных продуктов и прекурсоров в целевой продукт при высоких температурах.
12. Дополнительную обработку целевого продукта, включающую дезагломерацию и получение тонкодисперсных порошков.
13. Процессы гранулирования, включающие приготовление шихты, гранулообразование, структурирование гранул (сушка, обжиг), классификацию гранул.

Исходя из характеристик исходного сырья, определяемых его происхождением, структурой и свойствами (решение задачи переработки заданного сырья) или характеристик целевого продукта, определяемых как физико-химическими свойствами исходного сырья, так и условиями получения (при

решении задачи получения продукта определённого назначения), программа обеспечивает предварительный отбор из базы данных возможных методов синтеза силикатов кальция и после получения от пользователя уточняющей информации (пользователь через диалоговое окно делает выбор метода синтеза из предлагаемых вариантов) создаёт прототип будущей модели технологического процесса. Далее также через диалоговое окно с пользователем программы происходит корректировка модели. При этом с учётом ожидаемых характеристик целевого продукта осуществляется проверка каждой возможной стадии (элементарной операции) на предмет «оставить» данную стадию в окончательном варианте модели или «исключить». В результате осуществляемого пользователем выбора происходит уточнение входных данных и формируется модель технологического процесса в виде последовательности стадий (операций) с рекомендуемыми температурными, временными и др. параметрами.

Решение прямой задачи: разработка процессов переработки природного и техногенного сырья с получением различных материалов

Переработка конкретных видов природного и/или техногенного кальций- и кремнийсодержащего сырья в синтетические силикаты кальция и определение областей их применения являлось прямой научно-исследовательской задачей, для которой предстояло разработать алгоритм решения. На первом этапе главным фактором, определяющим выбор наиболее рационального метода синтеза целевого продукта и всей технологии в целом является изучение специфики сырья, его состава, морфологических особенностей и др.

Используя сведения об особенностях химического, минералогического, фазового, гранулометрического составов кальций- и кремнийсодержащего сырья различного происхождения в виде базы данных и задав некоторую цель, например, разработка экономически и экологически оправданной технологии с получением ценных материалов и определение областей их применения, решается задача нахождения сочетания элементарных операций (стадий переработки), обеспечивающих достижение этой цели.

Процесс моделирования представляет собой работу с предлагаемыми веб-приложением формами и состоит из трёх шагов (этапов).

На первом шаге пользователь выбирает кремний- и кальцийсодержащее сырьё («Сырьё 1» и «Сырьё 2») для синтеза, получает в специально предусмотренном поле текстовое описание выбранного сырья (*рис.1.1 приложения*). Результатом отбора из справочника «Литература» будет являться список литературы по способам получения силикатов кальция с использованием этого сырья. Кроме того, результатом будет являться предварительный (черновой) отбор из справочников «Растворимость», «Методы синтеза». Нажимая кнопку «Далее» пользователь переходит к следующему шагу.

На втором шаге пользователь имеет возможность уточнить результаты выборки (*рис.1.2 приложения*), а именно: метод синтеза и характеристики целевого продукта.

На третьем шаге выводятся результаты моделирования: перечень стадий технологического процесса, рекомендуемые температурные, временные др. параметры процесса, вспомогательные вещества и области применения, литература по способам получения силикатов кальция (*рис.1.3 приложения*). Все полученные данные можно сохранить во внешний файл для дальнейшей работы.

Решение обратной задачи: выбор сырья и технологии для получения материалов определённого назначения

На первом шаге пользователь выбирает из предлагаемого списка конкретную область применения силикатов кальция и получает в специально предусмотренном поле текстовое описание особенностей применения синтетических силикатов в данной области (*рис.2.1 приложения*). Результатом отбора из справочника «Литература» будет являться список литературы по применению силикатов кальция в заданной области. Кроме того, результатом будет являться предварительный (черновой) отбор из справочников «Методы синтеза», «Сырьё». Нажимая кнопку «Далее» пользователь переходит к следующему шагу.

На втором шаге пользователь имеет возможность уточнить результаты выборки (*рис.2.2 приложения*), а именно: метод синтеза, сырьё и характеристики целевого продукта.

На третьем шаге выводятся результаты моделирования: перечень стадий технологического процесса, рекомендуемые температурные, временные др. параметры процесса, характеристика целевого продукта, литература по способам получения силикатов кальция (*рис.2.3 приложения*). Все полученные данные можно сохранить во внешний файл для дальнейшей работы.

Выводы к главе 2

1. 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. Установлено, что генезис кальций- и кремнийсодержащего сырья из первичных и вторичных пород также, как и происхождение техногенного сырья определяют их фазовый, химический состав (в том числе наличие примесей), дисперсность 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.

2. С учётом специфических требований к морфологии кристаллов и дисперсности частиц силикатов кальция определены два основных направления применения силикатных материалов, в частности, волластонита и ксонотлита. Длинноцепочечные силикаты кальция с игольчатой формой частиц обеспечивают механическую прочность и износостойкость при их использовании в качестве армирующих добавок (наполнителей) в конструкционных материалах. Тонкодисперсные и наноразмерные порошки обладают такими важными технологическими свойствами как большая удельная поверхность, высокая реакционная способность, сорбционная активность и применяются при получении функциональных материалов: композиционных пигментов, твёрдых экстрагентов, гибридных люминофоров и др.

3. Установлено, что в ходе решения прямой задачи – переработки конкретного минерального или техногенного сырья, необходима разработка рациональной технологии с получением ценных материалов и определение областей их применения. Для решения обратной задачи – получения материалов с заданными свойствами для конкретной области применения, производится выбор подходящего сырья и соответствующей технологии для достижения необходимых характеристик целевых материалов по таким показателям как дисперсность, степень чистоты, распределение частиц по размеру, белизна, удельная площадь поверхности, пористость, содержание воды и др.

4. Рассмотрены возможности использования компьютерного моделирования при решении задачи разработки технологических схем получения синтетических силикатов кальция и композиционных материалов на их основе в качестве прикладного направления использования предложенной формулы взаимосвязи отдельных стадий и характеристик исходных, промежуточных и конечных продуктов: «сырьё–технология–состав–структура–дисперсность–свойство–применение». Создана интерактивная база данных с возможностями пополнения и обновления по получению и применению синтетических силикатов кальция, состоящая из двадцати двух простых и пяти составных справочников.

5. Разработано программное обеспечение «Компьютерное моделирование технологической схемы получения синтетических силикатов кальция» на интерпретируемом высокоуровневом языке программирования Ruby с использованием среды разработки Ruby on Rails. Приведены описание программы и описание применения программы.

6. Создано действующее веб-приложение, позволяющее проводить компьютерное моделирование в процессе поиска рациональной технологической схемы переработки кальций- и кремнийсодержащего сырья различного происхождения в синтетические силикаты кальция и материалы на их основе. Организован быстрый расширенный поиск необходимой информации через форму ввода исходных параметров и визуализацию результатов моделирования.

ГЛАВА 3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И АНАЛИЗА

3.1. Исходные вещества

В работе использованы следующие реактивы и компоненты:

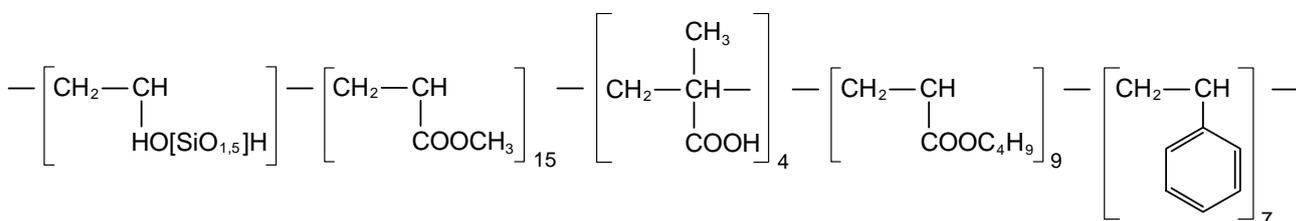
- вода дистиллированная;
- водный раствор аммиака квалификации «х.ч.» (25 мас. %), ГОСТ 3760-79;
- кислота серная квалификации «х.ч.» (93,5...95,6 мас. %), ГОСТ 4204-77;
- кислота азотная квалификации «ч.» (65 мас. %) ГОСТ 4461-77;
- силикат натрия Na_2SiO_3 квалификации «х.ч.» (22,4 мас. % Si);
- тетраэтилортосиликат (тетраэтоксисилан – ТЭОС) $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ (98 мас. %) квалификации «ч.д.а.»;
- натриево жидкое стекло ГОСТ 13078-81 (ОАО «Скопинский стекольный завод», Рязанская обл.);
- силикат-глыба ГОСТ 13079-81 «Силикат натрия растворимый» (SiO_2 76,59 мас. %, Na_2O 22,99 мас. %); силикатный модуль $n = 3,44$;
- кальций хлористый 2-водный $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ТУ 2152-069-00206457-2003 с содержанием $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ не менее 98,3 %);
- кальций хлористый CaCl_2 квалификации «ч.д.а.»;
- хлорида кальция гранулированный ГОСТ 450-77 с изм. 1-3 (ООО «Зиракс», Волгоградская обл.);
- кальций азотнокислый тетрагидрат $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ квалификации «ч.д.а.»;
- кальций уксуснокислый $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ квалификации «ч.д.а.»;
- этанол медицинский (не менее 96 %);
- титанил сульфат 2-водный квалификации «ч.»;
- празеодим азотнокислый «имп»;
- тербий азотнокислый (III) квалификации «х.ч.»;
- оксид европия (III) квалификации «х.ч.».

Структурирующие добавки:

- метилтриоктиламмоний хлорид $[(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{CH}_3\text{N}]\text{Cl}$ (99 мас. %);

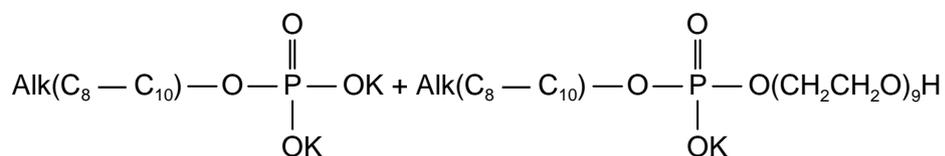
– гексадецилтриметиламмоний бромид (цетилтриметиламмония бромид – ЦТАБ) $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$ (99 мас. %);

– силоксан-акрилатная эмульсия КЭ-13-36 (НПО «Астрохим», Россия), размер частиц 160 нм, содержание твёрдой фазы 50 %, полученная путём гидролиза винилтриэтанолсилана с одновременной сополимеризацией винилтриэтоксисилана с метилакрилатом, бутакрелатом, стиролом и метакриловой кислотой (впервые получена Государственным научно-исследовательским институтом химии и технологии элементоорганических соединений) [450]:



– водные стирол-акриловые дисперсии (ООО «Группа ХОМА»), pH=7...9: НОВОПОЛ марок 001, 110 – водные дисперсии сополимера эфиров акриловых кислот и стирола, стабилизированные анионными и неионными поверхностно-активными веществами (ПАВ), размер частиц соответственно 100...200 нм; 80...150 нм; НОВОПОЛ 118 – водная дисперсия сополимера эфиров акриловых кислот и винилацетата, стабилизированная анионными и неионными ПАВ, размер частиц соответственно 100...200 нм;

– ионогенный ПАВ «Альфанокс АФК-10К» (смесь калиевых солей оксиэтилированной алкилфосфорной кислоты с длиной алкильного радикала C_8 - C_{10} и числом оксиэтильных групп, равным 9):



– ионогенный ПАВ лауретсульфат натрия (Galaxy LES 70);

– ионогенный ПАВ сульфанол – алкилбензолсульфонат, смесь изомеров натриевых солей алкилбензолсульфокислот с общей формулой $R-C_6H_4SO_3Na$, где R – радикал соответствующий общей формуле C_nH_{2n+1} , n=14-18.

В качестве источника ионов кальция использовали кальциевые соли неорганических кислот (хлорид и нитрат кальция), а также слабой органической кислоты (ацетат кальция) и фосфогипс (ООО «Будхиминдустрия» Украина, Винницкая область). В качестве источника силикат-ионов использован кристаллический силикат натрия и его коллоидный раствор – натриевое жидкое стекло.

Для реализации экстракционно-пиролитического метода получения композиционных люминесцентных материалов на основе силикатов кальция в качестве экстрагента для извлечения катионов РЗЭ из водной фазы и получения органического экстракта были выбраны высшие карбоновые кислоты, в частности каприловая, а также смесь изомеров высших карбоновых кислот (ВИК).

3.2. Методика проведения экспериментов

Приготовление рабочих растворов

Исходные растворы солей концентрацией 0,1 моль/л готовили растворением в дистиллированной воде (ГОСТ 6709) точной навески реактивов классификации «х.ч.» и «ч.д.а.». Рабочие растворы получали путём соответствующего разбавления исходных растворов до нужной концентрации дистиллированной водой.

pH растворов контролировали с помощью pH-метра pH-150МИ со стеклянным электродом ЭСК-10601/7, стандартизированным по буферным растворам.

Микроэмульсионный способ получения тонкодисперсных порошков гидросиликатов кальция и волластонита

Синтез тонкодисперсных порошков гидросиликатов кальция из водорастворимого сырья – силиката натрия и хлорида кальция микроэмульсионным методом проводили с применением исходных водных растворов солей одинаковой концентрации, варьируемой в диапазоне 0,1...0,6 М. В качестве органической фазы использовали раствор соли четвертичного аммониевого основания хлорида метилтриоктиламмония в н-гексане. Для получения прозрачных на вид микроэмульсий к каждому

водному раствору (объёмом 50 мл) добавляли органический раствор при соотношении органической и водной фаз 1:50, смеси интенсивно перемешивали с помощью магнитной мешалки в течение 30 мин. Затем микроэмульсионный раствор CaCl_2 небольшими порциями (по 10 мл) добавляли в микроэмульсионный раствор Na_2SiO_3 для получения взвеси (осадка). Образовавшаяся суспензия помещалась в термостатируемую ёмкость из нержавеющей стали, которая нагревалась в течение 2 ч до 70...90 °С с последующим охлаждением до комнатной температуры. После гидротермальной реакции суспензия отфильтровывалась и многократно промывалась дистиллированной водой. Полученный в результате осадок 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.

Золь-гель метод получения тонкодисперсных порошков гидросиликатов кальция

С целью получения наночастиц гидросиликата кальция (ксонотлита) с высокой степенью монодисперсности использован золь-гель метод синтеза с применением исходных 0,1 М водных растворов хлорида кальция и силиката натрия с добавлением силоксан-акрилатной эмульсии КЭ-13-36 (ООО «Астрохим»). Процесс осуществляли при комнатной температуре по следующей методике. Силоксан-акрилатную эмульсию (2 мл) предварительно разбавляли дистиллированной водой (98 мл) до соотношения 1:50 и при непрерывном перемешивании вводили в исходные растворы CaCl_2 (100 мл) и Na_2SiO_3 (100 мл). Затем к 150 мл раствора CaCl_2 порционно (по 10...15 мл) каждые 10 мин добавляли 150 мл раствора Na_2SiO_3 при непрерывном перемешивании на магнитной мешалке. В связи с высокой седиментационной устойчивостью реакционной смеси выделение гидрогеля из раствора и трёхкратную промывку осадка проводили центрифугированием. Далее осадок переносили на фильтр и высушивали при температуре 60 °С в течение 24 ч. Для удаления адсорбированной, окклюзированной и большей части кристаллизационной воды, а также органических примесей продукт в течение 2 ч прокаливали при 600 °С на воздухе.

Синтез наноразмерных порошков гидросиликатов кальция методом осаждения из водных растворов

В качестве исходных реагентов для синтеза нанопорошков гидросиликатов кальция использовались водные растворы силиката натрия и хлорида, нитрата или ацетата кальция с концентрацией 0,1...0, 2 М. Использование растворов с высокой концентрацией (более 0,6 М) способствует кристаллизации помимо тоберморита с мольным отношением $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ равным 1 примесных фаз.

Процесс осаждения проводили в основном при комнатной температуре с минимальной скоростью, добавляя по 1 мл/с раствор Na_2SiO_3 к раствору соли кальция при интенсивном перемешивании образующегося осадка гидросиликатов кальция. В ряде случаев температура растворов поддерживалась на уровне $+35 \pm 0,5$ °С; $+20 \pm 0,5$ °С; $+6 \pm 0,5$ °С; $+1 \pm 0,5$ °С. Время нахождения осадка в маточном растворе минимизировалось, чтобы исключить рост агломератов в процессе старения осадка.

С целью удаления примесных фаз (CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$) после центрифугирования и тщательной промывки полученный гелеобразный осадок обрабатывали 0,05 М раствором азотной кислоты в течение 3 мин при интенсивном встряхивании и повторно промывали дистиллированной водой. Далее осадок переносили на фильтр и высушивали при температуре 60 °С в течение 24 ч.

Полученные аморфные гидросиликаты кальция использовались как прекурсоры при гидротермальном (автоклавном) синтезе кристаллических образцов или подвергались обезвоживанию при температуре 500...600 °С.

Гидротермальный (автоклавный) синтез силикатов кальция с длинноволокнистой структурой частиц

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).

Автоклавная обработка гидросиликатов кальция проводилась с целью перекристаллизации частиц гидросиликатов кальция и увеличения соотношения между длиной и диаметром кристаллитов (аспектного отношения частиц).

Методика изучения сорбционных свойств гидросиликатов кальция, ксонолита и волластонита

Для изучения кинетических закономерностей сорбции катионов редкоземельных металлов сорбентами на основе гидросиликатов кальция и построения изотерм сорбции нами проведена серия опытов в статическом режиме.

Для изучения кинетики процесса сорбции катионов металлов проводили следующий эксперимент: в колбы, содержащие 50 мл раствора соли металла с концентрацией $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л помещали навеску сорбента массой 1 г. Поглощение проводили при постоянном перемешивании. Раствор из первой колбы анализировали через 1 мин, из второй – через 2 мин, из третьей – через 5 мин, и так далее вплоть до нескольких часов (для определения предельного поглощения).

Степень завершённости процесса сорбции металла F (%) рассчитывали как отношение величины адсорбции A (статической сорбционной ёмкости) в данный момент к величине равновесной адсорбции $A_{ДР}$ (равновесной статической сорбционной ёмкости):

$$F = \frac{A}{A_{ДР}} \cdot 100\% \quad (3.1)$$

где A – величина сорбционной ёмкости [ммоль/г], $A_{ДР}$ – предельная величина сорбционной ёмкости, определяемая при достижении равновесия [ммоль/г].

По результатам анализов были построены графики зависимости F от продолжительности сорбции (τ).

Для построения изотерм адсорбции нами изучалось поглощение катионов металлов из растворов с различными начальными концентрациями в диапазоне от 0,9 до 90 ммоль/л.

В ходе кинетических исследований установлено, что в течение первых 15...20 мин сорбируется не менее 95 % от предельного количества поглощённых катионов, поэтому решено осуществлять контакт сорбента с раствором в течение 15 мин.

Сорбент массой 0,36 г помещали в колбу ($V = 50$ мл) и заливали 36 мл раствора с известной концентрацией катионов Pr^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} или Er^{3+} . Содержимое колбы интенсивно перемешивали на лабораторном вибросмесителе 358S (Польша) при скорости 150...180 имп/мин и амплитуде 8...9 мм или с помощью магнитных мешалок типа ММ-2А в термостатируемых условиях в течение 15 мин и оставляли раствор в контакте с сорбентом на 1 ч для достижения адсорбционного равновесия. Температура поддерживалась $25 \pm 0,5$ °С с помощью жидкостного термостата типа УН 4. По истечении указанного времени пробу фильтровали, центрифугировали или надосадочную жидкость отделяли декантацией и фильтрат исследовали на содержание катионов редкоземельных металлов и кальция методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Agilent 7500ce («Agilent Technologies Inc.», США). Предел обнаружения празеодима (III) и европия (III) в водных растворах составляет 0,0002 мг/л, тербия (III) и эрбия(III) – 0,0003 мг/л, кальция – 0,05 мг/л.

Сорбционную ёмкость (A , ммоль/г) исследуемых образцов рассчитывали по формуле:

$$A = (C_{\text{исх}} - C_{\text{равн}}) \cdot V_{\text{р-ра}} / m_{\text{сорб}}, \quad (3.2)$$

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.

По результатам определения в водной фазе остаточного содержания введённых в модельный раствор ионов металлов и расчёта сорбционной ёмкости строили изотермы адсорбции (зависимость A от $C_{исх}$).

Степень извлечения ионов Pr^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} и Er^{3+} (α , %) рассчитывали по формуле:

$$\alpha = (C_{исх} - C_{равн}) \cdot 100\% / C_{исх}, \quad (3.3)$$

Коэффициент межфазного распределения (K_d , мл/г) определяли следующим образом:

$$K_d = (C_{исх} - C_{равн}) \cdot V_{раствора} / C_{равн} \cdot m_{сорб}, \quad (3.4)$$

где $C_{исх}$ – исходная концентрация ионов Pr^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} или Er^{3+} в растворах ммоль/л; $C_{равн}$ – равновесная концентрация ионов Pr^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} или Er^{3+} в растворах после процесса сорбции, ммоль/л; $V_{раствора}$ – объём раствора, мл; $m_{сорб}$ – масса сорбента, используемого для процесса сорбции, г.

Получение композиционных титановых пигментов на основе синтетических силикатов кальция (методика эксперимента)

Для получения образцов композиционного титанового пигмента из 0,1 М растворов силиката натрия и хлорида кальция в присутствии стирол-акриловой дисперсии золь-гель методом синтезировали гидросиликаты кальция. Экстракцию титана из раствора сульфата титанила проводили раствором каприлата натрия в каприловой кислоте. Для получения насыщенных титанил-ионами экстрактов использовали трёхкратную экстракцию Ti^{4+} из новых порций рабочего раствора сульфата титанила. Импрегнированный композит – промежуточный продукт синтеза ультрадисперсных частиц TiO_2 на волластонитовом носителе, получали пропиткой пульпы свежесажённого гидросиликата кальция каприлатом титана. Для этого суспензию гидросиликата кальция смешивали с водной эмульсией каприлата оксотитана. После перемешивания в течение 30 мин, прекурсор отделяли центрифугированием, высушивали при 60 °С в течение 24 ч. Обжиг прекурсора проводили в течение 1 ч при температуре 600...650 °С, необходимой для пиролиза органических компонентов, перехода аморфного осадка гидросиликатов кальция в кристаллическую фазу ксонотлита и формирования металлооксидной фазы

TiO₂ с кристаллической структурой анатаза. Для трансформации анатаза в рутил прекурсор прокачивали в печи 2 ч при температуре 850...900 °С.

***Получение образцов водно-дисперсионных акриловых красок
на основе гидросиликатов кальция***

Образцы исследованных в работе водно-дисперсионных акриловых красок получены на основе гидросиликатов кальция, синтезированных из хлорида кальция и натриевого жидкого стекла с добавлением стирол-акриловой дисперсии НОВОПОЛ 110. 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. Рецептура краски оптимизирована с использованием рецептур водно-дисперсионных красок на основе традиционных пигментов и наполнителей, рекомендуемых производителями стирол-акриловых дисперсий. Рецептуры исследуемых образцов водно-дисперсионных красок представлены в табл. 4.

Таблица 4. Рецептуры исследуемых водно-дисперсионных красок

Компонент	Масса, г		
	Обр. 1	Обр. 2	Обр. 3
Гидросиликат кальция: паста (наполнитель)	400	350	300
Стирол-акриловая дисперсия НОВОПОЛ 110 (плёнкообразующее)	250	300	350
Оболочковый титановый пигмент	200	250	335
Диоксид титана пигментный Kronos 2300	100	50	25
Гексаметафосфат натрия (диспергатор)	5	5	5
Natrosol HR-250 (целлюлозный загуститель)	23	23	23
ХимАкрил ХР-342 (пеногаситель)	5	5	5
АНТСП-3.0 м. Б (фунгицид)	3	3	3
Parmetol A 26 (антисептик)	4	4	4
Бутилдигликоляцетат (коалесцент)	10	10	10
Итого:	1000	1000	1000

3.3. Методы анализа и физических исследований

Морфологию и химический состав образцов сорбентов на основе гидросиликатов кальция, композиционных керамических пигментов и люминесцентных материалов изучали с помощью растрового электронного микроскопа «NVision 40» фирмы «Carl Zeiss» с энергодисперсионной приставкой для микроанализа. Рентгенофазовый анализ образцов проводили с использованием дифрактометра «D 8 Advance» фирмы «Bruker» с $\text{CuK}_{\alpha 1,2}$ излучением ($\lambda_1=1,54056 \text{ \AA}$, $\lambda_2=1,54449 \text{ \AA}$) в диапазоне углов $10 \dots 60^\circ 2\Theta$, шаг $0,02^\circ 2\Theta$; время накопления сигнала на точку 0,2 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 [451]. Химический состав силикатов кальция и композиционных материалов на их основе после растворения анализировали методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на масс-спектрометре «Agilent 7500ce» («Agilent Technologies Inc.», США). Для характеристики поверхностных свойств порошков гидросиликатов кальция использовали анализатор площади поверхности и размеров пор NOVA 4200e фирмы Quantachrome Instruments (США). Удельную поверхность и общий объём пор определяли методом БЭТ по изотермам сорбции/десорбции азота для образцов, прошедших предварительную термообработку при 600°C на воздухе для удаления органических компонентов. Распределение пор по размерам определяли методом термосорбции азота (ВН-метод). Измерения фотолюминесценции выполнены на спектрометре LS55 Fluorescence Spectrometer (Perkin Elmer) в диапазоне $200 \dots 800 \text{ нм}$ при комнатной температуре; разрешение $0,5 \text{ нм}$; щель варьировалась от 5 до 10 нм . Использована приставка для измерения люминесценции твёрдых тел.

Испытания малярно-технических характеристик образцов водно-дисперсионных акриловых красок проводились в соответствии с требованиями ГОСТ Р 52020–2003.

3.4. Описание принципов работы веб-приложения и алгоритм разработки программного обеспечения

Программа «Компьютерное моделирование технологической схемы получения синтетических силикатов кальция» разработана в виде динамического веб-приложения, созданного с использованием среды разработки Ruby on Rails [356].

Архитектура веб-приложения на Ruby on Rails основана на схеме Модель-Представление-Контроллер (Model-View-Controller) (рис. 11).

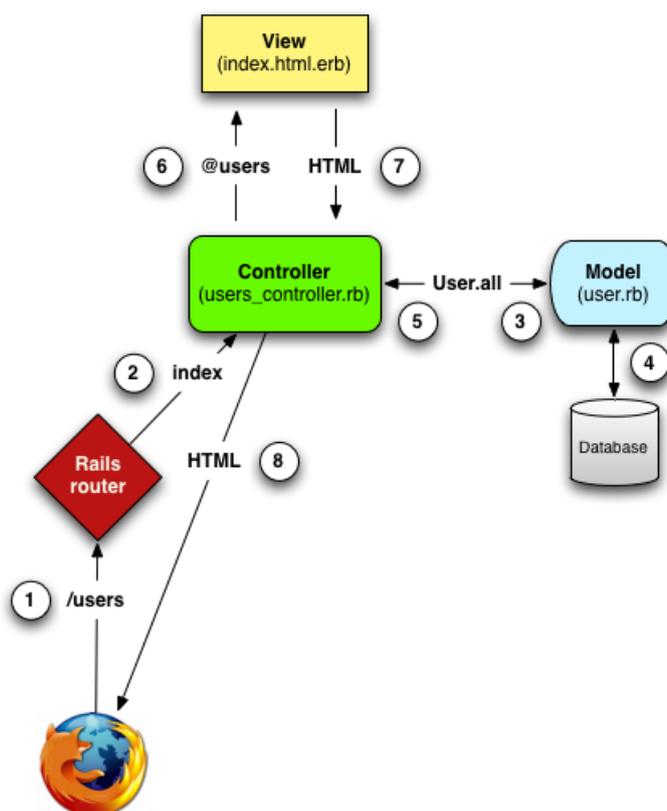


Рис. 11. Схема Модель-Представление-Контроллер (MVC) в Rails [356]

При работе с веб-приложением выполняются следующие операции (шаги) [356]: 1) браузер выдает запрос на URI¹ /users; 2) Rails направляет /users к index действию в контроллере Users; 3) Index действие обеспечивает получение моделью User массива всех пользователей (User.all); 4) модель User получает список пользователей из базы данных; 4) модель User возвращает список пользователей в контроллер; 5) контроллер получает пользователей в @users

1 URI — это символьная строка, позволяющая идентифицировать какой-либо ресурс: документ, изображение, файл, службу, ящик электронной почты и т. д.

переменной, которую он передает `index` представлению; 5) представление использует Embedded (Встроенный) Ruby, чтобы визуализировать страницу как HTML (на языке гипертекстовой разметки); 6) контроллер возвращает HTML в браузер. Взаимодействуя с приложением Rails, браузер отправляет запрос, который принимается веб-сервером и передается контроллеру Rails, отвечающему за то, что делать дальше. В некоторых случаях контроллер сразу визуализирует представление, которое является шаблоном, конвертирующим полученное в HTML и отсылающим назад к браузеру. Обычно для динамичных сайтов контроллер взаимодействует с моделью, которая является объектом Ruby и отвечает за коммуникацию с базой данных. После вызова модели, контроллер затем визуализирует представление и возвращает полную веб-страницу браузеру как HTML [356]. Модель предоставляет остальным компонентам приложения объектно-ориентированное отображение данных (таких как простые и составные справочники, содержащие информацию о сырье, методах получения силикатов кальция, литературные ссылки и т.д.). Объекты модели могут осуществлять загрузку и сохранение данных в реляционной базе данных.

Для хранения объектов модели в реляционной системе управления базой данных в Rails 3 по умолчанию использована библиотека ActiveRecord. Она представляет собой шаблон проектирования приложений для обеспечения доступа к данным реляционных баз данных в объектно-ориентированном программировании [364].

Реализация концепции ActiveRecord существует во многих средах разработки для различных языков программирования. Рассмотрим на примере реализации в Ruby on Rails. В базе данных есть таблица `literature` с полем `name` (text type), и шаблон Active Record реализован в классе `literature`, то следующий псевдокод:

```
literature = new Literature()  
parts.name = "Sample text"  
parts.save()
```

создаст новую запись в таблице `literature` с данными значениями, и будет примерно соответствовать SQL² команде

```
INSERT INTO parts (name) VALUES ('Sample text');
```

С другой стороны, класс может быть использован для запросов к базе данных:

```
b = Literature.find_first("name", "Акатьева Л.В.")
```

Этот код создаст новый экземпляр класса `Literature`, основанный на данных первой найденной записи в таблице `literature` у которой поле `name` равно **"Акатьева Л.В."**.

Команда SQL может быть подобна показанной ниже, в зависимости от реализации SQL в конкретной базе данных:

```
SELECT * FROM literature WHERE name = 'Акатьева Л.В.' LIMIT 1;
```

Представление создает пользовательский интерфейс с использованием полученных от контроллера данных. Представление также передает запросы пользователя на манипуляцию данными в контроллер (как правило, представление не изменяет непосредственно модель).

В Ruby on Rails представление описывается при помощи шаблонов ERB. Они представляют собой файлы HTML с дополнительными включениями фрагментов кода Ruby (Embedded Ruby или ERb). Вывод, сгенерированный встроенным кодом Ruby, включается в текст шаблона, после чего получившаяся страница HTML возвращается пользователю. Кроме ERB возможно использовать ещё около 20 шаблонизаторов, в том числе Haml.

Пример шаблона ERB модели `Literature`

```
<% if @literature.empty? %>
  <b>Таблица пуста</b>
<% else %>
  <h2>Содержимое таблицы "Литература"</h2>
  <div class="table1">
```

2 SQL (*Structured Query Language* — «Структурированный язык запросов») — универсальный компьютерный язык, применяемый для создания, модификации и управления данными в реляционных базах данных

```

<table>

  <%= render partial: "shared/table_header1" %>

  <%= render partial: "shared/table_body1", object: @literature %>

</table>

</div>

<% end %>

<%= render partial: "shared/footer", object: :literature %>

```

Контроллер в Rails — это набор логики, запускаемой после получения HTTP-запроса сервером. Контроллер отвечает за вызов методов модели и запускает формирование представления. Соответствие интернет-адреса с контроллером задается в файле `config/routes.rb`

Контроллером в Ruby on Rails является класс, наследованный от `ActionController::Base`. Открытые методы контроллера являются так называемыми действиями (actions). Action часто соответствует отдельному представлению. Например, по запросу пользователя `admin/list` будет вызван метод `list` класса `AdminController` и затем использовано представление `list.html.erb`.

Взаимодействие сложных и простых справочников (моделей) организовано через связь `has_many — belongs_to` («один-ко-многим») (рис.12).

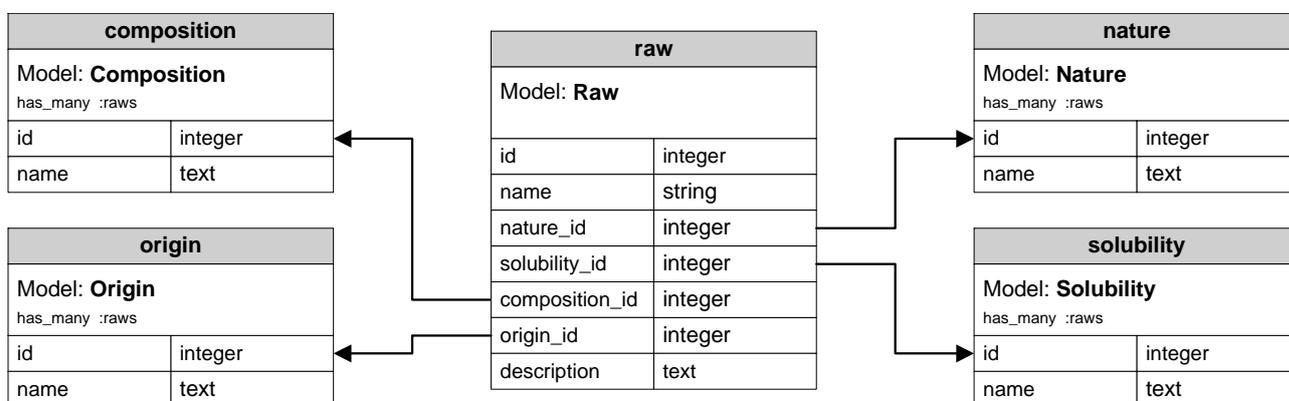


Рис. 12. Пример соединения «один-ко-многим» справочника **Raw** («Сырьё») со справочниками **Composition** («Химический состав»), **Origin** («Происхождение»), **Nature** («Тип»), **Solubility** («Растворимость»)

Связь `has_many` указывает на соединение «один-ко-многим» с другой моделью. Эта связь часто бывает на "другой стороне" связи `belongs_to`. Эта связь указывает на то, что каждый экземпляр модели имеет ноль или более экземпляров другой модели. Например, в приложении, связь между таблицей `Raw` («Сырьё») и таблицей `Nature` («Тип») может быть объявлена следующим образом:

```
class Nature < ActiveRecord::Base
  has_many :raws
end
```

Соответствующие модели могут выглядеть так:

```
class Nature < ActiveRecord::Base
  attr_accessible :name
  validates :name, presence: true

  has_many :raws
end
```

```
class Raw < ActiveRecord::Base
  attr_accessible :name,
                 :nature_id,
                 :solubility_id,
                 :composition_id,
                 :origin_id,
                 :description

  belongs_to :nature
  belongs_to :solubility
  belongs_to :composition
  belongs_to :origin
end
```

Для решения задач получения синтетических силикатов кальция и функциональных материалов на их основе в работе использованы химические методы синтеза неорганических веществ: гидротермальный, микроэмульсионный [80], золь-гель синтез [352], а также экстракционно-пиролитический метод получения оксидных материалов [316]. Используемые в работе методики получения гидросиликатов и силикатов кальция и композиционных материалов на их основе в ряде случаев дополнены принципиальными технологическими схемами, представленными в экспериментальной части работы (главы 4 и 5). Исследования проводились с применением современных инструментальных физико-химических методов анализа и привлечением компьютерных технологий.

ГЛАВА 4. ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ И ДЛИННОВОЛОКНИСТЫХ ОБРАЗЦОВ СИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ

Степень дисперсности синтетических силикатов кальция в значительной мере определяет возможности их применения. Области применения силикатов кальция, также как ассортимент синтезируемых на их основе материалов значительно расширяются в случае получения исходных тонкодисперсных порошков. Кроме того, важным моментом при создании материалов с воспроизводимыми функциональными характеристиками является использование синтетических силикатов кальция в виде порошков с узким распределением частиц по размерам.

Маркетинговые исследования волластонита на мировом рынке показали, что его цена значительно зависит от чистоты (белизны) и размера частиц (D) (рис. 13).

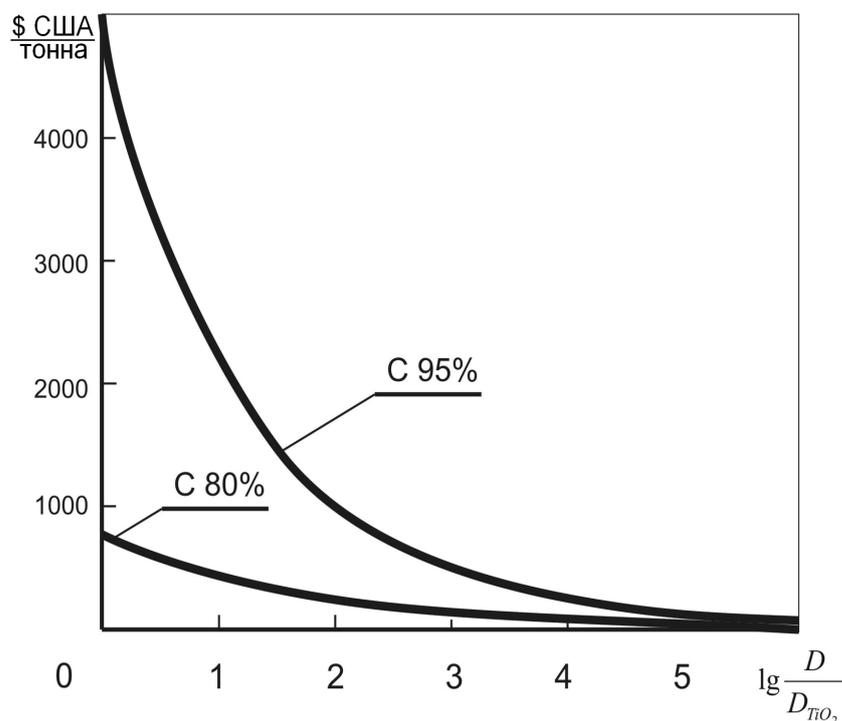


Рис. 13. Зависимость рыночной цены волластонита от его белизны (C) и размера частиц (D); сплошные линии – огибающие по данным маркетинговых исследований [14, 15, 20, 49, 73, 247]

Синтетический волластонит с высоким показателем белизны при размерах частиц менее 5 мкм начинает конкурировать с диоксидом титана [20, 365, 366].

Ультрадисперсные порошки силикатов кальция являются достойной альтернативой мезопористому диоксиду кремния (например МСМ-41) и могут успешно применяться в качестве носителей катализаторов, матриц для проводящих полианилиновых и углеродных волокон, миниатюрных реакторов для окислительно-восстановительных реакций, селективных мембран, адсорбентов с высокой площадью поверхности и др. [80].

Распределение мирового потребления синтетического волластонита в период 1990-1993 г.г. по отраслям промышленности представлено на рис. 14.



Рис. 14. Распределение мирового потребления синтетического волластонита по отраслям промышленности ($\mu = \lg D/D_{\text{TiO}_2}$) [14]

Разработка новых и совершенствование известных методов получения синтетических силикатов кальция является важным направлением исследований в области получения неорганических материалов с заданными физико-химическими свойствами и фазовым составом.

В данной главе представлены результаты экспериментальных исследований, направленных на разработку научных основ получения монодисперсных наноразмерных порошков ксонотлита и волластонита из растворимого в воде

исходного сырья: хлорида, нитрата, ацетата кальция, силиката натрия, тетраэтоксисилана, а также нанопорошков силикатов кальция с волокнистой структурой частиц с соотношением между диаметром и длиной кристалла (L/D) до 100:1 и более из хлорида кальция и силиката натрия.

В данной главе представлены также результаты новых экспериментальных исследований по переработке техногенного кальцийсодержащего сырья – фосфогипса в силикаты кальция гидротермальным автоклавным 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

Исследованы условия формирования высокодисперсных осадков в системах $\text{CaCl}_{2(p)} - \text{Na}_2\text{SiO}_{3(p)} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_{2(p)} - \text{Na}_2\text{SiO}_{3(p)} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COOH})_{2(p)} - \text{Na}_2\text{SiO}_{3(p)} - \text{H}_2\text{O}$.

Анализ факторов, влияющих на процесс формирования твёрдой фазы, позволил экспериментально определить оптимальные условия осаждения гидросиликатов кальция при молярном отношении $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ на уровне 1 в виде нанодисперсных порошков с узким распределением частиц по размерам.

Экспериментальные исследования показали, что температура, при которой протекает процесс осаждения, является важным фактором, влияющим на дисперсность получаемых порошков гидросиликатов кальция. В предварительных опытах осаждение проводилось из растворов хлорида, нитрата и ацетата кальция раствором силиката натрия в идентичных условиях. При этом температура растворов варьировалась: + 35 °С; + 20 °С; + 6 °С; + 1 °С.

Снижение температуры способствовало уменьшению размеров агломератов, повышению площади удельной поверхности осадка, так как, очевидно, происходило снижение скорости растворения мелких кристаллов осаждаемых гидросиликатов кальция (табл. 5).

Таблица 5. 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

Таким образом, в отличие от гидротермальных процессов получения силикатов кальция из труднорастворимого сырья, например из фосфогипса и кремнегеля, применение растворных методов получения 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 [16, 18, 121, 274-276].

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 [121]. Однако, дальнейшее уменьшение размеров продуктов синтеза затруднительно, поскольку в си-

стемах 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 [117, 367].

Изучено влияние структурирующих добавок на дисперсность синтетических гидросиликатов кальция. В качестве структурирующих добавок, пространственно ограничивающих реакционную зону и препятствующих агрегации частиц образующейся твёрдой фазы, использованы соли четвертичных аммониевых оснований, ионогенный ПАВ «Альфанокс АФК-10К», водная эмульсия силоксан-акрилатного сополимера марки КЭ 13-36, водные стирол-акриловые дисперсии НОВОПОЛ марок 001, 110, 118.

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, в идентичных условиях синтезированы образцы: с использованием солей четвертичных аммониевых оснований – хлорида метилтриоктиламмония; с использованием растворимого в воде коммерчески доступного ионогенного ПАВ «Альфанокс АФК-10К», представляющего собой смесь калиевых солей оксиэтилированной алкилфосфорной кислоты с длиной алкильного радикала C_8-C_{10} и числом оксиэтильных групп, равным 9, а также для сравнения образцы, полученные без добавок.

Данные растровой электронной микроскопии для образцов гидросиликата кальция, полученных из водных растворов Na_2SiO_3 и $CaCl_2$ путем обычного

осаждения, а также при добавлении соли ЧАО и «Альфанокс АФК-10К» представлены на рис. 15.

В первом случае кристаллиты гидросиликатов кальция достигают размера до 25 мкм в диаметре (рис. 15а), во втором – размер частиц составляет 1...5 мкм (рис. 4б), а при использовании соли ЧАО, содержащей гидрофобный катион, частицы имеют размер 200...300 нм (рис. 15в).

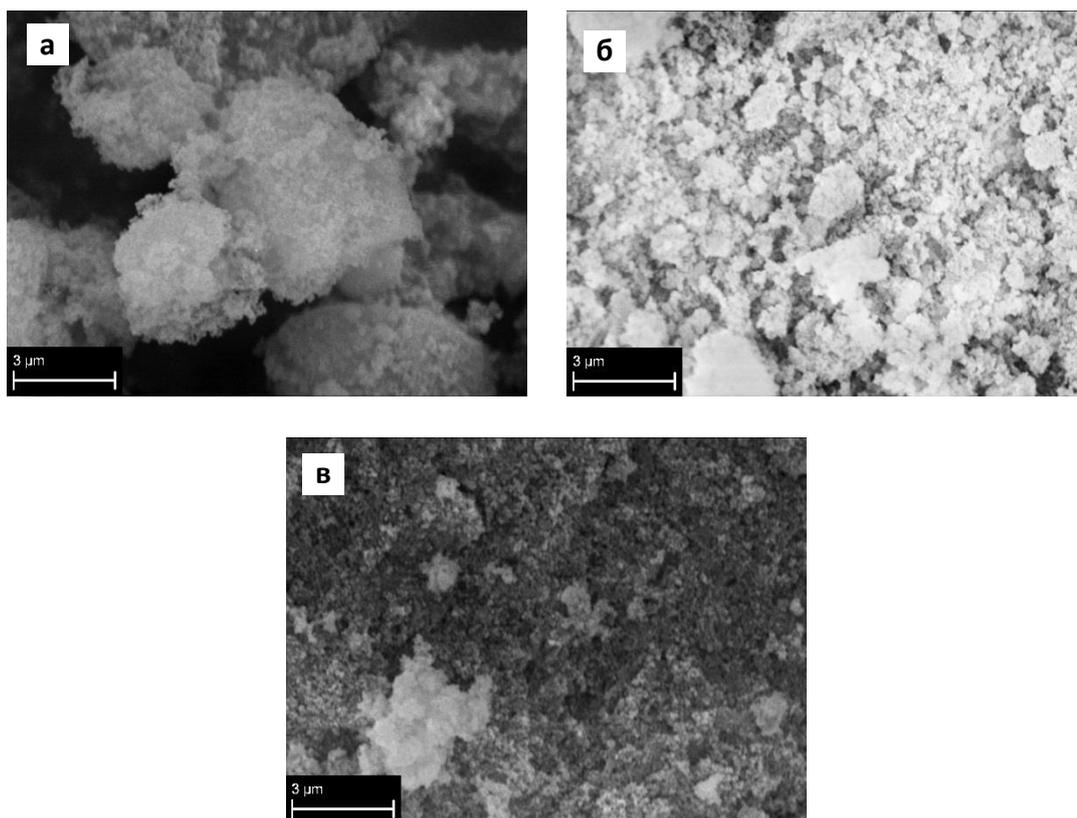


Рис. 15. РЭМ-изображение частиц гидросиликатов кальция, синтезированных: методом осаждения из водных растворов Na_2SiO_3 и CaCl_2 без структурирующих добавок (а); в присутствии ионогенного ПАВ «Альфанокс АФК-10К» (б); в присутствии эмульсий соли ЧАО (в)

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 каль-

ция 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. 16). Очевидно, сростки могут быть разрушены при механическом измельчении.

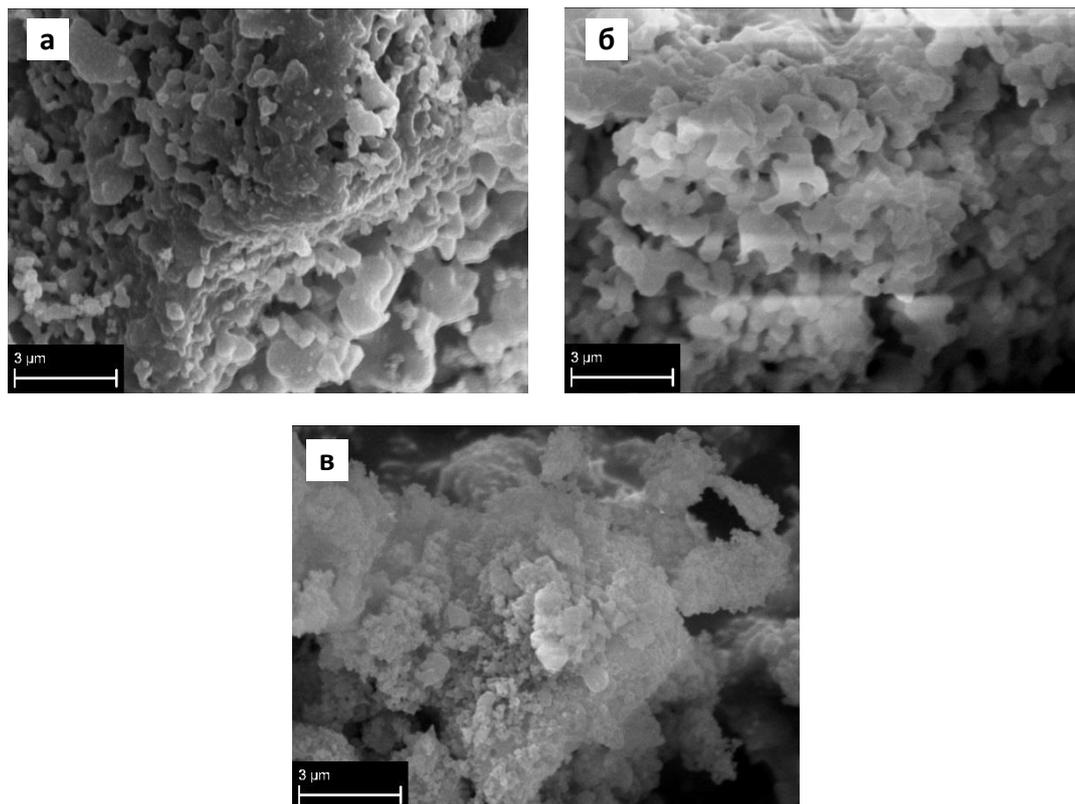


Рис. 16. РЭМ-изображение частиц силикатов кальция, полученных после обжига при 950 °С соответствующих гидросиликатов кальция (см. рис. 15)

На основании полученных экспериментальных результатов была разработана принципиальная технологическая схема гидротермального метода синтеза тонкодисперсных порошков ксонотлита и волластонита из водорастворимого сырья с использованием в качестве структурирующей добавки соли ЧАО (рис. 17) [368].

Технологический процесс состоит из следующих основных стадий: получение прозрачных микроэмульсий соли ЧАО в водных растворах хлорида кальция и жидкого стекла; смешивание микроэмульсионных растворов при стехио-

метрическом соотношении CaCl_2 и Na_2SiO_3 равным 1; осаждение гидросиликатов кальция; фильтрация и промывка, сушка с получением ксонотлита; обжиг продукта с получением волластонита.

