ИОНХ

на правах рукописи

АКАТЬЕВА ЛИДИЯ ВИКТОРОВНА

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КСОНОТЛИТА И ВОЛЛАСТОНИТА

02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Москва – 2003

Работа выполнена в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

и в Московском государственном технологическом университете «Станкин» (г. Егорьевск)

Научные руководители: член-корреспондент РАН
Холькин Анатолий Иванович

доктор технических наук, профессор
Гладун Виктор Деамидович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Данилов Вячеслав Петрович

доктор химических наук, профессор
Синегрибова Оксана Афанасьевна

Ведущая организация: Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова

Защита диссертации состоится **24** июня 2003 года в **15** часов на заседании Диссертационного Совета К 002.021.01 в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН по адресу:119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский проспект, д.31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН по адресу: г. Москва, Ленинский проспект, д.31.

Автореферат разослан 23 мая 2003 года.

Учёный секретарь
Диссертационного Совета
кандидат химических наук Л.И. Очертянова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Синтетические силикаты ($nCaO \cdot mSiO_2$) и гидросиликаты ($nCaO \cdot mSiO_2 \cdot pH_2O$) кальция находят широкое практическое применение в качестве основных компонентов для производства строительных материалов, стекла, ситаллов, керамических изделий, бумаги, красок, композиционных полимерных и металлокерамических материалов, чистящих и полирующих составов и т.д.

Важное место среди используемых силикатов кальция занимает волластонит $CaSiO_3$, который, начиная с середины прошлого века, используется как основной экологически безопасный заменитель асбеста.

Более дешёвым, но, в ряде случаев, не менее качественным высокодисперсным кристаллическим материалом является промежуточный продукт гидрохимического синтеза волластонита – ксонотлит $Ca_6[Si_6O_{17}](OH)_2$.

Разнообразие и особенности кальций- и кремнийсодержащего сырья, пригодного для получения ксонотлита и волластонита, ужесточение требований к физико-химическим свойствам и экологичности целевого продукта обусловливают актуальность проблемы поиска оптимальных путей их синтеза из техногенного и природного сырья и нахождение перспективных областей их применения.

Цель работы: разработка способов синтеза ксонотлита и волластонита из техногенного (фосфогипса и кремнегеля) и природного (диатомита и мела) сырья, исследование их физико-химических свойств и возможностей практического использования.

Для достижения поставленной цели проводили исследования, направленные на решение следующих конкретных **задач**:

1. Разработка эффективных способов синтеза силикатов кальция из отходов производства фосфорных удобрений (фосфогипса и кремнегеля) и природного сырья (диатомита и мела), в том числе:

- исследование влияния различных факторов (соотношения исходных компонентов, температуры, продолжительности процесса др.) на процесс гидрохимического безавтоклавного синтеза гидросиликатов кальция из фосфогипса и кремнегеля для нахождения оптимальных условий гидрохимического синтеза ксонотлита и волластонита;
- исследование поведения гидросиликатов кальция в условиях программированного нагревания и определение оптимального температурного интервала количественного перехода ксонотлита в β-волластонит в процессе обжига;
- исследование минералогического и химического составов синтезированных продуктов с применением различных методов анализа:

САН
БИБЛИОТЕКА
Химическая литература
11790
Ленинград

ИК-спектроскопии, дериватографии, элементного и рентгенофазового анализа;

- нахождение условий получения высокодисперсных, однородных по гранулометрическому составу ксонотлита и волластонита;
- разработка технологических схем получения синтетических силикатов кальция и материалов на их основе.

2. Изучение физико-химических свойств ксонотлита и волластонита и возможностей их практического применения, в том числе:

- исследование сорбционных свойств синтетических ксонотлита и волластонита по отношению к различным неорганическим и органическим веществам в водных растворах;
- разработка органо-неорганических композиций на основе силикатов кальция и солей высокомолекулярных органических кислот и оснований, обладающих экстракционными, сорбционными и другими ценными. свойствами; исследование и апробация применения синтетических ксонотлита и волластонита в составе сорбентов, твёрдых экстрагентов, композиционных пигментов и др.

В качестве техногенного сырья в работе использованы фосфогипс и кремнегель – отходы производства АО «Воскресенские минеральные удобрения» (Московская область), а в качестве природного сырья – диатомит и мел Инзенского месторождения (Ульяновская область).

Научная новизна. Разработаны новые способы синтеза ксонотлита $Ca_6[Si_6O_{17}](OH)_2$ и волластонита $CaSiO_3$ из фосфогипса и кремнегеля, диатомита и мела в виде тонкодисперсных порошков с содержанием основного вещества не менее 97,0 мас.%.

Впервые исследовано влияние солей четвертичных аммониевых оснований на гранулометрический состав силикатно-кальциевых продуктов. Установлено, что присутствие в реакционной среде даже микроколичеств катионов тетраалкиламмония существенным образом уменьшает среднемассовый размер частиц гидросиликатов кальция. Дисперсионный анализ синтетического ксонотлита, полученного в этих условиях, показал, что более 95 мас.% частиц имеют размер 5-12 мкм.

Установлено, что предварительная обработка поверхности частиц гидросиликатов кальция солями четвертичных аммониевых оснований благоприятно влияет на развитие крупнопористой структуры частиц в процессе высокотемпературного (от ~200 до 1200°С) обжига и препятствует их спеканию, что позволяет получать ксонотлит и волластонит высокой степени дисперсности и однородности по размеру частиц.

Впервые исследованы сорбционные свойства синтетических ксонотлита и волластонита по отношению к катионам 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+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}, Li^{+}, Na^{+}, K^{+}. Достигнуты значения статической обменной ёмкости (СОЕ) образцов ксонотлита и волластонита по ряду металлов 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 (сорбенты на основе ксонотлита) обладают несколько большей сорбционной ёмкостью по отношению к ионам изученных металлов по сравнению с обезвоженными при высоких температурах (> 600°С) формами.

Разработаны физико-химические основы процесса получения органо-неорганических композиций на основе силикатов кальция и солей высокомолекулярных органических кислот и оснований, обладающих экстракционными, сорбционными и др. ценными свойствами. Установлены основные закономерности твёрдофазной экстракции и определены количественные характеристики твёрдых бинарных экстрагентов на основе ксонотлита и ди-(2-этилгексил)-дитиофосфата метилтриоктиламмония по отношению к ионам скандия (III).

Практическая значимость. Разработан новый безавтоклавный гидрохимический метод синтеза ксонотлита и волластонита из отходов производства фосфорных удобрений (фосфогипса и кремнегеля) в присутствии добавок, регулирующих процесс кристаллизации. Этот метод положен в основу технологической схемы получения тонко- и монодисперсных порошков синтетических силикатов кальция. Создан опытно-производственный участок мощностью 200 тонн волластонита в год, наработаны и исследованы опытные партии ксонотлита и волластонита.

Разработан способ получения шихты для синтеза волластонита из природного сырья (диатомита и мела), позволяющий получать волластонит высокой степени белизны и с низким содержанием примесей; разработаны и утверждены технические условия на «Синтетический волластонит из природного сырья (диатомита и мела)» и получен гигиенический сертификат на опытную партию (200 кг) этого продукта в Федеральном государственном учреждении «Центр государственного санитарно-эпидемиологического надзора в Московской области». На производственной базе ООО «Диатомовый комбинат» (г.Инза Ульяновской области) создана установка для получения волластонита из диатомита и мела мощностью 1000 тонн/год, проведены испытания установки, в условиях промышленного производства достигнут выход целевого продукта > 90 мас.%.

Показана возможность использования ксонотлита в качестве сорбента для очистки сточных вод гальванических производств от катионов тяжёлых

металлов, машиностроительных предприятий от нефтепродуктов и красильных фабрик от органических красителей; предложены методики регенерации и утилизации дезактивированных сорбентов.

Разработаны общие принципы использования твёрдых бинарных экстрагентов на основе ксонотлита для определения тяжёлых и редких металлов в промышленных растворах и сточных водах металлургических производств. Предложен комбинированный метод определения скандия и других редких и тяжёлых металлов в технологических растворах, включающий предварительное экстракционное извлечение ионов скандия (III) ТВЭКСами на основе системы «ди-(2-этилгексил)-дитиофосфата метилтриоктиламмония – ксонотлит – парафин» и последующее рентгенофлуоресцентное их определение в таблетированных образцах.

Впервые получены цветные бинарные реагенты на основе хлорида, нитрата или сульфата метилтриоктиламмония и водорастворимых натриевых солей органических сульфокрасителей. Показана возможность их использования в жидкостной и твёрдофазной экстракции для извлечения и концентрирования ионов металлов Ba, Cr, Cu, Fe, Sn, Pb, Sc, Zr, La. Кроме того, в силу высокой гидрофобности и устойчивости данных цветных бинарных соединений, показана перспективность их использования для получения высокопрочных «оболочковых» пигментов.

Синтезированы высокопрочные «оболочковые» (композиционные) пигменты на основе волластонита (синего, чёрного, зелёного и красно-коричневого цветов) с применением органических сульфокрасителей; полученные пигменты использованы на производственной базе ООО «Техногранд» для получения опытных партий тротуарной и облицовочной плитки по вибротехнологии.

