

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА БОРСОДЕРЖАЩЕГО МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ И ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ



КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА БОРСОДЕРЖАЩЕГО МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ И ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ

Институт химии ДВО РАН (ИХ ДВО РАН)
Владивостокский государственный университет (ВВГУ)
Дальневосточный федеральный университет (ДФУ)
Дальневосточный геологический институт ДВО РАН (ДВГИ ДВО РАН)

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА БОРСОДЕРЖАЩЕГО МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ И ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ

Монография

Научный редактор д-р техн. наук, проф. П.С. Гордиенко

Владивосток
Издательство ВВГУ
2024

УДК 622.7:622.363.7
ББК 33.4,46
К63

Рецензенты: *Т.Н. Александрова*, зав. кафедрой обогащения полезных ископаемых Санкт-Петербургского горного университета императрицы Екатерины II, член-корреспондент РАН, д-р техн. наук;
С.В. Кривовичев, генеральный директор ФИЦ Кольский научный центр РАН, академик РАН, доктор геол.-минерал. наук, профессор

К63 Комплексная переработка борсодержащего минерального сырья и техногенных отходов : монография / кол. авторов ; под науч. ред. д-ра техн. наук, проф. П.С. Гордиенко ; отв. ред. С.Б. Ярусова, И.Ю. Буравлев. – Владивосток: Изд-во ВВГУ, 2024. – 198 с.

ISBN 978-5-9736-0725-8; DOI: <https://doi.org/10.24866/9736-0725-8>

В монографии представлены результаты научных исследований коллектива ученых Дальневосточного отделения Российской академии наук совместно с ведущими вузами Дальневосточного региона РФ и научными коллективами Беларуси, Армении, направленных на решение проблемы комплексной переработки борсодержащего минерального сырья и техногенных отходов. Обобщены ранее проведенные исследования, связанные с данной проблемой. Предложены новые принципиальные технологические схемы переработки минерального сырья и отходов с получением функциональных веществ и материалов, показаны некоторые примеры их практического применения.

Для специалистов в области химии, химической технологии, экологии, научных работников, аспирантов, магистрантов, занимающихся вопросами комплексной переработки минерального сырья и техногенных отходов.

УДК 622.7:622.363.7
ББК 33.4,46

Ключевые слова: минеральное сырье, комплексная переработка, борсодержащее сырье, да-толит, техногенные отходы, отходы производства борной кислоты, борогипс, технологические схемы, силикаты кальция, волластонит, строительные материалы, вяжущие, бетон, сорбенты, твердотельные керамические матрицы, иммобилизация радионуклидов, лакокрасочные покрытия, полимерные композиционные материалы.

ISBN 978-5-9736-0725-8

© Авторский коллектив, текст, 2024

© ФГБОУ ВО «Владивостокский государственный университет», издание, 2024

Institute of Chemistry, Far Eastern Branch, Russian Academy of Sciences
Vladivostok State University
Far Eastern Federal University
Far East Geological Institute, Far Eastern Branch,
Russian Academy of Sciences

COMPLEX PROCESSING OF BORON- CONTAINING MINERAL RAW MATERIALS AND TECHNOGENIC WASTES

Monograph

Scientific editor, Dr. of Technical Sciences, prof. P.S. Gordienko

Vladivostok
VVSU Publishing House
2024

UDK 622.7:622.363.7
BBK 33.4,46
C63

Reviewers: *T.N. Aleksandrova*, Head of Mineral Processing Department, Empress Catherine II St. Petersburg mining university, Corresponding Member of RAS, Dr. Sci.;
S.V. Krivovichev, General director FRC Kola Science Center RAS, Academician of RAS, Dr. Sci., Professor

C63 Complex processing of boron-containing mineral raw materials and technogenic wastes : monograph / Collected authors; under the scientific editorship of Dr. Techn. Sci., Professor P.S. Gordienko ; ed. by S.B. Yarusova, I.Yu. Buravlev. – Vladivostok: VVSU Publishing House, 2024. – 198 p.

ISBN 978-5-9736-0725-8; DOI: <https://doi.org/10.24866/9736-0725-8>

The monograph presents the results of scientific research of the team of scientists of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences in collaboration with leading universities of the Far Eastern region of the Russian Federation and scientific teams of Belarus, Armenia, aimed at solving the problem of integrated processing of boron-containing mineral raw and technogenic wastes. Previous studies related to this problem are summarized. New principal technological schemes of processing of mineral raw materials and wastes with obtaining of functional compounds and materials are proposed, some examples of their practical application are shown.

For specialists in the field of chemistry, chemical technology, ecology, researchers, postgraduates, graduate students, undergraduates dealing with the issues of mineral raw complex processing and technogenic wastes.

UDK 622.7:622.363.7
BBK 33.4,46

Keywords: mineral raw materials, complex processing, boron-containing raw materials, datolite, technogenic waste, boric acid production waste, borogypsum, technological schemes, calcium silicates, wollastonite, building materials, binders, concrete, sorbents, solid ceramic matrices, radionuclide immobilization, paint and varnish coatings, polymer composite materials.

ISBN 978-5-9736-0725-8

© The team of authors, the text, 2024
© FGBOU VO “Vladivostok State University”, publishing house, design, 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	7
ВВЕДЕНИЕ	8
Глава 1. Дальнегорское борсодержащее месторождение. Дальнегорский горно-обогатительный комбинат. <i>С.Б. Ярусова, Г.Ф. Крысенко, П.С. Гордиенко</i>	12
Глава 2. Новые способы переработки борсодержащего сырья Дальнегорского месторождения. <i>Г.Ф. Крысенко, М.А. Медков</i>	16
Глава 3. Отходы производства борной кислоты и способы их переработки. <i>С.Б. Ярусова, П.С. Гордиенко, И.Ю. Буравлев, И.Г. Жевтун, Н.В. Зарубина</i>	34
Глава 4. Влияние отходов обогащения руд Дальнегорского боросиликатного месторождения на реку Рудную. <i>К.Р. Фролов, П.Д. Ориничева, В.Г. Харченко, В.С. Цыганок, П.М. Артемов</i>	42
Глава 5. Получение и сорбционные свойства «белой сажи» из отходов борного производства. <i>Г.Ф. Крысенко, П.С. Гордиенко, С.Б. Ярусова, А.Е. Панасенко, И.Ю. Буравлев, А.А. Буравлева</i>	52
Глава 6. Получение гидросиликатов кальция и волластонита из борогипса. <i>С.Б. Ярусова, П.С. Гордиенко, Ю.Н. Кульчин, И.Ю. Буравлев, Д.В. Достовалов, И.Г. Жевтун, В.А. Степанова, С.Б. Буланова, В.Г. Курявый, Е.В. Пашина</i>	61
Глава 7. Строительные материалы на основе борогипса и силикатов кальция. <i>С.Б. Ярусова, П.С. Гордиенко, Ю.Н. Кульчин, А.В. Козин, Д.В. Достовалов, Г.Ю. Зув, В.Г. Курявый</i>	84
Глава 8. Получение вяжущего материала из борогипса микроволновым излучением. <i>К.Г. Григорян, А.А. Хачатрян, С.М. Айрапетян</i>	98
Глава 9. Сорбенты на основе силикатов кальция из борогипса. <i>С.Б. Ярусова, П.С. Гордиенко, А.Е. Панасенко, У.В. Харченко, И.А. Беленева, Е.А. Нехлюдова, С.Б. Буланова</i>	105

Глава 10. Керамические матрицы на основе силиката кальция из отходов производства борной кислоты для удаления и иммобилизации ^{60}Co путем искрового плазменного спекания. <i>О.О. Шичалин, С.Б. Ярусова, Н.П. Иванов, Е.К. Папынов, А.А. Белов, С.А. Азон, И.Ю. Буравлев, А.Н. Драньков, С.Ю. Будницкий, А.Н. Федорец, В.Л. Расторгуев, В.Ю. Майоров, И.Г. Тананаяев, А.И. Иванец, А.С. Дикая, Е.А. Гридасова, П.С. Гордиенко</i>	124
Глава 11. Потенциал использования синтетических силикатов кальция из борогипса в качестве наполнителей для лакокрасочных покрытий. <i>У.В. Харченко, С.Б. Ярусова, П.С. Гордиенко</i>	153
Глава 12. Анализ влияния волластонита из борогипса на полимерные матрицы – сверхвысокомолекулярный полиэтилен и политетрафторэтилен. <i>С.Н. Данилова, П.Н. Тарасова, Ю.В. Капитонова, А.А. Охлопкова, В.Н. Осипова, С.Б. Ярусова, П.С. Гордиенко, И.Ю. Буравлев</i>	165
Глава 13. Исследование влияния температуры на кинетику процесса щелочной обработки отходов производства борной кислоты при получении силикатов кальция. <i>С.Б. Ярусова, П.С. Гордиенко, С.Б. Буланова, Г.Ю. Зуев, А.П. Супонина</i>	176
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	192
Информация об авторах	194

ПРЕДИСЛОВИЕ

Монография состоит из нескольких основных разделов, связанных с новыми способами переработки борсодержащего сырья Дальнегорского месторождения, с характеристикой отходов производства борной кислоты, в том числе с их экологической оценкой. Отдельный раздел посвящен аспектам комплексной переработки борогипса и функциональным свойствам материалов на их основе. В работе представлен практически исчерпывающий перечень научно-технической литературы за длительный период времени по данной проблеме.

Опубликовано более 30 статей, получено 10 патентов на изобретение. В разные годы исследования были поддержаны грантами Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук (2012–2013) и Правительства Приморского края (2020).

Трудно переоценить вклад в данный комплекс исследований многих научных и инженерно-технических работников Дальневосточного отделения Российской академии наук и университетов. Авторы монографии выражают искреннюю благодарность за участие в проведении исследований и плодотворное сотрудничество канд. хим. наук Кайдаловой Т.А., канд. хим. наук Шлык Д.Х., канд. хим. наук Колзунову В.А., канд. хим. наук Паротькиной Ю.А., канд. хим. наук Иванникову С.И., д-ру хим. наук Железнову В.В., канд. хим. наук Поляковой Н.В., инженеру-технологу Эпову Д.Г., инженеру-технологу Шашиной Ю.И., инженеру-технологу Сушкову Ю.В., инженеру-технологу Костину В.И., научному сотруднику Ляховской О.Л. (Институт химии ДВО РАН), канд. геол.-минерал. наук Баринovu Н.Н., канд. геол.-минерал. наук Карабцову А.А. (ДВГИ ДВО РАН), д-ру техн. наук Достовалову В.А. (ДВФУ), канд. техн. наук Дьяконову А.А., канд. техн. наук Лазаревой Н.Н., канд. техн. наук Васильеву А.П., канд. хим. наук Спиридонову А.М. (СВФУ).

Коллектив авторов монографии надеется, что результаты исследований будут не только интересны и полезны специалистам соответствующего профиля, аспирантам, магистрантам, но и станут импульсом и основой для развития дальнейших работ по рассмотренным вопросам.

ВВЕДЕНИЕ

Бор и его соединения находят широкое применение во многих отраслях народного хозяйства, что обусловлено комплексом ценных свойств, таких как легкоплавкость, огнестойкость, консервирующая способность, буферное и ингибирующее действие, инсектицидные, гербицидные и бактерицидные свойства, эмульгирующая, нейтрализующая и отбеливающая способности, меньшая токсичность по сравнению с другими соединениями, катализирующее, стабилизирующее и целый ряд других свойств.

Соединения бора применяются в металлургии для увеличения жаропрочности и коррозионной стойкости сталей, в стекольной, керамической промышленности, в ядерной энергетике как компонент сплавов для регулирующих устройств ядерных реакторов, в ракетной технике при изготовлении топлива ракетных двигателей, в урановых и солнечных батареях, при производстве термостойких продуктов полимеризации и катализаторов, в медицине, сельском хозяйстве и др. [1, 2].

Наибольшее развитие производства борных соединений приходится на 60-е гг. XX в., когда происходило освоение нового месторождения сырья в Приморском крае – боросиликатных датолитовых руд. Доля этого вида сырья в производстве борных соединений непрерывно возрастала, интенсивно расширялась и номенклатура борных соединений [2, 3].

Открытие месторождения в Приморском крае дало мощный импульс для развития технологии борных соединений. Интенсивно развивались и соответствующие научные направления: в Институте химии ДВНЦ АН СССР (в данное время – Институт химии ДВО РАН) создана лаборатория химии бора (1977); в 1978 г. Отделение физикохимии и технологии неорганических материалов АН СССР утвердило в числе научных направлений исследования, связанные с синтезом и изучением материалов для новой техники (на основе соединений бора и вольфрама) и изучением строения простых и комплексных соединений редких элементов, бора и цветных металлов с целью использования фундаментальных знаний о строении и химической связи для синтеза материалов с заданными физико-химическими свойствами [4].

Разразившийся после распада СССР экономический кризис проявился в резком спаде производства и особенно внутреннего потребления всех видов сырья в стране. Горнорудные компании были нацелены в основном на наращивание экспорта полезных ископаемых и первичной продукции из них, что привело минерально-сырьевой комплекс России к сложному состоянию [5]. Это не обошло стороной и Дальнегорский ГОК, который выпустил в сентябре 1959 г. первую партию готовой продукции – датолитовый концентрат. Начав с выпуска датолитового концентрата для Комсомольского-на-Амуре сернокислотного завода и Воскресенского завода минеральных удобрений, комбинат стал основным производителем борной продукции в России. До экономического кризиса ее

номенклатура включала до 26 наименований борных соединений, которые использовались более чем в 30 отраслях отечественной промышленности [6].

Ориентация на скорейшее получение прибыли за счет экспортной продажи минерального сырья и продукции на его основе, накопление больших объемов отвалов и хвостов обогащения, содержащих многие полезные компоненты, без их комплексной переработки могут привести к снижению значения минерально-сырьевого сектора в экономике края. Положительный эффект при освоении минерально-сырьевой базы возможен только при рациональной организации использования минеральных ресурсов и создании цепей внутреннего использования продукции максимального передела в масштабах и с участием всех субъектов Дальневосточного региона [7, 8].

В разные периоды представителями власти, производства, науки, бизнеса обсуждались возможности реализации целого спектра мероприятий, направленных на решение острых социально-экономических проблем градообразующих предприятий Приморского края, возникших как следствие экономического кризиса [9, 10]. Среди таких мероприятий – создание научно-технических советов на всех уровнях субъектов Российской Федерации для выработки решений о комплексном использовании местных ресурсов (сырья, кадров) и внедрения инноваций в реальное производство; финансирование научно-исследовательских работ (либо софинансирование), связанных с разработкой продукции на основе местной сырьевой базы, вплоть до получения технологической схемы и технико-экономического обоснования проектов; создание на севере Приморского края горнорудного кластера на базе действующих горнодобывающих комплексов в г. Дальнегорске; обоснование целесообразности промышленного освоения техногенного минерального сырья (хвосты полиметаллических и борсодержащих руд) с целью его промышленного освоения и определение правового статуса запасов техногенного сырья. Все эти пункты содержатся в резолюциях научно-практических конференций «Социально-экономическое развитие моногородов: традиции и инновации» (г. Дальнегорск, 2013, 2016 гг.).

В 2022–2023 гг. в связи с изменившейся экономической ситуацией, с проводимой государством политикой по импортозамещению принят ряд важных решений и документов на законодательном уровне.

В соответствии с Перечнем поручений по результатам проверки исполнения законодательства и решений Президента, направленных на развитие перспективной минерально-сырьевой базы (от 28.06.2022 № Пр-1130), Правительству Российской Федерации поручено разработать и реализовать комплекс первоочередных мероприятий по формированию спроса на отечественные твердые полезные ископаемые в отдельных критически важных секторах экономики (металлургии, ОПК, химической, медицинской промышленности, строительстве). В указанный Перечень поручений Правительству РФ (совместно с палатами Федерального Собрания Российской Федерации, с участием Российской академии наук, госкорпорации «Росатом» и иных заинтересованных организаций) входит ряд пунктов, в том числе:

– проработка вопросов стимулирования разведки и добычи стратегических и дефицитных видов сырья и внесение в законодательство изменений, предусматривающих установление порядка добычи полезных компонентов и ископаемых

из отходов недропользования, а также связанных с ним производств, вовлечение в хозяйственный оборот вскрышных и вмещающих горных пород, золошлаков для целей ликвидации горных выработок;

– формирование с привлечением ведущих организаций научно-исследовательского и производственного центра для создания и освоения технологий разработки различных типов месторождений, внедрения и масштабирования технологических цепочек получения продуктов глубокой переработки твердых полезных ископаемых, включая их утилизацию [11].

В 2022 г. был создан Дальневосточный научно-образовательный консорциум «Морская горная отрасль», цель которого – объединение усилий участников в научно-образовательной сфере для развития освоения минерально-сырьевых ресурсов прибрежных территорий, континентального шельфа.

В 2023 г. ДВО РАН поручено разработать паспорт «Комплексной научно-технической программы освоения твердых полезных ископаемых окраинных морей и прилегающих к ним континентальных территорий Дальнего Востока России» (в соответствии с Постановлением Президиума РАН от 11.04.2023 № 70 «О состоянии и перспективах развития минерально-сырьевой базы Российской Федерации»).

В Институте химии ДВО РАН совместно с другими институтами ДВО РАН, Дальневосточным федеральным университетом, Владивостокским государственным университетом, Северо-Восточным федеральным университетом им. М.К. Аммосова, а также зарубежными учеными выполнен цикл работ по комплексной переработке борсодержащего минерального сырья и техногенных отходов с получением различных функциональных материалов. По результатам проведенных исследований представлены доклады на российских и зарубежных конференциях, опубликованы статьи, получены патенты на изобретение. В 2020 г. исследования были поддержаны грантом Правительства Приморского края.

Согласно проведенному Агентством технологического развития экспресс-анализу перечня новых технологий и разработок ДВО РАН, технология получения синтетического волластонита из отходов производства борной кислоты вошла в число актуальных разработок для России и нашла отражение в решении Международной конференции «Современные проблемы комплексной и глубокой переработки природного и нетрадиционного минерального сырья» (Плаксинские чтения – 2023) [12].

В 2023 г. Дальнегорский ГОК по иску Генпрокуратуры вернули в собственность государства [13], в связи с чем полученные научные результаты, связанные с разработкой физико-химических основ комплексной переработки борсодержащего сырья и техногенных отходов, могут стать востребованными для предприятия. Предложенные принципиальные технологические схемы могут быть учтены при совершенствовании существующих и внедрении новых технологий, при разработке физико-химических основ комплексной и максимально глубокой переработки минерального сырья, диверсификации предприятия, а получение российской продукции на основе минерального сырья составляет основу технологического суверенитета РФ.

*Доктор технических наук, профессор,
заслуженный деятель науки РФ
Гордиенко П.С.*

Список использованных источников

1. Ткачев, К.В. Технология неорганических соединений бора / К.В. Ткачев, Ю.С. Плышевский. – Ленинград: Химия, 1983. – 208 с.
2. Технология борных соединений // Труды Уральского научно-исследовательского химического института «УНИХИМ» / под ред. К.В. Ткачева [и др.]. – Свердловск: УНИХИМ, 1976. – Вып. 40. – 91 с.
3. Минералы бора: справочник / С.В. Малинко, И.И. Халтурина, А.А. Озол, В.М. Бочаров. – Москва: Недра, 1991. – С. 232.
4. Блищенко, Н.С. К 40-летию Института химии ДВО РАН / Н.С. Блищенко, Т.Ю. Бутенко, Т.Т. Хмельницкая // Вестник ДВО РАН. – 2011. – № 5 (159). – С. 3–23.
5. Попов, В.В. Проблема развития и эффективного использования минерально-сырьевой базы России / В.В. Попов, Ю.Г. Сафонов. – Москва: ИГЕМ РАН, 2003. – 202 с.
6. Красиков, И.С. БОР: флагману горной химии Приморья – 40 лет / И.С. Красиков. – Хабаровск: Изд. дом «Приамурские ведомости», 1999. – 176 с.
7. Архипов, Г.И. Минеральные ресурсы горнорудной промышленности Дальнего Востока. Обзор состояния и возможности развития / Г.И. Архипов. – Москва: Горная книга, 2011. – 830 с.
8. Приоритетные направления развития поисковых и прикладных научных исследований в области использования в промышленных масштабах отходов добычи и переработки полезных ископаемых / В.А. Чантурия, А.П. Козлов, И.В. Шадрунова, Е.Г. Ожогина // Горная промышленность. – 2014. – № 1 (113). – С. 54–57.
9. К вопросу о комплексной переработке техногенных месторождений, расположенных на территории монопрофильных муниципальных образований Приморского края / С.Б. Ярусова, П.С. Гордиенко, Е.В. Пашнина Е.В. [и др.] // Малые города как фактор развития производительных сил Дальнего Востока: матер. региональной (с междунар. участием) науч.-практ. конф. (Большой Камень, 21–22 октября 2016 г.). – Владивосток: ДВФУ, 2016. – С. 33–41.
10. Ярусова, С.Б. Создание производства по получению ряда функциональных материалов на основе комплексной переработки техногенных отходов ООО «Дальнегорский химический комбинат «Бор» / С.Б. Ярусова, П.С. Гордиенко, Н.Б. Бабусова // Предпринимательство как фактор динамичного развития Дальнего Востока России: матер. Междунар. науч.-практ. конф. (Владивосток, 13 октября 2016 г.). – Владивосток: Изд-во ВГУЭС, 2016. – С. 141–151.
11. Перечень поручений по результатам проверки исполнения законодательства и решений Президента, направленных на развитие перспективной минерально-сырьевой базы (от 28.06.2022 № Пр-1130). – URL: <http://kremlin.ru/acts/-assignments/orders/68775> (дата обращения: 02.08.2023).
12. Решение Международной конференции «Плаксинские чтения – 2023». – URL: <http://plaksin.ipkonran.ru/programma.php>
13. Дальнегорский ГОК вновь в собственности государства. – URL: <https://vestiprim.ru/livettv/141290-dalnegorskij-gok-vnov-v-sobstvennosti-gosudarstva.html>

Глава 1. ДАЛЬНЕГОРСКОЕ БОРСОДЕРЖАЩЕЕ МЕСТОРОЖДЕНИЕ. ДАЛЬНЕГОРСКИЙ ГОРНО- ОБОГАТИТЕЛЬНЫЙ КОМБИНАТ

С.Б. Ярусова, Г.Ф. Крысенко, П.С. Гордиенко

Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия

Аннотация. Приведены краткие сведения о Дальнегорском горно-обогатительном комбинате (Дальнегорском ГОКе) и технологии получения борной кислоты сернокислотным способом.

Ключевые слова: борсодержащие руды, датолит, Дальнегорское боросиликатное месторождение, датолитовый концентрат, борная кислота, технология получения.

На территории Российской Федерации государственным балансом запасов полезных ископаемых учтены 3 месторождения борных руд: Дальнегорское в Приморском крае, Таежное в Республике Саха (Якутия) и Гора Золотой Курган в Ставропольском крае. Получение бора или его соединений из железных руд Таежного месторождения маловероятно. Месторождение Гора Золотой Курган расположено в курортной зоне Кавказских Минеральных Вод; располагает незначительными запасами, не подлежащими отработке [1].

Промышленную добычу борного сырья ведет только ООО «Дальнегорский ГОК» (Приморский край). Предприятие реализует технологический цикл от добычи и обогащения борсодержащих руд до синтеза боропродуктов. По данным [2], в январе – июне 2023 г. Дальнегорский горно-обогатительный комбинат увеличил добычу руды на 36 %, до 480,1 тыс. т. Переработка сырья с боросиликатного месторождения при этом приросла на 8 %. В первом полугодии ГОК переработал почти 524 тыс. т руды. За отчетный период компания произвела 47,2 тыс. т борной кислоты и 1 тыс. т борного ангидрида. В I квартале 2024 г. производственные показатели продолжили рост – выпуск борной кислоты по сравнению с аналогичным периодом 2023 г. увеличился на 4 % [3].

Значительная часть производимой продукции ГОКа (около 90 %) экспортируется в первую очередь в страны Азиатско-Тихоокеанского региона. Ориентация на внешний рынок связана с географическим расположением предприятия, находящегося на Дальнем Востоке и удаленного от потребителей в России и в других странах СНГ. При этом российские потребители в большинстве своем используют импортные боропродукты [4].

Боросиликатная минерализация на Дальнегорском месторождении представлена преимущественно минералом датолитом [5]. В минералогический состав руды входят: датолит ($2\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 46 %), кальцит (CaCO_3 , 12 %),

кварц (SiO_2 , 14%), гранат ($3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$, 15%), пироксен геденбергитового ряда ($\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$, 8%) и небольшое количество других минералов (5%). Химический состав Дальнегорского боросиликатного месторождения приведен в табл. 1.1 (согласно паспорту 1985 г. на месторождение).

Таблица 1.1

Химический состав руды Дальнегорского боросиликатного месторождения

Компонент	B_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MnO	$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	CO_2	CaCO_3
Среднее содержание, масс. %	8,70	40,65	1,91	3,85	31,27	0,81	0,34	6,19	14,37

При производстве на комбинате «Бор» 1 т борной кислоты (98,5% H_3BO_3) расходуют 4,35 т датолитового концентрата (16% B_2O_3), 2,4 т серной кислоты (100%), 0,6 т известняка (100% CaCO_3), ~130 м³ воды и 800 кВт/ч электроэнергии. При этом количество только сухого остатка в отвал достигает 6,1 т в виде борогипса, состоящего в основном из двухводного гипса (до 76%) и кремнезема (до 21%).

Добычу руды осуществляют открытым способом с последующим усреднением на шихтоскладе. Обогащение датолитовой руды осуществляется на обогатительной фабрике. Руду дробят в три стадии до крупности –40 мм. Измельчение руды проводят в одну стадию в шаровых мельницах до крупности –0,15 мм (содержание класса 0,074 мм составляет 50–65%). Измельченную руду направляют на флотацию. Флотация состоит из основной контрольной и двух перечистных операций. Флотацию проводят при температуре 24–32 °С, pH среды 9,8–10,4, используя реагенты: регулятор среды – соду кальцинированную, собиратель – мылонафт, депрессоры пустой породы – триполифосфат натрия и силикат натрия растворимый. Хвосты флотации поступают в хвостохранилище. Концентрат флотации стущают до 50% твердого и перекачивают на химическую переработку.

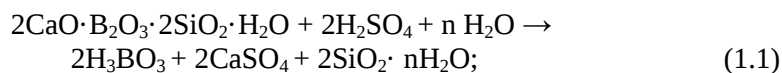
Известняк дробят в три стадии до крупности –40 мм, грохотят по классу 10 мм. Фракцию (–40 + 10) мм обжигают во вращающейся печи, затем загашивают водой в барабанном гасителе. Готовое известковое молоко перекачивают в цех в производство борной кислоты.

Серную кислоту получают из привозной комовой серы по короткой схеме методом двойного контактирования и двойной абсорбции. Серная кислота, в основном используется для производства борной кислоты; часть ее поступает в качестве реагента для обогатительной фабрики.

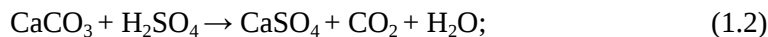
Производство борной кислоты основано на разложении датолитового концентрата серной кислотой в реакционных камерах, с последующим выщелачиванием борной кислоты обратными растворами.

Процесс разложения серной кислотой можно представить следующими уравнениями:

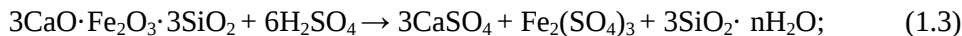
разложение датолита:



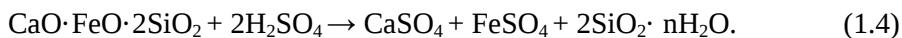
разложение кальцита:



разложение граната:



разложение геденбергита:



Образующийся в процессе разложения геденбергита сульфат железа(II) окисляется кислородом воздуха:



Полученная после выщелачивания пульпа поступает на основную фильтрацию на дисковые вакуум-фильтры, где происходит отделение продукционного раствора борной кислоты от шламов борогипса, которые поступают на противоточную пятистадийную отмывку от растворенной борной кислоты, а затем направляются на шламонакопитель (хвостохранилище).

Продукционный раствор проходит три стадии контрольной очистки с последующей подачей на вакуум – кристаллизационные установки. Суспензия борной кислоты обезвоживается на центрифугах; сушка влажных кристаллов осуществляется в барабанных сушилках. Высушенный продукт поступает в отделение упаковки.

Во время становления предприятия институты УНИХИМ и ГИКС, разрабатывающие технологические схемы переработки боросиликатного сырья, понимали, что в связи с низким содержанием в руде основного компонента B_2O_3 (мировые стандарты в 3–6 раз выше) будет экономически невыгодно вести переработку с получением одного или двух конечных продуктов. Поэтому, начав с выпуска датолитового концентрата для Комсомольского-на-Амуре сернокислотного завода, горнохимический комбинат «Бор» стал основным производителем борной продукции в России. Номенклатура ее включала до 26 наименований борных соединений, которые использовались более чем в 30 отраслях отечественной промышленности [6].

Основные этапы развития предприятия [7, 8]:

- 1958 г. – ввод в производство рудника;
- 1959 г. – пуск в эксплуатацию первой обогатительной фабрики;
- 1964 г. – сдача цеха бората кальция;
- 1966 г. – ввод в строй цехов борной и серной кислоты;
- 1968 г. – начало работы обогатительной фабрики № 2;
- 1969 г. – завершено строительство второй очереди цеха серной кислоты;
- 1970 г. – налажено производство пербората натрия;
- 1972 г. – построена вторая очередь цеха борной кислоты, освоено производство борного ангидрида и буры десятиводной, эмалевых фритт;
- 1975 г. – начато производство пербората натрия электрохимическим способом;
- 1977 г. – сдана третья очередь цеха серной кислоты;
- 1980 г. – в эксплуатации первая очередь цеха борной кислоты № 2;
- 1981 г. – начало работы обогатительной фабрики № 3;

- 1982 г. – введены в эксплуатацию вторые очереди второго цеха борной кислоты и производства пербората натрия;

- 1989 г. – завершено строительство четвертой очереди цеха серной кислоты.

Начало 90-х гг. ознаменовалось распадом СССР, нарушением экономических связей, резким переходом к рыночным отношениям. Прекращена существенная часть закупок, что привело к консервации части мощностей и переориентации на внешние рынки. Начался процесс постоянной смены собственников предприятия. Некоторые факты об истории предприятия освещены на сайте <http://dalnegorsk.ru>

Современные тенденции развития химической промышленности предъявляют все более жесткие требования к качеству продукции при неуклонном стремлении к снижению ее себестоимости. Эти факторы приводят к необходимости создания принципиально новых химических технологий, в которых минимизировано количество отходов, а реагенты, с помощью которых производят химический передел, должны подвергаться полной регенерации и возврату в производство.

Таким образом, для повышения эффективности работы перерабатывающего предприятия необходима разработка новых способов комплексной переработки борсодержащего минерального сырья с извлечением всех компонентов данного сырья в виде товарных продуктов. Это единственный способ перейти от продажи сырья к его высокотехнологической переработке на месте и созданию новых рабочих мест.

Список использованных источников

1. Сенаторов, П.П. Проблемы минерально-сырьевой базы основных видов неметаллов, используемых в химическом комплексе России / П.П. Сенаторов // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. – 2019. – № 1. – С. 31–35.

2. В первом полугодии Дальнегорский ГОК увеличил добычу и переработку руды: [сайт]. – URL: <https://dprom.online/mtindustry/dalnyegorskeeyi-gok-uvyeleesheel-dobichu-rudi/> (дата обращения: 02.08.2023).

3. Перешедший в собственность государства Дальнегорский ГОК в одночасье стал прибыльным: [сайт]. – URL: <https://news.mail.ru/economics/-60790823/?frommail=1> (дата обращения: 07.05.2024).

4. Лымарь, В.К. Мировой и российский рынки борсодержащих продуктов / В.К. Лымарь // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. – 2019. – № 2. – С. 70–72.

5. Горбов, А.Ф. Геохимия бора / А.Ф. Горбов. – Ленинград: Недра, 1976. – С. 207.

6. Красиков, И.С. БОР: флагману горной химии Приморья – 40 лет / И.С. Красиков. – Хабаровск: Изд. дом «Приамурские ведомости», 1999. – 176 с.

7. Модернизация и расширение ЗАО «Горно-химическая компания Бор». – Дальнегорск: ЗАО «Горно-химическая компания Бор», 2012. – 122 с.

8. Росликов, Ю. Бор. Крупнейшему российскому производителю боропродуктов 50 лет / Ю. Росликов. – [б.м.и.]: Африка, 2009. – С. 6, 7.

Глава 2. НОВЫЕ СПОСОБЫ ПЕРЕРАБОТКИ БОРСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ ДАЛЬНЕГОРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Г.Ф. Крысенко, М.А. Медков

Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия

Аннотация. В работе представлены результаты исследования взаимодействия борсодержащего минерального сырья Дальнегорского месторождения с гидродифторидом аммония, изучена возможность замены при сернокислотном вскрытии борсодержащего сырья жидкого сульфатирующего реагента твердым, в частности сульфатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. По результатам проведенных исследований предложена принципиальная технологическая схема комплексной переработки датолитового минерального сырья гидродифторидом аммония с получением товарных продуктов $((\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6, \text{NH}_4\text{BF}_4, \text{«белой саж» и 95\%-го флюоритового концентрата})$ и принципиальная технологическая схема получения борной кислоты при вскрытии датолитового концентрата сульфатом аммония.

Ключевые слова: датолитовое минеральное сырье, комплексная переработка, гидродифторид аммония, сульфат аммония, получение борной кислоты, принципиальная технологическая схема.

Предложенные способы переработки датолитового минерального сырья позволяют уменьшить количество отходов, проводить комплексную переработку сырья с извлечением всех компонентов в виде товарных продуктов, а реагенты, с помощью которых производят химический передел, регенерировать и возвращать в производство. Использование этих химических технологий позволит повысить эффективность работы перерабатывающего предприятия и улучшить экологическую ситуацию на Дальнегорском борсодержащем месторождении.

В научной литературе описано несколько способов переработки борсодержащего сырья: переработка природных боратов путем спекания с NaOH или путем разложения щавелевой кислотой при нагревании [1, 2]; разложение данбуритового концентрата уксусной кислотой [3] и др. Однако в настоящее время датолитовый концентрат в основном перерабатывают концентрированной серной кислотой с последующей кристаллизацией борной кислоты [4].

Следует отметить, что сопутствующие минералы взаимодействуют с серной кислотой медленнее датолита и разлагаются лишь частично (гранат на 12–20%, геденбергит на 2–4%, кальцит на ~50%). Кроме того, применение серной кислоты предполагает использование дорогостоящей кислотостойкой аппаратуры и приводит к значительным количествам жидких и твердых отходов производства.

В работе представлены результаты исследования взаимодействия борсодержащего минерального сырья Дальнегорского месторождения с гидродифтори-

дом аммония с целью вскрытия такого вида минерального сырья этим реагентом и нахождения путей выделения основных компонентов сырья в виде товарных продуктов [5–9], изучена возможность замены при сернокислотном вскрытии борсодержащего сырья жидкого сульфатирующего реагента твердым, в частности сульфатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [10, 11].

Переработка борсодержащего сырья гидродифторидом аммония

Гидродифторид аммония

Гидродифторид аммония NH_4HF_2 – кристаллическое вещество, имеющее высокую химическую активность и комплекс благоприятных в технологическом плане физико-химических свойств: температура плавления – $126,2^\circ\text{C}$, температура кипения – 238°C (кипение сопровождается разложением на NH_3 и HF), хорошая растворимость в воде – 434 г/л [12, 13].

Физико-химической основой процесса фторирования гидродифторидом аммония является то, что кислородсодержащие соединения переходных и многих непереходных элементов при взаимодействии с NH_4HF_2 образуют удобные для переработки фторо- или оксофторометаллаты аммония [14], которые в силу своих физико-химических свойств обеспечивают растворимость продуктов и возможность разделения смесей путем возгонки. Большим достоинством этих комплексных солей является селективная склонность к сублимации или термической диссоциации до нелетучих фторидов, что гарантирует глубокое разделение компонентов, а ступенчатое отщепление паров NH_4F позволяет собирать десублимат последнего и использовать его по замкнутому циклу.

Вскрытие минерального сырья гидродифторидом аммония во многих случаях обладает неоспоримыми преимуществами: фторирование протекает при температуре не выше 200°C , а некоторые реакции даже при комнатной температуре, побочные продукты фторирования (пары воды и аммиака) не содержат фтора, что обеспечивает экологическую безопасность производства и позволяет использовать их в конденсированном состоянии в процессах аммиачного гидролиза [15]. Выделение NH_4F при гидролизе фтораммониевых солей или NH_3 и HF при термическом разложении этих соединений создает благоприятные условия для регенерации NH_4HF_2 и создания замкнутых и экологически безопасных технологических схем.

Вскрытие датолитового концентрата гидродифторидом аммония

В случае бора известно два фторобората – NH_4BF_4 и $\text{NH}_4\text{BF}_4 \cdot \text{NH}_4\text{F}$, а также большое число оксо- и гидроксофтороборатов. Тетрафтороборат аммония – летучее соединение, при нагревании давление разложения NH_4BF_4 достигает атмосферного при температуре 354°C ; он легко растворим в воде, из водных растворов кристаллизуется в безводном состоянии [14].

Термогравиметрическое исследование (рис. 2.1) показало, что при стехиометрическом соотношении реагентов взаимодействие датолитового концентрата с NH_4HF_2 начинается в сухой шихте при температуре около $\sim 90^\circ\text{C}$ с выделением тепла, а после плавления фторирующего реагента (126°C) протекает с поглощением тепла и максимальной скоростью при температуре 150°C . Остаток, полученный при температуре 200°C , по данным рентгенофазового анализа, не содержал

исходных реагентов, а представлял собой смесь комплексных фтораммониевых солей бора, кремния, железа и фторида кальция, что позволяет сделать вывод о полном вскрытии датолитового концентрата гидродифторидом аммония в указанном температурном интервале.

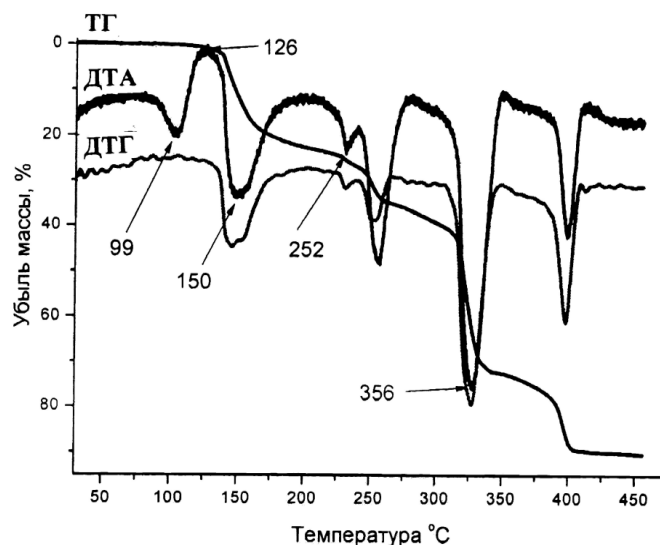
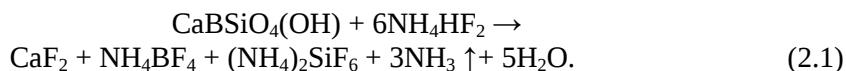


Рис. 2.1. Термогравиметрический анализ смеси датолитового концентрата и NH_4HF_2

Вскрытие минерального сырья осуществляли на установке, состоящей из фторопластового реакционного стакана с герметично завинчивающейся крышкой, снабженной входным отверстием для подачи воздуха от микрокомпрессора (скорость – 0,15 л/ч) и газоотводной трубкой, конец которой для улавливания аммиака был опущен в приемник с 0,1 N раствором H_2SO_4 и индикатором метиловым красным. Реакционный стакан помещали в электрическую печь, температуру которой задавали с помощью высокоточного регулятора температуры ВРТ-2. Навески составляли 30–50 г. Контроль за прохождением реакции осуществляли по данным рентгенофазового анализа продукта взаимодействия и по количеству выделившегося аммиака.

Исследование показало, что взаимодействие датолитового концентрата с NH_4HF_2 протекает с образованием комплексных фтораммониевых солей бора, кремния, металлов-примесей (алюминия и железа) и фторида кальция, при этом свежеполученный профторированный продукт содержит фтораммониевую соль бора в рентгеноаморфной форме, которая при стоянии со временем (через 2–3 дня) кристаллизуется в виде NH_4BF_4 [5]. Таким образом, взаимодействие датолита с NH_4HF_2 может быть описано уравнением



Как видно из приведенного уравнения, аммиак при взаимодействии переходит в газовую фазу. Замеряя количество выделившегося аммиака, можно изучать кинетику и получать дополнительные сведения о процессе.

Кинетическое исследование взаимодействия датолитового концентрата с NH_4HF_2 проводили на навесках 10 г в изотермических условиях при температурах 100, 110, 120, 130, 140 и 150 °C и мольном соотношении 1:6, определяя количество аммиака, выделившегося за определенные промежутки времени. Отбор проб проводили через 5–15 мин. Реакционную смесь готовили непосредственно перед опытом. Отсчет времени начинали с момента установления образца в нагретую до заданной температуры печь. На рисунке 2.2 приведены кривые зависимости степени выделения аммиака от времени при взаимодействии датолитового концентрата с гидрофторидом аммония при указанных температурах.

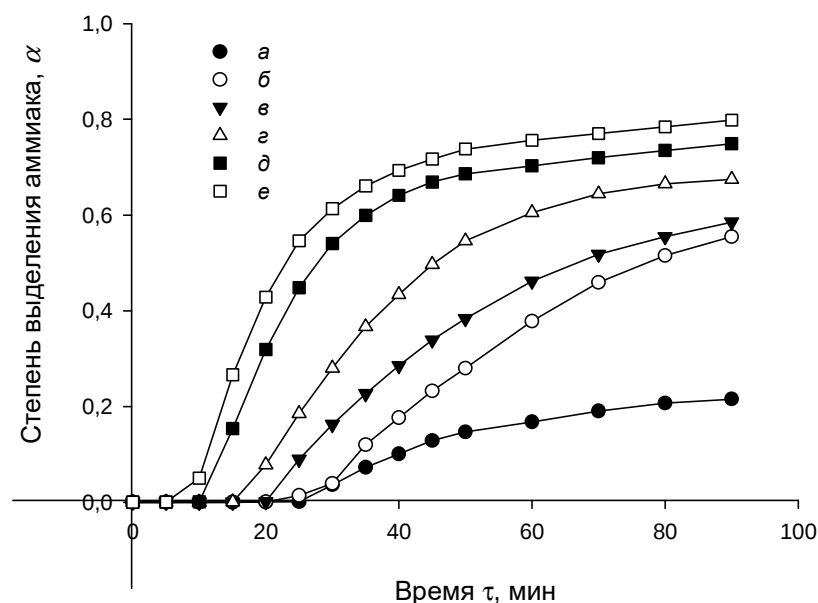


Рис. 2.2. Зависимость степени выделения аммиака α от времени τ , мин, при фторировании датолитового концентрата гидрофторидом аммония при различных температурах: а – 100; б – 110; в – 120; г – 130; д – 140; е – 150 °C

Видно, что при 100 °C фторирование датолитового концентрата гидрофторидом аммония протекает с линейной скоростью и значительно медленнее, чем при других температурах: за 1,5 ч процесс проходит лишь на 18% от теоретически возможного. При температуре 110 °C и выше скорость взаимодействия заметно возрастает, что обусловлено, скорее всего, протеканием реакции в расплаве, образующемся при плавлении фторирующего реагента (126 °C) или при плавлении эвтектики $\text{NH}_4\text{F}-\text{NH}_4\text{HF}_2$ (109 °C), поскольку реакция сопровождается выделением аммиака, наличие которого может привести к образованию эвтектики $\text{NH}_4\text{F}-\text{NH}_4\text{HF}_2$. Повы-

шение температуры до 150 °С значительно улучшает показатели процесса: за 1,5 ч в реакцию вступает до 80 % датолитового концентрата.

На основании полученных экспериментальных данных по выделению аммиака были выполнены расчеты энергии активации, порядка реакций (n) и констант скоростей реакций (K) датолитового концентрата с NH_4HF_2 при температурах 100, 110, 120, 130, 140 и 150 °С. Для расчета использовали обобщенное топохимическое уравнение Колмогорова – Ерофеева [16]. Результаты приведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Значения порядка реакции (n) и констант скоростей (K) фторирования датолитового концентрата гидродифторидом аммония при различных температурах

Температура, °С	Порядок реакции	Константа скорости, мин ⁻¹	Энергия активации, кДж/моль
100	0,99	0,00128	42,6
110	2,04	0,02335	
120	2,16	0,03239	
130	2,22	0,04357	
140	2,02	0,06244	
150	2,00	0,07015	

Анализ изменения констант скоростей показал, что при температуре 100 °С взаимодействие датолитового концентрата с гидродифторидом аммония протекает в диффузионной области и на порядок медленнее, чем в расплаве. В расплаве фторирующего реагента взаимодействие протекает в кинетической области и с более высокой скоростью. Для расчета энергии активации взаимодействия датолитового концентрата с NH_4HF_2 использовали данные опытов, проведенных при температурах 110–150 °С.

Сравнение кинетических параметров процесса фторирования гидродифторидом аммония датолитового концентрата и процесса фторирования кварца, который присутствует в исследуемом концентрате, показывает, что кристаллический диоксид кремния сдерживает развитие реакции датолитового концентрата с NH_4HF_2 , поскольку константы скорости фторирования гидродифторидом аммония кварца намного ниже констант скоростей фторирования гидродифторидом аммония датолитового концентрата. Так, например, при температуре 120 °С согласно [16] константа скорости фторирования гидродифторидом аммония кварца составляет 0,003289 мин⁻¹, что на порядок ниже константы скорости фторирования гидродифторидом аммония при этой температуре датолитового концентрата.

Таким образом, проведенное исследование показывает, что фторирование датолитового концентрата гидродифторидом аммония в температурном интервале 100–150 °С позволяет полностью вскрыть датолитовый концентрат этим

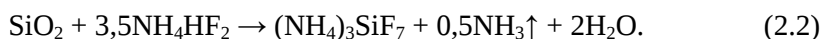
реагентом с образованием комплексных фтораммониевых солей бора и кремния и фторида кальция.

Вскрытие датолитовой руды гидрофторидом аммония

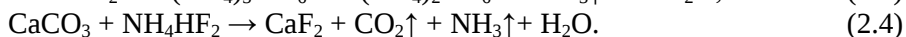
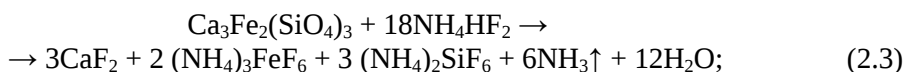
Перерабатывающие предприятия предъявляют жесткие требования к качеству вовлекаемых в переработку концентратов и тем самым оказывают большое влияние на величину вовлекаемых в переработку запасов и на выбор систем разработки, что отрицательно влияет на экономику добывающего предприятия. Например, на Дальнегорском ГОКе в 2014 г. при переработке 800 тыс. т датолитовой руды было получено 300 тыс. т датолитового концентрата, содержание бора в котором только в два раза превышало содержание бора в исходной руде. Расширить возможности перерабатывающих предприятий по вовлечению в освоение более бедного сырья позволит разработка технологии переработки минерального сырья, минуя стадию получения концентрата. С этой целью была изучена возможность вскрытия гидрофторидом аммония непосредственно борсодержащей руды.

Для исследований была выбрана партия датолитовой руды Дальнегорского боросиликатного месторождения. Исследуемый образец по данным рентгенофазового анализа был представлен преимущественно датолитом $\text{CaBSiO}_4(\text{OH})$, кальцитом CaCO_3 , кварцем SiO_2 и минералом андрадитом $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$.