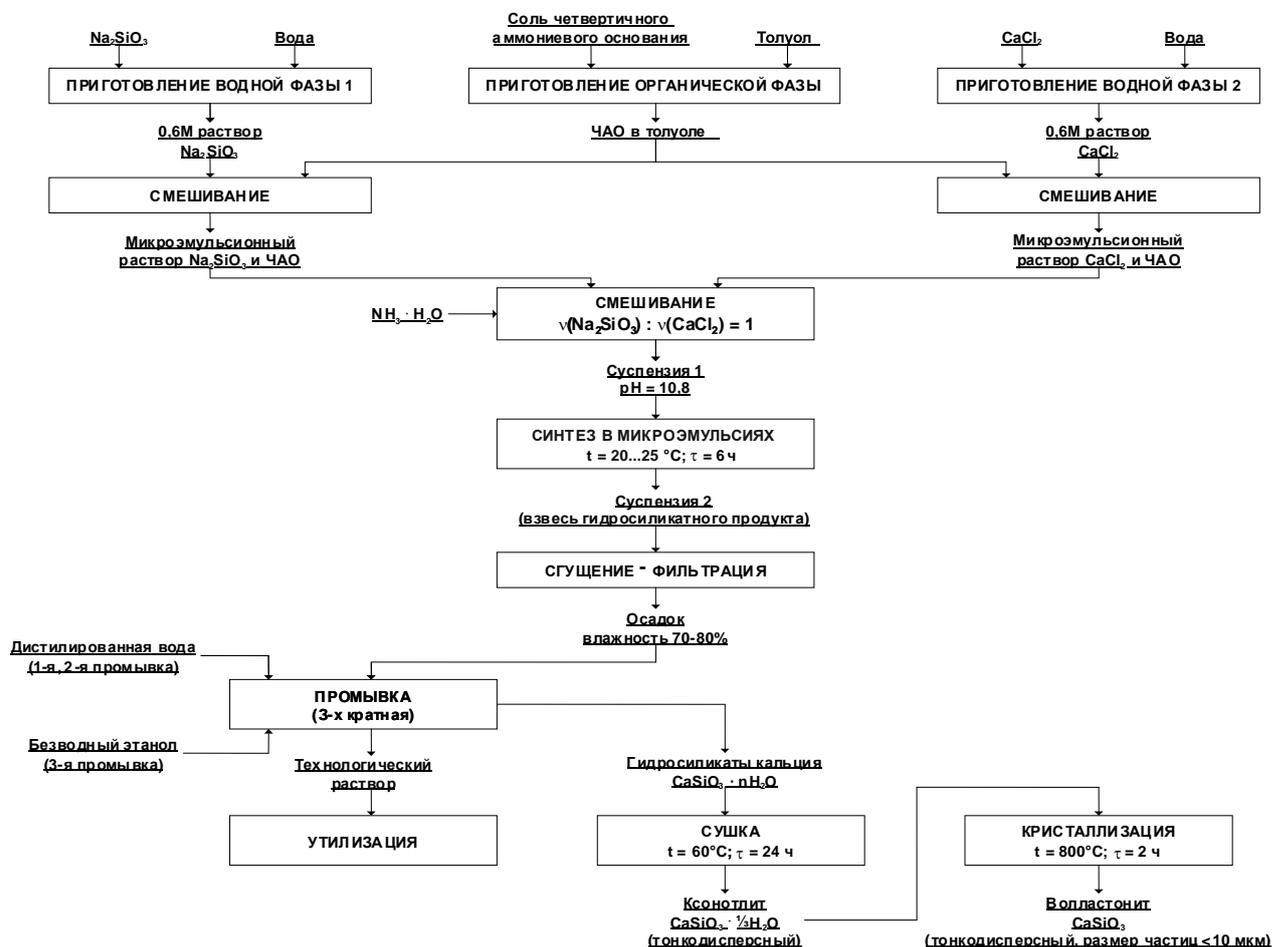


Рис. 17. Принципиальная технологическая схема микроэмульсионного процесса получения ксонотлита и волластонита из хлорида кальция и жидкого стекла

В результате проведённых 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 – O:B = 1:50; температура синтеза 20...25 °C; продолжительность – 6 ч; сушка осадка при 60 °C в течение 24 ч; обжиг при 950 °C в течение 2 ч. При обжиге образуется β -волластонит.

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, имеет широкое распределение по размерам и позволяет использовать синтезированные гидросиликаты кальция в качестве носителей. Удельная площадь поверхности образца, синтезированного в оптимальных условиях составила 170 м²/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 частности силоксан-акрилатной эмульсии марки КЭ 13-36 производства ООО «Астрохим», в процессах получения гидросиликатов кальция из водорастворимого сырья позволило синтезировать наноразмерные (~ 30...60 нм) порошки, которые сохраняли свои размеры после обжига при 580 °С в течение 3 ч.

На рис. 18-20 приведены данные растровой электронной микроскопии для образцов гидросиликатов кальция, полученных методом осаждения из 0,1 М водных растворов Na₂SiO₃ и CaCl₂ без модифицирующих добавок (рис. 18), золь-гель методом с добавлением в исходные растворы солей силоксан-акрилатной эмульсии марки КЭ 13-36 (рис. 19), стирол-акриловой дисперсии НОВОПОЛ 110 (рис. 20) 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 автоклавной обработки все образцы сохранили достигнутые показатели по дисперсности и гранулометрической однородности (рис. 18б, 19б, 20б). У образцов гидросиликатов кальция, синтезированных без модифицирующих добавок, размер частиц составил 50...100 нм (рис. 18а, 18б), применение силоксан-акрилатной эмульсии позволило получить порошки с размером частиц 30...60 нм (рис. 19а), 30...80 нм (рис. 19б), а с применением стирол-акриловой дисперсии частицы имеют размер 30...70 нм (рис. 20а, 20б).

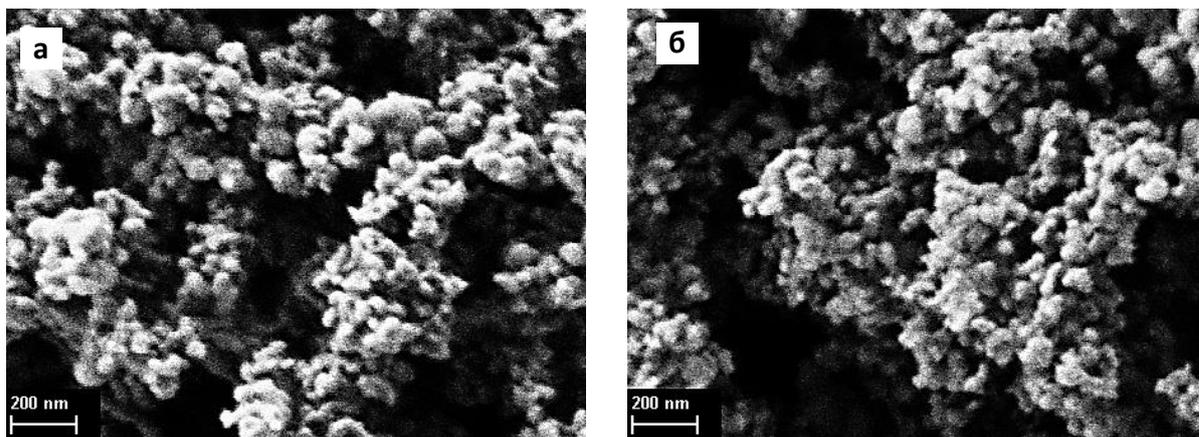


Рис. 18. РЭМ-изображение частиц гидросиликата кальция, осаждённых из 0,1 М водных растворов Na_2SiO_3 и CaCl_2 без структурирующих добавок: а) после сушки при температуре 25 °С; б) после обработки в автоклаве при температуре 200 °С в течение 5 ч

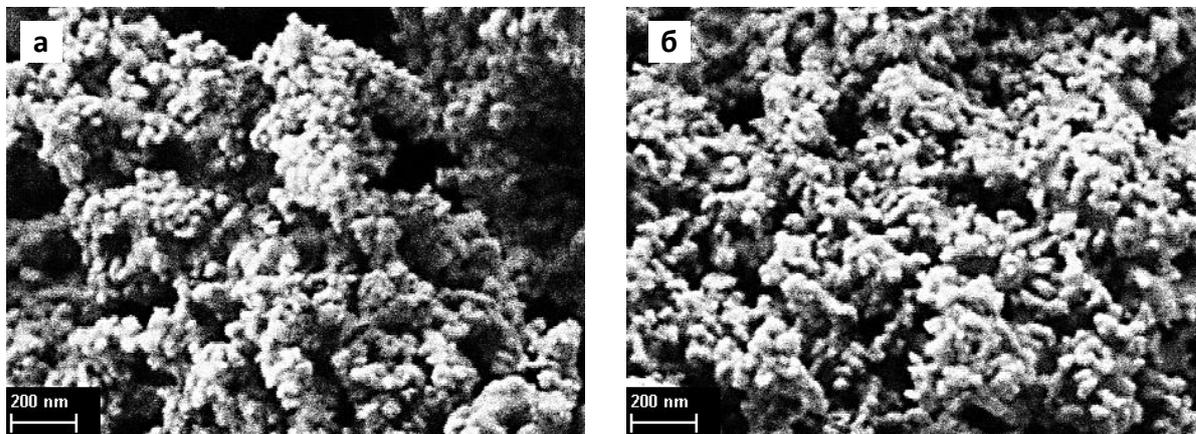


Рис. 19. РЭМ-изображение частиц гидросиликата кальция, полученных золь-гель методом из 0,1 М водных растворов Na_2SiO_3 и CaCl_2 с добавлением в исходные растворы солей силоксан-акрилатной эмульсии марки КЭ 13-36: а) после сушки при температуре 25 °С; б) после обработки в автоклаве при температуре 200 °С в течение 5 ч

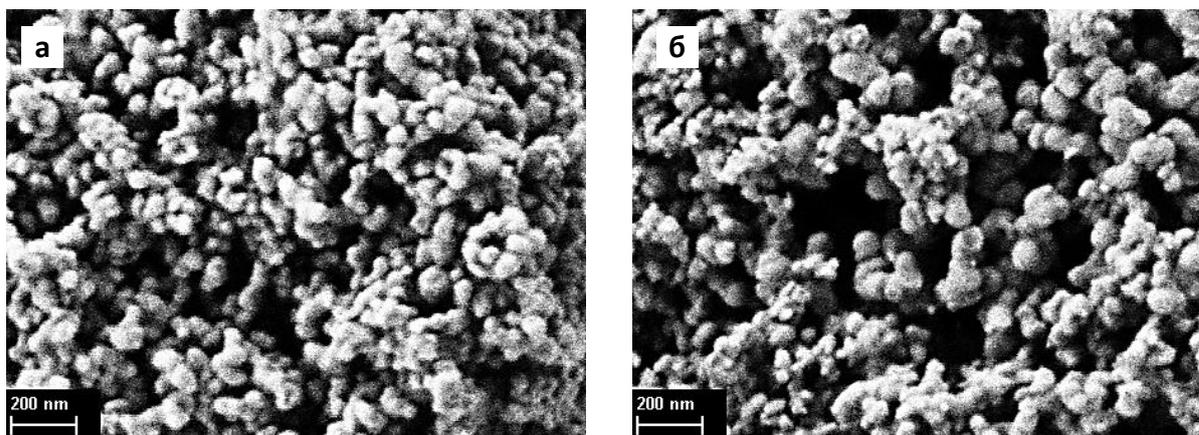


Рис. 20. РЭМ-изображение частиц гидросиликата кальция, полученных золь-гель методом из 0,1 М водных растворов Na_2SiO_3 и CaCl_2 с добавлением в исходные растворы солей стирол-акриловой дисперсии НОВОПОЛ 110: а) после сушки при температуре 25 °С; б) после обработки в автоклаве при температуре 200 °С в течение 5 ч

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 °С на воздухе в течение 1 ч для удаления органических компонентов, составила величину 78...89 м²/г, размер частиц – 40...50 нм, общий объём пор – 0,54...0,67 м³/г (табл. 6).

Таблица 6. Химический состав и поверхностные свойства гидросиликатов кальция, прошедших предварительную термообработку при температуре 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 110	46,9	50,5	50...70	87	0,54
Стирол-акриловая дисперсия НОВОПОЛ 001	47,4	51,3	30...60	89	0,48
Стирол-акриловая дисперсия НОВОПОЛ 118	44,9	52,0	50...60	78	0,51

Изотермы адсорбции азота для синтезированных образцов, представленные на рис. 21 (а, б), относятся в соответствии с классификацией IUPAC к IV типу изотерм физической сорбции и соответствуют мезопористым адсорбентам [369]. Петля капиллярно-конденсационного гистерезиса [370] на изотерме образца, синтезированного без структурирующих добавок (рис. 21а) 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 [371]. Кривая распределения объёма пор по диаметрам (рис. 22а)

имеет широкий пик, соответствующий 65...155 нм. Количество узких мезопор незначительно. Удельная площадь поверхности составила величину 62 м²/г. Для образца, синтезированного в присутствии стирол-акриловой дисперсии НОВОПОЛ 110, изотерма адсорбции–десорбции (рис. 21б) существенно отличается. Петля капиллярно-конденсационного гистерезиса имеет более узкую форму и начинается при значениях $p/p_0 = 0,4$. В соответствии с классификацией [369] такая петля относится к H1 типу и характерна для образцов, состоящих из рыхлых агломератов сферических частиц однородного размера [372]. Уменьшение общего объёма пор образца, синтезированного в присутствии структурирующего вещества, в 2 раза (см. рис. 21 а, б), с одновременным увеличением у него удельной площади поверхности почти в 1,5 раза (89 м²/г) свидетельствует о появлении узких мезопор [369], что подтверждается и кривой распределения объёма пор (рис. 22,б).

По результатам рентгенофазового анализа, образцы после обжига при температуре 1000 °С в течение 1 ч содержат в кристаллическом состоянии CaSiO₃ – волластонит триклинной модификации, а также незначительные количества фаз состава SiO₂ 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.

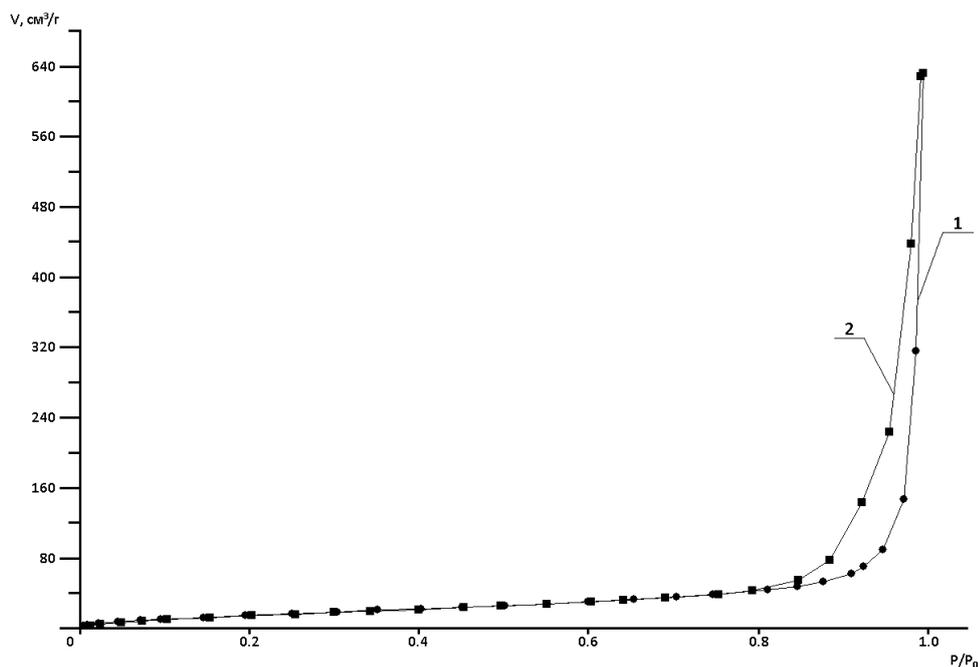


Рис. 21, а

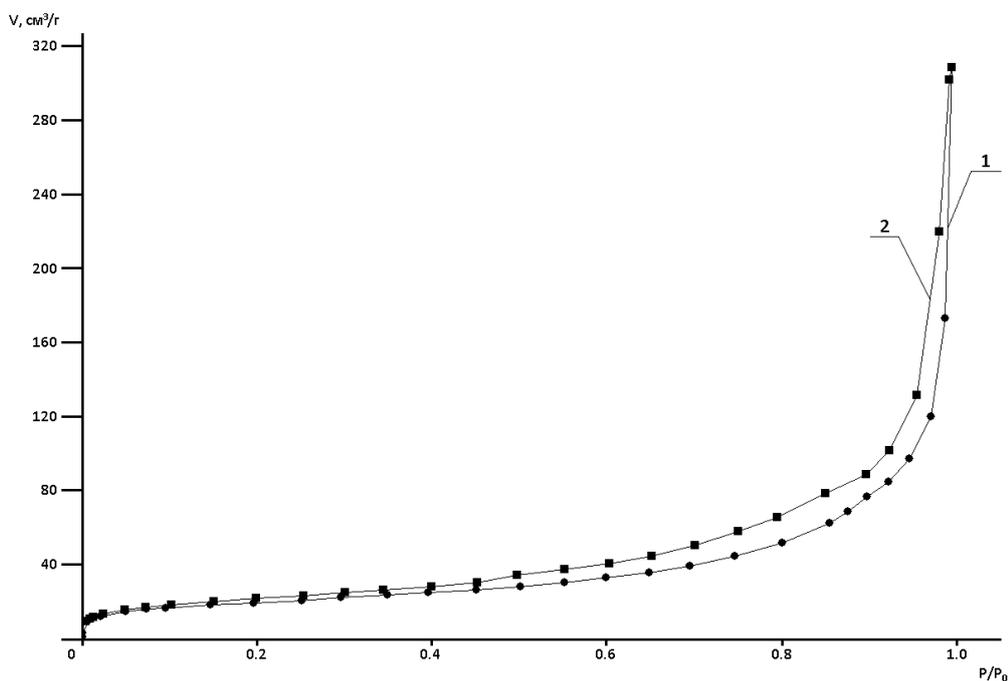


Рис. 21, б

Рис. 21. Изотермы адсорбции (кривая 1)–десорбции (кривая 2) азота для образцов ксонотлита, прошедшего термообработку при температуре 600 °С в течение 1 ч: а) осаждённого из 0,1М водных растворов Na_2SiO_3 и CaCl_2 без структурирующих добавок; б) полученного 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

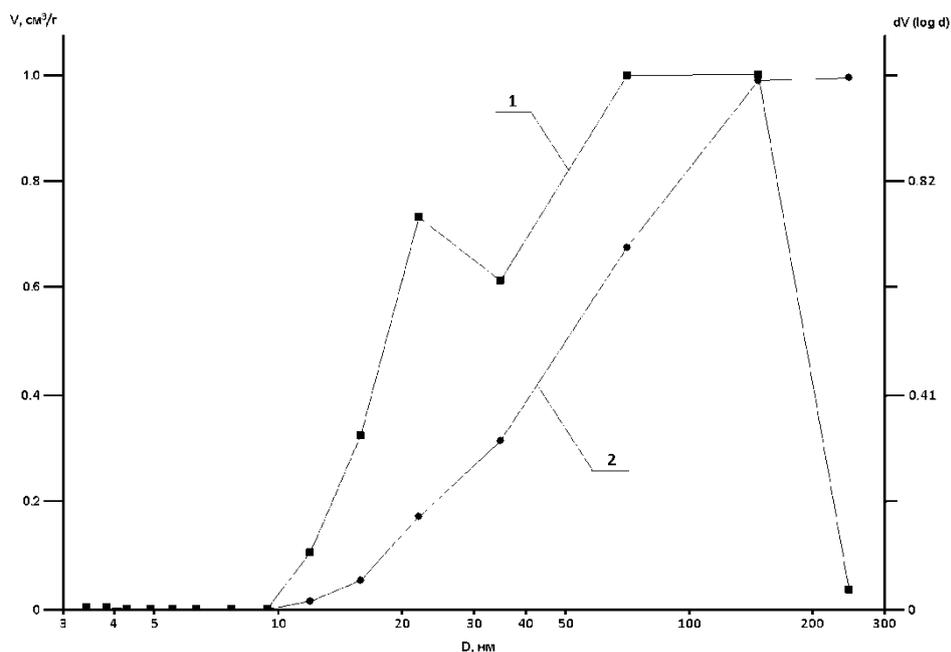


Рис. 22, а

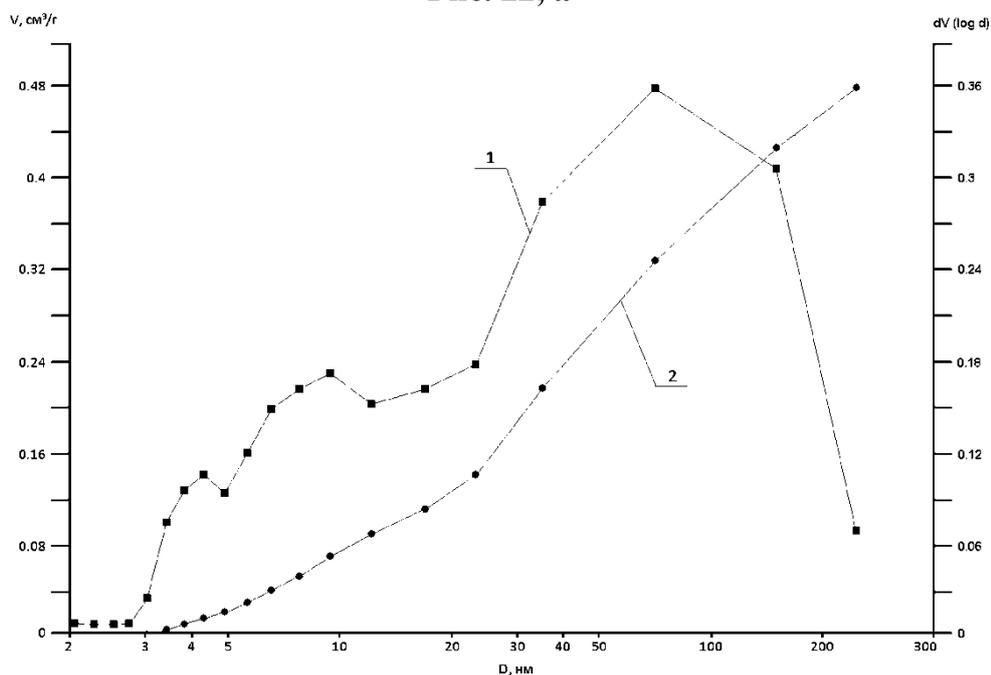


Рис. 22, б

Рис. 22. Кривые распределения пор по объёму для образцов ксонотлита, прошедших термообработку при температуре 600°C в течение 1 ч: а) осаждённого из $0,1\text{M}$ водных растворов Na_2SiO_3 и CaCl_2 без структурирующих добавок; б) полученного золь-гель методом из $0,1\text{M}$ водных растворов Na_2SiO_3 и CaCl_2 с добавлением в исходные растворы солей стирол-акриловой дисперсии НОВОПОЛ 110: 1 – дифференциальная; 2 – интегральная кривая

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 [3, 7, 11]: 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.

Представленные ранее результаты по переработке природного и техногенного кальций- и кремнийсодержащего сырья были направлены на решение прямой исследовательской задачи – разработку экономически и экологически оправданного процесса переработки определённых видов сырья с получением ценных материалов и определение областей их применения. Для получения тонкодисперсных порошков силикатов кальция высокой чистоты необходимо решение обратной задачи, а именно выбор сырья – в данном случае чистых химических реактивов для достижения поставленной цели.

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 твёрдой фазы, препятствуя их росту. Процесс проводился при комнатной температуре, продолжительность синтеза 60 мин. Получены монодисперсные наноразмерные порошки гидросиликатов кальция (рис. 23) с размером частиц 30...35 нм (рис. 23а), которые после обжига при температуре 580°C в течение 3 ч сохраняли свои размеры – 35 нм (рис. 23б).

В аналогичных условиях были синтезированы силикаты кальция с заменой силиката натрия на тетраэтоксисилан. Получены образцы с размером частиц 40 нм (рис. 23в). После обжига размер частиц – около 50 нм (рис. 23г).

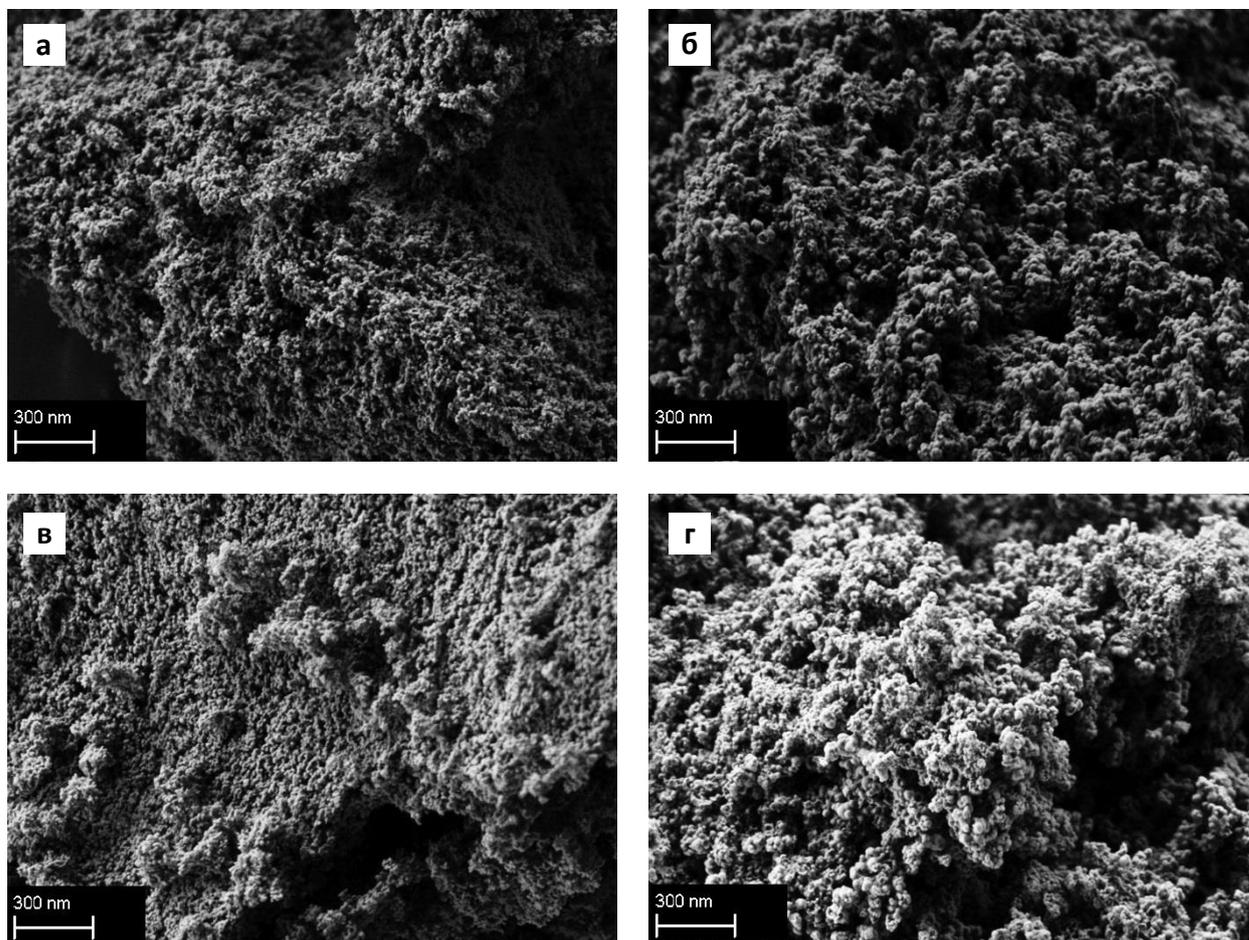


Рис. 23. РЭМ-изображение частиц гидросиликатов кальция высокой чистоты, полученных методом осаждения из водных растворов Na_2SiO_3 и CaCl_2 : в присутствии силоксан-акрилатной эмульсии (а); то же из растворов $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ и CaCl_2 (б); образец (а) после обжига при температуре $580\text{ }^\circ\text{C}$ (в); образец (б) после обжига при температуре $580\text{ }^\circ\text{C}$ (г)

Изучен золь-гель метод синтеза с использованием в качестве исходных 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, 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 при комнатной температуре, которая включала в себя приготовление трёх исходных растворов при перемешивании: тетраэтоксисилан (ТЭОС) растворяли в 96 %-ном этаноле, ацетат кальция и бромид цетилтриметиламмония (ЦТАБ) растворяли в 70 %-ном растворе этанола. 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 (в связи с неизбежными потерями соли кальция при промывании аморфного осадка дистиллированной водой для синтеза брали избыток соли кальция). К полученному раствору добавляли раствор ЦТАБ. Объёмное соотношение воды и этанола в полученном растворе составляло 1:4; значение рН 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. В течение первого часа наблюдается лёгкое помутнение раствора, которое в дальнейшем усиливается и образуется непрозрачная суспензия. Оптимальное время формирования геля целевого продукта составило 2,5...3 ч. Осадок выделяли центрифугированием, промывали дистиллированной водой, высушивали при 60 °С в течение 24 ч. Для удаления темплата из пор синтезированного продукта порошок прокаливали на воздухе при температуре 650 °С.

Размер частиц синтезированного в первых опытах гидросиликата кальция составил около 30...50 нм, а полученного из него путём обжига при 650 °С продукта около 30 нм.

На основании полученных экспериментальных результатов была разработана принципиальная технологическая схема золь-гель процесса получения мезопористого ксонотлита в присутствии темплата (рис. 24).

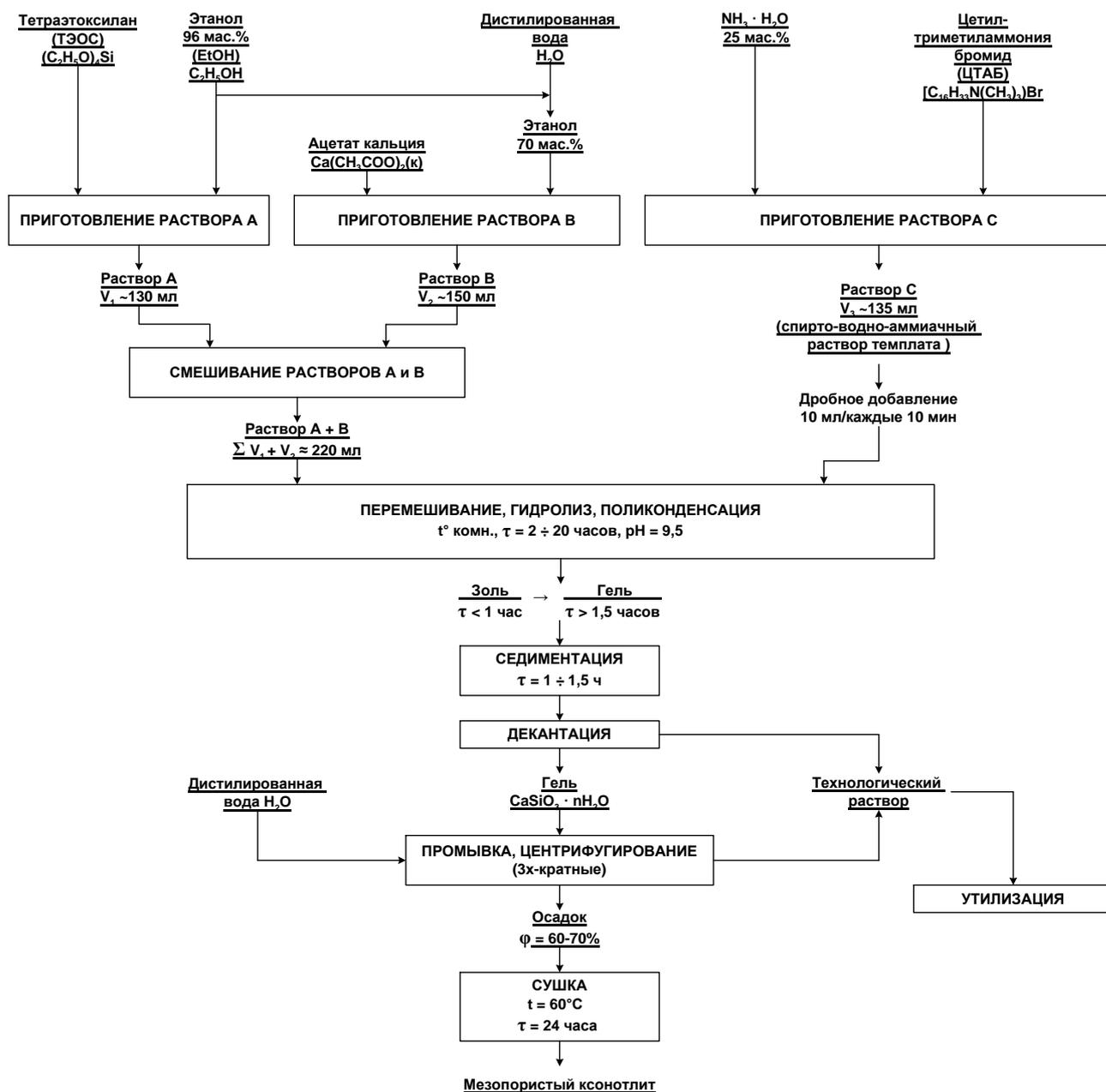


Рис. 24. Принципиальная технологическая схема золь-гель процесса получения мезопористого ксонотлита в присутствии темплата

В отличие от процессов переработки сложного многокомпонентного минерального и техногенного сырья в данном случае были использованы химически чистые реактивы, поэтому полученные порошки характеризуются не только наноразмерами, но и высокой степенью чистоты. Экологическая безопасность, химическая и термическая стойкость, армирующие свойства, уникальные физические характеристики гидросиликатов и силикатов кальция со стехиометрическим соотношением $\text{CaO}:\text{SiO}_2=1:1$ открывают широкие возможности их применения при получении биокерамики и фармацевтических препаратов [401].

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

Физико-химические условия процессов кристаллизации синтетических силикатов кальция (температура, давление, концентрация, наличие и природа примесей и др.) определяют морфологию 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. Применение длиноволокнистого волластонита обусловлено прежде всего его способностью упрочнять различные композиционные материалы и придавать им высокую термостойкость.

Выращивание кристаллов «длинноволокнистого» (игольчатого) волластонита с высоким соотношением длины к диаметру кристалла 10 к 1 и более может проводиться как в ходе высокотемпературных процессов, так и в гидротермальных (автоклавных) условиях. Особый интерес представляет выращивание в гидротермальных условиях ксонотлитовых и волластонитовых волокон с диаметром в нанометровом диапазоне.

Проведены экспериментальные исследования, направленные на получение наноразмерных образцов силикатов кальция с длиноволокнистой структурой в условиях гидротермального (автоклавного) синтеза. Для получения однофазных образцов с целью исследования их физико-химических свойств в качестве сырья для синтеза были использованы водорастворимые соединения кремния и кальция, в частности, химические реактивы квалификации ч.д.а. – хлорид кальция и силикат натрия.

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 тем-

пературы происходит гидротермальный синтез, конечный продукт включает в себя также соединения, образующиеся в процессе повышения температуры [373]. 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.

В ходе экспериментальных исследований были определены оптимальные условия выращивания нановолокон ксонотлита. В случае применения водорастворимого сырья предложена двухстадийная методика синтеза волокнистых наночастиц силикатов кальция. Сначала с применением исходных 0,1 М водных растворов солей методом осаждения по разработанной нами методике, представленной в главе 3, получали нанопорошок гидросиликата кальция со сферической формой частиц размером от 10 до 30 нм (рис. 25). Дифрактограмма исходного гидросиликата кальция представлена на рис. 27. 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. 26). 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. 28), а после прокаливания при температуре 1050 °С в течение 1 ч – характеристические линии волластонита триклинной модификации (рис. 29).

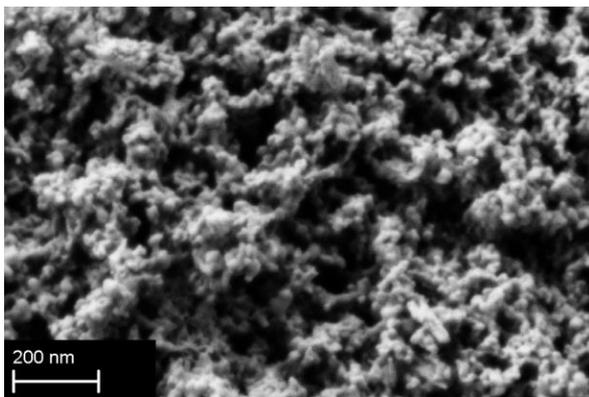


Рис. 25. РЭМ-изображение частиц гидросиликата кальция, осадённых из 0,1 М водных растворов Na_2SiO_3 и CaCl_2

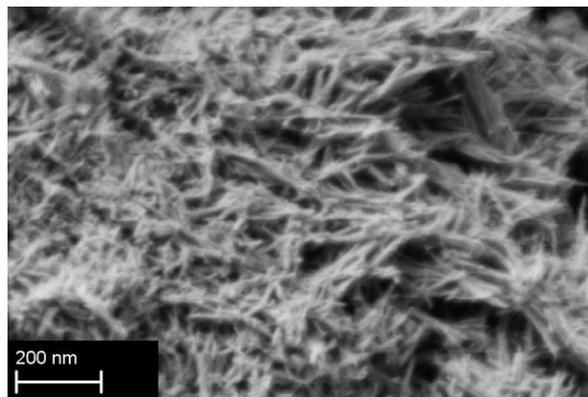


Рис. 26. РЭМ-изображение частиц силиката кальция, полученных в результате перекристаллизации гидросиликата кальция в автоклавных условиях

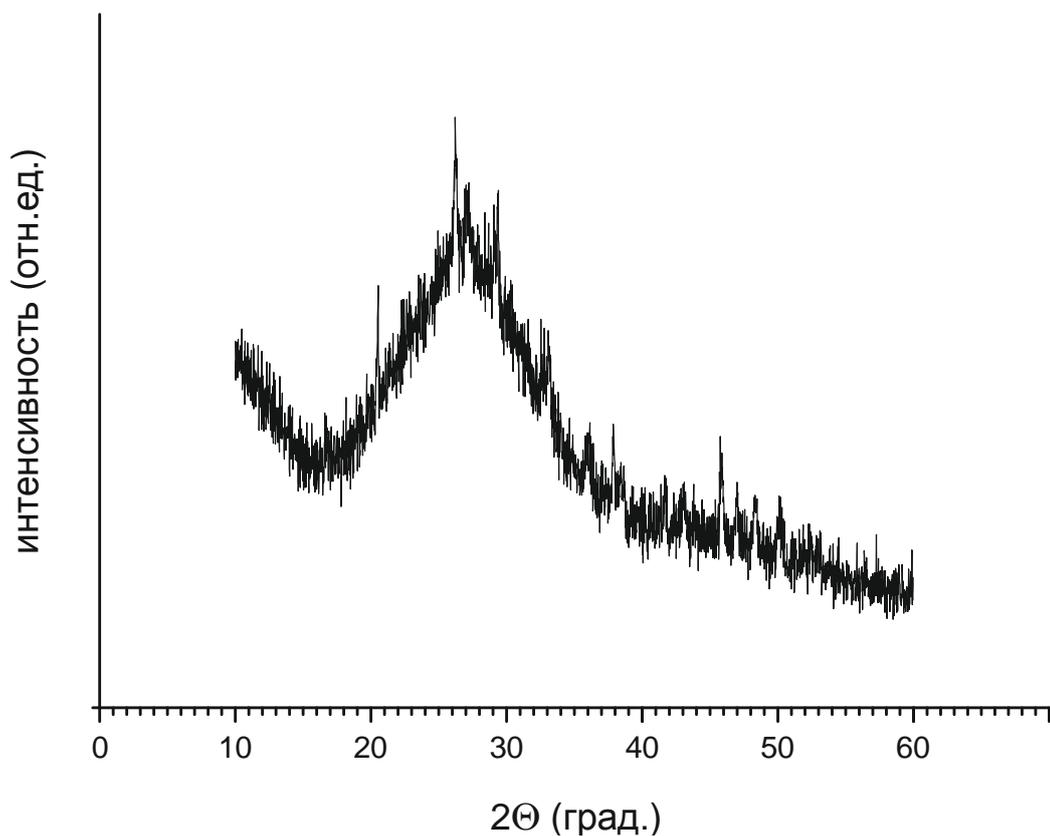


Рис. 27. Дифрактограмма исходного гидросиликата кальция, полученного золь-гель методом из 0,1М водных растворов Na_2SiO_3 и CaCl_2 после сушки при температуре 60 °С

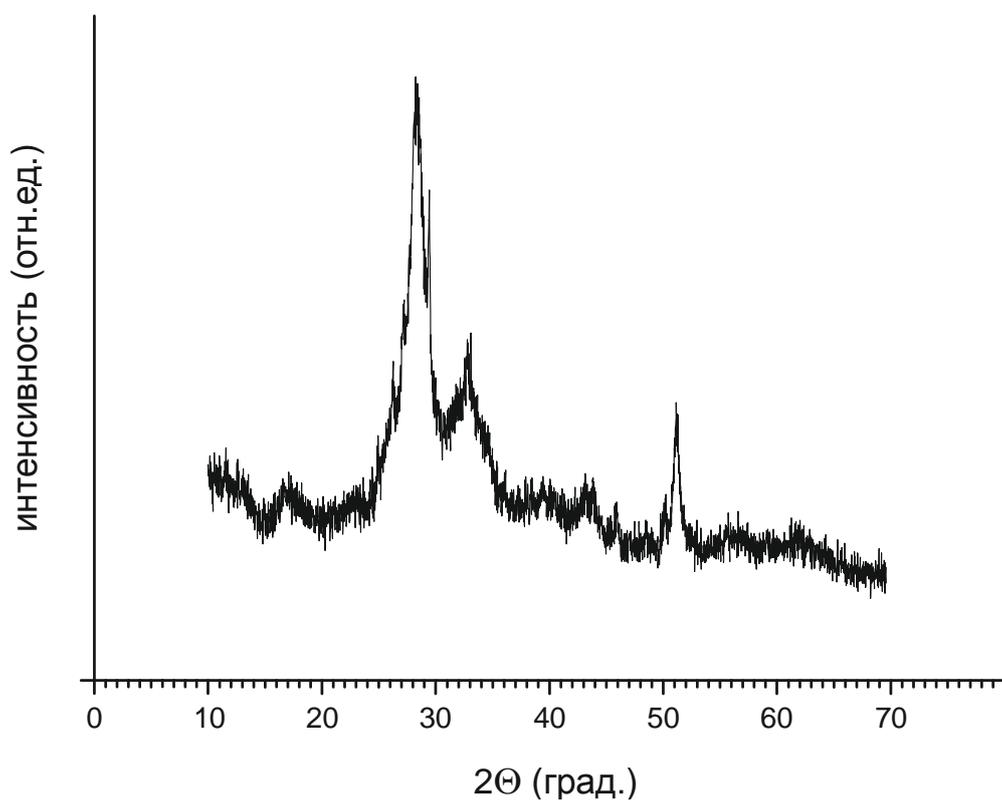


Рис. 28. Дифрактограмма силиката кальция, полученного в результате перекристаллизации гидросиликата кальция в условиях гидротермального (автоклавного) синтеза при температуре 220 °С в течение 2 ч в растворе КОН после сушки при температуре 50 °С

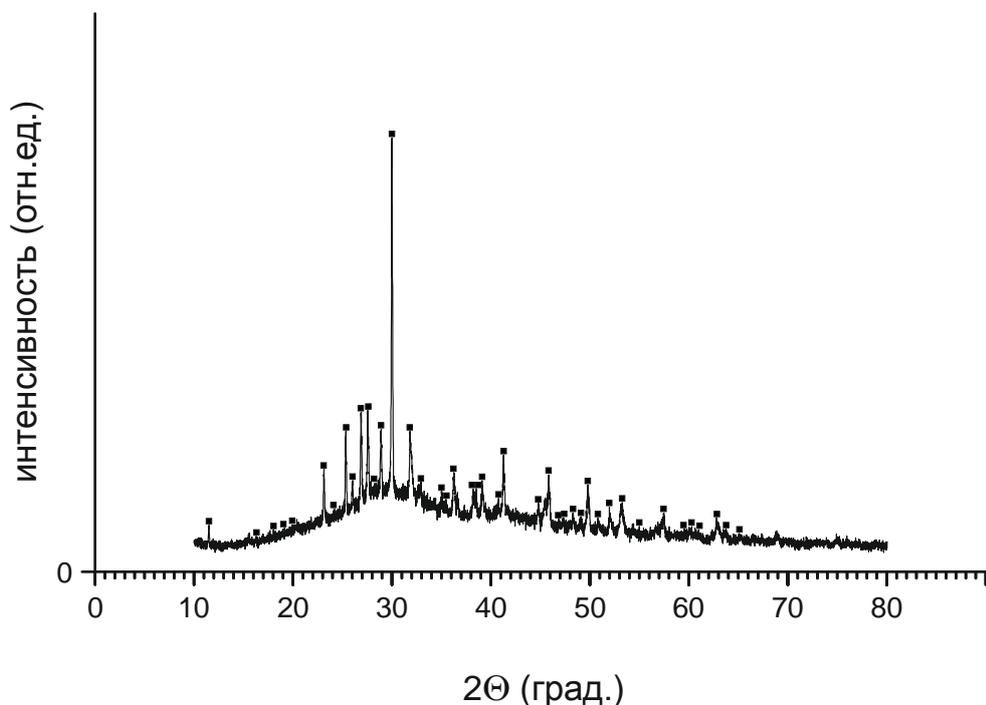


Рис. 29. Дифрактограмма силиката кальция, полученного в результате перекристаллизации гидросиликата кальция в условиях гидротермального (автоклавного) синтеза при температуре 220 °С в течение 2 ч в растворе КОН после прокаливания при температуре 1050 °С: ■ – волластонит

Методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой определён химический состав полученных образцов, показывающий близость их составов к составу с соотношением $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ равному 1, заданному при синтезе.

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

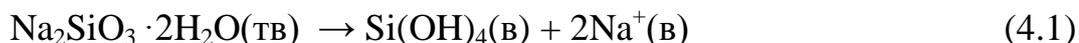
В данном разделе представлены результаты исследований, направленных на разработку химико-технологических основ процесса получения силикатов кальция с использованием в качестве кремнийсодержащего сырья растворимого стекла (силикат-глыбы).

Промышленный способ получения силикатов натрия, являющихся одними из основных продуктов химической промышленности, основан на расплавлении исходной шихты и кристаллизации целевого продукта. При этом расплавы щелочных силикатов натрия склонны к стеклообразованию и при охлаждении образуют силикат-глыбы состава $x\text{Na}_2\text{O} \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, где $y:x=n$ – силикатный модуль растворимого стекла. Натриевая силикат-глыба существует при силикатном модуле $n>0,9$; калиевая силикат-глыба – при модуле $n>1,3$ [374].

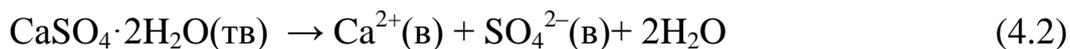
Кинетика процесса растворения и результат его в технологически приемлемые сроки зависят от температуры, количества взятой воды на единицу массы стекла, силикатного модуля стекла, степени измельчения силикат-глыбы, а также от введения различных добавок и наличия примесей [374].

Проведены исследования процесса гидротермального синтеза силикатов кальция из фосфогипса (ООО «Будхиминдустрия» Украина, Винницкая область) и растворимого стекла (силикат-глыбы ГОСТ 13079-81 «Силикат натрия растворимый»).

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 [18]:



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 из нержавеющей стали. Полученный фильтрат – раствор силиката натрия (жидкое натриевое стекло) использовали для синтеза гидросиликатов кальция. На термостатируемой магнитной мешалке готовили суспензию фосфогипса, нагревали её до 90 °С при непрерывном перемешивании и добавляли полученный в результате растворения и фильтрования раствор жидкого натриевого стекла. Реакционную смесь помещали в автоклав, который нагревался до 200 °С в течение 5 ч с последующим охлаждением до комнатной температуры. После гидротермальной реакции полученная 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. 30, 31), 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. 30). Прокалённые при 1000 °С образцы представляют собой агломераты, состоящие из плотноупакованных частиц размером до 1 мкм (рис. 31).

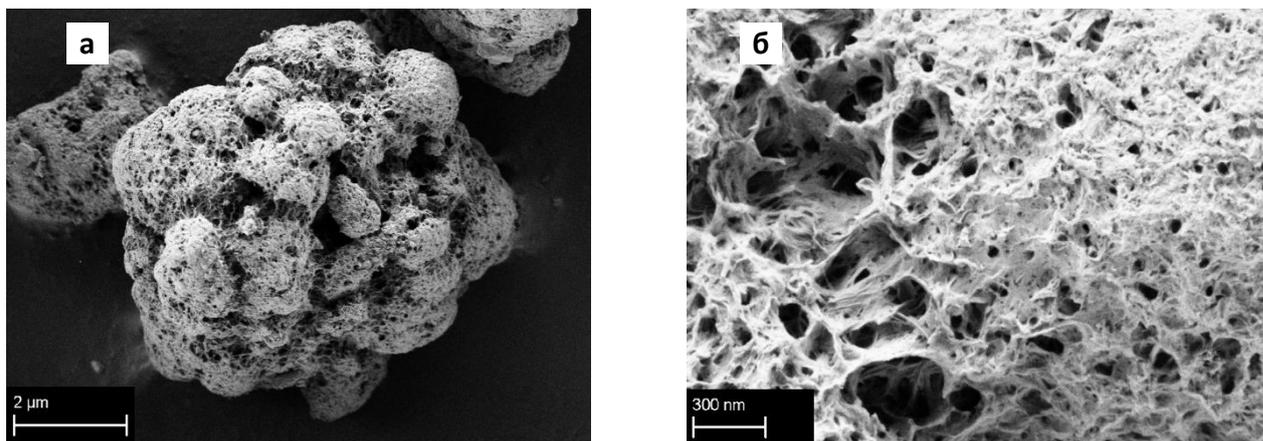


Рис. 30. РЭМ-изображение частицы гидросиликата кальция, синтезированного из фосфогипса и силикат-глыбы в гидротермальных условиях (после сушки при температуре 25 °С) (а) и её поверхности (увеличение ×8) (б)

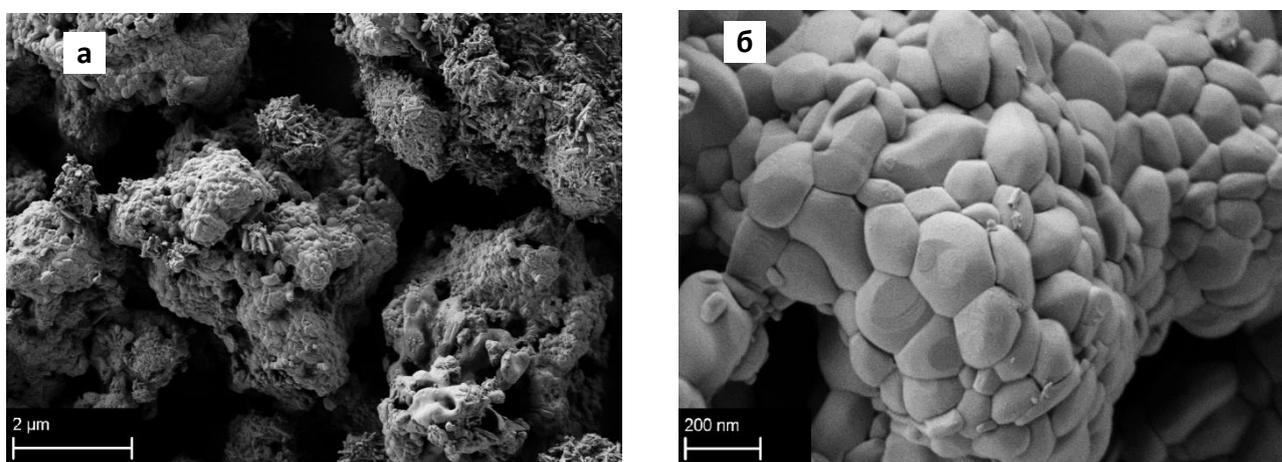


Рис. 31. РЭМ-изображение частиц силиката кальция, синтезированного из фосфогипса и силикат-глыбы в гидротермальных условиях (после обжига при температуре 1000 °С) (а) и их поверхности (увеличение ×12) (б)

На рис. 32 представлена принципиальная технологическая схема синтеза волластонита из силикат-глыбы и фосфогипса, предлагаемая для использования при проектировании и организации промышленного производства в г. Винница на предприятии ТОВ «ОСПРОМ».