<u>На защиту выносятся следующие положения:</u>

1. Физико-химические основы способа получения тонкодисперсных ксонотлита $Ca_6[Si_6O_{17}](OH)_2$ и волластонита $CaSiO_3$ из фосфогипса и кремнегеля:

- результаты исследований влияния различных факторов (соотношения исходных компонентов, температуры, продолжительности процесса и др.) на процесс гидрохимического безавтоклавного синтеза гидросиликатов кальция;
- гидрохимический метод синтеза высокодисперсных и однородных по размеру частиц ксонотлита и волластонита с применением в качестве модифицирующей добавки 0,05–1,00 мас.% соли четвертичного аммониевого основания;
- результаты физико-химического анализа ксонотлита и волластонита, синтезированных из фосфогипса и кремнегеля (дифференциальный термический и термогравиметрический, рентгеноструктурный, рентгенофазовый анализы, ИК-спектроскопия), физические характеристики

ксонотлита и волластонита; температурный интервал количественного перехода ксонотлита в β-волластонит в процессе обжига.

2. Высокотемпературный метод получения волластонита с содержанием примесей <3% из диатомита и мела с применением гидрохимической обработки исходного сырья в щёлочно-силикатном растворе; результаты исследований состава и свойств целевого продукта.
3. Результаты исследования процессов сорбции катионов тяжёлых и редких металлов на ксонотлите и волластоните.
4. Методы синтеза органо-неорганических композиций на основе ксонотлита (или волластонита) и солей, образованных катионами четвертичных аммониевых оснований (ЧАО) и анионами диалкилдитиофосфорных кислот или алкилполициклических сульфокислот и исследование возможностей их применения в качестве твёрдых экстрагентов и высокостойких композиционных пигментов.
5. Технологические схемы получения:

- высоко- и монодисперсных ксонотлита и волластонита из фосфогипса и кремнегеля гидрохимическим методом;
- волластонита с низким содержанием примесей, высоким показателем белизны, однородностью по составу и строению из диатомита и мела высокотемпературным методом;
- высокостойких композиционных пигментов с применением бинарных красителей.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на внутрироссийских и международных конференциях, семинарах, симпозиумах, в том числе: на III научно-технической конференции «Проблемы, способы и средства защиты окружающей среды от загрязнений нефтью и нефтепродуктами (Москва, **1999**); International Congress (jubilee scientific – practical conference) INDUSTRIAL. TECHNOLOGY. ENVIRONMENT. (ITE'2000) (Moscow, Russia, **2000**); III Международной молодёжной научно-практической конференции «Человек и космос» (Днепропетровск, Украина, **2001**); International Forum on problems of science, technology and education "The III d MILLENNIUM – THE NEW WORLD" (Moscow, Russia, **2001**); XII Российской конференции по экстракции (Москва, **2001**); III Московской областной научно-практической конференции «Экологическая безопасность региона» (Москва, **2001**); XXXVIII Всероссийской научной конференции по проблемам математики, информатики, физики, химии и методики преподавания (Москва, **2002**); XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Казань, **2003**), а также на ежегодных международных научно-практических конференциях Московского государственного технологического университета «Станкин» (Москва, **1998-2002**).

Результаты работы были представлены на юбилейной выставке, посвящённой 70-летию Московской области (Москва, **1999**); на ежегодной выставке «Экология Подмосковья» (Москва,**1999**); на Международной выставке "ЭКО СИТИ – 2000", КВЦ «Сокольники», Москва, **2000**.

Публикации: По материалам диссертации опубликовано 17 печатных работ (7 статей и тезисы 9 докладов), получено 2 положительных решения по заявкам на изобретение.

Объём и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, выводов, списка цитируемой литературы из 324 наименований и приложения. Работа изложена на 233 страницах, содержит 40 рисунков и 23 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение кратко определяет актуальность проблемы, цель и задачи исследования.

В главе 1 приведён обзор литературных данных, отражающих основные направления исследований по синтезу и применению силикатов кальция в отечественной и зарубежной литературе.

В разделе 1.1. описаны состав, структура и свойства волластонита и ксонотлита – цепочечных силикатов семейства пироксеноидов группы волластонита, позволяющие рассматривать данные неорганические соединения как весьма перспективные материалы многоцелевого назначения с уникальными физико-химическими и технологическими характеристиками, среди которых следует отметить высокую химическую стойкость в различных средах, волокнистую или пластинчатую структуру частиц, обусловливающую высокие механические свойства, развитую удельную поверхность частиц, высокую степень белизны, небольшой удельный вес (2,61 – 2,75 г/см^3), низкую электрическую проницаемость и тепло-проводность, экологическую безопасность применения.

В разделе 1.2. представлены имеющиеся в литературе сведения о высокотемпературных и гидротермальных способах синтеза волластонита и ксонотлита. Обоснован вывод о том, что для разработки эффективных способов синтеза ксонотлита и волластонита из доступных видов кальций- и кремнийсодержащего сырья необходимо проведение систематических исследований влияния различных факторов (состав и соотношение компонентов исходной смеси; инициирующие добавки, катализаторы и модификаторы; температура и продолжительность синтеза; продолжительность сушки), определяющих оптимальные параметры синтеза, выход и чистоту целевого продукта; энергетические и материальные затраты; повышение дисперсности целевого продукта и его однородности по гранулометрическому составу.

Раздел 1.3. посвящён рассмотрению областей применения ксонотлита и волластонита. Показано, что синтетические ксонотлит и волластонит уже нашли широкое применение в качестве наполнителей многоцелевого назначения в производстве строительных материалов, керамики, фарфора, глазури, чистящих и полирующих составов, электро- и теплоизоляционных материалов, металлокерамических и композиционных материалов, бумаги, резинотехнических изделий, термостойких масляных красок, эмалей и др. Их использование позволяет достигать высокой химической стойкости материалов в различных средах, негорючести, небольшого удельного веса, уникальных диэлектрических свойств и низкой теплопроводности, экологической безопасности при применении. Между тем, число публикаций, посвящённых исследованию сорбционных свойств как ксонотлита, так и волластонита невелико, и, очевидно, возможности эффективного использования этих силикатно-кальциевых материалов в данной области ещё далеко не исчерпаны.

В главе 2 охарактеризованы химические реактивы, использованные в работе, приведено описание методик и техники экспериментов по синтезу гидросиликатов кальция; изучению сорбционных характеристик ксонотлита и волластонита, экстракционной способности твёрдых экстрагентов на их основе. Изложены методы исследования и аппаратура, которые применяли в работе для изучения состава, структуры и свойств синтезированных материалов:

- Выход волластонита в процентах к теоретически возможному определяли количественным рентгенографическим фазовым анализом на рентгеновском дифрактометре ДРОН–1,5. [1)]
- Для определения элементного состава растворов использовали фотоколориметрический (КФК-2МП), спектрометрический (спектрофотометр СФ-46), атомно-абсорбционный (спектрофотометр Hitachi 508) и атомно-эмиссионный[2)] методы.
- Содержание металлов непосредственно в твёрдых экстрактах устанавливали рентгенофлуоресцентным методом на приборах RSA PHILIPS–500, VRA–20 и СРМ-18 по Кα линиям элементов.
- ИК-спектр синтетического ксонотлита регистрировали на спектрофотометре «Specord IR-75» в области 1300–300 см$^{-1}$.

---

1) рентгенофазовый анализ и расшифровка дифрактограмм выполнены главным технологом лаборатории химического анализа Филипповой Т.В. (ИОНХ РАН).

2) элементный состав растворов методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на приборе «Atomscan – 25» фирмы «Thermo Jarrel Asc» (США) выполнен начальником Центра коллективного пользования физическими методами исследования веществ и материалов к.х.н. Жиловым В.И. (ИОНХ РАН).

Физико-химические превращения, происходящие при программированном нагревании гидросиликатов кальция, изучали на дериватографе системы Паулик–Паулик–Эрдей в интервале температур 20...1000°С в атмосфере воздуха, в динамическом режиме при скорости повышения температуры 10°С / мин.

- Удельную поверхность образцов ксонотлита и волластонита определяли на фотоседиментаторе ФСХ-3, а также методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе Micromeritecs-220.
- Гранулометрический (дисперсионный) состав образцов ксонотлита и волластонита определяли методом седиментации в гравитационном поле на дисперсионном анализаторе HORIBA–500, на фотоседиментометре ФСХ-3.
- Испытания синтезированных композиционных пигментов проводили по ГОСТ 11279-83 «Красители органические. Методы испытаний пигментов и лаков», с учётом комплекса международных стандартов ИСО серии 9000 на лакокрасочные материалы и покрытия.

В главе 3 представлены экспериментальные результаты по синтезу и исследованию свойств ксонотлита и волластонита из отходов производства фосфорных удобрений (фосфогипса и кремнегеля) и природного сырья (диатомита и мела), проведено их обсуждение.

В разделе 3.1. приведены результаты исследований процессов гидрохимического синтеза ксонотлита и волластонита из техногенного сырья – фосфогипса и кремнегеля. Исследовано влияние соотношения между кальций- и кремнийсодержащими компонентами (а), температуры (б), концентрации щелочного агента в реакторе (в), продолжительности синтеза (г) на выход целевого продукта, определены оптимальные условия процесса (рис. 1).