Фторирование минерала датолита и кристаллического кварца детально было изучено нами ранее [5, 16, 17] и может быть представлено указанным выше уравнением (2.1) и уравнением



Исследование показало, что при смешивании датолитовой руды с NH_4HF_2 и выдержке при комнатной температуре уже через 1 сутки на рентгенограмме шихты появляются рефлексы фтораммониевых солей кремния $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$ и железа $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ и NH_4F , образующегося в результате поглощения гидрофторидом аммония аммиака, выделяющегося при взаимодействии компонентов исследуемой руды с NH_4HF_2 . Следует отметить, что выделения аммиака в атмосферу не наблюдается; он весь улавливается NH_4HF_2 , и внешнее изменение – это только небольшое увлажнение шихты. Через 5 дней на рентгенограмме шихты исчезают рефлексы присутствующего в руде CaCO_3 и появляются рефлексы CaF_2 . Таким образом, фторирование гидрофторидом аммония андрадита и кальцита может быть представлено уравнениями:



Термогравиметрическое исследование (рис. 2.3) показало, что при массовом соотношении датолитовой руды к NH_4HF_2 , равному 1:2,3 (что составляет ~15% избытка NH_4HF_2 от стехиометрии), взаимодействие начинается в сухой шихте при температуре ~85°C с выделением тепла, а после плавления фторирующего реагента (126°C) протекает с поглощением тепла и максимальной скоростью при температуре 145°C. По данным рентгенофазового анализа, продукт, выде-

ленный при температуре 200 °С, представляет собой смесь комплексных фтораммониевых солей бора, кремния, железа и фторида кальция, при этом свежеполученный профторированный продукт содержит фтораммониевую соль бора в рентгеноаморфной форме, которая через 2–3 дня кристаллизуется в виде NH_4BF_4 .

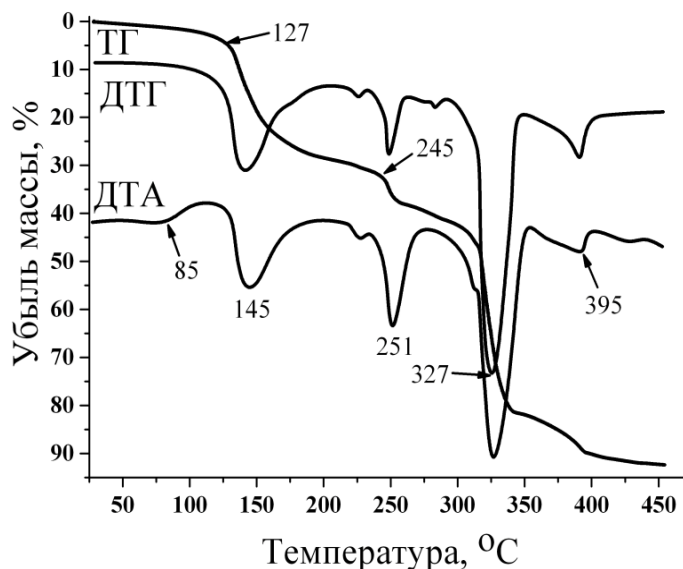


Рис. 2.3. Термогравиметрический анализ смеси датолитовой руды и NH_4HF_2

Эндотермический эффект с максимумом при температуре 251 °С, как показало исследование, соответствует разложению жидкого NH_4HF_2 , взятого для проведения реакции фторирования датолитовой руды с небольшим избытком, что согласуется с данными [14], по которым температура кипения NH_4HF_2 составляет 239,5 °С, кипение протекает с разложением, и «пары» NH_4HF_2 состоят из HF и NH_3 . Эндотермические эффекты с максимумами при температурах 327 и 395 °С соответствуют переходу в газовую фазу $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и NH_4BF_4 , давление разложения которых достигает атмосферного соответственно при температурах 319 и 354 °С [14]. Продукт, выделенный при температуре 400 °С, по данным рентгенофазового анализа, представляет собой преимущественно CaF_2 .

При проведении термогравиметрического исследования было установлено, что процессы, протекающие при гидрофторидном вскрытии датолитовой руды и датолитового концентрата, имеют аналогичный характер и практически совпадают по температурным интервалам (рис. 2.4). Отличие заключается только в величине убыли массы на аналогичных стадиях, что вполне объяснимо и связано с разным содержанием соответствующих фаз в руде и концентрате. При прокаливании до температуры 450 °С убыль массы обоих образцов примерно одинаковая и составляет 93–94%.

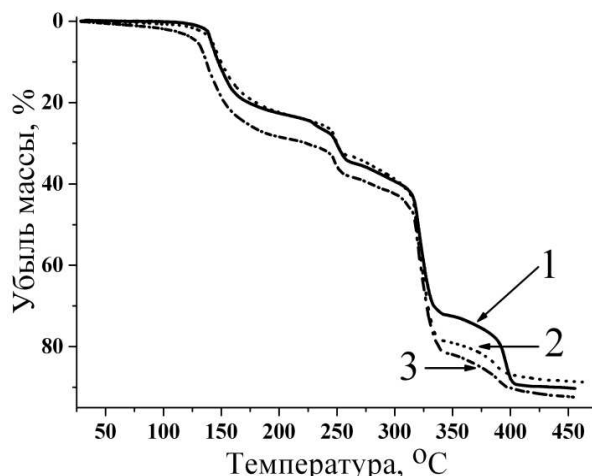


Рис. 2.4. Кривые убыли массы фторирования гидродифторидом аммония: 1 – датолитового концентрата; 2 – датолитовой руды; 3 – датолитовой руды после 5 дней выдержки шихты при комнатной температуре

Таким образом, проведение процесса фторирования при температуре 150 °C и массовом соотношении руды к NH_4HF_2 , равном 1:2,3, позволяет полностью вскрыть руду. Профторированная датолитовая руда представляет собой рассыпчатый продукт сероватого цвета и, по данным рентгенофазового анализа, состоит из смеси комплексных фтораммониевых солей кремния, бора, железа и CaF_2 . Однако при фторировании руды наблюдается интенсивное газовыделение, которое отсутствует при фторировании концентрата, и продукт частично перетекает через край реакционного контейнера, что, скорее всего, обусловлено взаимодействием с NH_4HF_2 карбоната кальция, протекающим с выделением в газовую фазу помимо аммиака еще и CO_2 (уравнение (2.4)).

Предотвратить интенсивное газовыделение при фторировании руды позволяет выдержка шихты при комнатной температуре до исчезновения на рентгенограмме рефлексов CaCO_3 (~5 дней). Исследование показало, что после исчезновения на рентгенограмме рефлексов CaCO_3 фторирование шихты при температуре 150 °C протекает спокойно, профторированный продукт легко высыпается из реакционного контейнера и представляет собой смесь комплексных фтораммониевых солей кремния, бора, железа и фторида кальция.

Таким образом, использование гидродифторида аммония для вскрытия борсодержащего сырья не накладывает жесткие ограничения на качество минерального сырья, позволяет в температурном интервале 100–150 °C полностью вскрыть минеральное сырье с образованием комплексных фтораммониевых солей бора, кремния и элементов-компонентов руды и фторида кальция и осуществлять переработку минерального сырья без предварительного получения концентрата.

Выделение фтораммониевых солей бора и кремния

Из научной литературы известно, что гексафторосиликат аммония и тетрафтороборат аммония проявляют селективную склонность к сублимации: при нагревании эти соединения переходят в газовую фазу, при охлаждении которой сублимируются в виде $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и NH_4BF_4 . Давление разложения $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ при нагревании достигает атмосферного при температуре 319 °С, а NH_4BF_4 – при температуре 354 °С [14].

Согласно данным термогравиметрического исследования (см. рис. 2.3), профторированное гидродифторидом аммония датолитовое минеральное сырье при нагревании теряет основную массу в две стадии: при температурах 310–335 и 350–395 °С. Исследование показало, что в этих температурных интервалах в газовую фазу переходят $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и NH_4BF_4 . В таблице 2.2 приведены значения степени извлечения гексафторосиликата аммония и тетрафторобората аммония при нагревании профторированного датолитового концентрата при различных температурах в течение 1 ч.

Таблица 2.2

Степень извлечения фтораммониевых солей бора и кремния при нагревании профторированного датолитового концентрата при различных температурах ($\tau = 1$ ч)

Компонент	Температура, °С	Выход, %
$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$	310	87,4
	320	98,5
	330	98,7
	340	99,2
NH_4BF_4	350	76,4
	380	98,7
	390	99,4
	400	99,6

Из приведенной таблицы видно, что нагревание профторированного датолитового минерального сырья до температуры 390–400 °С и выдерживание при этой температуре в течение 1 ч позволяет извлекать в газовую фазу до 99,2–99,6% кремния и бора. Фтораммониевая соль железа в этих условиях претерпевает термическое разложение до FeF_3 , а выделяющиеся при термическом разложении NH_3 и HF могут быть собраны в холодной части конденсатора в виде NH_4F и направлены в оборот [17]. Нелетучий остаток, по данным рентгенофазового анализа, представлен CaF_2 , в котором присутствовало ~4–6% примеси фторидов железа, марганца и алюминия. Таким образом, полученный нелетучий остаток может быть использован как высококачественный плавикошпатовый концентрат для сварочных материалов.

Для разделения смеси фтораммониевых солей бора и кремния может быть использовано различие в летучестях этих солей (354 и 319 °С соответственно [14]). Разделение смеси $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и NH_4BF_4 путем возгонки проводили в плати-

новой пробирке, частично помещенной в электропечь и удлиненной фторопластовой трубкой, используемой в качестве конденсатора летучих продуктов. Навески составляли 30 г. Состав летучих продуктов устанавливали по данным рентгенофазового и химического анализа возгонов, собранных при нагревании профторированного продукта. Данные рентгенофазового анализа указывают на то, что при нагревании смеси при температуре 310–335 °С в газовую фазу переходит $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, а NH_4BF_4 остается в нелетучем остатке. При дальнейшем нагревании профторированного продукта при температуре выше 350 °С в холодной части фторопластовой трубки конденсируется NH_4BF_4 . Эти результаты нашли подтверждение и при химическом анализе собранного сублимата и нелетучего остатка.

Гексафторосиликат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ достаточно легко может быть очищен методом возгонки, хорошо растворяется в воде и разлагается раствором аммиака до «белой сажи» [17]. Он широко используется в производстве гидроdifторида и фторида аммония, фторида натрия, фторида кальция и других фторидов; находит широкое применение в качестве антисептика и компонента растворов для травления стекла, используется в производстве кислотоупорных и жаростойких цементов, эмали, керамики и белой сажи. Гексафторосиликат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ может быть использован как активный фторирующий реагент при температурах, превышающих 240 °С, что даёт возможность проводить комбинированное твердофазное фторирование двумя реагентами [18].

Тетрафтороборат аммония NH_4BF_4 широко используется для получения боратов и боргидридов, а также в качестве катализаторов, компонента электролитов при рафинировании и получении покрытий цветных металлов, компонента флюсов для сварки и пайки, в составе огнезащитных смесей и т.д. Фторобораты являются превосходными флюсами для пайки цветных металлов, компонентами электролитов для гальванотехники, перспективными теплоносителями для атомных реакторов.

Комплексная переработка даптолитового минерального сырья гидроdifторидом аммония

По результатам проведенных исследований предложена принципиальная технологическая схема комплексной переработки даптолитового минерального сырья гидроdifторидом аммония с получением товарных продуктов: $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, NH_4BF_4 , «белой сажи» и 95 %-го флюоритового концентрата (рис. 2.5).

Для разделения смеси фтораммониевых солей бора и кремния, с одной стороны, может быть использована отгонка $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ при температуре 330 °С. С другой стороны, учитывая хорошую растворимость фтораммониевых солей кремния и бора в воде и образование осадка или раствора при аммиачном гидролизе растворов $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ или NH_4BF_4 соответственно, термический способ разделения фтораммониевых солей бора и кремния можно заменить гидролизным способом. Действительно, исследование показало, что после отделения осажженного аммиаком диоксида кремния бор, наряду с образующимся при гидролизе NH_4F , остается в растворе в виде оксо- или гидроксофтороборатов, которые при упаривании полученного раствора легко дофторируются фторидом аммония до NH_4BF_4 . Упаривание полученного фильтрата до сухих солей и последующая возгонка продукта при температуре 240 °С позволяют возвращать часть фторирующего реагента, полученного при упаривании фильтрата, в начало процесса переработки и выделять в нелетучем остатке NH_4BF_4 .

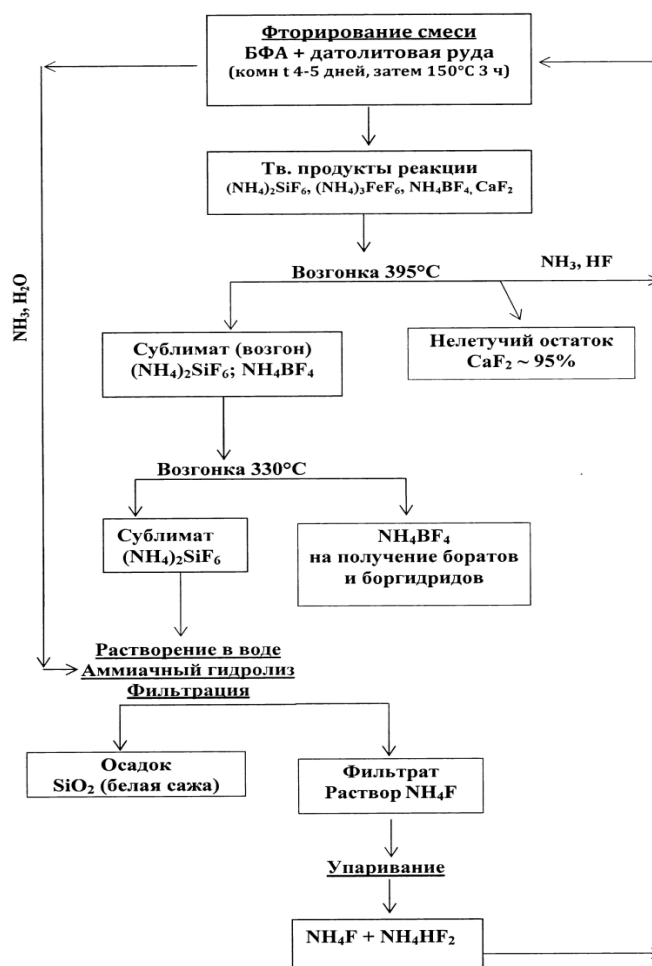


Рис. 2.5. Принципиальная технологическая схема переработки датолитовой руды гидрофторидом аммония

Аморфный кремнегель, полученный при аммиачном гидролизе растворенного возгона фтораммониевых солей кремния и бора, представляет собой продукт высокой чистоты (99,95%) с развитой удельной поверхностью, равной $270 \text{ м}^2/\text{г}$ [9], который находит широкое применение в производстве в качестве армирующего наполнителя.

Переработка борсодержащего сырья сульфатом аммония

Применение серной кислоты предполагает использование дорогостоящей кислотостойкой аппаратуры и приводит к значительным количествам жидких и твердых отходов производства, поэтому представляет интерес возможность замены при сернокислотном вскрытии борсодержащего сырья жидкого сульфатизирующего реагента твердым, в частности сульфатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, тем более что он является побочным продуктом многих производств.

Сульфат аммония

Из справочной литературы [19] известно, что сульфат аммония при нагревании при температуре выше 235 °С разлагается с выделением аммиака NH_3 и образованием сначала гидросульфата аммония NH_4HSO_4 по уравнению



который при температуре 251 °С плавится, а затем разлагается (выше 300 °С) на серный ангидрид, аммиак и воду. Термическое поведение сульфата аммония позволяет предполагать, что в температурном интервале 300–400 °С $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ может проявлять сульфатизирующие свойства и быть перспективным реагентом при осуществлении ряда химических взаимодействий. Например, в научной литературе имеются работы по изучению возможности использования сульфата аммония для вскрытия вольфрамсодержащего [20] и ильменитового минерального сырья [21].

Вскрытие датолитового концентрата сульфатом аммония

В работе [22] при изучении термического поведения $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и твердого продукта его термического разложения – NH_4HSO_4 показано, что температурные интервалы эффектов зависят от условий проведения термической обработки (массы образца, статистической или динамической атмосферы, скорости нагрева и т.д.). Термогравиметрическое исследование смеси датолитового концентрата и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ показало, что при достижении температуры ~250 °С начинается убыль массы смеси, обусловленная выделением в газовую фазу аммиака. Изменение массового соотношения концентрата и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ не влияет на характер и число наблюдаемых на термограмме эффектов, но с увеличением количества взятого реагента температуры эффектов на 10–20° сдвигаются в более низкую область, что, скорее всего, связано с падением скорости реакции вследствие уменьшения величины поверхности соприкосновения реагирующих частиц. При нагревании исследуемой смеси в массовом соотношении 1:1,24 со скоростью 5 град/мин (рис. 2.6) наблюдается три эндотермических эффекта: при температурах 270–340, 340–365 и 365–420 °С. Для установления природы процессов, протекающих в указанных температурных интервалах, исследуемые образцы смеси датолитового концентрата и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в стеклоуглеродных тиглях с крышкой помещали в муфельную печь-контроллер, нагревали с определенной скоростью до заданной температуры и выдерживали при этой температуре в течение 2 ч. Навески составляли 5–10 г.

Исследование показало, что продукт, выделенный при температуре 295 °С, представляет собой смесь исходного датолита $\text{CaB}(\text{SiO}_4)\text{OH}$, двойной соли – сульфата аммония и кальция состава $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ и кислых сульфатов аммония NH_4HSO_4 , $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$. Отсутствие в продуктах реакции новых соединений бора указывает на то, что образование двойного сульфата аммония и кальция обусловлено взаимодействием с $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ не датолита, а сопутствующего карбоната кальция, содержание которого в исследуемом концентрате составляет ~3,5%.

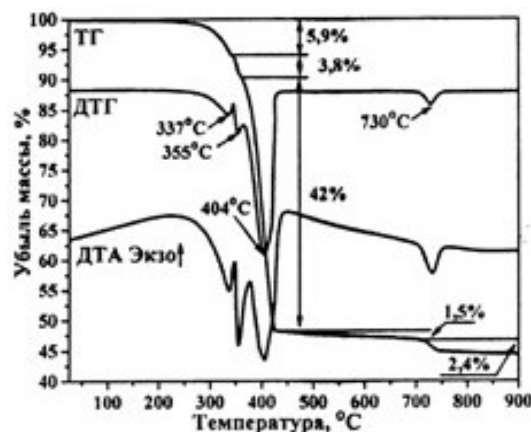
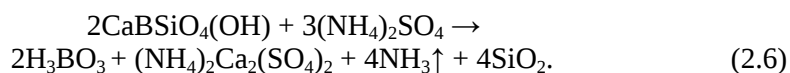


Рис. 2.6. Термогравиметрический анализ смеси датолитового концентрата с $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Дальнейшее нагревание сопровождается выделением белого дыма, который оседает в конденсаторе в виде порошка белого цвета, по данным рентгенофазового анализа, представляющего собой $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Этот факт указывает на необходимость использования избытка $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при проведении реакций с этим реагентом. Продукт, выделенный при температуре 340°C , согласно данным рентгенофазового анализа, представляет собой смесь NH_4HSO_4 , $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{B}(\text{OH})_3$ и рентгеноаморфной составляющей. Таким образом, эндотермический эффект при температурах $340\text{--}365^\circ\text{C}$ относится к процессу взаимодействия датолита и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ с образованием борной кислоты и двойного сульфата кальция и аммония. Реакция может быть описана уравнением



Согласно приведенному уравнению, массовое соотношение датолита к $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ составляет 1:1,24. Теоретическая убыль массы в результате протекающего взаимодействия обусловлена только переходом аммиака в газовую фазу; составляет 9,5 %. Однако наблюдаемая убыль массы всегда больше вследствие протекания наряду с указанным взаимодействием и процесса термического разложения $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Следует отметить, что присутствие борной кислоты в продуктах реакции наблюдается, начиная с температуры 310°C , что свидетельствует о постепенном развитии реакции взаимодействия датолита с $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Согласно данным рентгенофазового анализа эндотермический эффект при температурах $365\text{--}420^\circ\text{C}$ отнесен к процессу взаимодействия присутствующих в концентрате окислов железа с $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ с образованием двойного сульфата железа и аммония, процессу термического разложения двойного сульфата $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_2$ до сульфата кальция CaSO_4 и переходу в газовую фазу оставшегося избытка вскрывающего реагента.

Исследование показало, что продолжительность выдержки исследуемой смеси при заданной температуре влияет не только на величину выхода продукта реакции, но и на состав полученных продуктов. Для этого образцы смеси датолитового концентрата и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в стехиометрическом соотношении устанавли-

ливали в нагретую до заданной температуры печь. Отсчет времени начинали с момента установления образца в печь и определяли убыль массы исследуемой смеси и ее фазовый состав при различной продолжительности эксперимента. Влияние продолжительности взаимодействия на величину убыли массы исследуемой смеси при температурах 290–320 °С, а также убыль массы $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при температуре 310 °С показаны на рис. 2.7.

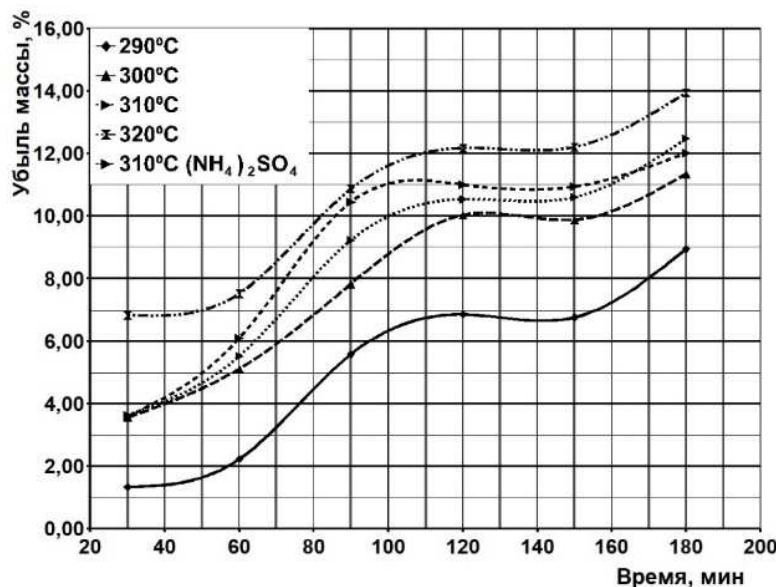


Рис. 2.7. Зависимость убыли массы от продолжительности взаимодействия при различных температурах

Из приведенной кривой зависимости убыли массы видно, что с повышением температуры степень протекания взаимодействия увеличивается. Зависимость степени прохождения реакции от продолжительности взаимодействия носит более сложный характер: в первые 2 ч она увеличивается, затем в течение 30–40 мин остается постоянной, после чего снова начинает расти. Это может быть обусловлено характером поведения $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при нагревании, как это видно из кривой зависимости убыли массы от времени при нагревании $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при температуре 310 °С, а также, как показывают данные рентгенофазового анализа полученных продуктов, процессом термического разложения двойного сульфата аммония и кальция $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_2$ до сульфата кальция CaSO_4 , что вполне допустимо при близких температурных интервалах эндотермических эффектов и их частичном наложении (см. рис. 2.6).

Выделение борной кислоты

Вскрытие датолитового концентрата сульфатом аммония протекает с образованием борной кислоты, двойных сульфатов аммония и кальция или элементов-примесей и кварца. С учетом свойств полученных соединений борную

кислоту из продукта взаимодействия целесообразно извлекать путем водного выщелачивания. Процесс выщелачивания проводили при температуре 95 °С путем растворения полученного продукта в воде при Т:Ж = 1:5 в течение 60 мин и последующего фильтрования. Содержание бора и кальция в полученных фильтрах определяли методом атомно-абсорбционной спектрометрии. В таблице 2.3 приведены результаты расчета степени извлечения в раствор этих компонентов при водном выщелачивании продукта обработки даптолитового концентрата сульфатом аммония в течение 2 ч при различных температурах.

Таблица 2.3

Степень извлечения В и Са в раствор при выщелачивании продукта обработки даптолитового концентрата сульфатом аммония при различных температурах в течение 2 ч

Температура, °С	Убыль массы, %	Извлечение, %	
		В	Са
290	4,5	35,1	18,9
320	11,8	46,4	21,5
340	13,5	71,3	26,6
360	16,0	72,0	16,4

Из приведенной таблицы видно, что наибольшая степень извлечения бора в раствор наблюдается при вскрытии даптолитового концентрата при температуре 340 °С и выше. Соединения кальция и кремния при водном выщелачивании полученного продукта распределяются между жидкой и твердой фазами. Увеличение продолжительности обработки концентрата сульфатом аммония приводит к увеличению степени извлечения бора в раствор выщелачивания. Так, например, при увеличении продолжительности обработки концентрата сульфатом аммония при температуре 340 °С до 5 ч удастся достичь степени извлечения бора 94 %.

Полученный фильтрат, высушенный для анализа до сухих солей, по данным РФА содержал борную кислоту, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Исследование показало, что, несмотря на разную растворимость сульфата аммония (75,4 г / 100 г) и борной кислоты (5,74 г / 100 г), разделить их полностью при дробном осаждении не удастся, и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ частично выпадает в осадок вместе с H_3BO_3 . Поэтому для удаления неизрасходованного $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и перевода соединений кремния и кальция в нерастворимые формы выпаренный до сухих солей фильтрат выдерживали при температуре 500 °С в течение 2 ч. Затем полученный остаток выщелачивали водой при соотношении Т:Ж = 1:2, упаривали до начала гидролиза сопутствующего сульфата железа и фильтровали. После отделения осадка гипса и гидроксида железа полученный фильтрат упаривали до начала кристаллизации борной кислоты. Выход H_3BO_3 составил ~80 %. На основании результатов проведенного исследования была предложена принципиальная технологическая схема получения борной кислоты при вскрытии даптолитового концентрата сульфатом аммония (рис. 2.8).

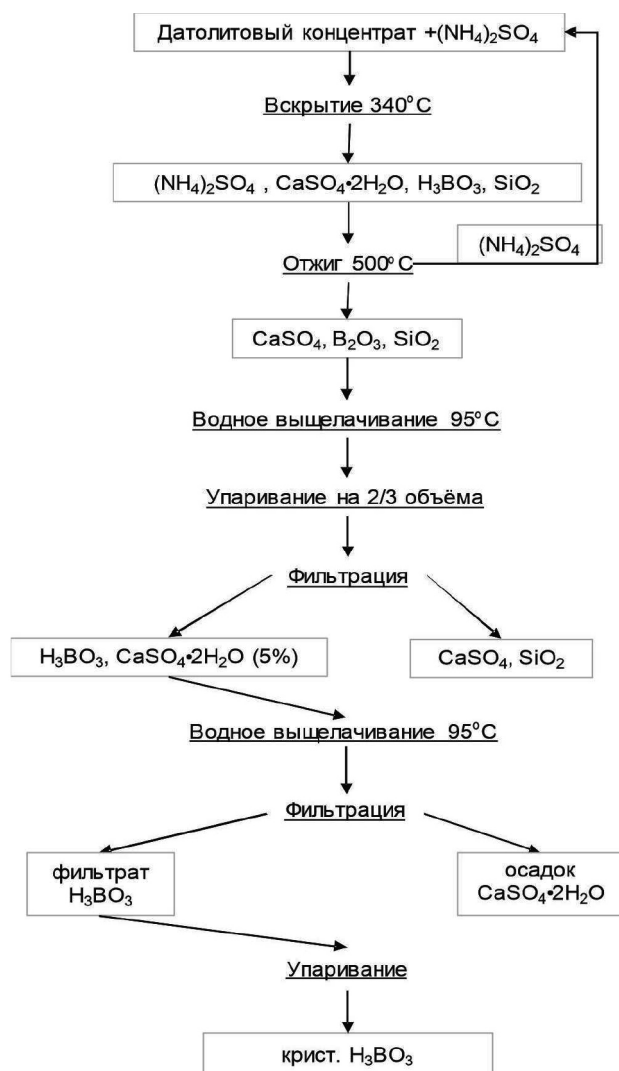


Рис. 2.8. Принципиальная технологическая схема получения борной кислоты при вскрытии датолитового концентрата сульфатом аммония

Заключение

Изучены два новых способа переработки борсодержащего сырья Дальнегорского месторождения: гидродифторидный и вскрытие сульфатом аммония.

Установлено, что использование гидродифторида аммония для вскрытия борсодержащего сырья не накладывает жесткие ограничения на регулируемые показатели качества сырья и позволяет осуществлять комплексную переработку минерального сырья без предварительного получения концентрата. Предложена замкнутая технологическая схема комплексной переработки борсодержащего сырья Дальнегорского месторождения гидродифторидом аммония с получением товарных продуктов: фторобората аммония, кремнефторида аммония, аморфно-

го кремнезема, плавиковошпатового концентрата и охры, что будет способствовать рациональному использованию данного минерального сырья.

Показана возможность замены при сернокислотном вскрытии борсодержащего сырья жидкого сульфатирующего реагента, требующего использования дорогостоящей кислотостойкой аппаратуры, сульфатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, являющимся побочным продуктом многих производств.

Предложенные способы переработки датолитового минерального сырья позволяют уменьшить количество отходов, проводить комплексную переработку сырья с извлечением всех компонентов в виде товарных продуктов, а реагенты, с помощью которых производят химический передел, регенерировать и возвращать в производство. Использование этих химических технологий позволит повысить эффективность работы перерабатывающего предприятия и улучшить экологическую ситуацию на Дальнегорском месторождении.

Список использованных источников

1. Спекательный способ переработки концентрата борсодержащей руды Таджикистана в присутствии едкого натрия / Ф.А. Назаров, А.С. Курбонов, Дж.Д. Джураев [и др.] // Доклады Академии наук Республики Таджикистан. – 2017. – Т. 60, № 5-6. – С. 242–245.
2. Условия переработки боратов щавелевой кислотой / В.Г. Калачева, Н.А. Каражанов, Г.Е. Ким, Г.Г. Кац-Давид // Химическая промышленность. – 1980. – № 6. – С. 355, 356.
3. Уксуснокислотное разложение обожженного данбуритового концентрата / А.С. Курбонов, А.М. Баротов, З.Т. Якубов [и др.] // Доклады Академии наук Республики Таджикистан. – 2014. – Т. 57, № 11-12. – С. 856–859.
4. Берлин, Л.Е. Производство борной кислоты, буры и борных удобрений / Л.Е. Берлин. – Москва: Госхимиздат, 1950. – С. 3.
5. Крысенко, Г.Ф. Изучение взаимодействия датолитового концентрата с гидродифторидом аммония / Г.Ф. Крысенко, Д.Г. Эпов, М.А. Медков // Журнал неорганической химии. – 2010. – Т. 55, № 8. – С. 1235–1238.
6. Патент № 2375305 РФ. Способ переработки боросиликатных концентратов: опубл. 10.12.2009 / Эпов Д.Г., Крысенко Г.Ф., Медков М.А., Вовна А.И.
7. Извлечение бора и кремния при гидродифторидном вскрытии датолитового концентрата / Г.Ф. Крысенко, Д.Г. Эпов, М.А. Медков, Е.Б. Меркулов // Химическая технология. – 2010. – Т. 11, № 11. – С. 646–650.
8. Медков, М.А. Комплексная переработка датолитового концентрата гидродифторидом аммония / М.А. Медков, Г.Ф. Крысенко, Д.Г. Эпов // Вестник ДВО РАН. – 2010. – № 5. – С. 63–67.
9. Комплексная переработка датолитового минерального сырья гидродифторидом аммония / Г.Ф. Крысенко, Д.Г. Эпов, Е.Б. Меркулов, М.А. Медков // Комплексное использование минерального сырья. – 2017. – № 4. – С. 26–33.
10. Исследование возможности вскрытия датолитового концентрата сульфатом аммония / Г.Ф. Крысенко, Е.Э. Дмитриева, Д.Г. Эпов [и др.] // Химическая технология. – 2021. – Т. 22, № 8. – С. 338–345.
11. Замкнутые технологии комплексной переработки боросиликатного минерального сырья как способ улучшения экологической ситуации в регионе /

Г.Ф. Крысенко, Д.Г. Эпов, Е.Э. Дмитриева, М.А. Медков // Экологические исследования на Дальнем Востоке России: история и современность: монография / под ред. В.Ю. Цыганкова, С.Б. Ярусовой; Владивостокский государственный университет. – Владивосток: Изд-во ВВГУ, 2022. – С. 205–217. – URL: <https://doi.org/10.24866/0685-5-2022-380>

12. Основные свойства неорганических фторидов / Э.Г. Раков, Ю.Ю. Туманов, Ю.П. Бутылкин [и др.]. – Москва: Атомиздат, 1976. – 400 с.

13. Carling, R.W. Thermodynamics of monohydrogen difluoride. V. Melting thermodynamics of NH_4HF_2 / R.W. Carling, E.F. Westrum // J. Chem. Thermodyn. – 1976. – Vol. 8, № 2. – P. 269–276.

14. Раков, Э.Г. Фториды аммония: Итоги науки и техники. Неорганическая химия / Э.Г. Раков. – Москва: ВИНТИ, 1988. – Т. 15. – 154 с.

15. Медков, М.А. Гидродифторид аммония – перспективный реагент для комплексной переработки минерального сырья / М.А. Медков, Г.Ф. Крысенко, Д.Г. Эпов // Вестник ДВО РАН. – 2011. – № 5. – С. 60–65.

16. Взаимодействие циркониевого концентрата с гидродифторидом аммония / Е.И. Мельниченко, Г.Ф. Крысенко, Д.Г. Эпов, А.А. Овсянникова // Журнал прикладной химии. – 1994. – Т. 67, вып. 5. – С. 737–741.

17. Процессы обескремнивания при переработке и обогащении минерального сырья гидродифторидом аммония / Е.И. Мельниченко, Г.Ф. Крысенко, Д.Г. Эпов [и др.] // Журнал прикладной химии. – 1996. – Т. 69, вып. 8. – С. 1248–1251.

18. Термические свойства $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ / Е.И. Мельниченко, Г.Ф. Крысенко, Д.Г. Эпов, Е.Ю. Марусова // Журнал неорганической химии. – 2004. – Т. 49, № 12. – С. 1943–1947.

19. Новый справочник химика и технолога. Основные свойства неорганических, органических и элементоорганических соединений / редкол.: Н.К. Скворцов (гл. ред.) [и др.]. – Санкт-Петербург: АНО НПО «Мир и семья», 2002. – 1280 с.

20. Иванов, И.М. Низкотемпературное вскрытие вольфрамсодержащего сырья / И.М. Иванов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2001. – № 9. – С. 547–553.

21. Крысенко, Г.Ф. Разработка нового метода получения соединений титана из ильменитового минерального сырья / Г.Ф. Крысенко, Д.Г. Эпов, М.А. Медков // Химическая технология. – 2019. – Т. 20, № 14. – С. 666–671.

22. Thege, I.K. DSC investigation of the thermal behavior of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4HSO_4 and $\text{NH}_4\text{NH}_2\text{SO}_3$ / I.K. Thege // Thermochimica Acta. – 1983. – Vol. 60. – P. 149–159.

Глава 3. ОТХОДЫ ПРОИЗВОДСТВА БОРНОЙ КИСЛОТЫ И СПОСОБЫ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

С.Б. Ярусова^{1,2}, П.С. Гордиенко¹, И.Ю. Буравлев³, И.Г. Жевтун¹,
Н.В. Зарубина⁴

¹Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия

²Владивостокский государственный университет, г. Владивосток, Россия

³Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия

⁴Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, г. Владивосток, Россия

Аннотация. В работе представлена характеристика отходов производства борной кислоты (борогипса). Приведены результаты анализа научной и научно-технической литературы за период с 80-х гг. XX в. по настоящее время, что позволило сгруппировать весь перечень полезной продукции, рекомендуемой для получения из борогипса, по ряду основных групп: строительные материалы, соединения на основе силикатов, комплексные удобрения и сорбенты.

Ключевые слова: отходы производства борной кислоты, борогипс, комплексная переработка, строительные материалы, силикаты, комплексные удобрения, сорбенты.

Характеристика отходов

При взаимодействии датолитового концентрата с серной кислотой образуются борная кислота, сульфат кальция, гидратированный диоксид кремния и сульфат железа(III). В результате сернокислотного разложения датолитового концентрата серной кислотой получается твёрдый остаток – борогипс, содержащий одновременно различные фазы сульфата кальция: дигидрат $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, полугидрат $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и ангидрит CaSO_4 . Длительное хранение влажного шлама в шламонакопителе приводит к гидратации метастабильных сульфатов кальция, и отвалный борогипс через 2–3 месяца хранения при положительной температуре содержит только дигидрат и примеси (рис. 3.1а). На термограмме борогипса регистрируется эндоэффект в интервале 80–190 °С, связанный с переходом дигидрата в полугидрат и полугидрата в растворимый ангидрит, экзотермический эффект при температуре 350 °С, связанный с переходом растворимого ангидрита в нерастворимую форму, и размытый эндоэффект с максимумом при температуре 700 °С, связанный с разложением примесей в виде карбонатов (рис. 3.1б). Шлам борогипса содержит 0,9–2,2 масс. % B_2O_3 , вследствие чего его называют борогипсом [1–4].

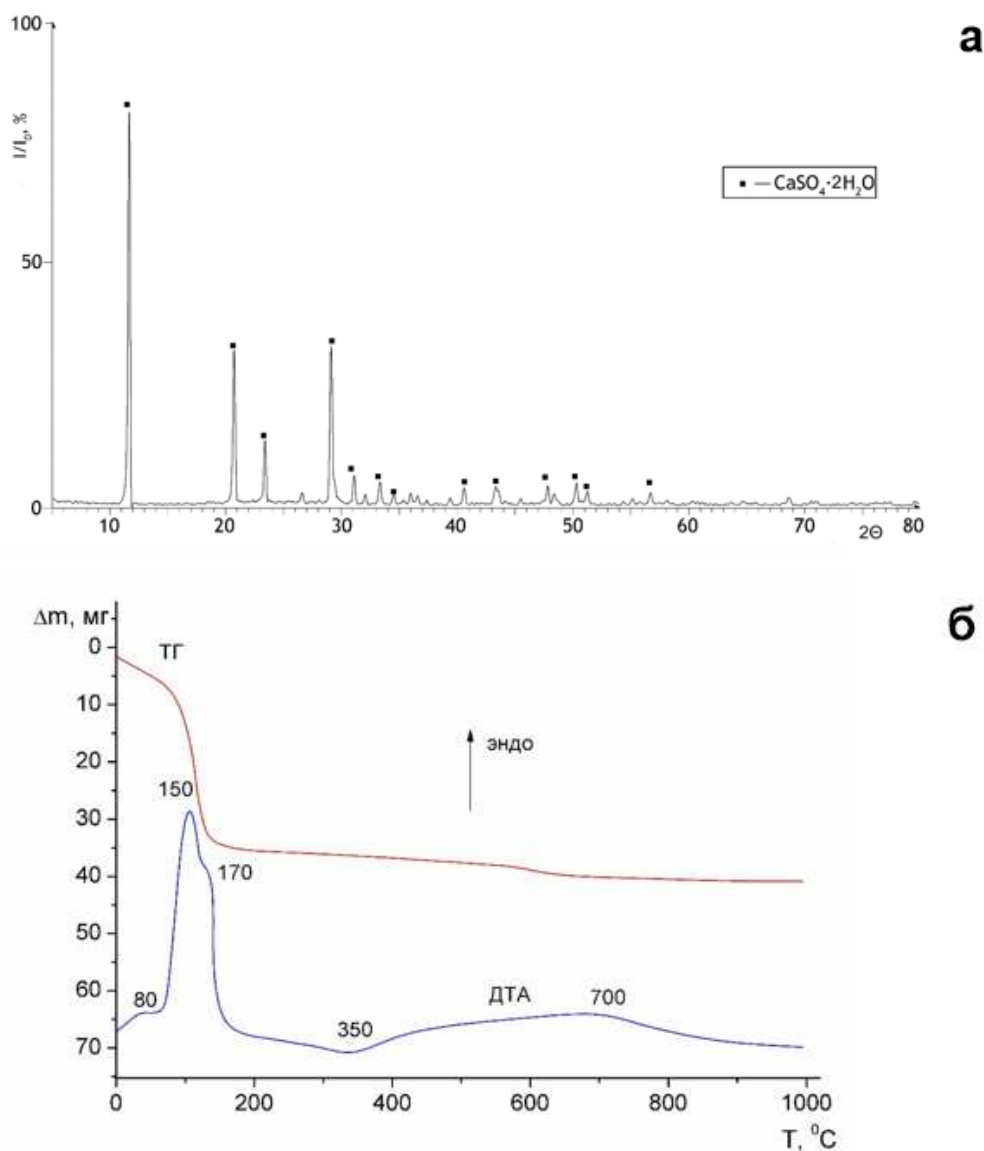


Рис. 3.1. Отходы производства борной кислоты (борогипс): а – дифрактограмма; б – термограмма

Борогипс – порошкообразное вещество светло-жёлтого цвета; нерастворим в воде; pH водной суспензии – 7,4; относится к отходам V класса опасности; пожаро- и взрывобезопасен; в воздушной среде и сточных водах в присутствии других веществ или факторов токсичных веществ не образует.

Согласно данным гамма-спектрометрического анализа рассчитанная величина удельной эффективной активности естественных радионуклидов (^{40}K , ^{226}Ra , ^{232}Th) для отходов борогипса $A_{\text{эф}}$ составляет 17,9 Бк/кг, что позволяет применять данный материал для производства всех видов строительных материалов [5].

Основными компонентами борогипса являются дигидрат сульфата кальция и аморфный кремнезём. Борогипс характеризуется следующим содержанием основных компонентов, масс. %: SiO_2 – 26–28; CaO – 26–28; SO_4^{2-} – 38–40; Fe_2O_3 – 1,8–2; Al_2O_3 – 0,6–0,8; B_2O_3 – 0,7–1,2; MnO – 0,2; MgO – 0,1–0,2. Состав борогипса по результатам рентгенофлуоресцентного анализа приведён в табл. 3.1 [6].

Таблица 3.1

Результаты рентгенофлуоресцентного анализа борогипса

Компонент	Содержание, масс. %	Компонент	Содержание, масс. %
SiO_2	26,18	Na_2O	0,03
TiO_2	0,02	K_2O	0,04
Al_2O_3	0,30	P_2O_5	0,04
Fe_2O_3	1,72	$\text{S}(\text{SO}_3)$	12,47 (31,18)
MnO	0,22	Cl	0,002
MgO	0,19	H_2O	14,26
CaO	25,98		

На 1 т полученной борной кислоты приходится до 5–6 т сухого борогипса. Общее количество борогипса в Дальневосточном регионе (города Дальнегорск и Комсомольск-на-Амуре) составляет несколько десятков миллионов тонн.

В настоящее время данные многотоннажные отходы не перерабатываются. Это стало причиной серьезной экологической проблемы в г. Комсомольске-на-Амуре, где ранее функционировал сернокислотный завод. На территории завода остался шламонакопитель с борогипсом, который, постепенно разрушаясь, становится техногенным источником проникновения бора в подземные воды [7]. Долгосрочным планом комплексного социально-экономического развития г. Комсомольска-на-Амуре, утвержденным Распоряжением Правительства РФ от 18.04.2016 № 704-р, предусмотрены разработка проектно-сметной документации и проведение ликвидации негативного воздействия на окружающую среду отходов борогипса шламонакопителя бывшего Комсомольского сернокислотного завода с выделением финансовых средств. Министерством природных ресурсов Российской Федерации разработана дорожная карта по мероприятию «Разработка проектно-сметной документации и проведение ликвидации негативного воздействия на окружающую среду отходов борогипса шламонакопителя бывшего Комсомольского сернокислотного завода» [8, 9]. Поэтому в следующем подразделе главы проведен анализ перспективных направлений использования уже существующих способов переработки отходов производства борной кислоты отдельным блоком, что важно не только с экономической точки зрения, но и с учетом экологических факторов.

Направления использования и способы переработки борогипса

Систематические научные исследования, связанные с проблемой комплексной переработки многотоннажных отходов производства борной кислоты, практически не проводились с начала 90-х гг. XX в.

В 70-х гг. прошлого столетия на комбинате «Бор» в цехе серной кислоты была запущена установка по переработке борогипса, предназначенная для отработки технологии термического разложения отходов с получением сернистого газа и огарка. Установку разрабатывали для последующего проектирования опытно-промышленного цеха по утилизации борогипса с получением серной кислоты и цемента [10].

В последующие годы в научно-технической литературе периодически сообщалось о новых способах переработки борогипса с получением материалов различного назначения [11– 22].

Проведенный авторами [23] детальный литературный анализ по данному вопросу позволил сгруппировать весь перечень полезной продукции, рекомендуемой для получения из борогипса (табл. 3.2).

Таблица 3.2

Перечень полезной продукции из борогипса по различным технологическим схемам

Продукты переработки борогипса	Источник
Строительные материалы на основе гипса	
Серная кислота и цемент	10
Строительный гипс (содержание $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} > 90 \%$)	24
Гипсовое вяжущее с повышенной прочностью	18
Гипсовое вяжущее с повышенной прочностью и водостойкостью	20
Двуводный гипс, ангидрит	25
Гипсоволоконные листы повышенной прочности	26
Гипсовое вяжущее	12, 27
Изделия из арболита (разновидность легкого бетона)	28, 29
Строительный раствор для штукатурных и ремонтных работ зданий и сооружений	30
Комплексная добавка в бетонную смесь	31
Соединения на основе силикатов	
Волластонит и диоксид серы	11
«Белая сажа» (содержание SiO_2 75 %)	24
Диоксид кремния (80–95,35 масс. %)	24, 13

Продукты переработки борогипса	Источник
Жидкое натриевое стекло	24, 14
Кремниевый концентрат (содержание SiO ₂ 53,56 %) для получения «белой сажи» (ГОСТ 18307–78)	25
Натрийкальций-силикатные стекла	32
Комплексные удобрения	
Комплексное минеральное удобрение (удобрение «Новинка», органоминеральные удобрения, торфогуминовые удобрения)	15, 16, 33
Фосфорные удобрения с бором (дикальцийфосфат)	34
Гранулированная аммиачная селитра	35
Сорбенты	
Очистка сточных вод от лакокрасочных материалов в автомобильном и сельскохозяйственном машиностроении, химической промышленности	26
Сорбент для очистки промышленных сточных вод от поливинилового спирта	36
Диоксид серы, известь	37
Другие материалы	
Окатыши из фосфатного сырья	38

Как видно из табл. 3.2, перечень полезной продукции из борогипса можно условно разделить на ряд основных групп: строительные материалы, соединения на основе силикатов, комплексные удобрения и сорбенты.

С 2007 г. Институтом химии Дальневосточного отделения Российской академии наук совместно с Северо-Восточным федеральным университетом им. М.К. Аммосова, Дальневосточным федеральным университетом, Владивостокским государственным университетом активно проводятся работы, связанные с разработкой физико-химических основ комплексной переработки отходов производства борной кислоты [39]. Результаты большого блока исследований, связанных с разработкой физико-химических основ комплексной переработки борогипса с получением функциональных веществ и материалов, более детально представлены в дальнейших разделах монографии.

Список использованных источников

1. Карякин, Ю.В. Чистые химические вещества / Ю.В. Карякин, И.И. Ангелов. – Москва: Химия, 1974. – 407 с.
2. Гипс и форсфогипс. Сборник работ по химической переработке гипса и фросфогипса / под ред. акад. С.И. Вольфковича. – Москва: Гос. науч.-тех. изд-во хим. лит-ры ГХИ, 1958. – 303 с.