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.

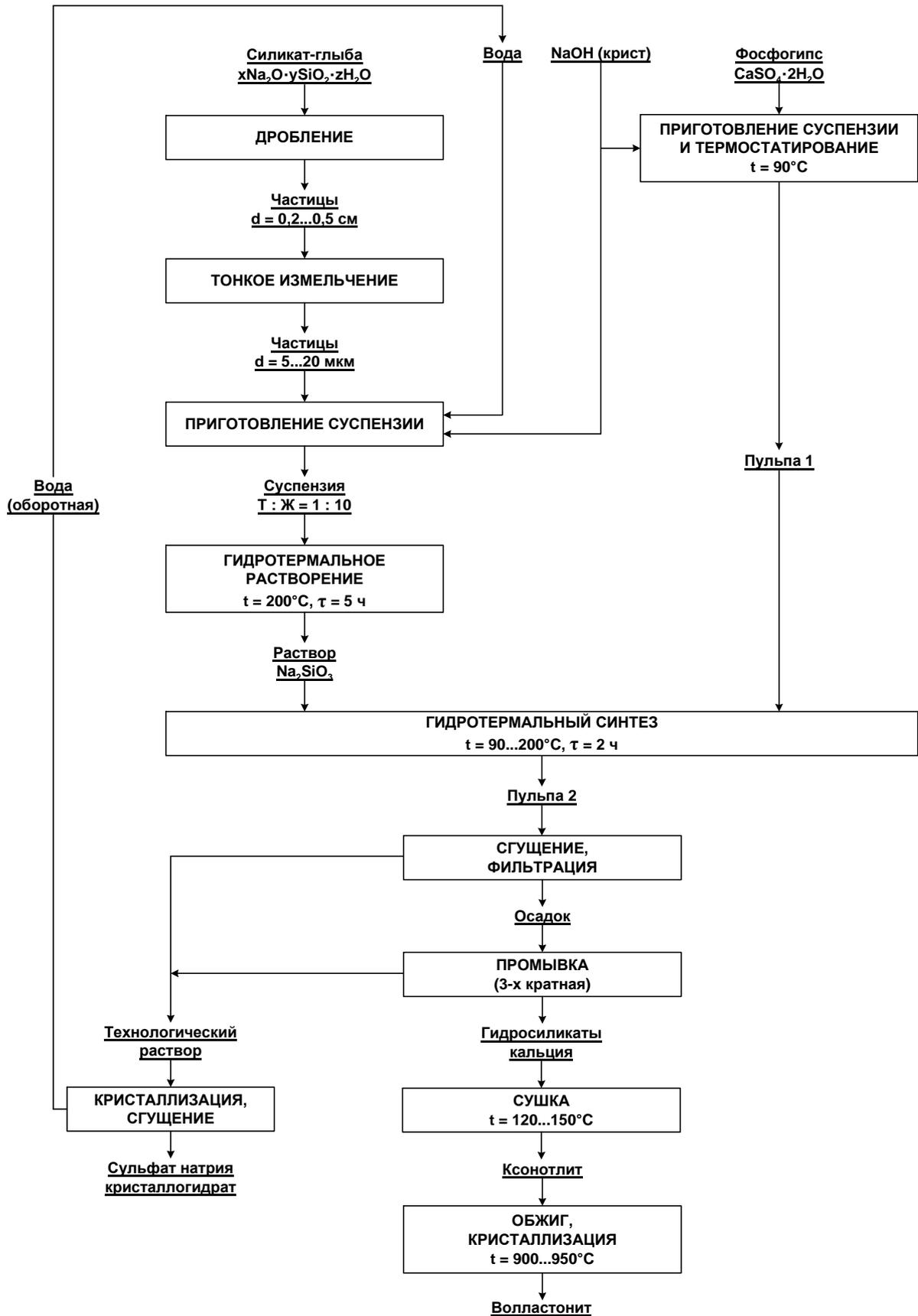


Рис. 32. Принципиальная технологическая схема гидротермального синтеза волластонита из фосфогипса и силикат-глыбы

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 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. 33).

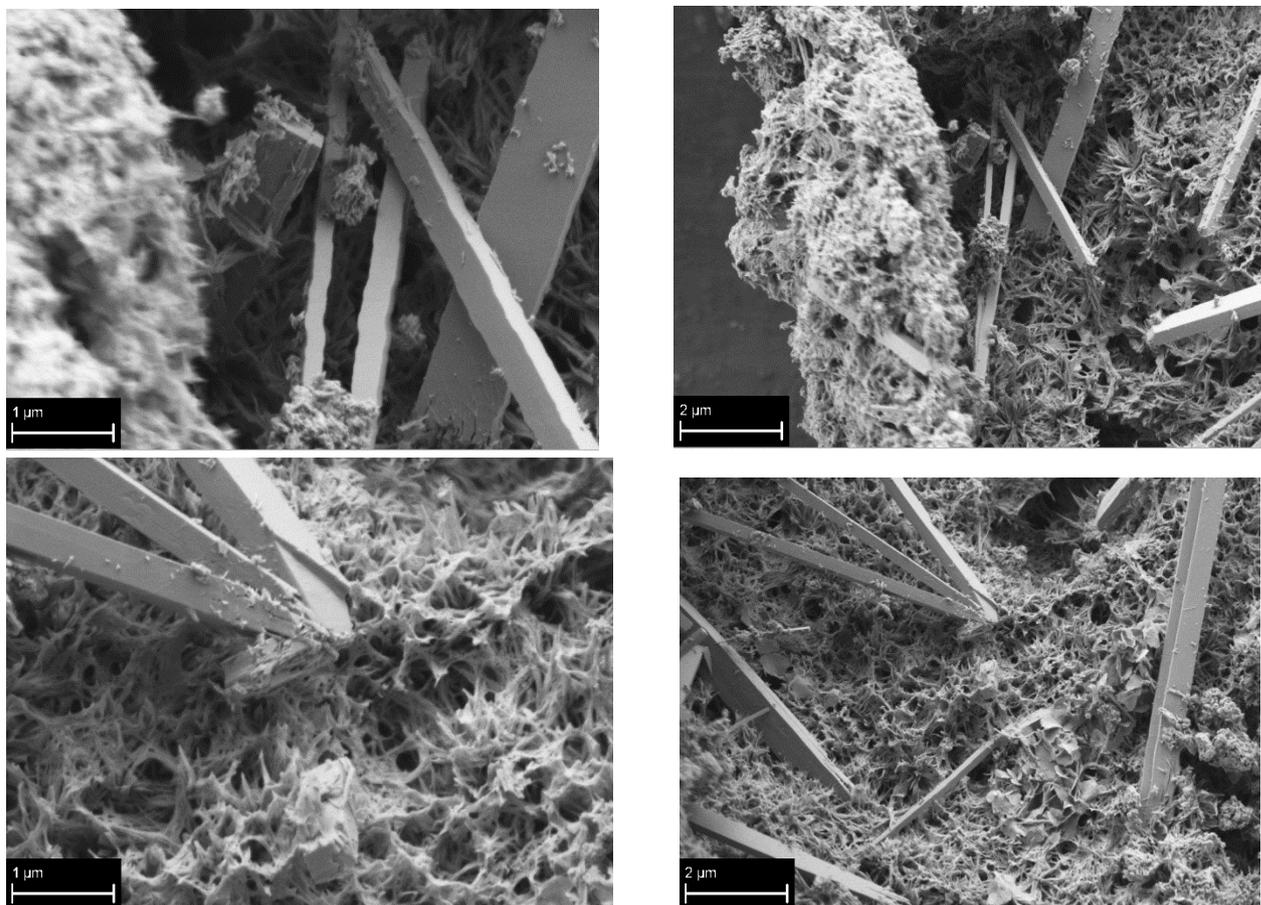


Рис. 33. РЭМ-изображение частиц силиката кальция, синтезированного из фосфогипса и силикат-глыбы в гидротермальных условиях с микроволновым разогревом реакционной смеси

Получены дифрактограммы образцов до и после прокаливания при температуре 1000 °С в течение 1 ч (рис. 34 а, б). Дифрактограмма образца после прокаливания (рис. 34б) содержит характеристические линии волластонита моно-

клинной модификации (PDF 01-084-0655 CaSiO_3 Wollastonite-2M) и псевдоволластонита (PDF 01-089-6463 CaSiO_3 Pseudowollastonite, syn).

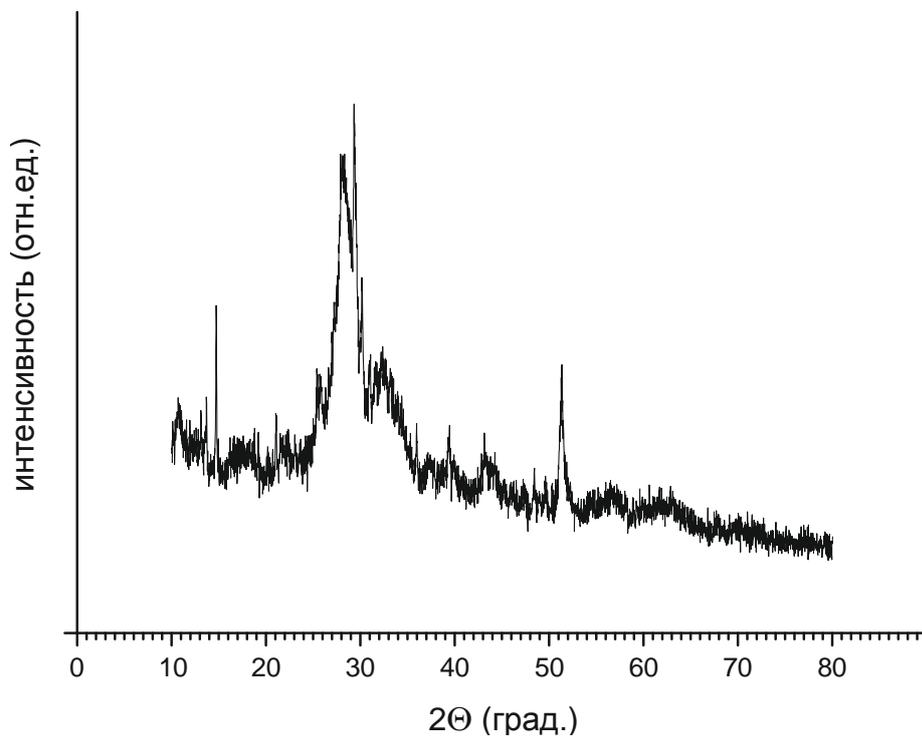


Рис. 34, а

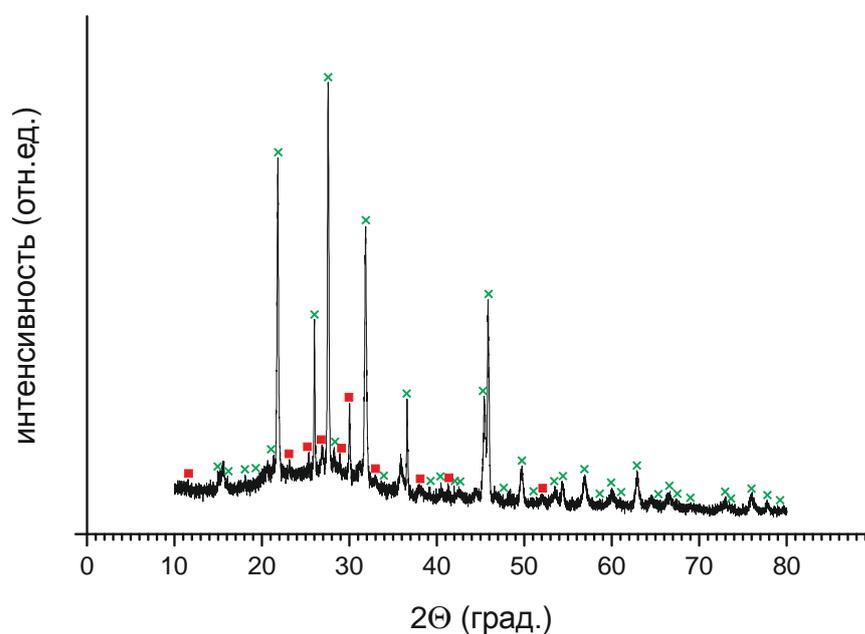


Рис. 34, б

Рис. 34. Дифрактограмма силиката кальция, синтезированного из фосфогипса и силикат-глыбы в гидротермальных условиях с микроволновым разогревом реакционной смеси, (а) и (а) после обжига при 1000 °С (б):

■ – волластонит; × – псевдоволластонит

На рис. 35, 36 представлены дифрактограммы исходного сырья – фосфогипса (рис. 35) и натриевой силикат-глыбы (рис. 36).

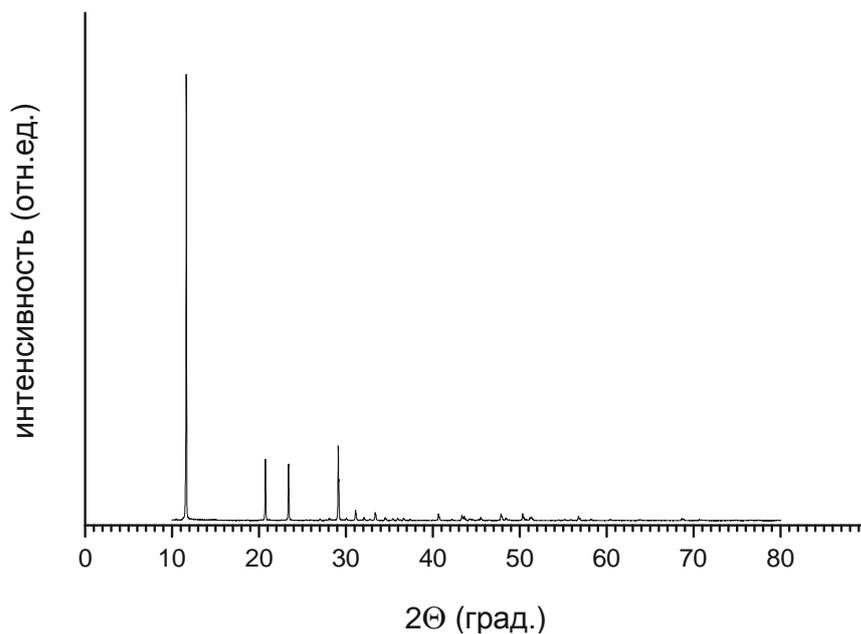


Рис. 35. Дифрактограмма фосфогипса

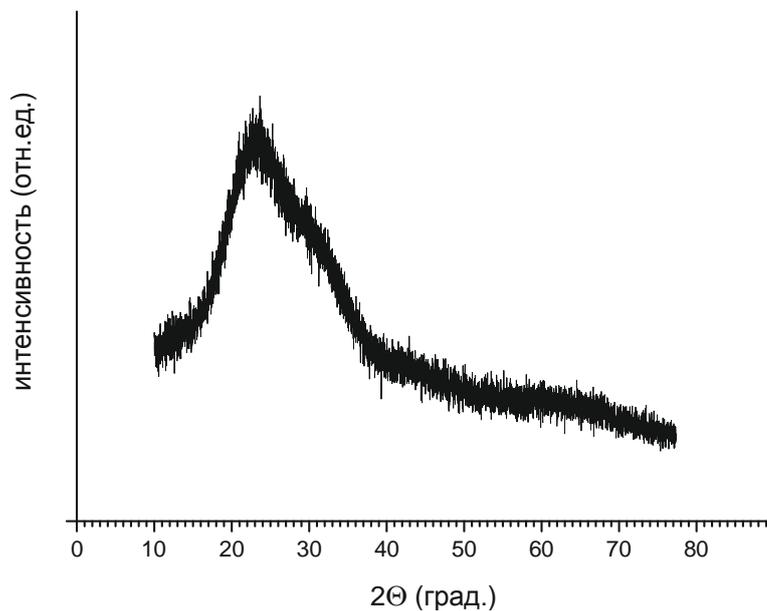


Рис. 36. Дифрактограмма силикат-глыбы

Таким образом, синтезированный продукт в силу особенностей своей структуры может использоваться как армирующий наполнитель целого ряда конструкционных материалов.

Выводы к главе 4

1. Исследованы процессы формирования, химический, фазовый состав, морфология и термическая стабильность силикатов кальция, синтезированных в системах $\text{CaCl}_{2(\text{p})} - \text{Na}_2\text{SiO}_{3(\text{p})} - \text{H}_2\text{O}$; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_{2(\text{p})} - \text{Na}_2\text{SiO}_{3(\text{p})} - \text{H}_2\text{O}$; $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COOH})_{2(\text{p})} - \text{Na}_2\text{SiO}_{3(\text{p})} - \text{H}_2\text{O}$; $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COOH})_{2(\text{p})} - (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}_{(\text{p})} - \text{H}_2\text{O}$ при комнатной температуре (20...25 °С) и нормальном атмосферном давлении, а также в системах $\text{CaCl}_{2(\text{p})} - \text{Na}_2\text{SiO}_{3(\text{p})} - \text{H}_2\text{O}$; $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{к})} - \text{Na}_2\text{SiO}_{3(\text{к})} - \text{H}_2\text{O}$ в гидротермальных (автоклавных) условиях при температуре 200...220 °С.

2. Исследованы процессы синтеза наноразмерных порошков гидросиликатов кальция из водорастворимого кальций- и кремнийсодержащего сырья с добавлением высокомолекулярных органических соединений, в том числе экстрагентов, в качестве структурирующих добавок. Установлены закономерности влияния структурирующих добавок таких как водные эмульсии солей четвертичных аммониевых оснований – хлорида или сульфата или нитрата метилтриоктиламмония или бромида цетилтриметиламмония, водный раствор ионогенного ПАВ «Альфанокс АФК-10К» (калиевая соль оксиэтилированной алкилфосфорной кислоты), водные силоксан-акрилатные эмульсии, водные стирол-акриловые дисперсии НОВОПОЛ на размер частиц формирующейся фазы гидросиликатно-кальциевого продукта из водорастворимого сырья. Показано, что применение высокомолекулярных органических соединений, содержащих в своём составе в качестве структурирующих добавок катион четвертичного аммония позволяет существенно уменьшить размеры получаемых порошков силикатов кальция до 200...300 нм. Применение силоксан-акрилатной эмульсии при синтезе гидросиликатов кальция позволило получить тонкодисперсные порошки с размером частиц 30...60 нм, а стирол-акриловой дисперсии – с размером частиц 30...70 нм.

3. Исследованы процессы гидротермально-микроволнового синтеза гидросиликатов кальция из водорастворимого сырья с нановолокнистой (игольчатой) структурой частиц с соотношением длины к диаметру игольчатых кристаллов 100 к 1 и более. В результате автоклавной обработки в щелочном растворе при температуре 220 °С в течение 2 ч были выращены нановолокна с диаметром 10...12 нм и более 1 мкм в длину.

4. Исследованы процессы гидротермального (автоклавного) синтеза гидросиликатов кальция и волластонита из техногенного кальцийсодержащего сырья (фосфогипса) и кремнийсодержащего продукта химической промышленности (силикат-глыбы). Синтезированные продукты характеризуются волокнистой структурой и содержат единичные крупные кристаллиты с соотношением длины к диаметру 200 к 1 и более, поэтому могут использоваться как армирующие наполнители целого ряда конструкционных материалов.

5. Разработаны технологические схемы и определены параметры процессов получения синтетических силикатов кальция из техногенного и природного сырья, а также продуктов химической промышленности (*рис. 3-6 приложения*). 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 (*рис. 7 приложения*).

ГЛАВА 5. ПРИМЕНЕНИЕ СИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Волластонит и ксонотлит, полученные из различного кальций- и кремний-содержащего сырья имеют лучшие физико-химические и технологические показатели по сравнению с традиционными материалами (гипс, асбест, мел и др.) [16]. Это обстоятельство, а также особенности свойств материалов с различной дисперсностью создают основу для широкого использования силикатов кальция как таковых, а также для получения разнообразных материалов и их практического применения.

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

Ранее нами проведены исследования, направленные на изучение сорбционных свойств синтетических ксонотлита и волластонита по отношению к ионам ряда металлов, механизма взаимодействия извлекаемых металлов с сорбентом, равновесных и кинетических характеристик этих материалов при различных условиях сорбции [18, 323-326].

Наиболее детально были изучены сорбенты, полученные в результате гидротермального синтеза из фосфогипса и кремнегеля, а также высокотемпературным способом из диатомита и мела (фракция 5...10 мкм). Исследование образцов показало, что наибольшей удельной поверхностью (88...90 м²/г) обладают образцы ксонотлита, синтезированные из фосфогипса и кремнегеля в присутствии солей четвертичных аммониевых оснований и прокалённые при температуре 500 °С. Рост удельной поверхности ксонотлита при увеличении температуры прокаливания, по-видимому, происходит благодаря развитию крупнопористой структуры сорбента – транспортных пор. Этому процессу благоприятствует предварительное модифицирование ксонотлита (в процессе гидротермального синтеза) высокомолекулярными органическими веществами, в частности, солями четвертичных аммониевых оснований. При температурах

более 600 °С наблюдается некоторое уменьшение удельной поверхности образцов, что, очевидно, связано с переходом ксонотлита в β -волластонит.

В связи с тем, что для кристаллических сорбентов характерна весьма малая скорость диффузии сорбированных ионов вглубь кристалла, то их эффективность в значительной степени определяется пористостью кристаллов. В тоже время, в отличие от аморфных, кристаллические сорбенты имеют существенно более высокую воспроизводимость сорбционных свойств и большинство из них устойчивы во времени [370].

Сорбционную способность ксонотлита и волластонита изучали по отношению к катионам: Zr^{4+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Sb^{3+} , Nd^{3+} , La^{3+} , Y^{3+} , Sc^{3+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Sr^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Li^{+} , Na^{+} , K^{+} в процессе их извлечения из модельных хлоридных и сульфатных растворов. Концентрацию сорбируемых ионов варьировали в пределах от $2,5 \cdot 10^{-5}$ до $2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

На основании полученных зависимостей коэффициентов межфазного распределения D от рН для извлечения Cu (II), Sn (II), Pb (II), Fe (III), Cr (III) рекомендована область рН ~ 3-5; для Ni (II), Co (II), Cd (II), Zn (II) – рН ~ 7-9; для Zr (IV), Sc (III), La (III) характерны высокие коэффициенты распределения (10^3 – 10^4) в широком диапазоне рН от 3 до 8 [18].

Получены результаты определения статической обменной ёмкости (СОЕ) силикатно-кальциевых сорбентов по целому ряду катионов металлов, определённые при оптимальном для каждого вида катиона значении рН раствора. Достигнутые значения СОЕ образцов ксонотлита и волластонита по ряду металлов находятся в пределах 0,6...1,8 ммоль/г, что сопоставимо, а, в ряде случаев, в 3-5 раз превышает значения СОЕ таких неорганических материалов, как природные и синтетические цеолиты, аморфный кремнезём, карбонаты кальция, магния, стронция, бария, оксид алюминия и др.

Проведённые ранее экспериментальные исследования [18] показали, что синтетические ксонотлит и волластонит, независимо от способа получения, обладают большой сорбционной ёмкостью и могут, с этой точки зрения, эффективно использоваться для извлечения и разделения ионов ряда металлов.

Установлено, что гидратированные силикаты кальция (ксонотлит) обладают несколько большей сорбционной ёмкостью по отношению к ионам целого ряда

металлов: Zr^{4+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Sb^{3+} , Nd^{3+} , La^{3+} , Y^{3+} , Sc^{3+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Sr^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , по сравнению с обезвоженными при высоких температурах ($> 600^{\circ}C$) формами.

В настоящей работе представлены результаты исследований сорбционных свойств высокодисперсных порошков аморфных и кристаллических гидросиликатов кальция, синтезированных золь-гель методом в системе $CaCl_{2(p)} - Na_2SiO_{3(p)} - H_2O$ с добавлением силоксан-акрилатной эмульсии, по отношению к катионам некоторых редкоземельных металлов.

Наиболее детально были изучены сорбенты, характеристика которых дана в табл. 7.

Таблица 7. Характеристика сорбентов

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

Следует отметить, что синтетические силикаты кальция, представленные в табл. 7, характеризуются высокоразвитой активной поверхностью частиц и, поэтому, как потенциальные сорбенты заслуживают внимания. Микрофотографии образцов представлены на рис. 37-39.

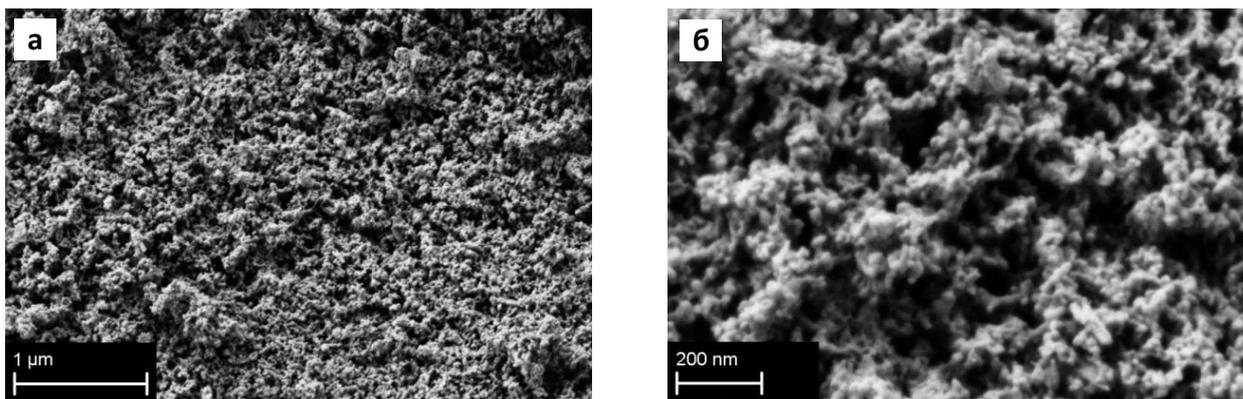


Рис. 37. РЭМ-изображение частиц гидросиликата кальция (образец №1), осаждённого из 0,1М водных растворов Na_2SiO_3 и CaCl_2 без структурирующих добавок после сушки при температуре 50 °С (а) и их поверхности (увеличение $\times 25$) (б)

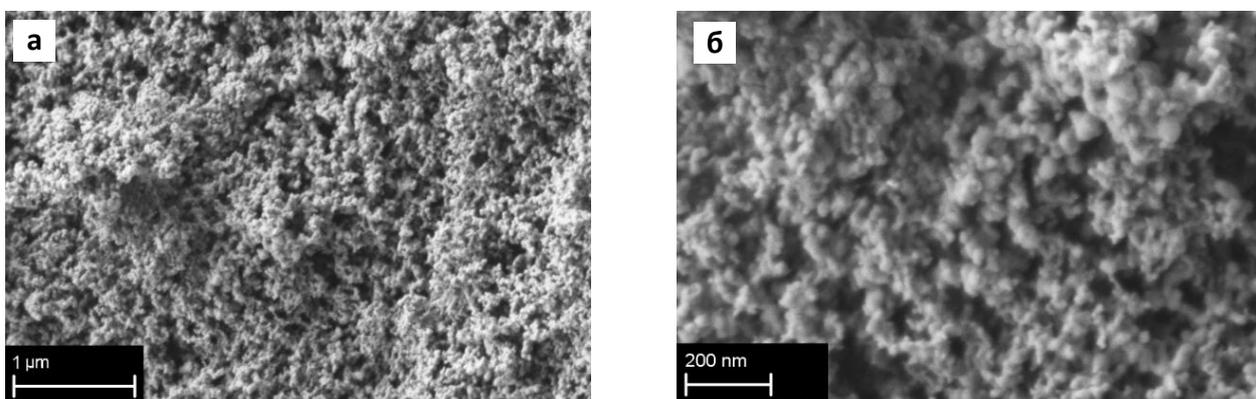


Рис. 38. РЭМ-изображение частиц ксонотлита (образец №2), полученного в результате осаждения гидросиликатов кальция из 0,1М водных растворов Na_2SiO_3 и CaCl_2 без структурирующих добавок, их сушки при температуре 50 °С и прокаливания при температуре 500 °С (а) и их поверхности (увеличение $\times 25$) (б)

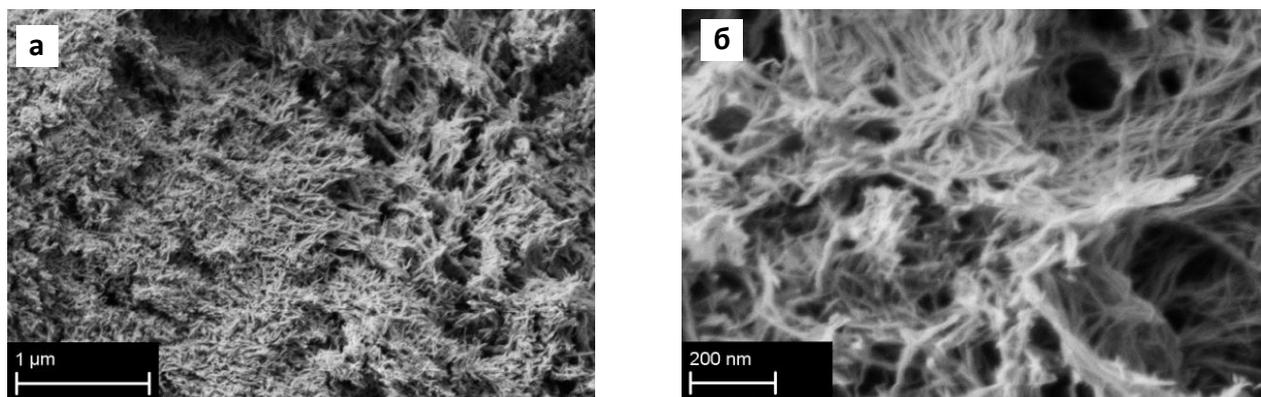


Рис. 39. РЭМ-изображение частиц ксонотлита (образец №3), полученного в результате осаждения гидросиликатов кальция из 0,1М водных растворов Na_2SiO_3 и CaCl_2 без структурирующих добавок, их сушки при температуре 50 °С и автоклавной обработки при температуре 220 °С в течение 2 ч в растворе KOH (4,0 мас. %) (а) и их поверхности (увеличение $\times 25$) (б)

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. Модельные растворы с заданной концентрацией готовили методом разбавления. Величина рН в растворах во время сорбции при указанных параметрах процесса на протяжении всего времени контакта фаз имела оптимальные значения (5,8...6,3).

В исходных растворах солей РЗЭ среда кислая, причём с увеличением концентрации раствора рН уменьшается. Кислотность исходных растворов нитратов лантаноидов находилась в диапазоне значений $\text{pH}=4,5\text{...}6,0$. Ранее [18] была установлена способность силикатно-кальциевых сорбентов в определённом диапазоне рН снижать кислотность исходных растворов. Это объясняется тем, что при контакте с нейтральными и слабокислыми растворами происходит постепенное выщелачивание ионов кальция, ведущее к устойчивому увеличению рН. Поэтому в сорбционных системах с силикатами кальция в зависимости от массового соотношения твёрдой и жидкой фаз, особенно при очень низких концентрациях солей РЗЭ $\text{pH}_{\text{равн}}$ может иметь более высокое значение, чем 7. В этом случае следует учитывать вероятность образования гидроксидов РЗЭ и ограничивать возможность уверенного определения ионообменной адсорбции катионов лантаноидов на описываемых сорбентах областью $\text{pH}_{\text{равн}} < 7$. Используемая нами предварительная обработка силикатно-кальциевых сорбентов 0,05 М раствором азотной кислоты не только позволила очистить сорбент от фаз $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и CaCO_3 , но и сохранить линейное изменение зависимости $\text{pH}_{\text{равн}} = f(\text{pH}_{\text{исх}})$.

Для получения кинетических кривых сорбции полученные сорбционные системы выдерживали при температуре $25 \pm 0,5$ °С при различных временных интервалах – от 1 мин до 240 мин. Начальная концентрация ионов Pr^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} и Er^{3+} составляла 2,5 ммоль/л. Через определённые промежутки времени раствор отделяли от сорбента центрифугированием и определяли в нём текущую концентрацию катионов лантаноидов.

Полученные кинетические кривые сорбции для катионов исследуемых РЗЭ, отражающие зависимость степени завершенности процесса сорбции F (%) от времени контакта раствора с сорбентом τ (мин) (рис. 40) показали, что скорость сорбции резко падает в первые 10...15 мин контакта твердой и жидкой фаз и за это время реализуется более 90 % обменной ёмкости сорбента по отношению к ионам изучаемых металлов. Эти экспериментальные данные согласуются с результатами, полученными нами ранее [18], по сорбции на синтетическом ксонотлите катионов целого ряда металлов Zr^{4+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Sc^{3+} , La^{3+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , когда было показано, что сорбция протекает с очень высокой скоростью – практически полное извлечение достигается в течение первых 15...20 мин, а Zr^{4+} полностью извлекается в первые 3...5 мин.

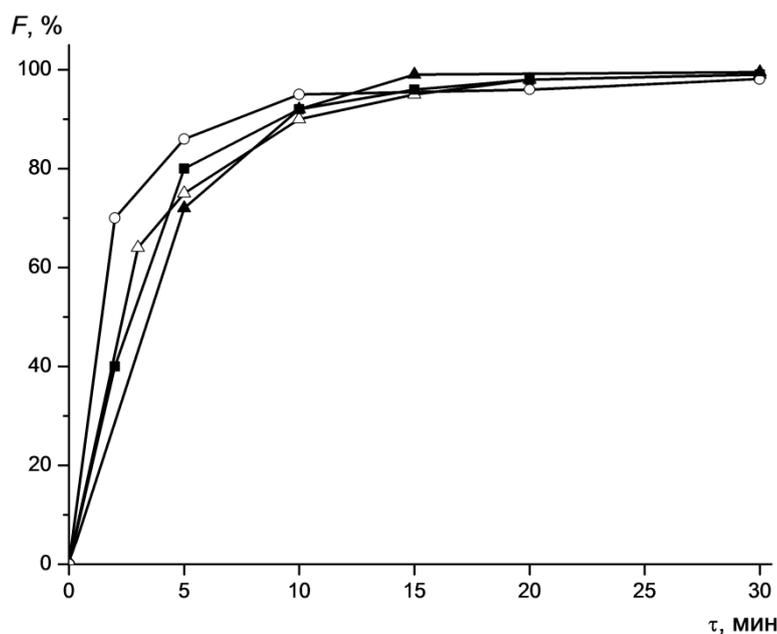


Рис. 40. Зависимость степени завершенности процесса сорбции катионов металлов силикатно-кальциевыми сорбентами от времени контакта фаз (кинетические кривые сорбции катионов) ($T = 298$ К; $T:Ж = 1:100$)

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

По полученным экспериментальным данным были рассчитаны сорбционные ёмкости образцов, представленных в табл. 7, по отношению к катионам Eu^{3+} из нитратных растворов с разной исходной концентрацией от 0,9 до 90 ммоль/л (табл. 8). На рис. 41 представлены зависимости величин сорбционной ёмкости силикатно-кальциевых сорбентов от исходной концентрации катионов Eu^{3+} . Соотношение твёрдого к жидкому $\Gamma : \text{Ж} = 1 : 100$, $t = 25^\circ\text{C}$, продолжительность перемешивания фаз 15 мин.

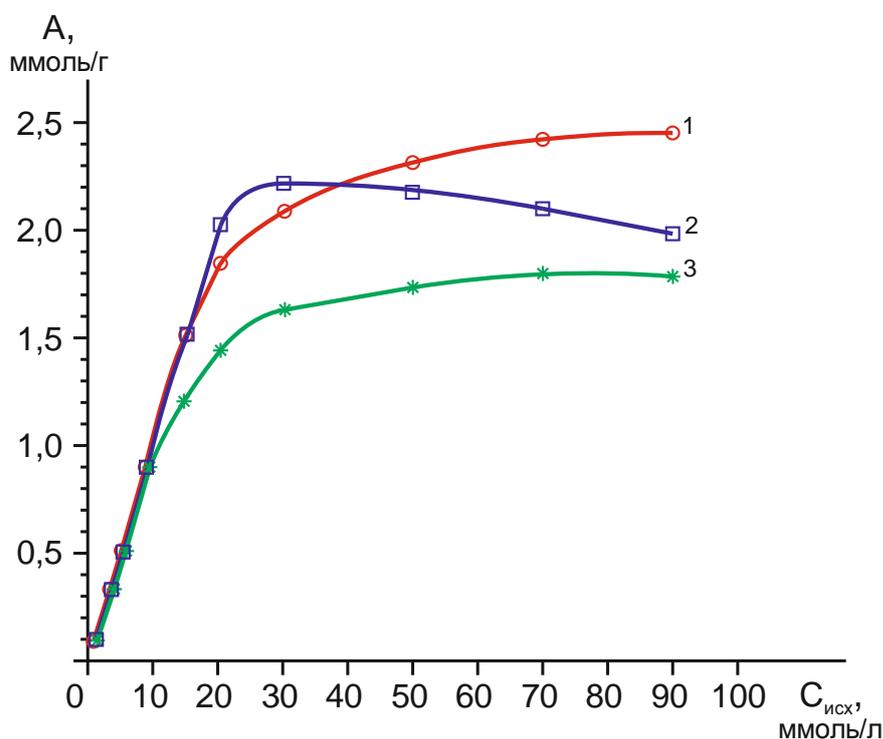


Рис. 41. Зависимости величин сорбционной ёмкости силикатно-кальциевых сорбентов от исходной концентрации катионов Eu^{3+} :

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

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

Таблица 8. Зависимость сорбционной ёмкости синтетических силикатов кальция от концентрации ионов Eu^{3+} в исходных растворах

Наименование сорбента, номер образца	Концентрация катионов Eu^{3+} , ммоль/л		Сорбционная ёмкость, ммоль/г	Степень извлечения катионов Eu^{3+} , %	Концентрация катионов Ca^{2+} , ммоль/л	
	исходный раствор	раствор после сорбции			исходный раствор	раствор после сорбции
Гидросиликат кальция аморфный (№1)	0,00				–	0,775
	0,90	0,0001	0,09	99,99	<0,005	1,82
	3,3	0,0021	0,33	99,94	<0,005	6,80
	5,1	0,0025	0,51	99,95	<0,005	8,10
	9,0	0,0079	0,90	99,91	<0,005	13,54
	15,1	0,0071	1,51	99,95	<0,005	24,20
	20,6	0,0153	2,06	99,91	<0,005	30,14
	30,2	9,283	2,09	69,26	<0,010	34,65
	50,0	26,89	2,31	46,22	<0,010	39,87
	70,1	45,89	2,42	34,54	<0,010	46,66
	90,0	65,52	2,45	27,2	<0,010	55,90
Ксонотлит (№2)	0,00				–	0,60
	0,9	0,0002	0,09	99,98	<0,005	0,75
	3,3	0,0020	0,33	99,94	<0,005	1,26
	5,1	0,0026	0,51	99,95	<0,005	3,01
	9,0	0,0069	0,90	99,92	<0,005	3,25
	15,1	0,0076	1,51	99,95	<0,005	4,16
	20,6	0,0119	2,06	99,94	<0,005	11,07
	30,2	8,08	2,21	73,25	<0,010	12,43
	50,0	28,35	2,17	43,30	<0,010	12,37
	70,1	49,06	2,10	30,01	<0,010	13,80
	90,0	70,16	1,98	22,04	<0,010	12,40
Ксонотлит (№3)	0,00				–	0,57
	0,9	0,0004	0,09	99,96	<0,005	2,15
	3,3	0,0020	0,33	99,94	<0,005	3,24
	5,1	0,0026	0,51	99,95	<0,005	7,04
	9,0	0,1579	0,88	98,25	<0,005	12,50
	15,1	2,88	1,20	80,93	<0,005	16,77
	20,6	6,19	1,44	69,95	<0,005	19,70
	30,2	13,88	1,63	54,04	<0,010	19,31
	50,0	32,65	1,73	34,70	<0,010	14,26
	70,1	52,06	1,80	25,73	<0,010	16,10
	90,0	72,16	1,78	19,82	<0,010	18,71

Как видно из табл. 8 и рис. 41, при концентрациях ионов Eu^{3+} в исходных растворах около 0,9...10,0 ммоль/л все исследованные сорбенты проявляют практически одинаковую сорбционную способность. При концентрациях катионов Eu^{3+} от 15,0 до 90,0 ммоль/л наблюдаются существенные различия в величинах сорбционной ёмкости силикатных сорбентов. Наиболее высокую сорбционную ёмкость по отношению к катионам Eu^{3+} проявляют аморфный гидросиликат кальция (образец №1) и ксонотлит (образец №2), степень извлечения ионов Eu^{3+} при концентрациях рабочих растворов до ~20,0 ммоль/л составляет более 99,9 % (табл. 8). При этом при концентрациях ~20,0...40,0 ммоль/л величина адсорбции катионов Eu^{3+} на ксонотлите (образец №2) несколько выше величины адсорбции катионов Eu^{3+} на аморфном гидросиликате кальция (образец №1). При концентрации рабочих растворов 50,0 ммоль/л и выше более высокой становится степень извлечения катионов европия (III) на ксонотлите (образец №2). Результаты экспериментальных исследований показали, что ксонотлит (образец №3), полученный из аморфного гидросиликата кальция (образца №1) в результате автоклавной обработки при температуре 220 °С в течение 2 ч в растворе КОН (4,0 мас. %), также характеризуется достаточно высокой адсорбционной способностью к катионам Eu^{3+} , но его использование в ряде случаев не целесообразно из-за более высоких временных и энергетических затрат при получении.

Зависимость степени извлечения ионов Eu^{3+} от вида используемых сорбентов и от исходной концентрации солей представлена на рис. 42. 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. 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).

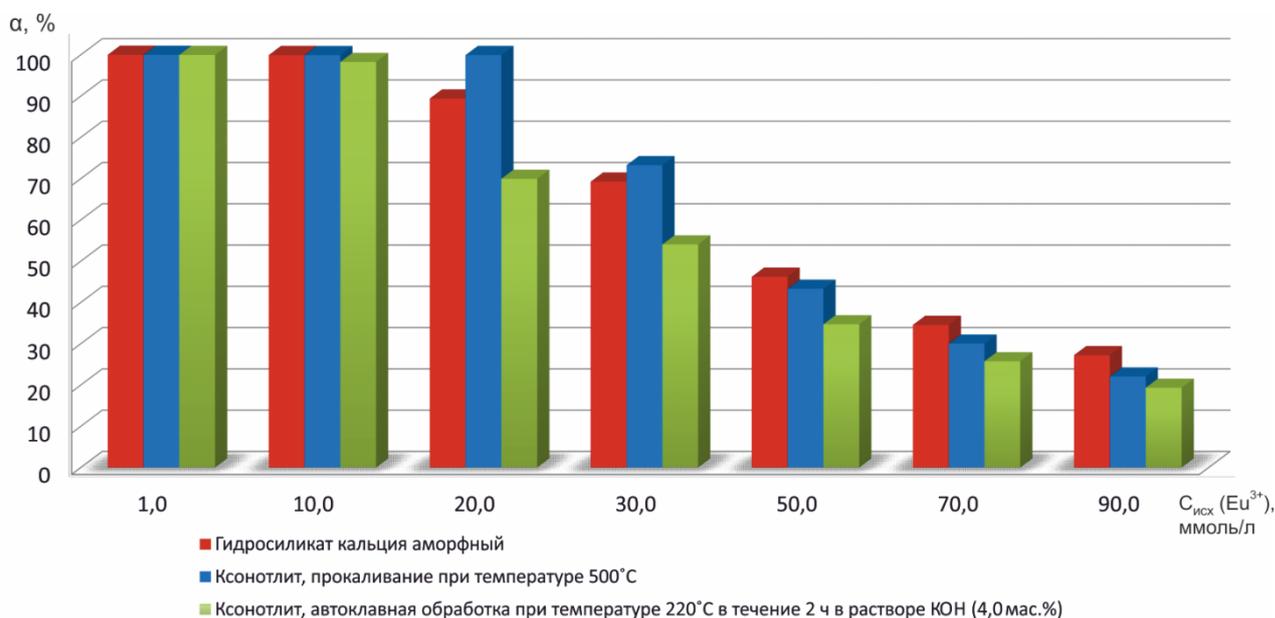


Рис. 42. Зависимость степени извлечения катионов европия (III) от исходной концентрации раствора различными видами синтетических силикатов кальция

Результаты выполненных экспериментов для ионов Pr^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} и Er^{3+} на аморфном гидросиликате кальция (образец №1) представлены в табл. 9. Соотношение твёрдого к жидкому $T : Ж = 1 : 100$, $t = 25$ °C, продолжительность перемешивания фаз 15 мин, разделение фаз через 6 ч.

После контакта исследуемых растворов солей лантаноидов с сорбентом на основе силикатов кальция в растворе появляются катионы кальция. С увеличением исходной концентрации солей РЗЭ концентрация ионов Ca^{2+} в растворах после сорбции увеличивается, но в зависимости от вида сорбента в разной степени (табл. 7). Ионы кальция в растворе могут появляться за счёт ионнообменной адсорбции, то есть одним из механизмов сорбции в исследуемых системах является катионный обмен между компонентами сорбента и раствором, содержащим ионы лантаноидов.

Таблица 9. Изменение содержания катионов лантаноидов (III) и катионов кальция (II) в растворе после сорбции на аморфном гидросиликате кальция (образец №1)

Наименование катиона лантаноида	Концентрация катионов лантаноида, ммоль/л		Сорбционная ёмкость, ммоль/г	Степень извлечения катионов лантаноида %	Концентрация катионов Ca ²⁺ , ммоль/л		$\{v[(1/z^*)Ca^{2+}]\}$	$\{v[(1/z^*)Me^{3+}]\}$
	исходный раствор	раствор после сорбции			исходный раствор	раствор после сорбции		
Pr ³⁺	0,9	0,0011	0,09	99,88	<0,005	1,6	2,7	
	9,0	0,0013	0,90	99,99	<0,005	13,25	2,2	
Eu ³⁺	0,9	0,0001	0,09	99,99	<0,005	1,8	3,0	
	9,0	0,0079	0,90	99,91	<0,005	13,50	2,3	
Tb ³⁺	0,9	0,0001	0,09	99,99	<0,005	1,6	2,7	
	9,0	0,0002	0,89	99,998	<0,005	13,75	2,3	
Er ³⁺	0,9	0,0002	0,09	99,99	<0,005	1,6	2,7	
	9,0	0,0053	0,91	99,99	<0,005	13,0	2,2	

В результате обработки экспериментальных данных установлено, что для аморфного гидросиликата кальция (образец №1) при сорбции ионов Pr³⁺, Eu³⁺, Tb³⁺ или Er³⁺ из растворов с концентрацией 0,9...9,0 ммоль/л (табл. 9) и Eu³⁺ во всём исследуемом диапазоне концентраций (табл. 8), количество вещества эквивалента катионов кальция $\{v[(1/z^*)Ca^{2+}]\}$, появившихся в растворе, выше количества вещества эквивалента катионов РЗЭ $\{v[(1/z^*)Eu^{3+}]\}$, извлечённых из раствора примерно в 2,2...3,5 раза. Причём, чем ниже исходная концентрация ионов РЗЭ, тем выше превышение (табл. 9). Поэтому повышенное содержание катионов кальция в равновесном растворе только обменной адсорбцией на аморфном гидросиликате кальция объяснить нельзя. В исходных растворах солей довольно кислая среда, поэтому катионы кальция могут появляться в растворе за счёт взаимодействия сорбента с ионами водорода. В случае извлечения катионов Eu³⁺ ксонотлитом (образец №3), прошедшим автоклавную обработку, количество вещества эквивалента катионов кальция $\{v[(1/z^*)Ca^{2+}]\}$, появившихся в растворе, выше количества вещества эквивалента катионов РЗЭ $\{v[(1/z^*)Eu^{3+}]\}$, извлечённых из раствора примерно в 1,2...1,5 раза во всём диапазоне исследованных концентраций.

Для ксонотлита (образец №2) при сорбции ионов Eu^{3+} из растворов с концентрацией 3,3...90,0 ммоль/л количество эквивалентов катионов Eu^{3+} , удалённых из раствора, становится больше количества вещества эквивалентов катионов кальция, появившихся в растворе, примерно в 1,2 раза. Вероятно, термическая обработка при температуре 500 °С, способствует повышению устойчивости силикатно-кальциевого сорбента к выщелачиванию.

Количественные исследования концентрации ионов Ca^{2+} в растворах после сорбции катионов Eu^{3+} из растворов с исходной концентрацией 9,0 ммоль/л на всех трёх видах силикатных сорбентов в зависимости от рН исходного раствора (рис. 43), показали, что для ксонотлита (образец №2), прошедшего термическую обработку при температуре 500 °С, изменение рН в меньшей степени влияет на коэффициент межфазного распределения катионов Eu^{3+} (K_d , мл/г) и на изменение концентрации катионов Ca^{2+} в растворах после сорбции (рис. 43, 44).