Установлено, что наиболее высокий выход целевого продукта имеет место в случаях, когда кремнезёмсодержащий компонент берётся в некотором избытке, и оптимальное соотношение между кремнезём– и кальцийсодержащим компонентами $SiO_2 : CaO$ = 1,1–1,25 (рис. 1(а)).

Оптимальным для проведения синтеза является температурный интервал 70-90°С (рис. 1(б)). Повышение температуры выше 100°С, не изменяя показателей процесса, приводит к дополнительным энергетическим затратам и усложнению аппаратуры. Понижение температуры ниже 70°С снижает выход гидросиликата кальция.

Синтез гидросиликатов кальция проводили в присутствии гидроксида натрия, так как присутствие OH^-–иона в растворе способствует реакции:

$$6CaSO_4 \cdot 2\,H_2O + 6\,[Si(OH)_4]_{aq} + 12NaOH \rightarrow Ca_6[Si_6O_{17}(OH)_2] + 6Na_2\,SO_4 + 29\,H_2O$$

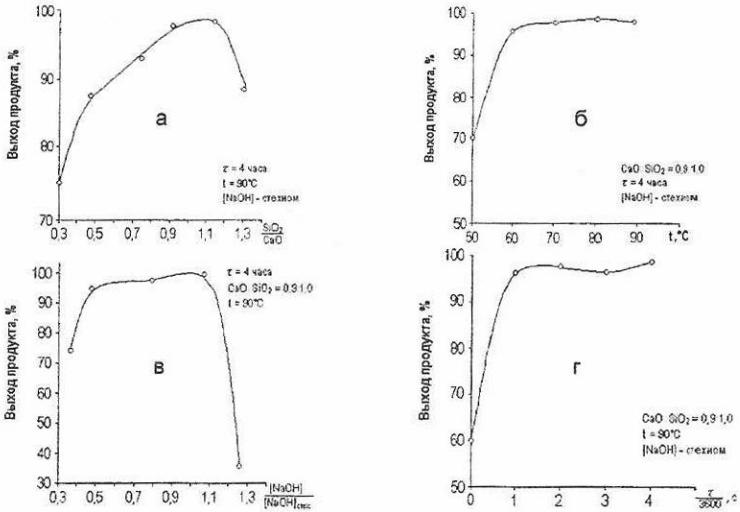


Рис.1. Зависимость выхода целевого продукта (%) от соотношения исходных компонентов (а), температуры (б), концентрации щелочного агента в реакторе (в) и продолжительности синтеза (г).

Из рис. 1 (в) видно, что снижение концентрации ионов гидроксила в растворе, по сравнению со стехиометрически необходимой, ведёт к снижению степени разложения кальцийсодержащих отходов и к уменьшению выхода волластонита, а избыток OH^-–ионов резко уменьшает выход волластонита.

Поскольку в исходном кремнегелевом отходе содержится 2-3 мас.% фторидов в виде соединений AlF_3, NH_4F, H_2SiF_6, которые, как известно, ускоряют процесс кристаллизации силикатов кальция, то дополнительно в состав шихты инициирующие добавки не вводили. При оптимальных концентрационных и температурных условиях продолжительность синтеза гидросиликатов кальция составила 2-4 часа (рис. 1 (*г*)).

В качестве затравки для интенсификации процесса кристаллизации в реакционную смесь дополнительно вводили волластонит (до 2,0 мас.%). При этом получали продукт с гетеродисперсным составом (рис. 2).

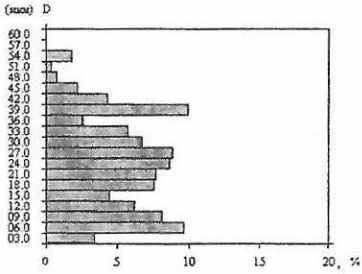


Рис. 2. Гистограмма гранулометрического состава ксонотлита, полученного в ходе гидрохимического синтеза при добавлении в исходную шихту 2,0 мас.% волластонита.

В этом случае частицы волластонита выполняли роль центров кристаллизации и способствовали более интенсивному росту отдельных кристаллов.

Были исследованы пути получения однородных и тонкодисперсных продуктов:

- дезагломерация ксонотлита и волластонита на вибромельнице лабораторной СВМ–3 при влажности 50%; при удельных затратах энергии ~ 300 кВт·ч/т позволила значительно снизить размер частиц (< 15 мкм) (рис. 3).

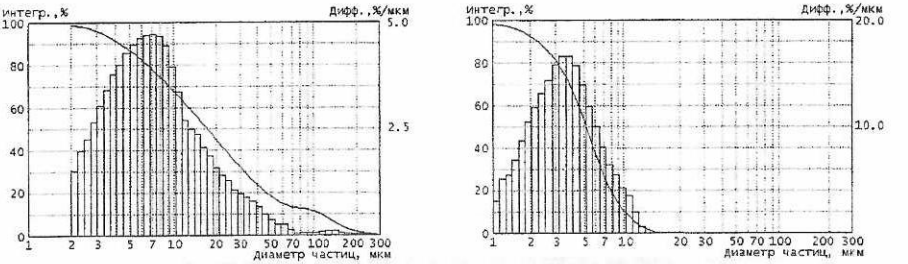


Рис. 3. Результаты измерения гранулометрического состава ксонотлита перед помолом (а) и продукта помола (б).

- разработан способ получения мелко- и монодисперсных порошков ксонотлита и волластонита, заключающийся в введении в реакционную среду модифицирующих добавок – хлорида, нитрата или сульфата тетраалкиламмония, оказывающих влияние на процесс кристаллизации гидросиликатов кальция. Даже микроколичества этих солей существенно уменьшают размер частиц ксонотлита и волластонита, повышают степень дисперсности продукта синтеза и его однородность по гранулометрическому составу (рис. 4, табл. 1).

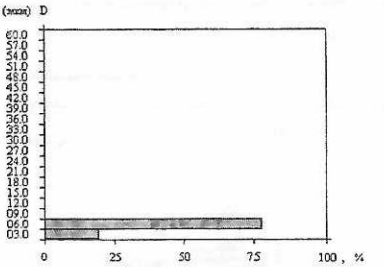


Рис.4. Гистограмма гранулометрического состава ксонотлита, полученного в ходе гидрохимического синтеза с добавкой 0,05 мас.% метилтриоктиламмония хлорида.

Таблица 1. Гранулометрический состав ксонотлита и волластонита, полученных при добавлении солей ЧАО.

Наименование целевого продукта	Без соли ЧАО	Массовая доля вводимого метилтриоктиламмония хлорида, мас.%			
		0,05	1,00	2,50	10,00
Ксонотлит $Ca_6[Si_6O_{17}](OH)_2$	21-12 мкм – 6,4%; 12-3 мкм – 89,2%; 3-0 мкм – 4,4%.	21-12 мкм – 1,3%; 12-5 мкм – 19,2%; 5-0 мкм – 79,5 %	21-12 мкм – 1,4%; 12-5 мкм – 9,2%; 5-0 мкм – 89,4 %	21-12 мкм – 1,3%; 12-5 мкм – 12,7%; 5-0 мкм – 86,0 %	21-12 мкм – 1,8%; 12-5 мкм – 11,8%; 5-0 мкм – 86,4 %
Волластонит $CaSiO_3$	30-21 мкм – 2,2%; 21-12 мкм – 15,3 %; 12-3 мкм – 73,5 %; 3-0 мкм – 9 %.	30-21 мкм – 0,9 %; 21-12 мкм – 9,7%; 12-5 мкм – 43,5 %; 5-0 мкм – 45,9 %.	30-21 мкм – 0,2 %; 21-12 мкм – 5,3 %; 12-5 мкм – 23,5 %; 5-0 мкм – 71,0 %.	30-21 мкм – 0,2 %; 21-12 мкм – 7,3 %; 12-5 мкм – 27,5 %; 5-0 мкм – 65,0 %.	30-21 мкм – 0,7 %; 21-12 мкм – 6,9 %; 12-5 мкм – 33,5 %; 5-0 мкм – 58,9 %.

Синтезированные силикаты кальция (ксонотлит и волластонит) были проанализированы на радиоактивность. Наличие гамма-излучения фиксировалось на спектрометре СЭГ, включающем детектор типа ДЗДП–3,2Б с предусилителем типа ПУГ–1–2К и многоканальным анализатором LP–490B. Альфа-активность измеряли блоком детектирования БД–3А–2–01 на основе сцинциллятора ZnS (Ag) и пересчётного устройства БС–02–2–ЕМ. Удельная эффективная активность природных радионуклидов в пробах ксонотлита и волластонита составила 365±30 Бк/кг. В соответствии с государственными санитарно-эпидемиологическими правилами СП 2.6.1.757–99 «Нормы радиационной безопасности» (НРБ–99) полученные материалы считаются неактивными.

В заключительной части раздела представлены результаты физико-химических исследований образцов ксонотлита и волластонита, синтезированных из фосфогипса и кремнегеля (дифференциальный термический и термо-гравиметрический, рентгеноспектральный, рентгенофазовый анализы, ИК-спектроскопия), приведены физические характеристики ксонотлита.

