

УДК 546.284+54.057+66.091

П.С.ГОРДИЕНКО, С.Б.ЯРУСОВА, А.П.СУПОНИНА, Г.Ф.КРЫСЕНКО,  
С.Б.БУЛАНОВА, В.А.КОЛЗУНОВ, Н.Н.БАРИНОВ

## Гидрохимический синтез силикатов кальция в системах $\text{CaCl}_2\text{--Na}_2\text{SiO}_3\text{--H}_2\text{O}$ , $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O--Na}_2\text{SiO}_3\text{--H}_2\text{O}$ , $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O--SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O--KOH}$ . Состав, структура, свойства

*Представлены результаты исследования процессов гидрохимического синтеза силикатов кальция. Определены особенности кинетики синтеза силикатов кальция в системе  $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O--Na}_2\text{SiO}_3\text{--H}_2\text{O}$ . Изучены состав, структура и основные физико-химические свойства полученных силикатов кальция методами рентгенофазового, термогравиметрического анализа, инфракрасной спектроскопии, сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии.*

*Ключевые слова: гидрохимический синтез, силикаты кальция, волластонит.*

**Hydrochemical synthesis of calcium silicates in the systems  $\text{CaCl}_2\text{--Na}_2\text{SiO}_3\text{--H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O--Na}_2\text{SiO}_3\text{--H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O--SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O--KOH}$ . Composition, structure, properties.** P.S.GORDIENKO, S.B.YARUSOVA, A.P.SUPONINA, G.F.KRYSSENKO, S.B.BULANOVA, V.A.KOLZUNOV (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok), N.N.BARINOV (Far East Geological Institute, FEB RAS, Vladivostok).

*Results of investigation of the processes of hydrochemical synthesis of calcium silicates in the systems are presented in the paper. Peculiarities of kinetics of calcium silicates synthesis in the system  $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O--Na}_2\text{SiO}_3\text{--H}_2\text{O}$  are described. Composition, structure, and basic physico-chemical properties of the obtained calcium silicates were examined using the methods of X-ray, infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, atomic-force microscopy, and thermogravimetric analysis.*

*Key words: hydrochemical synthesis, calcium silicates, wollastonite.*

Силикаты кальция (СК) различного состава и структуры нашли широкое применение в качестве строительных материалов, наполнителей для бумаги, краски, пластмассы, чистящей и полирующей пасты, композиционных полимерных и металлокерамических материалов и др. В последние годы возрастает интерес к таким СК, как волластонит  $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{18}$  и ксонотлит  $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$ , что обусловлено их ценными технологическими свойствами: небольшая удельная масса, низкий коэффициент усадки, уникальные диэлектрические свойства, низкая теплопроводность, высокая химическая стойкость в различных средах, экологическая чистота и безопасность применения [1, 2].

Синтетические СК имеют ряд преимуществ перед природными: высокая степень дисперсности, низкое содержание примесей, однородность химического состава, реально

ГОРДИЕНКО Павел Сергеевич – доктор технических наук, заведующий лабораторией, ЯРУСОВА Софья Борисовна – младший научный сотрудник, СУПОНИНА Анна Павловна – ведущий инженер-технолог, КРЫСЕНКО Галина Филипповна – кандидат химических наук, научный сотрудник, БУЛАНОВА Светлана Борисовна – инженер-технолог, КОЛЗУНОВ Виктор Антонович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник (Институт химии ДВО РАН, Владивосток), БАРИНОВ Николай Николаевич – кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник (Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток). E-mail: yarusova@ich.dvo.ru

достижимая низкая стоимость. Кроме того, в процессе их синтеза в зависимости от задач можно варьировать свойства [4, 5]. Исходным сырьем для синтеза служат разнообразные соединения кальция и кремния как природного, так и техногенного происхождения (в виде различных промышленных отходов).

Наиболее перспективный способ получения синтетических гидросиликатов кальция (в частности, ксонотлита) и волластонита – низкотемпературный безавтоклавный гидрохимический синтез с последующей дегидратацией [1].

В данной работе исследованы процессы гидрохимического синтеза силикатов кальция в системах  $\text{CaCl}_2\text{--Na}_2\text{SiO}_3\text{--H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O--Na}_2\text{SiO}_3\text{--H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O--SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O--KOH}$ . Следует отметить, что система  $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O--SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$  – основной компонент отходов боргипса при производстве борной кислоты.

Для идентификации и исследования полученных веществ использовались методы рентгенофазового, термогравиметрического анализа, ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии. Изучение морфологических характеристик и химического состава синтезируемых веществ проводилось с помощью сканирующего электронного микроскопа EV0-50XVP.