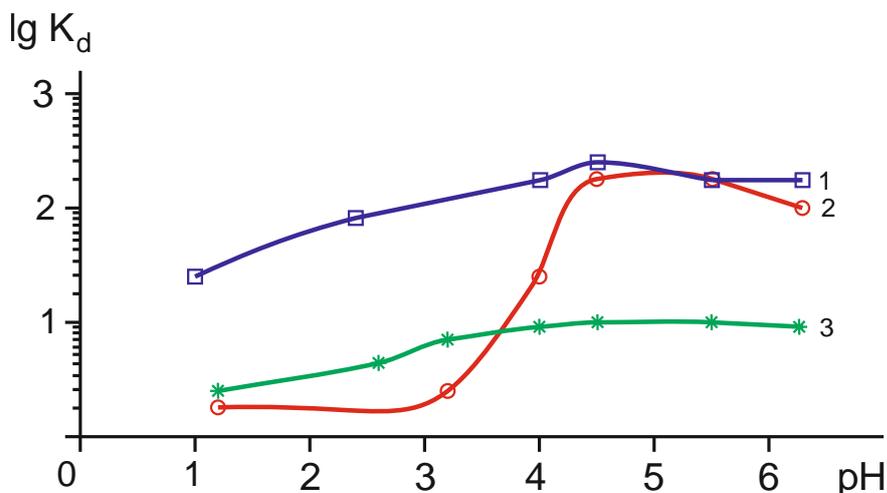


Рис. 43. Зависимость коэффициентов распределения катионов Eu^{3+} от величины рН водного раствора при сорбции на силикатно-кальциевых сорбентах:

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

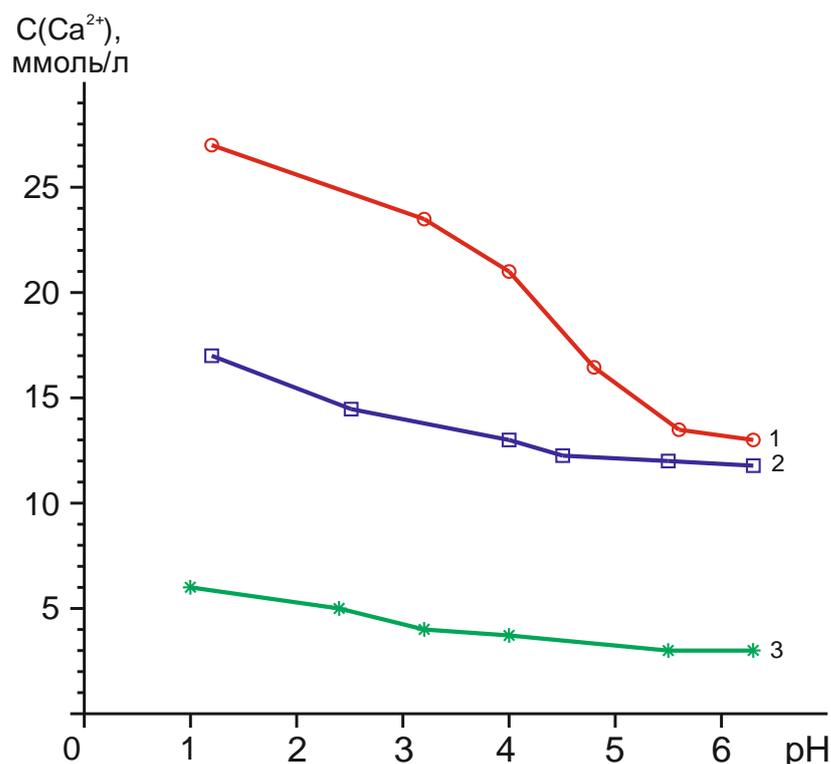


Рис. 44. Зависимость концентрации ионов Ca^{2+} в растворах после сорбции на силикатно-кальциевых сорбентах от величины $\text{pH}_{\text{равн}}$:

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

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.

По результатам проведённых исследований можно сделать вывод, что 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 рассматривать эти материалы как

перспективный класс высокоэффективных сорбентов по отношению к трёхзарядным ионам лантаноидов и использовать их в качестве универсальной основы для получения функциональных порошковых композиционных материалов, содержащих соединения РЗЭ.

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

Силикаты являются типичными характеристическими люминофорами, в которых люминесценция (поглощение и излучение энергии) связана с электронными переходами в пределах люминесцентного центра [375]. Силикатные люминофоры имеют хорошие эксплуатационные свойства (химическая, термическая и радиационная стойкость), достигаемые благодаря жёсткости кристаллической матрицы этих соединений, а также высокие светотехнические характеристики (квантовый выход до 70 %, насыщенность цвета, высокая интенсивность излучения). Активаторами в таких люминофорах являются ионы переходных и редкоземельных элементов [375-384]. Наиболее распространённым вариантом люминофоров являются керамические люминофоры, включающие в себя редкоземельные ионы в качестве центров испускания, что обусловлено их высокой эффективностью свечения [373]. Кристаллическая решётка основы, как правило, мало влияет на электронные переходы внутри центра, поэтому спектры возбуждения и люминесценции в основном определяются природой активатора. Слабое энергетическое взаимодействие между центром и основой обуславливает высокий выход люминесценции у силикатных люминофоров. Они имеют широкую запрещённую зону и поглощают в далёкой УФ-области [375]. Это даёт возможность использовать такие люминофоры как в обычных электроннолучевых приборах, так и в электроннолучевых приборах с высокой токовой нагрузкой, а также в приборах средне- и низковольтового диапазона [375-382, 385, 386].

Одним из перспективных классов кристаллофосфоров являются люминесцентные материалы на основе силикатов щёлочноземельных металлов [379-380, 387-398]. Как показывают исследования [386], для средневольтовых приборов нового поколения типа FED (field-emission displays) данные материалы обладают более высокими эксплуатационными параметрами по сравнению с другими классами неорганических люминофоров.

Как известно, помимо природы, вида и условий возбуждения свойства кристаллофосфоров (спектр и энергетический выход свечения, длительность после-свечения) существенно зависят от технологии их получения. Промышленный способ производства люминофоров заключается в твёрдофазном спекании компонентов шихты, состоящей из основного вещества и активирующих добавок, при температурах 900...1200 °С [375, 399, 400]. Для улучшения процесса кристаллизации в шихту иногда добавляют плавни (KCl, LiF, CaCl₂ и др.). В процессе прокаливания происходит частичное замещение ионов основного вещества ионами активирующих примесей. Для этой же цели применяют ионную имплантацию, электролитическую активацию, лазерное распыление с последующим обжигом и др. методы, позволяющие получать кристаллофосфоры при значительно более низких температурах. В ряде случаев синтез осуществляют в атмосфере инертных газов [373]. Для формирования центров свечения заданной структуры и получения требующихся для практики свойств свечения в кристаллофосфоры часто вводят помимо активатора соактиваторы и сенсбилизаторы [375, 383, 385, 390, 391, 395, 398, 402]. Однако модифицирование традиционного способа не позволяет значительно улучшать качество этих материалов [385, 387]. Более высокая температура и более длительное время нагрева обычно не только способствуют повышению интенсивности фотолюминесценции, но и приводят к нежелательному увеличению размера частиц люминофора [373].

Развитие электронной техники выдвигает новые требования к люминесцентным материалам, в том числе, наблюдается тенденция к повышению дисперсности порошкообразных люминофоров до субмикронных размеров

[373, 389, 390]. Однако при уменьшении размера частиц люминофорного материала эффективность люминесценции существенно снижается [373]. Нанолюминофоры имеют большую площадь поверхности с большим количеством дефектов в сравнении с обычными люминофорами с диаметром частиц в несколько микрон [373]. Проблемам улучшения качества люминофоров посвящено множество работ фирм США, Японии, Кореи, Голландии, Китая и др. [373, 378-382, 387]. В современных исследованиях по синтезу неорганических люминесцентных материалов большое значение уделяется выбору прекурсора и оптимизации условий термической обработки для предотвращения агрегации [373, 391, 398]. В этом отношении перспективными по сравнению с высокотемпературными методами твёрдофазного синтеза являются так называемые методы «мягкой химии» или растворные методы: «золь-гель» [376-378, 382-385, 391, 392, 396, 398, 402] и «экстракционно-пиролитический», как наиболее универсальный для получения функциональных оксидных материалов и обеспечивающий гомогенность и заданный состав целевых продуктов [385, 316, 403-405].

В настоящей работе проведены исследования, направленные на развитие существующих научных представлений о процессах синтеза неорганических люминофоров и разработку новых методов их получения.

В качестве основы (носителя) при получении люминесцентных материалов на основе силикатов кальция были использованы наноразмерные порошки гидросиликатов кальция, синтезированные из водорастворимого сырья – силиката натрия и хлорида кальция, с применением золь-гель технологии по разработанной нами методике, представленной в главе 3.

Для получения гибридных люминесцентных материалов, импрегнированных оксидами редкоземельных элементов, был использован экстракционно-пиролитический метод, заключающийся в экстракции компонентов из водных органических растворов, смешении их в требуемом соотношении и последующем пиролизе смеси экстрактов, нанесенных на носители. Метод имеет ряд достоинств – однородность получаемых продуктов, универсальность, простоту аппа-

ратурного оформления, дешевизну используемых реагентов. Универсальность метода создает возможности использования его для получения разнообразных функциональных оксидных и сложно оксидных материалов [316, 403].

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 ходе экспериментальных исследований было установлено, что порошки синтетических гидросиликатов кальция обладают высокоразвитой активной поверхностью и высокой сорбционной способностью по отношению к катионам Eu^{3+} , Pr^{3+} , Tb^{3+} и Er^{3+} , что позволяет использовать эти материалы для получения функциональных порошковых композиционных материалов, содержащих соединения лантаноидов. Поэтому 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 значении pH водной фазы равном 7...7,5. Значение pH 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 золь-гель методом по разработанной методике, изложенной в главе 3.

Прекурсоры получали смешением порошка гидросиликата кальция с предварительно подготовленной смесью карбоксилатов лантаноидов. Полученные прекурсоры подсушивали при 60 °С в течение 4 ч и проводили обжиг в течение 2 ч на воздухе. Температура обжига варьировалась в интервале 700...1050 °С.

- **С применением сорбционного метода**

Для получения прекурсора проводили сорбцию ионов лантаноидов (III) из 0,01 М нитратных растворов при соотношении твёрдой и жидкой фаз 1 к 10 с применением наноразмерного порошка гидросиликата кальция, полученного из хлорида кальция и силиката натрия по разработанной нами методике. Растворы, содержащие ионы двух и более редкоземельных металлов готовили смешением в определённом объёмном отношении исходных растворов, затем приливали его к навеске гидросиликата кальция и интенсивно перемешивали с помощью магнитной мешалки типа ММ-2А при комнатной температуре в течение 30 мин. Далее полученные суспензии центрифугировали, осадки промывали дистиллированной водой и повторно центрифугировали. Полученные прекурсоры подсушивали при 60 °С в течение 4 ч и проводили обжиг в течение 2 ч на воздухе. Температура обжига варьировалась в интервале 700...1050 °С.

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 анализ химического, фазового составов, морфологических особенностей и люминесцентных свойств образцов, полученных экстракционно-пиролитическим методом и с использованием сорбционных процессов. Термическую обработку прекурсоров проводили в идентичных условиях.

На рис. 45 и 46 показано РЭМ-изображение композиционных люминофоров состава $\text{CaSiO}_3:\text{Eu}_2\text{O}_3$, Tb_2O_3 и $\text{CaSiO}_3:\text{Pr}_2\text{O}_3$, Tb_2O_3 , полученных с применением экстракционно-пиролитического метода при температуре прокаливания 1050 °С.

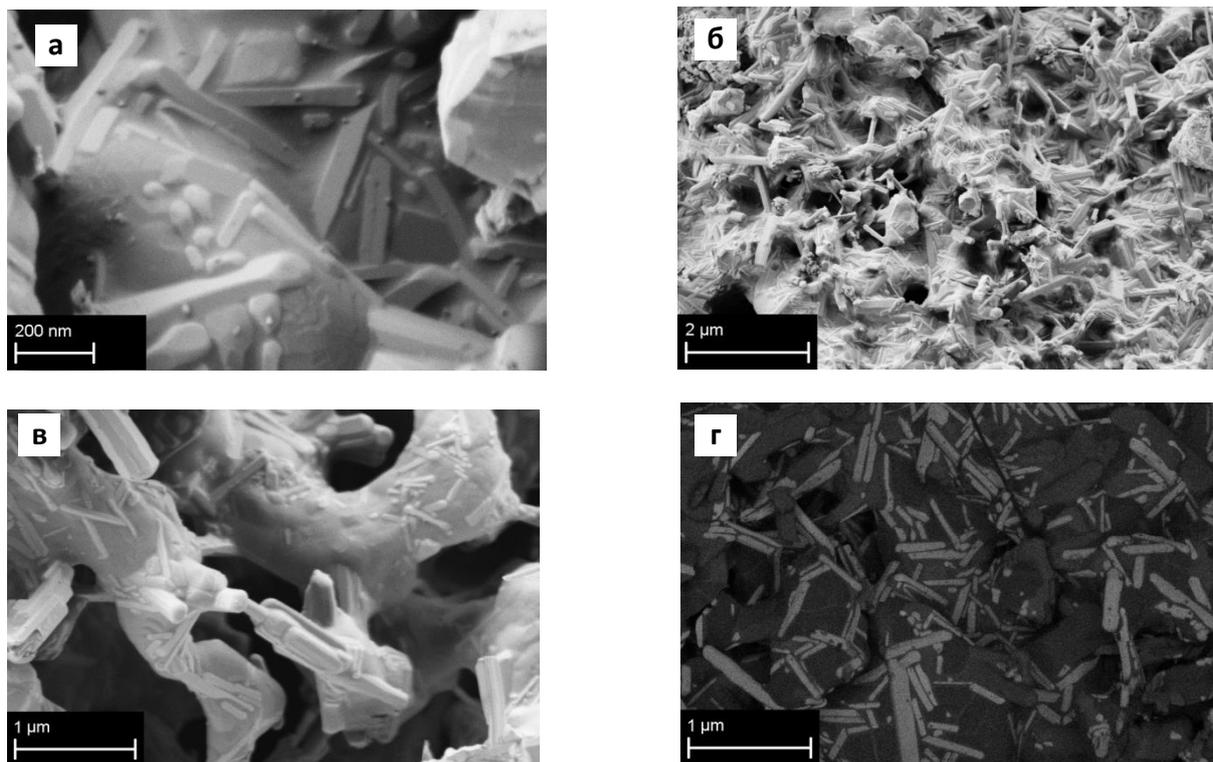


Рис. 45. РЭМ-изображение поверхности частиц композиционного материала на основе CaSiO_3 с нанесёнными наночастицами Eu_2O_3 и Tb_2O_3 (экстракционно-пиролитический метод получения) в режиме композиционного контраста (а, б, в) и в режиме топографического контраста (г)

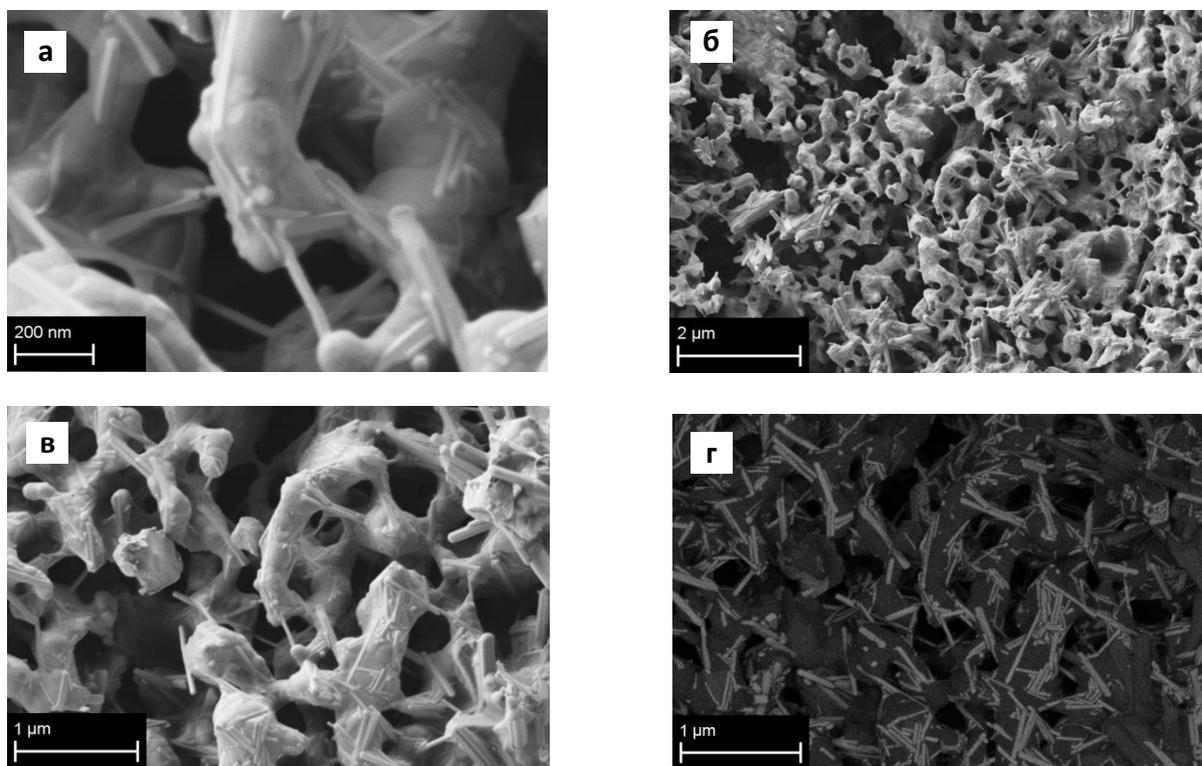


Рис. 46. РЭМ-изображение поверхности частиц композиционного материала на основе CaSiO_3 с нанесёнными наночастицами Pr_2O_3 и Tb_2O_3 (экстракционно-пиролитический метод получения) в режиме композиционного контраста (а, б, в) и в режиме топографического контраста (г)

РЭМ-изображения образцов, полученных в результате сорбции ионов лантаноидов (III) на наноразмерных порошках гидросиликатов кальция, синтезированных из хлорида кальция и силиката натрия, представлены на рис. 47 и 48.

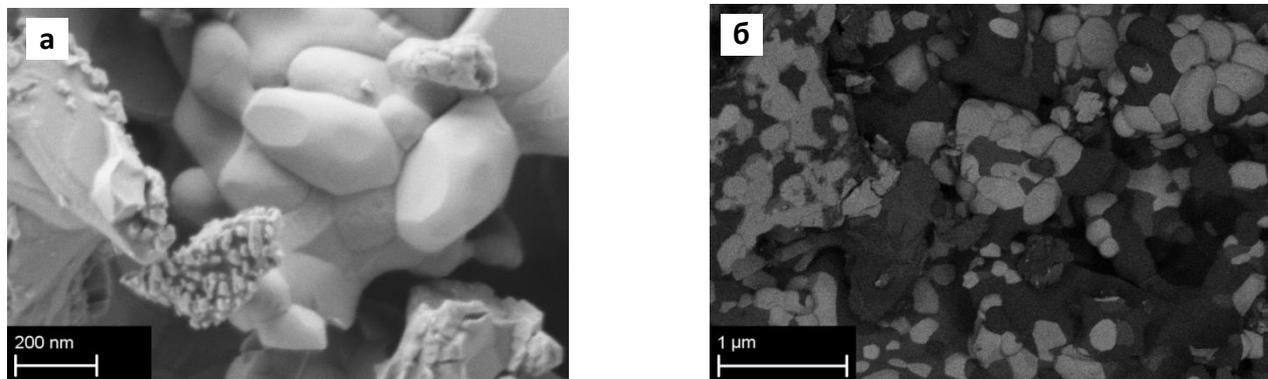


Рис. 47. РЭМ-изображение поверхности частиц композиционного материала $\text{CaSiO}_3: \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ (сорбционный метод получения) в режиме композиционного контраста (а) и в режиме топографического контраста (б)

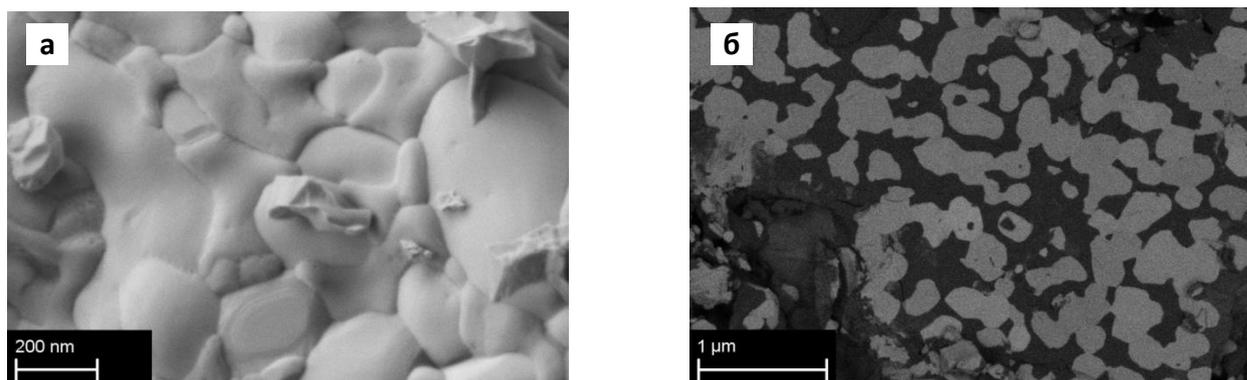


Рис. 48. РЭМ-изображение поверхности частиц композиционного материала $\text{CaSiO}_3: \text{Pr}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ (сорбционный метод получения) в режиме композиционного контраста (а) и в режиме топографического контраста (б)

Из рис. 45-48 видно, что все исследованные образцы характеризуются гетерофазным составом. Высокотемпературная обработка прекурсоров, содержащих наноразмерные порошки гидросиликатов кальция приводит к спеканию – границы между зёрнами соответствуют зоне «связывания» между ними. Это благоприятно отражается на люминесцентных свойствах композитов [373].

Установлено, что в случае сходства элементного состава синтезированных композиционных материалов на морфологические особенности поверхности частиц и на фазовый состав образцов существенное влияние оказывает способ по-

лучения. Например, в случае использования экстракционно-пиролитического метода на поверхности силикатно-кальциевой основы кристаллизуются игольчатые кристаллы оксидной фазы, содержащей ионы лантанидов (III) (рис. 45, 46), а в случае применения сорбции (рис. 47, 48) микроструктура композита характеризуется округлой формой зёрен как материала основы, так и фаз, содержащих ионы редкоземельных элементов.

Результаты исследования элементного состава образцов, проведённого с помощью энергодисперсионной приставки для микроанализа на растровом электронном микроскопе «NVision 40» фирмы «Carl Zeiss», приведены в табл. 10.

Таблица 10. Результаты химического анализа композиционных материалов на основе силикатов кальция, активированных ионами редкоземельных элементов (все результаты в атомных %)

Наименование химического элемента	Экстракционно-пиролитический метод получения композита		Сорбционный метод получения композита с последующим обжигом	
	CaSiO ₃ : Eu ₂ O ₃ , Tb ₂ O ₃ (образец № 1)	CaSiO ₃ : Pr ₂ O ₃ , Tb ₂ O ₃ (образец № 2)	CaSiO ₃ : Eu ³⁺ , Tb ³⁺ (образец № 3)	CaSiO ₃ : Pr ³⁺ , Tb ³⁺ (образец № 4)
Кислород	56,7...68,3	60,7...70,4	60,5...69,2	70,8...72,8
Кремний	19,7...28,6	18,5...35,5	25,3...35,5	21,0...29,4
Кальций	19,5...22,3	16,3...25,7	7,2...13,0	6,9...16,3
Европий	1,3...2,3	–	3,9...8,4	–
Тербий	0,5...0,9	0,2...1,1	2,0...4,1	2,4...5,4
Празеодим	–	0,7...2,7	–	4,8...10,3
Σ РЗЭ	1,7...3,2	0,9...3,7	5,9...12,5	7,2...15,7

Суммарное содержание лантанидов (ΣРЗЭ) в образцах, полученных с применением экстракционно-пиролитического метода, составило в CaSiO₃: Eu₂O₃, Tb₂O₃ – 1,7...3,2 ат. %; в CaSiO₃: Pr₂O₃, Tb₂O₃ – 0,9...3,7 ат. %. В композитах, полученных в результате сорбции, содержание редкоземельных элементов составило 5,9...15,7 ат. %.

Сделана попытка идентификации кристаллической фазы в синтезированных образцах. На рис. 49–52 представлены дифрактограммы (углы отражений 2Θ и относительная интенсивность отражений I/I_0 , %) образцов силикатов кальция, импрегнированных ионами редкоземельных элементов, которые прошли термическую обработку при 1050°C .

Фазовый состав образца № 1, полученного с применением экстракционно-пиролитического метода, характеризуется наличием фаз волластонита CaSiO_3 триклинной модификации (PDF 01-075-1396 CaSiO_3 Wollastonite-2M), силиката переменного состава, содержащего ионы лантанидов (III) (PDF 01-072-2070 $\text{La}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$), а также примесной фазы кристобалита (PDF 00-039-1425 SiO_2 , syn) (рис. 49).

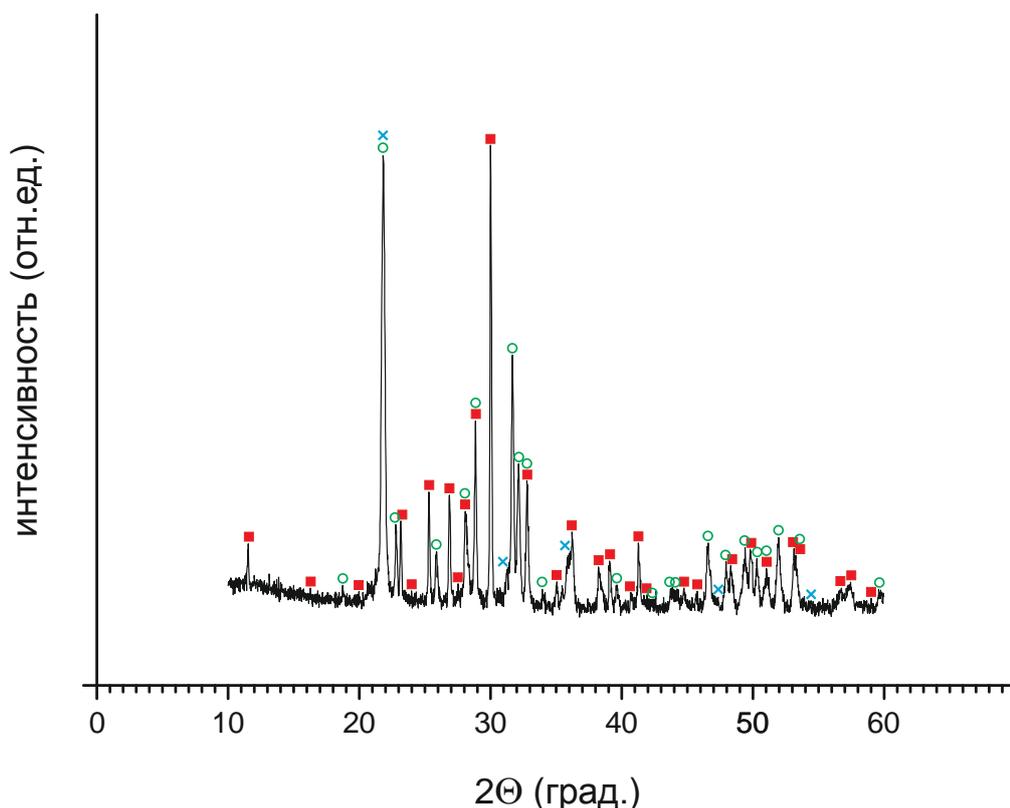


Рис. 49. Дифрактограмма рассеяния образца $\text{CaSiO}_3: \text{Eu}_2\text{O}_3, \text{Tb}_2\text{O}_3$, полученного с применением экстракционно-пиролитического метода (образец № 1):
 ■ – волластонит; ○ – $\text{La}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$, где Ln – Eu, Tb; × – кристобалит

Образец № 2, также полученный с применением экстракционно-пиролитического метода, содержит в кристаллическом состоянии волластонит CaSiO_3 триклинной модификации (PDF 01-075-1396 CaSiO_3 Wollastonite-2M).

Кроме того, в образце № 2 присутствует 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. 50).

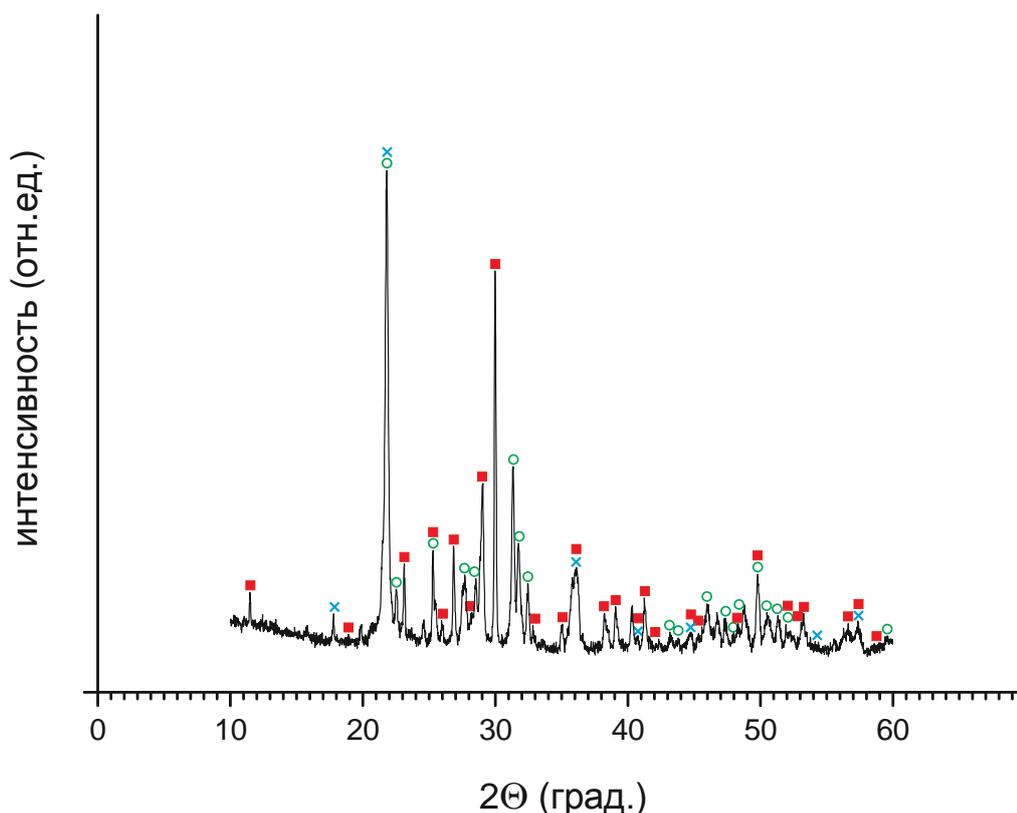


Рис. 50. Дифрактограмма рассеяния образца $\text{CaSiO}_3: \text{Pr}_2\text{O}_3, \text{Tb}_2\text{O}_3$, полученного с применением экстракционно-пиролитического метода (образец № 2)
 ■ – волластонит; ○ – $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, где Ln – Pr, Tb; × – кристобалит

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. 51 и 52).

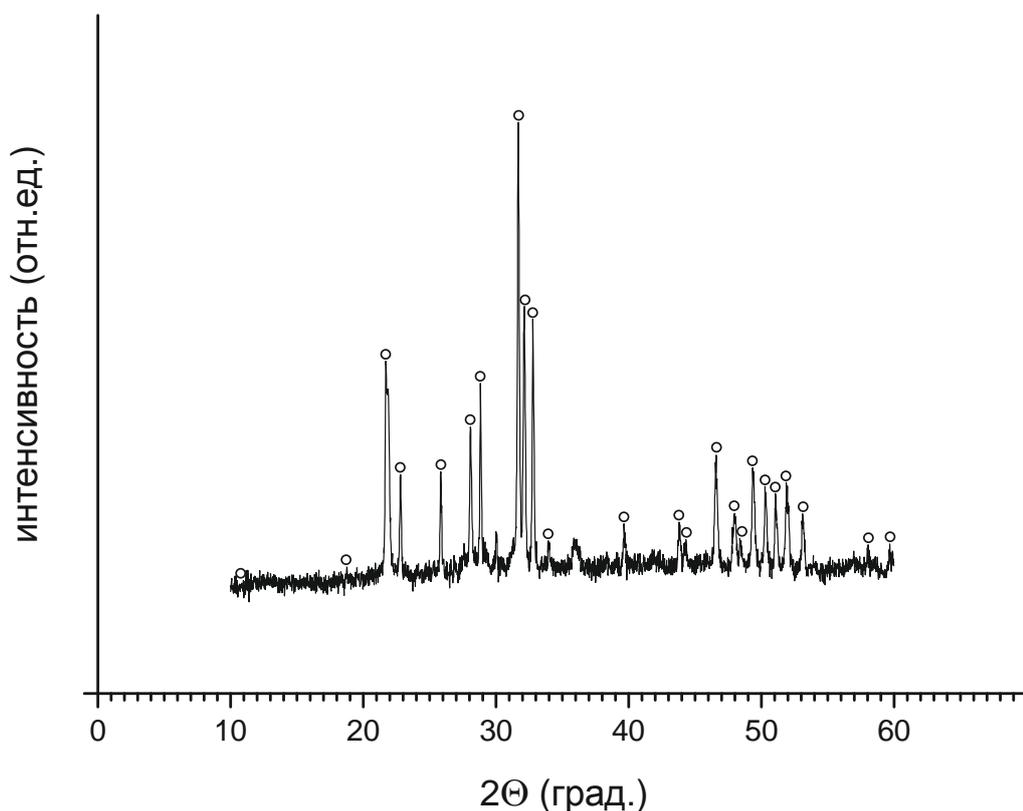


Рис. 51. Дифрактограмма рассеяния образца $\text{CaSiO}_3: \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$, полученного с применением сорбции (образец №3): \circ – $\text{Ln}_{4,7}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$, где Ln – Eu, Tb

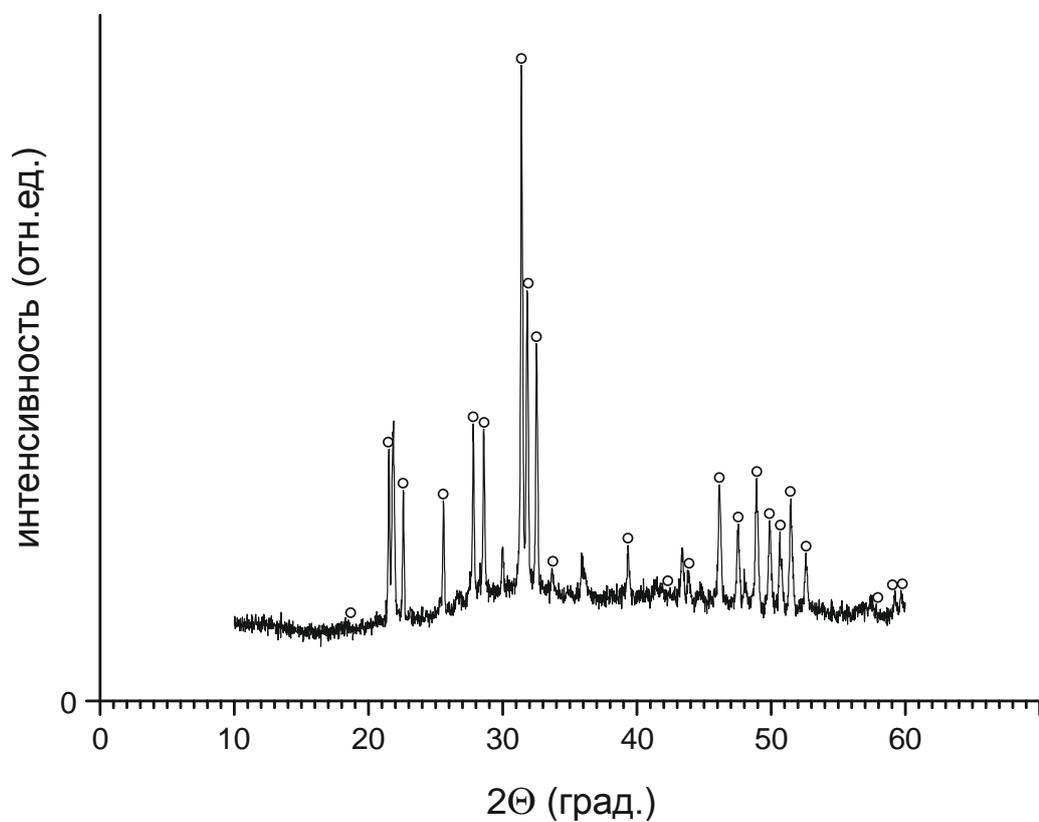


Рис. 52. Дифрактограмма рассеяния образца $\text{CaSiO}_3: \text{Pr}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$, полученного с применением сорбции (образец № 4): \circ – $\text{Ln}_{4,7}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$, где Ln – Pr, Tb

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. 53) наблюдается интенсивная довольно 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+} .

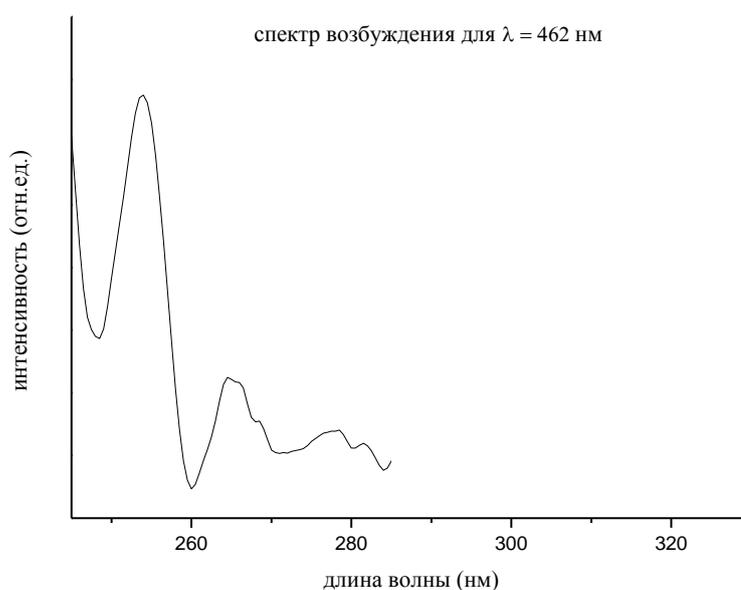


Рис. 53. Спектр возбуждения люминесценции образца № 1 – композиционного материала $\text{CaSiO}_3:\text{Eu}_2\text{O}_3,\text{Tb}_2\text{O}_3$, полученного экстракционно-пиролитическим методом (возбуждение на длине волны 462 нм)

В спектрах люминесценции композита $\text{CaSiO}_3:\text{Eu}_2\text{O}_3,\text{Tb}_2\text{O}_3$ (рис. 54.1, 54.2, 54.3) 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). Таким образом, в интервале 455...655 нм наблюдается интенсивная фотолюминесценция указанного гибридного люминофора, обязанная присутствию в составе люминофора как ионов Eu^{3+} , так и ионов Tb^{3+} . В целом спектры люминесценции образца № 1 при возбуждении на длинах волн 254, 265 и 318 нм имеют схожий вид (рис. 54.3).

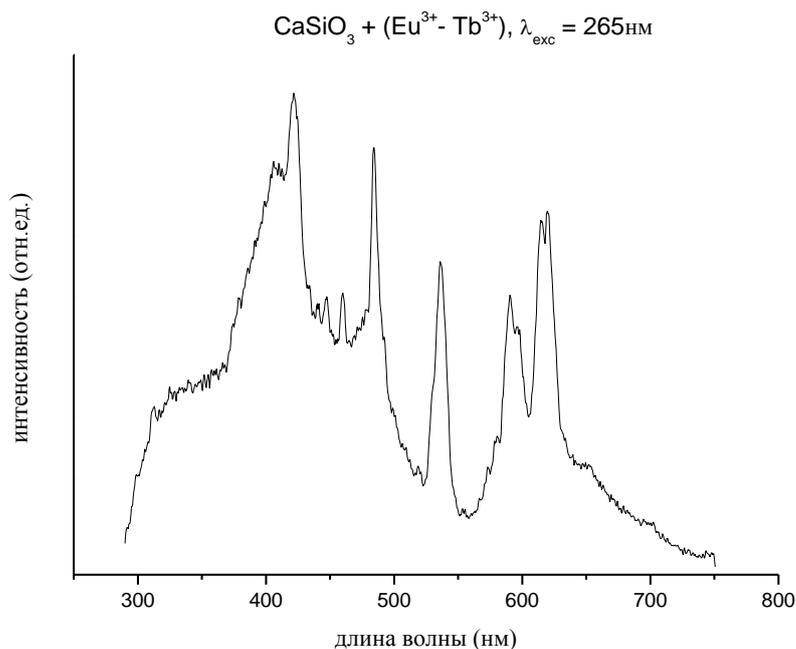


Рис. 54.1. Спектр фотолуминесценции образца № 1 – композиционного материала $\text{CaSiO}_3: \text{Eu}_2\text{O}_3, \text{Tb}_2\text{O}_3$, полученного экстракционно-пиролитическим методом (возбуждение на длине волны 265 нм)

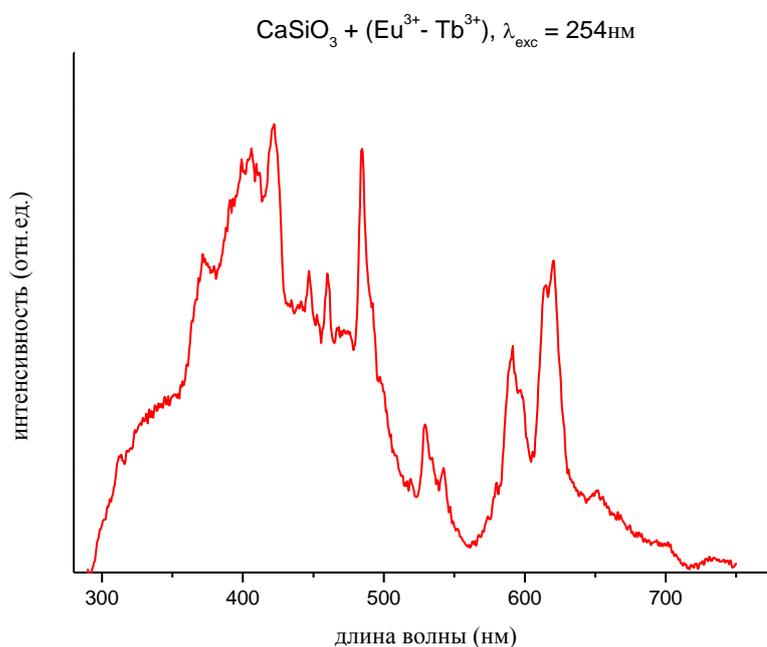


Рис. 54.2. Спектр фотолуминесценции образца № 1 – композиционного материала $\text{CaSiO}_3: \text{Eu}_2\text{O}_3, \text{Tb}_2\text{O}_3$, полученного экстракционно-пиролитическим методом (возбуждение на длине волны 254 нм)

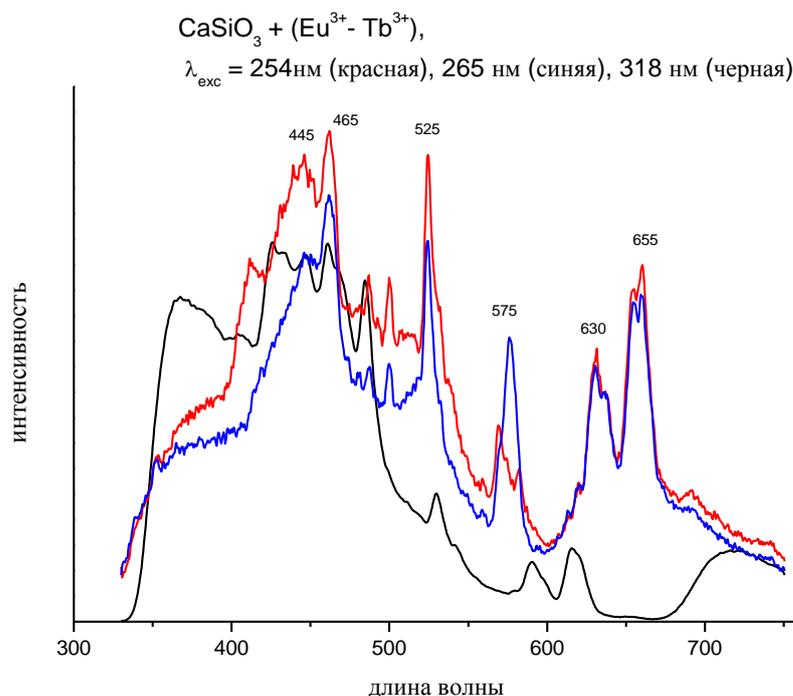


Рис. 54.3. Спектры фотолюминесценции образца № 1 – композиционного материала $\text{CaSiO}_3: \text{Eu}_2\text{O}_3, \text{Tb}_2\text{O}_3$, полученного экстракционно-пиролитическим методом (возбуждение на длине волны 254 нм – красная линия; 265 нм – синяя линия; 318 нм – чёрная линия)

На рис. 55 и 56 представлены спектры возбуждения люминесценции и фотолюминесценции композиционного материала $\text{CaSiO}_3: \text{Pr}_2\text{O}_3, \text{Tb}_2\text{O}_3$, полученного экстракционно-пиролитическим методом. Спектр возбуждения люминесценции (рис. 55) на длине волны эмиссии 462 нм соответствует ожидаемому для трёхвалентного празеодима ($\lambda_{\text{max}}=255 \text{ нм}$), а интенсивная полоса с $\lambda_{\text{max}}=265 \text{ нм}$ соответствует каналу передачи энергии возбуждения на ион Tb^{3+} .

В спектре люминесценции композита $\text{CaSiO}_3: \text{Pr}_2\text{O}_3, \text{Tb}_2\text{O}_3$ (рис. 56) в интервале 400...650 нм наблюдается интенсивная фотолюминесценция, обязанная присутствию в составе люминофора как ионов Pr^{3+} , так и ионов Tb^{3+} .

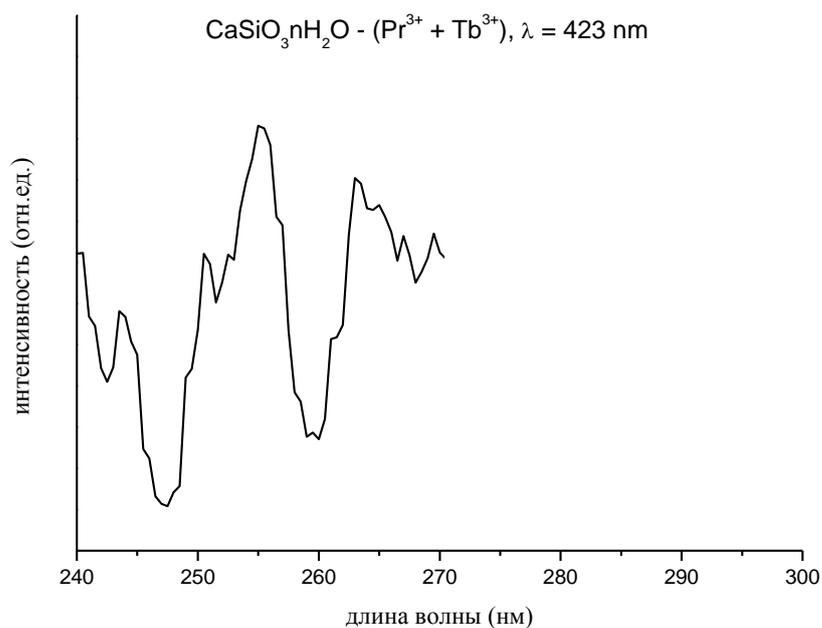


Рис. 55. Спектр возбуждения люминесценции образца № 2 – композиционного материала $\text{CaSiO}_3:\text{Pr}_2\text{O}_3, \text{Tb}_2\text{O}_3$, полученного экстракционно-пиролитическим методом (возбуждение на длине волны 423 нм)

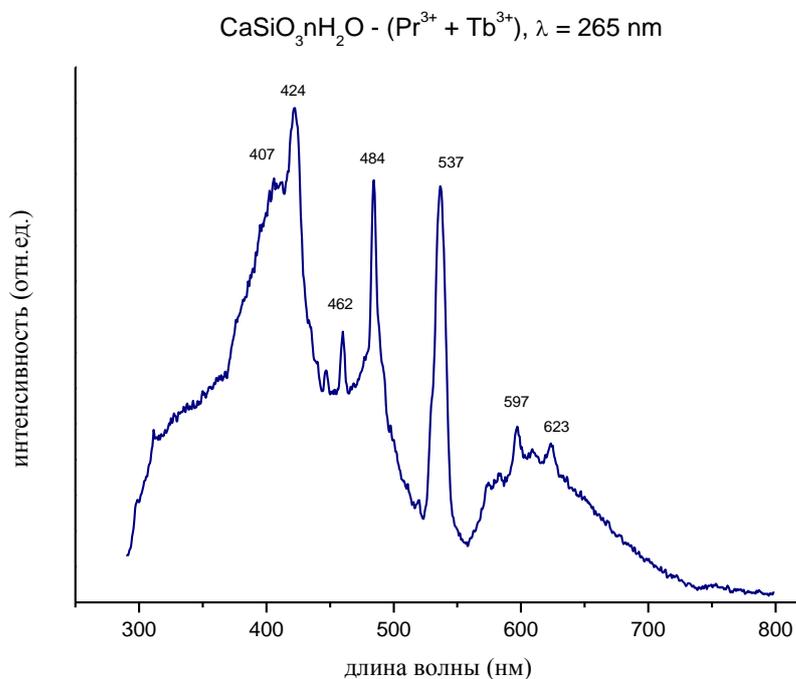


Рис. 56. Спектр фотолюминесценции образца № 2 – композиционного материала $\text{CaSiO}_3:\text{Pr}_2\text{O}_3, \text{Tb}_2\text{O}_3$, полученного экстракционно-пиролитическим методом (возбуждение на длине волны 265 нм)

Как видно из спектров возбуждения люминесценции (рис. 57, 59) и спектров фотолюминесценции (рис. 58.1, 58.2, 58.3, 60) образцов № 3 и № 4, полученных с применением сорбционного метода, наблюдается фотолюминесценция, обязанная присутствию в составе люминофоров ионов Eu^{3+} и Tb^{3+} (образец № 3), ионов Pr^{3+} и Tb^{3+} (образец № 4).