При изучении дериватограммы образца гидросиликата кальция: термогравиметрической (ТГ) кривой, кривой дифференциального термического анализа (ДТА) и дифференциальной термогравиметрической (ДТГ) кривой было установлено:

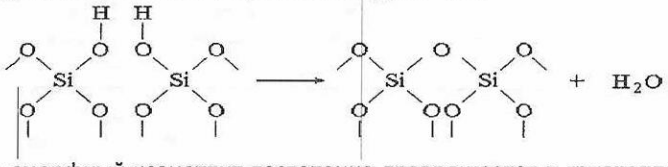
- потеря массы образца до 92°С означает удаление промывной и адсорбированной воды;
- в интервале 100...115°С происходит испарение кристаллизационной молекулярной воды согласно уравнению:

$$CaSiO_3 \cdot nH_2O \rightarrow CaSiO_3 \cdot 1/3H_2O + (n - 1/3)H_2O\,;$$

тоберморит *ксонотлит*

при этом более богатый решёточно-связанной водой тоберморит превращается в аморфный ксонотлит.

- в области температур 115...250°С наблюдается потеря массы за счёт удаления адсорбированной воды во внутренних порах минерала, а также за счёт дегидроксилирования поверхностных групп –ОН:



при этом аморфный ксонотлит постепенно превращается в кристаллический (170...250°С);

- в интервале 300...570°С происходит дегидратация ксонотлита в процессе поликонденсации силанольных групп; отщепление молекул воды за счёт образования силоксановых связей может происходить с поверхности разных частиц ксонотлита и вызывать уменьшение величины удельной поверхности частиц:

- в области температуры 750°С процесс сопровождается перестройкой кристаллической решётки и некоторым уплотнением образца; эндотермический прогиб на кривой ДТА около 830°С, очевидно, связан с переходом ксонотлита в β–волластонит, что не сопровождается какими-либо изменениями массы образца.

Таким образом, наблюдаемые на кривой дифференциально-термического анализа (ДТА) ксонотлита эндотермические эффекты при 92, 115, 250, 300 и 405°С связаны с дегидратацией. На рис. 5 приведены условные границы существования тоберморита, ксонотлита и волластонита.

В результате дериватографического анализа и серии экспериментальных исследований было установлено, что температурный интервал 900–1050°С является оптимальным для прокаливания ксонотлита с целью его количественного превращения в β-волластонит. При этом дисперсионный состав продукта изменяется незначительно. При более низких температурах обжига (порядка 600–750°С) наблюдается недостаточная кристаллизация продукта. Увеличение же температуры прокаливания до 1150°С и более ухудшает дисперсионные характеристики продукта в связи с ростом кристаллов.

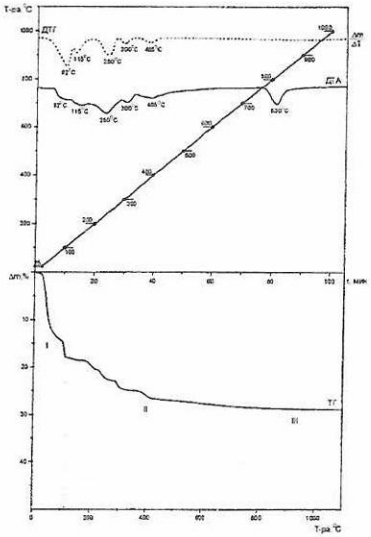


Рис. 5 Дериватограмма синтетического гидросиликата кальция, высушенного при 20°С:
ТГ – термогравиметрическая кривая;
ДТА – кривая дифференциального термического анализа;
ДТГ – дифференциальная термогравиметрическая кривая.
I– тоберморит; II– ксонотлит;
III– волластонит.

Изменение состава продуктов синтеза в зависимости от температуры прокаливания представлено в табл. 2.

Таблица 2. Состав продуктов синтеза в зависимости от температуры прокаливания.

Температура, °С	Содержание, %		Примечание
	Ксонотлит	Волластонит	
700	50	50	Слабая кристаллизация
800	28	72	Слабая кристаллизация
900	0	> 90	Средняя кристаллизация
1020	0	> 98	Хорошая кристаллизация
1050	0	> 98	Хорошая кристаллизация

На рис.6 представлены результаты рентгенофазового анализа образца синтетического волластонита, полученного в результате высокотемпературной обработки при температуре 1050°С ксонотлита, синтезированного в гидрохимических условиях из фосфогипса и кремнегеля. Штрих-диаграмма (углы отражений 2θ и относительная интенсивность отражений I/I_0, %) содержит характерные дифракционные пики, которые свидетельствуют об образовании структуры волластонита триклинной модификации. Рентгенограмма образца (межплоскостные расстояния d, Å и относительная интенсивность отражений I/I_0, %) индивидуальна, содержит только отражения, относящиеся к триклинной модификации соединения $CaSiO_3$ – волластонит (JCPDS 27–1064: 3.311; 3.831; 3.509). Небольшой набор отражений (всего 14) можно объяснить присутствием в образце одной или нескольких фаз в аморфном состоянии.

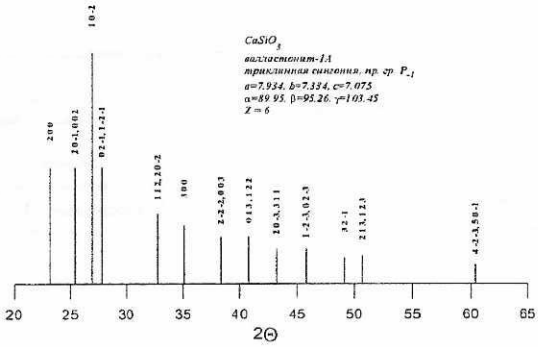


Рис. 6. Штрих-диаграмма синтетического волластонита (индивидуальное соединение), полученного из фосфогипса и кремнегеля способом, включающим стадию образования ксонотлита и его прокаливание.

В разделе 3.2. осуществлён поиск наиболее эффективного способа синтеза волластонита из природного сырья (диатомита и мела), который позволил при умеренных энергетических и материальных затратах добиться высокого выхода целевого продукта, сократить содержание в нём вредных примесей. Оптимальным решением этой задачи явился разработанный способ, сочетающий обработку предварительно диспергированного исходного сырья щёлочно-силикатным водным раствором и высокотемпературный синтез волластонита. Способ позволил интенсифицировать процесс синтеза и получить целевой продукт с высоким показателем белизны (более 90% по оксиду магния) с содержанием волластонита 95-97 мас.%, снизить количество примесей до 3%. Обоснованы оптимальные условия синтеза волластонита: температура гидрохимической обработки 5÷40°С; соотношение твердой и жидкой фаз при суспендировании исходных компонентов в содово-силикатном растворе 1: (3÷4); содержание затравки синтетического волластонита в шихте 0,8÷1,0 мас.%; температура сушки 100÷105°С; температура обжига 1050°С; продолжительность обжига 30 мин. Представлены результаты рентгенофазового анализа синтезированных образцов волластонита, исследованы гранулометрический состав и физические характеристики продукта, синтезированного в оптимальных условиях. На основании результатов исследований сделан вывод о том, что синтетический волластонит, полученный из диатомита и мела, характеризующийся низким содержанием примесей, высоким показателем белизны, однородностью по составу и строению, является перспективным наполнителем при производстве строительных материалов (кирпичей, блоков, панелей, безобжиговых декоративных материалов), керамики, металлокерамики, резинотехнических изделий, пластмасс, красок, бумаги и т.д.

Глава 4 посвящена исследованию сорбционных свойств образцов ксонотлита и волластонита и экстракционных свойств твёрдых экстрагентов (ТВЭКСов) на их основе.

В разделе 4.1. представлены результаты исследований сорбционных свойств ксонотлита и волластонита по отношению к катионам целого ряда металлов, механизма взаимодействия извлекаемых металлов с сорбентом, равновесных и кинетических характеристик этих материалов в оптимальных условиях сорбции. Наиболее детально были изучены сорбенты, характеристика которых дана в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что наибольшей удельной поверхностью обладают образцы ксонотлита, 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 гидрохимического 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.

Таблица 3. Характеристика сорбентов на основе синтетических силикатов кальция.

Наименование сорбента	**Способ получения**	**Температура прокаливания**	**Удельная поверхность образца $S_{уд}$, м²/г фракция 5–10 мкм**
Ксонотлит №1 $Ca_6Si_6O_{17}(OH)_2$	Гидрохимический синтез из фосфогипса и кремнегеля.	105°С	50
Ксонотлит №2 $Ca_6Si_6O_{17}(OH)_2$	Гидрохимический синтез из фосфогипса и кремнегеля.	350°С	50
Ксонотлит №3 $Ca_6Si_6O_{17}(OH)_2$	Гидрохимический синтез из фосфогипса и кремнегеля.	500°С	62
Ксонотлит №4 $Ca_6Si_6O_{17}(OH)_2$	Гидрохимический синтез из фосфогипса и кремнегеля в присутствии четвертичных аммониевых солей.	350°С	75
Ксонотлит №5 $Ca_6Si_6O_{17}(OH)_2$	Гидрохимический синтез из фосфогипса и кремнегеля в присутствии четвертичных аммониевых солей.	500°С	88
Волластонит №1 $CaSiO_3$	Гидрохимический синтез из фосфогипса и кремнегеля.	1150°С	48
Волластонит №2 $CaSiO_3$	Гидрохимический синтез из фосфогипса и кремнегеля в присутствии четвертичных аммониевых солей.	1150°С	63
Волластонит №3 $CaSiO_3$	Высокотемпературный синтез из диатомита и мела с предварительной обработкой сырья щёлочно-силикатным раствором.	1150–1200°С	44

Следует отметить, что синтетические силикаты кальция, представленные в табл. 3, характеризуются высокоразвитой активной поверхностью частиц и, поэтому, как потенциальные сорбенты заслуживают внимания.