3. Химическая технология неорганических веществ / Т.Г. Ахметов, Р.Т. Порфирьева, Л.Г. Гайсин [и др.]. – Москва: Высшая школа, 2002. – Кн. 1. – 688 с.
4. Мещеряков, Ю.Г. Гипсовые попутные промышленные продукты и их применение в производстве строительных материалов / Ю.Г. Мещеряков. – Ленинград: Стройиздат, Ленинградское отделение, 1982. – 144 с.
5. ГОСТ 30108–94. Материалы и изделия строительные. Определение удельной эффективной активности естественных радионуклидов. – Москва: ГОССТРОЙ РОССИИ; Изд-во стандартов, 1995. – 3 с.
6. Ярусова, С.Б. Синтез силикатов кальция в многокомпонентных системах и их физико-химические свойства: дис. ... канд. хим. наук / Ярусова Софья Борисовна. – Владивосток, 2010. – 128 с.
7. Очередное экологическое ЧП зафиксировано в Комсомольске-на-Амуре. – URL: <http://www.ecoindustry.ru/NEWS/view/36663.html>
8. Долгосрочный план комплексного социально-экономического развития г. Комсомольска-на-Амуре. – URL: <http://2032.kmscity.ru>
9. Протокол общественных обсуждений по объекту экоэкспертизы проекта территориальной схемы в области обращения с отходами. – URL: <https://www.kmscity.ru/activity/environment/protokol-expert.html>
10. Красиков, И.С. БОР: флагману горной химии Приморья – 40 лет / И.С. Красиков. – Хабаровск: Изд. дом «Приамурские ведомости», 1999. – 176 с.
11. А. с. 1446129 А1 СССР, С 04 В 35/22. Способ получения синтетического волластонита и диоксида серы: № 4249093/31-33: заявл. 25.05.87: опубл. 23.12.88, Бюл. № 47 / Ершов В.А., Юмашев Л.В., Кузнецова В.Л., Егоров А.А., Степанова Е.В.
12. Патент 2324654 Российская Федерация, МПК C01F 11/46; B03D 1/02. Способ переработки гипсосодержащего сырья: № 2006127319/15: заявл. 27.07.2006: опубл. 20.05.08, Бюл. № 14 / Семлев В.С., Реутов В.А., Кондриков Н.Б.
13. Выщелачивание шламов борогипса / Е.Г. Киндалюк, В.С. Семлёв, Н.Б. Кондриков, В.А. Реутов // Химия и химическое образование: IV Междунар. симпозиум (Владивосток, 16–19 мая 2007 г.). – Владивосток, 2007. – С. 182.
14. Получение жидкого натриевого стекла / В.С. Семлёв, Е.Г. Киндалюк, Д.А. Француз [и др.] // Химия и химическое образование: IV Междунар. симпозиум (Владивосток, 16–19 мая 2007 г.). – Владивосток, 2007. – С. 196, 197.
15. Голов, В.И. Бытовые и промышленные отходы: возможности утилизации и резервы самоочищения почвенного покрова / В.И. Голов, Я.О. Тимофеева // Вестник ДВО РАН. – 2008. – № 1. – С. 91–97.
16. Патент 2346917 Российская Федерация, МПК C05F11/02. Органоминеральное удобрение на основе торфа: № 2007114216/12: заявл. 16.04.2007: опубл. 20.02.09 / Тимофеев А.Н., Игнатов Н.И., Асеева Т.А., Величко В.Н., Голов В.И.
17. Мещеряков, Ю.Г. Гипсовые попутные промышленные продукты и их применение в производстве строительных материалов / Ю.Г. Мещеряков. – Ленинград: Стройиздат, Ленинградское отделение, 1982. – 144 с.

18. Патент 2036178 Российская Федерация, МПК C04B11/02. Способ производства гипсового вяжущего: № 4841147/33: заявл. 29.05.1990: опубл. 27.05.1995 / Дымский В.М., Шевякова Т.С.
19. Проекты, реализуемые Технопарком КНАГТУ. – URL: <http://techzonekms.ru/projects.html>
20. Вяжущий материал на основе борогипса / К.Г. Григорян, Л.Г. Багинова, С.М. Айрапетян [и др.] // Химическая технология. – 2016. – № 2. – С. 50–54.
21. Вяжущий материал на основе борогипса / К.Г. Григорян, Л.Г. Багинова, С.М. Айрапетян [и др.] // Социально-экономическое развитие моногородов: традиции и инновации: науч.-практ. конф. с междунар. участием (Дальнегорск, 26–27 мая 2016 г.). – Владивосток: ДВФУ, 2016. – С. 67–69.
22. Ярусова, С.Б. К вопросу о проблемах и перспективах комплексной переработки отходов производства борной кислоты / С.Б. Ярусова, П.С. Гордиенко, А.В. Козин // Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований (ТЕХНОГЕН-2017), V Форума «Уральский рынок лома, промышленных и коммунальных отходов»: тр. конгресса с междунар. участием и конф. молодых ученых. – Екатеринбург: УрО РАН, 2017. – С. 108–110.
23. Получение и перспективы применения силикатных материалов из промышленных отходов производства борной кислоты / С.Б. Ярусова, П.С. Гордиенко, С.Н. Данилова [и др.] // Управление техносферой. – 2023. – Т. 6, вып. 3. – С. 362–385. – DOI: 10.34828/UdSU.2023.43.86.006
24. Семлёв, В.С. Получение неорганических материалов (гипса, высокодисперсного диоксида кремния и жидкого натриевого стекла) из минеральных промышленных отходов / В.С. Семлёв, Н.Б. Кондриков, В.А. Реутов // Принципы и процессы создания неорганических материалов: Междунар. симпозиум (Третьи Самсоновские чтения) (Хабаровск, 12–15 апреля 2006 г.). – Хабаровск: Изд-во ТОГУ, 2006. – С. 150–152.
25. Патеюк, С.А. Научное обоснование и разработка технологии переработки отходов производства борной кислоты и комплексности использования минерального сырья: монография / С.А. Патеюк, А.Н. Хатькова, Л.В. Шумилова; Забайкальский государственный университет. – Чита: ЗабГУ, 2022. – 194 с. – ISBN 978-5-9293-3108-4
26. Левковский, И.А. Производственный потенциал переработки отходов сернокислотного производства / И.А. Левковский, Г.И. Усанов // Студенческий научный форум – 2014: Междунар. студен. электр. науч. конф. – 2014. – С. 58.
27. Патент 2617480 Российская Федерация, МПК C04B11/00. Способ изготовления строительных материалов: № 2015136342: заявл. 26.08.2015: опубл. 25.04.2017 / Дмитриев Э.А., Петров В.В., Проценко А.Е., Ри Д.Х.
28. Химические добавки для арболита: обзор, исследование эффективности, выводы. – URL: <https://stavba.ru/materialy/arbolit/himicheskie-dobavki-arbolita.html#i-6>
29. Краснова, В.Ф. Применение химических добавок для изготовления арболита / В.Ф. Краснова, Д.А. Зотов // Актуальные направления научных исследований XXI века: теория и практика. – 2018. – Т. 6, № 4 (40). – С. 38–41.

30. Патент 2095326 Российская Федерация, МПК C04B28/00 (C04B28/00; 18:04; 111:20). Строительный раствор: № 95118515/03: заявл. 27.10.1995: опубл. 10.11.1997 / Васи́лин А.В., Сологуб Д.Д.
31. А. с. 1512946 А1 СССР, С 04 В 22/00. Комплексная добавка в бетонную смесь: № 4171454/29-33: заявл. 04.01.87: опубл. 30.11.88, Бюл. № 44 / Минкевич М.И., Кохановский К.К., Сандыбаев С.С., Ситников В.М., Суетин В.Б.
32. А. с. 1440879 А1 СССР, С 03 С 1/00, С 03 В 1/00. Способ получения стекломассы: № 4171454/29-33: заявл. 04.01.87: опубл. 30.11.88, Бюл. № 44 / Каткова К.С., Баландина Т.И., Серегина Э.П., Игнатенко И.Г., Зайцева Л.И., Беляева А.Г.
33. Голов, В.И. Экологические проблемы использования бытовых и производственных отходов в качестве удобрений и возможности самоочищения почв от ксенобиотиков и тяжелых металлов / В.И. Голов, Я.О. Тимофеева // Вестник ТГЭУ. – 2005. – № 4. – С. 100–105.
34. А. с. 1782971 А1 СССР, С 05 В 3/00, С 01 В 25/32. Способ получения дицилфосфата: № 4861692/26: заявл. 21.08.90: опубл. 23.12.92, Бюл. № 47 / Танашева М.Р., Казымбетова М.С.
35. А. с. 1331858 А1 СССР, С 01 С 1/02. Способ получения гранулированной аммиачной селитры: № 3903222/31-26: заявл. 31.05.85: опубл. 23.08.87, Бюл. № 31 / Кузьменков М.И., Мартынич С.П., Сушкевич Г.В., Касилович О.А.
36. А. с. 1333648 А1 СССР, С 02 F 1/58. Способ очистки сточных вод от поливинилового спирта: № 3975380/31-26: заявл. 07.08.85: опубл. 30.08.87, Бюл. № 32 / Майлиева Г.К., Калачева В.Г., Нигметова Б.К., Бажбенова С.
37. А. с. 1320172 А1 СССР, С 04 В 17/50, С 04 F 11/08. Способ переработки гипсодержащего сырья на диоксид серы и известь: № 4001774/23-26: заявл. 06.01.86: опубл. 30.06.87, Бюл. № 24 / Живописцев В.А., Назарова О.В., Федюшкин Б.Ф., Киперман Д.И., Гришаев И.Г., Одерберг А.С., Борисова С.И., Ребане Ю.Ю., Алехин А.М., Копылов Г.Г., Гойзман И.М.
38. А. с. 1763361 А1 СССР, С 01 В 25/01. Способ окускования фосфатного сырья: № 4819516/26: заявл. 25.04.90: опубл. 23.09.92, Бюл. № 35 / Жантасов К.Т., Воложин Л.М., Грант Е.Б., Ситников В.М., Стариченко В.Т., Асанбаев Н.Д., Алтеев Т.
39. Ярусова, С.Б. Комплексная переработка гипсовых промышленных отходов с получением функциональных материалов / С.Б. Ярусова, П.С. Гордиенко // Современные проблемы комплексной и глубокой переработки минерального сырья природного и техногенного происхождения (Плаксинские чтения – 2022): матер. Междунар. конф. (Владивосток, 4–7 октября 2022 г.). – Владивосток: Изд-во Дальневосточного федерального университета, 2022. – С. 412–415. – ISBN 978-5-7444-5340-4; DOI <https://doi.org/10.24866/7444-5340-4>

Глава 4. ВЛИЯНИЕ ОТХОДОВ ОБОГАЩЕНИЯ РУД ДАЛЬНЕГОРСКОГО БОРОСИЛИКАТНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ НА РЕКУ РУДНУЮ

К.Р. Фролов^{1,2}, П.Д. Ориничева¹, В.Г. Харченко¹, В.С. Цыганок¹,
П.М. Артемов²

¹ Политехнический институт, Дальневосточный федеральный университет,
690922, Приморский край, г. Владивосток, о. Русский, п. Аякс, 10

² Институт наукоемких технологий и передовых материалов, Дальневосточный
федеральный университет, 690922, Приморский край, г. Владивосток,
о. Русский, п. Аякс, 10

Аннотация. В работе рассмотрен расчет класса опасности отходов обогащения руд Дальнегорского боросиликатного месторождения, представлены результаты экологического мониторинга состояния техногенных и природных поверхностных вод в зоне влияния комплекса хвостохранилищ Дальнегорского ГОКа. Исследование показало, что хвосты обогащения относятся к IV классу опасности по степени негативного воздействия на окружающую среду и являются малоопасными отходами. Несмотря на это, в шламовых и дренажных водах хвостохранилищ установлены многократные превышения ПДК_{рыб.хоз} (от 2,8 по Си до 92,2 по Mn), а после разгрузки этих техногенных вод в р. Рудная рыбохозяйственного значения в ней происходит многократное увеличение содержания В, Ni, Zn, As, Mn, Са, Na, Si и фиксируются многократные превышения ПДК данных элементов.

Ключевые слова: горнопромышленные техногенные системы, Дальнегорское боросиликатное месторождение, хвосты обогащения, борогипс, экологический мониторинг, загрязнение природных вод.

Введение

Дальнегорский рудный район расположен на Дальнем Востоке России, в Приморском крае, и территориально приурочен к административным границам Дальнегорского городского округа (рис. 4.1). Активная фаза освоения его минеральных ресурсов пришлась на середину XX в. Здесь были построены два крупных горнорудных комплекса, которые в настоящий момент разрабатывают полиметаллические и боросиликатные месторождения: ГМК «Дальполиметалл» и Дальнегорский ГОК (ранее – ГХК «Бор»). Их многолетнее функционирование привело к формированию горнопромышленных техногенных систем Краснореченской (КОФ) и Центральной (ЦОФ) обогатительных фабрик, а также техногенной системы «Бор». Эти системы состоят из карьеров, рудников, горных выработок, обогатительных фабрик, а также хвостохранилищ (ХВ), где в общей сложности накоплено около 50 млн т отходов обогащения руд.

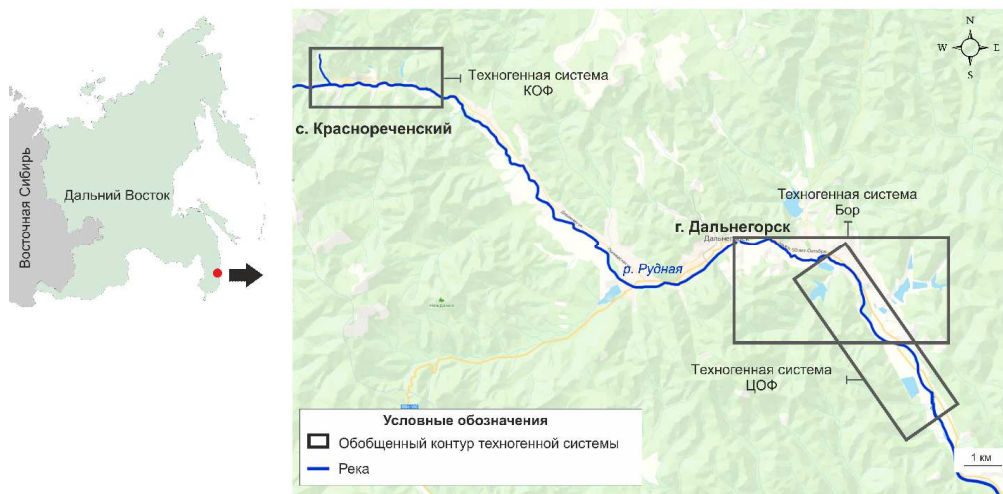


Рис. 4.1. Схематическая карта горнопромышленных техногенных систем Дальнегорского района

Взаимодействие руд в горных выработках и отходах обогащения с агентами выветривания (атмосферный воздух, вода и градиент температур) приводит к активизации процессов их гипергенного преобразования. Результатом становится переход твердого вещества в жидкую фазу, образование водных растворов с токсическими содержаниями рудных элементов (В, Fe, Zn, Cu, Pb, As и S) и вмещающих оруденение пород (Mn, Na, K, Ca, Si и др.), а также осаждение из насыщенных растворов вторичных твердых фаз – гипергенных и техногенных минералов [1]. Разгрузка техногенных вод (рудничных вод, шламовых и дренажных вод хвостохранилищ, а также прудков-отстойников) в поверхностные и подземные природные водные объекты Дальнегорского района приводит к активному загрязнению главного водосбора района – р. Рудной [2–6].

Согласно ежегодным отчетам «Качество поверхностных вод Российской Федерации» [7], р. Рудная относится к «грязным» водным объектам, с критическими показателями загрязнённости по Zn и В, а также повышенной для бассейна Японского моря минерализацией воды, формирующейся с участием антропогенной составляющей. Необходимо также отметить, р. Рудная относится к объектам рыбохозяйственного значения, при этом в силу активной хозяйственной деятельности здесь установлена региональная ПДК по бору (в составе бората кальция) – 2,67 мг/л [8].

В работе [9] приведена оценка объектов накопленного вреда, а также показано влияние действующего хвостохранилища ГМК «Дальполиметалл» на гидросферу. Цель работы – охарактеризовать влияние отходов и комплекса хвостохранилищ Дальнегорского ГОК (ГХК «Бор») на химический состав р. Рудной.

Материалами исследования являются компонентный состав отходов, а также химический состав проб природных вод р. Рудной, шламовых вод и дренажа комплекса хвостохранилищ Дальнегорского ГОКа.

Хвосты обогащения и класс их опасности

Компонентный состав отходов, полученных при сернокислотной переработке датолитового концентрата, установленный по результатам рентгенофлуоресцентного и химического анализа, приведен в табл. 4.1 [10, 11].

Таблица 4.1

Компонентный состав отходов

Компонент	Содержание, мг/кг
SiO ₂	280 000,00
Al ₂ O ₃	7000,00
Fe ₂ O ₃	18 000,00
MnO	2000,00
MgO	1000,00
CaO	280 000,00
B ₂ O ₃	12 000,00
(SO ₄) ²⁻	400 000,00

Для указанного компонентного состава в соответствии с приказом Министерства природных ресурсов и экологии РФ от 4 декабря 2014 г. № 536 «Об утверждении Критериев отнесения отходов к I–V классам опасности по степени негативного воздействия на окружающую среду» [12] был рассчитан соответствующий класс опасности.

На начальном этапе расчета производился поиск первичных показателей компонентов отхода и перевод их значений в баллы в соответствии с вышеуказанным приказом. Следующим этапом расчета являлось определение показателя информационного обеспечения для каждого компонента отхода, отображающего полноту исходной информации для оценки негативного воздействия отхода на окружающую среду. Далее производилось установление относительного параметра опасности компонента отхода для окружающей среды:

$$X_i = \frac{\sum_{j=1}^m B_j + \sum B_{inf}}{m + 1}, \quad (4.1)$$

где B_j – значение балла, соответствующее каждому оцененному первичному показателю опасности компонента отхода; m – количество оцененных первичных показателей опасности компонента отхода; B_{inf} – значение балла, соответствующее показателю информационного обеспечения системы первичных показателей опасности компонента отхода.

Затем производился расчет коэффициента степени опасности компонента отхода для окружающей среды:

$$\begin{aligned} \lg W_i &= 4 - \frac{4}{Z_i}, \text{ если } 1 < Z_i < 2, \\ \lg W_i &= Z_i, \text{ если } 2 \leq Z_i \leq 4, \\ \lg W_i &= -2 + \frac{4}{(6 - Z_i)}, \text{ если } 4 < Z_i < 5, \end{aligned} \quad (4.2)$$

где Z_i – унифицированный относительный параметр опасности компонента отхода для окружающей среды.

Следующим этапом было определение степени опасности компонента отхода для окружающей среды:

$$K_i = \frac{C_i}{W_i}, \quad (4.3)$$

где C_i – концентрация компонента отхода, мг/кг; W_i – коэффициент опасности компонента отхода, мг/кг.

Степень опасности отхода для окружающей среды (K) по сумме степеней опасности веществ, составляющих отход, для окружающей среды определяется по формуле

$$K = \sum_{i=1}^n K_i, \quad (4.4)$$

где K_i – степень опасности компонента отхода; n – число компонентов.

Гидрохимические пробы

Гидрохимические пробы техногенных и природных вод в зоне влияния хвостохранилищ Дальнегорского ГОК были отобраны в период с лета 2018 по зиму 2023 г.

На рисунке 4.2 представлена карта с точками пробоотбора. Рассматривались образцы природных вод р. Рудной выше комплекса хвостохранилищ (точка 1), шламовые воды каскада действующих и закрытого хвостохранилищ (точки 2 и 3) и дренажные воды комплекса хвостохранилищ (4), которые сбрасываются в р. Рудную ниже комплекса ХВ (точка 5).

В общей сложности было отобрано 40 гидрохимических проб: 16 шламовых и 8 дренажных вод хвостохранилищ, а также 16 проб воды р. Рудной.

В указанных гидрохимических пробах инструментально, с помощью рН-метра Hanna HI 98129, определяли водородный показатель. Их химический состав проанализирован в лаборатории аналитической химии ДВГИ ДВО РАН. Для этого пробы очищались через мембранный фильтр с размером пор 0,45 мкм, анализировались методами атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (на спектрометре iCAP 6500Duo) и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (на спектрометре Agilent 7700).



Рис. 4.2. Схематическая карта отбора проб в горнопромышленной системе «Бор»: 1 – пробы природных вод р. Рудной выше комплекса ХВ; 2 – шламовые воды каскада действующих ХВ; 3 – шламовые воды закрытого ХВ; 4 – дренажные воды комплекса ХВ; 5 – природные воды р. Рудной ниже комплекса ХВ

В работе рассмотрено содержание рудных и сопутствующих элементов: В, Li, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Al, Mn, Ca, Mg, Na и Si. Полученные значения сравнивались между собой, а также с предельно допустимыми концентрациями вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения ($ПДК_{рыб.хоз}$ – приказ Министерства сельского хозяйства России от 13.12.2016 № 552) [8].

Класс опасности хвостов обогащения

Компоненты хвостов обогащения, состоящие из таких химических элементов, как кислород, азот, углерод, фосфор, сера, кремний, алюминий, железо, натрий, калий, кальций, магний, титан, в концентрациях, не превышающих их содержание в основных типах почв, относятся к практически неопасным. Относительный параметр их опасности для окружающей среды (X_i) составляет 4. В соответствии с вышеуказанным приказом их коэффициент степени опасности компонента отхода для окружающей среды (W_i) составляет 106.

Все остальные компоненты относятся к практически неопасным или к компонентам природного органического происхождения. В соответствии с Критериями отнесения опасных отходов к классу опасности для окружающей природной среды природные компоненты отхода являются практически неопасными, поэтому принимаем для них относительный параметр опасности $X_i = 4$ и коэффициент степени опасности $W_i = 1\,000\,000$.

Результаты расчета класса опасности отходов по формулам (4.1) – (4.4) приведены в табл. 4.2.

Таблица 4.2

Результаты расчета класса опасности хвостов обогащения

№ п/п	Наименование компонента отхода	Концентрация компонента отхода C_i , мг/кг	Коэффициент степени опасности компонента W_i , мг/кг	Показатель степени опасности компонента отхода K_i
1	Оксид кремния	280 000	1 000 000	0,28
2	Оксид алюминия	7000	1 000 000	0,01
3	Оксид железа(III)	18 000	1 000 000	0,02
4	Оксид марганца(II)	2000	8576,96	0,23
5	Оксид магния	1000	1 000 000	0,00
6	Оксид кальция	280 000	1 000 000	21,36
7	Оксид бора	12 000	4641,59	2,59
8	Сульфат-анион	400 000	10 000	40,00
Суммарное значение				64,49

Полученное значение степени опасности отхода для окружающей среды составляет 64,49. Согласно Критериям отнесения отходов к I–V классам опасности полученное значение относится к IV классу. В соответствии с Федеральным классификационным каталогом отходов данному отходу также присвоен IV класс опасности [13].

Таким образом, в соответствии с нормативно-правовыми актами РФ [8, 12] хвосты обогащения Дальнегорского ГОК относятся к малоопасным отходам, имеют низкую степень негативного воздействия на окружающую среду.

Гидрохимические пробы

В таблице 4.3 представлены полученные результаты химического анализа проб природных и техногенных вод: от минимальных до максимальных значений. Рассмотрим их подробнее.

Таблица 4.3

Характеристики гидрохимических проб природных и техногенных вод, мг/л

Элемент	ПДК _{рыб.хоз}	Точка отбора проб			
		Река Рудная выше комплекса ХВ	Шламовые воды ХВ	Дренажные воды комплекса ХВ	Река Рудная ниже комплекса ХВ
		(точка 1)	(точки 2 и 3)	(точка 4)	(точка 5)
Li	0,080	0,002–0,023	0,064–0,070	0,055–0,067	0,004–0,018
B	2,670	0,032–0,496	52,877–53,629	12,943–72,557	1,748–11,742
Fe	0,050	0,002–0,011	0,007–0,016	0,003–0,023	0,001–0,326

Элемент	ПДК _{рыб.хоз}	Точка отбора проб			
		Река Рудная выше комплекса ХВ	Шламовые воды ХВ	Дренажные воды комплекса ХВ	Река Рудная ниже комплекса ХВ
		(точка 1)	(точки 2 и 3)	(точка 4)	(точка 5)
Ni	0,010	0,001–0,001	0,005–0,065	0,002–0,006	0,001–0,005
Cu	0,001	0,001–0,004	0,001–0,003	0,001–0,003	0,002–0,014
Zn	0,010	0,005–0,149	0,003–0,101	0,002–0,006	0,018–0,067
As	0,050	0,001–0,015	0,002–0,056	0,027–0,044	0,013–0,021
Al	0,040	0,005–0,005	0,004–0,012	0,005–0,318	0,003–0,712
Mn	0,010	0,003–0,008	0,878–0,922	0,092–0,575	0,001–0,021
Ca	180,000	8,021–38,860	314,000–347,500	321,900–401,400	23,430–113,600
Mg	40,000	0,759–6,943	12,860–15,320	10,524–13,230	2,094–6,644
Na	120,000	3,759–7,697	33,050–36,990	27,320–39,290	4,399–16,800
Si	—*	5,352–7,986	20,310–23,253	4,169–22,042	4,135–10,669

Примечание: * – ПДК Si в водах рыбохозяйственного значения не регламентированы.

Первая точка отбора – природные воды р. Рудной перед впадением в неё дренажа комплекса ХВ Дальнегорского ГОК (см. рис. 4.2). Выше по течению в неё неконтролируемо разгружаются воды техногенной системы КОФ, организованы сброс со станции очистки рудничных вод рудника Второй Советский и коммунальных предприятий, наблюдается поверхностный сток и неорганизованные сбросы сточных вод. В результате данных процессов в рассматриваемой точке были установлены превышения ПДК_{рыб.хоз} по Cu – от 1,3 до 4,1 раза, а также Zn – до 14,9 раза, при этом максимальные значения по меди отмечались в 2018 г. (0,004 мг/л), а по цинку – в 2023 г. (0,149 мг/л). Воды характеризуются как близнеитральные-слабощелочные (рН от 7,3 до 8,2).

Вторая и третья точки пробоотбора (техногенные) – шламовые воды каскада нового и старого хвостохранилищ. В обоих случаях водородный показатель проб характеризуется как близнеитральный и слабощелочной, при этом рН вод старого хвостохранилища ниже (от 7,3 до 7,7), чем нового (8,0–8,3). Здесь наблюдаются максимальные содержания, мг/л: в новом ХВ – В (до 53,629), Ni (0,065), As (0,056) и Cu (0,003), а в старом ХВ – Zn (0,101), Mn (0,922) и Ca (347,5), что приводит к превышению ПДК_{рыб.хоз} по В до 20,1, Ni – 6,5, As – 1,1, Cu – 2,8, Zn – 10,1, Mn – 92,2, Ca – 1,9 раза.

Шламовые воды хвостохранилищ посредством сифонов и обводных каналов проходят сквозь тело объекта, где также взаимодействуют с горнорудными отходами, и направляются в дренажный выпуск (точка 4).

Четвертая точка пробоотбора – дренажные воды комплекса хвостохранилищ. Дренажный сток здесь оформлен в виде ручья, в котором собираются тех-

ногенные сбросы как каскада нового, так и старого хвостохранилищ. В рассматриваемый период pH принимал значение от близнеитрального (7,28) до слабощелочного (8,06) значений. Здесь наблюдаются наиболее высокие концентрации, мг/л: в 2019 г. Cu – до 0,003 (в 3,4 раза превышает ПДК_{рыб.хоз.}), As – 0,044 (0,9 ПДК_{рыб.хоз.}), Mn – 0,575 (57,5 ПДК_{рыб.хоз.}), Ca – 401,4 (2,2 ПДК_{рыб.хоз.}); в 2021 г. В – до 72,557 (27,2 ПДК_{рыб.хоз.}), Al – 0,318 (8,0 ПДК_{рыб.хоз.}).

Пятая точка мониторинга – р. Рудная ниже комплекса хвостохранилищ. Водородный показатель проб близнеитральный-слабощелочной: от 7,36 до 8,62. Кроме превышения предельно допустимых концентраций для ранее отмечавшихся элементов в аналогичные периоды (по В – до 4,4, Cu – 14,5, Zn – 6,7 Al – 17,8 и Mn – 2,1 ПДК_{рыб.хоз.}), можно оценить, во сколько раз изменяется содержание всех рассмотренных элементов относительно первой точки пробоотбора, которая расположена от пятой точки на расстоянии около 1,0 километра (см. точка 1, рис. 4.2). Из результатов видно, что максимальное содержание В здесь повышается до 23,7 раза, Fe – 3,0, Ni – 3,3, Cu – 3,5, As – 1,4, Al – 138,1, Mn – 2,7, Ca – 2,9, Na – 2,2 и Si – 1,3. При этом концентрации Fe, Cu и Al здесь многократно выше, чем в шламовых и дренажных водах объектов (до 0,033; 0,014 и 0,712 соответственно), что, вероятно, связано с дополнительным внесением данных элементов из неустановленных точек сброса, а содержание Li, Zn и Mg здесь, наоборот, снижается.

Заключение

Расчет класса опасности хвостов обогащения Дальнегорского боросиликатного месторождения, проведенный согласно нормативно-правовым актам РФ, показал, что данные горнорудные отходы относятся к IV классу, характеризуются как малоопасные и имеют низкую степень негативного воздействия на окружающую среду. Тем не менее в результате их взаимодействия с атмосферным воздухом, осадками, градиентом положительных и отрицательных температур формируются высококонцентрированные техногенные воды. В период с 2018 по 2023 г. в шламовых и дренажных водах комплекса хвостохранилищ Дальнегорского ГОК установлены многократные превышения ПДК_{рыб.хоз.} В, Ni, Cu, Zn, As, Al, Mn и Ca. В точке после сброса техногенных дренажных вод в р. Рудную содержание В в ней возрастает до 23,7 раза, Fe – 3,0, Ni – 3,3, Cu – 3,5, As – 1,4, Al – 138,1, Mn – 2,7, Ca – 2,9, Na – 2,2, а Si – 1,3, а превышение ПДК_{рыб.хоз.} достигает по В – до 4,4, Cu – 14,5, Zn – 6,7 Al – 17,8 и Mn – 2,1 раза. Водородный показатель техногенных и природных поверхностных вод характеризуется как близнеитральный-слабощелочной (от 7,07 до 8,62).

Отдельно необходимо отметить, что приведенные в работе результаты характеризуют штатное функционирование комплекса хвостохранилищ и не охватывают характеристики природных и техногенных вод в периоды аварийных сбросов. Так, в июне 2021 г. прошедшие дожди повысили уровень воды в водохранилище и увеличили давление, в результате чего в дамбе хвостохранилища образовалась воронка, что привело к попаданию хвостов обогащения и техногенных вод в р. Рудную [13].

Список использованных источников

1. Sidorenko, A.V. Some problems of the geochemistry of the supergene zone / A.V. Sidorenko, K.I. Lukashev // *International Geology Review*. – 1971. – Vol. 13, № 12. – P. 1820–1828. – DOI: 10.1080/00206817109475647
2. Зверева, В.П. Техногенные воды Комсомольского, Кавалеровского и Дальнегорского горнорудных районов Дальнего Востока и их воздействие на гидросферу / В.П. Зверева, Л.Т. Крупская // *Экологическая химия*. – 2012. – Т. 21, № 3. – С. 144–153.
3. Zvereva, V.P. Estimation of Effect of Technogenic Discharges on Hydrosphere in Dalnegorsk District of the Far East / V.P. Zvereva, L.T. Krupskaya, E.N. Salyukova // *Applied Mechanics and Materials*. – 2013. – Vol. 260, 261. – P. 825–832.
4. Влияние горнорудной деятельности на изменение химического состава компонентов водных экосистем / В.М. Шулькин, Е.Н. Чернова, Н.К. Христофорова, С.И. Коженкова // *Геоэкология. Инженерная геология, гидрогеология, геокриология*. – 2014. – Т. 6. – С. 483–494.
5. Зверева, В.П. Оценка воздействия техногенных вод Кавалеровского и Дальнегорского горнорудных районов на гидросферу Приморского края / В.П. Зверева // *Экологическая химия*. – 2019. – Т. 28, № 4. – С. 199–210.
6. Frolov, K.R. A Study of the qualitative chemical composition of technogenic waters in the tailing dumps of the Russian Southern Far East in a wide temperature range using the physicochemical modeling method / K.R. Frolov, A.I. Lysenko, A.D. Pyatakov // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. – 2019. – Vol. 272, № 2. – P. 022124. – DOI: 0.1088/1755-1315/272/2/022124
7. Качество поверхностных вод Российской Федерации. Ежегодник-2022 // Ежегодник. Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды. – URL: <https://gidrohim.com/node/2803>
8. Министерство сельского хозяйства Российской Федерации. Приказ от 13 декабря 2016 г. № 552 «Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения». – Москва: Минсельхоз России, 2016. – 78 с.
9. Экологический мониторинг состояния природных вод в зоне влияния горнопромышленных техногенных систем Приморского края // В кн.: «Экологические исследования на Дальнем Востоке России: история и современность» / К.Р. Фролов, М.И. Артемова, А.Е. Чешкин, П.М. Артемов. – Владивосток: ВГУЭС, 2023. – С. 191–201.
10. Ярусова, С.Б. Синтез силикатов кальция в многокомпонентных системах и их физико-химические свойства: дис. ... канд. хим. наук / Ярусова Софья Борисовна. – Владивосток, 2010. – 128 с.
11. Получение силикатов кальция из отходов переработки борсодержащего минерального сырья / П.С. Гордиенко, С.Б. Ярусова, В.А. Колзунов [и др.] // *Химическая технология*. – 2011. – № 3, т. 12. – С. 142–147.

12. Министерство природных ресурсов и экологии Российской Федерации. Приказ от 04 декабря 2014 г. № 536 «Об утверждении Критериев отнесения отходов к I–V классам опасности по степени негативного воздействия на окружающую среду». – Москва: МПР РФ, 2014. – 17 с.

13. Министерство природных ресурсов и экологии Российской Федерации. Федеральная служба по надзору в сфере природопользования. Приказ от 22 мая 2017 г. № 242 «Об утверждении Федерального классификационного каталога отходов». – Москва: МПР РФ. – 1028 с.

14. Нужно разбираться: огромный провал в хвостохранилище в Дальнегорске в ближайшее время затампонят (Загл. с экрана) // Новости Дальнего Востока: главные новости на сегодня. – URL: <https://www.dv.kp.ru/daily/28295/4433399/>

Глава 5. ПОЛУЧЕНИЕ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА «БЕЛОЙ САЖИ» ИЗ ОТХОДОВ БОРНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Г.Ф. Крысенко¹, П.С. Гордиенко¹, С.Б. Ярусова¹, А.Е. Панасенко¹,
И.Ю. Буравлев², А.А. Буравлева²

¹Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия

²Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия

Аннотация. Изучена возможность получения «белой сажи» при обработке отходов производства борной кислоты (борогипса) гидрофторидом аммония NH_4HF_2 . Для поиска возможных областей применения кремнезема, полученного из борогипса, авторами проведены исследования, касающиеся возможности его использования в качестве адсорбента катионного органического красителя – метиленового синего (МС).

Ключевые слова: борогипс, диоксид кремния, «белая сажа», гидрофторид аммония, метиленовый синий, сорбция.

«Белая сажа» представляет собой гидратированный кремнезем ($\text{mSiO}_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$), широко применяющийся в качестве адсорбента, как активный минеральный наполнитель в лакокрасочных композициях, резинотехнической, полимерной, строительной и других отраслях промышленности. Источником получения «белой сажи» являются различные виды минерального сырья и отходы его переработки [1–4].

Примером таких отходов может служить борсодержащее сырье и отходы его переработки в виде борогипса. В ряде работ предлагаются различные технологические схемы переработки борогипса, в том числе с получением «белой сажи», в которых используются флотационные реагенты, а также неорганические кислоты [5–11].

Различными авторами предлагались способы получения диоксида кремния из боросиликатного сырья (датолит и др.), отходов борного производства. В работе [5] кремнеземсодержащее сырье обрабатывают серной кислотой с концентрацией 5–19 масс. % до образования пульпы. Полученную пульпу разделяют на осадок и раствор любым традиционным способом, а затем из раствора проводят осаждение кремнезема, например введением серной кислоты до концентрации 23–65 масс. % или нагреванием раствора до температуры 40–95 °С без изменения концентрации серной кислоты, а также при совместном воздействии серной кислоты и нагревания системы до температуры 40–95 °С или охлаждения ее до минус 3 – минус 20 °С. Далее образовавшийся кремнезем промывают и сушат традиционными методами. Данный способ направлен на получение неорганических веществ, в частности кремнезема (с содержанием основного продукта до 96 масс. %), а также производных амфотерных оксидов элементов (бора и др.), используемых в промышленности и сельском хозяйстве.

Известен способ переработки борогипса [6], включающий его репульпацию, извлечение дигидрата сульфата кальция в пенный продукт флотацией с применением флотационных реагентов, обезвоживание гипса до полугидрата сульфата кальция, его сушку и измельчение. Кроме сульфата кальция в данной работе в результате флотационного разделения шлама получили камерный продукт с содержанием диоксида кремния $\text{SiO}_2 > 75\%$, который было предложено выщелачивать растворами азотной кислоты для получения диоксида кремния высокой чистоты [7].

Авторами [8, 9] предложена технологическая схема переработки борогипса, включающая одну операцию обратной флотации с использованием для данного типа сырья реагента-собиателя – олеилсаркозината натрия (торговое название – перластан ON-60, химический состав – $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{CON}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COONa}$). Установлены рациональные режимные параметры обогащения, позволяющие исключить образование техногенных отходов и получить два готовых продукта (гипсовый и кремниевый). Показатель извлечения кремния увеличен на 30,46%, содержание диоксида кремния достаточно для дальнейшего передела продукта в «белую сажу».

Авторами [10] предложен способ переработки боросиликатных концентратов с получением борной кислоты, борогидрида кальция, высокодисперсного аморфного диоксида кремния и фторида кальция. Способ включает вскрытие концентратов; осуществляют фторированием путем твердофазного взаимодействия концентратов с фторирующим агентом, в качестве которого используют гидродифторид аммония NH_4HF_2 , при массовом отношении концентрата к фторирующему агенту, равном 1:(2,0–2,4), а селективное извлечение профторированных продуктов вскрытия производят в интервале температур 250–410°C, нагревая профторированные концентраты, содержащие гексафторосиликат аммония и тетрафтороборат аммония, до температуры их сублимации с последующей переработкой собранных возгонов до получения борной кислоты, других соединений бора, аморфного диоксида кремния и фторида кальция (флюорита) известными методами. Вскрытие концентратов осуществляют при температуре около 180°C в течение 1–2 ч. Гексафторосиликат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ из профторированной массы отгоняют в интервале температур 250–290°C; тетрафтороборат аммония NH_4BF_4 из профторированной массы – в интервале температур 390–410°C. После возгона указанных продуктов в сублиматоре остается твердый остаток, представляющий собой фторид кальция. Для получения высокодисперсного аморфного диоксида кремния из возгона гексафторосиликата аммония его подвергают взаимодействию с раствором аммиака. Для получения борной кислоты и фторида кальция из возгона тетрафторобората аммония его обрабатывают известковым молоком.

Авторами изучена возможность получения «белой сажи» при обработке отходов производства борной кислоты (борогипса) гидродифторидом аммония NH_4HF_2 [12].

Для проведения исследования борогипс (с содержанием основных компонентов, масс. %: SiO_2 – 26–28; CaO – 26–28; SO_4^{2-} – 38–40; Fe_2O_3 – 1,8–2; Al_2O_3 – 0,6–0,8; B_2O_3 – 0,7–1,2; MnO – 0,2; MgO – 0,1–0,2) смешивали с гидродифторидом аммония марки «х.ч.». Полученную смесь нагревали в муфельной печи до температуры 180°C и выдерживали при этой температуре в течение 3 ч. Затем проводили водное выщелачивание полученного профторированного продукта при Т:Ж = 1:5 с последующим отделением нерастворимого осадка от раствора фильтрованием через фильтр «синяя лента».

Профторированный гидродифторидом аммония борогипс, по данным рентгенофазового анализа, является смесью комплексной фтораммониевой соли кремния $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и флюорита CaF_2 . Таким образом, нерастворимый продукт выщелачивания, представляющий собой CaF_2 , может быть использован как высококачественный плавишкошпатовый концентрат для сварочных материалов.

К фильтрату, полученному при выщелачивании профторированного продукта, медленно, по каплям, при постоянном перемешивании приливали раствор аммиака. Раствор мутнеет и постепенно образуется гель (далее – SiO_2 (раствор)), который при стоянии уплотняется. Взаимодействие может быть описано следующим уравнением:



Полученный осадок представляет собой прозрачную гелеобразную массу, которую отделяют от раствора фильтрованием через бумажный фильтр «синяя лента», промывают дистиллированной водой и сушат при температуре 70°C .

Для очистки полученных образцов аморфного диоксида кремния от примеси железа использовали метод возгонки $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ (температура возгонки $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ равна 319°C [13]). Для этого после окончания процесса фторирования борогипса гидродифторидом аммония при температуре 180°C температуру электропечи поднимали до 350°C и выдерживали при этой температуре в течение 2 ч. В этих условиях при проведении процесса фторирования в помещенной в электропечь никелевой трубке, один конец которой с образцом нагревали, а другой использовали в качестве конденсатора летучих продуктов, в конденсаторе сублимируется порошок белого цвета, который, согласно данным рентгенофазового анализа, представляет собой $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. Затем собранный возгон растворяли в дистиллированной воде и раствором аммиака осаждали аморфный диоксид кремния (далее – SiO_2 (возгон)).

Согласно данным рентгенофазового анализа, полученные из борогипса осадки являются рентгеноаморфными (рис. 5.1).

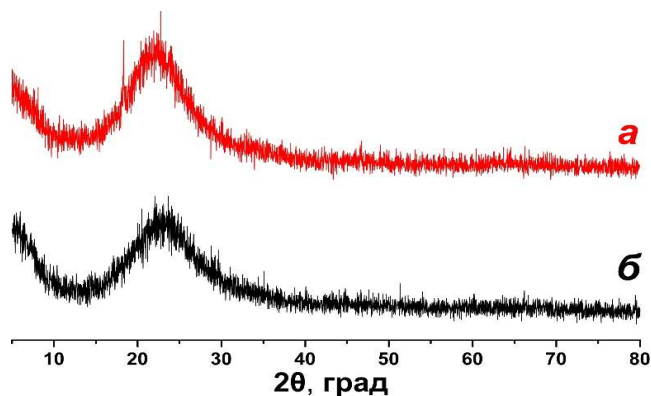


Рис. 5.1. Дифрактограммы образцов, полученных из борогипса: а – SiO_2 (раствор); б – SiO_2 (возгон)

Элементный состав образцов представлен в табл. 5.1 (примеси с содержанием менее 0,5 масс. % не учитывали).

Таблица 5.1

Содержание основных элементов, масс. %, в исследуемых образцах

Образец	Si	Fe	Содержание основного компонента (в пересчете на SiO_2), масс. %	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$
SiO_2 (раствор)	92,1	2,2	97,6	199,0
SiO_2 (возгон)	97,9	1,3	99,4	98,6
Диоксид кремния $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ГОСТ 4214–78	99,93	–	99,98	–

Морфология полученного образца характеризуется наличием агломератов наночастиц размером от 50 нм различной формы, преимущественно шаровидной, с развитой пористой поверхностью. Размер агломератов в основном от 5 до 100 мкм (рис. 5.2, 5.3).

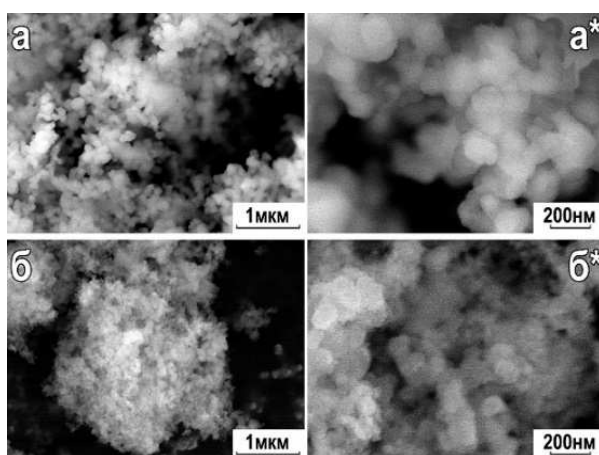


Рис. 5.2. СЭМ-изображения образцов, полученных из борогипса: а, а* – SiO_2 (раствор); б, б* – SiO_2 (возгон)

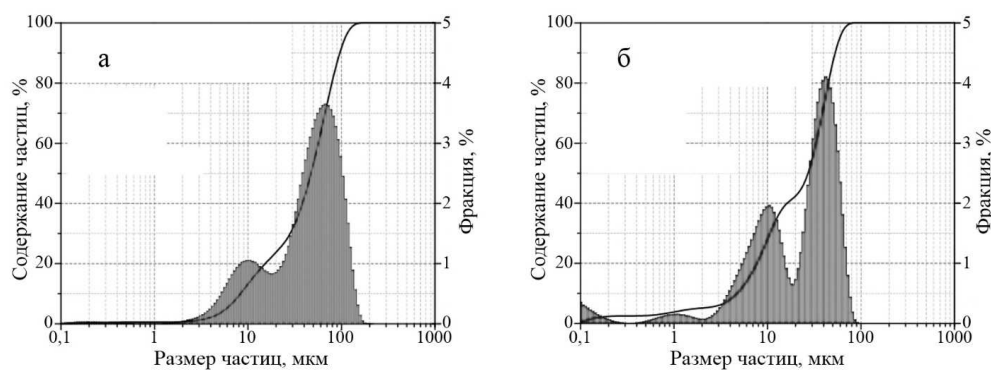


Рис. 5.3. Гранулометрический состав порошковой фракции диоксида кремния, полученного из отходов борного производства

Для поиска возможных областей применения кремнезема, полученного из борогипса, авторами проведены исследования, касающиеся возможности его использования в качестве адсорбента катионного органического красителя – метиленового синего (МС) [14].

С одной стороны, вышеуказанный краситель классифицируется как загрязнитель воды, оказывающий умеренное воздействие на здоровье человека. Поэтому очистка сточных вод и промышленных стоков, загрязненных этим поллютантом, необходима для снижения его концентрации в окружающей среде [15, 16].

С другой стороны, известно большое число работ, касающихся использования кремнезема различного происхождения в качестве адсорбента метиленового синего. В зависимости от исходного сырья, состава, структуры, способов получения и модификации SiO_2 и композиционных материалов на его основе величина сорбционной емкости по метиленовому синему варьирует в широких пределах – от десятых единиц мг/г до 600–700 мг/г [17–21].

Для изучения адсорбционных свойств аморфного диоксида кремния (SiO_2 (возгон)) были использованы реактивы – метиленовый голубой $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$ («ч.д.а.»). Исследование сорбции метиленового синего из водных растворов проводили в статических условиях при температуре 25°C . К навескам образца прибавляли раствор красителя (соотношение сорбент: раствор – 1:1000) концентрации 50–500 мг/л и перемешивали в течение 40 мин. После перемешивания суспензию центрифугировали, оптическую плотность раствора измеряли на спектрофотометре ЗОМЗ КФК-3-01 (Россия) при длине волны 657 нм.

Изотерма сорбции МС приведена на рис. 5.4.

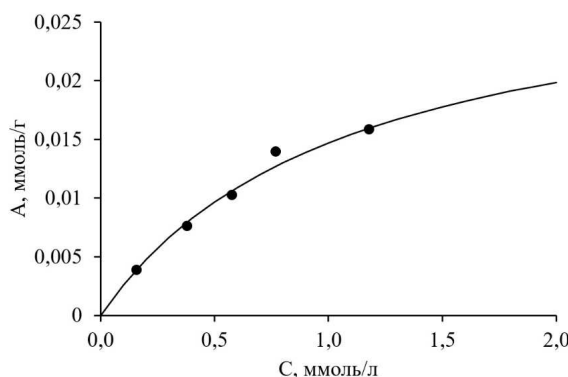


Рис. 5.4. Изотерма сорбции МС аморфным диоксидом кремния из борогипса

Для оценки сорбционных свойств полученную изотерму анализировали в координатах уравнения Ленгмюра и эмпирического уравнения Фрейндлиха.

Уравнение Ленгмюра:

$$\frac{C_p}{A_c} = \frac{1}{A_c \cdot k} + \frac{C_p}{A_m}, \quad (5.2)$$

где C_p – равновесная концентрация МС в растворе; A_m – максимальная сорбционная емкость; k – константа Ленгмюра.