Таким образом, 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 № 1 и № 2, полученные с применением экстракционно-пиролитического метода (рис. 54.1, 56), а также образцов № 3 и № 4, полученные с применением сорбции (рис. 58.2, 60), при идентичных условиях измерения показывают определённое сходство по положению полос переходов.

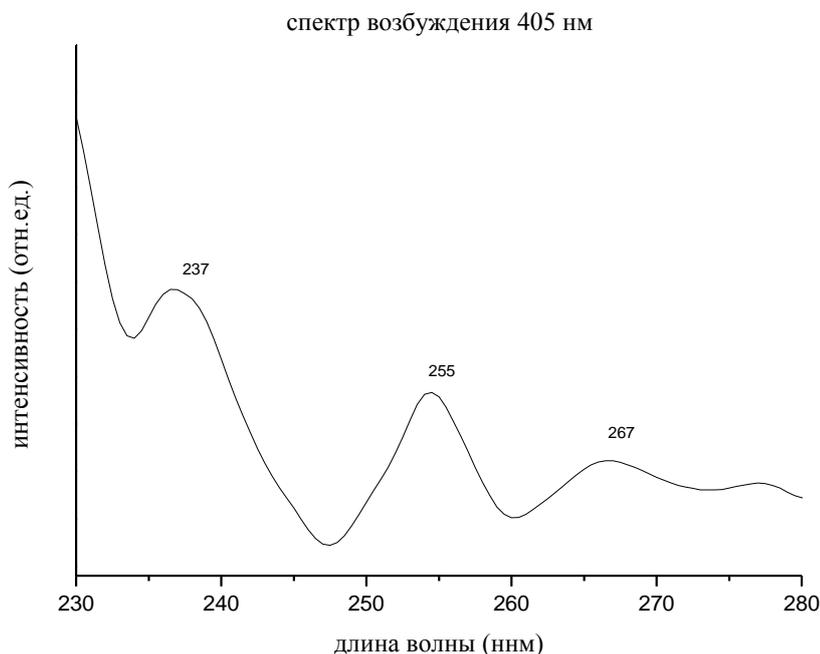


Рис. 57. Спектр возбуждения люминесценции образца № 3 – композиционного материала $\text{CaSiO}_3:\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$, полученного сорбционным методом с последующим обжигом (возбуждение на длине волны 405 нм)

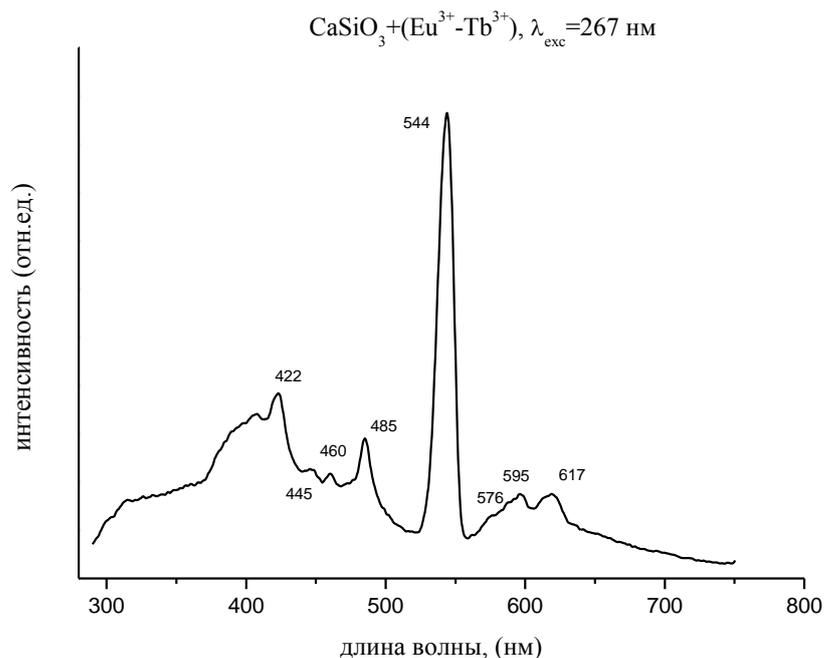


Рис. 58.1. Спектр фотолюминесценции образца № 3 – композиционного материала $\text{CaSiO}_3:\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$, полученного сорбционным методом с последующим обжигом (возбуждение на длине волны 267 нм)

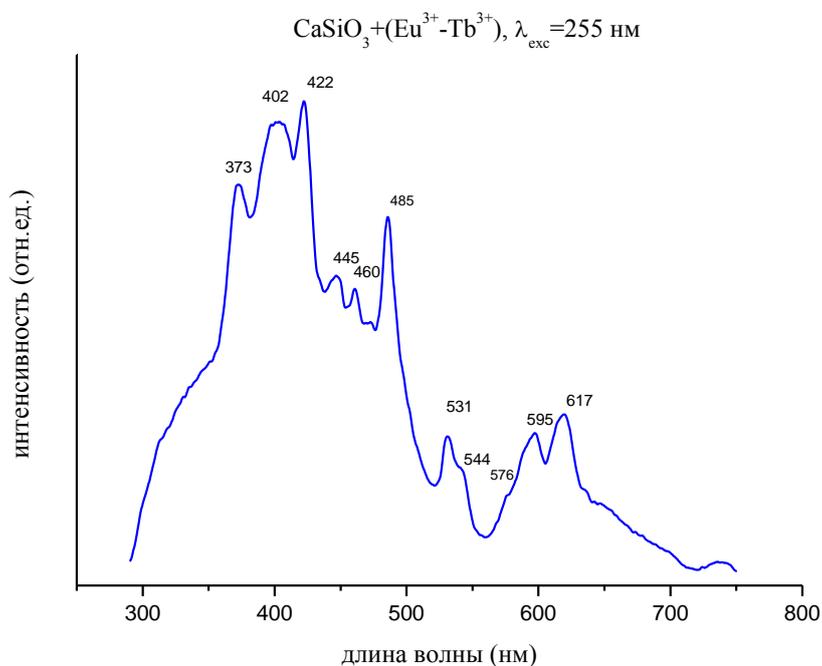


Рис. 58.2. Спектр фотолюминесценции образца № 3 – композиционного материала $\text{CaSiO}_3:\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$, полученного сорбционным методом с последующим обжигом (возбуждение на длине волны 255 нм)

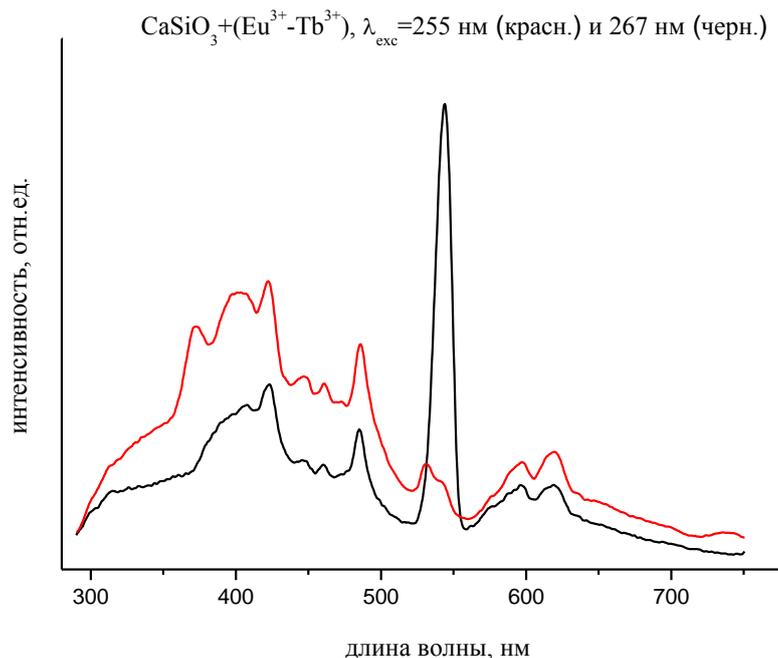


Рис. 58.3. Спектр фотолюминесценции образца № 3 – композиционного материала $\text{CaSiO}_3:\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$, полученного сорбционным методом с последующим обжигом (возбуждение на длине волны: 255 нм – красная линия; 267 нм – чёрная линия)

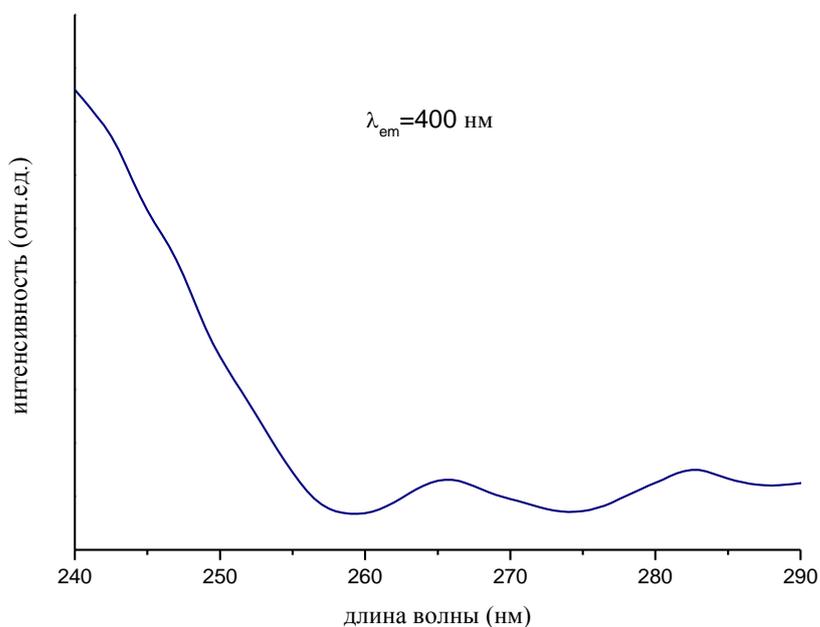


Рис. 59. Спектр возбуждения люминесценции образца № 4 – композиционного материала $\text{CaSiO}_3:\text{Pr}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$, полученного сорбционным методом с последующим обжигом (возбуждение на длине волны 400 нм)

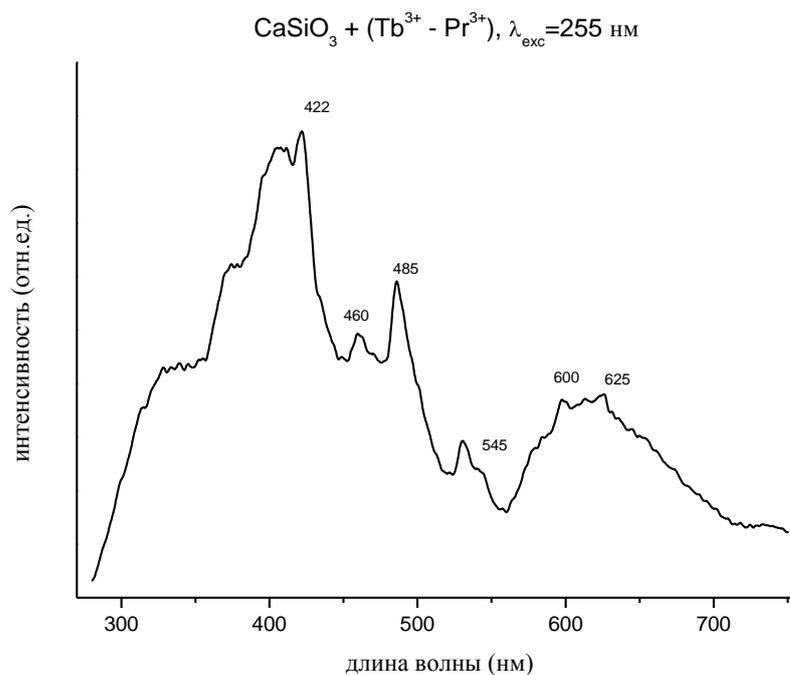


Рис. 60. Спектр фотолюминесценции образца № 4 – композиционного материала $\text{CaSiO}_3:\text{Pr}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$, полученного сорбционным методом с последующим обжигом (возбуждение на длине волны 255 нм)

Таким образом, разработаны 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 люминесцентные 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, 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. Показана перспективность применения экстракционно-пиролитического метода, обеспечивающего гомогенность и заданный состав целевых продуктов, для получения гибридных люминесцентных материалов на основе силикатов кальция. Полученные образцы люминофоров 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

Керамические пигменты характеризуются стойкостью не только к световым, атмосферным и химическим воздействиям, но и к высоким температурам (1000 °С и выше). Они находят широкое применение в производстве термостойких красок и эмалей, красок для отделки фарфора, фаянса, керамических изделий, для крашения в массе синтетических волокон, резины и пластмасс, работающих при высокой температуре [187-191, 212, 406-409].

Керамические пигменты могут быть получены как с использованием природных минералов (диопсида $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, анортита $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, волластонита CaSiO_3) [187-191, 212, 406], так и на основе синтезированных кристаллических структур [162, 199, 407-416].

Широко проводятся исследования в области синтеза и разработки технологии получения пигментов, являющихся смешанными оксидами металлов, алюминатов и силикатов со структурой шпинели, гранатов, твёрдых растворов типа корундов и др. [162, 407, 416, 417]. Трёхвалентным металлом в составе шпинелей, обладающим пигментными свойствами, чаще всего является железо, а двухвалентными – кобальт, медь, кадмий, марганец, цинк, магний, кальций, барий, стронций, олово. Варьирование состава шпинели даёт возможность получать пигменты широкой гаммы цветов [415, 416].

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 [162, 409, 414-417]. Они используются для окраски фарфора, фаянса, керамических изделий, при производстве термостойких красок и эмалей.

Несмотря на практическое применение синих кобальтовых пигментов, актуальными остаются проблемы снижения себестоимости и синтеза продуктов ярких насыщенных тонов.

Разработан процесс получения керамических оболочковых пигментов [162] с применением экстракционно-пиролитического метода получения функциональных оксидных материалов, 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. Проведённые ранее исследования показали возможность эффективного применения экстракционно-пиролитического метода для получения порошков, керамик, плёнок и покрытий функциональных материалов различного назначения [316, 418].

В качестве носителя кобальтсодержащих окрашенных соединений использовали волластонит, полученный из отходов производства минеральных удобрений (фосфогипса и кремнегеля).

На первой стадии процесса осуществляли экстракцию катионов кобальта 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 оса-

док высушивали при 110...140 °С и получали прекурсор с равномерно распределённым по поверхности частиц твёрдой фазы карбоксилатом кобальта (*рис. 8 приложения*). Высокотемпературный обжиг при 800...960 °С способствовал разложению экстракта с образованием однородной смеси оксидов CoO и Al₂O₃ на волластоните и получению конечного продукта синтеза (*рис. 9 приложения*). Следует отметить, что процесс пиролиза необходимо организовать таким образом, чтобы продукты термического разложения экстрактов полностью сгорали на воздухе.

В результате исследований были 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 Al₂O₃ 1:1 после термического разложения соответствующих карбоксилатов.

С целью расширения сырьевой базы в качестве носителя алюмината кобальта кроме волластонита были испытаны: каолин, обогащённый диатомит, синтетический оксид кремния. Показано, что наиболее высокие показатели по чистоте и яркости цветового оттенка имели образцы на основе синтетических волластонита и высокодисперсного оксида кремния [162, 274].

Разработана принципиальная технологическая схема получения кобальтовых пигментов на основе синтетического волластонита с применением экстракционно-пиролитического метода (*рис. 61*).

Основными стадиями технологического процесса являются:

- получение кобальтсодержащего экстракта;

- приготовление суспензии из воды, волластонита и гидроксида алюминия;
- проведение адсорбции кобальторганических соединений;
- сгущение, фильтрация, сушка осадка при температуре 110...140 °С;
- обжиг прекурсора при температуре 800...960 °С.

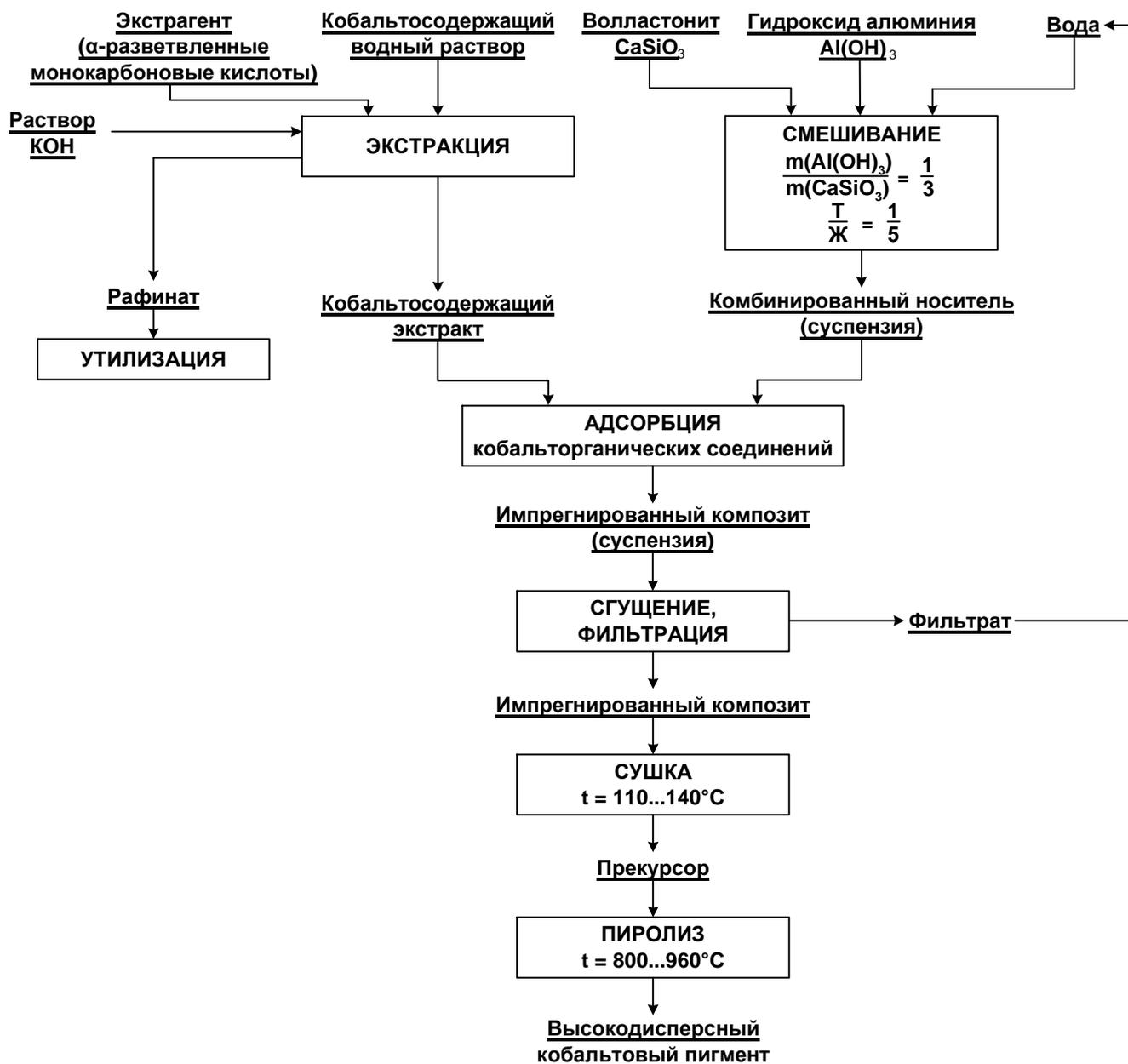


Рис. 61. Принципиальная технологическая схема получения кобальтовых керамических пигментов на основе синтетического волластонита с применением экстракционно-пиролитического метода [274]

По другому варианту применение оксалата кобальта при синтезе его оксидов позволило получить тёмно-синие оболочковые кобальтовые пигменты. Навеску щавелевой кислоты растворяли в воде и полученный раствор использовали для приготовления суспензии волластонита. Последующее добавление экстракта карбоксилата кобальта сопровождалось образованием нерастворимого соединения кобальта на волластоните, частицы которого являлись центрами кристаллизации. Далее осадок отфильтровывали, сушили и подвергали обжигу при 800 °С.

Полученные экстракционно-пиролитическим методом керамические оболочковые пигменты по своим оптико-колористическим характеристикам не уступают известным образцам, содержащим большие количества соединений кобальта [162].

Разработанный метод получения керамических кобальтовых пигментов характеризуется целым рядом достоинств, в том числе, позволяет 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.

Дальнейшие исследования были направлены на улучшение эксплуатационных характеристик пигмента: увеличение интенсивности окрашивания, повышение дисперсности, достижение однородности частиц по размеру.

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 [419]. Впервые получены наноразмерные монодисперсные гетерочастицы типа «ядро–оболочка» состава $\text{CaSiO}_3/\text{CoAl}_2\text{O}_4$.

В качестве «ядра-носителя» алюмокобальтоксидной оболочки в лабораторных исследованиях использовали ксонотлит, предварительно синтезированный из тетраэтоксисилана и ацетата кальция по разработанной золь-гель технологии (см. раздел 4.1.2). С целью предотвращения изменения формы и размера осажённых частиц при высушивании и термообработке, гидросиликат кальция после отделения жидкой фазы центрифугированием и промывки дистиллированной водой не высушивали, а непосредственно использовали для сорбции в виде геля. 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 изопрропилата 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 интенсивно перемешивали в течение 30 мин, частицы прекурсора отделяли центрифугированием, высушивали при $60\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 24 ч, и подвергали обжигу при $900\text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе в течение 2 ч.

Полученные образцы представляют собой интенсивно окрашенные синие мелкокристаллические порошки (*рис. 10 приложения*), причём 85...90 % частиц имеют размер менее 200 нм. Укрывистость порошков составляет $45\text{...}52\text{ г/м}^2$, что демонстрирует улучшенные технологические характеристики синтезированных по новой технологии пигментов в 2 раза [420]. 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). Наблюдается практически полное отсутствие ионов кобальта в технологическом растворе.

На основании полученных экспериментальных результатов была разработана принципиальная технологическая схема процесса (*рис. 62*) [421].

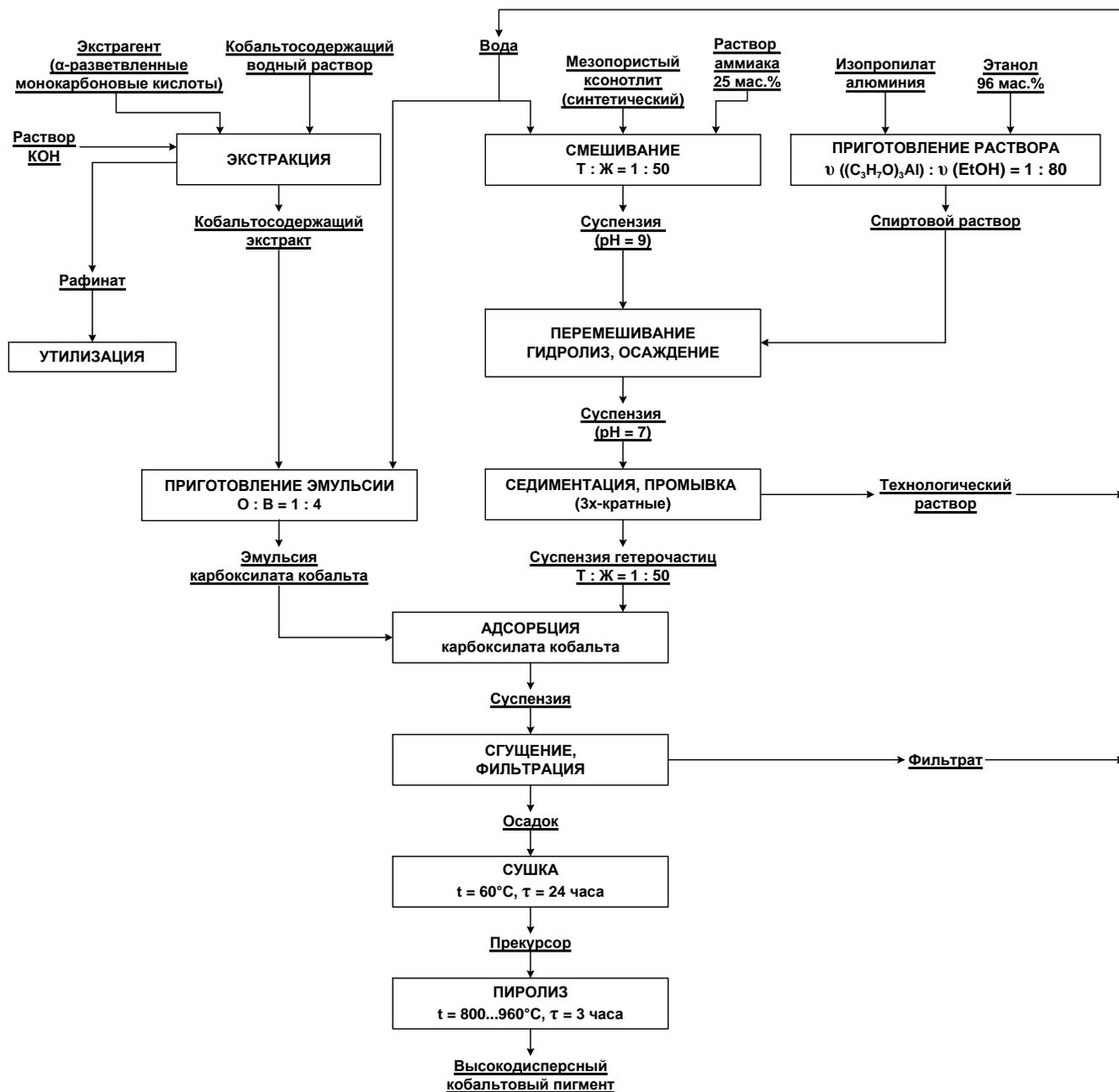


Рис. 62. Принципиальная технологическая схема процесса получения ультрадисперсного алюмокобальтоксидного пигмента на основе мезопористого ксонотлита с применением золь-гель и экстракционно-пиролитического методов [421]

Таким образом, использованный экстракционно-пиролитический метод позволил получить экологически безопасные интенсивно окрашенные термостойкие алюмокобальтоксидные пигменты, не уступающие по своим оптико-колористическим характеристикам известным образцам (содержащим в несколько раз большие количества соединений кобальта), которые обладают высокими показателями по укрупности 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 TiO_2 обусловлена комплексом его свойств: высокими белизной, дисперсностью, укрывистостью, светостойкостью, атмосферостойкостью, химической инертностью [152].

Пигментный диоксид титана широко применяют в производстве лакокрасочных и строительных материалов, бумаги, пластмасс, резины и т.д. В связи с ростом производств основных потребителей пигментов и расширением ассортимента производимых высококачественных материалов появилась необходимость в создании новых марок диоксида титана функционального назначения [422-424]. В частности, предложен [422] способ получения органотфильного диоксида титана с низким показателем насыпной массы, который может быть использован для приготовления специальных герметиков на кремнийорганической основе. Производство таких материалов относится к разряду малотоннажных, а специфические свойства гарантируют высокое качество продукции, выпускаемой с их участием [422]. В работе [425] изучен процесс синтеза оболочковых титановых пигментов, включающий приготовление прекурсора с нанесённым наноразмерным поверхностным слоем гидроксида титана и его последующую термическую обработку с целью формирования кристаллической структуры оксидной оболочки. Известно применение гликолята титана в качестве прекурсора при получении диоксида титана (анатаза, рутила) и тугоплавких фаз внедрения на его основе термолизом в воздушной среде [426].

В связи с тем, что синтетические волластонит и ксонотлит являются высококачественными заменителями традиционных белых пигментов и сырьём для получения композиционных пигментов, представляет интерес изучение процесса синтеза оболочковых титановых пигментов на их основе.

С применением экстракционно-пиролитического метода [316], 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 (рис. 63). Укрывистость достигает значения 22 г/м². Маслоёмкость исследованных образцов составила 38...45 г/100г.

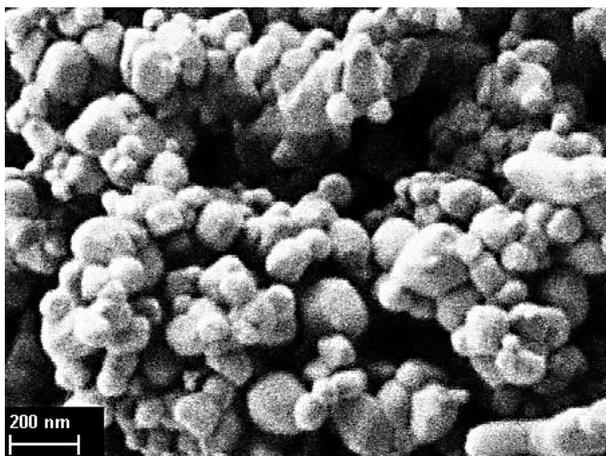


Рис. 63. РЭМ-изображение частиц оболочкового титанового пигмента на синтетическом волластоните

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 (рис. 64) [442].

Разработанный способ получения оболочковых титановых пигментов на основе мезопористых гидросиликатов кальция с применением золь-гель и экстракционно-пиролитических методов позволил получить образцы пигментов с высоким содержанием тонкодисперсных фракций в сочетании с высокой степенью белизны. Полученные значения укрывистости и маслоёмкости исследованных образцов обеспечивают высокие показатели технических свойств и позволяют рассматривать синтезированные композиционные пигменты как альтернативу диоксиду титана пигментных марок.

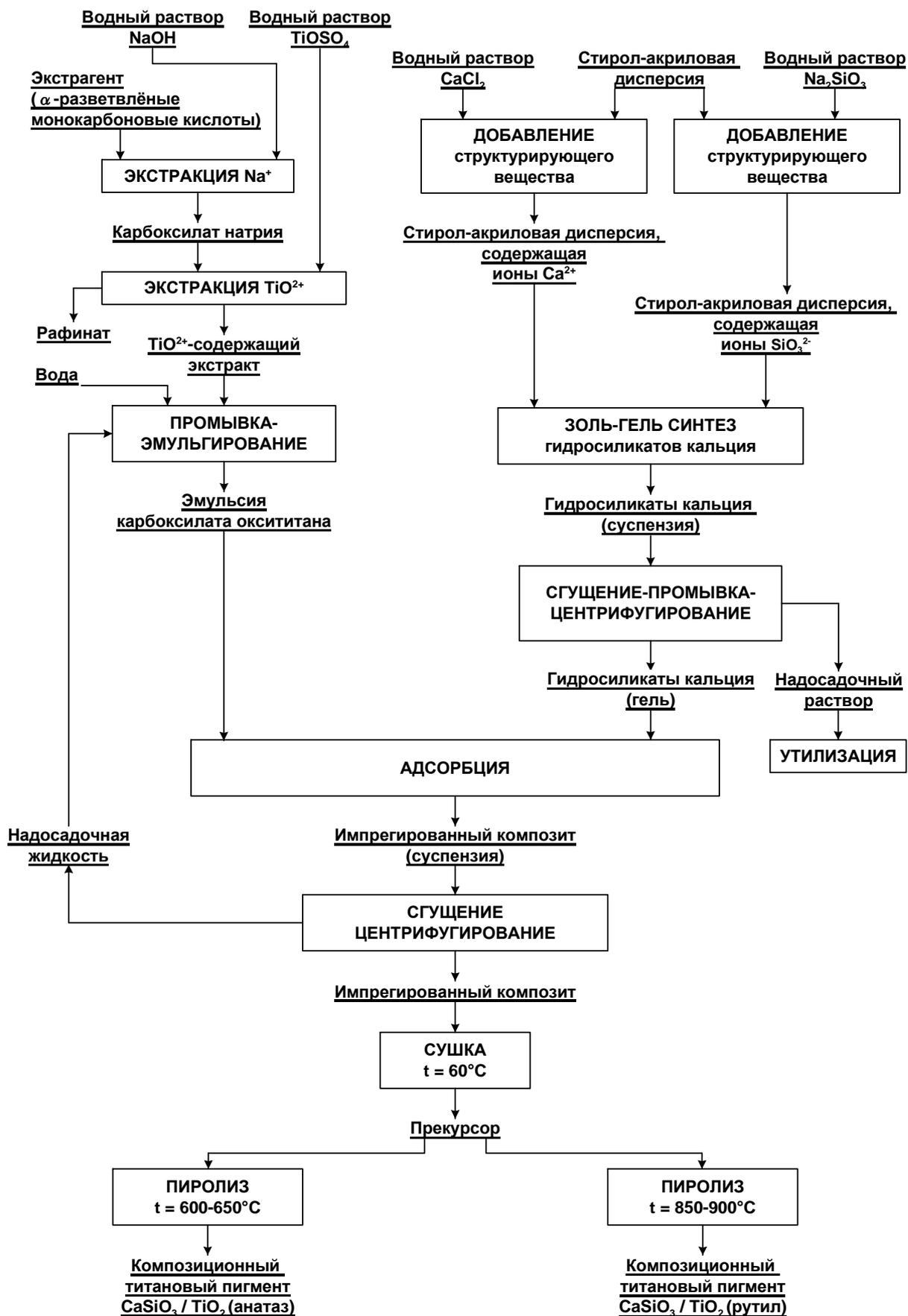


Рис. 64. Принципиальная технологическая схема получения оболочкового титанового пигмента на основе синтетического волластонита с применением экстракционно-пиролитического метода [442]

Таким образом, на примере получения композиционных керамических алюмокобальтовых и титановых пигментов показана возможность использования ультрадисперсных порошков гидросиликатов кальция, ксонотлита, волластонита как компонентов лакокрасочных материалов.

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

Водно-дисперсионные краски – аквалиты, представляют собой дисперсные системы, состоящие из водонерастворимой лакокрасочной композиции, которая с введением поверхностно-активных веществ диспергируется в виде мельчайших частиц в воде и образует с ней устойчивую суспензию. Аквалиты являются качественными красками, предназначенными для создания защитно-декоративных покрытий по металлу, бетону, древесине, древесным плитам, асбоцементу и другим пористым поверхностям. Главным достоинством водно-дисперсионных красок является отсутствие в их составе дорогих, токсичных и огнеопасных органических растворителей [427].

Среди аквалитов 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) [428-440].

В качестве наполнителей в аквалитах широко используются мел, доломит, каолин, микронизированный мрамор, аэросил, тальк, слюда, молотый песок [186]. Традиционным белым пигментом является оксид титана (IV) [422, 427, 429, 430, 432, 433, 439, 440]. При испытании лакокрасочных материалов, изготовленных с полной или частичной заменой традиционных пигментов и наполнителей на новые, особенно важно, чтобы цвет и размер частиц пигмента или наполнителя не ухудшали качество материала [186].

Синтетические силикаты кальция, также, как и природный волластонит, успешно применяются в лакокрасочном производстве и как наполнители, и как высококачественные белые пигменты [16, 186]. Высокий показатель белизны и

стабильность к воздействию различных видов облучения, в том числе к ультрафиолетовому облучению, позволяют получать качественные белые краски [16]. Белизна моносилкатов кальция [18], синтезированных из хлорида кальция и силиката натрия, определённая на основе измерения спектров отражения, составила 92...98 % в диапазоне от 190 до 900 нм. Высокая степень дисперсности обеспечивает хорошую укрывистость и непрозрачность лакокрасочных составов [16, 186]. По данным [438], если в составе водоразбавляемой акриловой краски использовать смесь пигментов и наполнителей, состоящую из трёх фракций (первая и третья фракции включают наполнители, вторая фракция включает пигменты) размеры частиц которых D_1 , D_2 , D_3 отвечают соотношениям $D_1/D_2=2,4...3,3$; $D_1/D_3=8,5...8,9$, а объёмные концентрации фракций составляют $V_1=51,0...53,0$ %; $V_2=7,0...8,0$ %; $V_3=0,8...1,2$ %, причём частицы третьей фракции имеют наноразмеры, то создаётся эффект армирующих структур и повышается износостойкость краски к абразивному изнашиванию. Такая краска рекомендована для нанесения разметки на проезжую часть автомобильных дорог и аэродромов с асфальтовым, бетонным или асфальтобетонным покрытием.

Проведена серия экспериментов по получению акриловых красок на основе гидросилкатов кальция со стехиометрическим соотношением $\text{CaO}:\text{SiO}_2=1$, осаждённых из водных растворов хлорида кальция и силиката натрия в присутствии водной стирол-акриловой дисперсии НОВОПОЛ марок 110 или 011, стабилизированной анионными и неионогенными поверхностно-активными веществами [441]. Процесс приготовления лакокрасочной композиции включал две последовательные стадии [442, 445]: 1) приготовление пигментной массы, содержащей, в частности, композиционный титановый пигмент на мезопористом ксонотлите и гидросилкат кальция; 2) приготовление краски на основе пигментной массы. Рецептура краски оптимизирована с использованием рецептур водно-дисперсионных красок на основе традиционных пигментов и наполнителей, рекомендуемых производителями стирол-акриловых дисперсий. Рецептуры исследуемых образцов водно-дисперсионных красок представлены в табл. 11.

Таблица 11. Рецептуры исследуемых водно-дисперсионных красок [442]

Компонент	Масса, г		
	Обр. 1	Обр. 2	Обр. 3
Гидросиликат кальция: паста (наполнитель)	400	350	300
Стирол-акриловая дисперсия НОВОПОЛ 110 (плёнкообразующее)	250	300	350
Оболочковый титановый пигмент	200	250	335
Диоксид титана пигментный Kronos 2300	100	50	25
Гексаметафосфат натрия (диспергатор)	5	5	5
Natrosol HR-250 (целлюлозный загуститель)	23	23	23
ХимАкрил ХР-342 (пеногаситель)	5	5	5
АНТСП-3.0 м. Б (фунгицид)	3	3	3
Parmetol A 26 (антисептик)	4	4	4
Бутилдигликоляцетат (коалесцент)	10	10	10
Итого:	1000	1000	1000

Разработанный способ предполагает использование доступного сырья, получение гидросиликатного продукта в виде пасты и не требует предварительного его высушивания перед введением в лакокрасочную композицию. В связи с тем, что основная часть сильно пылящих компонентов (пигментов и наполнителей) заменяется синтетическими гидросиликатами кальция, которые вводятся в краску в виде пасты, повышается безопасность производства. Экспериментально установлено, что полученные составы (табл. 11) по малярно-техническим характеристикам не уступают коммерчески доступным белым акриловым краскам. Акриловые краски, в состав которых входят наноразмерные порошки гидросиликатов кальция в виде паст высокой влажности и оболочковый титановый пигмент на основе синтетического волластонита, характеризуются высокой седиментационной устойчивостью, позволяют снизить расход пигментного диоксида титана и получать эластичные, безусадочные покрытия с высокими показателями по белизне, устойчивости к загрязнению, водостойкости и адгезии к окрашиваемой поверхности (табл. 12).

Таблица 12. Свойства жидкой водно-дисперсионной акриловой краски на основе оболочкового титанового пигмента и свежесаждённых гидросиликатов кальция и образующейся в результате её нанесения и высыхания лакокрасочной плёнки

Показатель	Норма ГОСТ Р 52020-2003	Фактическое значение			Метод испытания
		Обр. 1	Обр. 2	Обр. 3	
Массовая доля нелетучих веществ, %	Не менее 50	68,5	66,2	65,6	По ГОСТ 17537, разд. 1
pH	6,5 – 9,5	8,5	8,5	8,5	По п.9.4 ГОСТ 52020-2003
Время высыхания при температуре (20,0 ± 0,5) °С	Не более 1 ч	30 мин	30 мин	30 мин	По ГОСТ 19007; ИСО 1517
Условная вязкость при температуре (20,0 ± 0,5) °С по вискозиметру ВЗ-246 с диаметром сопла 4 мм, с	Не менее 14	75	61	50	По ГОСТ 8420; ИСО 2431
Степень перетира, мкм	Не более 70	Менее 1	Менее 1	Менее 1	По ГОСТ 6589
Укрывистость высушенной пленки, г/м ²	Не нормируется	78	71	66	ГОСТ 8784, разд. 1
Стойкость к статическому воздействию воды при температуре (20,0 ± 0,5) °С, ч	Не менее 12	Более 48			По ГОСТ 9.403, метод А, и п. 9.6 ГОСТ 52020-2003
Белизна, %	Не нормируется	94	91	88	По фотоблескомеру ФБ-2
Водопоглощение свободной пленки при погружении через 24 ч, %	Не нормируется	11	9	9	ИСО 2812–1
Адгезия покрытия толщиной 50 мкм, расстояние между надрезами 2 мм	Не нормируется	Площадь отслоений не превышает			ИСО 2409
		15%	5%	5%	

На основании полученных экспериментальных результатов была разработана принципиальная технологическая схема получения водно-дисперсионной акриловой краски с применением оболочкового титанового пигмента и свежесаждённых гидросиликатов кальция (рис. 65).

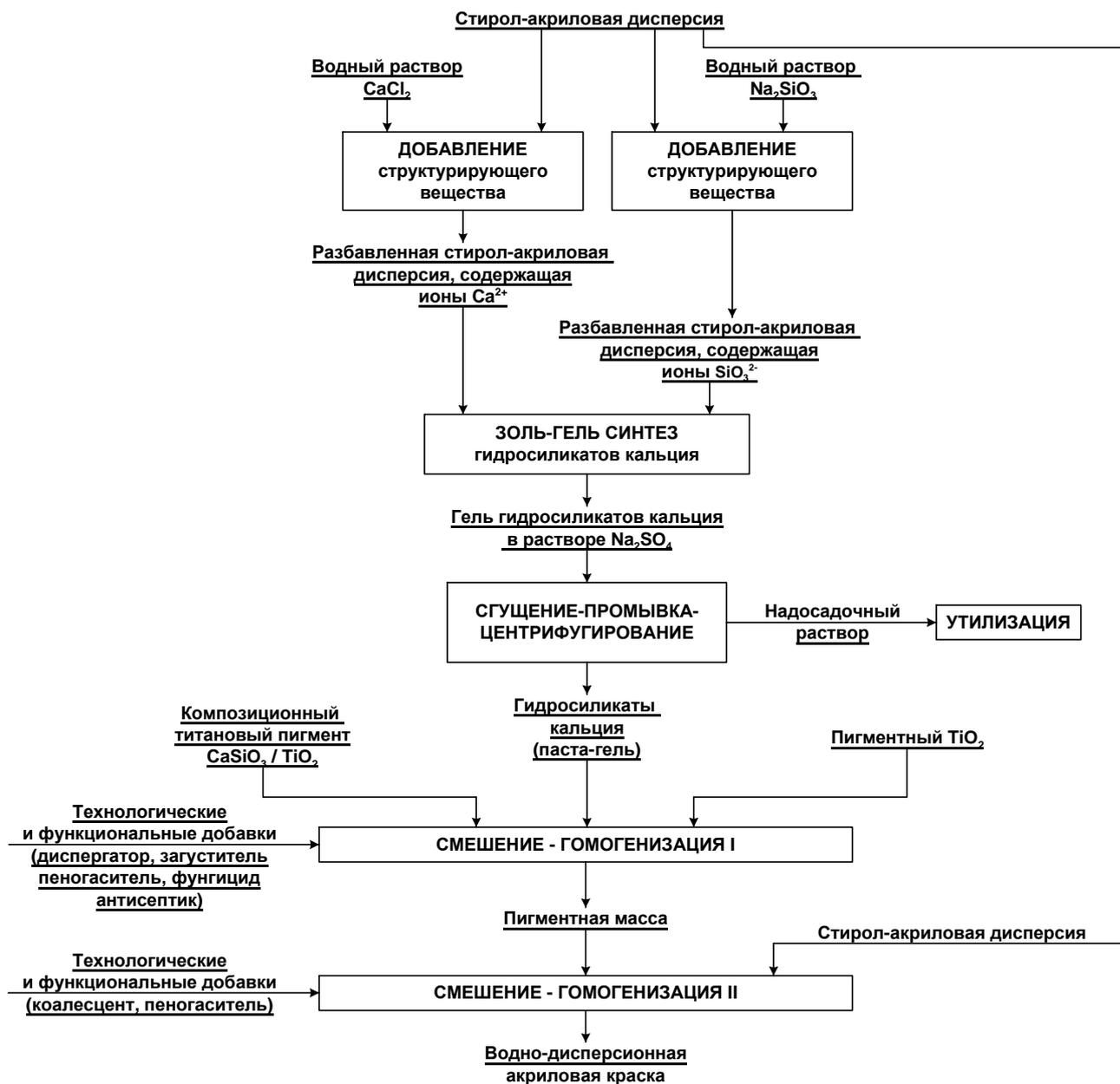


Рис. 65. Принципиальная технологическая схема получения водно-дисперсионной акриловой краски с применением оболочкового титанового пигмента на основе синтетического волластонита и свежееосаждённых гидросиликатов кальция [442]

Таким образом, разработанный способ получения акриловой краски на основе гидросиликатов кальция позволяет получать краску с высокими технологическими характеристиками. Предложенная лакокрасочная композиция может быть использована для наружной и внутренней окраски зданий и сооружений по пористым строительным материалам таким, как кирпич, бетон, цементная и цементно-известковая штукатурка, древесно-волоконная плита, а также по дереву, загрунтованной поверхности металла и др.

5.5. Гранулирование силикатов кальция

Современные методы гранулирования обеспечивают получение большого ассортимента продуктов с улучшенными физико-механическими свойствами. Гранулы обладают хорошей сыпучестью и высокой плотностью, имеют прочную структуру, однородны по размерам, не пылят при транспортировке и применении, улучшают технологические, экономические и экологические показатели их дальнейшего использования [443]. При условии сохранения большой удельной поверхности (наличие пор) гранулированные материалы могут эффективно использоваться в качестве основы для функциональных материалов, таких как катализаторы, твёрдые экстрагенты, ионообменные сорбенты, поглотители токсичных паров и газов, комплексные удобрения пролонгированного действия и средства защиты растений и др.

Разработан малозатратный экологически безопасный способ получения синтетического волластонита в виде гранул размером от 0,2 до 2,5 см.

Процесс гранулирования методом окатывания включает четыре стадии [180, 443, 444]: смешивание исходного порошка с мелкими гранулами (ретуром) и связующим; формование гранул окатыванием и их уплотнение в результате перемещения по поверхности аппарата; сушку гранул с целью стабилизации их структуры.

В практике гранулирования в качестве связующего обычно применяют различные жидкости, способствующие сцеплению частиц. Чаще всего – это дешёвые доступные вещества, используемые в технологии получения данного продукта (вода, раствор продукта, плав одного из компонентов и т.п.) [443].

В качестве дополнительных компонентов шихты применялись следующие материалы: кальцинированная сода техническая, хлорид натрия квалификации хч, активированный уголь технический, каолиновая глина (каолин, белая глина), дистиллированная вода, ионогенные ПАВы (LES-70, сульфанол).

Предлагаемые реактивы легкодоступны и дешёвы, не имеют особых требований по условиям хранения и эксплуатации, экологически безопасны.

Экспериментальные исследования позволили подобрать оптимальные параметры процесса гранулирования. Было установлено, что наиболее целесообразно применение шихты с содержанием волластонита 80 мас. %. Спекающие вещества (кальцинированную соду и каменную соль) для равномерного распределения по всему объёму шихты вводили в порошкообразном виде при сухом перемешивании компонентов. Поверхностно-активные вещества, из-за их микрочисленности и с учётом особенностей их функционального назначения, добавляли вместе с водой, используемой для увлажнения шихты на стадии гранулирования. Введение в шихту кальцинированной соды или хлорида натрия (каменной соли) существенно увеличивало прочность гранул после обжига за счёт образования плава. Однако содержание в шихте этих компонентов более 5 мас. % уменьшает удельную поверхность гранул и отрицательно сказывается на сорбционной способности продукта. Увеличение содержания глинистой составляющей в шихте путём введения каолина до 20 мас. % положительно влияет на процесс гранулообразования. Введение в шихту активированного угля позволяет снизить температуру обжига гранул на 180 ° без потери прочности, и, дополнительно, на порядок повысить сорбционную способность гранулированного продукта за счёт формирования микропористой структуры в процессе обжига. Оптимальное содержание активированного угля в виде тонкоизмельчённого порошка в шихте составляет 3...5 мас. %. Применение анионных ПАВ благоприятно влияет на процесс гранулообразования и способствует увеличению выхода товарной фракции до 95 % от общей массы гранул (рис. 66).

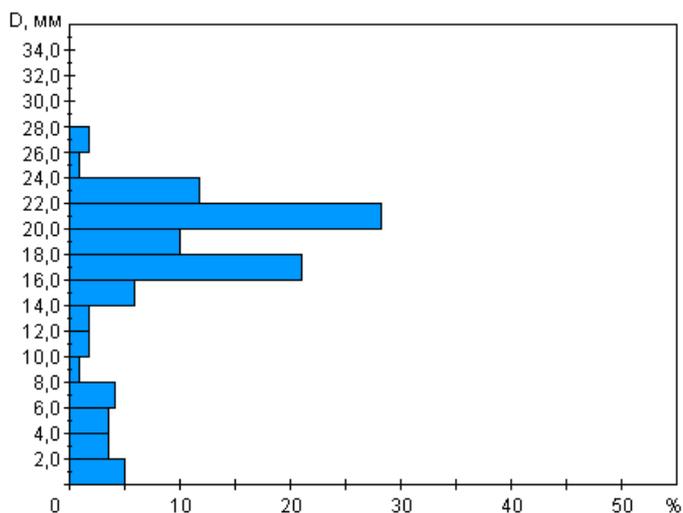


Рис. 66. Распределение продукта по размеру гранул после стадии прокаливания

Оптимальные составы шихты для гранулирования синтетического волластонита представлены в *табл. 13 приложения*. Образцы шихты, приготовленные согласно указанным составам, гранулировали в периодическом режиме в малогабаритном виброгрануляторе.

Полученные гранулированные продукты высушивались при 105 °С и подвергались высокотемпературной обработке. Образцы обжигали в кварцевых тиглях с выдержкой при установленной температуре в течение 20...25 мин. Температура термообработки гранул варьировалась от 400 до 1000 °С. Экспериментально установлено, что оптимальным для термообработки гранулированных образцов является температурный интервал 800...850 °С. При более низких температурах происходит лишь незначительное упрочнение гранул.

Разработана принципиальная технологическая схема гранулирования синтетического волластонита (рис. 67). Основными стадиями процесса получения гранулированного волластонита являются: 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 с целью образования пористой структуры.