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 $2{,}5\cdot10^{-5}$ до $2{,}5\cdot10^{-2}$ моль/л по каждому металлу.

В разделе приводятся типичные кинетические зависимости сорбции ионов 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+} силикатно-кальциевыми сорбентами. Реализация до 95% обменной ёмкости для катионов изучаемых металлов в первые 15–20 минут позволяет говорить о быстром внешнедиффузионном механизме сорбции, при котором лимитирующей стадией процесса является диффузия катиона к границе раздела фаз и прохождение его через двойной электрический слой вблизи поверхности сорбента.

На основании экспериментальных данных для системы «водный раствор – твёрдая фаза» были рассчитаны коэффициенты межфазного распределения и получены зависимости K_d = f(pH) для двенадцати металлов на ксонотлите, термически обработанном при 500°С – сорбент «Ксонотлит №3» (рис. 7, 8).

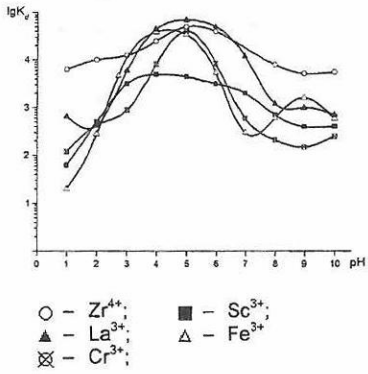


Рис. 7. Зависимость коэффициентов распределения четырёх- и трёх-зарядных катионов металлов от pH водного раствора на ксонотлите
(T = 298K; T:Ж = 1:10; τ = 40 мин.).

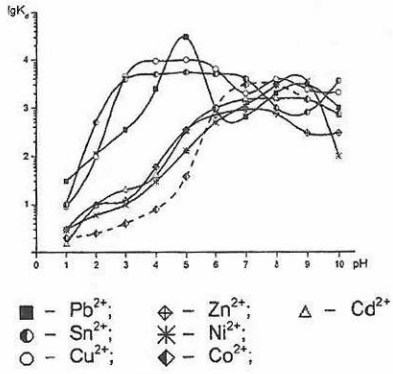


Рис. 8. Зависимость коэффициентов распределения двухзарядных катионов металлов от pH водного раствора на ксонотлите
(T = 298K; T:Ж = 1:10; τ = 40 мин.)

Для концентрирования ионов металлов из водных растворов рекомендованы две области: pH ~ 3-5 для извлечения Cu (II), Sn (II), Pb (II), Fe (III), Cr (III) и pH ~ 7-9 для Ni (II), Co (II), Cd (II), Zn (II).

Как известно, состояние ионов металлов в растворе зависит от концентрации металла и ионов водорода. В условиях оптимальных pH сорбции исследуемые ионы металлов присутствуют в растворе преимущественно в виде катионов типа $MOH^{(n-1)+}$. В равновесии с ними находятся катионы M^{n+} и другие формы. Как видно из рисунков 5 и 6, зависимости $K_d = f(pH)$ для целого ряда металлов Cu (II), Sn (II), Pb (II), Fe (III), Cr (III) имеют сложный характер. Наличие двух максимумов может быть связано не только с состоянием ионов металлов в растворе и преимущественной сорбцией определённых их форм (или двумя различными процессами сорбции), но и с состоянием поверхности твёрдой фазы при различных значениях pH. Резкое снижение коэффициентов межфазного распределения, скорее всего, связано с процессом гидролиза ионов в водном растворе. Однако это требует доказательства.

Представляло интерес изучение возможного механизма процессов, происходящих на поверхности силикатов кальция типа ксонотлита и волластонита при их контакте с растворами, содержащими ионы Fe^{3+}, Cr^{3+}, Cu^{2+}, Sn^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+} и др. При условиях наших экспериментов для слабокислых и нейтральных сред поверхность силикатно-кальциевых сорбентов представлена активными центрами с избыточными отрицательными зарядами (по литературным данным, значение pH в изоэлектрической точке равно ~2). Поэтому происходит процесс взаимодействия положительно заряженных ионов рассматриваемых металлов с отрицательными центрами, представленными анионами $[SiO_4]^{4-}$ и $[SiO_3]^{2-}$ на поверхности силикатов кальция. Методом рентгенофазового анализа были исследованы образцы ксонотлита после контакта с растворами, содержащими Zr^{4+}, Fe^{2+}, Pb^{2+}, Sr^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Ba^{2+}. На рентгенограммах прокалённых продуктов сорбции однозначно определяется образование силикатов: циркония $ZrSiO_4$, железа $FeSiO_3$, свинца $PbSiO_3$, стронция $SrSiO_3$ и Sr_2SiO_4, цинка $ZnSiO_3$ и Zn_2SiO_4, марганца $MnSiO_3$ и Mn_2SiO_4, кадмия $CdSiO_3$, бария $BaSiO_3$. Поэтому для них преобладающим по сорбции будет механизм частичного замещения ионов Ca^{2+} на ионы Zr^{4+}, Fe^{2+}, Pb^{2+}, Sr^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Ba^{2+} и др; возможно явление изоморфизма.

Кроме того, вследствие частичной диссоциации OH–групп на поверхности частиц ксонотлита $Ca_6Si_6O_{17}(OH)_2$ возникают отрицательно заряженные активные центры, что, в свою очередь, способствует сорбции на них положительно заряженных ионных форм целого ряда металлов.

Установлено, что при извлечении указанных металлов из растворов с pH>8, очевидно, имеет место молекулярная сорбция гидроксидов железа (III), хрома (III), меди (II), свинца (II), цинка (II), никеля (II), марганца (II), а при использовании динамического варианта сорбции и увеличении концентрации металлов этот процесс возможен в растворах с pH<8. Доказательством сказанного может служить тот факт, что при использовании динамического варианта сорбции

верхний слой ксонотлита (или волластонита) в хроматографической колонке приобретает окраску соответствующего гидроксида металла. При увеличении концентрации сорбируемого металла (C_{Me} ~ 1 мг/л) этот процесс наблюдается также при сорбции из сред с pH<7.

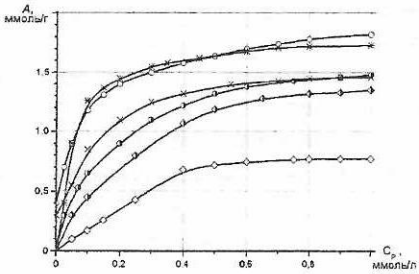
Определены величины статической обменной ёмкости (СОЕ) некоторых силикатно-кальциевых сорбентов по ряду металлов (ммоль/г). В табл. 4 представлены средние результаты (n > 2) СОЕ, определённые при оптимальном pH сорбции (pH указан в скобках). Приведённые результаты показывают, что величины СОЕ изученных сорбентов по ряду металлов находятся в пределах 0,6–1,8 ммоль/г, что позволяет обеспечить полноту извлечения металлов из водных растворов, используя минимальные навески ксонотлита или волластонита.

Таблица 4. Величины статической обменной ёмкости силикатно-кальциевых сорбентов по ряду металлов (ммоль/г).

ИОНЫ МЕТАЛЛОВ	МАРКА СОРБЕНТА					
	Ксонотлит №1	Ксонотлит №3	Ксонотлит №5	Волластонит №1	Волластонит №2	Волластонит №3
Zr^{4+}	1,7 (5,0)	1,7 (5,0)	1,7 (5,0)	1,4 (5,0)	1,5 (5,0)	1,4 (5,0)
Fe^{3+}	1,7 (4,0)	1,8 (4,0)	1,8 (4,0)	1,5 (4,0)	1,6 (4,0)	1,4 (4,0)
Cr^{3+}	1,4 (5,0)	1,7 (5,0)	1,7 (5,0)	1,3 (5,0)	1,5 (5,0)	1,3 (5,0)
Sc^{3+}	1,3 (5,0)	1,5 (5,0)	1,4 (5,0)	1,2 (5,0)	1,2 (5,0)	0,9 (5,0)
La^{3+}	0,5 (5,0)	0,5 (5,0)	0,5 (5,0)	0,3 (5,0)	0,4 (5,0)	0,3 (5,0)
Sb^{3+}	0,5 (5,0)	0, 45 (5,0)	0,6 (5,0)	0,3 (5,0)	0,4 (5,0)	0,25 (5,0)
Pb^{2+}	1,3 (5,0)	1,4 (5,0)	1,5 (5,0)	1,0 (5,0)	1,1 (5,0)	0,9 (5,0)
Sn^{2+}	0,6 (6,0)	0,8 (6,0)	0,8 (6,0)	0,5 (6,0)	0,7 (6,0)	0,65 (6,0)
Cu^{2+}	1,3 (5,0)	1,5 (5,0)	1,5 (5,0)	0,9 (5,0)	1,1 (5,0)	1,1 (5,0)
Ba^{2+}	0,5 (7,0)	0,4 (7,0)	0,4 (7,0)	0,4 (7,0)	0,4 (7,0)	0,3 (7,0)
Cd^{2+}	0,2 (7,0)	0,2 (7,0)	0,6 (7,0)	0,2 (7,0)	0,4 (7,0)	0,2 (7,0)
Sr^{2+}	0,25 (7,0)	0,2 (7,0)	0,3 (7,0)	0,2 (7,0)	0,25 (7,0)	0,3 (7,0)
Zn^{2+}	0,4 (7,0)	0,4 (7,0)	0,6 (7,0)	0,4 (7,0)	0,5 (7,0)	0,4 (7,0)
Ni^{2+}	0,2 (8,0)	0,5 (8,0)	0,5 (8,0)	0,3 (8,0)	0,5 (8,0)	0,3 (8,0)
Co^{2+}	0,2 (8,0)	0,25 (8,0)	0,5 (8,0)	0,25 (8,0)	0,4 (8,0)	0,3 (8,0)
Mn^{2+}	0,2 (7,0)	0,2 (7,0)	0,2 (7,0)	0,2 (7,0)	0,2 (7,0)	0,15 (7,0)
K^{+}	0,06(7,0)	0,06 (7,0)	0,08 (7,0)	0,05 (7,0)	0,08 (7,0)	0,04 (7,0)
Mg^{2+}	–	–	–	–	0,05 (7,0)	–