Константы уравнения были рассчитаны из наклона и пересечения прямых на графике в соответствующих координатах линейного уравнения C_p/A_c от C_p .

Логарифмическую форму уравнения Фрейндлиха применяли для построения линейной зависимости и $\ln A_c - \ln C_p$ и графического определения параметров K_F и n :

$$\ln a = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e, \quad (5.3)$$

где K_F – константа равновесия уравнения Фрейндлиха, относящаяся к сорбционной емкости; $1/n$ – параметр, указывающий на интенсивность взаимодействия сорбент – сорбат.

Найденные графическим способом параметры уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха представлены в табл. 5.2.

Таблица 5.2

Параметры уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха при сорбции диоксидом кремния из борогипса

Параметры уравнения Ленгмюра			Параметры уравнения Фрейндлиха		
A_m , ммоль·г ⁻¹	k , л·ммоль ⁻¹	R^2	K_F , ммоль/г· (л/ммоль) ^{1/n}	$1/n$	R^2
0,031	0,916	0,9964	65,4	0,7274	0,9886

Из представленной таблицы видно, что процесс сорбции МС наилучшим образом описывается уравнением Ленгмюра, о чем свидетельствуют соответствующие коэффициенты корреляции.

На рисунке 5.5 приведена кинетическая кривая сорбции МС образцом «белой сажи» при температуре 20 °С.

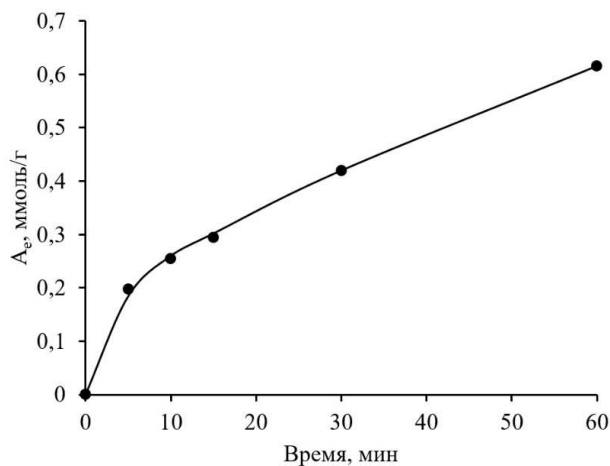


Рис. 5.5. Кинетическая кривая сорбции МС диоксидом кремния из борогипса

Полученные данные по величине сорбционной емкости от времени сорбции обработаны также в соответствии с моделями псевдопервого и псевдовторого порядка:

$$\log(A_e - A_t) = \log A_e - \frac{k_1}{2.303} t, \quad (5.4)$$

$$\frac{t}{A_t} = \frac{1}{k_2 A_e^2} + \frac{1}{A_e} t, \quad (5.5)$$

где k_1 – константа скорости сорбции модели псевдопервого порядка; k_2 – константа скорости сорбции модели псевдовторого порядка; A_e , A_t – сорбционная емкость в состоянии равновесия и в момент времени t соответственно.

Кажущиеся псевдоскоростные константы, k_1 и k_2 , соответствующие квадраты коэффициентов корреляции R^2 , показывающие правильность соотношения с кинетическими моделями псевдопервого и псевдовторого порядков, приведены в табл. 5.3.

Таблица 5.3

**Результаты обработки кинетической кривой адсорбции МС «белой сажой»
моделями химической кинетики**

Кинетическая модель			
Псевдопервого порядка		Псевдовторого порядка	
$k_1 \cdot 10^{-2}, \text{ мин}^{-1}$	R^2	$k_2 \cdot 10^{-2}, \text{ г} \cdot \text{ммоль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	R^2
2,97	0,9962	5,8	0,9501

Из данных, представленных в табл. 5.3, следует, что процесс сорбции в анализируемом временном интервале наилучшим образом описывается моделью псевдопервого порядка, о чем свидетельствуют соответствующие коэффициенты корреляции.

Таким образом, проведенное исследование позволяет сделать вывод о том, что одним из направлений утилизации отходов борного производства может быть гидродифторидная обработка последних с получением аморфного нанодисперсного диоксида кремния, широко применяемого в различных отраслях промышленности.

Исследование выполнено в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН (FWFN(0205)-2022-0002, тема 2, разделы 3, 5).

Список использованных источников

1. Нажарова, Л.Н. Получение микрочастиц «белой сажи» из кислых золей / Л.Н. Нажарова, Д.И. Галимбекова // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – С. 284–287.

2. Кутищева, Е.С. Способы получения высокодисперсного диоксида кремния / Е.С. Кутищева, И.О. Усольцева, Ю.В. Передерин // Ползуновский вестник. – 2021. – № 2. – С. 188–193. – DOI: 10.25712/ASTU.2072-8921.2021.02.026
3. Conditions of nitric acid treatment of phosphorus slag for rems recovery and production of precipitated silicon dioxide / A. Akcil, Z.B. Karshigina, Ye.G. Bochevskaya, Z.S. Abisheva // Complex Use of Mineral Resources. – 2018. – № 2. – P. 28–38. – DOI: 10.31643/2018/6445.4
4. Переработка флюоритсодержащего минерального сырья и отходов Ярославского горно-обогатительного комбината: монография / П.С. Гордиенко, С.Б. Ярусова, Г.Ф. Крысенко [и др.]. – Москва: РИОР: ИНФРА-М, 2018. – 115 с. – DOI: <https://doi.org/10.12737/1734-0>
5. Патент 2170211 Российская Федерация, МПК C01B33/142, C01F7/26. Способ переработки кремнеземсодержащего сырья: № 2000118091/12: заявл. 11.07.2000: опубл. 10.07.01 / Душанин Б.М., Воробьева М.Г., Ким В., Лисюк Б.С., Синегрибова О.А., Рябцев А.Е.
6. Патент 2324654 Российская Федерация, МПК C01F11/46, B03D1/02. Способ переработки гипсосодержащего сырья: № 2006127319/15: заявл. 27.07.2006: опубл. 20.05.2008, Бюл. № 14 / Семлев В.С., Реутов В.А., Кондриков Н.Б.
7. Выщелачивание шламов борогипса / Е.Г. Киндалюк, В.С. Семлёв, Н.Б. Кондриков, В.А. Реутов // Химия и химическое образование: сб. науч. тр. 4-го Междунар. симпозиума (Владивосток, 16–19 мая 2007 г.). – Владивосток: Изд-во Дальневосточного университета, 2007. – С. 182.
8. Патеюк, С.А. Научное обоснование и разработка технологии переработки отходов производства борной кислоты и комплексности использования минерального сырья: монография / С.А. Патеюк, А.Н. Хатькова, Л.В. Шумилова; Забайкальский государственный университет. – Чита: ЗабГУ, 2022. – 194 с. – ISBN 978-5-9293-3108-4
9. Хатькова, А.Н. Разработка безотходной технологии переработки минерального сырья, расширяющая функциональные возможности горно-экологической концепции / А.Н. Хатькова, Л.В. Шумилова, С.А. Патеюк // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2022. – № 10. – С. 51–61. – DOI: 10.25018/0236_1493_2022_10_0_51
10. Патент 2375305 Российская Федерация, МПК C01B 35/00, C01B 33/12, C01F 11/22. Способ переработки боросиликатных концентратов: № 2008119381/15: заявл. 16.05.2008: опубл. 10.12.2009, Бюл. № 34 / Эпов Д.Г., Крысенко Г.Ф., Медков М.А., Вовна А.И.
11. Способ получения белой сажи из отходов борного производства / П.С. Гордиенко, Е.В. Пашнина, С.Б. Ярусова С.Б. [и др.] // Социально-экономическое развитие моногородов: традиции и инновации: матер. науч.-практ. конф. с междунар. участием (Дальнегорск, 26–27 мая 2016 г.). – Владивосток: ДВФУ, 2016. – С. 43–48.
12. Получение «белой сажи» из отходов борного производства / П.С. Гордиенко, Г.Ф. Крысенко, С.Б. Ярусова [и др.] // Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований: тр. V Конгресса с междунар. участием и конф. молодых ученых

«ТЕХНОГЕН-2021». – Екатеринбург: УрО РАН, 2021. – С. 183–186. – DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.20.31.001

13. Раков, Э.Г. Фториды аммония / Э.Г. Раков // Неорганическая химия. Серия: Итоги науки и техники. – Москва: ВИНТИ, 1988. – Т. 15. – 154 с.

14. Аморфный диоксид кремния из техногенных отходов и его сорбционные свойства / Г.Ф. Крысенко, С.Б. Ярусова, А.Е. Панасенко, П.С. Гордиенко // Технологии переработки отходов с получением новой продукции: матер. V Всерос. науч.-практ. конф. (Киров, 14–15 ноября 2023 г.). – Киров: Вятский гос. ун-т, 2023. – С. 63–66.

15. Adsorption of methylene blue on silica nanoparticles: Modelling analysis of the adsorption mechanism via a double layer model / Z. Li, L. Sellaoui, S. Gueddida [et al.] // Journal of Molecular Liquids. – 2020. – Vol. 319. – P. 114348. – DOI: 10.1016/j.molliq.2020.114348

16. Microwave synthesis of silica nanoparticles and its application for methylene blue adsorption / E.C. Peresa, J.C. Slaviero, A.M. Cunha [et al.] // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2018. – Vol. 6. – P. 649–659. – DOI: 10.1016/j.jece.2017.12.062

17. Adsorption of methylene blue by acid and heat treated diatomaceous silica / Z. Al-Qodah, W.K. Lafi, Z. Al-Anber [et al.] // Desalination. – 2007. – Vol. 217. – P. 212–224. – DOI: 10.1016/j.desal.2007.03.003

18. Zhao, M. Removal of methylene blue from aqueous solution with silica nanosheets derived from vermiculite / M. Zhao, Z. Tang, P. Liu // Journal of Hazardous Materials. – 2008. – Vol. 158. – P. 43–51. – DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.01.031

19. Magnetised nanocomposite mesoporous silica and its application for effective removal of methylene blue from aqueous solution / S. Kittappa, S. Pichiah, J.R. Kim [et al.] // Separation and Purification Technology. – 2015. – Vol. 153. – P. 67–75. – DOI: 10.1016/j.seppur.2015.08.019

20. Mesoporous/microporous silica materials: Preparation from natural sands and highly efficient fixed-bed adsorption of methylene blue in wastewater / L. Sheng, Y. Zhang, F. Tang, S. Liu // Microporous and Mesoporous Materials. – 2018. – Vol. 257. – P. 9–18. – DOI: 10.1016/j.micromeso.2017.08.023

21. Synthesis of mesoporous silica nanoparticles derived from rice husk and surface-controlled amine functionalization for efficient adsorption of methylene blue from aqueous solution / L. Usgodaarachchi, C. Thambiliyagodage, R. Wijesekera, M.G. Bakker // Current Research in Green and Sustainable Chemistry. – 2021. – Vol. 4. – P. 100116. – DOI: 10.1016/j.crgsc.2021.100116

Глава 6. ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОСИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ И ВОЛЛАСТОНИТА ИЗ БОРОГИПСА

С.Б. Ярусова¹, П.С. Гордиенко¹, Ю.Н. Кульчин², И.Ю. Буравлев³,
Д.В. Достовалов¹, И.Г. Жевтун¹, В.А. Степанова¹, С.Б. Буланова¹,
В.Г. Курявый¹, Е.В. Пашнина¹

¹Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия

²Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН, г. Владивосток,
Россия

³Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия

Аннотация. Рассмотрены предлагаемые в научной литературе способы переработки гипсового техногенного сырья с получением силикатов кальция. Проведены исследования зависимости кинетики формирования, фазового состава и морфологии силикатов кальция от условий щелочной обработки борогипса (ультразвуковая, микроволновая, автоклавная, безавтоклавная при комнатной температуре; термохимический синтез). Проведенные исследования показали возможность переработки многотоннажных отходов борного производства с получением гидросиликатов кальция и волластонита. В зависимости от режима обработки борогипса изменяется фазовый состав и морфология продуктов синтеза. Формирование волластонита с игольчатой формой кристаллов происходит при гидротермальной автоклавной обработке борогипса щелочью при температурах до 200–220 °С.

Ключевые слова: гипсовое техногенное сырьё, борогипс, силикаты кальция, щелочная обработка, условия синтеза, кинетика формирования, гидросиликаты кальция, волластонит.

Силикаты $n\text{CaO} \cdot m\text{SiO}_2$ и гидросиликаты $n\text{CaO} \cdot m\text{SiO}_2 \cdot p\text{H}_2\text{O}$ кальция различного состава и структуры нашли широкое применение при производстве строительных материалов, бумаги, красок, пластмасс, композиционных полимерных и металлокерамических материалов, сорбентов для очистки вод. В ряде случаев они являются высококачественными заменителями талька, каолина, мела, диоксида титана [1–13].

Широкий спектр применения гидросиликатов кальция и волластонита $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{18}$ в различных отраслях промышленности обусловлен их ценными физико-химическими и технологическими свойствами. При этом наблюдается устойчивый рост потребностей в синтетических силикатах кальция, что связано со значительным расширением областей их применения, а также с неравномерностью распределения месторождений природных минералов.

В настоящее время существует большое количество способов получения силикатов кальция из различных кальций- и кремнийсодержащих соединений:

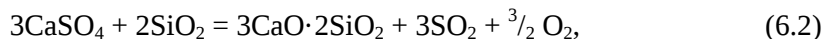
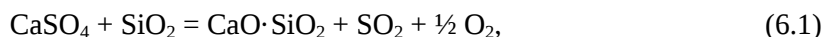
расплавные методы получения волластонита, гидротермальный (автоклавный) синтез гидросиликатов кальция, синтез путём прямых твердофазных реакций при повышенных температурах и др. Предпочтение отдается низкотемпературным способам с энергетической и экономической точки зрения.

Кроме природных месторождений, а также природных компонентов для синтеза данных соединений, существует большое количество техногенных отходов, являющихся перспективным сырьевым источником. При этом во многих случаях промышленные отходы представляют собой ценное сырье, сопоставимое по концентрации содержащихся в них полезных компонентов с первичным сырьем и материалами, а в ряде случаев и превосходящее их. Процессы синтеза силикатов кальция из вторичного сырья в виде отходов химических производств остаются малоизученными. Сведения о проведенных научных исследованиях в данной области не обобщены и не систематизированы. Примером обзорных исследований в этой области является глава монографии [14], где рассмотрены аспекты получения синтетического волластонита CaSiO_3 из техногенных отходов различного состава, в том числе из гипсового техногенного сырья, за период с 70-х гг. XX в. по настоящее время.

Техногенные отходы на основе гипса (фосфогипс, борогипс) широко используются в процессах синтеза силикатов кальция [15].

В работе [16] проведен термодинамический анализ твердофазного взаимодействия сульфата кальция с диоксидом кремния.

В системе $\text{CaSO}_4 - \text{SiO}_2$ анализировались следующие основные реакции силикатообразования [16]:



Анализ полученных результатов показал, что начало взаимодействия CaSO_4 и SiO_2 оказывается возможным, начиная с температуры 1272°C , когда термодинамически вероятно образование CaSiO_3 . Реакция образования $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ термодинамически возможна с температуры 1342°C , $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ – с 1372°C , а $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ – только с 1467°C .

Для оценки возможной последовательности протекания реакций анализировали значения ΔG^0 при соотношении исходных смесей CaSO_4 и SiO_2 , равных 1:1; 3:2; 2:1 и 3:1. При $\text{CaSO}_4 : \text{SiO}_2 = 1:1$ во всем интервале температур наиболее вероятным будет формирование $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. При $\text{CaSO}_4 : \text{SiO}_2 = 3:2$ до температуры 1452°C наиболее предпочтительно образование $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, а выше этой температуры – $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. При $\text{CaSO}_4 : \text{SiO}_2 = 2:1$ до температуры 1407°C наиболее вероятен синтез $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, а выше этой температуры – $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Аналогичная картина наблюдается и при $\text{CaSO}_4 : \text{SiO}_2 = 3:1$. Таким образом, для составов, богатых SiO_2 , характерна тенденция к образованию $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ при более низкой температуре начала реакций. Для составов с большим содержанием CaSO_4 возможно получение $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ при более высоких температурах начала реакций.

В работе [17] предложен способ получения волластонита из фосфогипса, диоксида кремния и кокса путем восстановительного обжига фосфогипсовой шихты при температуре 1200 °С. Метод позволяет интенсифицировать и упростить процесс получения волластонита. Кроме того, использование фосфогипса дает возможность получить сернистый газ для производства серной кислоты.

В работе [18] предложен способ получения волластонита путем плавления двух типов отходов – фосфогипса и кремнегеля (отход производства фтористого алюминия) или кварцевого песка в присутствии серы, углерода, сульфата цинка и фосфата кальция при температуре 1250–1300 °С; а также путем резкого охлаждения расплава в воде и последующей обработки гранул в окислительной среде при температуре 830–920 °С. Предлагаемый способ позволяет получить игольчатый волластонит с соотношением $l/d > 30$ и выходом 96–97 %.

Ленинградским технологическим институтом им. Ленсовета в 80-х гг. была предложена технология переработки борогипса с получением волластонита и диоксида серы [19]. Предлагаемый способ включает термообработку борогипса путем прямого электронагрева при температуре 1250–1300 °С в течение 25–30 мин, охлаждение полученного расплава со скоростью 3–5 град/мин и улавливание диоксида серы.

Учеными из Туниса [20] предложен низкотемпературный способ получения силиката кальция и сульфата натрия из фосфогипса. Установлено, что оптимальная степень прохождения реакции (98 %) достигается при добавлении предварительного приготовленного раствора силиката натрия (соотношение $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 1$) к водной суспензии фосфогипса (оптимальное соотношение Т:Ж = 1:12) с последующим перемешиванием в течение 60 мин. Показано, что в результате обжига осадка при 900 °С, полученного в результате реакции, происходит формирование волластонита.

Подобный способ ранее был предложен румынскими учеными [21]. Ксонотлит, $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$, образующийся как промежуточный продукт при взаимодействии метасиликата натрия с фосфогипсом (или природным гипсом), после сушки подвергают обжигу в течение 15 мин при температуре 800 °С и получают β-волластонит. Из фильтрата выкристаллизовывают сульфат натрия $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

В Егорьевском технологическом институте им. Н.М. Бардыгина МГТУ «Станкин» разработана технология низкотемпературного гидрохимического синтеза гидросиликатов кальция и тонкодисперсного волластонита из техногенных отходов – фосфогипса и кремнегеля – в присутствии гидроксидов металлов I и II групп, аммония или их смесей и хлорида натрия [22–24]. Способ позволяет производить волластонит высокой степени чистоты, белизны и однородности по размерам частиц (порошки на 75–85 % состоят из частиц размером 3–12 мкм), утилизировать отходы производства фосфорных удобрений и фтористого алюминия, упростить и удешевить процесс [22].

С 2007 г. Институтом химии Дальневосточного отделения Российской академии наук при тесном сотрудничестве с университетами Дальневосточного региона РФ (ВВГУ, СВФУ, ДВФУ) активно проводятся работы, связанные с разработкой физико-химических основ комплексной переработки борогипса с получением гидросиликатов кальция, волластонита и калийных удобрений [25–29]. Борогипс – перспективный для получения силикатов кальция вид гипсового

техногенного сырья, одновременно содержащего кальций и кремний в соответствующих молярных соотношениях, что обусловлено применяемой технологией переработки исходной датолитовой руды.

На основании результатов исследований предложена принципиальная технологическая схема получения гидросиликатов кальция, волластонита и калийных удобрений из борогипса (рис. 6.1) [29]. Получен патент на изобретение [30].

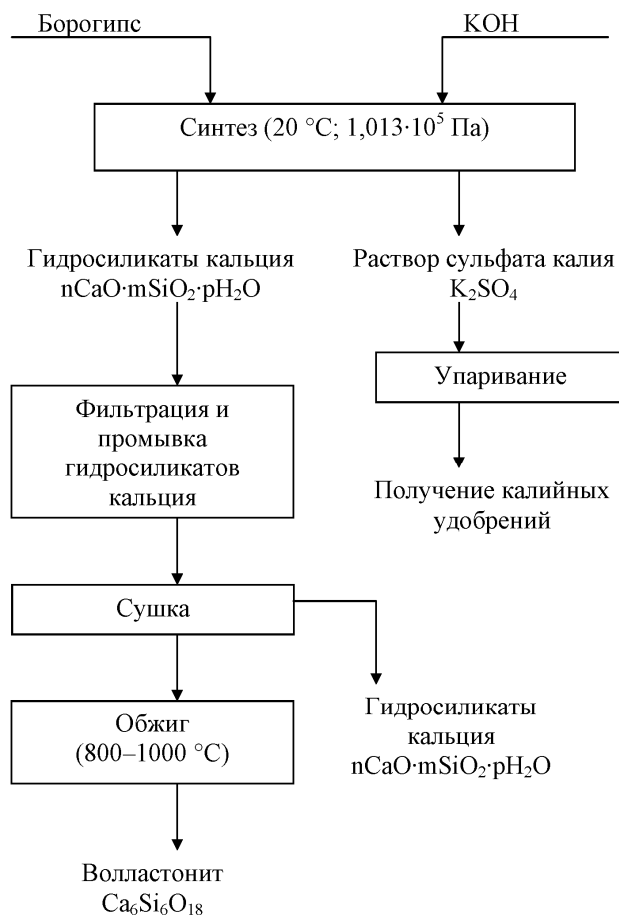
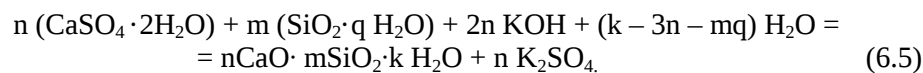


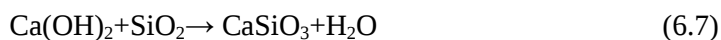
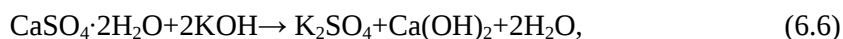
Рис. 6.1. Принципиальная технологическая схема получения гидросиликатов кальция, волластонита и калийных удобрений из борогипса

Процесс получения гидросиликатов кальция и волластонита из отходов производства борной кислоты (борогипса) в присутствии щелочного агента (гидроксида калия) при $\text{pH} = 13$ аналогичен рассмотренному в работе [31]; описывается суммарным уравнением:

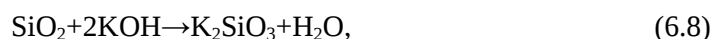


Побочная реакция диоксида углерода, растворенного в воде, с продуктом синтеза приводит к частичному образованию карбоната кальция [29, 32]. Из приведенной на рис. 6.1 схемы видно, что в результате реакции борогипса с гидроксидом калия образуется сульфат калия, который является ценным калийным удобрением под культуры, чувствительные к хлору. Таким образом, предложенная схема комплексной переработки является безотходной и позволяет получать гидросиликаты кальция, волластонит и калийное удобрение при сравнительно низких энергозатратах.

С точки зрения термодинамической оценки последовательности протекания реакций в многокомпонентной системе «борогипс – щелочь – вода» ($\text{CaSO}_4\text{-SiO}_2\text{-KOH-H}_2\text{O}$) необходимо учитывать возможность следующих реакций [33]:



или



Согласно расчетам значения свободной энергии Гиббса $\Delta G_{\text{х.р}}^\circ$ равны –118; –35,4; –123; –38,4 кДж соответственно для реакций (6.6) – (6.9). Суммарное значение свободной энергии (по абсолютной величине) для реакций (6.6) и (6.7) выше, чем для реакций (6.8) и (6.9), т.е. более термодинамически вероятными реакциями являются реакции (6.8) и (6.9).

В работах [29, 32, 33] было установлено, что в условиях обычного перемешивания или ультразвуковой обработки реагирующей смеси в присутствии гидроксида калия в воздушной атмосфере при комнатной температуре (20–25 °С) степень прохождения реакции не превышает 60–80 % в зависимости от соотношения твердой и жидкой фаз, концентрации щелочи и времени выдержки.

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии полученные в условиях обычного перемешивания или ультразвуковой обработки силикаты кальция представляют собой тонкодисперсный порошок, состоящий из конгломератов частиц, размер зёрен в которых колеблется от 2 до 20 мкм. Размер конгломератов варьирует от 10 до 180 мкм. Частицы, составляющие зерна конгломератов, имеют различную форму, но в основном можно выделить 2 типа частиц: игольчатые частицы длиной от 2 до 5 мкм (диаметр «иголок» – около 0,5 мкм) и «губчатые частицы» с развитой микропористой поверхностью размером от 5 до 10 мкм. Игольчатые частицы образуют сростки лучистой формы; размер сростка достигает 5 мкм. Согласно данным элементного микроанализа сростки игольчатых частиц представляют собой карбонат кальция CaCO_3 . Помимо игольчатых частиц встречаются зерна, образованные более мелкими игольчатыми частицами толщиной до 0,2 мкм и длиной до 1 мкм (рис. 6.2а, б). После обжига частицы силиката кальция начинают уплотняться, появляются массивные частицы сложной формы с развитыми гранями и частицы со сглаженной неровной поверхностью (рис. 6.2в, г). Размер частиц варьирует от 2 до 15 мкм.

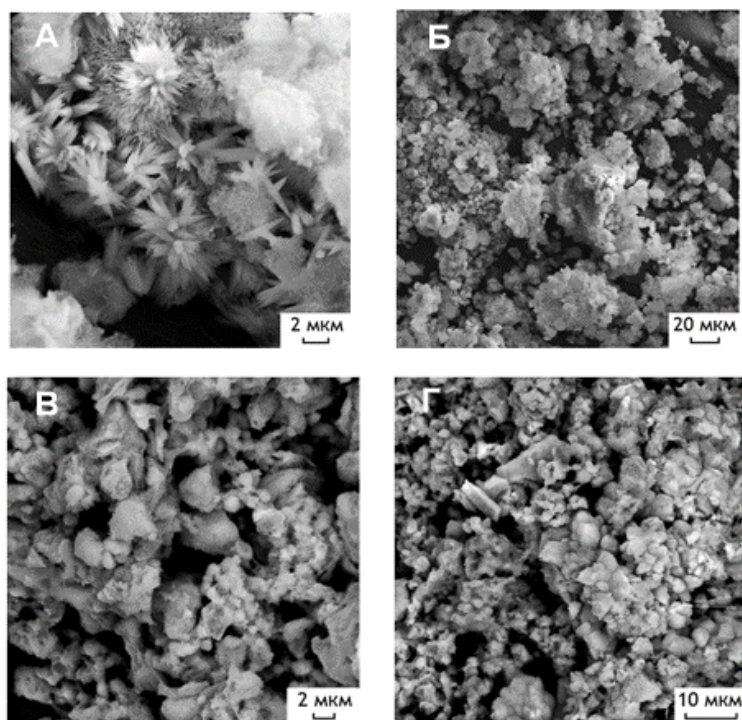


Рис. 6.2. СЭМ-изображения микрочастиц образца силиката кальция, полученного из борогипса (соотношение твердой и жидкой фаз – 1:4, температура – 20 °С, время синтеза – 6 ч): а, б – после сушки при 85 °С; в, г – после обжига при 900 °С

В работе [34] было исследовано влияние температуры (от 20 до 70 °С) на кинетику выхода целевого продукта при щелочной обработке борогипса в условиях обычного перемешивания реакционной смеси.

Зависимости выхода целевого продукта при различных температурах от времени при получении гидросиликата кальция из борогипса представлены на рис. 6.3 [34]. Как видно из рисунка, повышение температуры реакционной смеси позволяет увеличить выход гидросиликата кальция. Так, через 5 ч при температуре 20 °С выход продукта составляет 65,5%, а при температуре 70 °С – 85,4%. На основании полученных экспериментальных данных по выходу гидросиликатов кальция были вычислены константы, характеризующие скорость реакций, протекающих при различных температурах.

Для расчета использовали обобщенное топохимическое уравнение Колмогорова – Ерофеева [35]:

$$\alpha = 1 - e^{-kt^n}, \quad (I)$$

где α – доля прореагировавшего вещества к моменту времени t ; n и k – постоянные, определяемые графически и характеризующие порядок реакции и константу скорости реакции.

Следует отметить, что формально константа скорости реакции взаимодействия борогипса с гидроксидом калия определяется из зависимости:

$$k = \frac{1}{K^n}, \quad (\text{II})$$

где K – константа скорости реакции, имеющая, исходя из уравнения (I), размерность ч; n – порядок реакции; k – постоянная, определяемая графически из логарифмической зависимости.

Обработанные по обобщенному топохимическому уравнению кинетические данные приведены в табл. 6.1.

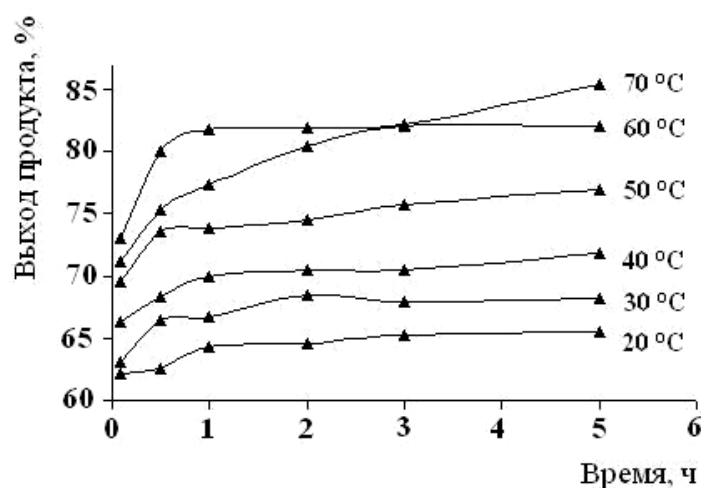


Рис. 6.3. Зависимости выхода целевого продукта при различных температурах от времени при получении гидросиликата кальция из борогипса

Таблица 6.1

Порядок реакции (n) и константа скорости синтеза гидросиликатов кальция из борогипса

Температура, °C	n	$\ln K$	K , ч	$\ln k$
20	0,0241	–0,921	0,398	0,0222
30	0,0336	–2,744	0,0643	0,0922
40	0,0371	–4,706	0,00904	0,1746
50	0,0471	–6,32	0,0018	0,2981
60	0,085	–4,896	0,00748	0,4162
70	0,0832	–6,01	0,00245	0,5002

Из данных, представленных в таблице, видно, что порядок реакции во всех случаях меньше 1, что указывает на протекание процесса синтеза гидросиликата

кальция из борогипса в диффузионной области. Однако степень прохождения реакции составляет порядка 85%.

Позднее с целью оптимизации процесса комплексной переработки борогипса были проведены сравнительные исследования по влиянию различных режимов синтеза на кинетику формирования, состав и морфологию силикатов кальция (обычные условия, ультразвуковая, микроволновая и автоклавная обработка реакционной смеси) [36–45] (табл. 6.2).

Таблица 6.2

Режимы синтеза силикатов кальция из борогипса

Условия синтеза	Температура, °C	Время, ч
Обычные условия	20	1–96
Ультразвуковое воздействие	20	1–96
Микроволновое воздействие	95	1–3
Механическое перемешивание	95	1–3
Автоклавная обработка	118–220	1–12

С использованием предложенного и обоснованного в работе [46] уравнения изучена кинетика топохимических реакций формирования гидросиликата кальция из борогипса при режимах синтеза согласно табл. 6.1:

$$\alpha_t = \alpha_m \cdot K \cdot t \cdot \left[\frac{1}{(1 + K \cdot t)} \right], \quad (\text{III})$$

где K – константа (время⁻¹); α_t – степень прохождения реакции в момент времени t ; α_m – максимальная величина степени прохождения реакции; t – время реакции.

Из уравнения (III) следует, что константа K может быть определена как из экспериментальных зависимостей значений α_t от t расчетным путем согласно уравнению

$$K = \sum \frac{\frac{\alpha_t}{t} \cdot \left(\frac{1}{\alpha_m - \alpha_t} \right)}{N}, \quad (\text{IV})$$

где N – число значений α_t при соответствующих временах реакции, так и графически при представлении экспериментальных данных по кинетике в виде линейной зависимости $\frac{1}{\alpha_t}$ от $\frac{1}{t}$:

$$\frac{1}{\alpha_t} = \frac{1}{\alpha_m} + \frac{1}{K \cdot t \cdot \alpha_m}, \quad (\text{V})$$

где $\frac{1}{\alpha_m}$ – значение ординаты при $t \rightarrow \infty$; K определяется из угла наклона прямой или из уравнения, получаемого при обработке экспериментальных результатов по методу наименьших квадратов:

$$y = a + bx, \quad (\text{VI})$$

где $a = \frac{1}{\alpha_m}$, $b = \frac{1}{\alpha_m} \cdot \frac{1}{K}$ и $K = \frac{a}{b}$.

По полученным значениям α_m и константе k строили теоретические, или расчетные, кривые временных зависимостей исследуемого топохимического процесса, рассчитывали разницу Δ , %, между расчетными значениями α_t и экспериментально полученными при заданном времени.

На рисунках 6.4–6.6 приведены рассчитанные по предложенному уравнению кинетики (III) и экспериментально полученные зависимости степени прохождения реакции формирования гидросиликатов кальция из борогипса в щелочной среде (гидроксид калия) от времени.

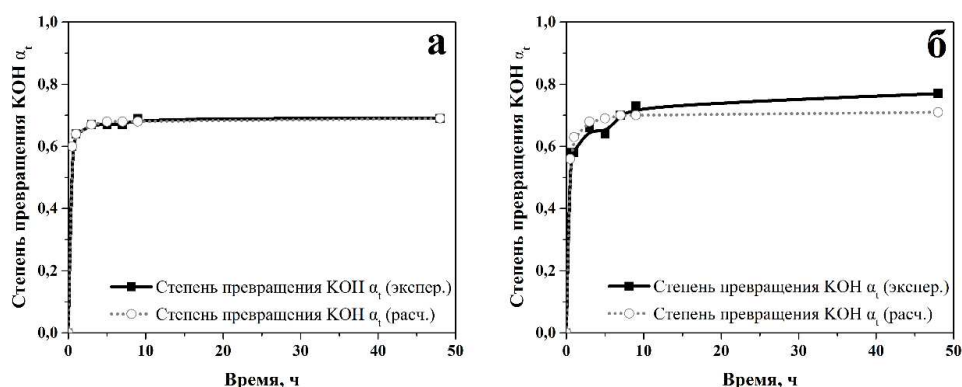


Рис. 6.4. Зависимости степени прохождения реакции от времени при 20 °С:
а – нормальные условия; б – ультразвуковая обработка реагирующей смеси

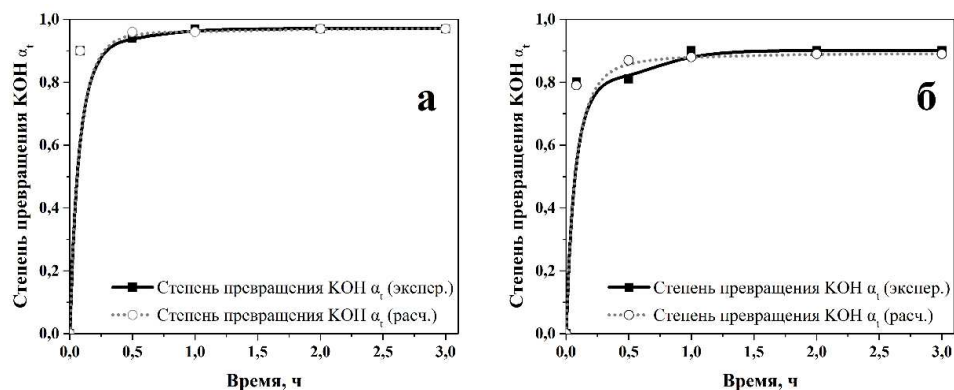


Рис. 6.5. Зависимости степени прохождения реакции от времени при 95 °С:
а – микроволновая обработка; б – обычное перемешивание реагирующей смеси

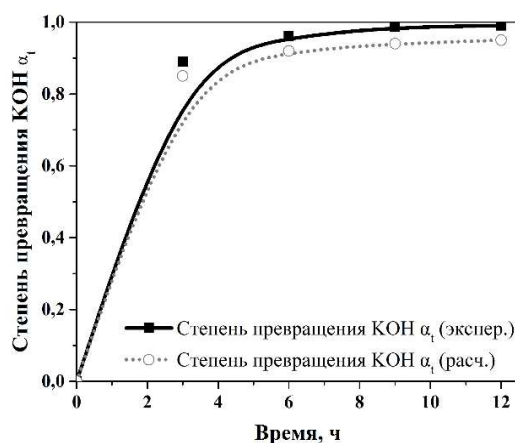


Рис. 6.6. Зависимость степени прохождения реакции от времени при автоклавной обработке (температура – 220 °С)

Как видно из представленных расчетных и экспериментальных зависимостей, максимальная разница в величинах степени прохождения реакции составляет не более нескольких процентов (табл. 6.3), причем это относится только к некоторым точкам, что следует отнести к некорректному измерению при проведении эксперимента. Большинство сравниваемых величин отличаются на десятые доли процента, что является подтверждением пригодности уравнения (III) для описания кинетики подобных процессов.

Таблица 6.3

Расчетные и экспериментальные значения степени прохождения реакции α_1 формирования гидросиликатов кальция из борогипса в щелочной среде (гидроксид калия) при обычных условиях (20 °С), разница Δ , %, экспериментальных и расчетных значений α_1

Время t , ч	α_1 , exper.	α_1 , расч.	Δ , %
0,5	0,6	0,60	0,0
1	0,64	0,64	0,0
3	0,67	0,67	0,0
5	0,67	0,68	1,5
7	0,67	0,68	1,5
9	0,69	0,68	1,5
48	0,69	0,69	0,0

В таблице 6.4 приведены параметры, полученные графически при представлении экспериментальных данных по кинетике в виде зависимости обратной величины степени прохождения реакции образования гидросиликата кальция от обратной величины времени процесса (см. уравнение (III), рис. 6.7).

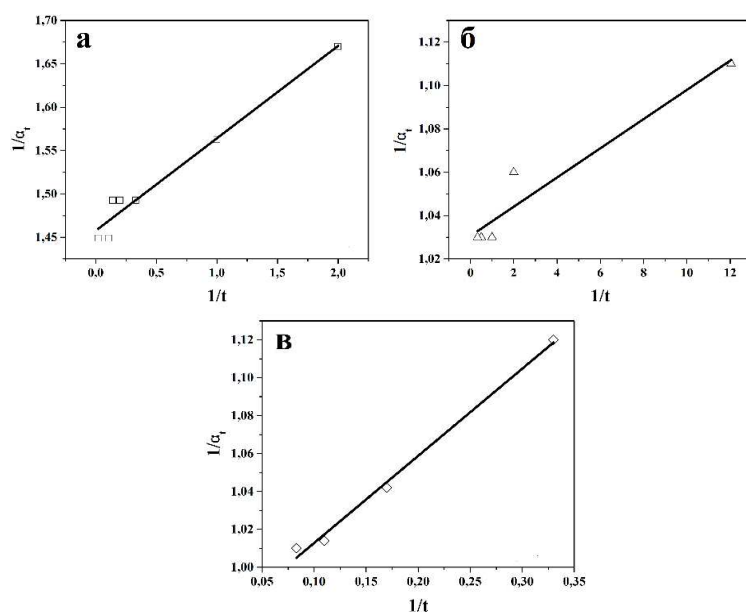


Рис. 6.7. Зависимости обратной величины степени прохождения реакции α_t от $\frac{1}{t}$:
а – перемешивание при нормальных условиях ($t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (KOH)); б – микроволновая обработка ($t = 95\text{ }^{\circ}\text{C}$); в – автоклавная обработка ($t = 220\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Таблица 6.4

Параметры уравнения кинетики реакции образования гидросиликата кальция из отходов борного производства при различных режимах синтеза

Режим обработки, температура	Параметры уравнения		
	$\alpha_{\max}$	$K, \text{ч}^{-1}$	R^2
Перемешивание при нормальных условиях, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, КОН (NaOH)	0,69 (0,64)	13,7 (62,0)	0,9695 (0,8356)
Ультразвуковая обработка, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, КОН (NaOH)	0,71 (0,69)	7,4 (19,4)	0,6911 (0,6441)
Микроволновая обработка, 95°C	0,97	153,8	0,9315
Перемешивание при нормальных условиях, 95°C	0,89	98,2	0,7535
Автоклавная обработка, 220°C	0,99	2,1	0,9939

Как видно из представленных в табл. 6.4 данных, предложенное уравнение подходит для описания кинетики исследуемых процессов, о чем свидетельствуют соответствующие коэффициенты корреляции. Наибольшая скорость формирования гидросиликата кальция характерна для микроволнового режима обра-

ботки, а наиболее полный процесс формирования с использованием 99% гидроксида калия характерен для автоклавной обработки [33].

Установлено, что в зависимости от режима обработки борогипса, происходит формирование соединений, различных по фазовому составу и морфологии (табл. 6.5) [29, 36, 40, 42, 44].

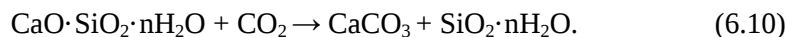
Таблица 6.5

Особенности фазового состава продуктов щелочной обработки борогипса в различных режимах

Условия синтеза, температура	Фазовый состав продукта до обжига	Фазовый состав продукта после обжига при определенной температуре	Источник
Обычные условия, 20 °С	Аморфная фаза, примеси CaCO_3 и SiO_2 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	CaSiO_3 триклинной модификации (1000 °С)	[9–11]
Ультразвуковое воздействие, 20 °С	Аморфная фаза, примеси CaCO_3 и SiO_2 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (только до 12 ч синтеза)	CaSiO_3 триклинной модификации (1000 °С)	[9–11]
Микроволновое воздействие, 95 °С	Аморфная фаза, CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	CaSiO_3 триклинной модификации, SiO_2 (кварц и кристобалит), CaSO_4 (900 °С)	[12, 13]
Механическое перемешивание, 95 °С	Аморфная фаза, CaCO_3 , CaSiO_3	CaSiO_3 триклинной модификации, SiO_2 (кварц и кристобалит) (900 °С)	[12, 13]
Автоклавная обработка, 118 °С	Аморфная фаза, SiO_2 , CaCO_3	CaSiO_3 триклинной модификации, SiO_2 (кварц) (850–900 °С)	[14]
Автоклавная обработка, 160–220 °С	Аморфная фаза, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CaSO_4 , CaCO_3 , кристаллические гидросиликаты кальция (в зависимости от температуры – клиноберморит $\text{Ca}_5(\text{Si}_6\text{O}_{16})(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, тоберморит 9 Å $\text{Ca}_5(\text{Si}_6\text{O}_{16})(\text{OH})_2$, ксонотлит $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$)	CaSiO_3 триклинной модификации, CaSO_4 (900 °С). Волластонит триклинной модификации (1000 °С)	[15]

Как видно из табл. 6.5, по данным рентгенофазового анализа в составе всех образцов, полученных в результате синтеза при различных режимах щелочной обработки борогипса, помимо аморфной фазы, присутствуют фазы карбоната кальция CaCO_3 и диоксида кремния SiO_2 . Наличие карбоната кальция связано с тем, что при синтезе происходит взаимодействие сульфата кальция, являющегося компонентом борогипса, с гидроксидом калия с образованием гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$, которая, в свою очередь, интенсивно взаимодействует с CO_2 воздуха с образованием CaCO_3 . Кроме того, в результате взаимодействия

с парами воды и поглощения CO_2 из воздуха образовавшийся гидросиликат кальция частично разлагается с образованием CaCO_3 и аморфного кремнезема в соответствии с уравнением



Это подтверждено ранее проведенными исследованиями и соответствующими расчетами [47–49].

В продуктах синтеза в ряде случаев присутствуют фазы сульфатов кальция ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), что требует дополнительной оптимизации режимов синтеза. Так, использование ультразвуковой обработки приводит к тому, что фаза $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ присутствует только в образцах, синтезируемых во временных интервалах от 10 мин до 12 ч. На дифрактограммах образцов, полученных во временных интервалах от 24 до 96 ч, фаза сульфата кальция отсутствует. Кроме того, применение ультразвуковой обработки позволяет увеличить выход целевого продукта до 89% [36–38].

При гидротермальной обработке реакционной смеси при температуре 160–220°C происходит формирование кристаллических гидросиликатов кальция (ксонотлита, тоберморита). После обжига в интервале температур 850–900°C фазовый состав всех продуктов характеризуется наличием волластонита CaSiO_3 и в ряде случаев примесей диоксида кремния (кварца и кристобалита) и сульфата CaSO_4 .

В морфологии частиц продуктов синтеза наблюдаются определенные различия. Продукты синтеза при обычных условиях состоят из бесформенных агломератов частиц от единиц до 180 мкм, включающих игольчатые частицы, частицы с развитой микропористой поверхностью размером от 2 до 20 мкм (рис. 6.8а).

При микроволновой обработке (рис. 6.8б), агломераты частиц приобретают ламеллярное строение, т.е. образец составлен из ламелей; ламели прерываются системой пор размерами от 10 нм до 2 мкм. Поры располагаются таким образом, что образец приобретает блочно-ламеллярное строение с размерами блоков 1–5 мкм. Ребра ламелей выходят на внешнюю поверхность блоков и составляют поверхность пор [39].

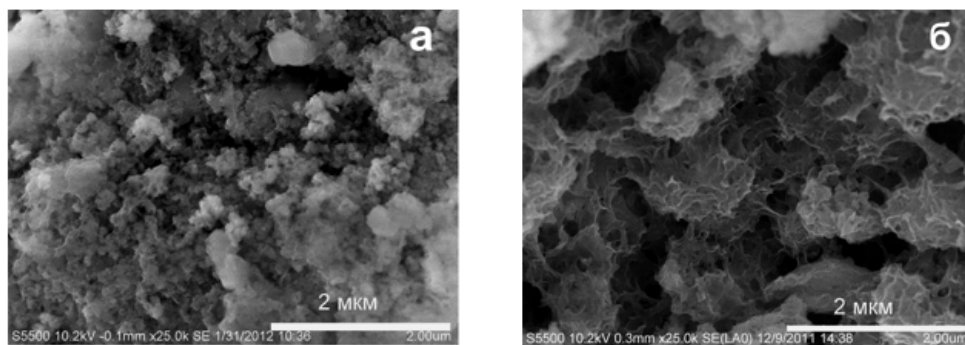


Рис. 6.8. СЭМ-изображения микрочастиц образца: а – без микроволнового воздействия; б – в условиях микроволновой обработки

На рисунке 6.9 приведены изображения микрочастиц продуктов автоклавной обработки борогипса в интервале температур 160–220 °С. Начало образования частиц игольчатой формы зафиксировано при температуре 180 °С. При температурах 200 и 220 °С образцы состоят из частиц преимущественно игольчатой формы.

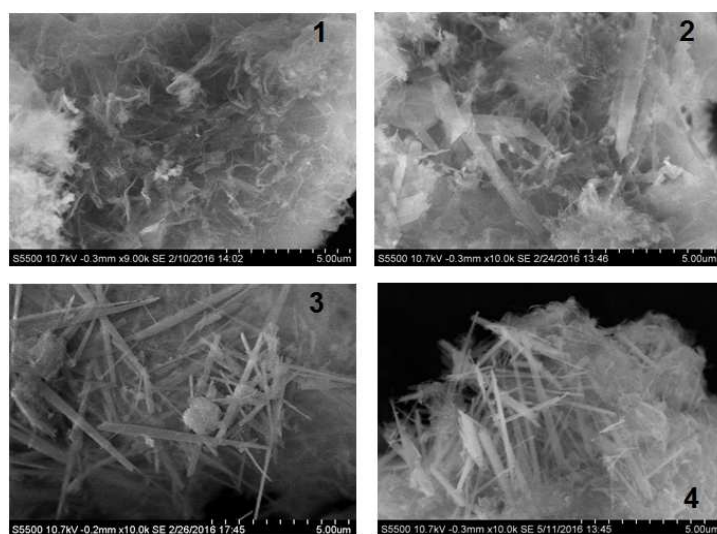


Рис. 6.9. СЭМ-изображения микрочастиц образцов, полученных в результате автоклавного синтеза при различных температурах: 1 – 160; 2 – 180; 3 – 200; 4 – 220 °С

На рисунке 6.10 приведены дифрактограммы вышеуказанных образцов после обжига при 900 °С.