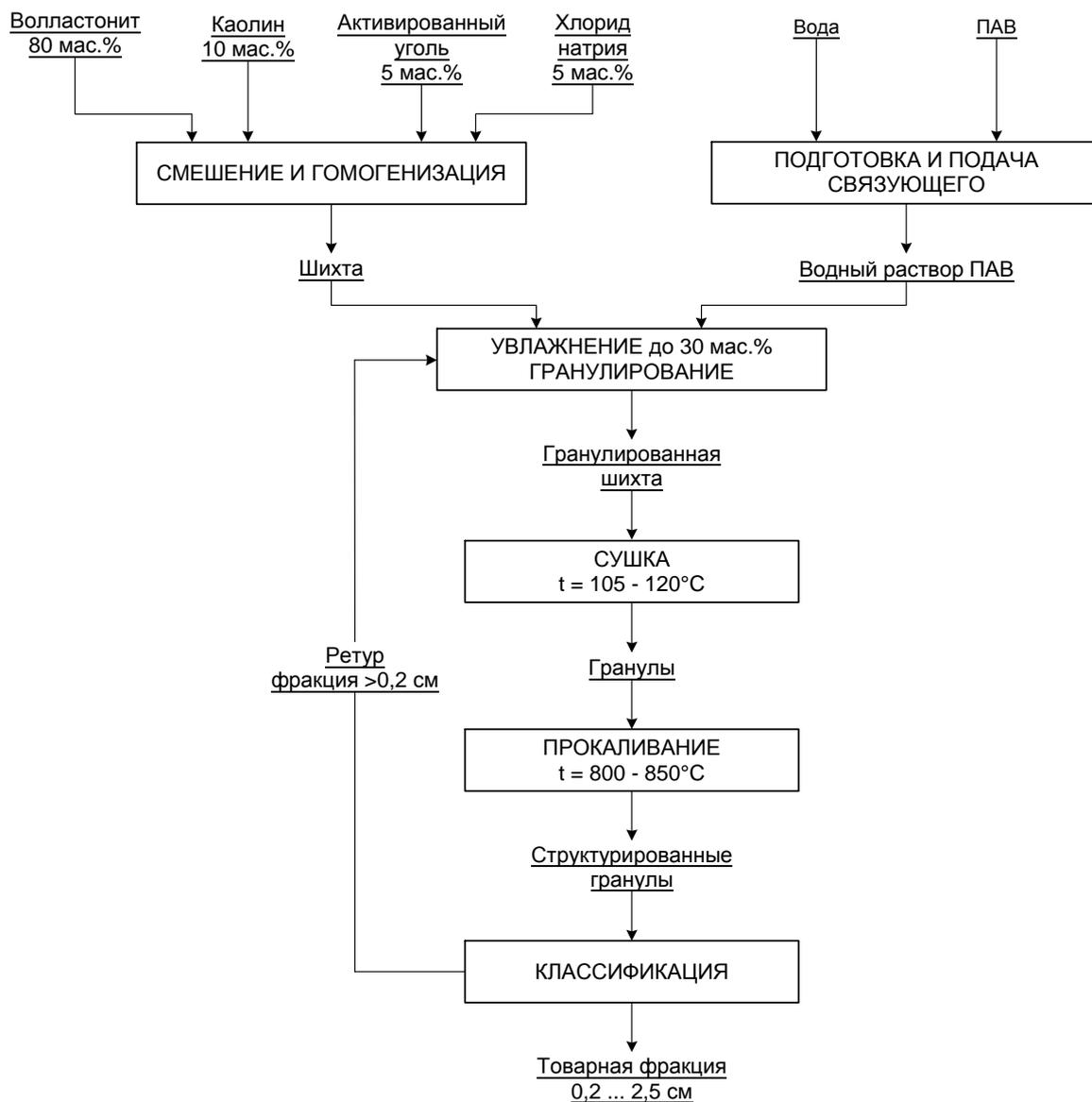


Рис. 67. Принципиальная технологическая схема гранулирования синтетического волластонита

Предложенный способ позволяет получать высококачественный обеспыленный продукт в виде гранул размером от 0,2 до 2,5 см, который является перспективным для использования в качестве: фильтрующего средства в производстве сахара или глюкозы, напитков, растительных или минеральных масел, восков, медикаментов и др., для очистки воды; поглотителя для адсорбирования паров и газов (например, для регенерации летучих растворителей в химической очистке, для удаления бензола из каменноугольного газа, для удаления накопившегося газа в приэлектродном слое во время электролиза (деполяризация); защитного средства от токсичных газов в химической промышленности; носителя для катализаторов и экстрагентов.

Выводы к главе 5

1. Установлено, что 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 рассматривать эти материалы в качестве высокоэффективных сорбентов, а также в качестве основы для получения функциональных порошковых композиционных материалов, содержащих соединения лантаноидов. Разработаны процессы гранулирования синтетического волластонита, позволяющие получать обеспыленный продукт в виде гранул размером 0,2...2,5 см.

2. Исследованы процессы синтеза и определены условия получения гибридных люминесцентных материалов на основе синтетических силикатов кальция, активированных трёхзарядными ионами европия, празеодима, тербия, эрбия в виде мелкокристаллических порошков. Проведён сравнительный анализ химического, фазового составов, морфологических особенностей и люминесцентных свойств образцов, полученных экстракционно-пиролитическим методом и с использованием сорбционных процессов. Установлено, что образцы, полученные с применением экстракционно-пиролитического метода эффективно излучают в видимой области спектра.

3. С применением золь-гель- и экстракционно-пиролитического методов разработаны новые комбинированные способы получения керамических синего алюмокобальтооксидного и белого титанового пигментов на основе наноразмерного мезопористого синтетического ксонотлита. Полученные характеристики исследованных образцов позволяют рассматривать синтезированные композиционные пигменты как альтернативу традиционным кобальтовым пигментам и диоксиду титана пигментных марок.

4. Разработаны способ и принципиальная технологическая схема получения водно-дисперсионной акриловой краски с применением оболочкового титанового пигмента и свежесажённых гидросиликатов кальция. Установлено, что разработанные лакокрасочные композиции образуют эластичные, безусадочные покрытия с высокими показателями по белизне, устойчивости к загрязнению, водостойкости и адгезии к окрашиваемой поверхности.

ОБЩИЕ 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 алюмокобальт-оксидного 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 свежееосаждённых

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.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шевченко В.Я., Баринов С.М. Техническая керамика. М.: Наука. 1993. 187 с.
2. Шульц М.М. Силикаты в природе и практике человека // Соросовский образовательный журнал. 1997. № 8. С. 45–51.
3. Григорян Г.О., Мурадян А.Б., Григорян К.Г. Волластонит. Получение и применение // Армянский хим. журнал. 1990. Т. 43. № 5. С. 296–315.
4. Гордиенко П.С., Ярусова С.Б., Буланова С.Б., Колзунов В.А., Супонина А.П., Галкин К.Н. Моносиликаты кальция как компоненты композиционных материалов // Хим. технология. 2009. Т.10. № 3. С. 143–149.
5. Дубровин В. К., Заславская О. М., Чесноков А. А. Механизм гидратации кристаллогидратных формовочных смесей на основе силикатов кальция // Вестник ЮУрГУ. Серия: Metallургия. 2010. Т. 189. №13. С. 59–63.
6. Логанина В. И. Влияние наполнителя на основе гидросиликатов кальция на процессы твердения известковых композитов // ВЕЖПТ. 2012. № 5. С. 30–33.
7. 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.
8. ООО «ИНФОМАЙН » Обзор рынка волластонита в СНГ 2001-2012. Проект Российской ассоциации маркетинга. Март 2013. 110 с. Электронный ресурс. Режим доступа:
<http://www.infomine.lgg.ru/catalog.php?id=58&cat=15>
9. Мананков А.В., Горюхин Е.Я., Локтюшин А.А. Волластонитовые, пироксеновые и другие материалы из промышленных отходов и недифицитного природного сырья. Томск: Томский государственный университет. 2002. 168 с.
10. Мананков А. В., Рахманова И. А. Концептуальная фаза жизненного цикла инновационного материала – синтетического волластонита // Вестн. Том. гос. ун-та. 2013. № 368. С. 108–114.
11. Волластонит / Под ред. В.П. Петрова и др. М.: Наука. 1982. 112 с.
12. Ерёмин Н.И. Неметаллические полезные ископаемые. М.: МГУ, ИКЦ «Академкнига». 2007. 464 с.

13. Гордиенко П.С., Баграмян В.В., Ярусова С.Б., Саркисян А.А., Крысенко Г.Ф., Полякова Н.В., Сушков Ю.В. Влияние микроволновой обработки на кинетику формирования и морфологию гидросиликатов кальция // Жур. прикл. химии. 2012. Т. 85. № 10. С. 1582-1586.
14. Мировой рынок волластонита. Анализ состояния и перспектив развития производства строительных материалов в Республике Казахстан. Алматы: АО «Центр маркетингово-аналитических исследований». 2004. С. 216–223.
15. Konrad C. (Rieger R.T. Vanderbilt Co. Inc.) Wollastonit. Review materials. Directory of Materials. American Ceramic Society Bulletin. 2001. V. 80. № 8. P. 104-106.
16. В.Д. Гладун, Л.В. Акатьева, А.И. Холькин Синтетические силикаты кальция. М.: Издательство «ИРИСБУК». 2011. 232 с.
17. Сметанин В.И. Защита окружающей среды от отходов производства и потребления. М.: Колос. 2000. 232 с.
18. Акатьева Л.В. Синтез и физико-химические свойства ксонотлита и волластонита: Дисс. ... канд. хим. наук. Москва: ИОНХ РАН. 2003. 233 с.
19. Штрюбель Г., Циммер З. Минералогический словарь: Пер. с нем. М.: Недра. 1987. 494 с.
20. Гладун В.Д., Холькин А.И., Акатьева Л.В. Перспективы создания производства синтетического волластонита в России // Хим. технология. 2007. Т. 8. № 5. С. 201–204.
21. Ананьев В.П. Инженерная геология: Учеб. для строит. спец. вузов / В.П. Ананьев, А.Д. Потапов. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Высш. шк., 2002. 511 с.
22. Белобров В.П. География почв с основами почвоведения: Учеб. пособие для студ. пед. вузов / В.П. Белобров, И.В. Замотаев, С.В. Овечкин; под ред. В.П. Белоброва. М.: Изд. центр «Академия». 2004. 352 с.
23. Дворкин Л.И., Дворкин О.Л. Строительные материалы из отходов промышленности: учеб.-справ. пособие / Л.И. Дворкин, О.Л. Дворкин. Ростов н/Д: Феникс. 2007. 368 с.
24. Использование вторичных ресурсов в производстве керамических изделий // Обз. инф. Сер. 5 / М.: ВНИИЭСМ. 1991. 90 с.
25. Куатбаев К.К. Силикатные бетоны из побочных продуктов промышленности. // М.: Стройиздат. 1991. 245 с.

26. Казова Р.А., Гладун В.Д., Сулейманов Х.Т. и др. Получение моносилката кальция в термолитических условиях из фосфорных шлаков // Комплексное использование минерального сырья. 1991. № 7. С. 76–80.
27. А.с. 827386 СССР. Способ получения синтетического волластонита / Г.О. Григорян, Е.М. Хечумян // Оpubл. 07.05.81.
28. Мартиросян Г.Г., Зулумян Н.О., Саркизова Ю.С., Овсепян Э.Б. Изучение механизма взаимодействия фторсодержащего кремнегель-отхода с известковым молоком // Арм. хим. журн. 1991. 44. № 1. С. 19–25.
29. А.с. 525645 СССР. Шихта для синтеза волластонита / З.А. Ливсон, М.И. Рыщенко, Л.М. Салтевская // Оpubл. 25.08.76.
30. А.с. 885221 СССР. Шихта для синтеза волластонита / И.Ю. Бушмина, О.И. Свидерская, В.П. Леньшин и др. // Оpubл. 30.11.81.
31. А.с. 263277 ЧССР. Способ получения синтетического волластонита. Způsob výroby syntetického wollastonitu / Карпка František, Kutná Hora, Omský Josef // Оpubл. 14.07.89.
32. Пат. 1546423 РФ. Способ получения волластонита / К.Г. Григорян, О.В. Григорян // Оpubл. 28.02.90.
33. Григорян Г.О., Хачатрян А.А., Григорян К.Г. Твёрдофазный синтез волластонита из диатомитов Армении // 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. 304 с. С. 73–75.
34. А.с. 480676 СССР. Шихта для синтеза волластонита / Е.Л. Рохваргер, М.К. Гальперина, Н.С. Лыхина // Оpubл. 15.08.75.
35. А.с. 927783 СССР. Шихта для синтеза волластонита / В.Ф. Павлов, Е.Н. Веричев, В.С. Митрохин // Оpubл. 15.05.82.
36. Пат. 1079608 РФ. Способ получения волластонита / Ф.С. Перес, А.Б. Глигер, С.Г. Блюджюс // Оpubл. 15.03.84.
37. Пат. 1465414 РФ. Способ получения волластонита / К.Г. Григорян, О.В. Григорян // Оpubл. 15.03.89.
38. Пат. 1662929 РФ. Способ получения волластонита / К.Г. Григорян, О.В. Григорян // Оpubл. 15.07.91.
39. 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.

40. Белянкин Д.С., Лапин В.В., Торопов Н.А. Физико-химические системы силикатной технологии / Под. ред. Н.А. Торопова. М.: Промстройиздат. 1954. 372 с.
41. Куколев Г. В. Химия кремния и физическая химия силикатов: учебник для вузов / Г.В. Куколев. М.: Высш. шк. 1966. 463 с.
42. Дмитриев С.Д. Волластонит и его месторождения в СССР // Мат. по геологии волластонитовых месторождений. Тр. ВСЕГЕИ. Л. 1964. Вып. 113. С. 3–104.
43. Артамонова М.В., Рабухин А.И., Савельев В.Г. Физико-химические основы процессов синтеза силикатов. М.: РХТУ. 1986. 80 с.
44. Горшков В.С., Савельев В.Г., Фёдоров Н.Ф. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений. М.: Высшая школа. 1988. 400 с.
45. Пирогенный синтез силикатов: справ. / Ю.М. Путилин, В.П. Голенко, Е.Г. Яроцкая, М.Е. Андреев, Е.В. Полянский, В.Г. Яроцкий. М.: Недра. 1992. 224 с.
46. Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов. М.: Стройиздат. 1986. 286 с.
47. Пат. 5393472 США. 1996. Method of producing wollastonite & ceramic bodies containing wollastonite. Publication No. US 05393472 published on Feb 28. 1995.
48. Потенциал волластонита в качестве отделочного наполнителя. М.: ВНИИЭСМ. 1987. № 1362. 57 с. (Пер. статьи Power T. Industrial minerals № 220. 1986. P. 19–34.)
49. Микроармирующий наполнитель – волластонит фирмы NordKalk. Электронный ресурс. Режим доступа:
<http://zirkon-seti.narod.ru/Vollastonit.htm>
50. Гладун В.Д. Технологическое горение в машиностроении. Егорьевск: ЕТИ МГТУ «Станкин». 2008. 147 с.
51. Гладун В.Д. Технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Егорьевск: ЕТИ. 1997. 162 с.
52. Гладун Г.Г. Метод получения катализаторов и носителей с применением СВС-технологии // В кн.: Научные основы приготовления и технологии катализаторов. Минск: Наука. С. 52–59.

53. Гладун В.Д., Хлыстов А.С., Намвар Р.А. Направленные катионные замещения в структурном типе шпинели в волне СВС // Тез. докл. VII Всес. школы «Теория и практика СВС процессов». Махачкала. 1991. С. 18–20.
54. Силин Н.А. Кашпоров Л.Я., Гладун В.Д. Горение металлизированных гетерогенных конденсированных систем. М.: Машиностроение. 1982. 232 с.
55. Гладун В.Д., Силин Н.А., Зарко В.Е. Процессы нестационарного горения гетерогенных конденсированных систем. М.: Машиностроение. 1984. 256 с.
56. Гладун В.Д. Технологическое горение промышленных отходов // Вестник Ан КазССР. 1990. № 11. С. 15–22.
57. Гладун В.Д., Хлыстов А.С., Намвар Р.А. Физико-химические исследования зол углей Казахстана и продуктов их обработки методом СВС // Тез. докл. XIV Всес. семинара по электрофизике горения. Челябинск. 1991. С. 21–22.
58. Гладун В.Д., Дубинина Л.К. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в технологии переработки промышленных отходов // Сб. тр. I международ. науч.-практ. конф. «ПРОТЭК». М.: МГТУ «СТАНКИН». 1998. С. 63–71.
59. Гладун В.Д., Башаева Л.А. Высокотемпературный синтез волластонита и перспективы его применения в пиротехнике // Мат. XXI междунар. семинара по пиротехнике. М.: ИХФ АН СССР. 1995. С. 15–23.
60. Гладун В.Д. Синтетический волластонит из промышленных отходов производств фосфорных удобрений // Тез. докл. XVI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. С.-Петербург. 1998. С. 91–93.
61. Liu Hok-Shing, Chen Hung-Wen Crystallization of wollastonite (β -CaSiO₃) in the CaO-SiO₂-(Ca, Na, Al) silicates ceramic system // Today's Technol. Mining and Met. Ind: Pap. MM II / IMM Joint Symp., Kyoto. London. 1989. P. 617–623.
62. Пат. 1028598 РФ. Шихта для синтеза волластонита / Ф.С. Перес, А.Б. Клигер // Оpubл. 15.07.83.
63. А.с. 1096211 СССР. Способ получения силиката кальция / П.В. Кичас, С.Г. Блюджюс, Д.И. Стульпинас, И.И. Кизис, А.Ю. Каминскас // Оpubл. 07.06.84.
64. А.с. 996325 СССР. Способ получения волластонита / Ф.С. Перес, В.П. Скрипник, С.Н. Вайнберг и др. // Оpubл. 15.02.83.

65. А.с. 865794 СССР. Способ получения волластонита / А.К. Гармуте, К.И. Саснаускас // Оpubл. 23.09.81.
66. А.с. 967949 СССР. Шихта для синтеза β -волластонита / И.Ю. Бушмина, О.И. Свидерская, В.П. Леньшин и др. // Оpubл. 23.10.82.
67. Пат. 95110069 РФ. Шихта для синтеза волластонита / В.П. Леньшин, О.А. Болотин, Е.С. Саруа и др. // Оpubл. 10.07.97.
68. Григорян Г.О., Арутюнян Г.А., Григорян К.Г., Хачатрян А.А. Синтез волластонита из карбонатсодержащей опоки Республики Литвы // Хим. технология. 2009. Т. 10. № 5. С. 257–260.
69. Пат. 2380340 РФ. Способ получения шихты для синтеза волластонита и её состав / Т.В. Вакалова, В.М. Погребенков, Н.П. Шляева // Оpubл. 27.01.2010.
70. Пат. 2205792 РФ. Способ получения шихты для синтеза волластонита / Е.А. Никифоров, В.Д. Гладун, Л.В. Акатьева, Н.Н. Андреева и др. // Оpubл. 10.06.2003.
71. Гладун В.Д., Акатьева Л.В., Белова В.В., Вошкин А.А., Холькин А.И. Получение силикатов кальция и материалов на их основе из природного и техногенного сырья // Scientific Articles. Technomat & Infotel – medbiopharm. 2006. С. 414–423.
72. Гладун В.Д., Акатьева Л.В. Особенности получения синтетического волластонита из природного сырья // Сб. тр. междунар. науч.-практ. конф. «ПРОТЭК». М.: МГТУ «Станкин». 2003. Т. 1. С. 61–63.
73. Ciullo P. A. Волластонит – универсальный функциональный наполнитель. Электронный ресурс. Режим доступа:
<http://www.geokom.com/ru/analitics/article4.php>
74. Гладун В.Д., Акатьева Л.В., Андреева Н.Н., Холькин А.И. Получение и применение синтетического волластонита из природного и техногенного сырья // Хим. технология. 2004. № 9. С. 4–11.
75. Пат. 2181105 РФ. Синтетический волластонит и способ его получения / А.В. Мананков, А.А. Локтюшин, Л.И. Кутянин, Е.В. Богач и др. // Оpubл. 10.04.02.
76. А.с. 1331827 СССР. Способ получения волластонита / А.В. Мананков, В.М. Яковлев, Е.Я. Горюхин, В.В. Хахлов // Оpubл. 23.08.87.
77. Пат. 2089527 РФ. Способ получения волластонита / К.Х. Ахатов, Л.А. Башаева, Б.Л. Левинтов // Оpubл. 10.09.97.

78. Павлов И.В., Павлов В.Ф., Шабанов В.Ф. Способ получения волластонита из золошлаковых отходов от сжигания бурых углей // Хим. технология. 2011. Т. 12. № 4 . С. 193–197.
79. Голикова Е.В., Голоудина С.И. и др. Химические методы получения керамических и полимерных наноматериалов из жидкой фазы: Учеб. пособие для вузов / Под общ. ред. В.В. Лучинина и О.А. Шиловой / СПбГЭТУ «ЛЭТИ». СПб. 2013. 218 с.
80. Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы / Под. ред. Ю.Д. Третьякова. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2010. 456 с.
81. Белов Н.В. Очерки по структурной минералогии. М.: Недра. 1976. 344 с.
82. Мамедов Х.С., Белов Н.В. Кристаллическая структура минералов группы волластонита. Структура ксонотлита // Записки всесоюзного минералогического общества. М. 1956. Т. 1. С. 13.
83. Пушаровский Д.Ю. Структурная минералогия силикатов и их синтетических аналогов. М.: Недра. 1986. 160 с.
84. Пушаровский Д.Ю. Структурная минералогия силикатов // Соросовский образовательный журнал. 1998. № 3. С. 83–91.
85. Либау Ф. Структурная химия силикатов. М.: Мир. 1988. 410 с.
86. Тейлор Х.Ф. Гидросиликаты кальция. Химия цементов. М.: Стройиздат. 1969. 104 с.
87. Тейлор Х.Ф. Кристаллохимия продуктов гидратации портландцемента // Шестой международн. конгресс по химии цемента. Том 1. М.: Стройиздат. 1976. С. 19–24.
88. Татевский В.М. Классическая теория строения молекул и квантовая механика. М.: Химия. 1973.
89. Лебедев В.И. Ионно-атомные радиусы и их значение для геохимии и химии. Ленинград: изд. Ленинградского университета. 1969. 156 с.
90. Никольский Б.П. Справочник химика // Изд. 3-е, испр.: Т. 1. Общие сведения. Строение вещества. Свойства важнейших веществ. Лабораторная техника. Л.: Химия. 1971. 1168 с.
91. Полинг Л. Природа химической связи. / Пер. с англ. М. Е. Дяткиной. Под ред. Я. К. Сыркина. М.; Л.: Госхимиздат. 1947. 440 с.
92. Курнаков Н.С. Введение в физико-химический анализ. 4-е изд., доп. М.; Л.: Изд-во АН СССР. 1940. 561 с.

93. Вернигорова В.Н. Физико-химические основы образования модифицированных гидросиликатов кальция для композиционных материалов: Дисс. ... док. хим. наук. Пенза. 1999. 315 с.
94. Бокий Г.Б., Бацанов С.С. Оксосиликаты, их химическая природа и положение среди других силикатов // Записки всесоюзного минералогического общества. М. 1956. Т. 2. С. 137.
95. Бацанов С.С. Электроотрицательность и эффективные заряды атомов. М.: Знание. 1971. 49 с.
96. Илюхин В.В., Кузнецов В.А., Лобачёв А.Н., Бакшуттов В.С. Гидросиликаты кальция. Синтез монокристаллов и кристаллохимия. М.: Наука. 1979. 184 с.
97. Удалов Ю.П., Германский А.М., Жабрив В.А., Казаков В.Г., Молчанов С.А., Соловейчик Э.Я. Технология неорганических порошковых материалов и покрытий функционального назначения: Учеб. пособие / Под ред. Ю.П. Удалова / СПб.: ООО «ЯНУС». СПб. 2001. 428 с.
98. Айлер Р.К. Коллоидная химия кремнезёма и силикатов / Перевод с англ. А.И. Бойковой, Н.П. Гудановой, С.П. Жданова, А.Н. Торопова. М.: Госстройиздат. 1959. 287 с.
99. Гордон Ф.С. Физическая геохимия. М.: Недра. 1968. 198 с.
100. Саснаускас К. И., Развадаускас А.А., Баландис А.А., Аугонис А.И. Синтез гидросиликатов кальция // Науч. труды вузов Литовской ССР. Серия: Химия и хим. технология. 1973. Т.15. С. 385–405.
101. А. с. 597637 СССР. Способ получения гидросиликатов кальция / К.И. Саснаускас, А.К. Гармуте, А.А. Развадаускас, М.Ф. Мартусевичус // Оpubл. 15.03.78.
102. А. с. 816960 СССР. Способ получения ксонотлита / А.К. Гармуте // Оpubл. 30.03.81.
103. Пат. 93046 Румыния. Получение силиката кальция в форме ксонотлита и волластонита // РЖХ. 1988. 21Л69П.
104. Пат. 94694 Румыния. Получение силиката кальция в форме ксонотлита и волластонита // РЖХ 1989. 16Л241П.
105. Пат. 94695 Румыния. Получение силиката кальция в форме синтетического ксонотлита или волластонита // РЖХ 1989. 15Л223П.
106. Ibanez A., Sandoval F. Producing synthetic wollastonite by autoclaving // Amer. Ceram. Bull. 1998. Vol. 77. № 9. P. 74–77.

107. Григорян К.Г., Арутюнян Г.А., Багинова Л.Г., Григорян Г.О. Синтез гидромносилика кальция из диатомита в гидротермальных условиях и его превращение в волластонит // Хим. технология. 2008. Т. 9. № 3. С. 101–103.
108. Григорян Г.О., Григорян К.Г., Григорян О.В., Мурадян А.Б. Синтез гидромносилика кальция из γ -тридимита и β -кристобалита в гидротермальных условиях и его превращение в волластонит // Журнал прикладной химии. 1997. Т.70. Вып. 7. С. 1086–1092.
109. А. с. 1357352 СССР. Способ получения волластонита / Г.О. Григорян, О.В. Григорян, А.Б. Мурадян, К.Г. Григорян // Опубл. 07.12.1987.
110. Пат. 2078037 РФ. Способ получения алюмосиликата щёлочноземельного металла / Е.Г. Аввакумов, Е.Т. Девяткина, Н.В. Косова Н.В. и др. // Опубл. 27.04.97.
111. Li X., Chang J. Synthesis of wollastonite single crystal nanowires by a novel hydrothermal route // Chemistry Letters. 2004. V. 33. № 11. P. 1458–1459.
112. А.с. 1265143 СССР. Способ получения технического гидросиликата кальция / А.К. Гармуте // Опубл. 23.10.86.
113. Lin K.L., Chang J., Lu J. Synthesis of wollastonite nanowires via hydrothermal microemulsion methods // Materials Letters. 60 (2006) P. 3007–3010.
114. Гладун В.Д., Акатьева Л.В., Андреева Н.Н., Холькин А.И. Получение ксонотлита и перспективы его применения // Хим. технология. 2000. № 11. С. 2–9.
115. Пат. 2090501 РФ. Способ получения тонкодисперсного волластонита / В.Д. Гладун, Н.Н. Андреева, А.П. Нилов и др. // Опубл. 20.10.97.
116. Gladun V.D., Bashaeva L.A., Ilyin V.A. Wollastonite synthesis from phosphoric acid waste production. - 35th Iupac Congress Paper. Ystambul. Turkey. 1995. P. 258.
117. 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.
118. 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. No. 5. P. 515–527.

119. Гладун В.Д., Акатьева Л.В., Холькин А.И. Получение волластонита из природного и техногенного сырья // Мат. выездного заседания Президиума СО РАН «Пути объединения потенциала науки в решении актуальных фундаментальных и прикладных стратегий субъектов РФ». Якутск: СО РАН. 2003. С. 98–110.
120. Гладун В.Д., Акатьева Л.В., 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.
121. Пат. 2213054 РФ. Способ получения тонкодисперсного силиката кальция (варианты), тонкодисперсный силикат кальция (варианты), окрашенная композиция / Гладун В.Д., Холькин А.И., Акатьева Л.В., Андреева Н.Н. // Оpubл. 11.11.2003.
122. Гордиенко П.С., Крысенко Г.Ф., Ярусова С.Б., Колзунов В.А., Пашнина Е.В. Комплексная переработка флюоритсодержащего сырья и техногенных отходов // Хим. технология. 2010. № 3. С. 134–138.
123. Гордиенко П.С., Колзунов В.А., Холькин А.И., Зорина Л.Г., Ярусова С.Б. Использование отходов борогипса для синтеза силикатов кальция // 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. 304 с. С. 138–141.
124. Вассерман И.М. Химическое осаждение из растворов. Л.: Химия. 1980. 208 с.
125. А.с. 1060567 СССР. Способ получения гидросиликата кальция / Г.Г. Мартиросян, С.Е. Григорян, Э.Б. Овсепян, А.А. Казинян, Э.М. Надоян, Г.Ж. Аванесян // Оpubл. 15.12.83.
126. А.с. № 1159884 СССР. Способ получения гидросиликата кальция / Э.Б. Оганесян, К.Б. Оганесян, Г.Ш. Овсепян, Ж.В. Габриелян, В.В. Бакунц // Оpubл. 07.06.85.
127. А.с. 528261. Способ получения синтетического волластонита / М.Г. Манвелян, Г.Г. Мартиросян // Оpubл. 15.09.76.

128. Гордиенко П.С., Ярусова С.Б., Супонина А.П., Крысенко Г.Ф., Буланова С.Б., Колзунов В.А., Баринов Н.Н. Гидрохимический синтез силикатов кальция в системах $\text{CaCl}_2\text{-Na}_2\text{SiO}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{KOH}$. Состав, структура, свойства // Вестник ДВО РАН. 2009. № 2. С. 30–33.
129. Ярусова С.Б. Синтез силикатов кальция в многокомпонентных системах и их физико-химические свойства: Дисс. ... канд. хим. наук. Владивосток. 2010. 128 с.
130. Ebelmen J.J. Sur les éthers siliciques // Journ. de Pharm. 1844. V. 1. P. 262–264.
131. Ebelmen J.J. Ueber die Kieselsäureäther // Annalen der Chemie und Pharmacie. 1844. V. LII. S. 324–348.
132. Ebelmen J.J. Recherches sur les combinaisons des acides borique et silicique avec les éthers // Annales de Chemie und Physique. 1846. Ser. 3: XVI. P. 129–166.
133. Шилова О.А. Силикатные и гибридные нанокпозиционные материалы, формируемые методом золь-гель технологии: Дисс. ... док. хим. наук. С.-Петербург. 2005. 360 с.
134. Максимов А.И., Мошников В.А., Таиров Ю.М., Шилова О.А. Основы золь-гель-технологии нанокпозиционных композитов. СПб.: Техномедиа, Элмор. СПб. 2007. 255 с.
135. Жабрев В.А., Мошников В.А., Таиров Ю.М., Федотов А.А., Шилова О.А. Золь-гель-технология: Учеб. пособие / СПб.: СПбЭТУ «ЛЭТИ». 2004. 156 с.
136. Гребенщиков И.В., Власов А.Г., Непорент Б.С., Суйковская Н.В. Просветление оптики. М.: Госхимиздат. 1946. 211 с.
137. Воронков М.Г. Химия кремнийорганических соединений в работах русских и советских учёных. Л.: Изд-во ЛГУ. 1952. 103 с.
138. Борисенко А.И., Николаева Л.В. Тонкие стеклоэмалевые и стеклокерамические покрытия. Л.: Наука. 1970. 70 с.
139. Савельев В.Г. Высокотемпературные фазовые превращения ортосиликата кальция в присутствии оксидов некоторых металлов // Синтез и исследование материалов на основе силикатов и других тугоплавких соединений. Труды МХТУ им. Д.И. Менделеева. 1982. вып. 123. С. 64-71.
140. Wang H., Zhang Q., Yang H., Sun H. Synthesis and microwave dielectric properties of CaSiO_3 nanopowder by the sol-gel process // Ceramics International. 34 (2008) P. 1405-1408.

141. Imhof A., Pine D.J. Ordered macroporous materials by emulsion templating // *Nature*. 1997. V. 389 (6654). P. 948–951.
142. Михайлов О.В. Что такое темплатный синтез // *Соросовский образовательный журнал*. 1999. № 10. С. 42–50.
143. Zhao D.Y., Huo Q. S., Feng J.L, Chmelka B.F, Stucky G.D. Nonionic triblok and star diblok copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures // *JACS*. 1998. V. 120 (24). P. 6024–6036.
144. Третьяков Ю.Д. Процессы самоорганизации в химии материалов // *Успехи химии*. 2003. Т. 72. № 8. С. 731–763.
145. Rotello V. *Nanoparticles: Building Blocks for Nanotechnology (Nanostructure Science and Technology)*/ Springer. 2003. 300 p.
146. Авраменко В.А., Братская С.Ю., Войтенко О.В., Голуб А.В., Каплун Е.В., Курявый В.Г., Лукиянчук И.В., Майоров В.Ю., Модин Е.Б., Ткаченко И.А. Темплатный синтез новых сорбентов и катализаторов на основе эмульсий типа «ядро-оболочка» // *Вестник Дальневосточного государственного технического университета*. 2010. № 3(5). С. 81–98.
147. Авраменко В.А., Братская С.В., Егорин А.М., Царёв С.А., Сергиенко В.И. Коллоидно-устойчивые наноразмерные селективные сорбенты для дезактивации сыпучих материалов // *Доклады Академии наук*. 2008. Т. 422. № 5. С. 625–628.
148. Авраменко В.А., Братская С.В., Егорин А.М., Маринин Д.В., Сергиенко В.И. Синтез и применение коллоидно-устойчивых селективных сорбентов на основе наноразмерных латексов, содержащих полиакриловую кислоту // *Вестник Дальневосточного государственного технического университета*. 2010. № 1(3). С. 19–29.
149. Гладун В.Д., Акатьева Л.В., 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.

150. Rachel Bolger Wollastonite. Quality remains the key aspect // *Industrial Minerals*. November. 1998. P. 41–51.
151. В.Д. Гладун, Л.В. Акатьева, А.И. Холькин 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 международн. конференции Архангельск: ГОУ ВПО «Архангельский государственный технический университет». 2010. С. 8–9.
152. Использование волластонита в лакокрасочной промышленности // Биржа Лакокрасочных Материалов. М.: Транс-Ресурс. 2004. 86 с.
153. Гладун В.Д., Башаева Л.А., Башаева И.А. Синтетический волластонит – альтернатива асбесту // Сб. тр. I международ. науч.-практ. конф. «ПРОТЭК». М.: МГТУ «СТАНКИН». 1998. С. 120–122.
154. Наполнители для полимерных композиционных материалов: Справочное пособие; Пер. с англ. / Под ред. П.Г. Бабаевского. М.: Химия. 1981. 736 с.
155. Бхандари Р.К., Дхариял К.Д., Романенков И.Г. Экологическая опасность асбеста. М.: Стройиздат. 1993. 96 с.
156. Гладун В.Д., Башаева Л.А., Андреева Н.Н. Исследование и разработка композиционных материалов на волластонитовой основе для изделий многоцелевого назначения. М.: МГТУ «Станкин». 1995. 76 с.
157. Гладун В.Д., Башаева Л.А. Синтетический волластонит и перспективы его применения в машиностроении // Вестник машиностроения. № 5-6. 1995. 5 с.
158. Пат. 2119511 РФ. Полимерная фрикционная композиция на основе волластонита и способ получения фрикционного материала / В.Д. Гладун, А.В. Садаев, В.В. Сергеев // Опубл. 27.09.98.
159. Азаров Г.М., Майорова Е.В., Оборина М.А., Беляков А.В. Волластонитовое сырьё и области его применения (обзор) // *Стекло и керамика*. 1995. № 9. С. 13–16.
160. Сибуя Т. Применение стеклокристаллических материалов в живом организме // *Metals and Technol.* 1995. V. 65. № 8. С. 29–39.
161. Акатьева Л.В., Гладун В.Д., Андреева Н.Н., Холькин А.И. Композиционные пигменты на основе волластонита // Тр. междунар. форума по проблемам науки, техники и образования «III-е тысячелетие – Новый мир». Москва. 2001. Т. 2. С.77–79.

162. Акатьева Л.В., Гладун В.Д., 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. 304 с. С. 107–110.
163. Козырев В.В. Перспективные области применения волластонита // Сб. статей «Волластонит». М.: Наука. 1982. С. 18–23.
164. Черноглазова Т.В., Гирос А.М. Волластонит и перспективы его промышленного использования // Промышленность Казахстана. 2000. № 3. С. 30-35.
165. Бабич Р. Наполнители для полимеров // Полимеры деньги. 2006. № 3. Электронный ресурс. Режим доступа:
http://www.newchemistry.ru/letter.php?n_id=1697
166. Пластические массы // Хим. энциклопедия: в пяти томах. М.: Большая российская энциклопедия. 1992. Т. 3. С. 564–565.
167. Пат. 4943603 США. Reinforced polymer compositions having excellent distinctness of image / Eloy C. Martinez; The DOW Chemical Co // Оpubл. 24.07.90.
168. Liu J., Wei X. Изучение свойств композитов на основе полипропилена и волластонита // Chin. J. Appl. Chem. 1990. V. 7. № 2. С. 30–34.
169. Пат. 4871789 США. Reinforced polymer compositions having excellent distinctness of image / Eloy C. Martinez; The Dow Chemical Co // Оpubл. 03.10.89.
170. Негматов Н.С., Ибадуллаев У.М. Использование высококачественного тонкоизмельчённого волластонита в качестве наполнителя резиновых смесей // Каучук и резина. 2001. № 5. С. 9–11.
171. Пат. 4820761 США. Aromatic polisulfone resin composition / S.Teruо, Н. Hayashida, Hieda K. // Оpubл. 11.04.89.
172. Кржеминский С.А., Судина Н.К., Кройчук Л.А., Варламов В.П. Автоклавная обработка силикатных изделий / Под ред. С.А. Кржеминского. М.: Стройиздат. 1974. 160 с.
173. Берлин А.А. Современные полимерные композиционные материалы (ПКМ) // Соросовский образовательный журнал. № 1. 1995. С. 57–65.

174. Заявка 275675 Япония. Тиксотропные композиции для покрытий / М. Хиронори, Х. Кэнъити, К. Митихиро // Оpubл. 15.03.90.
175. Заявка 1-278522 Япония. Эпоксидная композиция для пропитки / А. Итиро, М. Кунимицу, М. Тосио, Ф. Рюйти // Оpubл. 08.11.89.
176. Заявка 192262 Япония. Композиция для противоскользящих покрытий по керамике / Ф. Тосиро, И. Хидэтэру, С. Сэйдзи // Оpubл. 11.04.89.
177. Wilhelm D., Förster P., Hauschildt K.R. Effect of the type of filler on the properties of epoxy resin moulding materials for electrical insulation components // IUPAC 32nd Int. Symp. Macromol. Kyoto. 1988. С. 468.
178. Заявка 1-198676 Япония. Листовой прокладочный материал / А. Хироси, И. Такэхиро, С. Синдзабуро, Т. Аорио, Х. Такэнэ // Оpubл. 10.08.89.
179. Ибадуллаев А. Разработка научных основ технологии производства эластомерных композиционных материалов с использованием местных и вторичных ресурсов: Дисс. ... док. техн. наук. Ташкент: ТГУ. 2005. 421 с.
180. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии: Учебник: В 2 кн. / В.Г. Айнштейн, М.К. Захаров, Г.А. Носов и др.: Под ред. В.Г. Айнштейна. М.: Университетская книга; Логос; Физматкнига. 2006. Кн. 2. 872 с.
181. Курлянд С.К., Быков Е.А., Карлина И.А. Новый минеральный наполнитель для резин общего и специального назначения // Каучук и резина. 2007. № 1. С. 22–25.
182. Хорошавина Ю.В., Николаев Г.А., Курлянд С.К. Природные минералы как источник доступного сырья для химической промышленности. Волластонит // Сб. док. XIII междунаро. науч.-практ. конф. «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии». Москва. 2007. М.: ООО «НТЦ НИИШП». С. 104–105.
183. Узденский В.Б. Трудногорючие полимерные материалы (композиции и композиционные концентраты) // Пластикс. 2003. № 2.
184. Костюк Л.И. Закономерности влияния химического строения и способа введения аппретов на свойства наполненных полимеров: Дисс. ... канд. хим. наук. НАН Украины. Киев. 1998. 160 с.
185. Ренней М., Бергер С., Марсден И. Силановые аппреты в композитах с порошковыми минеральными наполнителями // Композиционные материалы. Т.6. М.: Мир. 1978. С. 140–180.

186. Герасимова Л.Г., Скороходова О.Н. Наполнители для лакокрасочной промышленности / Под общ. ред. О.Н. Скороходовой. М.: ООО «Издательство «ЛКМ-пресс». 2010. 224 с.
187. Погребенков В.М., Седельникова М.Б., Верещагин В.И. Керамические пигменты на основе кальций-магниевых силикатов // Стекло и керамика. 1996. № 1–2. С. 30–32.
188. Пищ И.В. Синтез диоксидсодержащих пигментов // Стекло и керамика. 1981. № 3. С. 22–23.
189. Пищ И.В., Боронина Г.В. Пигменты на основе анортита // Стекло и керамика. 1982. № 6. С. 24.
190. Сиражиддинов Н.А., Акрамова Н.Н., Великанова Ф.И. и др. Керамические пигменты на основе силикатов цепочечных структур // Стекло и керамика. 1992. № 1. С. 26.
191. Пищ И.В., Бирюкова К.Е. Синтез кобальтсодержащих пигментов пироксеновой структуры // Стекло, ситаллы и силикаты. 1984. № 13. С. 100–102.
192. Ladoo R.V. Wollastonit – a new industrial mineral // Engineering and Mining J. November. 1950. P. 12–19.
193. Engelhardt C.L. Calcium metasilicate – an extender pigment // American Paint & Coatings J. September. № 10. 1979. P. 23–29.
194. Jackson M.A. An evaluation of anti-corrosive pigments // J. Protective Coatings & Linings. April. 1990. P. 37–45.
195. Назаренко В.В. Анизотропные силикатные наполнители: специальные свойства в ЛКМ и покрытиях // Лакокрасочные материалы и их применение. 2008. № 1. С. 25–33.
196. Hare C.H., Wright S.T. An Examination of the contribution of functional extender pigments to inhiinive epoxy metal primers. Private publication jf Clive H. Hare Inc. 1983. 165 с.
197. Hare C.H. The evolution of calcium metasilicate in paint and coatings // Mod. Paint and Coatings. November. 1993. vol. 83(12). P. 35–42.
198. Hare C.H. Mechanisms of corrosion protection with surface-treated wollastonite pigments // PCI. March. 1998. P. 29–41.

199. Гладун В.Д., Николаева Т.А., Волошкин А.П. Неорганические пигменты из техногенных отходов на волластонитовой основе // Тез. докл. открытой науч. конф. МГТУ «Станкин». М.: МГТУ «Станкин». 1999. С. 87.
200. Гладун В.Д., Андреева Н.Н., Холькин А.И., Акатьева Л.В. Синтетический ксонотлит – альтернатива диоксиду титана // Сб. тр. междунар. науч.-практ. конф. «ПРОТЭК». М.: МГТУ «Станкин». 2002. Т.3. С. 145–149.
201. Гладун В.Д., Акатьева Л.В., Андреева Н.Н. Экологически чистые органические пигменты на активированных неорганических носителях // Сб. тр. междунар. науч.-практ. конф. «ПРОТЭК». М.: МГТУ «Станкин». 1998. С. 176–186.
202. Гладун В.Д., Акатьева Л.В., Андреева Н.Н., Холькин А.И. Композиционные пигменты на основе бинарных красителей // Тез. докл. XII Российской конф. по экстракции. Москва. 2001. С. 178–179.
203. Козырев В.В. Сырьевая база волластонита для керамической промышленности // Обз. инф. Сер. 5. М.: ВНИИЭСМ. 1989. № 2. С. 1–66.
204. Sakrovorty S.K., Chattopadhyay P. Low-loss ceramics from wollastonite // Trans. Indian. Ceram. Soc. 1984. V. 43. № 6. P. 165–169.
205. Третьяков Ю.Д. Керамика в прошлом, настоящем и будущем // Соросовский образовательный журнал. 1998. № 6. С. 53–59.
206. Быков Е.А., Самсонова Т.Е. Использование современных материалов ЗАО «ГЕОКОМ» для производства керамических изделий // Стекло и керамика. 2006. № 9. С. 36–38. Электронный ресурс. Режим доступа: <http://www.geokom.com/ru/analitics/article2.php>
207. Салтиевская Л.М., Ливсон З.А., Рыщенко М.И. Синтез волластонита и его применение в керамических массах // Стекло и керамика. 1974. № 2. С. 22–24.
208. Гальперина М.К., Лыхина Н.С., Тарантул Н.П. Облицовочные плитки на основе синтезированного волластонита // Стекло и керамика. 1980. № 10. С. 16–17.
209. Гальперина М.К., Тарантул Н.П., Хачумян Е.М. Применение синтезированного из фосфогипса волластонита для керамических плиток // Стекло и керамика. 1983. № 8. С. 20–22.
210. Бариз М.И., Павлов В.Ф., Бушмина И.Ю. Плиточные массы, содержащие волластонит // Стекло и керамика. 1984. № 3. С. 19–21.

211. Гальперин М.К., Тарантул Н.П., Заславская Ю.Е., Колесникова Т.Ф. Необогащённые горные породы для производства керамических плиток // Стекло и керамика. 1987. № 10. С. 17–19.
212. Седельникова М.Б., Погребенников В.М. Влияние минерализующих добавок на процесс синтеза керамических пигментов на основе природного волластонита // Стекло и керамика. 2006. № 1. С. 21–24.
213. Ушакова Ж.И. Использование синтетического волластонита в качестве исходного сырья для глазури при производстве керамических плиток // Тез. докл. научн. конф. «Рац. использ. природ. ресурсов Сибири». Томск: Том. гос. ун-т. 1989. С. 35.
214. Dan T.K., Yayachandran K. Developmen of wollastonite-based porcelains for low firing temperature // Res. and Ind. 1986. V. 31. № 3. P. 218–225.
215. Козловский В.Л., Крупкин Ю.С. Исследование свойств волластонито-содержащего фарфора // Исследование керамического сырья и совершенствование технологии процессов в производстве фарфоровой посуды. М.. 1989. С. 34–40.
216. Балкевич В.Л., Когос А.Ю. Спекание керамических масс с природным и синтезированным волластонитом // Стекло и керамика. 1988. № 1. С. 19–21.
217. Абдрахимов В.З. Фазовый состав облицовочных плиток на основе отходов производства // Стекло и керамика. 1991. № 12. С. 22–23.
218. Чистяков Б.З. Перспективы использования волластонита // Волластонит. М.: Наука. 1982. С. 15–18.
219. Фекельджиев Г., Андреева В. (НРБ) Синтетический волластонит – сырьё для керамической промышленности // Строительни материали и силикатна промышленност. 1981. Т. XXII. № 12. С. 16–18.
220. Шевченко В.П. Использование волластонита в керамической промышленности // Огнеупоры и техническая керамика. 2000. № 4. С. 31–32.
221. Электронный ресурс. Режим доступа:
http://www.imerystalc.com/content/bu/Ceramics/Applications/Frits._glazes_&_engobes/index.php?source=region;1
222. Пат. 2052434 РФ. Ангоб / Ю.А. Щепочкина // Оpubл. 20.01.96.

223. Погребенков В.М., Мельник Е.Д., Верещагин В.И. Использование минерального сырья Сибири для получения самоглазурующихся керамических плиток // *Стекло и керамика*. 1997. №11. С. 38–40.
224. Бессмертный В.С., Сероштан М.В., Ляшко А.А., Крохин В.П., Паршин Н.М. Глазурованная стеновая керамика с улучшенными физико-механическими и декоративными свойствами // *Стекло и керамика*. 2000. № 5. С. 21–23.
225. Меркин А.П., Николаенко Н.А. Особенности декорирования самоглазурующихся керамических плиток // *Стекло и керамика*. 1991. № 6. С. 20–21.
226. US Patent 4963517. Sintered ceramic body with excellent refractories (heat resistance) and machinability and method of manufacture of the same / G. Kazumasa, G. Yasuo, I. Hideki, I. Akira, S. Hiroto // Issued on October 16, 1990.
227. Саркисов П.Д., Михайленко Н.Ю., Хавала В.М. Биологическая активность материалов на основе стекла и ситаллов (обзор) // *Стекло и керамика*. 1993. № 9–10. С. 5–11.
228. Turyna B., Milc J., Laszka A., Cholewa K., Laszka M. Biocompatibility of glass – crystalline materials obtained by the sol-gel method: effect on macrophage function // *Biomaterials*. 1996. V. 17. № 14. P. 1379–1386.
229. Laszka M., Cholewa K., Mozgawa W., Laszka A., Milk J., Turyna B. Application of the sol-gel method to obtain glass-crystalline bioactive materials // *Proc. 17th Inf. Congr. Glass. Beijing*. 1995. С. 288–293.
230. De Aza Piedad N., Guitian Francisco, De Aza Salvador. Phase diagram of wollastonite – tricalcium phosphate // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1995. V. 78. № 6. С. 1653–1656.
231. Шумкова В.В., Погребенков В.М., Карлов А.В. и др. Гидроксилapatит – волластонитовая биокерамика // *Стекло и керамика*. 2000. № 10. С. 18–20.
232. Сибуя Т. Стекло и керамика // *Muki Materialaru (Inorganic materials)*. 1996. V. 3. № 264. С. 419–426.
233. Тимашев В.В., Сычёва Л.И., Антоничева Н.Б. Композиционные вяжущие материалы, армированные волокнистыми кристаллами и стекловолокнами // *Синтез и исследование материалов на основе силикатов и других тугоплавких соединений*. Тр. МХТИ им. Д.И. Менделеева. 1982. вып. 123.