Таким образом, синтетические ксонотлит и волластонит, независимо от способа получения, обладают большой сорбционной ёмкостью, сопоставимой, а, в ряде случаев, превышающей в 3-5 раз 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 (сорбенты на основе ксонотлита) обладают несколько большей сорбционной ёмкостью по отношению к ионам изученных металлов по сравнению с обезвоженными при высоких температурах (> 600°С) формами (табл. 4).

Результаты всех серий выполненных экспериментов для ионов Sc^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Cu^{2+}, Sn^{2+}, Pb^{2+} на ксонотлите представлены изотермами сорбции (рис. 9).



○ – Fe^{3+}; ✳ – Cr^{3+}; ◑ – Sc^{3+}; × – Cu^{2+}; ◑ – Pb^{2+}; ◇ – Sn^{2+}

Рис. 9. Изотермы сорбции катионов металлов на ксонотлите:
А – адсорбция, ммоль/г; С – равновесная концентрация, ммоль/л;
(Т = 298К; Т:Ж = 1:250; pH=5; τ = 40 мин.).

В разделе 4.2. представлены результаты исследований, направленных на разработку органо-неорганических материалов на основе ксонотлита и волластонита, представляющих собой твёрдую пористую матрицу (в виде порошка или гранул), микропоры которой заполнены жидким или аморфным органическим веществом, обладающим сорбционными или экстракционными свойствами. При получении твёрдых экстрагентов (ТВЭКСов) в качестве твёрдой матрицы использовали синтетический ксонотлит. А в качестве внедряемого органического вещества предложено использовать высокомолекулярные бинарные экстрагенты, например, ди-(2-этилгексил)-дитиофосфата метилтриоктиламмония.

Приведено описание методики получения бинарных экстрагентов на основе хлорида, нитрата или сульфата метилтриоктиламмония и ди-(2-этилгексил)-дитиофосфорной кислоты:

- В органическом растворителе (толуоле) взаимодействие между компонентами в основном определяется образованием водородных связей между молекулами четвертичной аммониевой соли и органической кислоты:

$$n[CH_3-(CH_2)_4-CH(C_2H_5)O]_2P\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!\diagup S\\ \diagdown SH\end{matrix} + Cl^{-+}[NCH_3(C_8H_{17})_3] \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows n[CH_3-(CH_2)_4-CH(C_2H_5)O]_2P\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!\diagup S\\ \diagdown SH\ldots Cl^{-+}[NCH_3(C_8H_{17})_3]\end{matrix}$$

- 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:

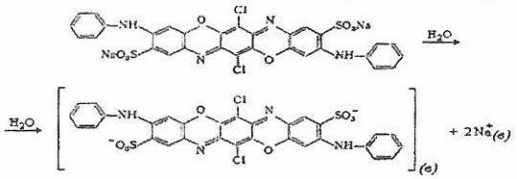
$$\left[[CH_3-(CH_2)_4-CH(C_2H_5)O]_2P\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!\diagup S\\ \diagdown SH\ldots Cl^{-+}[NCH_3(C_8H_{17})_3]\end{matrix}\right]_{(o)} \xrightarrow{H_2O}$$

$$\xrightarrow{H_2O}\left[[CH_3-(CH_2)_4-CH(C_2H_5)O]_2P\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!\diagup S\\ \diagdown S^{-+}[NCH_3(C_8H_{17})_3]\end{matrix}\right]_{(o)} + H^+_{(в)} + Cl^-_{(в)}$$

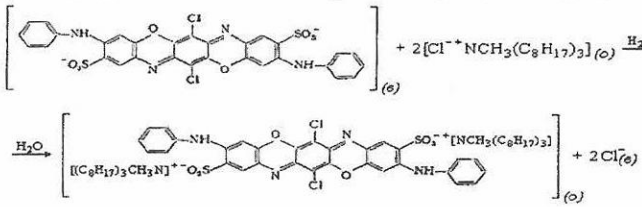
В органической фазе получается термодинамически устойчивая ионная пара – ди-(2-этилгексил)-дитиофосфат метилтриоктиламмония.

Получены цветные бинарные реагенты на основе хлорида, нитрата или сульфата метилтриоктиламмония и водорастворимых натриевых солей органических сульфокрасителей:

- органический сульфокраситель (прямой ярко-голубой светопрочный) растворяли в заданном количестве дистиллированной воды:



- в 0,5 М раствор хлорида метилтриоктиламмония в диэтиловом эфире добавляли раствор красителя, водную и органическую фазы перемешивали:



В гетерогенной системе, содержащей водную фазу, образуются термодинамически устойчивые гидрофобные ионные ассоциаты, состоящие из двух органических катионов и двухзарядных органических анионов, которые, несмотря на растворимость в воде исходных красителей, количественно распределяются в органическую фазу. Показана перспективность использования цветных бинарных реагентов для получения высокостойких композиционных пигментов.

При изучении порошкообразных и гранулированных твёрдых экстрагентов (ТВЭКСов) на основе ксонотлита и волластонита с применением бинарного соединения ди-(2-этилгексил)-дитиофосфата метилтриоктил-аммония установлено, что оптимальное содержание бинарного экстрагента в ТВЭКСах составляет 25 мас.%, оптимальное содержание парафина – 30 мас.%, ксонотлит – остальное (45 мас.%); размер гранул 0,3–1,0 мм. При этом учитывались не только величины коэффициентов распределения, но и то, что механические свойства полученных ТВЭКСов должны обеспечивать их эффективное функционирование более, чем в 10 циклах «экстракция–реэкстракция». Показана возможность их использования для извлечения ионов 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+} из хлоридных и сульфатных растворов.

Процесс бинарной экстракции соли MCl_n ди-(2-этилгексил)-дитиофосфатом метилтриоктил-аммония происходит в соответствии с уравнением :

$$M^{n+}_{(в)} + nCl^-_{(в)} + nR_4NA_{(T)} \rightleftarrows nR_4NCl_{(T)} + MA_{n\,(T)},$$

где R_4N – катион метилтриоктиламмония;

А – анион ди-(2-этилгексил)-дитиофосфорной кислоты (Д2ЭГДТФК).

Исследована экстракция ионов скандия (III) ТВЭКСами на основе ксонотлита в зависимости от кислотности и анионного состава водной фазы, температуры, продолжительности экстракции, соотношения твёрдой и жидкой фаз. На рис. 10 представлены кинетические кривые экстракции скандия ТВЭКСами при различном содержании бинарного экстрагента.

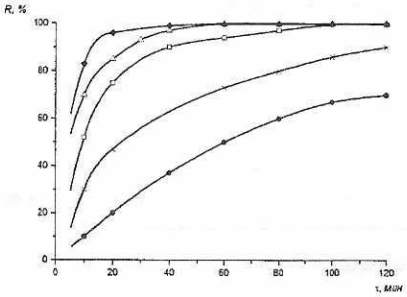


Рис. 10. Зависимость степени извлечения скандия ТВЭКСами от времени экстракции. $[Sc^{3+}] = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; Т : Ж = 1 : 10; $pH_{исх.} = 3,0$; Т = 298 К; [ди-(2-этилгексил)дитиофосфата метилтриоктиламмония]:
● – 5 мас. %; △ – 20 мас. %;
× – 10 мас. %; ◆ – 25 мас. %.
□ – 15 мас. %;

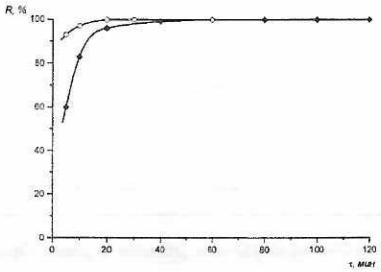


Рис. 11. Зависимость степени извлечения скандия от времени экстракции: ($[Sc^{3+}] = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; Т : Ж = 1 : 10; $pH_{исх.} = 3,0$; Т = 298 К; [ди-(2-этилгексил)дитиофосфата метилтриоктиламмония] = 25 мас.%).
○ – порошкообразным ТВЭКСом;
◆ – гранулированным ТВЭКСом.