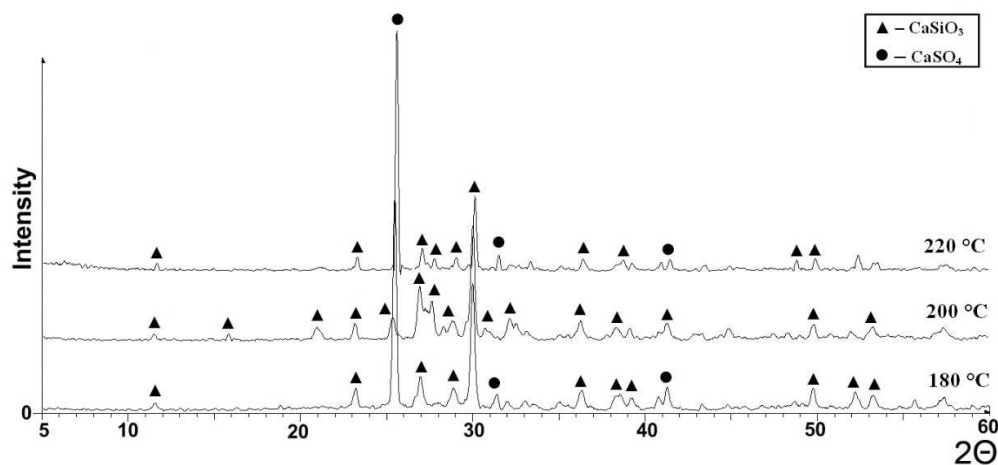


Рис. 6.10. Дифрактограммы образцов, полученных при автоклавной обработке борогипса при различных температурах

Как видно из рис. 6.10, после обжига образцов происходит переход гидросиликатов кальция в кристаллическую фазу волластонита триклинной модификации. Кроме того, в составе образцов, полученных при автоклавной обработке при температурах 180 и 220 °С, после обжига присутствует фаза безводного сульфата кальция [42].

Следует отметить, что волластонит с игольчатой формой частиц является ценным армирующим наполнителем композиционных материалов на основе различных матриц, обеспечивающим изделиям термическую устойчивость, коррозионную стойкость и сопротивление к истиранию. Мировой рынок волластонита представлен игольчатым волластонитом с высоким соотношением длины зерен (L) к диаметру (D) – от 15:1 до 20:1 (high-aspect-ratio – HAR) и порошковым волластонитом с L/D – от 3:1 до 5:1 (low-aspect-ratio – LAR). Измельченный и порошкообразный волластонит производится и потребляется на мировом рынке в большем объеме и по более низким ценам, чем волластонит с высоким соотношением L/D . Волластонит сорта LAR широко применяется в тех отраслях, где химический состав имеет более важное значение, чем физические (в частности, армирующие) свойства. Этот сорт используется в производстве стекла и керамики, а также как низкотемпературный флюс в металлургии [50–53].

На рисунке 6.11 приведены изображения микрочастиц осадка, полученного в результате автоклавной обработки борогипса при температуре 220 °С, после обжига при температуре 1000 °С в течение 1 ч. Из рисунка 6.11 видно, что после обжига осадка при температуре 1000 °С морфология частиц существенно не изменяется, фазовый состав представлен волластонитом триклинной модификации (с параметрами кристаллической ячейки: a – 7,92580; b – 7,32020; c – 7,06530; α = 90,055; β = 95,217; γ = 103,426). Наблюдается уплотнение сростков игольчатых частиц.

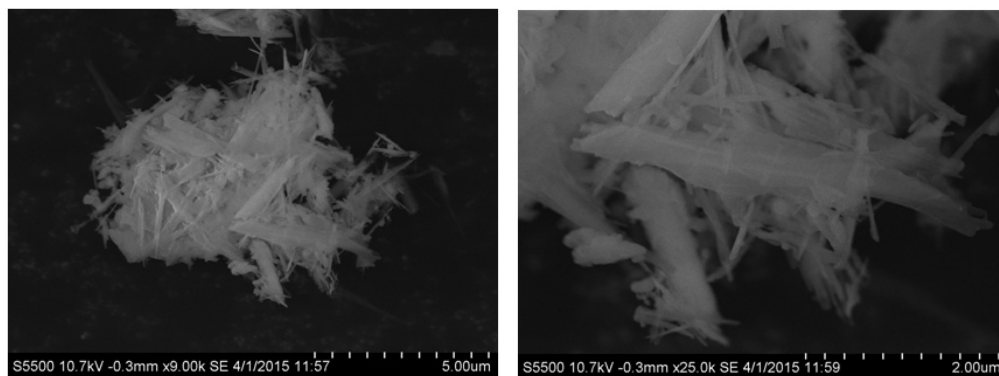


Рис. 6.11. СЭМ-изображения микрочастиц образца, полученного в результате автоклавного синтеза при 220 °С

В таблице 6.6 приведены данные по влиянию режимов обжига на фазовый состав продуктов обжига гидросиликатов кальция в зависимости от температуры.

Таблица 6.6

**Фазовый состав образцов в зависимости от температуры обжига продукта
при гидротермальной обработке борогипса при температуре 220 °С**

Температура обжига, °С	Фазовый состав
1000	Волластонит (CaSiO_3) PDF-2, 01-084-0654: $a - 7,92580$; $b - 7,32020$; $c - 7,06530$; $\alpha = 90,055$; $\beta = 95,217$; $\gamma = 103,426$
1100	Волластонит (CaSiO_3) PDF-2, 00-010-0487: $a - 7,88000$; $b - 7,27000$; $c - 7,03000$; $\alpha = 90,000$; $\beta = 95,217$; $\gamma = 103,200$
1200	Псевдоволластонит $\text{Ca}(\text{SiO}_3)$ PDF-2, 01-089-6463: $a - 11,83220$; $b - 6,86240$; $c - 10,52970$; $\alpha = 90,000$; $\beta = 111,245$; $\gamma = 90,000$

Как видно из представленной таблицы, в результате обжига полученных образцов при температурах 1000 и 1100 °С фазовый состав характеризуется наличием волластонита триклинной модификации, но с различными параметрами кристаллической ячейки, а после обжига при температуре 1200 °С наблюдается образование высокотемпературной полиморфной модификации волластонита – псевдоволластонита $\alpha\text{-CaSiO}_3$.

Как отмечено ранее, в результате обжига при температуре 1000 °С образуется волластонит, состоящий преимущественно из агломератов наноразмерных частиц, имеющих игольчатую форму (рис. 6.11).

На рисунке 6.12 приведены изображения микрочастиц образца после обжига при температурах 1100 (а, б) и 1200 °С (в, г).

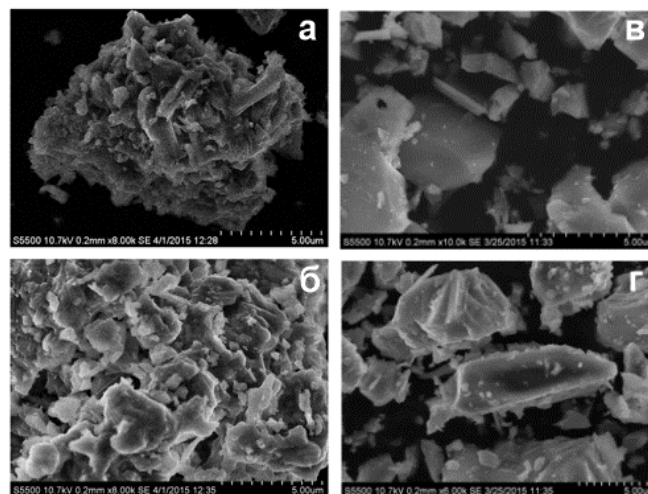


Рис. 6.12. СЭМ-изображения микрочастиц волластонита, полученного в результате автоклавного синтеза, после обжига при температуре: а, б – 1100; в, г – 1200 °С

Как видно из рисунка, при повышении температуры обжига до температуры 1100 °С наблюдается изменение в морфологии частиц. Образуются плотные сростки частиц разнообразной формы, игольчатые частицы исчезают.

В результате обжига образца при температуре 1200 °С наблюдается образование преимущественно плоских частиц с ярко выраженными гранями. Размеры частиц также увеличиваются, а игольчатые частицы отсутствуют.

Из этого следует вывод о том, что при увеличении температуры обжига до температуры 1200 °С наряду с изменением фазового состава происходит и изменение морфологии частиц. Главной особенностью этих изменений является исчезновение частиц игольчатой формы, появление плотных сростков частиц разнообразной формы и укрупнение частиц. Таким образом, при переработке борогипса с целью получения игольчатого волластонита рекомендуемая температура обжига не должна превышать 1000 °С [54, 55].

Отдельно проведен блок работ по термохимическому синтезу волластонита [56], включающему:

- приготовление шихты из исходных компонентов (борогипса и гидроксида калия (или гидроксида натрия)) путем смешивания в стехиометрическом соотношении и добавления дистиллированной воды в соотношении твердой и жидкой фаз, равном 1:2;

- нагрев реакционной смеси с периодическим перемешиванием при температуре 200–300 °С в течение 1–2 ч; промывка полученного осадка дистиллированной водой от щелочи и растворимых солей с последующей сушкой при температуре 80–95 °С;

- обжиг осадка при температуре 900–1000 °С в течение 1–1,5 ч.

Согласно данным рентгенофазового анализа щелочная обработка борогипса гидроксидом калия или гидроксидом натрия в условиях нагрева при температуре 200–300 °С с последующим обжигом в интервале температур 900–1000 °С приводит к формированию волластонита триклинной модификации с параметрами кристаллической ячейки, приведенными в табл. 6.7.

Таблица 6.7

Кристаллические фазы волластонита в продуктах щелочной обработки борогипса

Щелочь	Температура и время обжига осадка на второй стадии термической обработки	Кристаллическая модификация волластонита, параметры кристаллической ячейки волластонита
NaOH	900 °С, 1 ч	Триклинная, $a = 10,10400$; $b = 11,05400$; $c = 7,30500$; $\alpha = 99,530$; $\beta = 100,560$; $\gamma = 83,440$
	950 °С, 1 ч	Триклинная, $a = 10,10400$; $b = 11,05400$; $c = 7,30500$; $\alpha = 99,530$; $\beta = 100,560$; $\gamma = 83,440$
	950 °С, 1,5 ч	Триклинная, $a = 7,92580$; $b = 7,32020$; $c = 7,06530$; $\alpha = 90,055$; $\beta = 95,217$; $\gamma = 103,426$

Щелочь	Температура и время обжига осадка на второй стадии термической обработки	Кристаллическая модификация волластонита, параметры кристаллической ячейки волластонита
КОН	900 °С, 1 ч	Триклинная, $a = 7,89600$; $b = 7,28500$; $c = 7,08400$; $\alpha = 90,000$; $\beta = 95,270$; $\gamma = 103,370$
	950 °С, 1 ч	Триклинная, $a = 7,92580$; $b = 7,32020$; $c = 7,06530$; $\alpha = 90,055$; $\beta = 95,217$; $\gamma = 103,426$
	До 1000 °С	Триклинная, $a = 7,92580$; $b = 7,32020$; $c = 7,06530$; $\alpha = 90,055$; $\beta = 95,217$; $\gamma = 103,426$

Процесс термохимического синтеза требует в дальнейшем более детальных исследований, связанных с изучением кинетики формирования волластонита, исследованием морфологии и термического поведения.

Таким образом, проведенные исследования показали возможность переработки многотоннажных отходов борного производства с получением гидросиликатов кальция и волластонита. Наибольшая скорость формирования гидросиликата кальция характерна для микроволнового режима обработки, а наиболее полный процесс формирования с использованием 99% гидрооксида калия характерен для автоклавной обработки. В зависимости от режима обработки борогипса изменяется фазовый состав и морфология продуктов синтеза. Для получения волластонита с игольчатой формой кристаллов необходима гидротермальная автоклавная обработка данных отходов щелочью при температуре до 200–220 °С. Время обработки составляет несколько часов, и этот параметр может быть оптимизирован, исходя из имеющегося технологического оборудования. В качестве щелочного реагента целесообразно применять гидроксид калия с целью получения калийного удобрения (K_2SO_4). Получение игольчатого волластонита значительно расширяет области применения данного минерала.

Создание производственной линии по комплексной переработке борогипса с получением волластонита и калийных удобрений позволит улучшить экономическую, социальную и экологическую ситуацию в Дальнегорском районе за счет расширения ассортимента продукции, увеличения числа рабочих мест и утилизации многотоннажных техногенных отходов. В целом для России снизится потребность в волластонитовом сырье, что избавит от необходимости импорта данного материала.

Список использованных источников

1. Гладун, В.Д. Синтетические силикаты кальция / В.Д. Гладун, Л.В. Акатьева, А.И. Холькин. – Москва: ИРИСБУК, 2011. – 232 с.
2. Волластонит: уникальное минеральное сырье многоцелевого назначения / В.А. Тюльнин, В.Р. Ткач, В.И. Эйрих, Н.П. Стародубцев. – Москва: Изд. дом «Руда и металлы», 2003. – 144 с.
3. Твердофазный синтез волластонита и исследование эксплуатационных характеристик керамики на его основе / А.Ф. Шиманский, А.М. Погодаев,

А.С. Самойло, В.И. Верещагин // Огнеупоры и техническая керамика. – 2009. – № 3. – С. 40–44.

4. Effect of wollastonite microfibers as cement replacement on the properties of cementitious composites: A review / Z. He, A. Shen, Z. Lyu [et al.] // Construction and Building Materials. – 2020. – Vol. 261. – P. 119920. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.119920

5. Effect of wollastonite extender on the properties of exterior acrylic paints / S.M. Somtürk, I.Y. Emek, S. Senler [et al.] // Progress in Organic Coatings. – 2016. – Vol. 93. – P. 34–40. – DOI: 10.1016/j.porgcoat.2015.12.014

6. Al-Substituted Tobermorites: An Effective Cation Exchanger Synthesized from “End-of-Waste” Materials / D. Malferrari, F. Bernini, D.D. Giuseppe [et al.] // ACS Omega. – 2022. – Vol. 7. – P. 1694–1702. – DOI: 10.1021/acsomega.1c04193

7. Lamidi, Y.D. Removal of heavy metals (Cd and Pb) from aqueous solutions by adsorption using synthetic tobermorite prepared from bio-municipal wastes as adsorbent / Y.D. Lamidi, S.S. Owoeye, S.M. Abegunde // Global Journal of Engineering and Technology Advances. – 2021. – Vol. 06 (01). – P. 076–090. – DOI: 10.30574/gjeta.2021.6.1.0002

8. Effect of annealing conditions on the structure, phase and granulometry composition, and reflectance spectra and their changes on irradiation for calcium silicate powders / P.S. Gordienko, M.M. Mikhailov, S. Banerjee [et al.] // Materials Chemistry and Physics. – 2017. – Vol. 197. – P. 266–271. – DOI: 10.1016/j.matchemphys.2017.04.033

9. UHMWPE/CaSiO₃ Nanocomposite: Mechanical and Tribological Properties / S.N. Danilova, S.B. Yarusova, Yu.N. Kulchin [et al.] // Polymers. – 2021. – № 13. – P. 570. – DOI: 10.3390/polym13040570

10. Synthesis of low crystalline thermally insulating calcium silicate hydrate via a simple template-assisted sol-gel method / P. Wiroonpochit, P. Boonmee, W. Kerdlap [et al.] // Construction and Building Materials. – 2022. – Vol. 353. – P. 129081. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2022.129081

11. Hydrothermal synthesis of zeolites-calcium silicate hydrate composite from coal fly ash with co-activation of Ca(OH)₂-NaOH for aqueous heavy metals removal / G. Li, M. Li, X. Zhang [et al.] // International Journal of Mining Science and Technology. – 2022. – Vol. 32. – P. 563–573. – DOI: 10.1016/j.ijmst.2022.03.001

12. Adsorption of malachite green dye over synthesized calcium silicate nanopowders from waste materials / A.A. Hashem, S.A. Mahmoud, R.A. Geioushy, O.A. Fouad // Materials Science and Engineering: B. – 2023. – Vol. 295. – P. 116605. – DOI: 10.1016/j.mseb.2023.116605

13. Dambrauskas, T. Synthesis and properties of catalyst based on semicrystalline calcium silicate hydrate with intercalated Co²⁺, Cu²⁺, and Cr³⁺ ions / T. Dambrauskas, K. Baltakys // Surfaces and Interfaces. – 2024. – Vol. 46. – P. 104002. – DOI: 10.1016/j.surfin.2024.104002

14. Синтез волластонита и функциональных материалов на его основе с использованием отходов: краткий обзор (глава 3) / С.Б. Ярусова, П.С. Гордиенко, Е.К. Папынов [и др.] // Функциональные керамические и композитные материалы практического назначения: синтез, свойства, применение: монография / под науч. ред. акад. РАН В.И. Сергиенко; отв. ред.: Е.К. Папынов, С.Б. Ярусова. –

Владивосток: Изд-во ВВГУ, 2022. – 240 с. – ISBN 978-5-9736-0677-0. – DOI: <https://doi.org/10.12466/0677-0-2022>

15. Получение синтетического волластонита с использованием гипсового техногенного сырья / С.Б. Ярусова, П.С. Гордиенко, И.Г. Жевтун, И.Ю. Буравлев // Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований (ТЕХНОГЕН-2019): тр. конгресса с междунар. участием и конф. молодых ученых (Екатеринбург, 18–21 июня 2019 г.). – Екатеринбург: УрО РАН, 2019. – С. 182–184.

16. Бабушкин, В.И. Термодинамика силикатов / В.И. Бабушкин, Г.М. Матвеев, О.П. Мчедлов-Петросян. – Москва: Стройиздат, 1986. – 408 с.

17. А. с. 827386 СССР, С 01 В 33/24. Способ получения синтетического волластонита: № 2517256/23-26: заявл. 01.08.77: опубл. 07.05.81, Бюл. № 17 / Г.О. Григорян Г.О., Хечумян Е.М.

18. Патент 2091304 Российская Федерация, МПК C01B 33/24. Способ получения волластонита: № 96101391/25: заявл. 23.01.1996: опубл. 27.09.97 / Башаева Л.А., Башаева И.А., Гладун В.Д., Дубинина Л.К., Ильин В.А.

19. А. с. 1446129 А1 СССР, С 04 В 35/22. Способ получения синтетического волластонита и диоксида серы: № 4249093/31-33: заявл. 25.05.87: опубл. 23.12.88, Бюл. № 47 / Ершов В.А., Юмашев Л.В., Кузнецова В.Л., Егоров А.А., Степанова Е.В.

20. Study of phosphogypsum transformation into calcium silicate and sodium sulfate and their physicochemical characterization / S. Zemni, M. Hajji, M. Triki [et al.] // Journal of Cleaner Production. – 2018. – Vol. 198. – P. 874–881.

21. Pat. RO 93046, C01B 33/24. Procedeu de obținere a silicatului de calciu sub formă de xonotlit și wollastonit sintetic: № 119652, 30.11.87 / Becherescu D., Lazău I., Menessy I., Vlaicu S., Winter F.

22. Патент 2090501 Российская Федерация, МПК⁶ С 01 В 33/24. Способ получения тонкодисперсного волластонита: № 96100936/25: заявл. 17.01.96: опубл. 20.09.97, Бюл. № 26 / Гладун В.Д., Андреева Н.Н., Нилов А.П. [и др.]; Егорьевский технологический институт им. Н.М. Бардыгина МГТУ «Станкин».

23. Получение и применение синтетического волластонита из природного и техногенного сырья / В.Д. Гладун, Л.В. Акатьева, Н.Н. Андреева, А.И. Холькин // Химическая технология. – 2004. – № 9. – С. 4–11.

24. Холькин, А.И. Физико-химический анализ как методологическая основа процессов переработки минерального сырья и получения неорганических материалов / А.И. Холькин, В.Д. Гладун, Л.В. Акатьева // Химическая технология. – 2011. – Т. 12, № 8. – С. 449–464.

25. Prospects of Complex Processing of Boric Acid Production Waste with Obtaining Different Functional Materials / S.B. Yarusova, P.S. Gordienko, A.V. Kozin, O.V. Grivanova // The 22th Sino-Russian International Symposium, China, Shenyang, November 19 th. – 2014. – P. 33–36.

26. Ярусова, С.Б. Создание производства по получению ряда функциональных материалов на основе комплексной переработки техногенных отходов ООО «Дальнегорский химический комбинат «Бор» / С.Б. Ярусова, П.С. Гордиенко, Н.Б. Бабусова // Предпринимательство как фактор динамичного развития Дальнего Востока России: матер. Междунар. науч.-практ. конф. (Вла-

дивосток, 13 октября 2016 г.). – Владивосток: Изд-во ВГУЭС, 2016. – С. 141–151.

27. Ярусова, С.Б. Научный подход к решению проблемы утилизации промышленных отходов / С.Б. Ярусова, П.С. Гордиенко, И.А. Балахнин // Наука, меняющая жизнь: матер. нац. науч. форума магистрантов, аспирантов и молодых учёных (Владивосток, 29 мая 2021 г.). – Владивосток: Изд-во ВГУЭС, 2021. – С. 372–375.

28. Перспективы комплексной переработки борсодержащего минерального сырья и техногенных отходов / П.С. Гордиенко, С.Б. Ярусова, Г.Ф. Крысенко, М.А. Медков // Кластер конференций – 2021: VI Междунар. науч. конф. по химии и химической технологии: тезисы докладов (Иваново, 20–24 сентября 2021 г.). – Иваново: АО «Ивановский издательский дом», 2021. – С. 322.

29. Получение силикатов кальция из отходов переработки борсодержащего минерального сырья / П.С. Гордиенко, С.Б. Ярусова, В.А. Колзунов [и др.] // Химическая технология. – 2011. – Т. 12, № 3. – С. 142–147.

30. Патент 2601608 Российская Федерация, МПК C01B 33/24. Способ комплексной переработки борогипса: № 2015141651/05: заявл. 30.09.2015: опубл. 10.11.16, Бюл. № 31 / Гордиенко П.С., Ярусова С.Б., Козин А.В., Степанова В.А., Шабалин И.А., Гриванова О.В.

31. Получение ксонотлита и перспективы его применения / В.Д. Гладун, Л.В. Акатьева, Н.Н. Андреева, А.И. Холькин // Химическая технология. – 2000. – № 11. – С. 2–9.

32. Ярусова, С.Б. Синтез силикатов кальция в многокомпонентных системах и их физико-химические свойства: дис. ... канд. хим. наук / Ярусова Софья Борисовна. – Владивосток, 2010. – 128 с.

33. Исследование кинетики процесса щелочной обработки отходов борного производства при различных условиях / П.С. Гордиенко, С.Б. Ярусова, И.Ю. Буравлев, И.Г. Жевтун // Журнал физической химии. – 2021. – Т. 95, № 1. – С. 23–27. – DOI: 10.31857/S004445372101009X

34. Кинетика топохимического взаимодействия отходов производства борной кислоты с гидроксидом калия / П.С. Гордиенко, С.Б. Ярусова, А.П. Супонина [и др.] // Материалы III Междунар. конф. по химии и химической технологии (Ереван, 16–20 сентября 2013 г.). – Ереван, 2013. – С. 236–238.

35. Болдырев, В.В. Методы изучения кинетики термического разложения твердых веществ / В.В. Болдырев. – Томск: Изд-во ТГУ, 1958. – С. 62.

36. Влияние ультразвуковой обработки на кинетику формирования гидросиликата кальция из борсодержащих техногенных отходов / П.С. Гордиенко, С.Б. Ярусова, А.П. Супонина [и др.] // Химическая технология. – 2014. – Т. 15, № 10. – С. 577–581.

37. Гордиенко, П.С. Влияние ультразвуковой обработки на кинетику формирования гидросиликатов кальция из борсодержащих техногенных отходов / П.С. Гордиенко, С.Б. Ярусова, Н.В. Полякова // Новые подходы в химической технологии минерального сырья. Применение экстракции и сорбции: матер. 2-й Рос. конф. с междунар. участием (Санкт-Петербург, 3–6 июня 2013 г.). – Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН, 2013. – Ч. 2. – С. 122–124.

38. Chapter 18 – The use of ultrasonic treatment in technological processes of complex processing of industrial waste: Energetic insights / S.B. Yarusova, P.S. Gordienko, I.Yu. Buravlev [et al.] // *Energy Aspects of Acoustic Cavitation and Sonochemistry*. Editor(s): Oualid Hamdaoui, Kaouther Kerboua, Elsevier. – 2022. – P. 299–313. – ISBN 9780323919371. – DOI: 10.1016/B978-0-323-91937-1.00008-6
39. Влияние микроволновой обработки на кинетику формирования и морфологию гидросиликатов кальция / П.С. Гордиенко, В.В. Баграмян, С.Б. Ярусова [и др.] // *Журнал прикладной химии*. – 2012. – Т. 85, вып. 10. – С. 1582–1586.
40. Влияние микроволновой обработки на кинетику формирования и морфологию гидросиликатов кальция / П.С. Гордиенко, В.В. Баграмян, С.Б. Ярусова [и др.] // *Тезисы докладов Междунар. конф. по химической технологии (Москва, 18–23 марта 2012 г.)*. – 2012. – Т. 1. – С. 182–185.
41. Керамические матрицы на основе волластонита, полученные методом искрового плазменного спекания для иммобилизации кобальта-60 / О.О. Шичалин, С.Б. Ярусова, Е.К. Папынов [и др.] // *Физико-химические проблемы адсорбции, структуры и химии поверхности нанопористых материалов: Всерос. конф. с междунар. участием (к 120-летию со дня рождения М.М. Дубинина) (Москва, 18–22 октября 2021 г.)*. – Москва: ИФХЭ РАН, 2021. – С. 195–198.
42. Синтез игольчатого волластонита из отходов борного производства / П.С. Гордиенко, С.Б. Ярусова, В.А. Степанова, А.В. Козин // *Социально-экономическое развитие моногородов: традиции и инновации: матер. науч.-практ. конф. с междунар. участием (Дальнегорск, 26–27 мая 2016 г.)*. – Владивосток: ДВФУ, 2016. – С. 59–67.
43. Ярусова, С.Б. Комплексная переработка отходов производства борной кислоты с получением функциональных материалов с заданными свойствами / С.Б. Ярусова, П.С. Гордиенко // *Социально-экономическое развитие моногородов: традиции и инновации: матер. Всерос. науч.-практ. очно-заочной конф. (Дальнегорск, 23–24 мая 2013 г.)*. – Владивосток: Изд. дом Дальневосточного федерального ун-та, 2013. – С. 270–281.
44. Кинетические закономерности автоклавного синтеза гидросиликатов кальция из отходов производства борной кислоты / П.С. Гордиенко, С.Б. Ярусова, А.В. Козин [и др.] // *Сб. матер. V Междунар. конф. по химии и химической технологии (Ереван, 25–29 сентября 2017 г.)*. – Ереван: ИОНХ НАН РА, 2017. – С. 62–64.
45. Уравнение кинетики для анализа топохимических реакций (на примере процесса щелочной обработки отходов борного производства) / П.С. Гордиенко, С.Б. Ярусова, И.А. Шабалин [и др.] // *Химия и химическая технология: VI Междунар. конф.* – Ереван: ИОНХ НАН РА, 2019. – С. 11–13.
46. Уравнение кинетики сорбции ионов тяжелых металлов на синтетических алюмосиликатах / П.С. Гордиенко, И.А. Шабалин, С.Б. Ярусова [и др.] // *Журнал физической химии*. – 2019. – Т. 93, № 11. – С. 1724–1730. – DOI: 10.1134/S0044453719110128
47. Effect of hydration and air exposure on sorption properties and phase composition of calcium silicate hydrate / P. S. Gordienko, S.B. Yarusova, A.P. Suponina [et al.] // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2014. – Vol. 84, № 13. – P. 2596–2602. – DOI: 10.1134/S1070363214130179

48. Carbonation of Ca-bearing silicates, the case of wollastonite: Experimental investigations and kinetic modeling / D. Daval, I. Martinez, J. Corvisier [et al.] // *Chemical Geology*. – 2009. – Vol. 265. – P. 63–78. – DOI: 10.1016/j.chemgeo.2009.01.022
49. The Carbonation of Wollastonite: A Model Reaction to Test Natural and Biomimetic Catalysts for Enhanced CO₂ Sequestration / F. Di Lorenzo, C. Ruiz-Agudo, A. Ibañez-Velasco [et al.] // *Minerals*. – 2018. – Vol. 8. – P. 209. – DOI: 10.3390/min8050209
50. Обзор рынка волластонита в СНГ // Исследовательская группа «Информайн». – Москва, 2011. – 99 с.
51. Обзор рынка волластонита в СНГ // Исследовательская группа «Информайн». – Москва, 2013. – 110 с.
52. Новикова, Н.С. Волластонит в силикатных матрицах / Н.С. Новикова, И.Н. Тихомирова, А.В. Беляков // *Стекло и керамика*. – 2003. – № 10. – С. 38–42.
53. Панина, А.А. Применение природного волластонита в качестве добавки – наполнителя портландцемента / А.А. Панина, А.М. Губайдуллина, А.В. Корнилов // *Вестник Казанского технологического ун-та*. – 2011. – № 17. – С. 41–45.
54. Industrial waste as raw material for producing synthetic wollastonite in Russia / S.B. Yarusova, P.S. Gordienko, Y.C. Sharma [et al.] // *International Journal of Environmental Science and Development*. – 2017. – Vol. 8, № 1. – P. 1–5. – DOI: 10.18178/ijesd.2017.8.1.910
55. Ярусова, С.Б. Игольчатый волластонит из отходов производства борной кислоты / С.Б. Ярусова, П.С. Гордиенко, А.В. Козин // *Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды: сб. матер. VIII Всерос. конф. (Чебоксары, 16–17 апреля 2020 г.)*. – Чебоксары: Изд-во Чувашского ун-та, 2020. – С. 122, 123. – ISBN 978-5-7677-3064-3
56. Термохимический синтез волластонита из гипсового техногенного сырья / С.Б. Ярусова, П.С. Гордиенко, С.Н. Данилова, А.А. Охлопкова // *Научная молодёжь – Северо-Востоку России: VIII межрегион. конф. молодых учёных (Магадан, 26–27 ноября 2020 г.)*. – Магадан: СВКНИИ ДВО РАН, 2020. – Вып. 8. – С. 37, 38. – ISBN 978-5-6040134-5-8

Глава 7. СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ БОРОГИПСА И СИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ

С.Б. Ярусова¹, П.С. Гордиенко¹, Ю.Н. Кульчин², А.В. Козин³,
Д.В. Достовалов¹, Г.Ю. Зуев⁴, В.Г. Курявый¹

¹Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия

²Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН, г. Владивосток,
Россия

³Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия

⁴Дальнегорский горно-обогатительный комбинат, г. Дальнегорск, Россия

Аннотация. В главе рассмотрена возможность использования борогипса и продуктов его переработки на основе силикатов кальция в строительной отрасли. Установлено, что замена природного гипса на борогипс приводит к увеличению прочностных свойств цементного камня. Исследована зависимость прочностных характеристик мелкозернистого бетона от условий получения продуктов щелочной обработки борогипса (25–220 °С), выбранной температуры обжига (900–1200 °С). Показано, что добавки на основе синтетических гидросиликатов кальция и волластонита, полученные из отходов борного производства, способствуют повышению прочности, уменьшению водопоглощения и увеличению морозостойкости мелкозернистого бетона.

Ключевые слова: борогипс, гидросиликаты кальция, волластонит, цемент, мелкозернистый бетон, прочность, водопоглощение, морозостойкость.

В различные годы предлагалось использовать борогипс при получении материалов для строительной отрасли [1–5].

Отходы производства борной кислоты (борогипс) по химическому и минералогическому составу отличаются от фосфогипса и фторогипса тем, что содержат приблизительно в равных мольных долях двуводный сульфат кальция и рентгеноаморфный кремнезем, который взаимодействует с гидроксидом кальция, выделяемым при гидратации компонента цемента, с образованием силикатов, положительно влияющих на прочностные свойства цементного камня.

Анализируя перспективы применения силикатов кальция в промышленности строительных материалов, необходимо, в первую очередь, ориентироваться на многообразие ассортимента стройматериалов и изделий на основе цемента, других вяжущих веществ и твердеющих дисперсных систем [6, 7].

Гидросиликаты кальция (ГСК) $n\text{CaO} \cdot m\text{SiO}_2 \cdot p\text{H}_2\text{O}$, являющиеся основным связующим веществом в бетонах на основе портландцемента, включают в себя как соединения с четко выраженной кристаллической структурой, так и плохо закристаллизованные вещества. Частицы гидросиликатов кальция имеют наноразмеры и представляют собой наноструктуру, определяющую такие макроско-

пические свойства, как усадка, пластичность, прочность, старение, процесс гидратации и т.д. Данные соединения активно исследуются и в настоящее время, поскольку способствуют повышению прочности цементного камня и мелкозернистого бетона, ускоряют начальное твердение бетонов, повышают их морозостойкость. При этом использование ГСК в качестве ускорителя твердения не вызывает снижения прочности бетона на сжатие на более поздних стадиях [8–16].

Изучению влияния природного и синтетического волластонита CaSiO_3 на функциональные свойства таких строительных материалов, как цемент и бетон, посвящен целый ряд российских и зарубежных работ [17–28]. Показано, что при использовании волластонита в качестве наполнителя увеличиваются прочностные характеристики, морозостойкость, долговечность строительных материалов, а в ряде случаев повышается их стойкость к коррозии. В обзоре 2020 г., включающем порядка 80 научных исследований по применению волластонита в строительных материалах, сделан вывод о том, что волластонитовые микроволокна могут использоваться как армирующий материал в портландцементных композитах, в материалах на основе высокоглиноземистого цемента и фосфатных вяжущих композитах для получения высокой стабильности без ухудшения поверхности или объема с течением времени. В то же время исследователями отмечается, что использование волластонитовых микроволокон в качестве заменителя цемента для улучшения или модификации цементных композитов является новой темой исследований и требует дальнейшего изучения в ряде аспектов, одним из которых является влияние синтетических микроволокон волластонита, полученных с помощью различных процессов синтеза, на свойства вяжущих композитов [29].

Более 15 лет назад учеными Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук совместно с ООО «Полистройматериалы» предложены составы гипсовых вяжущих, цементов, бетонов с борогипсом в качестве модифицирующей добавки [30–36]. Позднее совместно с Дальневосточным федеральным университетом и Владивостокским государственным университетом проведены сравнительные исследования прочностных свойств цементного камня на основе природного гипса и борогипса. Было установлено, что замена природного гипса на борогипс приводит к увеличению прочностных свойств цементного камня на сжатие и изгиб испытываемых образцов до 18% на 28 суток (рис. 7.1). Увеличение прочности на изгиб свидетельствует об улучшении трещиностойкости цемента с борогипсом [37, 38].

Добавки на основе гидросиликатов кальция получали в результате щелочной обработки борогипса в интервале температур 118–220°C. При обжиге полученных гидросиликатов кальция в интервале температур 850–1200°C получали волластонит. При этом было установлено, что для получения игольчатого волластонита необходима предварительная гидротермальная автоклавная обработка борогипса щелочью при температуре до 200–220°C и последующий обжиг при температуре 850–1000°C. В ряде работ были исследованы прочностные характеристики мелкозернистого бетона с добавками на основе волластонита. Показано, что введение полученных добавок способствует увеличению прочностных характеристик мелкозернистого бетона, уменьшению величины водопоглощения [39–44].

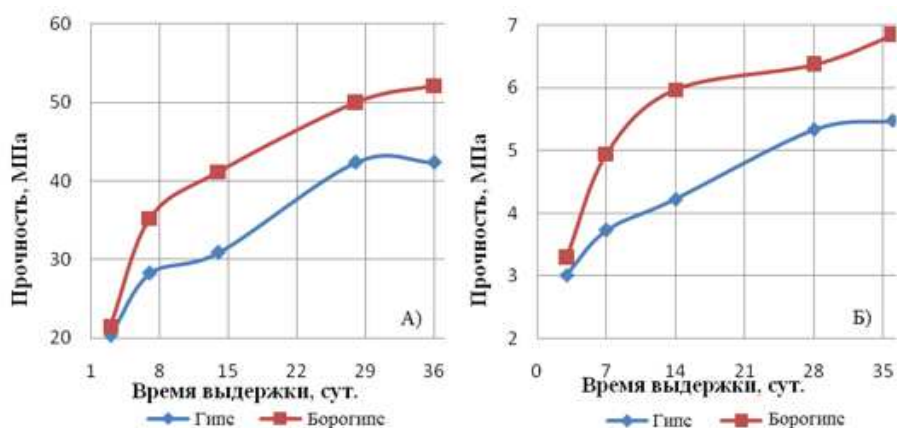


Рис. 7.1. Зависимость прочности цементного камня от времени выдержки: а – на сжатие; б – на изгиб

В результате исследований было установлено, что в зависимости от режима щелочной обработки борогипса (давление и температура) и температуры последующего обжига полученного материала происходит формирование силикатов кальция различной структуры.

В результате проведенных исследований установлены следующие закономерности.

При автоклавной обработке борогипса гидроксидом калия квалификации «ч.д.а» при температуре 118 °С (давление – 1,7 атм.) в течение 3 ч и последующем обжиге полученного осадка при температуре 1200 °С происходит формирование кристаллических фаз псевдоволластонита моноклинной модификации (PDF-2, 01-089-6463: а – 11,83220; б – 6,86240; с – 10,52970; $\alpha = 90,000$; $\beta = 111,245$; $\gamma = 90,000$), волластонита триклинной модификации (PDF-2, 01-084-0654: а – 7,92580; б – 7,32020; с – 7,06530; $\alpha = 90,055$; $\beta = 95,217$; $\gamma = 103,426$) и сульфата кальция (рис. 7.2). Удельная поверхность полученного и измельченного в шаровой мельнице материала – 1,2 м²/г.

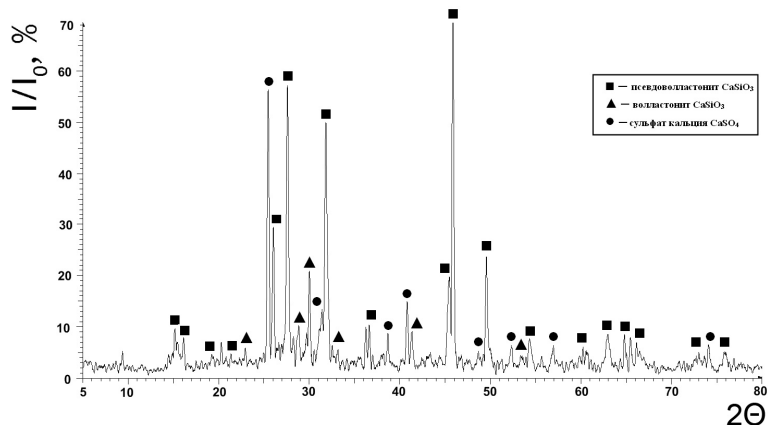


Рис. 7.2. Дифрактограмма образца, полученного из борогипса, после обжига при 1200 °С

На рисунке 7.3 приведены СЭМ изображения микрочастиц полученного образца. Из представленного рисунка видно, что большинство частиц имеет компактную нерегулярную структуру без пор. Максимальный размер частиц составляет 100–150 мкм. Встречаются более мелкие частицы размером 1–10 мкм и частицы, состоящие из вытянутых зерен размером до 10 мкм. Следует отметить, что в составе образца выраженных игольчатых частиц не наблюдается, встречаются столбчатые кристаллические образования.

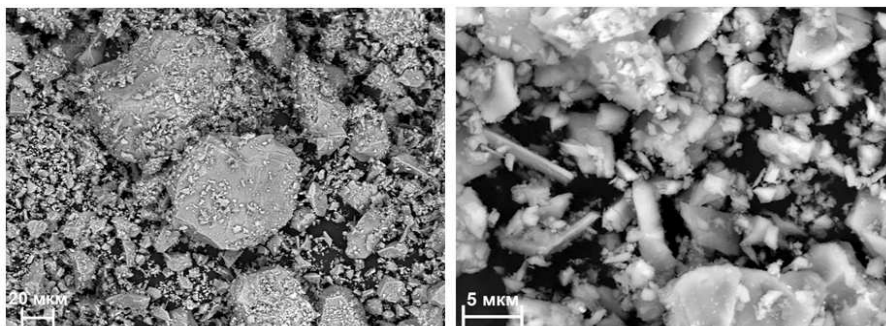


Рис. 7.3. СЭМ-изображения микрочастиц образца, полученного после обжига при 1200 °С

Полученные результаты показали (рис. 7.4), что введение 3,5 масс. % добавки на основе волластонита приводит к увеличению предела прочности мелкозернистого бетона через 28 суток при сжатии до 26% и изгибе до 46% [42]. Аналогичный эффект был получен авторами ранее [39]. При дальнейшем увеличении количества добавки наблюдается снижение прочности испытываемых образцов. Для объяснения данного эффекта необходимы дальнейшие исследования.

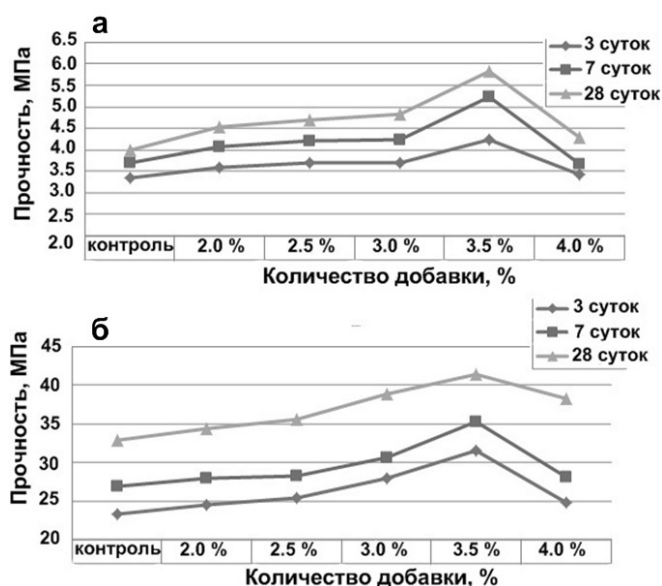


Рис. 7.4. Влияние добавки на основе волластонита на прочность мелкозернистого бетона: а – при изгибе; б – при сжатии

В таблице 7.1 приведены данные по изменению водопоглощения в зависимости от количества добавки на основе волластонита [42, 45].

Таблица 7.1

Зависимость величины водопоглощения образцов мелкозернистого бетона от количества добавки на основе синтетического волластонита

Содержание добавки на основе волластонита, масс. %	Водопоглощение по массе, W_m , %	Водопоглощение по объёму, W_o , %
0 (контроль)	7,87	15,19
2,0	7,06	13,68
2,5	6,35	12,26
3,0	5,40	10,66
3,5	4,17	8,21
4,0	4,22	8,39

Как следует из анализа результатов, представленных в табл. 7.1, с увеличением количества волластонита, вводимого в состав бетона, наблюдается уменьшение величины водопоглощения по массе и объёму. Так, при введении 3,5 масс. % добавки на основе волластонита величина водопоглощения образцов по массе и объёму уменьшается по отношению к контрольному образцу (без добавления волластонита) почти в 2 раза. Как известно, введение различных добавок, уменьшающих величину водопоглощения бетона, способствует увеличению долговечности бетонных конструкций [46].

На рисунке 7.5 приведены данные по зависимости количества циклов попеременного замораживания и оттаивания бетона (морозостойкости) от количества волластонита, добавляемого в бетон. Как видно из рис. 7.5, при введении добавки на основе волластонита в количестве 3–3,5 масс. % количество циклов возрастает до 400, что свидетельствует о повышении морозостойкости бетона. Наглядные фотографии образцов бетона с добавками и без добавок волластонита приведены на рис. 7.6 [47].

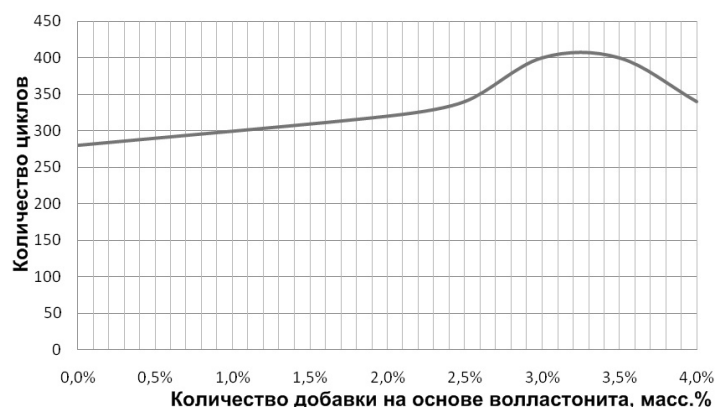


Рис. 7.5. Зависимость количества циклов попеременного замораживания и оттаивания бетона от количества добавки на основе волластонита



Рис. 7.6. Внешний вид образцов после испытаний на морозостойкость: без добавки волластонита (вверху) и с содержанием волластонита в количестве 3–3,5 масс. % (внизу)

В результате автоклавной обработки борогипса гидроксидом калия при температуре 220 °С в течение 3 ч в составе синтезированного образца обнаружены кристаллические фазы непрореагировавшего безводного сульфата кальция CaSO_4 , тоберморита 11 Å $\text{Ca}_5(\text{OH})_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ орторомбической модификации (PDF-2, 00-019-1364) с параметрами кристаллической ячейки: $a = 11,27000$; $b = 7,35000$; $c = 22,74000$; $\alpha = 90,000$; $\beta = 90,000$; $\gamma = 90,000$ и ксонотлита $\text{Ca}_6[\text{Si}_6\text{O}_{17}](\text{OH})_2$ моноклинной модификации (PDF-2, 00-029-0379) с параметрами кристаллической ячейки: $a = 17,02900$; $b = 7,35600$; $c = 7,00700$; $\alpha = 90,000$; $\beta = 90,340$; $\gamma = 90,000$. Удельная поверхность полученного осадка составляет $30,7 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ [43, 48]. После обжига при температуре 900 °С в составе образца обнаружены кристаллические фазы непрореагировавшего безводного сульфата кальция CaSO_4 и волластонита триклинной модификации (PDF-2, 01-084-0654) с параметрами кристаллической ячейки: $a = 7,92580$; $b = 7,32020$; $c = 7,06530$; $\alpha = 90,055$; $\beta = 95,217$; $\gamma = 103,426$. Удельная поверхность полученного образца составляет $4,5 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. В результате обжига при температуре 1000 °С в составе образца присутствует только фаза волластонита триклинной модификации с аналогичными параметрами кристаллической ячейки (рис. 7.7).

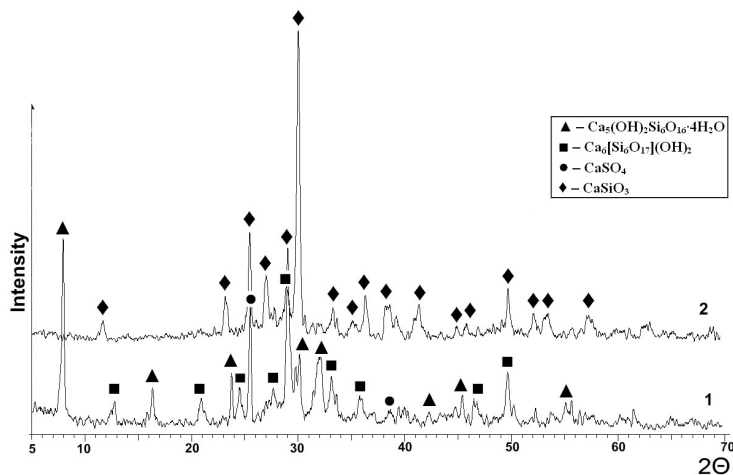


Рис. 7.7. Дифрактограммы образцов, полученных в результате автоклавной обработки борогипса: 1 – исходный образец (до обжига); 2 – после обжига при 1000 °С

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии полученные образцы после автоклавной обработки борогипса гидроксидом калия при температуре 220 °С состоят из агломератов наноразмерных частиц, имеющих преимущественно игольчатую форму (рис. 7.8). После обжига при температуре 900–1000 °С игольчатая форма частиц сохраняется, наблюдается лишь уплотнение агломератов игольчатых сростков.