234. Эйрих В.И., Березовский С.В., Тарантул Н.П., Иорамашвили И.Н., Конов Г.В. О применении волластонита в производстве композиционных строительных материалов и изделий на основе цемента // Строительные материалы. 1996. № 1. С. 14–17.
235. А.с. 903296 СССР. Способ получения гидросиликатного продукта / М.А. Сафарян, Г.Г. Мартиросян, М.С. Манучарян, А.М. Сафарян, Э.Б. Овсепян // Оpubл. 07.02.82.
236. Чижиков С.Н. Применение волластонита при производстве ЛКМ и сухих строительных смесей // СтройПРОФИЛЬ. 2001. № 10.
<http://stroyprofile.com/archive/208>
237. Логанина В.И., Макарова Л.В., Папшева К.А. Влияние технологии синтеза силикатных наполнителей на свойства известковых и отделочных составов // Региональная архитектура и строительство. 2011. № 2. С. 66–69.
238. Логанина В.И., Макарова Л.В., Сергеева К.А. Применение добавки на основе гидросиликатов кальция для сухих строительных смесей // Сухие строительные смеси. 2012. № 1. С. 16–18.
239. Пат. 2057738 РФ. Смесь для изготовления теплоизоляции / В.С. Розанова, В.А. Скороходов, Н.И. Демиденко, Л.А. Алёхина // Оpubл. 10.11.95.
240. Пат. 1550852 РФ. Огнеупорная набивная масса для футеровки вакуумных металлургических печей / Б.И. Бондарев, И.А. Пихутин, В.Г. Бабкин и др. // Оpubл. 20.11.96.
241. Розанова В.С., Скороходов В.А., Довбыш А.В., Демиденко Н.И. Проблемы футеровочных материалов при приготовлении и литье лёгких сплавов // Проблемы металлургии лёгких и специальных сплавов. М.: ВИЛС. 1991. С. 223–227.
242. Mikhopadhyay T.K., Prasad S.D., Dan T.K. Study on Improvement of Thermomechanical Properties of Red Clay Wares with Addition of Wollastonite // Research and Industry. 1995. V. 40. № 4. P. 306–310.
243. Пат. 2298537 РФ. Способ получения керамических изделий на основе волластонита / Е.И. Суздальцев, В.В. Викулин, М.Ю. Русин, Л.Н. Русанова, М.М. Цветкова и др. // Оpubл. 10.05.2007.
244. Пат. 2132829 РФ. Способ получения листового теплоизоляционного материала на основе волластонита / Ю.Ю. Александров, С.А. Жморщук, Д.Б. Ошурков, Н.П. Стародубцев // Оpubл. 10.07.1999.

245. Demidenko N.I., Podzorova L.I., Rozanova V.S., Skorokhodov V.A., Shevchenko V. Ya. Wollastonite as a new kind of natural material (a review) // *Glass and Ceramics*. 2001. V. 58. № 9-10. С. 308–311.
246. Акатьева Л.В., Гладун В.Д., Холькин А.И. Комбинированные огнезащитные порошкообразные покрытия на основе синтетических силикатов кальция / Сб. мат. XXX юбилейной междунар. конф. «Композиционные материалы в промышленности». 2010. Ялта – Киев: УИЦ «Наука. Техника. Технология». С. 155–156.
247. Шабанов В.Ф., Павлов В.Ф., Павленко Н.И. Пористый волластонит на основе шлаков металлургического производства // *Строительные материалы*. 2002. № 4. С. 17–26.
248. Lubin G. *Handbook of composites*. New York: Van Nostrand Reinhold Company. Inc. 1982. p.786.
249. *Metall matrix composites* / schoutens Jacques E. // *Ref. Book Compos Technol*. 1989. V.1. Lancaster (Pa); Basel. P. 175-269.
250. Гладун В.Д., Башаева Л.А. Синтетический волластонит для авиационной и космической техники // Тез. док. междунар. науч.-тех. конф. «Инженерно-физические проблемы авиационной и космической техники». Москва-Егорьевск. 1995. С. 23.
251. Заявка 2240160 Япония. Материалы для изготовления частей камеры автомобильных моторов // РЖХ 1991. 21Т192П.
252. Усиленные полимочевинные материалы, получаемые реакционным литьем и используемые в автокузовах // *SAE Techn. Pap. Ser.*1986. № 880361. P. 9–53.
253. Левинтов Б.Л., Ларин Т.В., Асташкевич В.М., Башаева Л.А. Исследование поведения фосфидной эвтектики в температурном диапазоне работы чугуновых тормозных колодок // *Литейное производство*. 1986. № 3-5.
254. Левинтов Б.Л., Башаева Л.А., Ларин Т.В., Даулетбаев Н.Б., Гринберг М.Б. Исследование фазового состава поверхностных слоев трения износостойких чугунов // *Трение и износ*. 1987. Т. 8. № 5. С. 944–948.
255. Золотухин И.В. *Физические свойства аморфных металлических материалов*. М.: Металлургия. 1986. 176 с.

256. Гладун В.Д., Куприянова О.П., Башаева Л.А. Порошковые магнитомягкие материалы на основе волластонита // Тез. докл. открытой науч. конф. МГТУ «Станкин». Москва. 1999. С. 85.
257. Дегтярева А.С., Дуйсемалиев У.К. Исследование влияния волластонита на структуру и свойства алюминия и его сплавов // Вестник Казахского нац. технич. унив.-та им. К.И. Сатпаева. 2001. 4(27). С. 119–122.
258. Паничкин А.В., Волошкин А.П., Соймин Н.Я., Карпенюк А.Н. Реакционное взаимодействие волластонита ($\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$) со сплавом Al–10 мас.% Mg / Тр. Международной научно-технической конференции «Современные металлические материалы и технологии». С.-Петербург: СПбГПУ. 2009. С. 194.
259. Паничкин А.В., Соймин Н.Я., Карпенюк А.Н., Ермеков Г.А., Кшибекова Б.Б. Использование волластонита как наполнителя металломатричных композиционных материалов и модификатора структуры сплавов // Цветные металлы. 2010. № 4. С. 73–77.
260. Паничкин А.В., Кенжалиев Б.К. Применение метода диффузионных пар к изучению равновесия в системе Mg–Cd // КИМС. 2004. № 3. С. 47–51.
261. Соймин Н.Я. Высокопрочные микроармированные композиции на основе волластонита в транспортной отрасли // «Магистраль». 2006. № 4. С. 6.
262. US Patent 5604285. Resin composition for sliding part / Т. Miyamori, М. Kato, М. Komori, Т. Shimizu // Issued on February 18, 1997.
263. Заявка 2219888 Япония. Композиции для фрикционных материалов и их получение // РЖХ. 1992. 21Т192П.
264. Заявка 60-267356 Япония. Стеклонаполненная композиция // РЖХ. 1998. 11Т69П.
265. Гладун В.Д., Ударцева Г.Г., Абдулкаримова Р.Г. Разработка высокотемпературной керамической структуры для передних кромок летательных аппаратов // Каз. МНТЦ-СВС. 1989. Алма-Ата. 127 с.
266. Гладун В.Д., Андреева Н.Н., Акатьева Л.В., Пронина В.С. Экологически чистая технология получения полировальной пасты // Сб. тр. междунар. науч.-практ. конф. «ПРОТЭК». М.: МГТУ «Станкин». 2001. т.1. С. 21.
267. Краткая энциклопедия по пиротехнике / Под ред. Ф.П. Мадякина. Казань: Изд. КГТУ. 1999. 243 с.

268. Zarko V.E., Gladun V.D. Studies of Distraction of the Reacting Surface during Pyrotechnic Combustion // Proceedings of the 8 Pyrotechnics Seminar. Chicago. 1982. P. 35–44.
269. 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.
270. А.с. № 986853 СССР. Способ получения гидросиликатного продукта / Г.Г. Мартиросян, К.И. Саснаукскас, Ю.С. Саркизова и др. // Опубл. 07.01.83.
271. Балкевич В.Л. Техническая керамика. М.: Стройиздат. 1984. 256 с.
272. Акатьева Л.В., Гладун В.Д., Андреева Н.Н. Применение синтетического ксонотлита в качестве сорбента высокотоксичных азотсодержащих соединений // Тез. док. III междунаро. молодёжн. науч.-практич. конф. «Человек и космос». Днепропетровск. 2001. С. 287.
273. 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.
274. Акатьева Л.В., Гладун В.Д., Холькин А.И. Применение экстрагентов в процессах синтеза силикатов кальция и материалов на их основе // Хим. технология. 2010. Т. 11. № 8. С. 449–461.
275. Акатьева Л.В., Гладун В.Д., 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.

276. 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.
277. 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., Гладун В.Д., Акатьева Л.В. 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.
278. Фомин Г.С. Лакокрасочные материалы и покрытия: Энциклопедия международных стандартов. М.: ИПК Изд-во стандартов. 1998. 576 с.
279. Пат. 2114885 РФ. Способ получения пигментов / С.В. Дугуев, В.Б. Иванова // Оpubл. 10.07.98.
280. А.с. 437791 СССР. Способ получения пигментного концентрата / Л.М. Шутер, М.Л. Шевченко, И.Г. Успенская и др. // Оpubл. 30.07.74.
281. Пат. 2108354 РФ. Способ получения композиционного пигмента / В.Н. Копылов, В.А. Ковязин., М.И. Школьник и др. // Оpubл. 10.04.98.
282. Виндюкова Г.Н. Химия красителей. М.: Химия. 1979. 296 с.
283. 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.
284. Tanaka Hidetsugu, Adachi Shin-Ichi, Ugawa Masahiro // Suido kyokai zasshi = J.Jap. Water Works Assoc. 1996. 65. № 12. С. 18–28.
285. Ramos L., Sojo L.E., Vreuls J.J., Brinkman U.A. Study of the fast competitive adsorption of pesticides in soils by simultaneous filtration and solidphase extraction with subsequent GC-MS // Th. Environ. Sci. and Technol. 2000. V. 34. № 6. С.1049–1055.
286. Norberg Jan, Slobodnik Jaroslav, Vreuls Rene J.J., Brinkman Udo A. Th. On-line solid phase extracrion – liquid chromatography for screening and quantification of organophosphorus pesticides in surface water // Anal. Meth. and Instrum. 1995. V. 2. № 5. С. 266–276.

287. Di Corcia A., Crescenzi C., Samperi R., Scappaticcio L. Trace analysis of sulfonylurea herbicides in water: Extraction and purification by a carbograph 4 cartridge, followed by liquid chromatography with UV detection, and confirmatory analysis by an electrospray/mass detector // *Anal. Chem.* 1997. V. 69. № 14. С. 2819–2826.
288. Hengel M.J., Mourer C.R., Shibamoto T. New method for analysis of pyrethroid insecticides: esfenvalerate, cis-permethrin, and trans-permethrin, in surface waters using solid-phase extraction and gas chromatography // *Bull. Environ. Contam. and Toxicol.* 1997. V. 59. № 2. С. 171–178.
289. Woin P. C₈-solid-phase extraction of the pyrethroid insecticide fenvalerate and the chloroacetanilide herbicide metazachlor from pond water // *Sci. Total Environ.* 1994. V. 156. № 1. С. 67–75.
290. Potter David W., Pawliszyn J. Rapid determination of polyaromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in water using solid-phase microextraction and GC/MS // *Environ. Sci. and Technol.* 1994. V. 28. № 2. С. 298–305.
291. Дедов А.Г., Некрасова В.В., Зайцев Н.К., Хлебалкин В.А., Суслов С.Г., Травникова Л.А. Применение твердофазной экстракции для подготовки проб при определении содержания фенолов в водных растворах // *Нефтехимия.* 2000. Т. 40. № 1. С. 62–66.
292. Chiavarini S., Cremisini C., Ferri T., Morabito R., Ubaldi C. Liquid-solid extraction of butyltin compounds from marine samples // *Appl. Organometal. Chem.* 1992. V. 6. № 2. С. 147–153.
293. Петров С.И., Фула А., Василенко П.А., Жалнина Т.И., Любименко В.А. ИК-спектрофотометрическое определение нефтепродуктов в воде с предварительным концентрированием методом твердофазной экстракции // *Жур. аналитической химии.* 1998. 53. № 11. С. 1194–1198.
294. Коренман Я.И., Суханов П.Т., Калинкина С.П. Экстракционно-сорбционное извлечение нафтолов из водных сред с применением пенополиуретана // *Химия и технология воды.* 2002. Т. 24. № 3. С. 257–263.
295. Милюкин М.В. Твердофазная экстракция, идентификация и количественная оценка содержания микропримесей ограничено-летучих органических соединений деионированных вод, используемых в энергетической промышленности, методом хромато-масс-спектрометрии // *Химия и технология воды.* 1998. Т. 20. № 3. С. 262–284.

296. Миллюкин М.В. Твердофазная экстракция и идентификация неионогенных поверхностно-активных веществ класса оксиэтилированных фенолов и алкилфенолов в шахтных водах методом хромато-масс-спектрометрии // Химия и технология воды. 1997. 19. № 6. С. 588–604.
297. Малофеева Г.И., Петрухин О.М., Рожкова Л.С., Спиваков Б.Я., Генкина Г.К., Матрюкова Т.А. Твердофазная экстракция диалкилдитиофосфатов металлов // Жур. аналитической химии. 1996. Т. 51. № 3. С. 279–282.
298. Yun C.H., Prasad R., Guha A.K., Sirkar K.K. Hollow fiber solvent extraction removal of toxic heavy metals from aqueous waste streams // Ind. and Eng. Chem. Res. 1993. V. 32. № 6. С. 1186–1195.
299. Petrich M., Hartung J., Beyer L., Cortina J., Martinez M., Sastre A., Aguilar M. Liquid-liquid and solid-liquid extraction of gold (III) from acidic solutions by N-(thiocarbamoyl)benzamidines // Solv. Extr. Process Ind.: Pap. ISEC'93. York. V. 3. London; New York. 1993. С. 1399–1406.
300. Андреева Н.Н., Мартель Л.Э., Зебрева А.И., Николаева Т.А. Применение твёрдых экстракционных реагентов для селективного извлечения и определения скандия в технологических растворах // Жур. неорг. химии. 1999. Т. 44. № 8. С. 1393–1396.
301. Заявка 2723936 Франция. Procédé de récupération des métaux lourds contenus dans les effluents aqueux par un système polymère conducteur-agent complexant / T. Farouk, G. Eugene // Оpubл. 01.03.96.
302. Евсеева Н.К., Туранов А.Н., Резник А.М., Букин В.И., Смирнова А.Г. Сорбционное извлечение ванадия (V) из слабокислых растворов // Жур. прикл. химии. 1997. 70. № 9. С. 1443–1446.
303. Van Zanten John H., Chang David S.-W., Stanish I., Monbouquette Harold G. Selective extraction of Pb^{2+} by metal-sorbing vesicles bearing ionophores of a new class // J. Membr. Sci. 1995. V. 99. № 1. С. 49–56.
304. Cortina J.L., Miralles N., Aguilar M., Sastre A.M. Solvent impregnated resins containing di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid. I. Preparation and study of the retention and distribution of the extractant on the resin // Solv. Extr. and Ion Exch. 1994. V. 12. № 2. С. 349–369.

305. Geist A., Plucinski P., Nitsch W. Modellierung der Multikationenkoextraktion in Hohlfasermusername auf der Basis von kinetischen Messungen und Gleichgewichtsdaten // Chem. Ing. Techn. 1997. V. 69. № 7. С. 946–951.
306. Пат. 2089558 РФ. Способ получения твёрдых экстрагентов для извлечения золота и редких металлов из солянокислых растворов / Т.А. Гриневич, А.А. Соловьянов, Н.А. Царенко, В.В. Якшин // Оpubл. 10.09.97.
307. Холькин А.И., Кузьмин В.И. Бинарная экстракция // ЖНХ. 1982. Т.27. №8. С. 2070–2076.
308. Холькин А. И., Белова В. В., Пашков Г. Л. и др. Применение бинарных реагентов. // Хим. технология. 2000. № 12. С. 3–11.
309. А.И. Холькин. Бинарная экстракция. Часть I. Основные положения. // Хим. технология. 2000. № 5. С. 39–45.
310. А.И. Холькин. Бинарная экстракция. Часть II. Экстракция кислот и гидроксидов металлов. // Хим. технология. 2000. № 6. С. 37– 43.
311. А.И. Холькин. Бинарная экстракция. Часть III. Технологическое применение. // Хим. технология. 2000. № 9 . С. 41– 48.
312. Kholkin A. I., Pashkov G.L., Fleitlich I. Yu. et al. Application of binary extraction in hydrometallurgy. // Hydrometallurgy. 1994. V.36. P. 109–125.
313. Холькин А. И., Кузьмин В. И., Пашков Г. Л. и др. Бинарная экстракция и перспективы её применения. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1990. вып. 5. С. 3–17.
314. Kholkin A.I., Belova V.V., Pashkov G.L. et al. Solvent binary extraction // J. Molec. Liquids. 1999. V. 82. P. 131–146.
315. Холькин А.И., Белова В.В., Вошкин А.А., Жидкова Т.И., Жилов В.И., Джана Р.К. Бинарные экстрагенты на основе диалкилдитиофосфорных кислот в гидрометаллургии // Хим. технология. 2005. № 8. С. 34–42.
316. Холькин А.И. Патрушева Т.Н. Экстракционно-пиролитический метод: Получение функциональных оксидных материалов. М.: КомКнига. 2006. 288 с.
317. Ягодин Г.А., Коган З.С., Сергиевский В.В. и др. Основы жидкостной экстракции. М.: Химия. 1981. 400 с.
318. Гиндин Л.М. Экстракционные процессы и их применение. М.: Наука. 1984. 144 с.

319. Розен А.М. Физическая химия экстракционных равновесий. В кн.: Экстракция. М.: Госатомиздат. 1962. Вып. 1. С. 6–87.
320. Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. Экстракционное концентрирование. М.: Химия. 1971. 272 с.
321. Комаров В.С. Синтез и регулирование пористой структуры адсорбентов. Мн.: Бел. изд. Товарищество "Хата". 2003. 276 с.
322. Гладун В.Д., Андреева Н. Н., Акатьева Л.В., Драгина О.Г. Неорганические адсорбенты из техногенных отходов для очистки сточных вод промышленных предприятий // Экология и промышленность России. 2000. № 5. С. 17–20.
323. Холькин А.И., Андреева Н.Н., Гладун В.Д., Акатьева Л.В. Применение принципов бинарной экстракции для создания высокоэффективных органоминеральных сорбентов // Сб. тр. междунар. науч.-практ. конф. «ПРОТЭК». М.: МГТУ «Станкин». 2002. Т. 3. С. 787–790.
324. Гладун В.Д., Андреева Н.Н., Акатьева Л. В., Мелёхина Л.А., Подшивалова М.В. Применение синтетического гидросиликата кальция в процессах очистки сточных вод промышленных предприятий // Тез. докл. III науч.-технич. конф. «Проблемы, способы и средства защиты окружающей среды от загрязнений нефтью и нефтепродуктами». Москва. ВИМИ. 1999. С. 23.
325. Акатьева Л.В., Суясов З.В., Гальцев И.М. Гидросиликатные сорбенты – преграда на пути загрязнения водоёмов // Сб. тр. междунар. науч.-практ. конф. «ПРОТЭК». М.: МГТУ «Станкин». 2001. Т. 1. С. 16.
326. Sharma Y.C., Gupta G.S., Prasad G., Rupainwar D.C. Use of wollastonite in the removal of Ni (II) from aqueous solutions // Water, air, and Soil. Pollut. 1990. V. 49. № 1-2. С. 69–79.
327. Гордиенко П.С., Ярусова С.Б., Буланова С.Б., Супонина А.П., Зарубина Н.В., Майоров В.Ю. Сорбционные свойства материалов на основе силикатов кальция по отношению к ионам Co^{2+} // Хим. технология. 2011. Т. 12. № 5. С. 282–290.
328. Ярусова С.Б., Гордиенко П.С., Азарова Ю.А., Блохин М.Г. Извлечение ионов Cu^{2+} из водных растворов материалом на основе гидросиликата кальция: III Международная конференция по химии и химической технологии: Сборник материалов. 16-20 сентября 2013. Институт общей и неорганической химии. Ереван. 2013. С. 557–559.

329. Гордиенко П.С., Супонина А.П., Ярусова С.Б. Сорбция ионов Pb^{2+} силикатными сорбентами синтетического и техногенного происхождения: III Международная конференция по химии и химической технологии: Сборник материалов. 16-20 сентября 2013. Институт общей и неорганической химии. Ереван. 2013. С. 543–546.
330. Григорян Г.О., Григорян О.В., Арутюнян Г.А., Багинова Л.Г. Взаимодействие гидрometасиликата кальция с водными растворами хлоридов тяжёлых металлов // Хим. журнал Армении. 1998. Т. 51. № 2. С. 3–10.
331. А.с. 1502478 СССР. Способ очистки сточных вод от взвешенных частиц диоксида кремния / В.А. Телитченко, В.И. Ткаченко, В.М. Утешев, В.Ф. Лешенко // Опубл. 23.08.89.
332. РМ 11 091.630.2-82. Охрана природы. Требования к степени очистки промышленных сточных вод.
333. Курнаков Н.С. Развитие учения о равновесной химической диаграмме // В кн.: Доклады, представленные к торжественной Юбилейной сессии Академии наук СССР. Л.: Изд-во АН СССР. 1932. С. 18–22.
334. Николаев А.В., Яковлев И.И. Клатратообразование и физико-химический анализ экстракционных систем. Новосибирск: Наука. 1975. 190 с.
335. Тананаев И.В. О развитии современного физико-химического анализа // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1976. Т. 12. С. 157–165.
336. Лазарев В.Б., Шевченко В.Я., Гринберг Я.Х., Соболев В.В. Полупроводниковые соединения группы АВ. М.: Наука, 1978. 256 с.
337. Верхотуров А.Д., Шпилёв А.М., Коневцов Л.А. Предмет исследования, концептуальные и методологические основы становления и развития материаловедения // Хим. технология. 2008. № 5. С. 197–204.
338. Верхотуров А.Д., Ершова Т.Б., Коневцов Л.А. Об основных идеях, парадигмах и методологии науки о материалах // Хим. технология. 2006. № 9. С. 11–15.
339. 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.

340. Кочетков С.П. Комплексная переработка природных фосфатов – стратегически важное и экологически безопасное направление в основной химии // Электронный ресурс. Режим доступа:
<http://www.ecology-mgou.ru/smotr-2013/17.pdf>
341. Локшин Э.П., Калинин В.Т., Тареева О.А. Извлечение редкоземельных элементов из промпродуктов и техногенных отходов переработки хибинского апатитового концентрата // Цветные металлы. 2012. № 3. С. 75–80.
342. Рябцев А.Д., Коцупало Н.П., Вахромеев А.Г., Комин М.Ф. Поликомпонентные литиеносные рассолы Сибирской платформы – сырьё многоцелевого назначения // Рациональное освоение недр. 2013. № 1. С. 44–51.
343. Рябцев А.Д., Коцупало Н.П., Менжерес Л.Т. Перспективы комплексной переработки литиеносных природных рассолов хлоридного натриевого и смешанного типов // Химическая технология. 2014. Т. 15. № 3. С. 129–138.
344. M. J. Buerger, C. T. Prewitt (1961): The crystal structures of wollastonite and pectolite. Proceedings of the National Academy of Sciences. U.S.A. 47. 1884–1888.
345. Руби С., Томас Д., Хэнссон Д. Гибкая разработка веб-приложений в среде Rails. 4-е изд. СПб.: Питер. 2012. 464 с.
346. Хэл Фултон. Программирование на языке Ruby. 2-е изд. М.: ДМК Пресс. 2007. 688 с.
347. Электронный ресурс. Режим доступа:
<http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%92%D0%B5%D0%B1-%D0%BF%D1%80%D0%B8%D0%BB%D0%BE%D0%B6%D0%B5%D0%BD%D0%B8%D0%B5>
348. Марко Беллиньясо. Разработка Web-приложений в среде ASP.NET 2.0: задача – проект – решение = ASP.NET 2.0 Website Programming: Problem - Design - Solution. М.: «Диалектика». 2007. 640 с.
349. Олищук А. В. Разработка Web-приложений на PHP 5. Профессиональная работа. - М.: «Вильямс». 2006. 352 с.
350. Beck K. Test-Driven Development: By Example. Addison-Wesley. 2003.
351. Бек К. Экстремальное программирование. СПб.: Питер. 2002.
352. Newkirk, JW and Vorontsov, AA. Test-Driven Development in Microsoft .NET. Microsoft Press. 2004.

353. Рыжиков Ю.И. Работа над диссертацией по техническим наукам. СПб.: БХВ-Петербург. 2012. 512 с.
354. Брауде Э. Технология разработки программного обеспечения. СПб.: Питер. 2004. 655 с.
355. Ахтырченко К. В., Сорокваша Т. П. Методы и технологии реинжиниринга ИС: Труды Института Системного Программирования РАН. 2003.
356. Michael Hartl Ruby on Rails Tutorial: Learn Web Development with Rails (2nd Edition). (Addison-Wesley Professional). Ann Arbor. USA. 2012. 600 p.
357. Электронный ресурс. Режим доступа: <http://seodict.ru/framework/>
358. ГОСТ 19.402-78. Единая система программной документации. Описание программы.
359. ГОСТ 19.502-78. Единая система программной документации. Описание применения. Требования к содержанию и оформлению.
360. Лавров С.С. Программирование. Математические основы, средства, теория. СПб.: Питер. 2001. 320 с.
361. Белов П.Г. Системный анализ и моделирование опасных процессов в техносфере: Учеб. пособие д/вузов. М: Издательский центр «Академия». 2003. 512 с.
362. Электронный ресурс. Режим доступа: www.heroku.com
363. Электронный ресурс. Режим доступа: <http://www.postgresql.org/>
364. Электронный ресурс. Режим доступа:
<http://ru.wikipedia.org/wiki/ActiveRecord>
365. Гладун В.Д., Холькин А.И., Акатьева Л.В. Промышленность синтетического волластонита // Вестник НАН РК. № 6. 2006. С.15–26.
366. Гладун В.Д. Перспективы создания промышленной индустрии синтетического волластонита // Материалы международ. науч.-практ. конф. «Волластонит: возможности и перспективы его применения в индустрии Казахстана». Алматы: КазАТК. 2006. С. 5–15.
367. 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.

368. 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.
369. IUPAC Manual of Symbols and Terminology, Appendix 2, Pt.I, Colloid and Surface Chemistry. Pure Appl. Chem. 1972. V. 31. P. 578.
370. Цивадзе А.Ю., Русанов А.И., Фомкин А.А., Волощук А.М., Товбин Ю.К., Толмачёв А.М., Авраменко В.А. Физическая химия адсорбционных явлений. М.: Издательская группа «Граница». 2011. 304 с.
371. Скрипов В.П., Файзуллин М.З. Фазовые переходы кристалл-жидкость-пар и термодинамическое подобие. М.: Физматлит. 2003. 160 с.
372. Greg S.J., Sing K.S.W. Adsorption, surface area and porosity. London and New York: Academic press. 1967. 408 p.
373. Справочник по технологии наночастиц / Пер. с англ. колл. переводчиков; науч. ред. Ярославцев А.Б., Максимовский С.Н. М.: Научный мир. 2013. 730 с.
374. Корнеев В.И., Данилов В.В. Растворимое и жидкое стекло. С.-Петербург: Стройиздат. СПб. 1996. 216 с.
375. Казанкин О.Н., Марковский Л.Я., Миронова И.А., Пекерман Ф.М., Петошина Л.Н. Неорганические люминофоры. Л.: Химия. 1975. 192 с.
376. Христов Ц.И., Попович Я.В., Галактионов С.С., Сощин Н.П. Синтез цинк-силикатных люминофоров золь-гель методом // Неорг. мат. 1996. Т. 32. №1. С. 89–94.
377. Христов Ц.И., Попович Я.В., Галактионов С.С., Сощин Н.П. Кальций-силикатные люминесцентные материалы, полученные золь-гель методом // Стекло и керамика. 1994. № 9-10. С. 7–12.
378. Fan Xianping, Wang Minquan, Yu Yi, Wu Qingzhou. Crystallization process of MgSiO_3 gel and influence of crystallization on luminescence of Eu^{3+} ions // J. Phys. Chem. Solids. 1996. V. 57. № 9. P. 1259–1262.
379. Kubota S., Shimada M. $\text{Sr}_3\text{Al}_{10}\text{SiO}_{20}:\text{Eu}^{2+}$ as a blue luminescent material for plasma displays // Appl. Phys. Lett. 81 (2002) P. 2749–2751.

380. Im W. B., Kang J. H., Lee D. C., Lee S. , Jeon D. Y., Kang Y. C., Jung K. Y. Origin of PL intensity increase of $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ phosphor after baking process for PDPs application // *Solid State Commun.* 133 (2005) P. 197-201.
381. Kim C. H., Park H. L. Mho S. I. Photoluminescence of Eu^{3+} and Bi^{3+} in $\text{Na}_3\text{YSi}_3\text{O}_9$ // *Solid State Commun.* 101 (1997) P. 109–113.
382. Di W. H., Wang X. J., Chen B. J., Zhao X. X. A new sol-gel route to synthesize $\text{YPO}_4:\text{Tb}$ as a green-emitting phosphor for the plasma display panels // *Chem. Lett.* 34 (2005) P. 566–567.
383. Ермолаева Ю.В., Масалов В.М., Грузинцев А.Н., Якимов Е.Е., Зверькова И.И., Varthou С., Толмачёв А.В., Емельченко Г.А. Синтез и некоторые особенности структуры и люминесценции монодисперсных гетерочастиц «ядро–оболочка» $\text{SiO}_2/(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{O}_3$ ($x=0,07$) // *Письма в ЖТФ.* 2010. Т. 36. №15. С. 94–101.
384. Архипов Д.В., Христов Ц.И., Попович Н.В., Галактионов С.С., Сошин Н.П. Катодолюминофоры на основе оксоортосиликата иттрия, полученные золь-гель методом // *Неорг. мат.* 1996. Т. 32. № 4. С.459–463.
385. Стеблевская Н.И., Медков М.А., Белобелецкая М.В. Люминофоры и защитные покрытия на основе оксидов и оксисульфидов РЗЭ, полученные экстракционно-пиролитическим методом // *Хим. технология.* 2013. Т.14. №2. С. 65–70.
386. Андреев А.И., Мухин С.В., Некрасов В.В., Никитенко В.А., Пауткина А.В. Модульная многофункциональная оптоволоконная спектрометрическая система: Ч. I. Устройство и принципы эксплуатации аппаратуры. – М.: МИИТ. 2008. Электронный ресурс. Режим доступа: www.avantes.ru/articles/up1/.
387. Васина О.Ю. Золь-гель люминофоры на основе силикатов элементов второй группы: Дисс. ... канд. хим. наук. Москва. 2003. 187 с.
388. Chen Guantong, Zhuang Weidong, Liu Ronghui, Liu Yuanhong, Hu Yunsheng, He Huaqiang. Photoluminescent properties of tunable green-emitting oxynitride $(\text{Ba}_{3-x}\text{Sr}_x)\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ phosphor and its application in white LEDs // *J. of Rare Earths.* 2013. V. 31. № 10. P. 944–949.
389. Sun Zhihua, Wang Minqiang, Song Xiaohui, Jiang Ziqiang. Combustion synthesis and luminescence properties of $\text{Ca}_4\text{Y}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}:\text{Eu}^{3+}$ red phosphor for white LEDs // *J. of Rare Earths.* 2013. V. 31. № 10. P. 957–961.

390. Huang Shan, Wei Xiantao, Chen Yonghu, Yin Min. Luminescence properties of a single-host $\text{Ba}_{1.8-w}\text{Sr}_w\text{Li}_{0.4}\text{SiO}_4:\text{Ce}^{3+},\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$ for WLED // *J. Rare Earths*. 2013. V. 31. № 3. P. 227–230.
391. Wang Lingchang, Lu Qifei, Li Jian, Lin Chengguo, Cao Lisheng, Wang Dajian. Microwave firing-incubation of cage-like $(\text{Ba},\text{Sr})_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:0.06\text{Eu}^{2+},0.1\text{Mn}^{2+}$ sphere from sprayed template-free xerogel particles // *J. Rare Earths*. 2013. V. 31. № 6. P. 541–545.
392. Masoud Eslami, Zohreh Hamnabard, Ali Nemat. Synthesis and spectral properties of Nd-doped glass-ceramics in $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO}$ system prepared by sol-gel method // *J. Rare Earths*. 2013. V. 31. № 6. P. 595–599.
393. Wang Xiaochun, Zhang Xiyan, Wang Chen, Qin Weida, Sun Jiaxun. Influences of phase composition on $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ luminous performance // *J. Rare Earths*. 2013. V. 31. № 5. P. 456–460.
394. Yang Penghui, Yu Xue, Yu Hongling, Jiang Tingming, Zhou Dacheng, Qiu Jianbei. Effects of crystal field on photoluminescence properties of $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{2+}$ phosphors // *J. Rare Earths*. 2012. V. 30. № 12. P. 1208–1212.
395. Yang Chuangtao, Xie Lijuan, Xiao Quanlan, Liu Guanxi, Peng Wenfang, Meng Jianxin. $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MgSiO}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$: A novel tunable single-matrix tricolor phosphor for W-LED // *J. Rare Earths*. 2012. V. 30. № 2. P. 110–113.
396. Zhai Yongqing, You Zhijiang, Liu Yahong, Sun Yipei, Ji Qingqing. Properties of red-emitting phosphors $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ prepared by gel-combustion method assisted by microwave // *J. Rare Earths*. 2012. V. 30. № 2. P. 114–117.
397. Lu Chunyan, Jin Huaidong, Liang XiaoJuan, Xiang Weidong, Zhong Jiasong, Dong Yongjun. A novel green-yellow emitting phosphor $\text{Ca}_{1.5}\text{Y}_{1.5}\text{Al}_{3.5}\text{Si}_{1.5}\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ and its luminescence properties // *J. Rare Earths*. 2012. V. 30. № 7. P. 647–650.
398. Li Bm, Xiao Hong, Zhang Guigin. Preparation of $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2:\text{Eu}^{3+};\text{Bi}^{3+}$ phosphor by the sol-gel method // *Chin. J. Appl. Chem*. 1990. V. 7. № 1. P. 76–79.
399. Фок М. В. Введение в кинетику люминесценции кристаллофосфоров. М.: Наука, 1964. 284 с.
400. Гурвич А.М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров: Учеб. пособие для вузов. М.: Высшая школа. 1971. 336 с.

401. 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.
402. Zhang Le, Lu Zhou, Zhu Jinzhen, Yang Hao, Han Pengde, Chen Yan, Zhang Qitu. Citrate sol-gel combustion preparation and photoluminescence properties of YAG:Ce phosphors // J. Rare Earths. 2012. V. 30. № 4. P. 289–296.
403. Патрушева Т.Н. Экстракционно-пиролитический метод получения функциональных оксидных материалов: Дисс. ... док. тех. наук. Москва. 2005. 320 с.
404. Патрушева Т.Н., Александровский А.С., Хвалько А.А., Коловский Ю.В., Полюшкевич А.В., Холькин А.И. Оксидные люминесцентные материалы, полученные экстракционно-пиролитическим методом // Хим. технология. 2010. Т.11. № 4. С. 198–203.
405. Стеблевская Н.И. Композиты на основе оксидов РЗЭ: экстракционно-пиролитический синтез // Хим. технология. 2009. Т.10. № 11. С. 680–685.
406. Пат. 2269553 РФ. Неорганический пигмент на основе пироксенов и способ его получения / Н.И. Радишевская, Л.А. Егорова, А.Ю. Чапская, Е.Ю. Егорова, В.И. Верещагин // Оpubл. 10.02.2006.
407. Пат. 2080343 РФ. Способ получения кобальтового пигмента / В.И. Тарасов, И.О. Попов, А.А. Пономарёв, А.А. Чиковани, В.В. Хайдов // Оpubл. 27.05.97.
408. Пат. 2295514 РФ. Способ получения дигидрата оксалата кобальта (II) / Е.Г. Афонин // Оpubл. 27.05.97.
409. Пат. 2329205 РФ. Керамический пигмент синий / Ю.А. Щепочкина // Оpubл. 20.07.2008.
410. Пат. 2334690 РФ. Керамический пигмент сине-зелёный / Ю.А. Щепочкина // Оpubл. 27.09.2008.
411. Пат. 2184101 РФ. Шихта для изготовления керамического пигмента синего цвета / М.Б. Седельникова, В.М. Погребенков, В.И. Верещагин, В.Г. Бондалетов, И.Г. Антонов, С.И. Приходько // Оpubл. 27.06.2002.
412. Пат. 2034880 РФ. Способ получения тёмно-фиолетового кобальтового пигмента / Ю.А. Груздев, Д.А. Герасимов // Оpubл. 10.05.95.

413. А. с. SU 472959. Способ получения хромсиликатного пигмента / Б.П. Середа, А.А. Солошенко, Г.А. Кравченко, Б.А. Попов, Б.А. Пахомов, А.А. Ваулина, В.Г. Вахтин // Оpubл. 05.06.75.
414. Пат. 2090583 РФ. Способ получения синего алюмокобальтового пигмента / В.А. Полубояров, О.В. Андрюшкова, Е.Г. Аввакумов // Оpubл. 20.09.97.
415. Герасимова Л.Г., Касиков А.Г., Багрова Е.Г. Жданова Н.М. Технология синего лессирующего пигмента из хлорида кобальта (II) // Хим. технология. 2000. № 4. С. 22–25.
416. Николаева Т.А., Волошкин А.П., Романчук А.С. Экологически чистые пигменты и наполнители в современных технологических процессах // Экология и современное технологическое общество. Под общ. ред. В.Д. Гладуна. ЕТИ МГТУ «Станкин». Егорьевск. 1999. С. 186–192.
417. Герасимова Л.Г., Бородай Н.В., Николаева А.И., Маслов М.В. Техногенные отходы как новое сырьё для получения пигментных материалов // 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. 70–73.
418. Холькин А.И., Адрианова Т.Н., Полякова К.П. Экстракционно-пиролитический метод получения неорганических материалов // Хим. технология. 2001. № 4. С. 3–8.
419. Пат. 2493185 РФ. Способ получения керамического алюмокобальт-оксидного пигмента на основе наноразмерного мезопористого синтетического ксонотлита / Л.В. Акатьева, В.Д. Гладун, А.И. Холькин // Оpubл. 20.09.2013.
420. ГОСТ 16872–78. Пигменты неорганические. Методы определения относительной красящей способности (или эквивалентной красящей способности) и цвета в разбеле цветных пигментов. М.: Изд-во стандартов.
421. 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.

422. Герасимова Л.Г., Маслова М.В., Щукина Е.С., Охрименко Р.Ф. Получение диоксида титана для термостойких герметиков // Хим. технология. 2012. Т.13. № 9. С. 520–524.
423. Калинин Т.Н., Дринберг А.С., Ицко Э.Ф. Нанотехнологии. Применение в лакокрасочной промышленности. М.: ООО «Изд-во «ЛКМ-пресс». 2011. 184 с.
424. Герасимова Л.Г., Маслова М.В. Гидроксиды титана и композиции на их основе. Получение, применение. М.: ООО «Изд-во «ЛКМ-пресс». 2011. 90 с.
425. Калинин В.Т., Герасимова Л.Г., Николаев А.И. Использование наноматериалов для производства оболочковых пигментов, компонентов обмазки сварочных электродов и других продуктов // Белая книга по нанотехнологиям: Исследования в области наночастиц, наноструктур и нанокомпозитов в Российской Федерации (по материалам Первого Всероссийского совещания учёных, инженеров и производителей в области нанотехнологий). – М.: Издательство ЛКИ. 2008. С. 99–100.
426. Швейкин Г.П., Красильников В.Н., Штин А.П., Гырдасова О.И. Гликолят титана как эффективный прекурсор при получении диоксида титана (анатаз, рутил) и тугоплавких фаз внедрения на его основе в виде наноразмерных протяжённых объектов // Белая книга по нанотехнологиям: Исследования в области наночастиц, наноструктур и нанокомпозитов в Российской Федерации (по материалам Первого Всероссийского совещания учёных, инженеров и производителей в области нанотехнологий). – М.: Издательство ЛКИ. 2008. С.153–154.
427. Толмачёв И.А., Верхоланцев В.В. Новые водно-дисперсионные краски. Л.: Химия. 1979. 195 с.
428. Пат. 2366677 РФ. Водно-дисперсионная композиция / И.И. Мокрецов, А.Н. Парахин, О.И. Минеева, И.В. Пимонова // Оpubл. 10.09.2009.
429. Пат. 2310670 РФ. Краска-покрытие теплозащитная / Б.В. Бондарчук // Оpubл. 20.11.2007.
430. Пат. 2382803 РФ. Краска-покрытие термо-огне-атмосферостойкое / Б.В. Бондарчук // Оpubл. 27.02.2010.
431. Пат. 2297431 РФ. Способ приготовления краски для защитно-декоративного покрытия строительных конструкций / Л.А. Галинурова, Ю.Н. Саковская, А.Н. Галинурова // Оpubл. 20.04.2007.

432. Пат. 2286365 РФ. Водно-дисперсионная краска для получения высокоэластичных покрытий / И.И. Домашенко, В.В. Любый, Л.М. Малиновская, А.Н. Морозов, Б.Е. Чистяков // Оpubл. 27.10.2006.
433. Пат. 2277560 РФ. Светостойкая водно-дисперсионная краска / И.Б. Манелюк, О.А. Соболева, А.Н. Утробин, Е.В. Рыбакова, Т.И. Волкова // Оpubл. 10.06.2006.
434. Пат. 2008141170 РФ. Водные связывающие вещества для покрытий с улучшенным блеском / Йоханн Биллиани, Карл Россмманн, Рами-Раймунд Авад, Томас Фрайдл, Инго Криссман // Оpubл. 27.04.2010.
435. Пат. 2212423 РФ. Водно-дисперсионная композиция для покрытия / Г.Э. Кузьмицкий, Н.Н. Федченко, В.Н. Аликин, А.Н. Парахин, О.Ф. Афиногенов, И.И. Мокрецов, О.И. Минеева, Е.Н. Козлова // Оpubл. 20.09.2003.
436. Пат. 2208026 РФ. Водно-дисперсионная композиция / В.Н. Аликин, Г.Э. Кузьмицкий, Е.Н. Козлова, О.И. Минеева, А.Н. Парахин, Л.П. Решетова, Н.Н. Федченко, С.В. Чернышова, В.Б. Ямпольский // Оpubл. 10.07.2003.
437. Пат. 2188218 РФ. Водно-дисперсионная композиция / В.Н. Аликин, Г.Э. Кузьмицкий, Е.Н. Козлова, О.И. Минеева, А.Н. Парахин, Л.П. Решетова, Н.Н. Федченко, С.В. Чернышова, В.Б. Ямпольский // Оpubл. 27.08.2002.
438. Пат. 2418832 РФ. Износостойкая краска для разметки дорог / В.А. Тихомиров, О.В. Сутягин, В.А. Тихомиров // Оpubл. 20.05.2011.
439. Пат. 2427600 РФ. Огнезащитный состав для покрытия / Т.Б. Новоселова, Т.А. Бабилова // Оpubл. 27.08.2011.
440. Пат. 2348665 РФ. Водно-дисперсионная краска / Т.А. Низина, В.П. Силяев, Н.О. Зубанкова // Оpubл. 10.03.2009.
441. Акатьева Л.В., Холькин А.И., Гладун В.Д. Синтетические силикаты кальция в производстве акриловых аквалитов: Химическая технология. Сборник тезисов докладов международной конференция по химической технологии, ХТ'12, Москва: Тип-Топ. 2012. Т.1. С. 110–112.
442. Акатьева Л.В., Иванов В.К., Гладун В.Д., Холькин А.И. Получение наноразмерных порошков гидросиликатов кальция для композиционных материалов // Хим. технология. 2013. Т.14. № 4. С. 199–209.

443. Казакова Е.А. Гранулирование и охлаждение азотсодержащих удобрений. М.: Химия. 1980. 287 с.
444. Классен П.В., Гришаев И.Г., Шомин И.П. Гранулирование. М.: Химия. 1991. 240 с.
445. 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 хими-ческой технологии. ХТ'12. Москва: Тип-Топ. 2012. Т.1. С. 110–112.
446. Кияница В.И., Ольшевский М.В., Гладун В.Д., Холькин А.И., Акатьева Л.В. 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. 304 с. С. 81–83.
447. Габриелян А.А., Зулумян Н.О., Исаакян А.Р., Бегларян А.А., Терзян А.М. Получение β -волластонита из осадочного кремнезёма, выделенного из серпентинитов: III Международная конференция по химии и химической технологии: Сборник материалов. 16-20 сентября 2013. Институт общей и неорганической химии. Ереван. 2013. С. 399–400.
448. Ярусова С.Б., Черепанова М.В., Гордиенко П.С., Пушкарь В.С. Синтез волластонита из природного диоксида кремния и техногенных отходов // Экология и промышленность России. 2012. № 2. С. 24–27.
449. Арутюнян Г.А., Григорян К.Г. Синтез композита волластонит–оксид магния из природного сырья // Хим. технология. 2012. Т.13. №5. С. 272–274.
450. Пат. 2068818 РФ. Бетонная смесь / О.П. Усова, Т.С. Куницкая, М.И. Кузьменков // Оpubл. 10.11.96.
451. PCPDFWIN – a Windows, retrieval/display program for accessing the ICDD PDF-2 – database // JCPDS – International Center for Diffraction Data.
452. Шилова О.А., Хашковский С.В., Тарасюк Е.В., Хамова Т.В., Шорников Р.С. Композиционные стеклокерамические покрытия, получаемые из гетерогенных золь-гель систем // Перспективные материалы. 2008. Спец. выпуск. № 6. С. 103-108.

Таблица 1. Минеральный и химический состав высококальциевых промышленных отходов [23-26]

Отрасль промышленности	Отходы	Главные минералы, составляющие промышленные отходы
ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ	Доменные шлаки	Мелилиты (геленит, окерманит), альдгамит, псевдоволластонит, ранкинит, γ -2CaO·SiO ₂ , монтичеллит.
	Мартеновские и ваграночные шлаки	β -2CaO·SiO ₂ , γ -2CaO·SiO ₂ , мервинит, монтичеллит, мелилиты, 3CaO·SiO ₂ , диопсид, псевдоволластонит, троилит, алабандин
ХИМИЧЕСКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ	Гранулированный электротермофосфорный шлак	Стекло (85...90%), содержание тонкодисперсной кристаллической фазы, состоящей из псевдоволластонита с мелилитом (5...10%)
	Литой электротермофосфорный шлак	Псевдоволластонит (60...65%), окерманит вместе с геленитом (15,25%)
ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ	Зола и шлаки сланцев и углей	Мелилиты, псевдоволластонит, диопсид, монтичеллит, известь, ангидрид.