### Система $\text{CaCl}_2\text{--Na}_2\text{SiO}_3\text{--H}_2\text{O}$

Синтез силикатов кальция проводили при комнатной температуре. К предварительно разбавленному раствору жидкого стекла при активном перемешивании приливали раствор  $\text{CaCl}_2$ . Полученный объемный осадок белого цвета тщательно отмывали от растворимых солей и сушили при  $85^\circ\text{C}$ .

По данным рентгенофазового анализа, синтезированные силикаты кальция рентгеноаморфны. После отжига при  $900^\circ\text{C}$  фазовый состав характеризуется наличием фаз волластонита, а также оксида кальция, что связано с образованием карбоната кальция при осаждении силиката кальция на воздухе. Наличие моносиликата кальция подтверждено также методом ИК-спектроскопии. На рис. 1 приведены ИК-спектры синтезированного образца и образцов после отжига в диапазоне температур  $300\text{--}900^\circ\text{C}$ .

Полоса поглощения в ИК-спектрах при  $850\text{--}1100\text{ см}^{-1}$  отнесена к асимметричным колебаниям валентных связей Si–O в тетраэдрах  $\text{SiO}_4$ ; полоса поглощения при  $550\text{--}750\text{ см}^{-1}$  – к колебаниям валентных связей Si–O–Si в тетраэдрах; полосы поглощения при  $400\text{--}550\text{ см}^{-1}$  связаны с деформационными колебаниями валентных связей Si–O и колебаниями валентных связей кальция с кислородом в октаэдрах  $[\text{CaO}_6]$  [5].

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии, силикат кальция до отжига состоит из агломератов размером от одного до нескольких десятков микрометров, а размер составляющих их ультрадисперсных частиц – от нескольких десятков до первых сотен нанометров. Агломераты имеют развитую пористую поверхность сложной

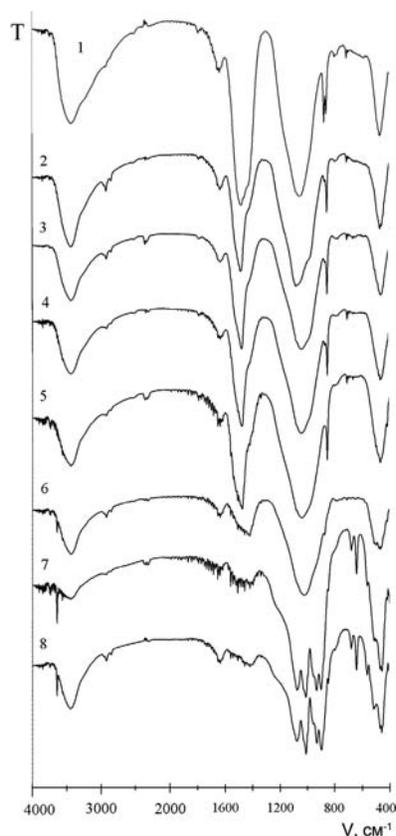


Рис. 1. ИК-спектры синтезированных образцов силикатов кальция до (1) и после отжига при разных температурах ( $^\circ\text{C}$ ): 2) 300; 3) 400; 4) 500; 5) 600; 6) 700; 7) 800; 8) 900

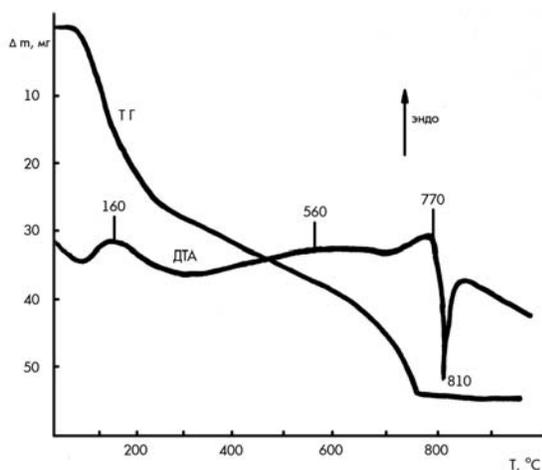


Рис. 2. Термограмма гидросиликата кальция: ТГ – термогравиметрическая кривая, ДТА – кривая дифференциального термического анализа

### Система $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

Для синтеза моносилкатов кальция двухводный гипс и жидкое стекло с силикатным модулем, равным 1, смешивали в стехиометрическом соотношении в водной среде. Синтезы проводили в ультразвуковой ванне «UNITRA-UNIMA» фирмы «LABIMEX» при комнатной температуре в течение определенных отрезков времени.

По окончании заданного времени установку останавливали, полностью освобождали реактор от полученной смеси. Осадок отделяли от раствора фильтрованием через бумажный фильтр с помощью водоструйного насоса.