При концентрации бинарного экстрагента в ТВЭКСах 15–20 мас.% наблюдается достижение количественной экстракции скандия за время порядка 50–60 минут, при повышении концентрации до 25 мас.% скандий полностью переходит в ТВЭКСы уже за 35–40 минут.

Установлено, что кинетика экстракционных процессов с применением порошкообразных ТВЭКСов (импрегнированных материалов) занимает промежуточное положение между жидкостной экстракцией скандия соответствующим бинарным экстрагентом и его 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 минут (рис. 11).

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 (~ 2,0 ммоль/г), а ёмкость гранулированного экстрагента – 60 мг на 1г ТВЭКСа (~ 1,3 ммоль/г).

В главе 5 дано описание технологических процессов и приведены технологические схемы получения ксонотлита и волластонита из фосфогипса и кремнегеля, волластонита – из диатомита и мела. Приведены аппаратурно-технологическая схема для процесса гидрохимического синтеза волластонита из фосфогипса и кремнегеля и схема установки технологического оборудования на участке по производству синтетического волластонита объёмом до 200 тонн в год. Следует отметить, что представленные технологические схемы характеризуются достаточной простотой и предусматривают использование стандартного оборудования, которым оснащены многие предприятия.

Представлены результаты по отработке технологических параметров процесса синтеза волластонита из фосфогипса и кремнегеля и установленные температурные, временные и др. режимы по операциям синтеза:

- Температурный режим в реакторе — 85-90°С.
- Продолжительность синтеза — 2,5 часа.
- Соотношение Т : Ж :
  в процессе синтеза – 1:4; при промывке, репульпации – 1 : (8 ÷10).
- Введение в реакционную смесь соли четвертичного аммониевого основания (ЧАО) за 0,5–1,0 час до окончания перемешивания в количестве 0,05–1,00 мас.% в расчёте на твёрдую фазу.
- Сушка влажного гидросиликата t^o = 150 – 200°С , τ = 4 часа.
- Прокалка с получением ксонотлита при температуре 500°С в течение 1,0 часа.
- Прокалка ксонотлита с получением β-волластонита при температуре 900–1050°С в течение 1,5 часов.

Прямые последовательные затраты по времени на синтез волластонита составляют 6 часов. Остальные операции — сушка, прокалка с загрузкой, выгрузкой, измельчение и упаковка могут выполняться во время синтеза волластонита. Таким образом, для проведения двух операций синтеза волластонита требуется чистого времени 12 часов.

По данным рентгеноспектрального анализа содержание CaO и SiO_2 в синтезированных образцах ксонотлита и волластонита соответствуют их расчётному количеству, задаваемому соотношением $CaO:SiO_2$ = (0,8–0,9):1,0. из регламентируемых ГОСТом 30108-94 «Материалы и изделия строительные» примесей (Fe, Mn, Cr, Ti) только содержание железа по сумме оксидов (0,22–0,29%) превышает допустимый уровень (0,1%). Поэтому полученные материалы

относятся к 1-ому классу и могут использоваться во всех видах строительства.

На производственных площадях ООО «Диатомовый комбинат» (г. Инза Ульяновской области) создана полупромышленная линия для производства синтетического волластонита из диатомита и мела Инзенского месторождения мощностью 1000 тонн в год.

Проведены испытания разработанной нами технологии получения синтетического волластонита, включающей предварительное диспергирование диатомита и мела, приготовление суспензии из исходного сырья в содово-силикатном растворе в интервале температур 5–40 ^{0}С при соотношении Т:Ж=1:(3-4) с очистки от примесей, двукратную промывку твёрдой фазы, сушку и обжиг шихты в печи с кипящим слоем при 1130-1150^0 С в течение 30-40 минут на пилотной установке. В результате испытаний установлено, что лимитирующей стадией в технологии получения волластонита из диатомита и мела является стадия разделения твёрдой и жидкой фаз декантацией после суспендирования исходного сырья в щёлочно-силикатном растворе и его двукратной промывки водой. Оптимальными условиями высокотемпературного синтеза волластонита являются: загрузка печи – 500 кг высушенной шихты; температура обжига – 1130-1150°С; время обжига – 90 минут.
Нормы технологического режима обеспечивают получение целевого продукта с высоким показателем белизны (более 90% по оксиду магния) с содержанием волластонита 95-97 мас.%.

В главе 6 представлены результаты исследований наиболее перспективных областей применения синтетических силикатов кальция, в частности, ксонотлита и волластонита. Показана эффективность их применения в качестве экологически безопасных наполнителей, инертных носителей, сорбентов, мягких абразивов, пигментов в различных отраслях промышленности. Более подробно рассмотрено применение:

- ксонотлита в процессах очистки сточных вод от неорганических веществ (ионов тяжёлых металлов) и органических веществ (нефтепродуктов и красителей);
- ТВЭКСов состава «ксонотлит – бинарный реагент – парафин» для экстракционно-рентгенофлуоресцентного определения ионов скандия в технологических растворах;
- ксонотлита и волластонита в составе цветных композиционных органо-неорганических пигментов с возможным содержанием привитого красителя (от 1 до 25%) и улучшенными характеристиками.

Синтезированы высокостойкие органо-неорганические композиционные пигменты на основе синтетических силикатов кальция с применением коммерчески доступных органических красителей: азо-, диазо-, трифенилметановые и антрахиноновые сульфокрасители в форме хорошо растворимых в воде натриевых солей, в частности, кислотный ярко-синий антрахиноновый, кислотный ярко-красный, кислотный жёлтый светопрочный, прямой зелёный

светопрочный 2С, прямой ярко-оранжевый, прямой чёрный 2С, прямой чисто-голубой 200%, активный зелёный 2Ж.

В силу своей гидрофобности образующиеся соединения полностью переходят в органическую фазу или эффективно сорбируются твёрдыми сорбентами, в частности, силикатами кальция. При этом обеспечивается большая сорбционная ёмкость силикатов кальция, технологические растворы после сорбции не содержат красящих соединений, что предотвращает их потерю.

Способ получения композиционных пигментов на основе волластонита и бинарных красителей включает в себя следующие основные технологические стадии:

- приготовление суспензии высоко- и монодисперсного силиката кальция с соотношением Т:Ж= 1:3;
- последующую активацию поверхности его частиц солью четвертичного аммониевого основания (хлоридом, нитратом или сульфатом тетраалкиламмония) при соотношении Т:О= 1: 0,01;
- взаимодействие с анионами органического сульфокрасителя;
- отделение синтезированного пигмента от технологического раствора;
- сушку пигмента при 100–105°С.

Была установлена возможность получения цветных пигментов непосредственно при гидрохимическом синтезе гидросиликатов кальция, что позволило значительно сократить продолжительность технологического процесса и снизить себестоимость готовой продукции. Разработан способ получения цветных гидросиликатов кальция из фосфогипса и кремнегеля, который отличается от описанного в разделе 3.1. тем, что за 5–25 минут до окончания перемешивания исходных компонентов в реакционную среду дополнительно вводится водный раствор органического красителя, содержащий 0,01–25,00 мас.% красителя от массы твёрдой фазы.

Повышенная температура синтеза (70÷90°С) 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. Введение в реакционную среду красителя в количестве более, чем 25 мас.% от массы твёрдой фазы, не целесообразно, так как ведёт к значительному увеличению себестоимости получаемой продукции без существенных улучшений технологических характеристик.

Исследованы свойства композиционных пигментов и цветных гидросликатов кальция. Поскольку бинарные красители не подвержены гидролизу в водных, в том числе щелочных растворах, синтезированные на их основе пигменты стабильны в кислых, нейтральных, щелочных, содовых и других растворах. Устойчивость пигментов к действию щелочей проверяли кипячением в 1н. растворе гидроксида калия и в 1н. растворе карбоната натрия

в течение 60 минут. По истечении указанного времени разрушение (обесцвечивание) пигмента не наблюдалось, водный раствор оставался бесцветным.

Установлено (табл. 5), что синтезированные образцы органо-неорганических пигментов характеризуются различным содержанием привитого красителя (от 1 до 25%), соответствуют требованиям стандартов по укрывистости, гидрофобности, маслоёмкости и могут быть рекомендованы для окрашивания многочисленных материалов, особенно таких, как пластмассы, керамические изделия, краски, косметические продукты, сухие строительные смеси, цветные цементы, декоративные бетоны и керамика. Экологическая безопасность и низкая себестоимость полученных материалов (благодаря невысокому содержанию в них красящих веществ) составляет одно из их больших преимуществ.

Таблица 5. Характеристики композиционных пигментов.