Таблица 2. Химический состав (мас. %) силикатнокальциевых побочных продуктов промышленности [24, 25]

Побочные продукты	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO
1	2	3	4	5
Химическая промышленность				
Гранулированный электротермофосфорный шлак	41,54	3,62	0,60	46,10
Литой электротермофосфорный шлак	42,4	2,4	0,62	44,8
Пиритные огарки суперфосфатного производства	19,13	25,63	39,56	1,55
Известь (отходы заводов синтетического каучука)	2,82	2,36	0,37	64,87

Таблица 2 (продолжение)

1	2	3	4	5
Энергетическая промышленность				
Золы и шлаки из угля месторождений:				
Донбасского	42,24	13,20	12,16	3,22
Карагандинского	56,68	30,50	2,50	1,01
Кузбасского	58,04	17,68	4,04	6,82
Московского	45,62	32,14	12,40	2,73
Экибастузского	50,04	36,85	8,50	1,88
Угольная промышленность				
Горелые породы Карагандинского угольного бассейна	56,80	25,10	5,68	1,24
То же Кузбасского угольного бассейна	64,23	18,90	7,29	2,08
Металлургическая промышленность				
Медеплавильный шлак	45,80	12	26,90	12
Свинцово-цинковый шлак	39,46	12,86	8,09	15,55
Глиноземистый шлак	17,90	9	21,69	38,87
Серицитовые хвосты	79,89	11	1,80	1,10
Зырянские хвосты	71	5,06	4,30	3,40
Ванадиевые шламы	78,90	4,80	5,10	0,50
Доменный гранулированный шлак Карагандинского завода	36,83	13,18	0,64	47,37
То же, Криворожского завода	40,03	8,65	0,71	43,16
То же, Магнитогорского завода	36,1	13,5	2,1	39,01
То же, Новолипецкого металлургического з-да	40,35	8,17	2,18	38,5
То же, Череповецкого завода	38,5	9,89	0,93	38,59
То же, завода «Азовсталь» (г. Мариуполь)	33,89	13,08	0,97	42,25
То же, гранулированный Италия	35,4-36,8	12,0-12,4	0,25-0,39	41,0-43,6
То же, Япония	38,7	14,0	0,4	43,0
Саморассыпающийся шлак Актюбинского ферросплавного завода	24,00	5,18	1,68	51,50
Шлак никелевый Побужского завода	53,08	8,39	2,7	0,91
Шлак ферроникелевый Побужского завода	50-55	4-7	11-14	19-26
Шлак Запорожского з-да ферросплавов от переработки металлов	26,86	6,14	1,32	41,86
Нерудная промышленность				
Альбитофировый отсев (отходы дробильно-сортировочной фабрики)	70,09	17	2,40	0,42

Таблица 2 (продолжение)

1	2	3	4	5
Цементная и асбестоцементная промышленность				
Пыль, улавливаемая в клинкерообжигательных вращающихся печах	15,01	4,97	2,25	45,04
Сухие отходы асбестоцементного производства	18,98	4,86	3,84	48,81
Мокрые отходы асбестоцементного производства	17,78	4,04	3,92	43,94

Таблица 3. Высокотемпературный твёрдофазный синтез волластонита из различных видов сырья

№ п/п	Характеристика состава сырья (мас.%)	Технологические стадии процесса	Иницирующие и активирующие добавки	Ожидаемый технологический эффект	Литература
1	2	3	4	5	6
1.	Карбонат кальция (мрамор); жильный кварц (или зола рисовой шелухи, или диатомит); кальциевый или натриевый плагиоклаз (или парагонит, или нефелиновый сиенит, или метагаббро).	Измельчение сырьевых материалов до размера частиц менее 10 мкм, прессование образцов под давлением 100 МПа	Минерализатор CaF ₂ или AlPO ₄ – 3 %.	Наибольший выход β-CaSiO ₃ получен при использовании золы рисовой шелухи, метагаббро и минерализаторов.	61
2.	Карбонат кальция – 30...40; клиноптиллолит – 30...50; монтмориллонит – 20...30.			Состав шихты позволяет снизить температуру синтеза до 900...1000 °С и улучшить гранулируемость шихты.	62
3.	Карбонат кальция; кремнезём.	Одновременный помол и обжиг компонентов во вращающейся печи.		Проведение процесса указанным образом позволяет снизить температуру процесса до 870...900 °С и упростить его.	63
4.	Карбонат кальция; кремнезём.	Обжиг при температуре 1000...1100 °С.	Сульфат меди – 3...5 мас. %	Повышается чистота целевого продукта за счет исключения образования белита.	36

Таблица 3 (продолжение)

1	2	3	4	5	6
5.	Кремнезёмистый известняк.	Измельчение известняка, обработка силикатными бактериями при 10...35 °С, влажности 12...50 % в течение 3...30 сут., обжиг при температуре 900 °С.	Силикатные бактерии <i>Bacillus mucilaginosus</i> в количестве 10...2000 тыс. клеток /г сырья.	В 6-7 раз увеличивается выход волластонита при сохранении низкой температуры обжига. Топливо-энергетические затраты снижаются на 25...30 %.	64
6.	Отходы производства фтористого алюминия при молярном соотношении $\text{CaO} / \text{SiO}_2 = 0,8 \dots 1,0$. Соотношение вода/твёрдая фаза = 1,7...2,0.	Перемешивание в сухом состоянии и заливка водой с последующим обжигом в электропечи при температуре 950 °С в течение 4 ч.		Исключение ряда операций: синтеза гидрометасиликата кальция, промывку продукта для удаления щёлочи, измельчение исходных компонентов.	65
7.	Карбонат кальция – 56,3...62,0; кремнезём – 33,7...37,0.	Измельчение в шаровой мельнице в течение 30 мин, добавление водного раствора сульфата аммония и обжиг при температуре 1000...1200 °С.	Сульфат аммония 1,0...10,0 мас. %.	Улучшение фазового состава целевого продукта: содержание β -волластонита – 90,3...94,5 мас. %, α -волластонита – 2,1...2,5 мас. %, белита – 0...2,8 мас. %.	66
8.	Диоксид кремния; оксид кальция; фторид лития – 0,1...1.	Измельчение, смешивание порошков диоксида кремния и оксида кальция с размером частиц 1...25 мкм, добавление 0,1...1,0 мас. % фторида лития. Термообработка смеси при 1000...1300 °С в течение 5 ч.	Фторид лития – 0,1...1,0 мас. %.	Высокая чистота целевого продукта (95 мас.% и более).	31
9.	Кварцевый песок; известняк в стехиометрическом соотношении.	Обжиг смеси в присутствии инициатора направленного синтеза при температуре 1250...1350 °С в течение 0,5...1 ч.	Окиси металлов: магния, цинка, бериллия, стронция, никеля (II), кобальта (II), железа (III), хрома (III) в количестве 1...2 мас. % от исходной смеси.	Чистота продукта (98,5 мас.%) за счёт обеспечения полного взаимодействия исходных компонентов.	37

Таблица 3 (продолжение)

1	2	3	4	5	6
10.	Кварцевый песок; карбонат кальция; окись магния; гашёная известь.	Смешивание исходных компонентов и обжиг при 1280...1300 °С в течение 30 мин.	Гашёная известь в количестве 15,5...19,9 мас.% от общего количества шихты.	Повышается выход продукта при сохранении его высокой белизны.	38
11.	Кварцевый песок; карбонат кальция; оксид алюминия или оксид магния – 0,1...2,0; (или доломит – 0,5...2,0).	Смешивание исходных компонентов с инициатором синтеза и обжиг при температуре 1350...1375 °С в течение 20...45 мин.	Карбонат натрия или карбонат калия, в количестве 0,1-0,5 мас. % по оксиду металла от исходной смеси.	Повышается белизна продукта.	32
12.	Кремнеземсодержащее сырьё и фосфогипс в молярном соотношении оксидов SiO ₂ :CaO=(1...1,5):1.	Обжиг шихты в присутствии кокса при температуре 1000...1200 °С в течение 1...2 ч.	Кокс в количестве 3,6...10,0 мас. % в расчёте на сульфат кальция.	Упрощение процесса.	27
13.	Трепел, опока, диатомит – 80...40; мел – 20...60.	Измельчение кремний-содержащего компонента совместно с кальцинированной содой, добавление мела и жидкого стекла, обжиг в печи с кипящим слоем при температуре 1130...1150 °С.	Сода – 0,1...0,3 мас.%; жидкое стекло – 0,3... 0,8 мас. %.	Интенсификация синтеза и увеличение выхода волластонита до 90 мас. %.	34
14.	Известняк – 84...95; трепел – 15...4.	Измельчение компонентов в шаровой мельнице, после сушки обжиг при 1100...1150 °С в течение 30 мин.	Карбонат лития – 0,1 мас. %.	Увеличение выхода волластонита до 95...97 мас. %.	30
15.	Трепел – 37,0...72,3; мел – 25,0...53,7; жидкое стекло – 0,3...1,0; сода кальцинированная 0,3...0,1.	Измельчение трепела с кальцинированной содой и жидким стеклом, добавление в суспензию мела и обжиг во вращающейся печи при 1000...1050 °С.	Волластонит – 1...8 мас. %.	Снижение температуры синтеза и увеличение выхода волластонита: содержание волластонита в обожжённом материале 90...93 мас. %.	35

Таблица 3 (продолжение)

1	2	3	4	5	6
16.	Кварцевый песок – 50...65; мел – 31...48; сподумен – 1...3; плавиковый шпат – 1...3	Измельчение кварцевого песка, смешивание исходных компонентов мокрым способом, обезвоживание смеси, формовка образцов, спекание при температуре 1000...1100 °С.		Снижение температуры синтеза, повышение выхода волластонита до 95 мас. %.	29
17.	Трепел, опока, диатомит – 30...35; фильтрационный осадок производства сахара – 65...70.	Измельчение компонентов в шаровой мельнице, обжиг при 1100...1150 °С в течение 30 мин.	Карбонат лития – 0,1 мас. %	Увеличение выхода волластонита до 95...97 мас. %.	67
18.	Мел; диатомит при соотношении $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 0,95$.	Перевод диатомита (аморфного SiO_2) в β -кристобалит при 1200 °С, приготовление шихты и обжиг при 1200 °С в течение 4 ч.	Сода – 2,0 мас. %;	Выход волластонита близок к 100 %-ному.	33
19.	Карбонатсодержащая опока; оксид кальция с содержанием основного компонента 98,7 мас. %; вода.	Измельчение опоки, добавление оксида кальция, грануляция шихты в тарельчатом грануляторе ($d = 38,5$ см, 22 об/мин) при добавлении воды, получение гранул $d = 2...7$ мм с влажностью 27 мас. %, их выдержка в течение 10 ч и обжиг при 1100...1200 °С в течение 2 ч.	Иницирующий эффект $\text{Ca}(\text{OH})_2$, образующегося при взаимодействии оксида кальция и воды.	Выход волластонита близок к 100%-ному.	68

Таблица 3 (продолжение)

1	2	3	4	5	6
20.	Аморфный микрокремнезём высокой дисперсности с изометрическими частицами размером 0,3...0,5 мкм (отход производства кристаллического кремния и ферросилиция) – 37,5...40; известняк или мел – 60...62,5; 1,5 %-ный раствор метилцеллюлозы или 10 %-ный раствор лигносульфоната кальция.	Измельчение известняка или мела в шаровой мельнице, приготовление сырьевой смеси и её пластификация в двухвальном смесителе органическим связующим в количестве, обеспечивающем влажность шихты 6...8%, уплотнение брикетированием полусухим прессованием под давлением 20...25 МПа, обжиг при температуре 1000...1050 °С в течение 1 ч.	Повышенная реакционная способность микрокремнезёма за счёт особенностей структурно-фазового состава и наличия щелочных примесей.	Снижение температуры синтеза, повышение выхода волластонита до 97...98 мас. %.	69
21.	Аморфный кремнезём, выделенный из серпентинитов; карбонат кальция.	Кислотная обработка серпентинитов с целью получения аморфного кремнезёма с развитой удельной поверхностью (200...300 м ² /г). Термическая обработка смеси CaO-SiO ₂ -H ₂ O при температуре 790 °С.		Синтез β-волластонита без применения каких-либо дополнительных веществ (регуляторов, катализаторов и т.п.), снижение температуры синтеза.	447
22.	Аморфный кремнегель высокой дисперсности с развитой удельной поверхностью (~268 м ² /г), полученный при аммиачном гидролизе гексафторсиликата аммония; оксид кальция.	Обжиг шихты из смеси исходных веществ при температуре 1050 °С в течение 30 мин.		Волластонит с высокой степенью белизны (92...98%) и высокой отражательной способностью в диапазоне длин волн 190...900 нм.	448
23.	Мел; диатомит при соотношении CaO:SiO ₂ = 1.	Обработка исходных веществ раствором, содержащим 0,5 мас.% Na ₂ SiO ₃ и 1,0 мас.% Na ₂ CO ₃ в течение 4 ч при температуре 60 °С. Промывка дистиллированной водой, сушка при температуре 100 °С и обжиг при температуре 1050 °С в течение 30 мин.	Природный волластонит (Синюхинское месторождение) – 1 мас. %: добавляли в качестве затравки к исходной шихте.	Волластонит триклинной модификации с содержанием свободного CaO до 3 мас. %.	448

Таблица 4. Синтез волластонита методом кристаллизации из расплава состава CaO–SiO₂ из различных видов сырья

№ п/п	Характеристика сырьевых составов (мас.%)	Технологические стадии и этапы процесса	Иницирующие и активирующие добавки	Ожидаемый технологический эффект	Литература
1.	Отходы производства фтористого алюминия или кварцевый песок и отходы производства фосфорных удобрений.	Плавление исходной шихты с иницирующими добавками при температуре 1250 °С в течение 60 мин, резкое охлаждение расплава в воде, термическая обработка гранул в окислительной среде при 830...920 °С в течение 80...90 мин.	Сера, углерод, фосфат кальция и сульфат цинка.	Повышение качества целевого продукта: получение игольчатого волластонита с выходом 96...97 мас. %, снижение температуры термической обработки гранул.	39
2.	Кварцевый песок; отходы производства карбида кальция (смесь карбоната кальция, оксида кальция и гидроксида кальция в пропорции 38:11:2); кальцинированная сода или щёлочьсодержащие промышленные отходы (в пересчёте на Na ₂ CO ₃).	Плавление шихты при температуре 1380...1390°С в течение 1,0...1,5 ч, кристаллизация расплава при температуре 1050...1070 °С в течение 15...20 мин.	Сода 9...11 мас.%	Получение модификации волластонита игольчатого габитуса состава (мас. %): SiO ₂ 60,0...66,0; CaO 27,2...33,4; Na ₂ O 5,5...6,5; Al ₂ O ₃ 0,1...0,3.	75
3.	Белитовый шлам – 29...32; суглинок – 59...61.	Смешивание белитового шлама с суглинком и содой, расплавление шихты при температуре 1380...1400 °С в течение 1,5...2 ч, кристаллизация расплава при температуре 1000...1050 °С в течение 20...60 мин.	Сода 9...10 мас. %.	100 %-ный выход целевого продукта при пониженных температурах.	76

Таблица 5. Гидротермальный метод получения гидросиликатов кальция и волластонита из различных видов сырья

№ п/п	Характеристика сырьевых составов (мас.%)	Технологические стадии и этапы процесса	Иницирующие и активизирующие добавки	Ожидаемый технологический эффект	Литература
1	2	3	4	5	6
1.	Диатомит и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при соотношении $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1$.	Обработка смеси диатомита и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ водяным паром в автоклаве при температуре 180°C в течение 4 ч. Обжиг гидросиликатного продукта при температуре $1100\dots1150^\circ\text{C}$ в течение 30 мин.	Водяной пар в автоклаве	Интенсификация синтеза и увеличение выхода β -волластонита до 99 мас. %.	106
2.	Диатомит и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при соотношении $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 0,95$.	Гидротермальная обработка смеси диатомита и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в автоклаве при температуре 150°C в течение 2 ч. Обжиг гидросиликатного продукта при температуре 1150°C в течение 2 ч.	Гидроксид калия – 2,0 мас. %.	Интенсификация синтеза и увеличение выхода β -волластонита до 99 мас. %.	107
3.	Природный кварцит (опалит, тридимит или кристобалит синтетический); гидроксид кальция; коллоидный фторид кальция.	Смешивание исходных компонентов с коллоидным фторидом кальция, пропаривание смеси при $95\dots150^\circ\text{C}$ в течение 2...4 ч при $\text{Ж:Т}=(6\dots4):1$, фильтрация, сушка и обжиг при температуре $1000\dots1200^\circ\text{C}$ в течение 20...60 мин.	Коллоидный фторид кальция 0,1...1,0 мас.%	Повышение выхода и чистоты волластонита.	108, 109
4.	Смесь оксидов кальция и кремния.	Механическая активация исходных компонентов в течение 0,01...0,1 ч в присутствии воды, взятой в количестве 10...50% от массы смеси, термообработка при $800\dots900^\circ\text{C}$ в течение 1...2 ч.		Снижение энергозатрат, улучшение физико-химических свойств однофазного волластонита.	110
5.	Обоженный доломит и диатомит при соотношении $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1$.	Синтез смеси гидромоносиликата кальция и гидроксида магния при температуре 90°C в течение 2,5 ч при $\text{Ж:Т}=(6\dots6,5):1$. Обжиг при 960°C .		Выход β -волластонита 90 мас. %.	449

Таблица 5 (продолжение)

1	2	3	4	5	6
6.	Тетраэтоксисилан $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$; гидроксид кальция.	Гидротермальная обработка реакционной смеси, приготовленной из раствора $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ и суспензии $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в автоклаве при температуре 180 °С в течение 30 ч. Обжиг ксонотлита при температуре 800 °С в течение 2 ч.		Повышение выхода и чистоты волластонита.	111
7.	Кремнезёмистые отходы производства фтористого алюминия; известковые отходы сахарного производства.	Активация известковых отходов сахарного производства при температуре 900...950 °С; синтез гидросиликата кальция в гидротермальных условиях при температуре 120...220 °С в течение 2...20 ч.		Упрощение и удешевление способа.	112
8.	Силикаты натрия или калия; гидроксид и сульфат кальция.	Синтез в водной среде при температуре 40...50 °С 15 мин, при температуре 120...140 °С 30 мин; промывка водой при 60...80 °С, термообработка при температуре 850...900 °С в течение 15...20 мин.		Высокий выход тонкодисперсного волластонита.	104
9.	Фосфогипс; силикат натрия или калия; концентрированный аммиак.	Синтез в водной среде при температуре 40...50 °С 15 мин, при температуре 120...140 °С 30 мин; промывка водой при 60...80 °С, термообработка при температуре 850...900 °С в течение 15...20 мин.		Высокий выход тонкодисперсного волластонита.	105
10.	Тетраэтоксисилан $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$; карбонат кальция; $^{57}\text{FeCl}_3$.	Взаимодействие тетраэтоксисилана с карбонатом кальция и $^{57}\text{FeCl}_3$ в присутствии аммиака при соотношении $\text{Ca}:\text{Si}:^{57}\text{FeCl}_3 = (0,97-0,98): (1,5-3,3): (0,02-0,03)$, pH 9...12. Выдержка полученного геля в течение 2...3 сут при температуре 500...600 °С и давлении 0,5...1,0 кбар в платиновой ампуле.	Аммиак в качестве щелочного агента	Получение железистого волластонита, обеспечивающего возможность месбауэровского контроля железа в последнем.	73

Таблица 5 (продолжение)

1	2	3	4	5	6
11.	Нитрат кальция, силикат натрия при молярном отношении $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 : \text{Na}_2\text{SiO}_3 = 1$; водный раствор аммиака.	Приготовление 0,6 М водных растворов $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и Na_2SiO_3 , добавление водного раствора аммиака до $\text{pH}=10,8$, н-пентанола, $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$, н-гексана; смешивание полученных микроэмульсионных растворов; автоклавная обработка суспензии при $200\text{ }^\circ\text{C}$, сушка осадка при $60\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 48 ч. Обжиг при температуре $800\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 ч.	Бромид цетил-триметил-аммония $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$, н-пентанол	Получение волластонита в виде нановолокон диаметром $20\dots30\text{ нм}$ и до 10 мкм в длину.	113

Таблица 6. Синтез гидросиликатов кальция и волластонита из водорастворимого кальций- и кремнийсодержащего сырья

№ п/п	Характеристика сырьевых составов (мас.%)	Технологические стадии и этапы процесса	Иницирующие и активирующие добавки	Ожидаемый технологический эффект	Литература
1	2	3	4	5	6
1.	Силикат натрия; хлорид кальция при молярном соотношении $\text{Na}_2\text{SiO}_3 : \text{CaCl}_2 = 1:1$.	Смешивание растворов солей при температуре $85\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 ч, выдержка продукта реакции в маточном растворе при температуре $38\dots40\text{ }^\circ\text{C}$ в течение $22\dots24\text{ ч}$; фильтрование, промывка, карбонизация до $15\dots25\%$ в пересчёте на CO_2 и сушка.		Получение наполнителя для тонкослойной хроматографии с высокой разделительной способностью.	125, 126
2.	Известковое молоко, щёлочно-кремнезёмистый раствор при молярном соотношении $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 0,95-1:1$.	Каустификация щёлочно-кремнезёмистого раствора известковым молоком при температуре $79\dots80\text{ }^\circ\text{C}$ в течение $30\dots60\text{ мин}$. Обжиг гидросиликатного продукта при температуре $950\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 мин	$0,5\dots1,0\text{ мас.}\%$ Na_2O в гидрoметасиликате при обжиге.	Выход β -волластонита до $98\text{ мас.}\%$.	127
3.	Силикат натрия; хлорид кальция при молярном соотношении $\text{Na}_2\text{SiO}_3 : \text{CaCl}_2 = 1: (1,1\dots1,5)$.	Смешивание растворов солей при комнатной температуре, тщательная промывка, фильтрование, сушка при температуре $85\text{ }^\circ\text{C}$. Обжиг гидросиликатного продукта при $900\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1ч.		Выход β -волластонита до $95\text{ мас.}\%$.	128, 129

**Таблица 7. Области применения синтетического волластонита
[9, 14, 73, 74, 149-154, 156-164]**

Строительная индустрия поверхностная обработка камня, стекла, металла	Целлюлозно-бумажная, текстильная промышленность	Автомобиле-, приборо- и машиностроение, производство электротехнических изделий, металлургия	Лако- красочное и резиновое производство	Керамическая и стекольная промышленность	Химическая промышленность
стенные панели	высококачественная офсетная бумага	подшипники скольжения	водно-дисперсионные краски	фаянс	пластмассы
перекрытия зданий		тормозные колодки		фарфор	
облицовочные материалы		детали станков, машин и механизмов	лаки	высококачественная керамика	наполненные термопласты: – полипропилен; – полиэтилен; – полистирол; – полиэфирсульфон; – полиэфиримид; – полиэфиркетон
кислотостойкие бетоны	корпуса двигателей, машин, станков	эмали		прозрачные и матовые силикатные глазури	
огнеупорный и облицовочный кирпич	чексовая бумага		тугоплавкие термостойкие покрытия		
сухие строительные смеси	бумага с водяными знаками	запальные свечи к автомобильным и турбореактивным авиационным двигателям	краски на алкидных и эпоксицидных смолах	самоглазирующая облицовочная плитка	наполненные реактопласты: – эпоксицидные смолы; – фенопласты; – аминопласты
пеноволластонит					
декоративные безобжиговые материалы и изделия	бумага широкого назначения	материалы и изделия для радио- и электротехники: – низковольтная электрокерамика для изоляторов; – материалы со сверхвысоким удельным сопротивлением; – огнезащитные кабели; – сварочные электроды	термостойкие краски	стёкла специального назначения: – пуленепробиваемые; – оптические; – для защиты от радиации; – высокопрочные	порошкообразные и гранулированные сорбенты для извлечения из водных сред: – ионов тяжёлых металлов; – нефти и нефтепродуктов; – высокомолекулярных органических веществ
теплоизоляционные огнеупорные пены и краски					
термостойкие и термоизоляционные материалы					
лакокрасочные материалы	картон	аморфные магнитомягкие материалы	заменитель диоксида титана	стёкла широкого назначения	носители для жидких экстрагентов
клеи				металлокерамика	
герметики	негорючая изоляционная ткань и спецодежда	полировальные, шлифовальные и притирочные пасты	органо-неорганические и керамические оболочковые пигменты	Электрокерамика	носители для катализаторов
строительная фурнитура		модифицированные сплавы лёгких металлов		керамические оболочковые пигменты	высокопрочные органо-неорганические пигменты
полировальные, шлифовальные пасты	нетканые огнестойкие текстильные материалы	литейная оснастка	термопластическая резина	огнеупорные изделия	чистящие и моющие пасты и гели
		обмазка переливных устройств	шины		средства декоративной косметики

Таблица 8. Сравнение физико-механических свойств армирующих волокон [14]

Армирующее волокно	Отношение длины к диаметру волокон	Удельный вес, г/см ²	Модуль упругости, ГПа	Прочность на растяжение, ГПа	Удлинение при разрыве, %
Волластонит марки NORDKALK FW	3:1...8:1	2,92...2,94	100...150	3,0...5,0	4,0...6,0
Сталь	5:1	7,84	200	0,5...2,0	0,5...3,5
Стекло	1:1...4:1	2,6	70...80	2...4	2,0...3,5
Асбест	6:1...9:1	3,4	2...6	3,5	2,0...3,0
Хризотил	3:1	2,6	164	3,1	2,0...3,0
Полипропилен	2:1...6:1	0,9	5...77	0,5...0,75	8,0
Арамид	4:1...9:1	1,45	65...133	3,6	2,0...4,0
Углерод	5:1	1,9	230	2,6	1,0
Нейлон	3:1...10:1	1,1	4,0	0,9	13,0...15,0
Целлюлоза	6:1	1,2	10	0,3...0,5	2,0...3,0
Акрил	5:1	10,16	14...19	0,4...1,0	3,0
Полиэтилен	7:1...10:1	0,95	0,3	$0,7 \cdot 10^{-3}$	10
Древесное волокно	4,5:1	1,5	71,0	0,9	5,0
Цементное вяжущее	4:1	2,5	10	$0,3 \cdot 10^{-3}$	0,02

Таблица 9. Кремнийорганические аппреты [174]

Аппрет (название, структурная формула)	Применение
<p>Катионсодержащее производное винилбензилсилана</p> $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2 - \underset{\text{HCl}}{\text{NH}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH} - (\text{CH}_2)_3 - \text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	Для всех связующих
<p>Винил-трис(β-метоксиэтоксилан)</p> $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Si}(\text{OCH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_3)_3$	Для полиэфирных смол
<p>Винилтриацетоксилан</p> $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Si}(\text{OOC} - \text{CH}_3)_3$	Для полиэфирных смол

Таблица 9 (продолжение)

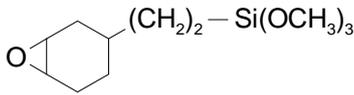
Аппрет (название, структурная формула)	Применение
<p>γ-Метакрилоксипропилтриметоксисилан</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 = \text{C} - \text{COO} - (\text{CH}_2)_3 - \text{Si}(\text{OCH}_3)_3 \end{array}$	Для полиэфирных смол
<p>γ-Аминопропилтриэтоксисилан</p> $\text{H}_2\text{N} - (\text{CH}_2)_3 - \text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	Для эпоксидных, фенолформальдегидных смол, полиамидов
<p>γ-(β-Аминоэтил)аминпропилтриметоксисилан</p> $\text{H}_2\text{N} - (\text{CH}_2)_2 - \text{HN} - (\text{CH}_2)_3 - \text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	Для эпоксидных, фенолформальдегидных смол, полиамидов
<p>γ-Глицидоксипропилтриметоксисилан</p> $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{O} - (\text{CH}_2)_3 - \text{Si}(\text{OCH}_3)_3 \end{array}$	Практически для всех связующих
<p>γ-Меркаптопропилтриметоксисилан</p> $\text{HS} - (\text{CH}_2)_3 - \text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	Практически для всех связующих
<p>β-(3,4-Эпоксидциклогексил)-этилтриметоксисилан</p> 	Для эпоксидных смол
<p>γ-Хлорпропилтриметоксисилан</p> $\text{Cl} - (\text{CH}_2)_3 - \text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	Для эпоксидных смол

Таблица 10. Традиционные наполнители, применяемые в лакокрасочной промышленности [161, 186, 201]

Наполнитель	Форма частиц	Размер частиц, мкм	Яркость, %	Поглощение масла, мас. %
Каолин	плоская	0,2...0,5	80...93	25...28
Мел	ромбическая	5...14	93...95	5...15
Тальк	пластинчатая	2,5...13	65...90	29...72
Асбест	волокнистая	—	85	40...90
Барит	неправильная	1...12	—	5...13
Слюда	чешуйчатая	44...120	—	48

Таблица 11. Сравнительные характеристики теплоизоляционных материалов для литья алюминия [157]

Состав, физико-механические свойства и цена материала	Материал / разработчик		
	Асботермо-силикат АО «ВИЛС»	Муллитовый алюмосиликат MONOLITE «Карборунд»	Материал на основе волластонита АО «Проминвест»
Состав, мас. %	асбест – 35...50; кремнезём – 28,5...37; известь – 21,5...28	оксид алюминия – 45...62; кремнезём – 62...72	волластонит – 78...90; кремнезём – 6...12; известь – 4...10
Содержание асбеста, %	35	0	0
Средняя плотность, кг/м ³	800	1100	800
Теплопроводность при 973К, Вт/м·К	0,16...0,18	0,24...0,26	0,12...0,14
Термостойкость	> 40	> 40	> 40
Прочность при изгибе, МПа	6	7,5	8
Стойкость в расплаве алюминия, час	> 400	> 400	> 400
Линейная усадка при 973К, %	4	3	0
Специфические положительные свойства	–	Равномерная структура, объёмная прочность	Гладкая плотная поверхность и мягкая упругая середина
Экологическая безопасность	При эксплуатации выделяет токсические и раздражающие кожу вещества (асбест, известь) в количествах, превышающих ПДК	При эксплуатации выделяет токсичные вещества на уровне ПДК	Экологически чистый материал
Стоимость одного кг, \$ США	15	35	4...10

Таблица 12. Технологические характеристики цветных гидросиликатов кальция, синтезированных с добавкой 1,0 мас.% хлорида метилтриоктиламмония [121]

№ п/п	Наименование сульфокрасителя	Содержание красителя, мас. %	Характеристика цветного гидросиликата кальция			
			Визуальная	Вымываемость красителя [329]	Маслоёмкость, г/100г [330]	Укрывистость, г/м ² [313]
1.	Кислотный ярко-синий антрахиноновый	0,01	Бледно-синий	–	27	90
2.		0,1	Ярко-синий	–	27	85
3.		1,0	Ярко-синий	–	26	79
4.		5,0	Ярко-синий	–	26	77
5.		10,0	Синий	–	26	75
6.		25,0	Тёмно-синий	*	24	73
7.		50,0	Тёмно-синий	*	22	72
8.	Кислотный ярко-красный	0,01	Красный	–	28	92
9.		0,1	Ярко-красный	–	27	86
10.		1,0	Ярко-красный	–	27	82
11.		5,0	Ярко-красный	–	26	80
12.		10,0	Ярко-красный	–	24	79
13.		25,0	Ярко-красный	*	23	78
14.		50,0	Ярко-красный	*	23	75
15.	Кислотный жёлтый светопрочный	0,01	Бледно-жёлтый	–	28	95
16.		0,1	Бледно-жёлтый	–	28	92
17.		1,0	Жёлтый	–	27	89
18.		5,0	Жёлтый	–	27	89
19.		10,0	Жёлтый	–	26	85
20.		25,0	Жёлтый	*	26	73
21.		50,0	Тёмно-жёлтый	*	24	72
22.	Прямой зелёный светопрочный 2С	0,01	Бледно-зелёный	–	28	90
23.		0,1	Бледно-зелёный	–	27	89
24.		1,0	Зелёный	–	26	84
25.		5,0	Зелёный	–	26	76
26.		10,0	Зелёный	–	25	72
27.		25,0	Тёмно-зелёный	–	25	70
28.		50,0	Тёмно-зелёный	*	23	70

Примечание:
 – краситель не вымывается с поверхности гидросиликата кальция;
 * краситель слегка окрашивает воду

[Главная](#) [Прямая задача](#) [Обратная задача](#) [Авторские разработки](#) [Об авторах](#) [Вход](#)

Решение прямой задачи

1 2 3
Выбор сырья Уточняющие параметры Результат!

Выберите сырьё для моделирования:

Сырье 1: ▼

Сырье 2: ▼

1. Литература
2. Литература
3. Литература
4. Литература
5. Литература

Рис. 1.1. Макет формы работы с программой «Компьютерное моделирование технологической схемы получения синтетических силикатов кальция» (модуль решения прямой задачи): шаг 1 – выбор сырья

[Главная](#) [Прямая задача](#) [Обратная задача](#) [Авторские разработки](#) [Об авторах](#) [Вход](#)

Решение прямой задачи

1 2 3
Выбор сырья **Уточняющие параметры** Результат!

Уточняющие параметры:

Метод синтеза:

Структура частиц:

Дисперсность:

Пористость:

Белизна:

Содержание воды:

Удельная площадь поверхности:

Распределение частиц по размеру:

Допустимое содержание примесей:

Рис. 1.2. Макет формы работы с программой «Компьютерное моделирование технологической схемы получения синтетических силикатов кальция» (модуль решения прямой задачи): шаг 2 – уточнение параметров

[Главная](#) [Прямая задача](#) [Обратная задача](#) [Авторские разработки](#) [Об авторах](#) [Вход](#)

Решение прямой задачи

1 — Выбор сырья 2 — Уточняющие параметры 3 — **Результат!**

Описание сырья 1

Описание сырья 2

Стадии технологического процесса

1.
2.
3.
4.
5.
6.
7.

Параметры синтеза

Вспомогательные вещества

Рекомендуемые области применения

Литература

1. Литература
2. Литература
3. Литература
4. Литература
5. Литература

PDFПечать

**Рис. 1.3. Макет формы работы с программой
«Компьютерное моделирование технологической схемы
получения синтетических силикатов кальция»
(модуль решения прямой задачи): шаг 3 – вывод результатов моделирования**

[Главная](#) [Прямая задача](#) [Обратная задача](#) [Авторские разработки](#) [Об авторах](#) [Вход](#)

Решение обратной задачи

1 2 3

Выбор области применения Уточняющие параметры Результат!

Выберите область применения:

Область применения ▾

Далее

Описание области применения

Литература по применению в данной области:

1. Литература
2. Литература
3. Литература
4. Литература
5. Литература

Рис. 2.1. Макет формы работы с программой «Компьютерное моделирование технологической схемы получения синтетических силикатов кальция» (модуль решения обратной задачи): шаг 1 – выбор области применения

[Главная](#) [Прямая задача](#) [Обратная задача](#) [Авторские разработки](#) [Об авторах](#) [Вход](#)

Решение обратной задачи

1 2 3

Выбор области применения **Уточняющие параметры** Результат!

Уточняющие параметры:

Метод синтеза:

Сырьё 1:

Сырьё 2:

Структура частиц:

Дисперсность:

Пористость:

Белизна:

Содержание воды:

Удельная площадь поверхности:

Распределение частиц по размеру:

Допустимое содержание примесей:

Рис. 2.2. Макет формы работы с программой «Компьютерное моделирование технологической схемы получения синтетических силикатов кальция» (модуль решения обратной задачи): шаг 2 – уточнение параметров

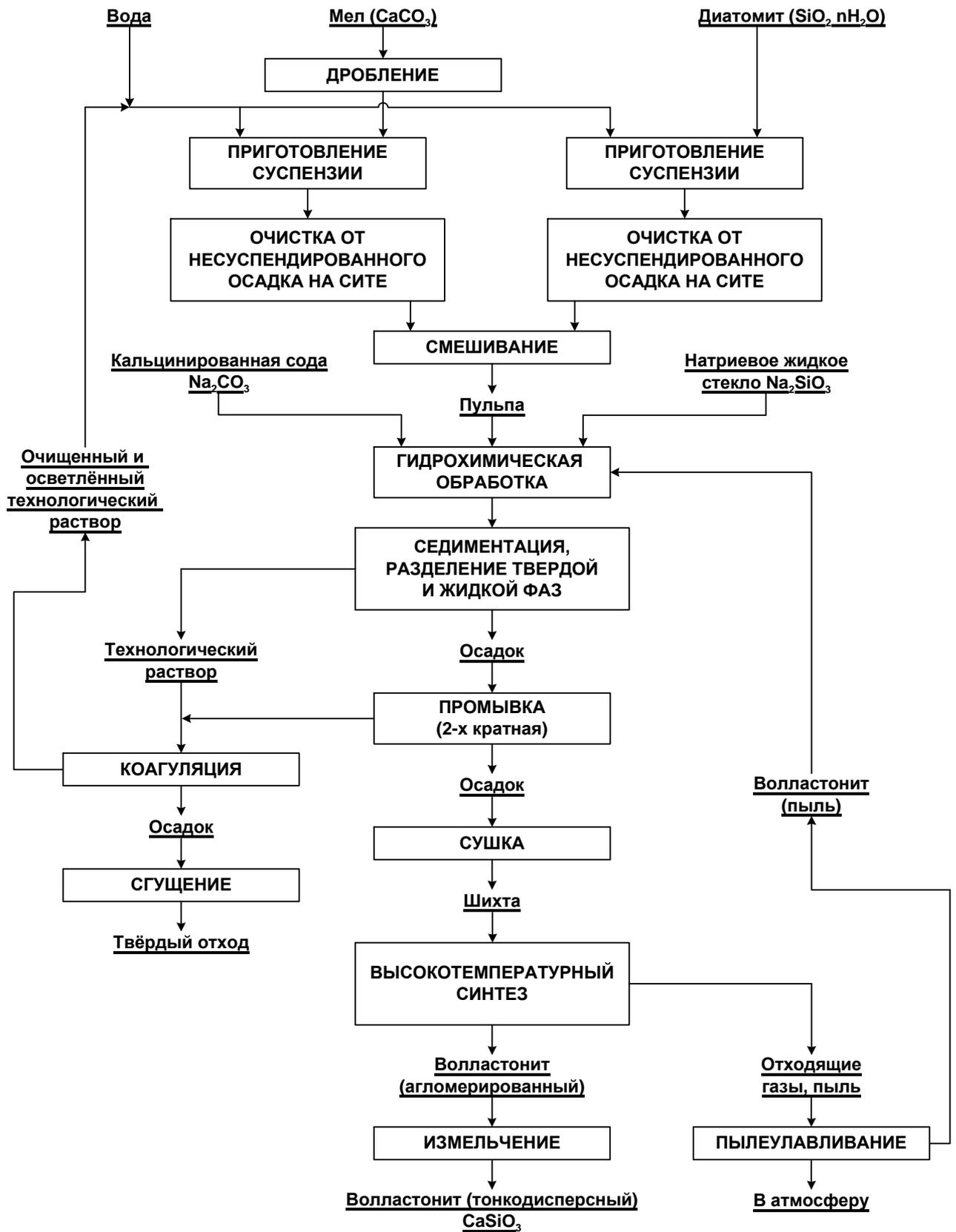


Рис. 3. Принципиальная технологическая схема производственного процесса получения волластонита из диатомита и мела

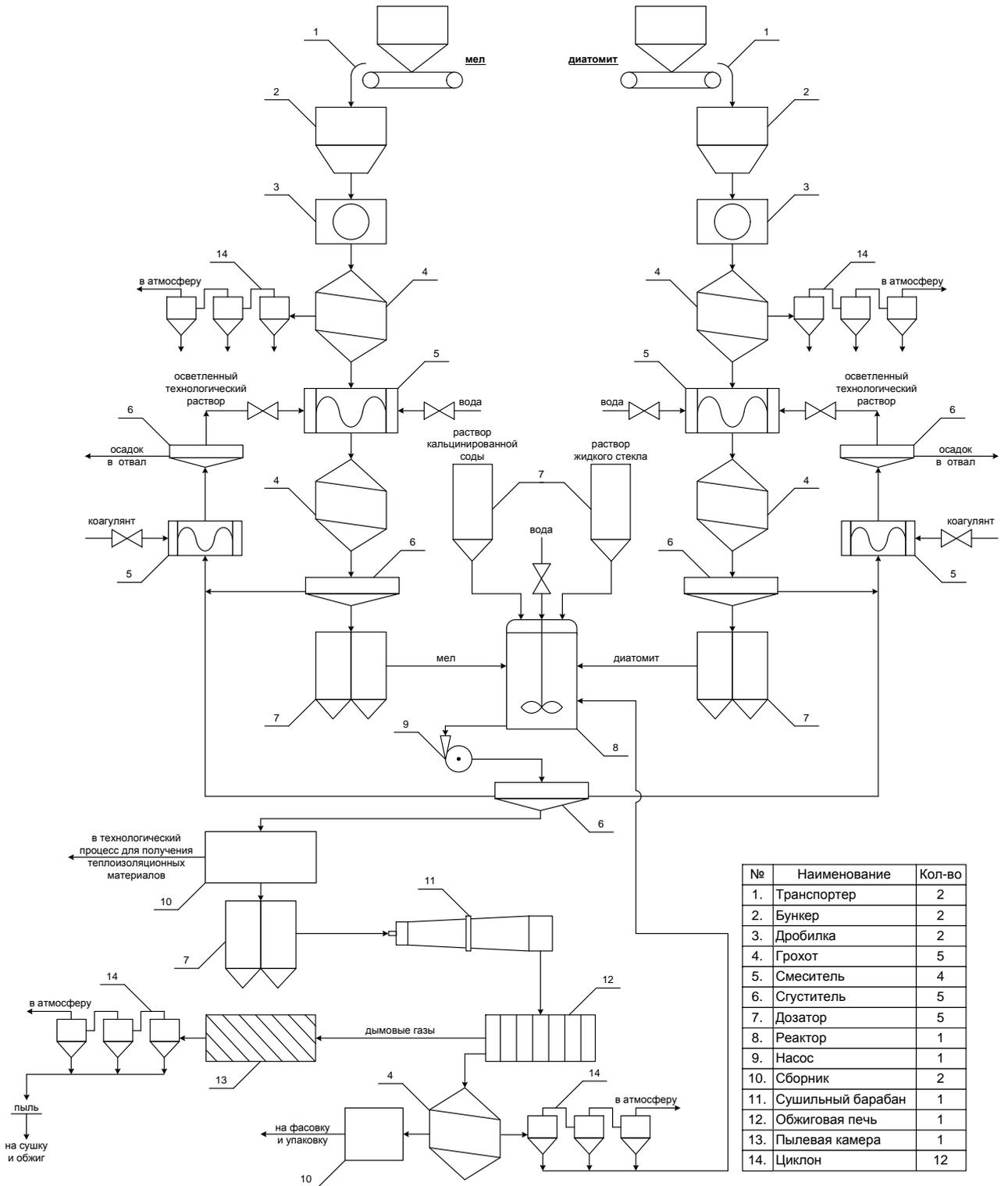


Рис. 4. Схема цепи аппаратов производства волластонита из диатомита и мела

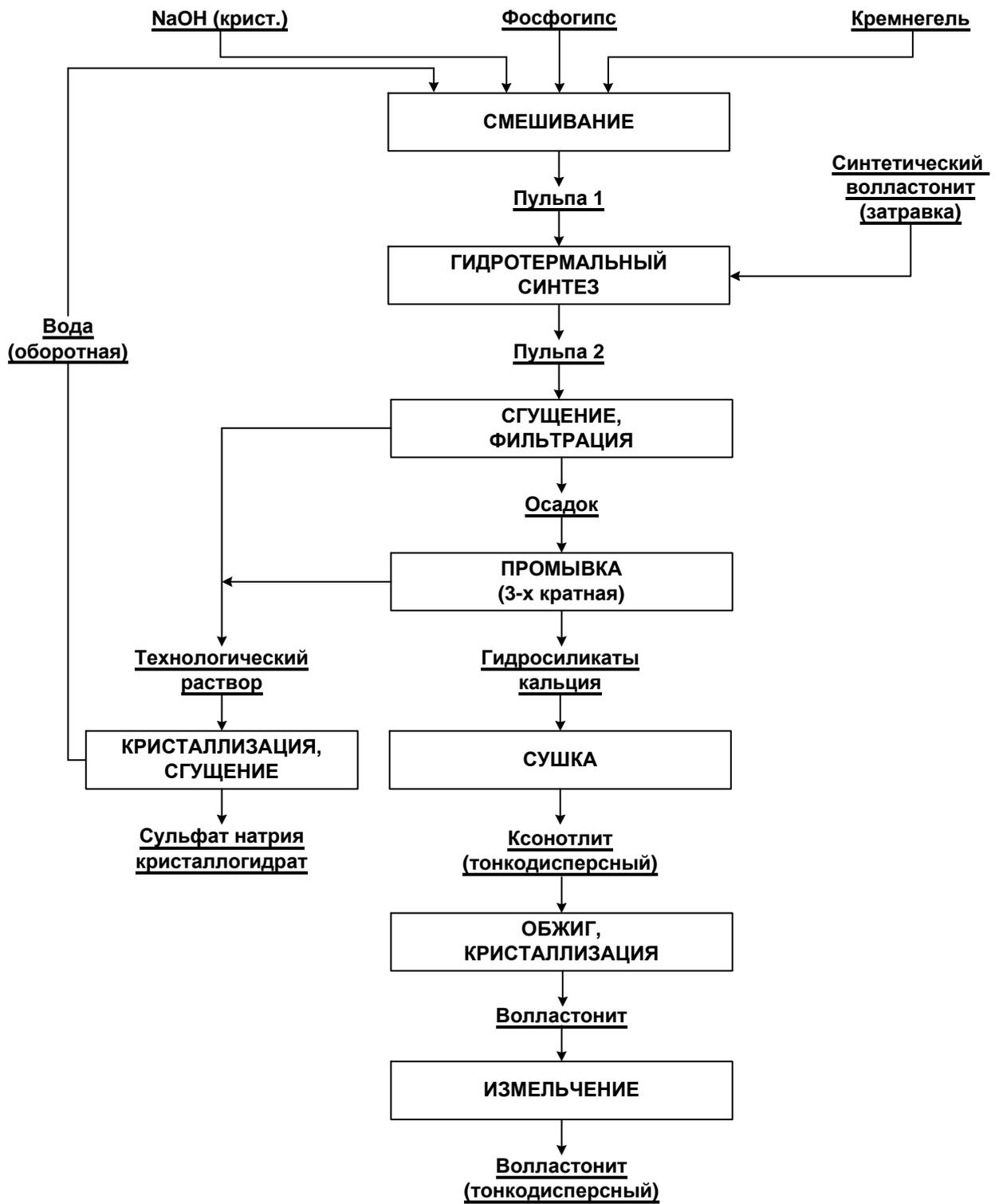


Рис. 5. Принципиальная технологическая схема гидротермального синтеза волластонита из фосфогипса и кремнегеля

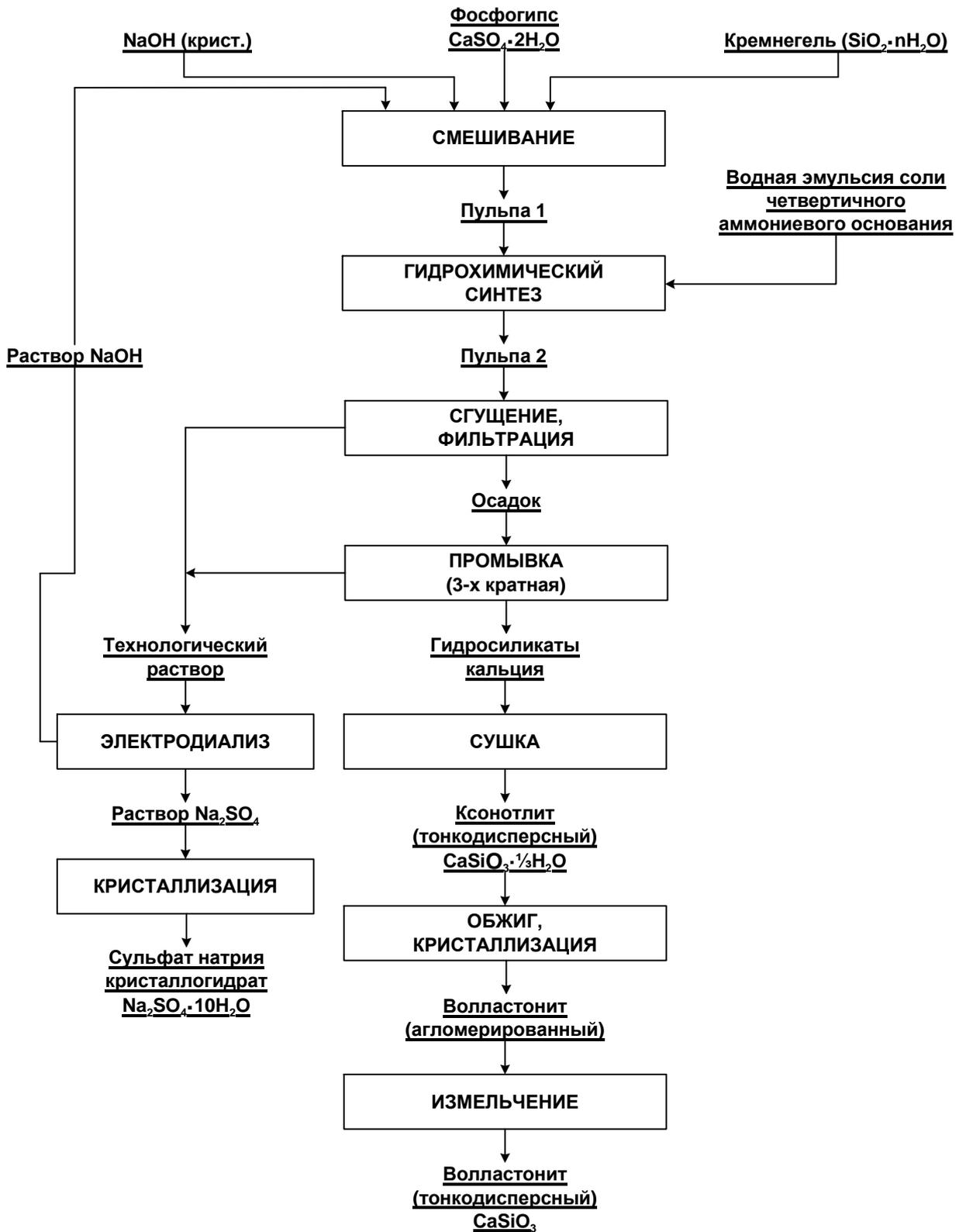
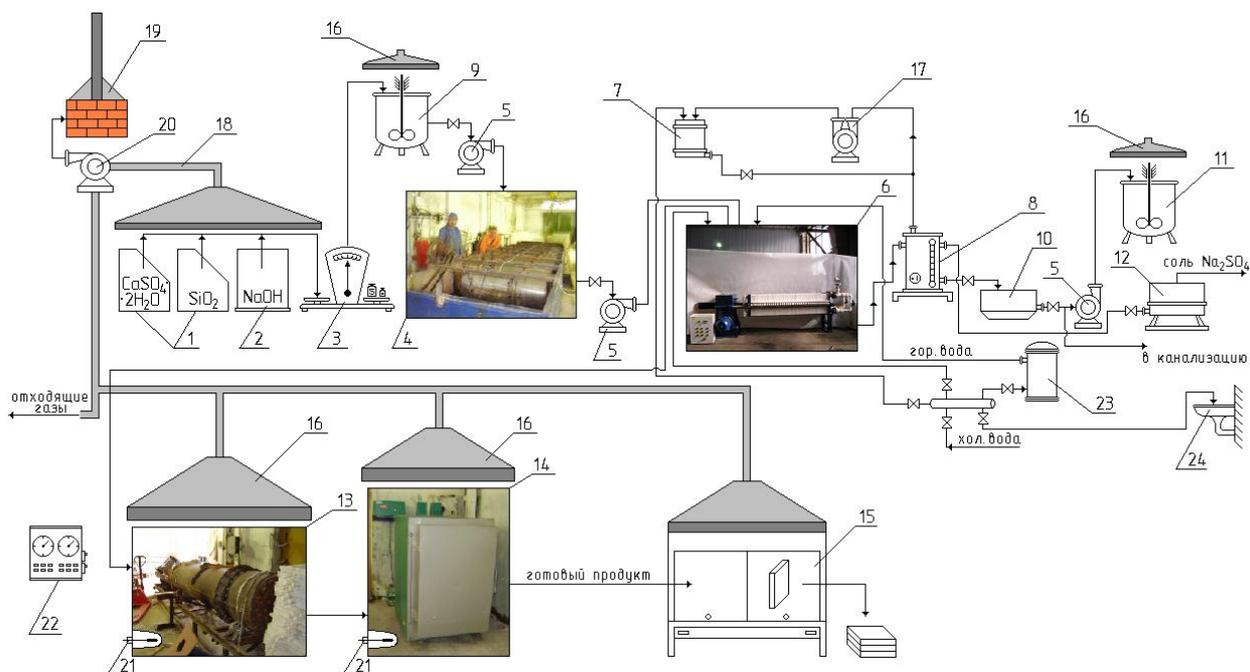


Рис. 6. Принципиальная технологическая схема получения тонкодисперсного волластонита из фосфогипса и кремнегеля



- | | |
|---|--|
| 1 – приёмный бункер для исходного сырья; | 13 – обжиговая газовая печь; |
| 2 – ёмкость для щёлочи; | 14 – электропечь для прокалики; |
| 3 – напольные весы; | 15 – вытяжной шкаф; |
| 4 – реактор для гидротермального синтеза; | 16 – вытяжной зонг; |
| 5 – центробежный насос; | 17 – вакуумный консольный насос; |
| 6 – фильтр-пресс; | 18 – газоход (150 x 150); |
| 7 – расширительный бачок | 19 – вытяжная труба; |
| 8 – вакуум-ресивер; | 20 – вентиляционная установка; |
| 9 – смеситель; | 21 – ИК-термометр; |
| 10 – бак сборник; | 22 – узел автоматического регулирования параметров процесса; |
| 11 – реактор для упарки; | 23 – электроподогреватель воды (титан); |
| 12 – нутч-фильтр | 24 – раковина |

Рис. 7. Аппаратурно-технологическая схема опытно-промышленной технологической линии производства волластонита из конденсированных отходов химических производств [446]

Таблица 13. Оптимальный состав шихты для гранулирования

№ п/п образца	Состав исходной шихты, мас.%						Вода
	Нерастворимые в воде компоненты			Растворимые в воде компоненты			
	Синтети- ческий волластонит	Каолин	Активир. уголь	Кальц. сода Na ₂ CO ₃	Камен- ная соль NaCl	ПАВы LES-70, сульфанол	
	Функциональное назначение компонента						
	Основной компонент шихты, обладающий высоко-развитой активной поверхностью.	Спекающее вещество, упрочняющее структуру гранул.	Высоко-эффективный сорбент; при прокаливании выгорает и, тем самым, способствует порообразованию, что сопровождается увеличением удельной поверхности гранул.	Спекающие вещества, упрочняющие структуру гранул.		Уменьшают поверхностное натяжение при смачивании порошков.	Связующее на стадии грануло-образования.
№1	80	10	5	–	5	0,001	30 мас.%
№2	80	10	5	5	–	0,001	



Рис. 8. Прекурсор, полученный в результате адсорбции карбоксилата кобальта на комбинированном минеральном носителе



Рис. 9. Композиционный алюмокобальтооксидный пигмент на волластонитовой основе, полученный с применением экстракционно-пиролитического метода



Рис. 10. Ультрадисперсный алюмокобальтооксидный пигмент на основе мезопористого ксонотлита, полученный с применением золь-гель и экстракционно-пиролитического методов