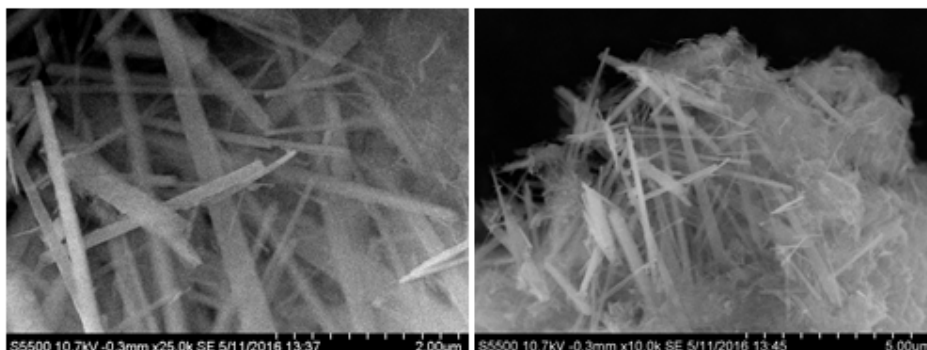


Рис. 7.8. СЭМ-изображения микрочастиц образца, полученного в результате автоклавного синтеза при 220 °С в течение 3 ч, после сушки при 85 °С

В таблице 7.2 приведены данные по прочностным характеристикам бетона, полученного при введении добавок на основе гидросиликатов кальция и волластонита в количестве 2–8 масс. % [43].

Таблица 7.2

Прочностные характеристики бетона при введении добавок на основе гидросиликатов кальция и волластонита

Добавка	Количество добавки, масс. %	Тепловлажностная обработка		Нормальные условия твердения, 28 суток	
		Изгиб, МПа	Сжатие, МПа	Изгиб, МПа	Сжатие, МПа
На основе гидросиликатов кальция (ксонотлит и тоберморит)	Без добавки	3,4	21,7	5,0	27,4
	2	4,3	23,0	5,1	31,6
	4	4,4	25,9	5,2	33,5
	6	3,4	22,3	5,1	31,3
	8	3,3	20,4	5,0	28,5
На основе волластонита, полученного после обжига при 900 °С	Без добавки	3,3	21,2	5,07	28,3
	2	3,7	23,1	5,5	34,6
	4	4,3	24,9	5,6	36,6
	6	4,8	27,4	5,3	33,1
	8	4,3	22,9	5,07	31,8

Как видно из табл. 7.2, при введении гидросиликатов кальция и волластонита наблюдается увеличение прочностных характеристик бетона. После тепло-влажностной обработки максимальное увеличение прочности наблюдается при введении 4 масс. % для гидросиликатов кальция и 6 масс. % для волластонита. При этом прочность возрастает при изгибе почти на 30% для обеих добавок, при сжатии – на 19 и 24% для гидросиликатов кальция и волластонита, соответственно. После 28 суток твердения при нормальных условиях наибольшее увеличение прочности наблюдается при введении 4 масс. % обеих добавок. При введении гидросиликатов кальция прочность при изгибе возрастает незначительно, при сжатии – на 22%. В случае добавления волластонита наблюдается увеличение прочностных характеристик при изгибе на 25%, при сжатии – на 21%. При увеличении количества обоих типов добавок до 8 масс. % наблюдается снижение прочности. Однако в случае добавления волластонита в количестве 8 масс. % значения прочности при изгибе и при сжатии остаются выше контрольных значений (без добавок).

На рисунке 7.9 приведены зависимости величины водопоглощения бетона от количества добавок на основе гидросиликатов кальция и волластонита [42].

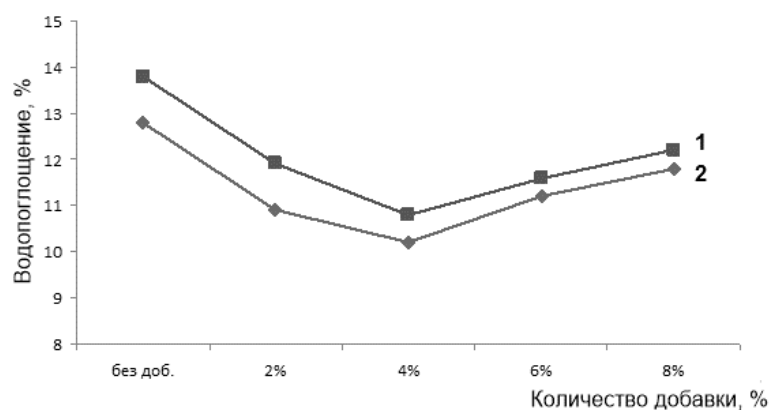


Рис. 7.9. Зависимости величины водопоглощения бетона от количества добавок на основе гидросиликатов кальция (ксонтлита и тоберморита) (1) и волластонита (2)

Как видно из зависимости, представленной на рис. 7.9, при введении добавок обоих типов наблюдается уменьшение величины водопоглощения с максимумом при добавлении 4 масс. %. При дальнейшем увеличении количества добавок величина водопоглощения возрастает, но эти значения остаются ниже значений для контрольного образца без добавок.

В результате безавтоклавной щелочной обработки борогипса при комнатной температуре (25 °С) полученный осадок содержит аморфную фазу, фазы двуводного сульфата кальция $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и кварца SiO_2 . После обжига при температуре 900 °С в течение 1 ч в составе осадка присутствуют кристаллические фазы непрореагировавшего безводного сульфата кальция CaSO_4 , диоксида кремния SiO_2 в модификациях кварца и кристобалита и волластонита CaSiO_3 моноклинной модификации (PDF-2, 01-072-2297). Из представленных на рис. 7.10 СЭМ-

изображений видно, что полученный в указанных условиях продукт состоит из частиц и конгломератов частиц различного размера и формы, в том числе из удлиненных продолговатых частиц с выраженными гранями. Размер частиц достигает 100 мкм. В составе агломератов частиц присутствуют сростки более мелких частиц размером от 100 нм до 1 мкм.

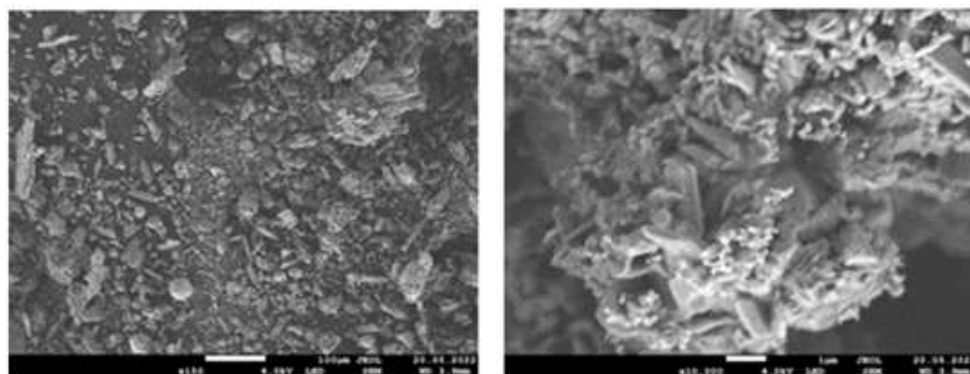


Рис. 7.10. СЭМ-изображения микрочастиц образца, полученного в результате безавтоклавной щелочной обработки борогипса при комнатной температуре (25 °С), после сушки при 85 °С

В таблице 7.3 приведены данные по прочностным характеристикам бетона при введении добавки на основе волластонита, полученной в условиях безавтоклавной щелочной обработки борогипса с последующим обжигом при температуре 900 °С, в количестве 2–8 масс. %.

Таблица 7.3

**Прочностные характеристики бетона при введении добавки
на основе волластонита**

Количество добавки, масс. %	Нормальные условия твердения, 28 суток	
	Изгиб, МПа	Сжатие, МПа
Без добавки	5,1	33,8
2	5,5	40,5
4	5,9	39,1
6	5,5	35,6
8	5,0	33,3

Как видно из представленной таблицы, при введении добавки наблюдается увеличение прочностных характеристик бетона. После 28 суток твердения при нормальных условиях наибольшее увеличение прочности наблюдается при введении 4 масс. % волластонита при изгибе и на 14% при сжатии. При увеличении количества волластонита до 8 масс. % наблюдается незначительное снижение прочности [44, 49].

Таким образом, непосредственно борогипс и продукты его переработки на основе силикатов кальция представляют определенный научно-практический интерес при их использовании в строительной отрасли. Замена природного гипса на борогипс приводит к увеличению прочностных свойств цементного камня. Добавки на основе синтетических гидросиликатов кальция и волластонита, полученные из отходов борного производства, при введении в мелкозернистый бетон способствуют повышению прочности, уменьшению водопоглощения и увеличению морозостойкости, что позволяет рекомендовать их для использования при производстве бетона. В зависимости от условий получения продуктов щелочной обработки борогипса (25–220 °С), выбранной температуры обжига (900–1200 °С) изменяется их фазовый состав и морфология. Изменяются и прочностные характеристики мелкозернистого бетона. В связи с этим установление взаимосвязи условий синтеза, фазового состава, структуры и конечных свойств получаемых материалов при их применении в качестве наполнителей в бетон представляет интерес для дальнейших исследований.

Список использованных источников

1. Мещеряков, Ю.Г. Гипсовые попутные промышленные продукты и их применение в производстве строительных материалов / Ю.Г. Мещеряков. – Ленинград: Стройиздат, Ленинградское отделение, 1982. – 144 с.
2. Патент 2036178 Российская Федерация, МПК C04B11/02. Способ производства гипсового вяжущего: № 4841147/33; заявл. 29.05.1990; опубл. 27.05.1995 / Дымский В.М., Шевякова Т.С.
3. Проекты, реализуемые Технопарком КНАГТУ. – URL: <http://techzonekms.ru/projects.html>
4. Вяжущий материал на основе борогипса / К.Г. Григорян, Л.Г. Багинова, С.М. Айрапетян [и др.] // Химическая технология. – 2016. – № 2. – С. 50–54.
5. Вяжущий материал на основе борогипса / К.Г. Григорян, Л.Г. Багинова, С.М. Айрапетян [и др.] // Социально-экономическое развитие моногородов: традиции и инновации: науч.-практ. конф. с междунар. участием (Дальнегорск, 26–27 мая 2016 г.). – Владивосток: ДВФУ, 2016. – С. 67–69.
6. Гладун, В.Д. Синтетические силикаты кальция / В.Д. Гладун, Л.В. Акатьева, А.И. Холькин. – Москва: Изд-во «ИРИСБУК», 2011. – 232 с.
7. Волластонит: уникальное минеральное сырье многоцелевого назначения / В.А. Тюльнин, В.Р. Ткач, В.И. Эйрих, Н.П. Стародубцев. – Москва: Изд. дом «Руда и металлы», 2003. – 144 с.
8. Synthesis of calcium silicate-based nanofibers and its application in cement-based materials / Lei Chen, Changcheng Li, Qianping Ran, Xin Shu // Materials Letters. – 2023. – Vol. 333. – P. 133589. – DOI: 10.1016/j.matlet.2022.133589
9. Nanostructure of calcium-silicate-hydrates in fine recycled aggregate concrete / Ange-Therese Akono, Mimi Zhan, Jiaxin Chen, Surendra P. Shah // Cement and Concrete Composites. – 2021. – Vol. 115. – P. 103827. – DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2020.103827
10. Hong, Yang. The preparation of nano calcium carbonate and calcium silicate hardening accelerator from marble waste by nitric acid treatment and study of early strength effect of calcium silicate on C30 concrete / Hong Yang, Yun Yan, Zhi-

hua Hu // Journal of Building Engineering. – 2020. – Vol. 32. – P. 101507. – DOI: 10.1016/j.jobbe.2020.101507

11. Вернигорова, В.Н. Исследование морфологии поверхности гидросиликатов кальция в системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ бетонной смеси / В.Н. Вернигорова, К.Н. Махамбетова // Успехи современной науки. – 2017. – Т. 4, № 4. – С. 104–106.

12. Синтез нанометрических гидросиликатов кальция для ускорения твердения цементных бетонов / В.И. Калашников, М.Н. Мороз, В.М. Володин [и др.] // The Way of Science. – 2014. – № 6 (6). – С. 22–24.

13. Высокоэффективные самоуплотняющиеся порошково-активированные песчаные бетоны и фибробетоны / В.И. Калашников, В.М. Володин, И.В. Ерофеева, Д.А. Абрамов // Современные проблемы науки и образования. – 2015. – № 1-2. – С. 110. – eLibrary ID: 23662336

14. Наногидросиликатные технологии в производстве бетонов / В.И. Калашников, В.Т. Ерофеев, М.Н. Мороз [и др.] // Строительные материалы. – 2014. – С. 88–91.

15. Lateral force microscopic examination of calcium silicate hydrate in rubber ash concrete / T. Gupta, S. Siddique, R.K. Sharma, S. Chaudhary // Construction and Building Materials. – 2018. – Vol. 179. – P. 461–467. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.05.252

16. Ge, Zhang. Calcium-silicate-hydrate seeds as an accelerator for saving energy in cold weather concreting / Ge Zhang, Yingzi Yang, Huaming Li // Construction and Building Materials. – 2020. – Vol. 264. – P. 120191. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.120191

17. The use of wollastonite to enhance the mechanical properties of mortar mixes / M.A. Wahab, I.A. Latif, M. Kohail, A. Almasry // Construction and Building Materials. – 2017. – Vol. 152. – P. 304–309. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.07.005

18. Волластонит – нетрадиционная минеральная добавка – наполнитель в портландцемент / А.А. Панина, Р.Р. Самигуллин, Д.С. Цыплаков [и др.] // Вестник Казанского технологического ун-та. – 2010. – № 8. – С. 377, 378.

19. Кулдашева, А.Х. Экспериментальные исследования прочностных свойств бетонов на основе волластонитового сырья / А.Х. Кулдашева // Вестник МГСУ. – 2011. – № 7. – С. 627–630.

20. Durability studies on concrete containing wollastonite / P. Kalla, A. Rana, Y.B. Chad [et al.] // Journal of Cleaner Production. – 2015. – Vol. 87. – P. 726–734. – DOI: 10.1016/j.jclepro.2014.10.038

21. Yücel, H.E. Strength characteristics and microstructural properties of cement mortars incorporating synthetic wollastonite produced with a new technique / H.E. Yücel, S. Özcan // Construction and Building Materials. – 2019. – Vol. 223. – P. 165–176. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.06.195

22. Recycled ceramic waste high strength concrete containing wollastonite particles and micro-silica: A comprehensive experimental study / S.A. Zareei, F. Ameri, P. Shoaee, N. Bahrami // Construction and Building Materials. – 2019. – Vol. 201. – P. 11–32. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.12.161

23. Mandrawalia, A.K. Compressive and sorptivity characteristic of concrete modified with wollastonite fibre and waste granite fines / A.K. Mandrawalia,

A. Gaur // *Materials Today: Proceedings.* – 2021. – Vol. 42, Part 2. – P. 1012–1016. – DOI: 10.1016/j.matpr.2020.12.005

24. Mathur, R. Influence of wollastonite on mechanical properties of concrete / R. Mathur, A.K. Misra, P. Goel // *Journal of Scientific & Industrial Research.* – 2007. – Vol. 66. – P. 1029–1034.

25. Ransinchung, G.D. Assessment of water absorption and chloride ion penetration of pavement quality concrete admixed with wollastonite and microsilica / G.D. Ransinchung, B. Kumar, V. Kumar // *Construction and Building Materials.* – 2009. – Vol. 23. – P. 1168–1177. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2008.06.011

26. Mechanical and durability studies on concrete containing wollastonite – fly ash combination / P. Kalla, A. Misra, R.C. Gupta [et al.] // *Construction and Building Materials.* – 2013. – Vol. 40. – P. 1142–1150. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2012.09.102

27. Prince Effects of thermal damage on physical properties and cracking behavior of ultrahigh-performance fiber-reinforced concrete / H. Bian, K. Hannawi, M. Tarkar, L. Molez // *Journal of Materials Science.* – 2016. – Vol. 51. – P. 10066–10076. – DOI: 10.1007/s10853-016-0233-9

28. Ismail, S. Mechanical strength and durability properties of concrete containing treated recycled concrete aggregates under different curing conditions / S. Ismail, W.H. Kwan, M. Ramli // *Construction and Building Materials.* – 2017. – Vol. 155. – P. 296–306. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.08.076

29. Effect of wollastonite microfibers as cement replacement on the properties of cementitious composites: A review / Z. He, A. Shen, Z. Lyu [et al.] // *Construction and Building Materials.* – 2020. – Vol. 261. – P. 119920. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.119920

30. Патент 2371406 Российская Федерация, МПК C04B 11/02; C04B 11/05. Способ получения ангидритсодержащего вяжущего: № 2007132614/03; заявл. 29.08.2007; опубл. 27.10.2009, Бюл. № 30 / Гордиенко П.С., Зорина Л.Г., Колзунов В.А., Коломиец В.И., Коломиец О.И., Шабалин И.А., Ярусова С.Б., Вялых С.В.

31. Патент 2371405 Российская Федерация, МПК C04B 7/52; C04B 22/00; C04B 103/60. Способ производства цемента: № 2007132640/03; заявл. 29.08.2007; опубл. 27.10.2009, Бюл. № 30 / Гордиенко П.С., Зорина Л.Г., Колзунов В.А., Коломиец В.И., Коломиец О.И., Шабалин И.А., Ярусова С.Б., Вялых С.В.

32. Патент 2371404 Российская Федерация, МПК C04B 7/52; C04B 22/00; C04B 103/60. Цемент: № 2007132616/03; заявл. 29.08.2007; опубл. 27.10.2009, Бюл. № 30 / Гордиенко П.С., Зорина Л.Г., Колзунов В.А., Коломиец В.И., Коломиец О.И., Шабалин И.А., Ярусова С.Б., Вялых С.В.

33. Патент 2371413 Российская Федерация, МПК C04B 28/02; C04B 22/00; C04B 111/20. Бетонная смесь: № 2007132638/03; заявл. 29.08.2007; опубл. 27.10.2009, Бюл. № 30 / Гордиенко П.С., Зорина Л.Г., Колзунов В.А., Коломиец В.И., Коломиец О.И., Шабалин И.А., Ярусова С.Б., Вялых С.В.

34. Патент 2371400 Российская Федерация, МПК C04B 7/00; C04B 28/00; C04B 111/20. Модифицирующая добавка: № 2007132636/03; заявл. 29.08.2007; опубл. 27.10.2009, Бюл. № 30 / Гордиенко П.С., Зорина Л.Г., Колзунов В.А., Коломиец В.И., Коломиец, Шабалин И.А., Ярусова С.Б., Вялых С.В.

35. Патент 2371401 Российская Федерация, МПК C04B 7/00; C04B 28/00; C04B 111/20. Модифицирующая добавка: № 2007132634/03; заявл. 29.08.2007; опубл. 27.10.2009, Бюл. № 30 / Гордиенко П.С., Зорина Л.Г., Колзунов В.А., Коломиец В.И., Коломиец О.И., Шабалин И.А., Ярусова С.Б., Вялых С.В.
36. Патент 2371407 Российская Федерация, МПК C04B 11/05. Способ получения ангидритсодержащего вяжущего: № 2007132615/03; заявл. 29.08.2007; опубл. 27.10.2009, Бюл. № 30 / Гордиенко П.С., Зорина Л.Г., Колзунов В.А., Коломиец В.И., Коломиец О.И., Шабалин И.А., Ярусова С.Б., Вялых С.В.
37. Strength of Hydrated Cement Based on Borogypsum / P.S. Gordienko, S.B. Yarusova, M.I. Demidov [et al.] // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 753 (2020) 022002. – DOI:10.1088/1757-899X/753/2/022002
38. Прочностные свойства цементного камня на основе борогипса / П.С. Гордиенко, С.Б. Ярусова, И.А. Шабалин [и др.] // Матер. III Междунар. конф. по химии и химической технологии (Ереван, 16–20 сент. 2013 г.). – Ереван, 2013. – С. 346–348.
39. Комплексная переработка отходов производства борной кислоты с получением материалов для стройиндустрии / П.С. Гордиенко, А.В. Козин, С.Б. Ярусова, И.Г. Згиблый // Архитектура и строительство Дальнего Востока: Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). Отдельные статьи (специальный выпуск). – 2014. – № 12. – Москва: Горная книга, 2014. – С. 60–66.
40. Патент 2595682 Российская Федерация, МПК C01B 33/24; C30B 7/10; C30B 29/34; C30B 29/62; B82B 3/00; B82Y 40/00. Способ получения волластонита: № 2015141614/05; заявл. 30.09.2015; опубл. 27.08.16, Бюл. № 24 / Гордиенко П.С., Ярусова С.Б., Козин А.В., Степанова В.А., Шабалин И.А., Жевтун И.Г.
41. Industrial waste as raw material for producing synthetic wollastonite in Russia / S.B. Yarusova, P.S. Gordienko, Y.C. Sharma [et al.] // International Journal of Environmental Science and Development. – 2017. – Vol. 8, № 1. – P. 1–5. – DOI: 10.18178/ijesd.2017.8.1.910
42. Материал на основе синтетического волластонита и его влияние на функциональные свойства мелкозернистого бетона / П.С. Гордиенко, С.Б. Ярусова, А.В. Козин [и др.] // Перспективные материалы. – 2017. – № 9. – С. 40–48.
43. Influence of synthetic calcium silicates on the strength properties of fine-grained concrete / S.B. Yarusova, P.S. Gordienko, F.V. Kozin [et al.] // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2018. – Vol. 347. – P. 012041. – DOI: 10.1088/1757-899X/347/1/012041
44. Переработка промышленных отходов с получением добавки для строительной отрасли / И.А. Балахнин, С.Б. Ярусова, П.С. Гордиенко, А.В. Козин // Человек и биосфера: XVIII Междунар. молодёжная эколог. конф. (Владивосток, 26–27 марта 2021 г.). – Владивосток: НОКЦ «Живая вода», 2021. – DOI: 10.13140/RG.2.2.26823.83365
45. Влияние добавки на основе синтетического волластонита на функциональные свойства бетона / П.С. Гордиенко, А.В. Козин, С.Б. Ярусова [и др.] / Дальневосточная весна – 2016: 14-я Междунар. науч.-практ. конф. по проблемам экологии и безопасности (Комсомольск-на-Амуре, 28 апреля 2016 г.). – Комсомольск-на-Амуре: ФГБОУ ВО «КнАГТУ», 2016. – С. 90–93.

46. Гидрофобизация / А.А. Пащенко, М.Г. Воронков, Л.А. Михайленко [и др.]. – Киев: Наукова думка, 1973. – 240 с.

47. Production of Synthetic Wollastonite Using Gypsum Technogenic Raw Materials / S.B. Yarusova, P.S. Gordienko, I.Yu. Buravlev [et al.] // IV Congress “Fundamental research and applied developing of recycling and utilization processes of technogenic formations”. KnE Materials Science. – P. 511–524. – DOI: 10.18502/kms.v6i1.8135

48. Возможности использования продуктов автоклавной обработки борогипса в строительной отрасли / П.С. Гордиенко, С.Б. Ярусова, А.В. Козин, В.Т. Гуляев // Социально-экономическое развитие моногородов: традиции и инновации: матер. науч.-практ. конф. с междунар. участием (Дальнегорск, 26–27 мая 2016 г.). – Владивосток: ДВФУ, 2016. – С. 48–59.

49. Влияние условий синтеза силикатного наполнителя на свойства мелкозернистого бетона / С.Б. Ярусова, П.С. Гордиенко, А.В. Козин [и др.] // Военно-инженерное дело на Дальнем Востоке России: матер. VI Всерос. науч.-практ. конф. – Владивосток: ВУЦ ДВФУ, 2022. – С. 153–156. – ISBN 978-5-90363-186-5

Глава 8. ПОЛУЧЕНИЕ ВЯЖУЩЕГО МАТЕРИАЛА ИЗ БОРОГИПСА МИКРОВОЛНОВЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

К.Г. Григорян, А.А. Хачатрян, С.М. Айрапетян

*Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна НАН РА,
г. Ереван, Республика Армения*

Аннотация: *Исследован процесс дегидратации борогипса под действием микроволнового (МВ) излучения с получением полугидрата сульфата кальция в качестве вяжущего материала. Показано, что вяжущее на основе борогипса, полученного в МВ печи в присутствии добавок малеината калия (МК) и карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ), по прочностным показателям вдвое превосходит вяжущие, полученные из борогипса традиционными методами.*

Ключевые слова: *борогипс, микроволновое излучение, дегидратация, минерализатор.*

Невозобновляемость минерального сырья требует крайне бережного отношения к нему. На фоне истощения природных ресурсов перспективным направлением становится использование в качестве исходного сырья отходов химических производств. К тому же на транспортировку и хранение этих отходов затрачиваются значительные средства. Использование отходов одновременно приводит к улучшению экологической обстановки в регионах, где имеются места их хранения.

В области производства строительных материалов практический интерес представляют многотоннажные гипсодержащие техногенные отходы. В связи с этим остро стоит вопрос о возможной переработке и использовании борогипса в качестве строительного материала вместо природного гипса.

Известны два принципиально различных способа получения гипсовых вяжущих.

Строительный гипс, представляющий собой преимущественно полугидрат сульфата кальция β -модификации, получают путем термической обработки гипсового камня при температуре 140–160 °С. Производство предполагает дробление гипса до мелких кусков размером 50 мм с последующим измельчением с остатком на сите 02 не более 10–15%. Термическая обработка проводится до, после или во время измельчения. Наиболее распространенные методы – обезвоживание гипса в специальных котлах или обжиг в сушильных барабанах.

Области применения полученного β -гипса ограничены, так как для получения из него пластичной массы необходимо 50–60 % воды, а для гидратации – только 20 %, что определяет его высокую пористость и низкую прочность [1].

Для получения более прочных и крупных кристаллов полуводного сульфата кальция α -модификации (α -CaSO₄ · 0,5H₂O) термообработку гипса проводят не на воздухе, а в среде насыщенного пара (в автоклаве под давлением 0,3–0,4 МПа) или в растворах солей (CaCl₂, MgCl₂ и др.) при температуре 95–100 °С. Однако эти способы получения высокопрочного гипса характеризуются высокими энергозатратами, длительностью процесса и другими производственными трудностями. Чтобы строительный гипс, полученный вышеуказанными способами, имел достаточную прочность, необходимо использовать руду с содержанием гипса более 70 % [2].

Содержание гипса (79–88%) и присутствующие в фосфогипсе примеси позволяют в гидротермальных условиях (120–130 °С) из фосфогипса получить вяжущее вещество достаточной прочности при использовании минерализаторов (малеинат кальция и др.) [3].

Борогипс – отход производства борной кислоты, полученный при сернокислотной переработке даптолитового концентрата (2CaO · B₂O₃ · 2SiO₂ · H₂O). Состав борогипса представлен в табл. 8.1.

Таблица 8.1

Химический состав борогипса, масс. %

CaO	SO ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	Аморф. SiO ₂	Крист. вода
19,95	29,10	2,75	3,12	27,45	15,13

Гранулометрический состав борогипса следующий: остаток на сите, масс. %, 04 – 2,8; 0315 – 1,6; 0125 – 39,6; 01 – 27,6; 0063 – 5,4; –0063 – 23 [4].

Борогипс, который содержит ~70–72 масс. % дигидрата сульфата кальция с примесью аморфного SiO₂, также проблематичен (как и бедные гипсовые породы) в отношении обогащения (процесс оценивается нерентабельным) [1, 5].

Известные промышленные способы получения гипсовых вяжущих, а именно обжиг, при атмосферном давлении или дегидратация в среде насыщенного водяного пара (автоклав) не позволяют получить вяжущее вещество из борогипса, соответствующее стандарту по своим физико-механическим свойствам [5].

С помощью флотации, а затем перекристаллизацией в автоклаве, из борогипса получают вяжущее с небольшой, но достаточной прочностью [5]. Метод довольно сложен. В результате снова образуются отходы – аморфный SiO₂, который можно было бы снова использовать в качестве строительного материала.

Для достижения необходимых прочностных показателей борогипсового вяжущего нужно либо применение дополнительных вяжущих веществ, либо получение другой, более прочной α -модификации полуводного гипса.

С целью получить более прочный α -полуводный гипс в работе [2] куски природного гипса размером 10–50 мм обезвоживали в высокочастотном (2,45 ГГц) электромагнитном поле мощностью 0,5–50 кВт в течение 10–60 мин. Получено гипсовое вяжущее, содержащее, масс. %: α -CaSO₄ · 0,5 H₂O – 70–90, β -CaSO₄ · 0,5 H₂O – 10–30 и имеющее прочность около 7 МПа.

В этом случае используется стандартная гипсовая руда, причем степень крупности руды считается чрезвычайно важным параметром.

Исходя из вышеизложенного нами сделана попытка решить данную проблему альтернативным способом, как и в случае бедных гипсовых пород [6], с использованием микроволнового излучения (МВ-излучения).

Главной особенностью микроволнового нагрева является то, что в отличие от обычного нагревания, где материал нагревается за счет теплопроводности, проникающая способность МВ-излучения приводит к быстрому объемному нагреванию образцов, что позволяет эффективно его использовать в процессах сушки, спекания, растворения различных веществ.

В последнее время стали производить микроволновые туннельные печи большой мощности (Lindauer Dornier), которые применяются при получении строительных плиток, для высушивания шихт. Однако в лабораторных условиях для небольших по объему и весу образцов достаточно активно используются бытовые микроволновые печи, мощность которых позволяет успешно решать поставленные задачи [7].

Исследования проводились в бытовой микроволновой печи с частотой излучения 2,45 ГГц и мощностью 800 Вт. Количество борогипса в каждом опыте составляло 50 г.

Для управления процессом структурообразования, регулировки сроков схватывания и твердения полугидрата в МВ печи в борогипс вводили функциональные добавки, такие как малеинат калия, карбоксиметилцеллюлоза, NaCl и поливинилацетатная эмульсия.

Сравнительные исследования по получению полуводного гипса проводились параллельно, как в микроволновой печи, так и известными способами – в сушильной печи при температуре 180–200 °С и времени дегидратации 2 ч и в автоклаве при давлении 0,3 МПа, температуре 120–135 °С и времени выдержки 70 мин с применением предложенных нами минерализаторов при обработке фосфогипса [3].

Из полученного различными методами полуводного гипса заливали кубики (3×3×3 см) для определения прочности на сжатие, а также сроков схватывания вяжущего и водогипсового соотношения.

Для изучения кинетики дегидратации борогипса в микроволновой печи при различных мощностях МВ-излучения образец в количестве 50 г помещался в МВ печь и через каждые 5–10 мин отбиралась проба с целью определения остаточной кристаллизационной влаги.

С целью определения времени, необходимого для получения полуводного гипса из исходного двуводного гипса, была исследована кинетика дегидратации борогипса в микроволновой печи при различных мощностях МВ-излучения.

Сравнение кривых на рис. 8.1а, б показывает, что скорость дегидратации зависит от мощности излучения и практически не зависит от типа использованной добавки. При этом длительность процесса, необходимого для получения полуводного гипса (что соответствует 3,2 масс. % влагосодержания образца), при мощностях МВ-излучения 800, 400 и 240 Вт составляет 28, 54 и 73 мин соответственно.

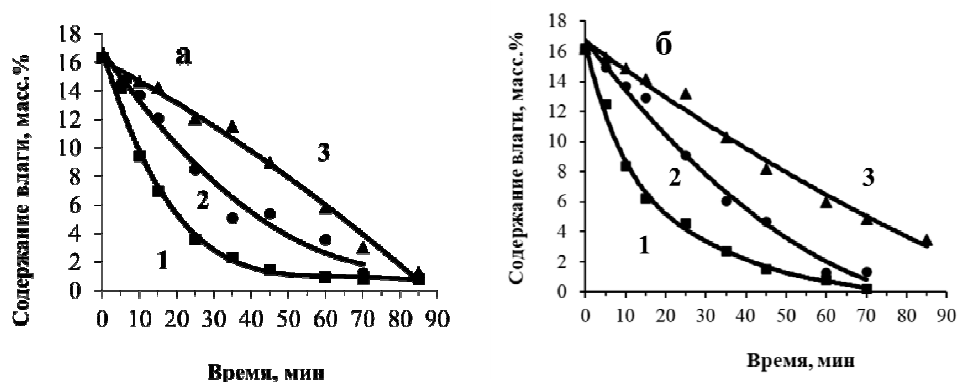


Рис. 8.1. Кинетические кривые дегидратации борогипса в зависимости от мощности микроволнового излучения (МВ-излучения): а – с добавкой 0,1 масс. % МК; б – с добавкой 0,5 масс. % КМЦ (1 – 800, 2 – 400, 3 – 240 Вт)

Исследованы технологические и прочностные параметры вяжущих материалов на основе полученного различными методами полуводного гипса, а также влияние на них различных добавок-минерализаторов. Результаты физико-механических испытаний приведены в табл. 8.2.

Таблица 8.2

Физико-механические показатели полученных образцов

№ п/п	Добавка		Сроки схватывания, мин		Водо-гипсо- вое соот- ноше- ние, масс. %	Предел прочности при сжатии, МПа			
	Вид добав- ки	Содер- жание, масс. %	Начало	Конец		2 ч	Сутки		
							3	7	21
МВ печь									
1	Без доб.	–	2	3	67	–	–	4,3	4,3
2	ПВА эмульсия	0,3	3	6	64	–	–	3,3	3,3
3	ПВА эмульсия	0,5	2	4	67	–	–	3,9	3,9
4	ПВА эмульсия	1,0	2	3	70	–	–	4,4	4,4
5	NaCl	0,1	2	4	63			4,4	4,5
6	МК	0,1	6	11	62	3,4	8,9	8,9	9,0
7	КМЦ	0,5	2	4	67	2,5	8,1	8,0	8,2
8	КМЦ + МК	0,5 + 0,1	7	10	68	–	–	2,6	2,7

№ п/п	Добавка		Сроки схватывания, мин		Водо- гипсо- вое соот- ноше- ние, масс. %	Предел прочности при сжатии, МПа			
	Вид добав- ки	Содер- жание, масс. %	Начало	Конец		2 ч	Сутки		
							3	7	21
Автоклав									
9	МК	0,1	6	10	66	–	4,0	3,9	3,6
Сушильная печь									
10	–	–	3	4	67	1,7	3,6	3,5	3,6
11	МК	0,1	4	5	66	1,6	3,7	3,9	3,9
12	КМЦ	0,5	2	3	66	–	3,8	3,8	4,0

Сравнение физико-механических показателей вяжущего, полученного в микроволновой печи, свидетельствует о том, что малые добавки (до 0,5 масс. %) МК или КМЦ способствуют существенному возрастанию механической прочности вяжущего, улучшению его технологических параметров, на что указывает удлинение сроков схватывания материала. Так, прочность образцов возрастает с 4,3 (без добавок, см. табл. 8.2, образец 1) до 8,2 и 9,0 МПа (с МК и КМЦ, см. табл. 8.2, образцы 6, 7).

В то же время добавление к борогипсу ПВА эмульсии или хлористого натрия не дает положительного эффекта, и полученные результаты сопоставимы с данными для гипса без всяких добавок.

Интересно, что вышеуказанные активные добавки МК и КМЦ не улучшают вяжущие свойства полуводного гипса, полученного из борогипса в сушильном шкафу или автоклаве, тогда как известно, что использование регулятора кристаллизации МК при дегидратации фосфогипса в автоклавах приводит к образованию высокопрочного гипса α -модификации.

Вяжущие, полученные в МВ печи с добавкой МК и КМЦ, характеризуются повышенной водостойкостью. Прочность образцов влажного хранения (эксикатор, относительная влажность – 100%) через 3 месяца составляет 7,9 и 7,8 против 9,0 и 8,2 МПа воздушного хранения. Коэффициент размягчения составляет соответственно 0,87 и 0,95. Образец с добавкой NaCl (см. табл. 8.2, образец 5) при влажном хранении в течение 3 месяцев наращивает механическую прочность с 4,5 до 7,9 МПа, коэффициент размягчения равен 1,75.

Водостойкость вяжущего, полученного в МВ печи с добавкой МК и КМЦ, объясняется присутствием аморфного SiO_2 в исходном борогипсе, что позволяет рекомендовать его для использования во влажных атмосферных условиях.

Идентификация полученных образцов рентгенографическим анализом показала (рис. 8.2), что полученные рентгенограммы почти идентичны. Основные линии на кривых с d/n 6,05; 3,46; 2,80; 2,13; 1,84 Å принадлежат полугидрату сульфата кальция, что свидетельствует о том, что структуры α - и β -модификации не отличаются и что молекулы добавок не внедряются в структуру полугидрата.

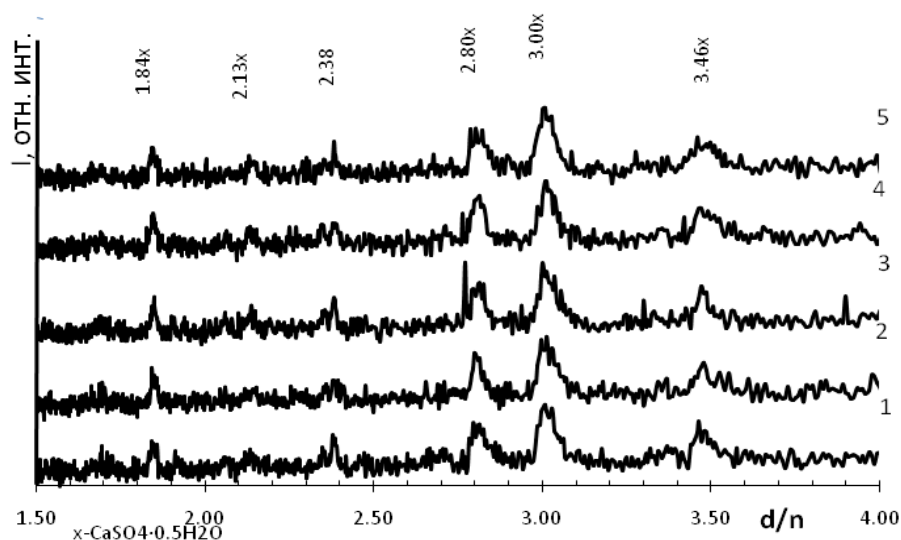


Рис. 8.2. Рентгенограммы полугидрата сульфата кальция, полученного из борогипса:
1 – с добавкой МК в МВ печи; 2 – с добавкой МК в сушилке; 3 – с добавкой КМЦ
в МВ печи; 4 – без добавок в МВ печи; 5 – без добавок в сушилке

С целью уточнения данных о структурных различиях полугидрата сульфата кальция и более четкой его идентификации проведен ИК спектроскопический анализ.

ИК спектры поглощения сняты на призмном спектрографе ИКС-14 в области $500\text{--}3800\text{ см}^{-1}$. Образцы приготовили методом прессования в вазелиновом масле.

На рисунке 8.3 представлены ИК спектры образцов, полученных под действием МВ-излучения в микроволновой печи (кривые 1, 2), а также дегидратацией борогипса в сушилке (кривая 3).

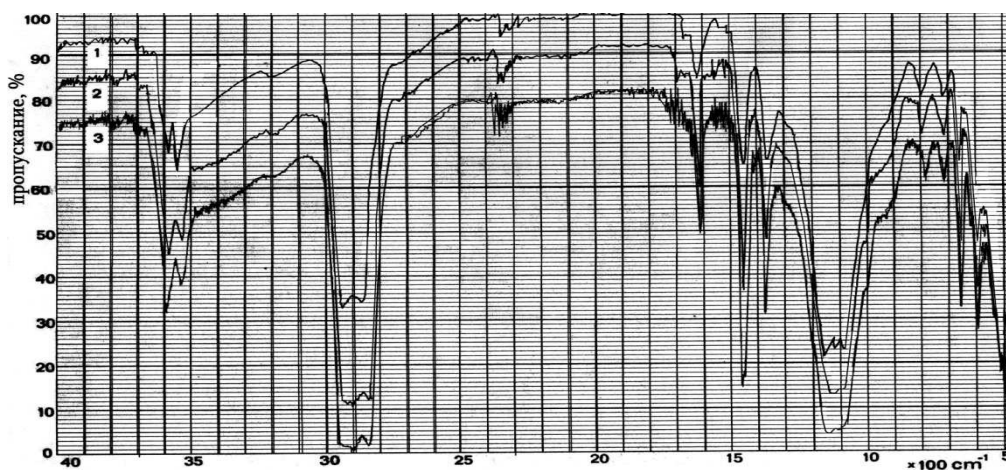


Рис. 8.3. ИК спектры полугидрата сульфата кальция, полученного из борогипса в МВ печи: 1 – с добавкой МК; 2 – с добавкой КМЦ; 3 – с добавкой МК в сушилке

Сопоставление спектров показало, что в области валентных колебаний ОН-групп все три образца кристаллогидрата сульфата кальция обнаруживают широкую полосу поглощения с двумя максимумами при 3535 и 3590 см^{-1} , но интенсивность первой основной полосы поглощения и соотношения этих полос на кривой 1 отличны от кривых 2 и 3, что можно отчасти связать с присутствием в образце полугидрата α -модификации, что также подтверждается кристалло-оптическим анализом.

В области деформационных колебаний молекул воды полугидрата сульфата кальция на трех кривых обнаруживаются полосы поглощения при 1615 (кривая 1) и 1610 см^{-1} (кривые 2 и 3). Появление полос характерно для спектров поглощения кристаллогидратов, в которых вода сохраняет свою химическую индивидуальность. Полосы поглощения соответствуют собственным колебаниям воды; в области 1090, 1150 и 665 см^{-1} обусловлены колебанием тетраэдрического иона SO_4^{2-} .

Полоса поглощения 1090–1150 см^{-1} на кривой 1 расщеплена на несколько острых пиков, что также можно приписать присутствию полугидрата α -модификации в образце 1. Коротковолновую полосу 785 см^{-1} можно отнести к аморфной модификации кремнезема.

Таким образом, вяжущие на основе борогипса, полученные в поле СВЧ и с добавками МК или КМЦ, по прочностным показателям почти вдвое превосходят вяжущие, полученные из борогипса традиционными методами обработки, т.е. по сравнению с традиционными способами метод МВ-излучения позволяет получать гипсовые вяжущие материалы с улучшенными технологическими и прочностными параметрами за более короткий срок и со значительно меньшими энергозатратами.

Список использованных источников

1. Логвиненко, А.Г. Физико-химические основы получения и твердения вяжущих материалов из рыхлых гипсовых пород / А.Г. Логвиненко, М.А. Савинина. – Новосибирск, 1974. – 108 с.
2. Патент РФ № 2023699, С04В11/02. Способ изготовления гипсового вяжущего / Бобков Е.А., Ромашков А.В., Шверцер Б.А. 1994.
3. Получение строительного гипса из фосфоритового фосфогипса / Г.О. Григорян, Л.Г. Багинова Л.Г. [и др.] // Труды НИУИФ-а. – Москва, 1989. – С. 109–120.
4. Прочностные свойства цементного камня на основе борогипса / П.С. Гордиенко, С.Б. Ярусова, И.А. Шабалин [и др.] // Материалы III Междунар. конф. по химии и химической технологии (Ереван, 16–20 сентября 2013 г.). – Ереван, 2013. – С. 346–348.
5. Патент РФ № 2324654, С01F11/46, В03D1/02. Способ переработки гипсо-содержащего сырья / Семлёв В.С., Реутов В. А., Кондриков Н.Б. 2007.
6. Obtainment of binding materials from poor gypsum deposits under the impact of microwave emission / K. Grigoryan, L. Baginova, A. Khachatryan, G. Harutyunyan // III International Conferense “Chemistry and Chemical technology” (16–20 September, Yerevan). Yerevan, 2013. – P. 255.
7. Бердоносков, С.С. Микроволновое излучение в химической практике / С.С. Бердоносков, Д.Г. Бердоносова, И.В. Знаменская // Химическая технология. – 2000. – № 3. – С. 2–8.

Глава 9. СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ СИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ ИЗ БОРОГИПСА

С.Б. Ярусова¹, П.С. Гордиенко¹, А.Е. Панасенко¹, У.В. Харченко¹,
И.А. Беленева², Е.А. Нехлюдова¹, С.Б. Буланова¹

¹ Институт химии ДВО РАН, 690022, Приморский край, г. Владивосток,
пр. 100-летия Владивостока, 159

² Национальный научный центр морской биологии им. А.В. Жирмунского ДВО
РАН, 690041, Приморский край, г. Владивосток, ул. Пальчевского, 17

Аннотация. Показаны перспективы применения силикатов кальция, полученных из отходов борного производства в условиях безавтоклавной обработки (температура 20–25 °С) и в гидротермальных условиях (температура – 118 и 220 °С), в качестве сорбентов тяжелых металлов, органических красителей (метиленового синего), условно-патогенных микроорганизмов *Escherichia coli* и *Bacillus subtilis*. С использованием уравнения кинетики, ранее предложенного авторами, более детально проведен анализ кинетики адсорбции микроорганизмов образцами силикатов кальция, полученными в условиях гидротермальной обработки при различной продолжительности.

Ключевые слова: отходы борного производства, силикаты кальция, сорбенты, тяжелые металлы, метиленовый синий, условно-патогенные микроорганизмы, кинетика адсорбции.

Перечень силикатов кальция и материалов на их основе, применяемых и активно исследуемых как сорбенты для извлечения различных поллютантов из объектов окружающей среды (тяжелых металлов, долгоживущих радионуклидов, пестицидов, красителей, фенолов, неорганических анионов, а также патогенных и условно-патогенных микроорганизмов), достаточно широк. Среди соединений данного класса – гидрометасиликат кальция CSH(I) , ксонотлит $\text{Ca}_6[\text{Si}_6\text{O}_{17}](\text{OH})_2$, 11 Å тоберморит $\text{Ca}_{10}[\text{Si}_{12}\text{O}_{31}](\text{OH})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, волластонит $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{18}$, риверсайдит $\text{Ca}_5[\text{Si}_6\text{O}_{16}](\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и др. Если проанализировать хронологию научной литературы по данному вопросу, то можно найти значительное количество исследований, которые проводятся более 40 лет [1–19]. В последнее время активно исследуют сорбционные материалы на основе силикатов кальция. В качестве примеров можно привести композитный сорбент на основе кальцита, гидросиликата кальция C_3S и силикагеля; магнитный наноструктурированный гидросиликат кальция; композитный адсорбент на основе гидроксиапатита/гидрата силиката кальция (НАР/С-С-Н); наноструктурированный гидрат силиката кальция, модифицированный Fe(III) и намагниченный коммерческими или синтетическими наночастицами магнетита; немодифицированный и модифицированный полиэтиленмином гидросиликат кальция CSH(I) ;

силикат кальция, функционализированный тиолом; наносиликат кальция, модифицированный оксидом меди; композит, состоящий из кристаллических цеолитов (стилбит и тетранатролит) и аморфного гидрата силиката кальция C-S-H(II) и др. [20–27].

Авторами данной главы в монографии [28] были обобщены результаты собственных исследований по синтезу и изучению сорбционных свойств силикатов кальция по отношению к ионам тяжелых металлов, метиленовому синему, патогенным и условно-патогенным микроорганизмам *Escherichia coli* и *Bacillus subtilis*. В качестве промышленного источника получения силикатов кальция рассматривались отходы борного производства. В данной главе кратко представлены основные результаты по использованию силикатов кальция, полученных из борогипса в различных условиях, в качестве сорбентов.