№ п/п	Носитель / волластонит, мас.ч.	Соль четвертичного аммониевого основания		Органический краситель		Вымываемость красителя	Укрывистость, г/м^2 **	Маслоёмкость, г/100г ***
		Название	мас.ч.	Название	мас.ч.			
1.	100	Метилтриоктиламмоний хлорид	1,0	Прямой ярко-голубой светопрочный	1	–	90	28
2.	100		1,0		5	–	90	28
3.	100		1,0		10	–	87	27
4.	100		1,0		15	–	86	27
5.	100		1,0		20	–	79	26
6.	100		1,0		25	*	75	26
7.	100	Метилтриоктиламмоний хлорид	0,1	Прямой ярко-голубой светопрочный	10	*	87	28
8.	100		0,25		10	*	87	28
9.	100		0,5		10	–	87	28
10.	100		1,0		10	–	87	27
11.	100		2,5		10	–	83	26
12.	100		5,0		10	–	82	23

– : краситель не вымывается с поверхности гидросиликата кальция;
* : краситель слегка окрашивает воду;
** : маслоёмкость белого гидросиликата кальция составляет 28-29 г/100г льняного масла;
*** : укрывистость белого гидросиликата кальция составляет 90 г/см^2.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны новые способы синтеза тонкодисперсных порошков ксонотлита $Ca_6[Si_6O_{17}](OH)_2$ (80–95% частиц которого имеют размер менее 5 мкм) и волластонита $CaSiO_3$ (75–90% частиц которого имеют размер менее 5 мкм) из фосфогипса и кремнегеля (гидрохимический способ) с применением в качестве модифицирующей добавки соли четвертичного аммониевого основания (ЧАО), а также волластонита с высоким показателем белизны (более 90% по оксиду магния) и с содержанием примесей <3% из диатомита и мела (высокотемпературный способ) с применением гидрохимической обработки исходного сырья в щёлочно-силикатном растворе. Установлено, что оптимальными условиями ведения процесса гидрохимического синтеза

гидросиликатов кальция из фосфогипса и кремнегеля, позволяющими получить целевой продукт с содержанием основного вещества не менее 97,0 мас.%, являются: соотношение $SiO_2 : CaO$ = 1,1–1,25; температура синтеза 70-90°С; концентрация щелочного агента [NaOH] / $[NaOH]_{стехиом.}$ = 0,5–1,1; содержание соли ЧАО 0,05–1,00 мас.%; продолжительность синтеза 2-4 часа.

2. Показано, что ксонотлит и волластонит являются эффективными сорбентами целого ряда ионов металлов: Zr^{4+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Sc^{3+}, La^{3+}, Pb^{2+}, Sn^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Ba^{2+} из их водных растворов. На основании полученных зависимостей коэффициентов межфазного распределения K_d от pH для извлечения Cu (II), Sn (II), Pb (II), Fe (III), Cr (III) рекомендована область 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 ($n \cdot 10^3$- $n \cdot 10^4$) в широком диапазоне pH от 3 до 8. Достигнуты значения статической обменной ёмкости (СОЕ) образцов ксонотлита и волластонита по ряду металлов 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 (сорбенты на основе ксонотлита) обладают несколько большей сорбционной ёмкостью по отношению к ионам изученных металлов по сравнению с обезвоженными при высоких температурах (> 600°С) формами. Характер построенных кинетических кривых и изотерм сорбции позволяет утверждать, что преобладающий механизм поглощения металлов на ксонотлите и волластоните – быстрый внешнедиффузионный (лимитирующей стадией процесса является диффузия катионов к поверхности силикатно-кальциевого сорбента).
3. Синтезированы порошкообразные и гранулированные твёрдые экстрагенты (ТВЭКСы) на основе ксонотлита и волластонита с применением бинарного соединения ди-(2-этилгексил)-дитиофосфата метилтриоктил-аммония для извлечения ионов 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+} из хлоридных и сульфатных растворов. Предложен комбинированный экстракционно-рентгенофлуоресцентный метод определения ионов скандия (III) в водно-солевых растворах, включающий предварительное экстракционное извлечение и концентрирование скандия ТВЭКСами состава «ди-(2-этилгексил)-дитиофосфата метилтриоктиламмония – ксонотлит – парафин» и последующее рентгенофлуоресцентное определение выделенного металла в твёрдом экстракте-концентрате.
4. Синтезированы цветные бинарные реагенты на основе хлорида, нитрата или сульфата метилтриоктиламмония и водорастворимых натриевых солей органических сульфокрасителей. На их основе получены и исследованы высокоустойчивые композиционные органо-неорганические пигменты с

различным содержанием красителя (от 1 до 25%) и улучшенными характеристиками по укрывистости, гидрофобности и маслоёмкости, с высокой устойчивостью к действию кислых, нейтральных, щелочных, содовых и других сред.

5. Разработаны технологические схемы получения синтетических силикатов кальция из техногенного и природного сырья. Создан и введён в эксплуатацию технологический участок по производству синтетического мелкодисперсного волластонита из фосфогипса и кремнегеля объёмом до 200 т/год. В условиях промышленного производства достигнуты положительные результаты при испытаниях разработанной технологии получения волластонита из природного сырья (диатомита и мела).

Основное содержание диссертационной работы изложено в следующих публикациях:

1. Гладун В.Д., Акатьева Л.В., Андреева Н.Н. Экологически чистые органические пигменты на активированных неорганических носителях // Сборник трудов первой международной научно-практической конференции «Производство. Технология. Экология». Москва. МГТУ «Станкин». 1998. С.176-186.
2. 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.
3. Гладун В. Д., Акатьева Л. В., Андреева Н. Н., Холькин А. И. Получение ксонотлита и перспективы его применения // Химическая технология. 2000. № 11. С. 2-9.
4. Акатьева Л.В., Гладун В.Д., Андреева Н.Н., Холькин А.И. Композиционные пигменты на основе волластонита // Труды международного форума по проблемам науки, техники и образования «III-е тысячелетие – Новый мир». Москва. 2001. Том 2. С.77-79.
5. Гладун В.Д., Андреева Н.Н., Акатьева Л.В. Перспективы переработки отходов ОАО «Воскресенские минеральные удобрения» в волластонит и материалы на его основе // Материалы третьей Московской областной научно-практической конференции «Экологическая безопасность региона». Москва. 2002. С. 103-105.
6. Гладун В.Д., Андреева Н.Н., Холькин А.И., Акатьева Л.В. Синтетический ксонотлит – альтернатива диоксиду титана // Сборник трудов международной научно-практической конференции «Производство. Технология. Экология». Москва. МГТУ «Станкин». 2002. т.3. С. 745-749.
7. Холькин А.И., Андреева Н.Н., Гладун В.Д., Акатьева Л.В. Применение принципов бинарной экстракции для создания высокоэффективных органоминеральных сорбентов // Сборник трудов международной научно-практической конференции «Производство. Технология. Экология». Москва. МГТУ «Станкин». 2002. т.3. С. 787-790.
8. 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 // Тезисы докладов третьей научно-технической конференции «Проблемы, способы и средства защиты окружающей среды от загрязнений нефтью и нефтепродуктами». Москва. ВИМИ. 1999. С.23.

9. Акатьева Л.В., Гладун В.Д., Андреева Н.Н. Применение синтетического ксонотлита в качестве сорбента высокотоксичных азотсодержащих соединений // Тезисы докладов третьей международной молодёжной научно-практической конференции «Человек и космос». Днепропетровск. 2001. С. 287.
10. Акатьева Л.В., Суясов З.В., Гальцев И.М. Гидросиликатные сорбенты – преграда на пути загрязнения водоёмов // Сборник трудов международной научно-практической конференции «Производство. Технология. Экология». Москва. МГТУ «Станкин». 2001. т.1. С.16.
11. Гладун В.Д., Акатьева Л.В., Андреева Н.Н., Холькин А.И. Экологически чистые композиционные пигменты на основе бинарных красителей // Сборник трудов международной научно-практической конференции «Производство. Технология. Экология». Москва. МГТУ «Станкин». 2001. т.1. С.137-138.
12. Гладун В.Д., Андреева Н.Н., Акатьева Л.В., Волков С.А., Суясов З.В., Тарасов А.Ю. О проблемах синтеза волластонита из отходов промышленных производств // Сборник трудов международной научно-практической конференции «Производство. Технология. Экология». Москва. МГТУ «Станкин». 2001. т.1. С.139.
13. Гладун В.Д., Андреева Н.Н., Акатьева Л.В., Пронина В.С. Экологически чистая технология получения полировальной пасты // Труды международной научно-практической конференции «Производство. Технология. Экология». Москва. МГТУ «Станкин». 2001. т.1. С. 21.
14. Гладун В.Д., Акатьева Л.В., Андреева Н.Н., Холькин А.И. Композиционные пигменты на основе бинарных красителей // Тезисы докладов XII Российской конференции по экстракции. Москва. 2001. С.178-179.
15. Акатьева Л.В., Андреева Н.Н. Получение волластонита из природного и техногенного сырья // Тезисы докладов XXXVIII Всероссийской научной конференции по проблемам математики, информатики, физики, химии и методики преподавания естественнонаучных дисциплин. Москва. Российский университет дружбы народов. 2002. С. 21.
16. Никифоров Е.А., Гладун В.Д., Акатьева Л.В., Андреева Н.Н., Елагин В.П. Способ получения шихты для синтеза волластонита // Положительное решение от 14.01.2003г. о выдаче патента на изобретение по заявке № 2002103065 от 08.02.2002г.
17. Гладун В.Д., Холькин А.И., Акатьева Л.В., Андреева Н.Н. Способ получения тонкодисперсного силиката кальция (варианты), тонкодисперсный силикат кальция (варианты), окрашенная композиция // Положительное решение от 23.04.2003г. о выдаче патента на изобретение по заявке № 2002129936 от 11.11.2002г.