По данным рентгенофазового анализа установлено, что в осадках, полученных в результате модельного синтеза, присутствует только  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Однако в ИК-спектрах этих осадков можно выделить полосы поглощения функциональных групп, подтверждающих наличие в синтезируемом материале моносилката кальция. Следует отметить, что длительность синтеза сказывается на возрастании доли моносилката кальция в полученном продукте, о чем свидетельствует не только увеличение интенсивности пиков  $\text{CaSiO}_3$  на рентгенограммах, но и резкое снижение интенсивности пиков  $\text{CaSO}_4$  в результате расходования двухводного гипса в ходе реакции.

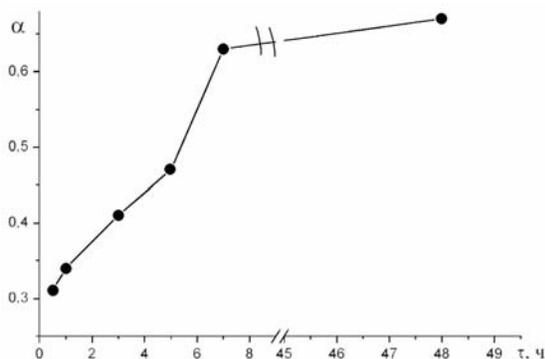


Рис. 3. Зависимость степени образования продукта  $\alpha$  от времени  $\tau$  при формировании моносилката кальция в модельной системе  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

геометрической формы. После отжига в составе силиката кальция присутствуют идиоморфные кристаллы ромбоэдрической формы, что связано с примесью кальцита в материале.

Белизна синтезированных образцов моносилкатов кальция составляет 92–98%.

Термогравиметрическое исследование показало, что в интервале температур 20–700°C силикат кальция теряет до 31% воды (рис. 2). Экзоэффект при температуре 810°C связан с переходом аморфного силиката кальция в кристаллическую фазу волластонита. Предполагается, что эндоэффект при 770°C относится к реакции разложения карбоната кальция.

Методом термогравиметрического анализа определены температурные диапазоны перехода рентгеноаморфной фазы силиката кальция в волластонит. Эндоэффект при температуре 160–180°C связан с потерей адсорбционной воды, при 690–760°C – с потерей кристаллизационной воды и разложением примеси  $\text{CaCO}_3$ , экзоэффект при температуре 820°C подтверждает образование кристаллической фазы моносилката кальция.

Кинетика формирования моносилкатов кальция в предложенной

модельной системе определяется скоростью выхода сульфат-ионов в раствор. Поэтому для количественного определения выхода продукта был использован классический гравиметрический метод [3]. Зависимость степени образования продукта от времени при формировании моносиликата кальция в модельной системе при комнатной температуре показана на рис. 3.

Видно, что выход продукта постепенно возрастает и при 7-часовом синтезе достигает 62,6%, дальнейшее увеличение времени концентрирования конечного продукта нецелесообразно, поскольку его выход возрастает незначительно и достигает, например, при 48-часовом синтезе 66,9%.

### **Система $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{KOH}$**

Борогипс смешивали с раствором гидроксида калия квалификации «ч.д.а.» в стехиометрическом соотношении. Синтез проводили в ультразвуковой ванне «UNITRA-UNIMA» фирмы «LABIMEX» при комнатной температуре в течение 6 ч. Осадок сушили при температуре 85°C.

Согласно данным рентгенофазового анализа, в полученном образце наряду с рентгеноаморфной фазой присутствуют фазы кальцита  $\text{CaCO}_3$  и кварца  $\text{SiO}_2$ . После отжига образца при 1000°C рентгенограмма содержит характерные дифракционные пики, свидетельствующие об образовании структуры волластонита триклинной модификации.

Методом ИК-спектроскопии подтверждено наличие в синтезируемом материале моносиликата кальция до и после отжига. Экзоэффект при 820°C на термограмме подтверждает образование кристаллической фазы волластонита после отжига.

Таким образом, проведенные исследования показали, что в исследуемых системах происходит гидрохимический синтез СК, но наряду с рентгеноаморфными гидратированными формами моносиликатов образуется и карбонат кальция, причем наибольшее содержание последнего найдено в продуктах реакции в системе  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{KOH}$ . При отжиге до 1000°C рентгеноаморфных гидратированных силикатных фаз получен волластонит. Исследование закономерностей гидрохимического синтеза СК в указанных системах даст возможность оптимизировать процессы их получения из доступного кальций- и кремнийсодержащего сырья.

#### **ЛИТЕРАТУРА**

1. 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.
2. 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.
3. Крешков А. П. Основы аналитической химии. Кн. 2. М.: Химия, 1970. 456 с.
4. Мананков А.В., Горюхин Е.Я., Локтюшин А.А. Волластонитовые, пироксеновые и другие материалы из промышленных отходов и недефицитного природного сырья. Томск: Томский гос. ун-т, 2002. 168 с.
5. Тюльнин В.А., Ткач В.Р., Эйрих В.И., Стародубцев Н.П. Волластонит: уникальное минеральное сырье многоцелевого назначения. М.: Руда и металлы, 2003. 144 с.