Отходы производства борной кислоты (с содержанием основных компонентов, масс. %: SiO_2 – 26–28; CaO – 26–28; SO_4^{2-} – 38–40; Fe_2O_3 – 1,8–2,0; Al_2O_3 – 0,6–0,8; B_2O_3 – 0,7–1,2; MnO – 0,2; MgO – 0,1–0,2) смешивали с раствором гидроксида калия квалификации «ч.д.а» в стехиометрическом соотношении. Синтез проводили в воздушной атмосфере при комнатной температуре (20–25 °С) с ультразвуковой обработкой реагирующей смеси в течение 6 ч (далее – БГ СК-20) либо в лабораторном автоклаве при температурах 118 и 220 °С в течение 3 ч (далее – БГ СК-118 и БГ СК-220 соответственно). Для образца, полученного при 220 °С, проводили синтез и в течение 6 ч (далее – БГ СК-220-6 ч).

Данные по фазовому составу исследуемых образцов, их плотности и удельной поверхности приведены в табл. 9.1.

Таблица 9.1

Характеристика сорбентов на основе силикатов кальция

Сорбент	Фазовый состав продукта	Удельная поверхность, м ² /г; плотность, г/см ³
БГ СК-20	Аморфная фаза, CaCO_3 (кальцит), SiO_2 (кварц)	50 м ² /г
БГ СК-118	Аморфная фаза, кальцит CaCO_3 , кварц SiO_2	22,0–40,0 м ² /г; 2,25 г/см ³
БК СК-220	Аморфная фаза, тоберморит 9Å $\text{Ca}_4(\text{Si}_6\text{O}_{15})(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	102,4 м ² /г; 2,65 г/см ³
БГ СК-220-6 ч	Аморфная фаза, тоберморит 9Å $\text{Ca}_4(\text{Si}_6\text{O}_{15})(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; ксонотлит $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$	155,2 м ² /г; 3,1 г/см ³

Как видно из представленной таблицы, формирование кристаллических силикатов кальция происходит в условиях автоклавной обработки борогипса при температуре 220 °С.

Сорбция ионов тяжелых металлов

В таблице 9.2 приведены некоторые результаты собственных исследований авторов по сорбции ряда ионов тяжелых металлов образцами, полученными в вышеуказанных условиях.

Таблица 9.2

Значения максимальной сорбционной емкости силикатов кальция по отношению к ионам тяжелых металлов

Сорбируемые ионы (сорбат)	Образец из табл. 9.1	Условия сорбции		Максимальная сорбционная емкость, A_m , ммоль·г ⁻¹	Литература
		Соотношение Т:Ж	Температура, °С		
Co^{2+} ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$)	БГ СК-20	1:40	20	4,04	29
	БГ СК-118	1:400	20–60	0,72–1,33	30
Cd^{2+} ($CdCl_2 \cdot 2,5H_2O$)	БГ СК-118	1:40	20	1,7	31, 32
Pb^{2+} ($PbCl_2 \cdot 2,5H_2O$)	БГ СК-118	1:1000	20	2,73	33, 34
Zn^{2+} ($ZnCl_2$)	БГ СК-118	1:40	20	1,4	35
Ni^{2+} ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)	БГ СК-118	1:40	20	1,8	36
Cu^{2+} ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$)	БГ СК-118	1:400, pH = 5,0	20	1,14	37
Sr^{2+} ($SrCl_2 \cdot 6H_2O$)	БГ СК-118	1:50	20	2,45	38
	БК СК-220 / БГ СК-220-6 ч	1:400	20–60	0,1–0,2	39

Как видно из представленной таблицы, материалы на основе силикатов кальция, полученные в результате щелочной обработки борогипса, представляют определенный интерес при их использовании в качестве сорбентов для очистки водных растворов от ионов тяжелых металлов. Для корректного сравнения образцов по величинам сорбционной емкости необходимо проведение дополнительных исследований при одинаковых соотношениях твердой и жидкой фаз, диапазонах исходных концентраций, температурах.

На основе полученных данных по сорбции ионов Co^{2+} из водных растворов без солевого фона [29, 40] продуктом щелочной обработки борогипса, полученным при комнатной температуре (20–25 °С) с ультразвуковой обработкой реагирующей смеси в течение 6 ч (БГ СК-20), сорбционная емкость которого достигает ~ 4,1 ммоль/г, авторами [41–43] разработаны составы на основе $CaCoSi_2O_6$ для получения методом искрового плазменного спекания твердотельных керамических матриц для иммобилизации кобальта с высоким значением относительной плотности (до 99,9%), прочности на сжатие (до 637,3 МПа) и микротвердости по Виккерсу (до 8,34 ГПа), со скоростью выщелачивания кобальта (R_{Co}), не превышающей 10^{-7} г·см⁻²·сут⁻¹, и коэффициентом диффузии (D_e) 10^{-12} – 10^{-17} см²·с⁻¹, что соответствует требованиям ГОСТ Р 50926–96 для отвержденных высокоактивных отходов. Разработанные силикатные матрицы представляют

практический интерес для технологий очистки и переработки радиоактивных отходов, создания радиоизотопной продукции. Детально результаты данных исследований представлены в главе 10.

Основным механизмом сорбции является катионный обмен ионов Ca^{2+} на ионы соответствующего металла Me^{2+} . Получаемые в выбранных условиях силикатно-кальциевые сорбенты представляют собой многокомпонентные системы, и при исследовании механизма сорбции ионов тяжелых металлов и радионуклидов необходимо учитывать возможность взаимодействия солей металлов с гидросиликатом кальция, CaCO_3 , SiO_2 и $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в зависимости от выбранного вида исходного сырья и продуктов синтеза. С этой целью в предыдущих работах [28, 44] проведен расчет значений свободной энергии Гиббса ($\Delta G^\circ_{\text{х.р.}}$) для соответствующих химических реакций, который показал, что термодинамически возможными во всех случаях являются реакции взаимодействия солей металлов с силикатом кальция с образованием силикатов соответствующих металлов. Для сульфата кальция термодинамически возможными являются только реакции с хлоридами свинца и стронция; для карбоната кальция – все реакции.

Данные рентгенофазового анализа (РФА) осадков после сорбции подтверждают предварительные расчеты $\Delta G^\circ_{\text{х.р.}}$, характеризующие наиболее вероятные реакции образования соответствующих соединений в рассматриваемых процессах. На дифрактограммах осадков после сорбции в соответствующих экспериментах обнаружены следующие кристаллические фазы: в опытах с Cd^{2+} – фаза карбоната кадмия CdCO_3 , в опытах с Pb^{2+} – фазы сульфата PbSO_4 и карбоната PbCO_3 свинца, в опытах со Sr^{2+} – фазы сульфата SrSO_4 и силиката SrSiO_3 стронция, в опытах с Cu^{2+} – фазы CuCO_3 и CaCuO_2 . Поскольку гидросиликаты свинца, меди, цинка, никеля и кадмия являются рентгеноаморфными, в составе осадков после сорбции методом РФА идентифицировать их не представляется возможным. Данные подтверждены атомно-абсорбционным анализом динамики концентрации ионов Ca^{2+} в фильтратах после сорбции (рис. 9.1), а также элементным анализом твердых осадков после сорбции (рис. 9.2) [44].

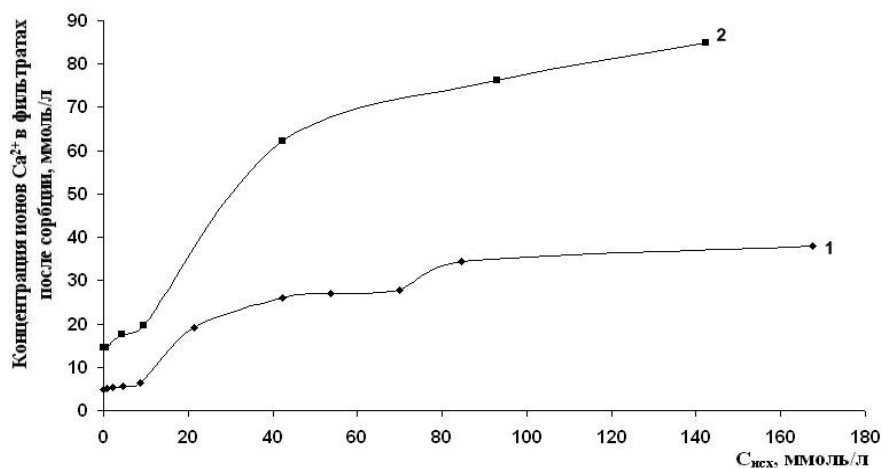


Рис. 9.1. Зависимости концентрации ионов Ca^{2+} в фильтратах после сорбции от исходных концентраций ионов Cd^{2+} (1) и Ni^{2+} (2) в растворе

Так, данные атомно-абсорбционной спектроскопии на примере сорбции ионов Cd^{2+} и Ni^{2+} , представленные на рис. 9.1, показывают, что с увеличением исходной концентрации исследуемых ионов в растворах увеличивается и концентрация ионов Ca^{2+} в фильтратах после сорбции, что свидетельствует о замещении ионов Ca^{2+} на ионы Cd^{2+} и Ni^{2+} в компонентах силикатных сорбентов. Аналогичные зависимости получены и для ионов Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sr^{2+} .

Данные, полученные методом атомно-абсорбционной спектроскопии, коррелируют с результатами анализа элементного состава твердых осадков после сорбции, выполненного с помощью энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного метода (см. рис. 9.2).

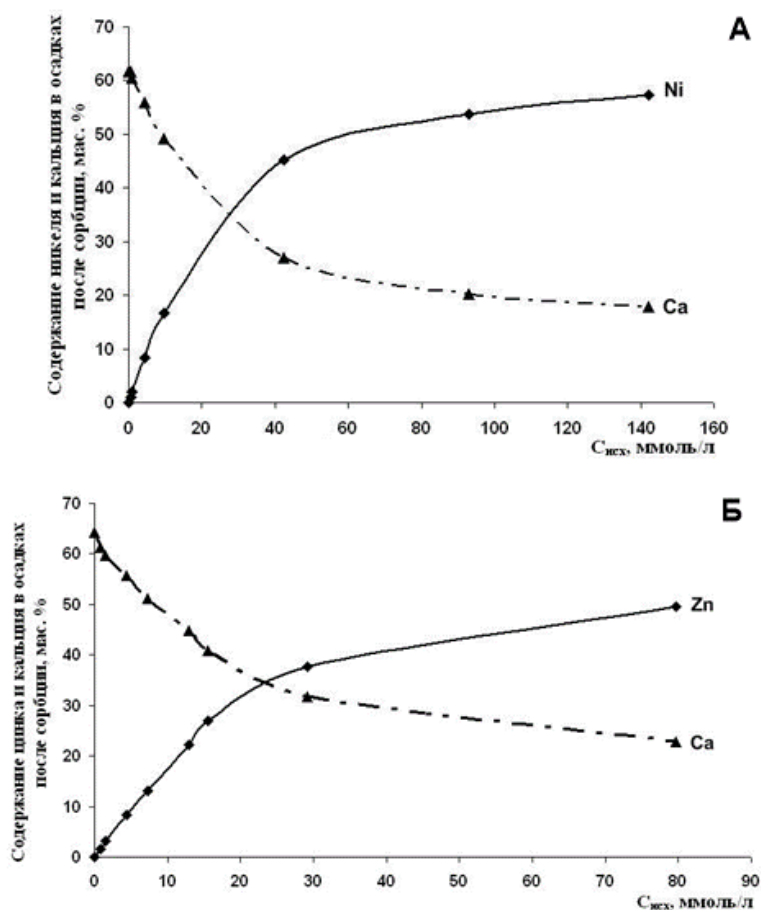


Рис. 9.2. Зависимости содержания кальция в осадках после сорбции от исходной концентрации ионов Ni^{2+} (а) и Zn^{2+} (б)

Из рисунка 9.2 видно, что с увеличением исходной концентрации ионов Ni^{2+} и ионов Zn^{2+} в осадках после сорбции уменьшается содержание кальция и увеличивается содержание никеля и цинка. Изменение содержания других элементов, присутствующих в составе осадков (Si, S, K, Fe), не наблюдалось.

Более детально результаты исследований механизма сорбции ионов Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} приведены в работах [29, 31–38, 40, 44]. Однако во всех случаях детальное изучение механизма сорбции требует дополнительных исследований.

Кинетические зависимости сорбции ионов тяжелых металлов силикатами кальция из борогипса приведены в вышеуказанных работах (см. табл. 9.2), а в работе [45] для образца, полученного автоклавным методом (БГ СК-118), приведен анализ кинетических закономерностей в соответствии с моделями химической кинетики.

Сорбция метиленового синего (МС)

Сорбционные свойства синтетических силикатов кальция (образцы БК СК-220 и БГ СК-220-6 ч), полученных из борогипса, были изучены и на модельном красителе – метиленовом синем. В таблице 9.3 приведены данные по сорбционным свойствам материалов на основе силикатов, в том числе на основе силикатов кальция по отношению к МС, имеющиеся в современной научной литературе [46–58].

Таблица 9.3

Значения максимальной сорбционной силикатов и материалов на их основе по отношению к метиленовому синему

Сорбент, фазовый состав, удельная поверхность	Условия сорбции		Сорбционная емкость, мг/г	Источник
	Соотношение Т:Ж	Температура, время		
«Трепел» (препарат, Республика Беларусь, состав не указан)	1:250	20 °С, 20 мин	111,2385	[46]
Цеолит (состав не указан)	1:250	20 °С, 20 мин	38,8309	[46]
Сорбент на основе кварца, кристобалита, кальцита и тоберморита ($\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 37,28 м ² /г	1: (417–5000)	25 °С, несколько минут	12,55	[47]
Сорбент на основе тоберморита, 52,8 м ² /г	1:100	25 °С, 72 ч	76,28	[48]
Композит на основе активированного угля и гидроксипатита с добавлением CaSiO_3	1:1000	25 °С, 48 ч	6,44–7,95	[49]
Фильтрующий материал Absol на основе тоберморита (SiO_2 (61 %), CaCO_3 (26 %))	1:10	24 ч	66,67	[50]
Высокопористые стеклянные микросферы, полученные из отходов стекла (состав: содалит $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), гидрат карбоната натрия ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), тоберморит ($\text{Ca}_5(\text{Si}_6\text{O}_{16})(\text{OH})_2$), 19,7 м ² /г	1:1000	25 °С, 0,5–12 ч	122,0	[51]

Сорбент, фазовый состав, удельная поверхность	Условия сорбции		Сорбционная емкость, мг/г	Источник
	Соотношение Т:Ж	Температура, время		
Композит на основе гидросиликата кальция, 62–182 м ² /г	1:1000	25 °С, 6 ч	24,8–26,1	[52]
Аморфные гидросиликаты кальция из рисовой соломы с различным соотношением Ca:Si	1:200	25 °С, 40 мин	53,8–120,8	[28, 53]
Аморфные и кристаллические модельные гидросиликаты кальция	1:200	25 °С, 40 мин	17,2–18,7	[28]
Сорбент на основе диатомита (состав: анальцим (NaAlSi ₂ O ₆ × H ₂ O), кварц), 74,42 м ² /г	1:100	15–35 °С	54,95–129,87	[54]

Было установлено, что сорбция метиленового синего на исследуемых образцах происходит по монослойному механизму, что подтверждается видом изотермы, в целом соответствующей модели Ленгмюра. Значения сорбционной емкости по МС для образцов БК СК-220 и БГ СК-220-6 ч составляют соответственно 24,0 и 24,4 мг/г, что сопоставимо с описанными в литературе силикатными материалами, близкими по составу. Можно сделать вывод о том, что время автоклавного синтеза сорбента в исследуемом случае не оказывает значительного влияния на сорбционную емкость конечного продукта по МС [59].

На рисунке 9.3 приведены кинетические кривые сорбции МС образцами БК СК-220 и БГ СК-220-6 ч при температуре 20 °С.

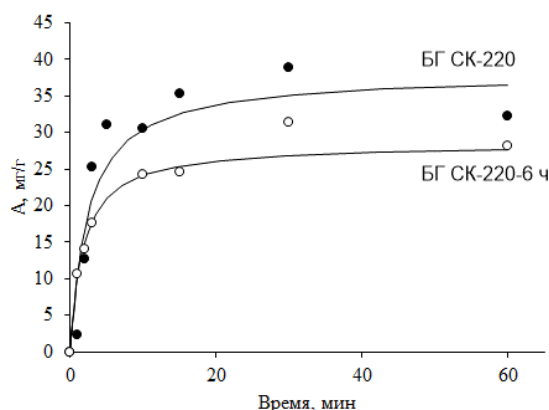


Рис. 9.3. Кинетические кривые сорбции МС образцами БК СК-220 и БГ СК-220-6 ч

Полученные данные по величине сорбционной емкости от температуры и времени сорбции обработаны также в соответствии с моделями псевдопервого и псевдвторого порядка:

$$\log(A_e - A_t) = \log A_e - \frac{k_1}{2.303} t, \quad (9.1)$$

$$\frac{t}{A_t} = \frac{1}{k_2 A_e^2} + \frac{1}{A_e} t, \quad (9.2)$$

где k_1 – константа скорости сорбции модели псевдопервого порядка, k_2 – константа скорости сорбции модели псевдовторого порядка; A_e , A_t – сорбционная емкость в состоянии равновесия и в момент времени t соответственно.

Кажущиеся псевдоскоростные константы k_1 и k_2 , соответствующие квадраты коэффициентов корреляции R^2 , показывающие правильность соотнесения с кинетическими моделями псевдопервого и псевдовторого порядков, приведены в табл. 9.4.

Таблица 9.4

Результаты обработки кинетических кривых адсорбции МС образцами силикатов кальция моделями химической кинетики

Температура, °С	Кинетическая модель			
	псевдопервого порядка		псевдовторого порядка	
	$k_1, \text{мин}^{-1}$	R^2	$k_2, \text{г} \cdot \text{ммоль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	R^2
БК СК-220	0,15	0,8295	0,008	0,9902
БГ СК-220-6 ч	0,073	0,6468	0,01	0,9876

Из данных, представленных в табл. 9.4, следует, что процесс сорбции в анализируемом временном интервале наилучшим образом описывается моделью псевдовторого порядка, о чем свидетельствуют соответствующие коэффициенты корреляции.

Линейные зависимости, полученные из экспериментальных данных по уравнению псевдовторого порядка, приведены на рис. 9.4.

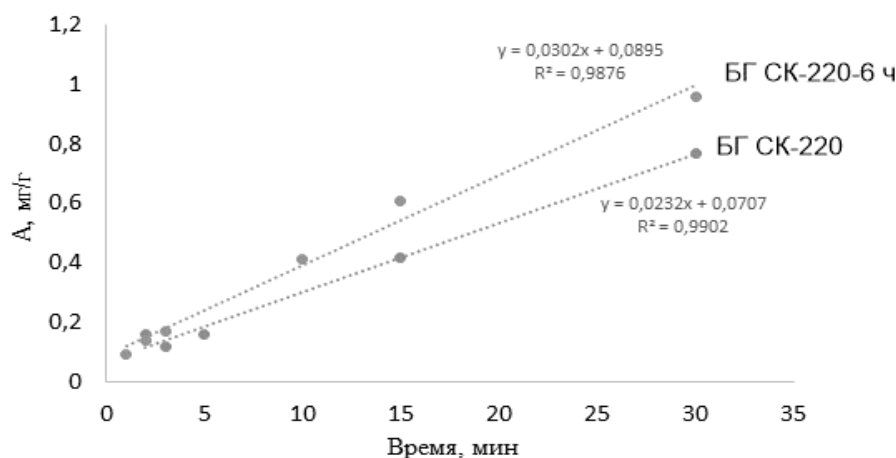


Рис. 9.4. Зависимости относительных величин сорбционной емкости в момент времени t от времени в соответствии с экспериментальными данными по сорбции МС образцами БК СК-220 и БГ СК-220-6 ч

Проводятся дальнейшие исследования взаимосвязи условий щелочной обработки борогипса, состава, структуры, морфологии, пористости получаемых силикатов кальция с их сорбционными свойствами по отношению к метиленовому синему и другим органическим красителям.

Сорбция микроорганизмов силикатами кальция

В настоящее время активно развиваются научные исследования, связанные с изучением особенностей взаимодействия природных, синтетических, а также модифицированных силикатов и алюмосиликатов с различными микроорганизмами, в том числе с патогенными и условно-патогенными микроорганизмами, что позволяет расширить области применения данных соединений, используя их, например, в качестве энтеросорбентов с сорбционно-детоксикационными свойствами, а также для очистки воды [60–68]. Знание закономерностей процессов адсорбции микроорганизмов, а также основных факторов, влияющих на этот процесс, позволит правильно спроектировать биологические фильтры или инфильтрационные системы, применение которых может значительно снизить концентрацию патогенных микроорганизмов в сточных водах. Факторы, влияющие на задержание и уничтожение микробных клеток в биологических системах фильтрации сточных вод, подробно рассмотрены в работах [70, 71].

В работе [72] было проведено сравнительное исследование сорбционных свойств аморфных и кристаллических силикатов кальция, полученных в водных растворах при обычных условиях ($t = 20^\circ\text{C}$) и в условиях автоклавной обработки реакционной смеси ($t = 220^\circ\text{C}$) в модельных системах $\text{CaCl}_2\text{-Na}_2\text{SiO}_3\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O-SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O-KOH-H}_2\text{O}$ соответственно относительно тестовых культур микроорганизмов *Escherichia coli* и *Bacillus subtilis* и ассоциации пресноводных бактерий. В качестве контрольного образца использовали реактив – двуокись кремния квалификации «ч», ГОСТ 4214–78. Было установлено, что наибольшую сорбционную емкость по отношению к изученным бактериям проявляют силикаты кальция. В случае ассоциации пресноводных бактерий степень адсорбции бактерий исследуемыми образцами силикатов кальция была выше или сопоставима с контрольным образцом ($\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$, «ч»). Результаты, полученные авторами, показали целесообразность проведения дальнейших исследований.

В работах [73, 74] представлены результаты исследования сорбционных свойств вышеуказанных силикатов кальция по отношению к микроорганизмам *Escherichia coli* и *Bacillus subtilis*. Установлено, что наибольшая сорбционная емкость исследуемых образцов наблюдается по отношению к бактериям *Escherichia coli* (до 79,4%). Эффективность сорбции *Bacillus subtilis* ниже по сравнению с *Escherichia coli* (до 45,5%). С использованием уравнения кинетики топохимических реакций, предложенного в работе [75], определены кинетические параметры исследуемого процесса. Показано, что экспериментальные результаты по кинетике с минимальными отклонениями отличаются от расчетных величин, полученных по предложенному уравнению, во всем анализируемом временном интервале.

Образец, полученный в гидротермальных условиях при температуре 220°C в модельной многокомпонентной системе $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O-SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O-KOH-H}_2\text{O}$, аналогичной по составу системе «борогипс – щелочь (KOH)», использовали в качестве модельного образца сравнения (далее – МО) при анализе сорбционных

свойств образцов из борогипса – БК СК-220 и БГ СК-220-6 ч. Удельная поверхность МО – 146,4 м²/г, фазовый состав: аморфная фаза и фазы волластонита CaSiO₃ моноклинной модификации, гидросиликата кальция Ca_{1,5}SiO_{3,5}·xH₂O/1,5CaO·SiO₂·xH₂O и тоберморита 9 Å Ca₄(Si₆O₁₅)(OH)₂·5H₂O [73, 74].

Данные по кинетике процесса сорбции бактерий силикатами кальция БК СК-220 и БГ СК-220-6 ч приведены в табл. 9.5 и на рис. 9.5.

Таблица 9.5

Кинетика сорбции микроорганизмов синтетическими силикатами кальция

Культура микроорганизмов	Время, мин	Эффективность сорбции, %		
		МО	БК СК-220	БГ СК-220-6 ч
<i>Escherichia coli</i>	30	79,4	81	75,6
	60	81,8	83,3	77,1
	90	89,6	90,3	88,5
	120	89,3	94,3	96,4
<i>Bacillus subtilis</i>	30	43,3	37,8	54
	60	50,7	40,1	64
	90	55,2	51,1	69,4
	120	66,7	62,5	76,5

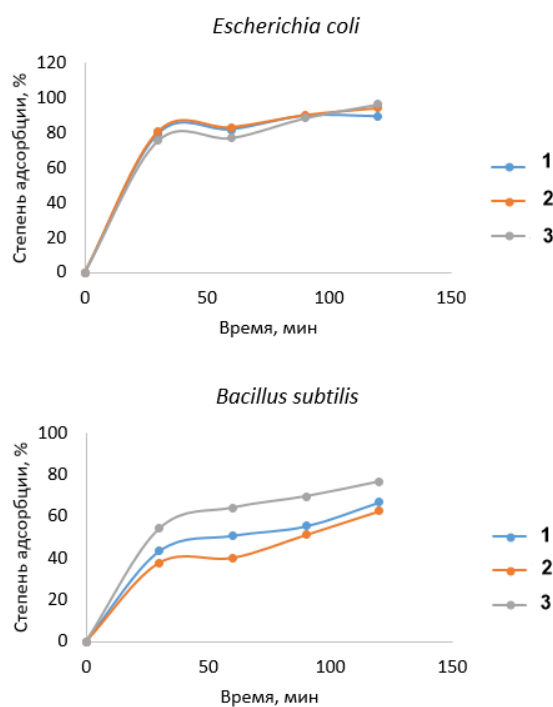


Рис. 9.5. Зависимости степени адсорбции бактерий *Escherichia coli* и *Bacillus subtilis* образцами силикатов кальция: 1 – МО; 2 – БГ СК-220; 3 – БГ СК-220-6 ч

Как видно из представленных данных, для всех образцов при сорбции исследуемых бактерий наблюдаются общие закономерности. Сорбционная емкость увеличивается с увеличением времени контакта микроорганизмов с исследуемыми образцами. При этом наибольшая сорбционная емкость наблюдается по отношению к бактериям *Escherichia coli* для исследуемых образцов, и уже через 30 мин эффективность сорбции превышает 75 %. Наибольшую сорбционную емкость по отношению к *Escherichia coli* проявляют образцы из борогипса: эффективность адсорбции бактерий превышает 90 %. Эффективность сорбции *Bacillus subtilis* для всех образцов ниже по сравнению с *Escherichia coli*. Наибольшей сорбционной емкостью характеризуется образец БГ СК-220-6 ч. Возможно, это связано с большей величиной удельной поверхности образца и большей продолжительностью автоклавного синтеза (6 ч) [59].

Кинетические данные анализировали, как и в работе [74] с модельными силикатами кальция, в соответствии с уравнением кинетики, предложенным в работе [75]:

$$\alpha_t = \alpha_m \cdot K \cdot t \cdot \left[\frac{1}{(1 + k \cdot t)} \right], \quad (9.3)$$

где k – константа (время⁻¹); α_t – степень прохождения реакции в момент времени t ; α_m – максимальная величина степени прохождения реакции; t – время реакции.

В таблице 9.6 приведены параметры, полученные графически при представлении экспериментальных данных по кинетике в виде зависимостей обратной величины степени прохождения реакции (в данном случае – степени извлечения микроорганизмов) от обратной величины времени процесса.

Таблица 9.6

Данные по кинетике процесса сорбции бактерий силикатами кальция, разница Δ , %, экспериментальных и расчетных значений степени прохождения реакции A_t

Образец	Штамм	t, мин	A, %	y = ax + b (R ²)	A _m , %	K _v , мин ⁻¹	A _t , %	Δ, %
МО	<i>Escherichia coli</i>	30	79,4	y = 0,0835x + 0,0103 (0,9342)	97,09	0,1229	75,2	4,2
		60	81,8				85,5	3,7
		90	89,6				89,04	0,56
		120	89,3				90,93	1,63
	<i>Bacillus subtilis</i>	30	43,3	y = 0,2816x + 0,0142 (0,8596)	70,4	0,05	42,24	1,06
		60	50,7				52,8	2,1
		90	55,2				57,6	2,4
		120	66,7				60,34	6,36

Окончание табл. 9.6

Образец	Штамм	t, мин	A, %	$y = ax + b (R^2)$	A_m , %	K_t , мин ⁻¹	A_t , %	Δ , %
БК СК-220	<i>Escherichia coli</i>	30	81,0	$y = 0,077x + 0,0101 (0,6697)$	99,0	0,1299	78,8	2,2
		60	83,3				87,74	4,44
		90	90,3				91,2	0,9
		120	94,3				93,03	1,27
	<i>Bacillus subtilis</i>	30	37,8	$y = 0,3398x + 0,0159 (0,6574)$	62,9	0,0468	36,7	1,1
		60	40,1				46,4	6,3
		90	51,1				50,83	0,27
		120	62,5				53,4	9,1
БГ СК-220-6 ч	<i>Escherichia coli</i>	30	75,6	$y = 0,1044x + 0,0101 (0,5949)$	99,0	0,096	73,5	2,1
		60	77,1				84,4	7,3
		90	88,5				88,73	0,23
		120	96,5				91,1	5,4
	<i>Bacillus subtilis</i>	30	54,0	$y = 0,234x + 0,0115 (0,9609)$	86,96	0,049	51,8	2,2
		60	64,0				64,9	0,9
		90	69,4				70,9	1,5
		120	76,5				74,3	2,2

Как видно из представленных расчетных и экспериментальных зависимостей, максимальная разница в величинах адсорбции составляет не более нескольких процентов (см. табл. 9.6), причем это относится только к некоторым точкам, что следует отнести к ошибкам измерения при проведении эксперимента. Большинство сравниваемых величин отличаются менее чем на 5 %, что является подтверждением пригодности уравнения (9.1) для описания кинетики подобных процессов.

В работе [28] авторами приводятся сравнительные данные по сорбции *E. coli* и *B. subtilis* образцами силикатов кальция через 1 и 2 ч. В качестве образца сравнения использовали известный и широко используемый препарат-энтеросорбент на основе диоксида кремния с ярко выраженными сорбционными свойствами, который выпускается под торговым названием «Белый уголь» (табл. 9.7) [28].

**Эффективность сорбции, %, бактерий *E. coli* и *B. subtilis*
препаратом «Белый уголь»**

Бактерии	Образцы					
	Белый уголь		БК СК-220		БГ СК-220-6 ч	
	1 ч	24 ч	1 ч	2 ч	1 ч	2 ч
<i>E.coli</i>	70,5	85,8	83,3	94,3	77,1	96,4
<i>B.subtilis</i>	43,2	45,8	40,1	62,5	64,0	76,5

Как видно из представленной таблицы, уже через 2 ч эффективность адсорбции бактерий *E. coli* и *B. subtilis* образцами силикатов кальция на основе борогипса выше по сравнению с препаратом «Белый уголь», даже после 24 ч контакта с культурами микроорганизмов. Аналогичная закономерность характерна и для данных, полученных через 1 ч контакта.

Цель главы – показать перспективы применения силикатов кальция, полученных из отходов борного производства, в качестве сорбентов тяжелых металлов, долгоживущих радионуклидов, органических красителей, условно-патогенных микроорганизмов. Полученные результаты требуют дальнейшего развития исследований, связанных с установлением взаимосвязи условий синтеза, состава, структуры, морфологии, дисперсности получаемых силикатов кальция с их сорбционными свойствами, в том числе кинетики и механизмов сорбции при очистке водных растворов различного солевого состава. Развитие исследований необходимо для выработки конкретных практических рекомендаций по использованию данных соединений в качестве сорбентов различных поллютантов, при создании на их основе твердотельных керамических матриц, геохимических барьеров. Исследования по данной проблеме входят в план Научного совета РАН по физической химии (секция «Адсорбционные явления»).

Регистрационный номер темы в Плане Научного совета РАН по физической химии (секция «Адсорбционные явления») – 23-03-460-10. Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН № FWFN (0205)-2022-0002.

Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП Дальневосточный центр структурных исследований ИХ ДВО РАН и ЦКП Приморский центр локального, элементного и изотопного анализа ДВГИ ДВО РАН.

Список использованных источников

1. Panday, K.K. Use of wollastonite for the treatment of Cu (II) rich effluents / K.K. Panday, G. Prasad, V.N. Singh // Water, Air, and Soil Pollution. – 1986. – Vol. 27. – P. 287–296.
2. Shrivastava, O.P. Ion-exchange properties of 11-Å tobermorite / O.P. Shrivastava, F.P. Glasser // Reactivity of Solids. – 1986. – Vol. 2. – P. 261–268.

3. Komarneni, S. Pseudomorphism in xonotlite and tobermorite with Co^{2+} and Ni^{2+} exchange for Ca^{2+} at 25 °C / S. Komarneni, R. Roy, D.M. Roy // *Cement and concrete research*. – 1986. – Vol. 16. – P. 47, 48.
4. Reactions of some calcium silicates with metal cations / S. Komarneni, E. Breval, D.M. Roy, R. Roy // *Cement and concrete research*. – 1988. – Vol. 18. – P. 204–220.
5. Labhasetwar, N. $\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow \text{Pb}^{2+}$ exchange reaction of calcium silicate hydrate: $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{H}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ / N. Labhasetwar, O.P. Shrivastava // *Journal of materials science*. – 1989. – Vol. 24. – P. 4359–4362.
6. Use of wollastonite in the removal of Ni(II) from aqueous solutions / Y.C. Sharma, G.S. Gupta, G. Prasad, D.C. Rupainwar // *Water, Air, and Soil Pollution*. – 1990. – Vol. 49. – P. 69–79.
7. Взаимодействие гидрометасиликата кальция с водными растворами хлоридов тяжелых металлов / Г.О. Григорян, О.В. Григорян, Г.А. Арутюнян, Л.Г. Багинова // *Химический журнал Армении*. – 1998. – № 2. – С. 3–10.
8. Brodnax, L.F. Preparation of Calcium Silicate Absorbent from Iron Blast Furnace Slag / L.F. Brodnax, G.T. Rochelle // *Journal of the Air & Waste Management Association*. – 2000. – Vol. 50. – P. 1655–1662.
9. El-Korashy, S.A. Synthetic crystalline calcium silicate hydrate (I): cation exchange and caesium selectivity / S.A. El-Korashy // *Monatshefte für Chemie*. – 2002. – Vol. 133. – P. 333–343.
10. Coleman, N.J. Interactions of Cd(II) with waste-derived 11 Å tobermorites / N.J. Coleman // *Separation and Purification Technology*. – 2006. – Vol. 48. – P. 62–70.
11. Sorption of Co^{2+} and Sr^{2+} by waste-derived 11 Å tobermorite / N.J. Coleman, D.S. Brassington, A. Raza, A.P. Mendham // *Waste Management*. – 2006. – Vol. 26. – P. 260–267.
12. Calcium silicate sorbent from secondary waste ash: heavy metals-removal from acidic solutions / N.J. Coleman, D.S. Brassington, A. Raza, W.E. Lee // *Environmental Technology*. – 2006. – Vol. 27:10. – P. 1089–1099.
13. Ziegler, F. Sorption mechanisms of zinc to calcium silicate hydrate: sorption and microscopic investigations / F. Ziegler, R. Giere, C.A. Johnson // *Environmental Science & Technology*. – 2001. – Vol. 35. – № 22. – P. 4556–4561.
14. Гладун, В.Д. Синтетические силикаты кальция / В.Д. Гладун, Л.В. Акатьева, А.И. Холькин. – Москва: ИРИСБУК, 2011. – 232 с.
15. Sorption of Phosphates on Macroporous Synthetic Calcium Silicates / E.K. Papynov, I.S. Trukhin, V.Yu. Mayorov [et al.] // *Doklady Physical Chemistry*. – 2017. – Vol. 473, part 2. – P. 61–65.
16. Heavy metal removal from aqueous solutions by calcium silicate powder from waste coal fly-ash / J. Ma, G. Qin, Y. Zhang [et al.] // *Journal of Cleaner Production*. – 2018. – Vol. 182. – P. 776–782.
17. An all-in-one strategy for the adsorption of heavy metal ions and photodegradation of organic pollutants using steel slag-derived calcium silicate hydrate / N. Shao, S. Li, F. Yan [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. – 2020. – Vol. 382. – P. 121120.

18. Eco-utilization of silicon-rich lye: Synthesis of amorphous calcium silicate hydrate and its application for recovering heavy metals / F. Qi, G. Zhu, Y. Zhang [et al.] // *Separation and Purification Technology*. – 2022. – Vol. 282. – P. 120092.
19. A critical review on the interaction between calcium silicate hydrate (C-S-H) and different ions / X. Liu, P. Feng, J. Chen [et al.] // *Construction and Building Materials*. – 2024. – Vol. 413. – P. 134931.
20. Characterization of carbonated tricalcium silicate and its sorption capacity for heavy metals: A micron-scale composite adsorbent of active silicate gel and calcite / Q. Chen, C.D. Hills, M. Yuan [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. – 2008. – Vol. 153, no. 1-2. – P. 775–783.
21. Removal of Pb(II) from aqueous solution using hydroxyapatite/calcium silicate hydrate (HAP/C-S-H) composite adsorbent prepared by a phosphate recovery process / Z. Zhang, X. Wang, H. Wang, J. Zhao // *Chemical Engineering Journal*. – 2018. – Vol. 344. – P. 53–61.
22. Integrated use of magnetic nanostructured calcium silicate hydrate and magnetic manganese dioxide adsorbents for remediation of an acidic mine water / A. Briso, G. Quintana, V. Ide [et al.] // *Journal of Water Process Engineering*. – 2018. – Vol. 25. – P. 247–257.
23. Cu(II), Cd(II), Pb(II) and As(V) adsorption from aqueous solutions using magnetic iron-modified calcium silicate hydrate: Adsorption kinetic analysis / F. Valenzuela, G. Quintana, A. Briso [et al.] // *Journal of Water Process Engineering*. – 2021. – Vol. 40. – P. 101951.
24. Functionalized calcium silicate nanofibers with hierarchical structure derived from oyster shells and their application in heavy metal ions removal / W. You, M. Hong, H. Zhang [et al.] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2016. – Vol. 18. – P. 15564–15573.
25. Synthesis of thiol-functionalized mesoporous calcium silicate and its adsorption characteristics for heavy metal ions / L. Lihua, T. Li, G. Yang [et al.] // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2017. – Vol. 5. – P. 6201–6215.
26. El-khalafawy, A. Tracking the Adsorptive properties of modified nano calcium silicate/CuO composite for Cs(I) and Co(II) uptake from waste stream / A. El-khalafawy, F.S. Hashem, H.S. Hassan // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2024. – Vol. 371. – P. 113074.
27. Hydrothermal synthesis of zeolites-calcium silicate hydrate composite from coal fly ash with co-activation of Ca(OH)_2 -NaOH for aqueous heavy metals removal / G. Li, M. Li, X. Zhang [et al.] // *International Journal of Mining Science and Technology*. – 2022. – Vol. 32, is. 3. – P. 563–573.
28. Потенциал использования синтетических силикатов кальция для очистки водных сред от различных поллютантов / С.Б. Ярусова, П.С. Гордиенко, А.Е. Панасенко [и др.] // *Экологические исследования на Дальнем Востоке России: история и современность: монография* / под ред. В.Ю. Цыганкова, С.Б. Ярусовой. – Владивосток: Изд-во ВВГУ, 2023. – 370 с. – ISBN 978-5-9736-0685-5. – DOI: <https://doi.org/10.24866/0685-5-2022-380>
29. Сорбционные свойства материалов на основе силикатов кальция по отношению к ионам Co^{2+} / П.С. Гордиенко, С.Б. Ярусова, С.Б. Буланова [и др.] // *Химическая технология*. – 2011. – Т. 12, № 5. – С. 282–290.

30. Влияние температуры на сорбцию ионов Co^{2+} материалом на основе техногенных отходов / В.А. Балыбина, С.Б. Ярусова, П.С. Гордиенко [и др.] // XII конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 5–8 апреля 2022 г.). – Москва: ООО «Месол», 2022. – С. 13.
31. Сорбция ионов Cd^{2+} силикатными материалами синтетического и техногенного происхождения / П.С. Гордиенко, С.Б. Ярусова, А.П. Супонина, Л.В. Якименко // Экологическая химия. – 2013. – Т. 22, № 1. – С. 41–47.
32. Сорбция ионов Cd^{2+} продуктом щелочной обработки отходов борного производства / П.С. Гордиенко, С.Б. Ярусова, А.П. Супонина [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2014. – Т. 87, № 1. – С. 81–86.
33. Sorption characteristics of economically viable silicate sorbents for sequestration of lead ions from aqueous solutions / S.B. Yarusova, P.S. Gordienko, R. Krishna [et al.] // Resource-Efficient Technologies. – 2017. – Vol. 3. – P. 213–221.
34. Гордиенко, П.С. Сорбция ионов Pb^{2+} силикатными сорбентами синтетического и техногенного происхождения / П.С. Гордиенко, А.П. Супонина, С.Б. Ярусова // III Междунар. конф. по химии и химической технологии (Ереван, 16–20 сентября 2013 г.). – Ереван, 2013. – С. 543–545.
35. Использование силикатного сорбента для очистки водных растворов от ионов Zn^{2+} / С.Б. Ярусова, П.С. Гордиенко, И.Ю. Буравлев [и др.] // Успехи современного естествознания. – 2018. – № 3. – С. 39–43.
36. Сорбция ионов Ni^{2+} силикатным сорбентом из отходов борного производства / С.Б. Ярусова, П.С. Гордиенко, Р.Г. Мелконян [и др.] // Техника и технология силикатов. – 2013. – Т. 20, № 3. – С. 20–27.
37. Извлечение ионов Cu^{2+} из водных растворов материалом на основе гидросиликата кальция / С.Б. Ярусова, П.С. Гордиенко, Ю.А. Азарова, М.Г. Блохин // III Междунар. конф. по химии и химической технологии (Ереван, 16–20 сентября 2013 г.). – Ереван, 2013. – С. 557–559.
38. Сорбция ионов Sr^{2+} силикатными материалами синтетического и техногенного происхождения / С.Б. Ярусова, П.С. Гордиенко, Г.Ф. Крысенко, Ю.А. Азарова // Неорганические материалы. – 2014. – Т. 50, № 6. – С. 1–7.
39. Кинетика извлечения ионов Sr^{2+} сорбентом из промышленных отходов / В.А. Балыбина, С.Б. Ярусова, П.С. Гордиенко [и др.] // Окружающая среда и устойчивое развитие – общая ответственность и забота: матер. молодежной тематической конф. (Владивосток, 25 апреля 2022 г.). – Владивосток: Литера В., 2022. – С. 19–21.
40. Chapter 18 – The use of ultrasonic treatment in technological processes of complex processing of industrial waste: Energetic insights / S.B. Yarusova, P.S. Gordienko, I.Yu. Buravlev [et al.] // Energy Aspects of Acoustic Cavitation and Sonochemistry. Editor(s): Oualid Hamdaoui, Kaouther Kerboua, Elsevier. – 2022. – P. 299–313. – ISBN 9780323919371. – DOI: 10.1016/B978-0-323-91937-1.00008-6
41. Synthesis and spark plasma sintering of solid-state matrices based on calcium silicate for ^{60}Co immobilization / O.O. Shichalin, S.B. Yarusova, A.I. Ivanets [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2022. – Vol. 912. – P. 165233. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.165233
42. Calcium silicate solid-state matrices from boric acid production waste for ^{60}Co removal and immobilization by spark plasma sintering / O.O. Shichalin,

S.B. Yarusova, N.P. Ivanov [et al.] // *Journal of Water Process Engineering*. – 2024. – Vol. 59. – P. 105042. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.105042>

43. Керамические матрицы на основе волластонита, полученные методом искрового плазменного спекания для иммобилизации кобальта-60 / О.О. Шичалин, С.Б. Ярусова, Е.К. Папынов [и др.] // *Физико-химические проблемы адсорбции, структуры и химии поверхности нанопористых материалов: Всерос. конф. с междунар. участием (к 120-летию со дня рождения М.М. Дубинина) (Москва, 18–22 октября 2021 г.)*. – Москва: ИФХЭ РАН, 2021. – С. 195–198.

44. Ярусова, С.Б. Исследование сорбции тяжелых металлов сорбентами на основе силикатов кальция, полученными из техногенных отходов переработки борсодержащего минерального сырья / С.Б. Ярусова, П.С. Гордиенко, Ю.А. Азарова // XVI Междунар. науч.-практ. конф.-конкурс научных докладов студентов, аспирантов и молодых исследователей «Интеллектуальный потенциал вузов – на развитие Дальневосточного региона России и стран АТР» (Владивосток, 17–18 апреля 2014 г.). – Владивосток: Изд-во ВГУЭС, 2014. – С. 147–156.

45. Кинетика сорбции ионов тяжелых металлов сорбентом, полученным из отходов производства борной кислоты / С.Б. Ярусова, П.С. Гордиенко, А.А. Юдаков [и др.] // *Химическая технология*. – 2015. – Т. 16, № 10. – С. 620–624.

46. Насонов, И.В. Сравнительная активность сорбентных препаратов по сорбции красителей / И.В. Насонов // *Экология и животный мир*. – 2018. – № 2. – С. 3–8.

47. Preparation of tobermorite onto flux-calcinated diatomite surface and the adsorption properties and mechanism of methylene blue / M. Li, Z. Ren, H. Gao [et al.] // *Desalination and Water Treatment*. – 2020. – Vol. 188. – P. 247–256. – DOI: 10.5004/dwt.2020.25430

48. Hydrothermal synthesis of tobermorite from diatomite and its adsorption performance for methylene blue / Y. Zhang, Z. Jing, Y. Li [et al.] // *Materials Research Innovations*, 19:sup2, S2-63-S2-69 – 2015. – DOI: 10.1179/1432891715Z.0000000001312

49. Hydroxyapatite Growth on Activated Carbon Surface for Methylene Blue Adsorption: Effect of Oxidation Time and CaSiO₃ Addition on Hydrothermal Incubation. *Appl. Sci.* / A. Moreno-Santos, J.C. Rios-Hurtado, S.E. Flores-Villaseñor. – 2023. – Vol. 13. – P. 77. – URL: <https://doi.org/10.3390/app13010077>

50. Welagedara, A. “Phosphorus Removal and Methylene Blue Adsorption by Porous Calcium Silicate Hydrate” TRITA-LWR Degree Project 13:15 / A. Welagedara. – Stockholm, Sweden, Royal Institute of Technology (KTH). 2013. – 29 p.

51. Enhanced methylene blue adsorption by double alkali activation of highly porous glass microspheres prepared from waste glass / M. Mahmoud, J. Kraxner, H. Elsayed [et al.] // *J Mater Sci.* – 2024. – Vol. 59. – P. 73–85. – URL: <https://doi.org/10.1007/s10853-023-09207-7>

52. Maeda, H. Hydrothermal preparation of diatomaceous earth combined with calcium silicate hydrate gels / H. Maeda, E. H. Ishida // *Journal of Hazardous Materials*. – 2011. – Vol. 185. – P. 858–861. – DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.09.099

53. Растительные и промышленные отходы как сырье для получения сорбентов на основе силикатов кальция / В.А. Балыбина, С.Б. Ярусова, А.Е. Панасенко, П.С. Гордиенко // *Будущее зависит от нас: матер. XIX и XX Междунар.*

молодежных эколог. конф. «Человек и биосфера» (Владивосток, 31 марта – 1 апреля 2022 г., 30–31 марта 2023 г.). – Владивосток: Изд-во ВВГУ, 2023. – С. 39–43. – ISBN 978-5-9736-0701-2

54. Hydrothermal Synthesis of Hardened Diatomite-based Adsorbents with Amorphous Silica Formation for Methylene Blue Adsorption RSC Adv. / Y. Zhang, Z. Jing, T. Kameda, T. Yoshioka. – 2016. – Vol. 6, is. 32. – P. 26765–26774. – DOI: 10.1039/C5RA18948A

55. Simultaneous removal of colour, phosphorus and disinfection from treated wastewater using an agent synthesized from amorphous silica and hydrated lime / T. Yamashita, T. Aketo, N. Minowa [et al.] // Environmental Technology. – 2013. – Vol. 34, no. 8. – P. 1017–1025. – URL: <http://dx.doi.org/10.1080/09593330.2012.733417>

56. Beaudoin, J.J. ²⁹Si MAS NMR study of modified C–S–H nanostructures / J.J. Beaudoin, L. Raki, R. Alizadeh // Cement & Concrete Composites. – 2009. – Vol. 31. – P. 585–590. – URL: [doi:10.1016/j.cemconcomp.2008.11.004](https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2008.11.004)

57. Wang, Ya. Conversion of municipal solid waste incineration bottom ash to sorbent material: Effect of ash particle size / Ya. Wang, L. Huang, R. Lau // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. – 2016. – Vol. 68. – P. 351–359. – URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2016.09.026>

58. Preparation of porous silica powder via selective acid leaching of calcined tobermorite / Q. Zhao, T. Li, C. Cui [et al.] // Powder Technology. – 2020. – Vol. 375. – P. 420–432. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.08.008>

59. Синтез сорбента на основе техногенных отходов и возможности его использования для очистки водных сред от различных поллютантов / С.Б. Ярусова, А.Е. Панасенко, У.В. Харченко [и др.] // Инновационные технологии защиты окружающей среды в современном мире: матер. Всерос. науч. конф. с междунар. участием молодых ученых и специалистов (Казань, 18–19 марта 2021 г.). – Казань: Изд-во КНИТУ, 2021. – С. 542–545. – ISBN 978-5-7882-3028-3

60. Везенцев, А.И. Монтмориллонитовые глины как потенциальный сорбент патогенных веществ и микроорганизмов / А.И. Везенцев, М.А. Трубицын, Е.В. Кормош // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2012. – Т. 12, вып. 6. – С. 998.

61. Selective adsorption of bacterial cells onto zeolites / M. Kubota, T. Nakabayashi, Y. Matsumoto [et al.] // Colloid Surf., B. – 2008. – Vol. 64 (1). – P. 88. – DOI:10.1016/j.colsurfb.2008.01.012

62. Interactions between microorganisms and clay minerals: New insights and broader applications / G.L. Li, C.H. Zhou, S. Fiore, W.H. Yu // Appl. Clay Sci. – 2019. – Vol. 177. – P. 91. – DOI: 10.1016/j.clay.2019.04.025

63. Сорбционное связывание углеводов и условно-патогенных микроорганизмов неорганическими сорбентами (на примере бензола и E. coli) / А.В. Савин, А.П. Денисова, Р.Х. Хузиахметов [и др.] // Вестник Казанского технологического ун-та. – 2012. – Т. 15, № 19. – С. 123.

64. Interactions of pathogens Escherichia coli and Streptococcus suis with clay minerals / W. Zhao, X. Liu, Q. Huang, S.L. Walker, P. Cai // Appl. Clay Sci. – 2012. – Vol. 69. – P. 37. – DOI: 10.1016/j.clay.2012.07.003

65. Малогабаритная установка для хозяйственно-питьевого водоснабжения / М.В. Куликова, В.И. Косинцев, А.И. Сечин [и др.] // Известия Томского политех. ун-та. – 2010. – Т. 317, № 3. – С. 44.
66. Сорбционные свойства кремнийсодержащих образцов по отношению к бактериям / У.В. Харченко, О.Д. Арефьева, А.Е. Панасенко [и др.] // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2020. – Т. 10, № 4. – С. 603–612. – URL: <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-4-603-612>
67. Zemnukhova, L.A. Biomass derived silica containing products for removal of microorganisms from water / L.A. Zemnukhova, U.V. Kharchenko, I.A. Beleneva // Int. J. Environ. Sci. Technol. – 2015. – Vol. 12. – P. 1495–1502. – DOI: 10.1007/s13762-014-0529-8
68. Николаев, В.Г. Современные энтеросорбенты и механизмы их действия / В.Г. Николаев, С.В. Михаловский, Н.М. Гурина // Эфферентная терапия. – 2005. – Т. 11, № 4. – С. 3–17.
69. Особенности определения чувствительности микроорганизмов к сорбционным препаратам на основе силикатов естественного происхождения / В.Д. Буханов, А.И. Везенцев, В.Н. Карайченцев [и др.] // Актуальные вопросы сельскохозяйственной биологии – 2021. – № 1 (19). – С. 38–49.
70. Kupich, I. Sorption as effective and economical method of waterborne pathogens removal / I. Kupich, M. Madela // Waterborne Pathogens. – 2020. – Chapter 15. – P. 301–316. – URL: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818783-8.00015-3>
71. Retention and removal of pathogenic bacteria in wastewater percolating-through porous media: a review / T.K. Stevika, K. Aab, G. Auslanda, J.F. Hanssen // Water Research. – 2004. – Vol. 38. – P. 1355–1367. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2003.12.024>
72. Силикаты кальция как потенциальные сорбенты микроорганизмов из водных сред / У.В. Харченко, И.А. Беленева, С.Б. Ярусова [и др.] // Химия и химическая технология: VI Международ. конф. (Ереван, 23–27 сентября 2019 г.). – Ереван: ИОНХ НАН РА, 2019. – С. 133.
73. Влияние условий синтеза силикатов кальция на кинетику процесса микробиологической очистки водных сред / С.Б. Ярусова, С.Н. Сомова, У.В. Харченко [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2021. – Т. 66, № 8. – С. 1025–1031. – DOI: 10.31857/S0044457X21080316
74. Автоклавный синтез сорбентов на основе силикатов кальция и их использование в процессе микробиологической очистки водных сред / С.Б. Ярусова, С.Н. Сомова, П.С. Гордиенко [и др.] // Физико-химические проблемы адсорбции и технологии нанопористых материалов: Всерос. интернет-симпозиум с междунар. участием. – Москва, 2020. – С. 193–196.
75. Уравнение кинетики сорбции ионов тяжелых металлов на синтетических алюмосиликатах / П.С. Гордиенко, И.А. Шабалин, С.Б. Ярусова [и др.] // Журнал физической химии. – 2019. – Т. 93, № 11. – С. 1724. – DOI: 10.1134/S0044453719110128

Глава 10. КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТРИЦЫ НА ОСНОВЕ СИЛИКАТА КАЛЬЦИЯ ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА БОРНОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ И ИММОБИЛИЗАЦИИ ^{60}Co ПУТЕМ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

О.О. Шичалин¹, С.Б. Ярусова^{2,3}, Н.П. Иванов¹, Е.К. Папынов¹,
А.А. Белов¹, С.А. Азон¹, И.Ю. Буравлев¹, А.Н. Драньков¹,
С.Ю. Будницкий⁴, А.Н. Федорец¹, В.Л. Расторгуев¹,
В.Ю. Майоров^{1,4}, И.Г. Тананаев^{1,5}, А.И. Иванец⁶, А.С. Дикая⁶,
Е.А. Гридасова¹, П.С. Гордиенко²

¹Дальневосточный федеральный университет (ДВФУ)

²Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук
(ИХ ДВО РАН)

³Владивостокский государственный университет (ВВГУ)

⁴Дальневосточный геологический институт Дальневосточного отделения
Российской академии наук (ДВГИ ДВО РАН)

⁵Федеральный исследовательский центр Кольский научный центр Российской
академии наук (ФИЦ КНЦ РАН)

⁶Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук
Беларуси (ИОНХ НАН Беларуси)

Аннотация. Мезопористый адсорбент на основе силиката кальция CaSiO_3 для извлечения и иммобилизации радионуклидов кобальта ^{60}Co в прочных керамических матрицах $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$ был впервые синтезирован методом гидротермальной конверсии отходов производства борной кислоты. Полученный материал обладает высокой сорбционной емкостью 220,8 мг(Co^{2+})/г. Адсорбция кобальта осуществляется главным образом путем ионного обмена, что приводит к получению микропористого прекурсора керамических матриц $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$. Использование технологии искрового плазменного спекания (ИПС) при оптимальной температуре в 1000 °С позволяет иммобилизовать ионы кобальта Co^{2+} в стабильных керамических матрицах $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$, имеющих высокие значения механических характеристик: плотность (3,33 г/см³), прочность на сжатие (481 МПа) и микротвёрдость (~9,807 ГПа). Консолидированные образцы керамики $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$ также характеризуются высокой гидролитической устойчивостью (скорость выщелачивания кобальта – $R_{\text{Co}} \sim 10^{-7}$ г/(см²·день)) и соответствуют требованиям к отвержденным высокоактивным отходам ГОСТ Р 50926 96/ ANSI/ANS 16.1.

Ключевые слова: силикат кальция, радионуклиды кобальта ^{60}Co , адсорбция, твердотельные матрицы, искровое плазменное спекание, ресурсосберегающие технологии.

Радиоактивный изотоп кобальта ^{60}Co образуется в ядерных реакторах в качестве побочного продукта нейтронной активации компонентов стальных конструкционных материалов. Образование ^{60}Co происходит в результате последовательности реакций захвата нейтронов, каждая из которых сопровождается радиоактивным распадом [1–3]. Присутствие ^{60}Co в жидких радиоактивных отходах создает трудности для их длительного захоронения. В связи с этим обеспечение безопасного способа иммобилизации радионуклидов кобальта становится важной областью исследований. Кроме того, разработка материалов для безопасного удаления стабильных изотопов кобальта из жидких сред тоже привлекает внимание многих исследователей в связи с высокой токсичностью этого тяжелого металла [4–7].

Для удаления ионов кобальта как в макроконцентрации (для очистки промышленных сточных вод от тяжелых металлов), так и в микроконцентрации (для очистки ЖРО от радионуклидов кобальта) мировым научным сообществом предложен метод селективной адсорбции ионов Co^{2+} на функциональных материалах, относящихся к классам органических и неорганических адсорбентов [8–13]. Так, многофункциональные адсорбенты на основе титаната натрия обладают адсорбционной емкостью по отношению к кобальту $50,2 \text{ мг}(\text{Co}^{2+})/\text{г}$ [11]. Органические полимерные адсорбенты на основе хитозана для селективного извлечения ионов кобальта обладают адсорбционной емкостью $265 \text{ мг}(\text{Co}^{2+})/\text{г}$ [10]. Кроме того, для извлечения кобальта предложены гибридные сорбционные материалы на основе углеродных точек и нанокристаллов хитина, обладающие сорбционной емкостью $152 \text{ мг}(\text{Co}^{2+})/\text{г}$ [12]. Необычным способом модификации хитозановых адсорбентов является их облучение ионизирующим излучением, что позволяет достигать сорбционной емкости $421 \text{ мг}(\text{Co}^{2+})/\text{г}$ [13]. Функционализированный органическими модификаторами адсорбент способен извлечь $0,47 \text{ ммоль}(\text{Co}^{2+})/\text{г}$ по данным исследования [8]. Композитные Ti-Ca-Mg-фосфаты обладают адсорбционной емкостью $86 \text{ мг}(\text{Co}^{2+})/\text{г}$ и высокими коэффициентами распределения $K_d(^{60}\text{Co}) = 38,30 \cdot 10^5 \text{ мл/г}$ в условиях адсорбции радионуклидов ^{60}Co из многокомпонентных радиоактивных отходов [9].

Неорганические адсорбционные материалы (в особенности силикатные и алюмосиликатные адсорбенты) обладают рядом преимуществ при удалении катионов тяжелых металлов (в том числе Co^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}) и радионуклидов (^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{60}Co) из жидких сред. К таким преимуществам относится высокая адсорбционная емкость, высокая селективность, возможность регенерации, радиационная и химическая устойчивость, низкая стоимость получения, хорошая кинетика адсорбции [14–20]. Мезопористый слоистый силикат кальция CaSiO_3 , полученный из золы уноса угля, обладает высокой адсорбционной емкостью по отношению к кобальту – $154,8 \text{ мг}(\text{Co}^{2+})/\text{г}$ и способен удалить до 99,9% радионуклида ^{60}Co в условиях очистки реальных ЖРО с начальной активностью по ^{60}Co $A_0 = 5,14 \text{ кБк/л}$. Гранулированный пористый силикат циркония, синтезированный в рамках исследования [21], обладает адсорбционной емкостью по отношению к кобальту $0,84 \text{ ммоль}(\text{Co}^{2+})/\text{г}$. Молибдо-силикат циркония обладает сорбционной емкостью $q(\text{Co}^{2+}) = 47,4 \text{ мг/г}$ и селективностью к ионам Co^{2+} в системе с присутствием множества конкурирующих ионов $\text{Cs} - \text{Sr} - \text{Co}$ [22].

Сорбция ионов Co^{2+} из жидких сред на силикатных сорбционных материалах различного фазового состава протекает преимущественно посредством меха-

низмов ионного обмена и поверхностного комплексообразования внутрисферного и внешнесферного характера [23–26]. Согласно исследованию [26] механизм адсорбции ионов кобальта Co^{2+} на мезопористом силикате кальция включает следующие этапы: 1) гидратацию ионов Co^{2+} с образованием $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ (99,79–100% от общей концентрации форм нахождения кобальта в растворе); 2) диффузию гидратированных ионов кобальта через граничный слой; 3) комплексообразование с активными группами на поверхности силиката кальция $>\text{SiOH}$ и $>\text{CaOH}$ и ионный обмен с адсорбированными на поверхности и краях частиц ионами кальция Ca^{2+} ; 4) диффузию во внутренний слой материала и ионный обмен с реактивными ионами Ca^{2+} (до 76,7% ионов кобальта сорбируется посредством ионного обмена).

Благодаря протеканию сорбции кобальта по механизмам ионного обмена и поверхностного комплексообразования силикатные и алюмосиликатные сорбенты различных типов могут быть регенерированы после достижения сорбционного насыщения ионами химически сходных тяжелых металлов кобальта Co^{2+} и никеля Ni^{2+} , что открывает перспективы для их промышленного применения во множественных циклах адсорбции-десорбции [22, 27–30]. Так, в исследовании [22] показана эффективная десорбция до 92,05% ионов кобальта Co^{2+} , селективно извлеченных сорбционным материалом на основе смешанного силиката с помощью 0,1 М раствора HCl . Возможности применения губчатого цеолита и метацеолита, полученных из природного сырья, для удаления ионов Ni^{2+} из жидких сред с последующей регенерацией 0,1 М раствором HNO_3 были рассмотрены в работе [29]. Использование природного клиноптилолита в качестве сорбента для извлечения ионов никеля Ni^{2+} было рассмотрено в статье [28]. Показано, что модифицированный природный материал обладает сорбционной емкостью по отношению к никелю в пределах 24,28 $\text{mg}(\text{Ni}^{2+})/\text{г}$ и может быть эффективно регенерирован с помощью NH_4Cl (степень десорбции Ni^{2+} – до 98%), Na_2EDTA (степень десорбции – до 84%), HNO_3 (степень десорбции – до 66%), HCl (степень десорбции – до 59%). Наноструктурированный сорбционный материал на основе природного цеолита, иммобилизованного в матрице хитозана, сохранил сорбционную емкость по отношению к никелю на уровне 40 $\text{mg}(\text{Ni}^{2+})/\text{г}$ после 5 циклов адсорбция-десорбция-регенерация при исходной сорбционной емкости 43 $\text{mg}(\text{Ni}^{2+})/\text{г}$ [27].

Кроме того, сорбенты на основе силикатов и алюмосиликатов могут быть не только регенерированы, но и непосредственно использованы в качестве матриц для иммобилизации опасных радионуклидов ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{60}Co и токсичных тяжелых металлов Pb , Co [31–36]. При температурной обработке насыщенных сорбционных материалов данного класса происходит кристаллизация устойчивых керамических структур, надежно удерживающих радионуклиды и тяжелые металлы от высвобождения в окружающую среду [36–39].

В нашей предыдущей работе был изучен процесс получения силиката кальция, который является крайне перспективным сорбционным материалом с адсорбционной емкостью 195,7 $\text{mg}(\text{Co}^{2+})/\text{г}$ [40]. Использование метода искрового плазменного спекания (ИПС) для консолидации материала позволило быстро и эффективно удалять и иммобилизовать ионы кобальта в прочную керамическую матрицу на основе волластонита. В процессе ИПС через консолидируемый образец пропускается импульсный электрический ток одновременно с механическим воздействием, что приводит к локальному разогреву по закону Джоуля –

Ленца и возникновению импульсных разрядов на границе раздела частиц [41, 42]. Совокупность этих процессов приводит к быстрому разогреву и позволяет осуществлять спекание при более низких температурах и меньшей длительности процесса в сравнении с традиционным методом холодного прессования-спекания. Полученные методом ИПС керамические материалы обладают высокой плотностью и гомогенной бездефектной поверхностью, что обеспечивает их соответствие требованиям государственных стандартов к отвержденным высокоактивным отходам в части гидролитической устойчивости, равномерности распределения фазового состава и механической прочности [43, 44].

В данной работе мы предлагаем новый метод для получения керамических матриц силиката кальция, способных иммобилизовать радионуклиды кобальта; метод, который включает гидротермальную конверсию отходов производства борной кислоты и последующую консолидацию силиката кобальта-кальция методом ИПС. Ранее нами были оптимизированы условия получения силиката кальция из отходов производства борной кислоты, а также изучена кинетика адсорбции ионов тяжелых металлов на полученных материалах [45–47].

Борная кислота (H_3BO_3) имеет ряд применений благодаря своим уникальным химическим свойствам, например: производство керамики и стекла, огнеупорных материалов, металлургия, получение инсектицидов и уничтожение грызунов, производство антисептиков и ядерная отрасль [48]. В России лидирующим производителем борной кислоты с объемом производства 89,600 т продукции в год является Дальнегорский ГОК. Технологический процесс получения борной кислоты, применяемый на Дальнегорском ГОКе, включает реакцию датолита $\text{CaBSiO}_4(\text{OH})$ с серной кислотой. В результате данной реакции происходит получение борной кислоты, а также осаждение нерастворимых отходов, известных как борогипс. Главными компонентами борогипса, получаемого из отходов производства борной кислоты, являются дигидрат сульфата кальция $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и аморфный кремнезем SiO_2 . Для снижения антропогенной нагрузки на природные экосистемы и обеспечения рационального использования ресурсов необходима разработка методов обращения с данным типом отходов. В главе 3 рассмотрены способы утилизации борогипса, предлагаемые в нашей стране. Исследования, связанные с переработкой борогипса, проводятся и в Турции, которая является одним из мировых лидеров в области производства борной кислоты. В опубликованных исследованиях предлагается использование борогипса в качестве строительного материала, а также для защиты от ионизирующего излучения [49–52]. Однако применяемый в Турции процесс получения борной кислоты подразумевает использование колеманита, минерала с общей формулой $\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, характеризующегося малым содержанием кремния [53]. Поэтому отходы производства борной кислоты в Турции принципиально отличаются по составу от российского техногенного сырья. В связи с этим нами предложен оригинальный метод переработки борогипса, полученного из минерального сырья с большим содержанием кремния.

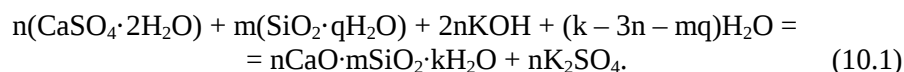
Целью данной работы является оценка возможности использования керамических матриц, получаемых методом гидротермальной конверсии из отходов производства борной кислоты, для иммобилизации кобальта. Образцы силиката

кальция, полученные автоклавным методом из борогипса и насыщенные кобальтом, были консолидированы методом ИПС. Были изучены наиболее важные в контексте требований к отвержденным радиоактивным отходам свойства керамических матриц: морфология поверхности, прочность, твердость, фазовый и элементный состав и гидролитическая устойчивость.

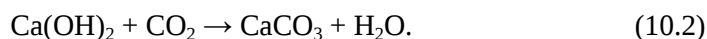
Научная новизна данной работы заключается в следующем: 1) предложен оригинальный способ иммобилизации ионов кобальта в прочные керамические матрицы и одновременной переработки отходов производства борной кислоты; 2) определены площадь поверхности, морфология, размеры пор и их форма, размеры частиц, а также сорбционные свойства синтезированного силиката кальция по отношению к ионам Co^{2+} ; 3) определены прочность, твердость, плотность, химический и фазовый состав, а также гидролитическая устойчивость керамических матриц на основе насыщенного кобальтом силиката кальция; 4) предложена эффективная ресурсосберегающая технология.

Схема процесса получения материала, включающая побочные реакции, приводящие к присутствию карбоната кальция CaCO_3 в форме фаз ватерита и кальцита в образцах силиката кальция, представлена на рис. 10.1. Гидротермальный синтез был произведен при давлении 1,7 атм в течение 2 ч.

Процесс получения силиката кальция из отходов производства борной кислоты в присутствии щелочного агента (гидроксида калия) описывается следующим уравнением [46]:



Проведение щелочного растворения борогипса в воздушной атмосфере приводит к протеканию побочной реакции с диоксидом углерода и формированию карбоната кальция в качестве продукта синтеза [45]:



Насыщение адсорбента CaSiO_3 ионами кобальта (Co^{2+}) было проведено в статических условиях. Соотношение жидкой и твердой фазы в процессе эксперимента поддерживалось на уровне $V/m = 40$ мл/г. Значения температуры водных растворов и водородного показателя также были постоянными: $T = 20^\circ\text{C}$ и $\text{pH} = 6,2$. В качестве источника ионов кобальта был использован хлорид кобальта CoCl_2 с исходной концентрацией 280 ммоль/л без фоновых электролитов. Процесс адсорбционного насыщения проводили в течение 3 ч. Насыщенный кобальтом сорбционный материал $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$ был использован для получения твердотельных керамических матриц.

Консолидацию керамических матриц производили методом ИПС с помощью прибора SPS-515S (Dr.Sinter LABTM, Япония). 1 г порошка был помещен в графитовую форму (рабочий диаметр 10,5 мм) и затем подвергнут предварительному вакуумированию при давлении 10^{-5} атм. Спекание образцов производили при температурах 800, 900 и 1000°C , скорости нагрева $170^\circ\text{C}/\text{мин}$, механической нагрузке 24,5 МПа и времени выдержки 5 мин. Геометрические размеры полученных цилиндрических матриц: диаметр – 10,3 мм, высота – 4–5 мм (в зависимости от типа формы и режима спекания).

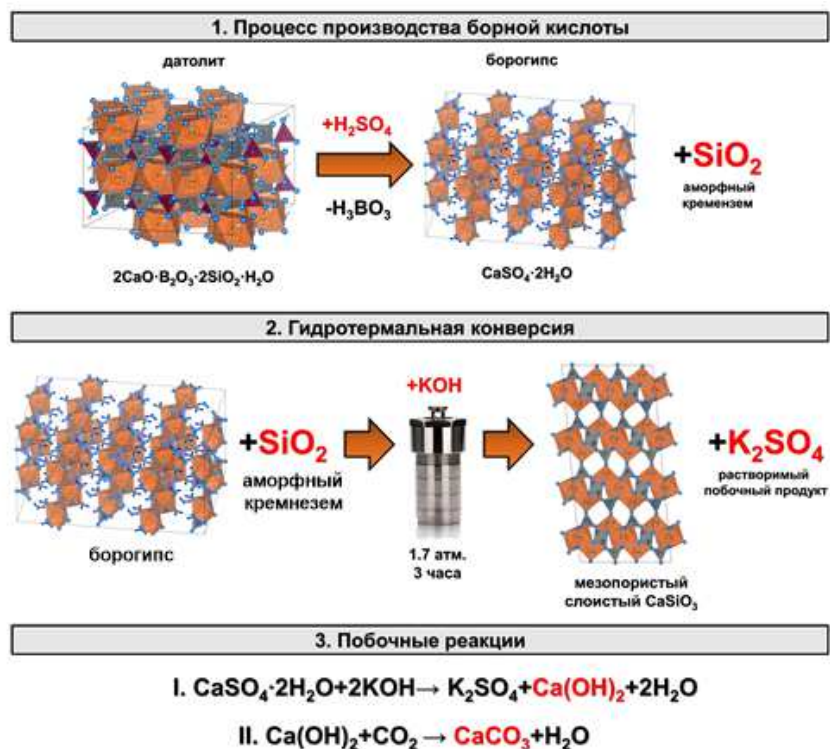


Рис. 10.1. Схема получения силиката кальция из отходов производства борной кислоты

Скорость выщелачивания ионов Co^{2+} была оценена в статических условиях в течение 30 дней в дистиллированной воде (pH 6,8) при температуре 25°C в соответствии с требованиями государственного стандарта ГОСТ Р 52126–2003, составленного с учетом рекомендаций Американского национального института стандартов / Американского ядерного общества ANSI/ANS 16.1, а также с учетом более раннего документа, рекомендованного МАГАТЭ (ISO 6961:1982). Содержание ионов кобальта Co^{2+} в исходных растворах и filtrатах после адсорбции определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе AA-6800 (Shimadzu, Япония) по аналитической линии 240,7 нм. Предел обнаружения ионов Co^{2+} в водных растворах равен 0,1 мг/мл.

Твердые отходы производства борной кислоты (борогипс) представляют собой шлам с высоким содержанием кальция Ca, кремния Si, серы S (табл. 10.1), что позволяет использовать их в качестве сырья для производства твердотельных матриц на основе силиката кальция для иммобилизации радионуклидов кобальта. Во время гидротермального синтеза сера S практически полностью отделяется в виде K_2SO_4 . Главными компонентами полученного продукта являются Ca и Si, которые содержатся в мольном соотношении 1:1. Образцы адсорбента также содержат примесь железа Fe в низкой концентрации – 5,75–6,41 масс. % (см. табл. 10.1).

Таблица 10.1

XRF элементный состав отходов производства борной кислоты, силиката кальция CaSiO_3 , полученного из отходов методом гидротермальной конверсии, а также насыщенного кобальтом $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$

Элемент	XRF элементный состав, масс. %		
	Борогипс (отходы пр-ва борной кислоты)	CaSiO_3 , полученный из отходов	$\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$, насыщенный Co^{2+}
Si	30,24	34,81	34,89
Ca	40,78	54,79	26,45
S	25,18	3,98	0,81
Fe	3,79	6,41	5,75
Co	0,00	0,00	32,10

СЭМ-изображения поверхности исходного силиката кальция, а также насыщенного кобальтом образца представлены на рис. 10.2.

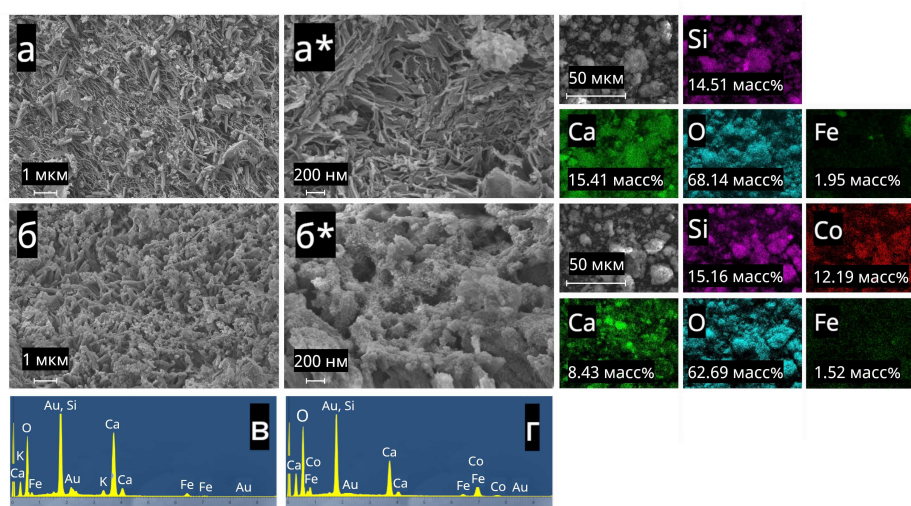


Рис. 10.2. СЭМ-изображения и ЭДС спектры (а, в) образца CaSiO_3 , полученного из отходов (б, г), насыщенного кобальтом образцов $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$

Исходный силикат кальция, полученный методом гидротермальной конверсии отходов производства борной кислоты, имеет четко выраженную слоистую структуру, сформированную плоскими удлиненными частицами материала. Такая морфология поверхности хорошо коррелирует с формой изотерм низкотемпературной адсорбции, а также с результатами расчетов распределения пор по размерам, полученных методом теории функционала плотности (DFT) и методом Барретта – Джойнера – Халенды (BJH). Изотермы низкотемпературной адсорбции на исходном адсорбенте принадлежат к типу IV с петлями гистерезиса

НЗ, типичной для слоистых мезопористых материалов. EDX-картирование поверхности силиката кальция CaSiO_3 , полученного из отходов производства борной кислоты, указывает на гомогенность фазового состава в связи с однородным распределением структурных элементов Si, Ca, O по поверхности материала. Образцы содержат локальные включения железа Fe, при этом массовая концентрация примесей Fe не превышает 1,95 масс. %.

После сорбционного насыщения силиката кальция ионами кобальта происходит значительное изменение морфологии материала, проявляющееся в образовании микропористой структуры с иррегулярным диаметром пор. Данные изменения связаны с адсорбцией кобальта Co^{2+} по механизму растворения-осаждения в щелевидных порах исходного CaSiO_3 [54]. После сорбционного насыщения происходит формирование фазы силиката кобальта-кальция, обладающей в 6 раз большей удельной поверхностью. Увеличение удельной поверхности связано с образованием множества мелкодисперсных агломератов $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$ на поверхности адсорбента (см. рис. 10.2). В соответствии с ЭДС-распределением кобальта по поверхности сорбционно-насыщенного образца адсорбция кобальта протекает равномерно, что указывает на гомогенную локализацию адсорбционно-активных центров силиката кальция.

Дифрактограммы силиката кальция CaSiO_3 , полученного из борогипса, а также сорбционно-насыщенного силиката кобальта-кальция $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$ представлены на рис. 10.3а. Как исходный, так и насыщенный кобальтом образцы обладают интенсивным пиком рентгеновской дифракции в области $2\theta = 26,6$. Более того, данный дифракционный максимум сохраняется после ИПС керамических матриц (рис. 10.3б). В связи с этим в образцах предполагается наличие примеси кварца SiO_2 (PDF #00-046-1045), характерные пики рентгеновской дифракции которого содержатся и в образцах борогипса до гидротермальной конверсии [46, 47]. Силикат кальция CaSiO_3 содержит две кристаллические модификации карбоната кальция, образованные как побочные продукты реакции с атмосферным воздухом: ватерит (PDF #00-033-0268) и кальцит (PDF #00-005-0586). После адсорбции кобальта нестабильный в водных средах ватерит переходит в кальцит [55]. Силикат кальция (волластонит, CaSiO_3) и силикат кобальта-кальция ($\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$) окончательно кристаллизуются только после спекания (см. рис. 10.3б). Таким образом, в порошкообразных прекурсорах керамических матриц эти вещества присутствуют в аморфной форме.

ИК спектры исходного силиката кальция, полученного методом гидротермальной переработки отходов производства борной кислоты, а также силиката кальция, полученного после сорбционного насыщения ионами кобальта Co^{2+} , представлены на рис. 10.4. Интенсивная полоса с волновым числом $850\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ связана с ассиметричными и симметричными колебаниями концевых Si-O связей [56–58]. Группа полос в области $550\text{--}750\text{ см}^{-1}$ относится к симметричным колебаниям Si-O-Si мостиковых связей в $[\text{SiO}_4]$ тетраэдрах. Полосы поглощения в области низких частот $400\text{--}550\text{ см}^{-1}$ связаны с деформационными колебаниями концевых O-Si-O связей, а также с колебаниями связей кальций-кислород в $[\text{CaO}_6]$ октаэдрах [59–61]. Полосы поглощения в области 1430 и 880 см^{-1} указывают на наличие карбоната кальция CaCO_3 в синтезированных образцах [62–64], а в области 1600 и 3400 см^{-1} – на наличие кристаллизационной воды [56, 61].

Косвенным доказательством изменений в структуре образцов, вызванных сорбционным насыщением, является смещение полосы поглощения с волновым числом 972 см^{-1} в область более высоких частот (вплоть до 1022 см^{-1}).

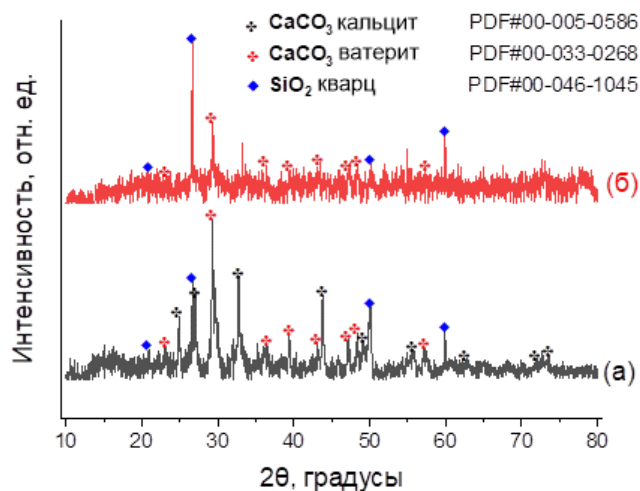


Рис. 10.3. Дифрактограммы (а) исходного образца CaSiO_3 , полученного из отходов и (б) насыщенного кобальтом $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$

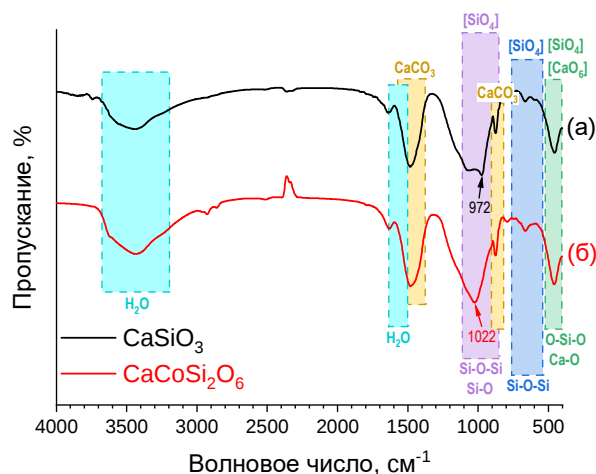


Рис. 10.4. ИК-спектры: а – образца CaSiO_3 , полученного из отходов производства борной кислоты; б – насыщенных кобальтом образцов $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$

Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на исходном материале CaSiO_3 , полученном из отходов производства борной кислоты (рис. 10.5), принадлежат к IV типу по классификации IUPAC, который характерен для мезопористых материалов. Петли гистерезиса для исходного материала принадлежат к типу H3, что указывает на слоистую структуру и щелевидную

форму пор. Распределения пор по размерам, полученные методом DFT, указывают на присутствие мезо- и макропор различного диаметра: от $d_{\text{п}} = 5$ нм до $d_{\text{п}} = 75$ нм без четко выраженного доминирующего диаметра пор. Пики ВЖН-распределения пор по размерам имеют широкую форму, что указывает на присутствие широкого диапазона диаметров пор.

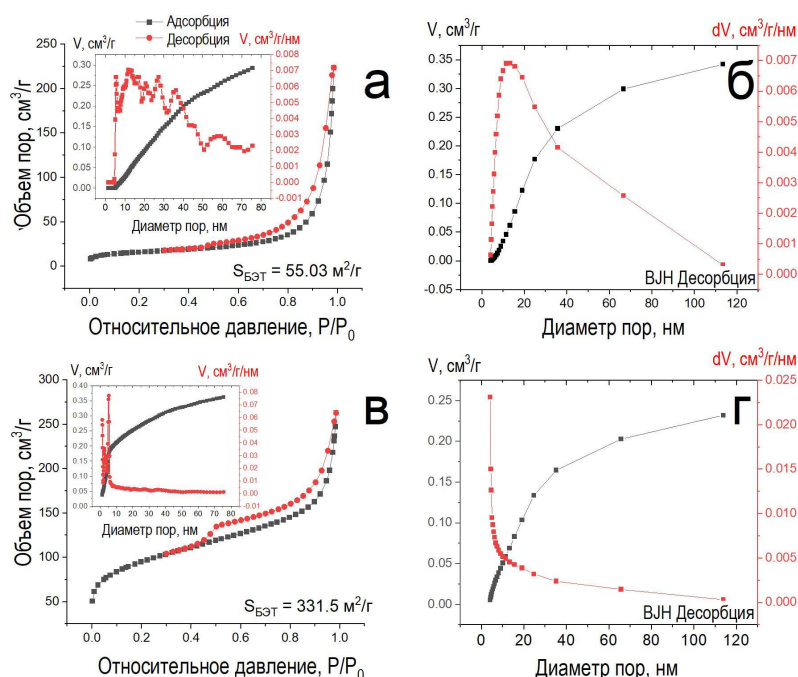


Рис. 10.5. Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции N_2 DFT-распределения пор по размерам (а, в) и ВЖН-распределения пор по размерам (б, г) для исходного CaSiO_3 (а, б) и насыщенного $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$ (в, г) образцов, полученных из отходов

Площадь удельной поверхности насыщенного кобальтом образца $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$ возрастает в 6 раз ($S_{\text{БЭТ}} = 55,03 \text{ м}^2/\text{г}$ для исходного CaSiO_3 , а для насыщенного образца $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$ $S_{\text{БЭТ}} = 331,5 \text{ м}^2/\text{г}$). В связи с этим происходит значительное изменение пористой структуры, что выражается в исчезновении макропор, уменьшении размеров мезопор и возникновении множества микропор. Главной причиной изменений в пористой структуре образцов является адсорбция ионов кобальта по механизму растворения-осаждения в щелевидных порах исходного материала CaSiO_3 [57]. В результате адсорбции кобальта происходит образование сети каналов между мелкодисперсными частицами $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$, состоящей из пор малого диаметра. В соответствии с данными DFT пористая структура $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$ представлена микропорами с диаметром $d_{\text{п}} = 1$ нм и мезопорами со средним размером $d_{\text{п}} = 5$ нм. В соответствии с данными ВЖН пористая структура насыщенного кобальтом образца $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$ представлена мезопорами с диаметром $d_{\text{п}} = 2\text{--}5$ нм. Форма порообразующих каналов в насыщенном образце $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$ гораздо более разнообразна, чем в CaSiO_3 . Это подтверждается изме-

нением формы петель гистерезиса на гибридный тип H2+H3. Изотермы низкотемпературной адсорбции азота после насыщения кобальтом принадлежат к типу IV, характерному для мезопористых адсорбентов, но с гораздо более сильным вкладом микропор в связи с появлением вертикального начального участка.

Для детального изучения структуры микропор были получены изотермы адсорбции-десорбции Ar на исходном CaSiO_3 и насыщенном $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$ материале (рис. 10.6). Так как аргон имеет гораздо более меньший размер молекулы по сравнению с азотом, он предпочтителен для определения структуры микропор. Изотермы адсорбции аргона на исходном CaSiO_3 относятся к типу I без четко выраженной петли гистерезиса (см. рис. 10.6). Распределения пор по размерам, полученные методами НК и SF (см. рис. 10.6), указывают на присутствие пор с диаметрами $d_p = 0,42$ нм и $d_p = 0,7$ нм соответственно. Изотермы адсорбции-десорбции аргона на насыщенном материале принадлежат к типу I и имеют петли гистерезиса гибридного типа H2+H3, что указывает на развитую сеть микропор. Распределения пор по размерам, рассчитанные методом НК и SF (см. рис. 10.6), указывают на присутствие пор с диаметрами 0,4–0,5 нм и 0,8 нм соответственно.

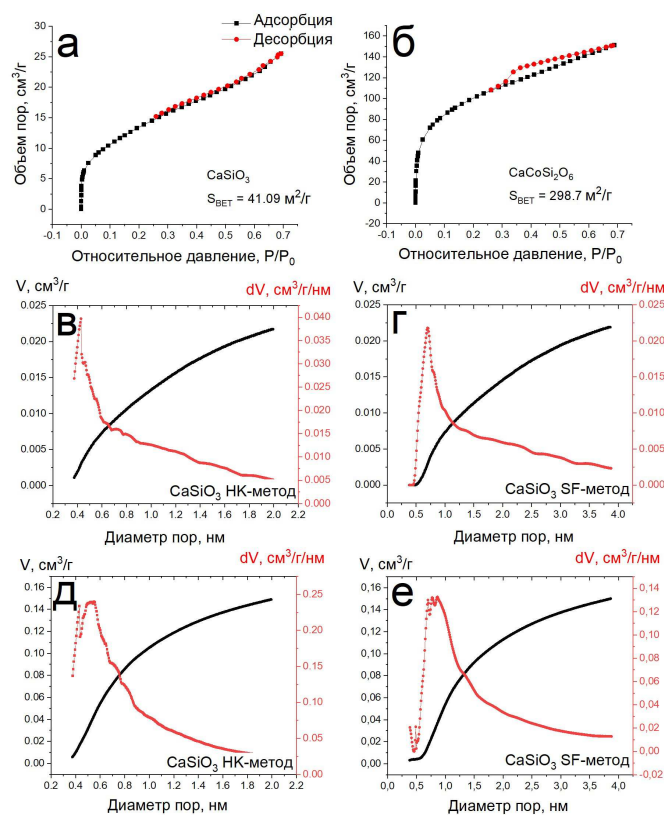


Рис. 10.6. Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции Ar на CaSiO_3 (а) и $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$ (б), НК- и SF- распределения пор по размерам для CaSiO_3 (в, г) и $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$ (д, е)

В соответствии с термогравиметрическими зависимостями ТГ и ДТА (рис. 10.7) нагревание силиката кальция CaSiO_3 до температуры 295 °С и насы-

щенного кобальтом образца $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$ до температуры 230°C сопровождается уменьшением массы и появлением эндоэффекта на кривой ДТА, связанного с потерей адсорбционной и кристаллизационной воды. Когда температура достигает 523°C для исходного CaSiO_3 и 570°C для насыщенного кобальтом образца $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$, начинается потеря массы с эндотермическим эффектом, вызванная термическим разложением карбоната кальция CaCO_3 , содержащегося в исходном силикате кальция. После достижения температурной отметки в $730\text{--}735^\circ\text{C}$ потеря массы полностью прекращается. Наблюдаемый на термограммах экзоэффект при температуре 810°C (для исходного образца) и 713°C (для насыщенного образца) относится к переходу аморфных гидратированных форм силикатов кальция в кристаллические фазы CaSiO_3 и $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$ (при насыщении), что было подтверждено данными рентгенофазового анализа нелетучих остатков при обжиге до указанных температур. Общая потеря массы для исходного образца CaSiO_3 равна 20,5%, а для насыщенного кобальтом образца $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$ – 18,2%. Меньшее снижение массы для насыщенного кобальтом образца связано с меньшим содержанием в нем адсорбционной воды.

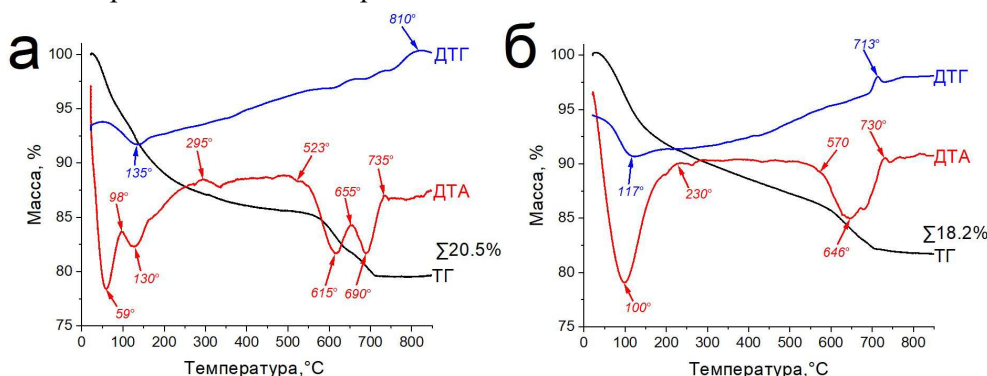


Рис. 10.7. ТГ, ТГА и ДТА кривые исходного CaSiO_3 (а) и насыщенного кобальтом образца $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$ (б)

Гранулометрический состав порошка $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$, полученного из отходов производства борной кислоты и насыщенного ионами кобальта Co^{2+} (рис. 10.8а), представлен множеством фракций с размерами частиц в диапазоне $0,1\text{--}60$ мкм. Частицы материала представлены агрегатами более мелких частиц сферической формы. Наибольший вклад в общий гранулометрический состав материала вносят фракции со средним размером частиц $5\text{--}20$ мкм ($\approx 47\%$) и $1\text{--}5$ мкм ($\approx 13\%$), а также крупная фракция с размером частиц $20\text{--}40$ мкм ($\approx 32\%$). Мелкая фракция (<1 мкм) составляет 3% от общего количества частиц, а наиболее крупная фракция $40\text{--}60$ мкм образует 5% от общего числа частиц. Таким образом, 79% частиц $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$ имеют размер в диапазоне $5\text{--}40$ мкм, что также подтверждается СЭМ-изображениями материала (рис. 10.8б). Благодаря присутствию фракций с различными размерами частиц достигается высокая эффективность спекания, что проявляется в оптимальных значениях показателей качества керамики (прочность, твердость и гидrolитическая устойчивость).

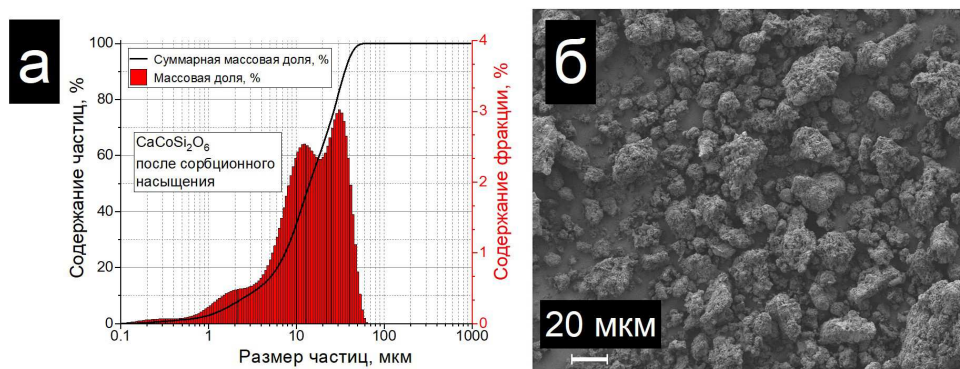


Рис 10.8. Распределение размеров частиц (а) и СЭМ-изображения (б) насыщенного кобальтом образца порошкообразного прекурсора $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$

Изотермы адсорбции ионов кобальта Co^{2+} на силикате кальция, полученном из отходов производства борной кислоты, показаны на рис. 10.9а. Изотермы адсорбции относятся к Н-типу по классификации Гильса, что указывает на преимущественно ионообменный характер адсорбции Co^{2+} . Присутствие вертикальной начальной секции демонстрирует высокое сродство адсорбтива к адсорбенту в области низких концентраций. Высокая степень очистки ($R > 99\%$) сохраняется в диапазоне начальных концентраций кобальта – $C(\text{Co}^{2+}) = 0\text{--}35$ ммоль/л.

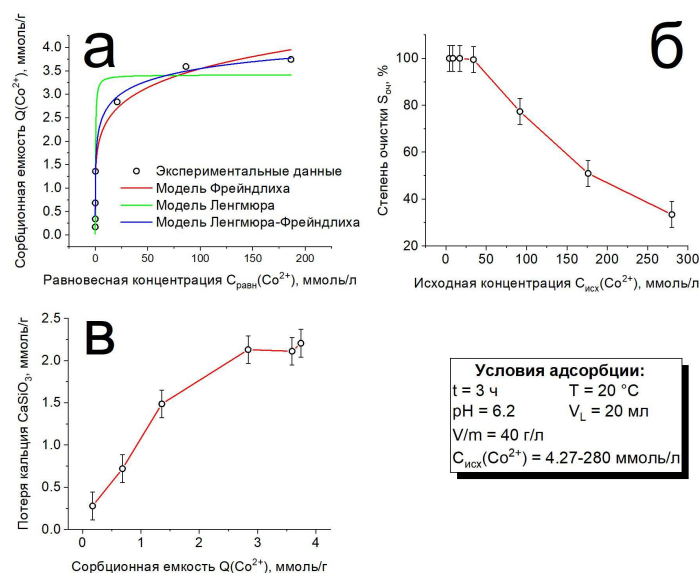


Рис. 10.9. а – изотерма адсорбции ионов Co^{2+} на CaSiO_3 ; б – эффективность очистки при различных исходных концентрациях кобальта Co^{2+} ; в – потеря ионов Ca^{2+} материалом CaSiO_3 как функция адсорбционной емкости

Статическая сорбционная емкость q , ммоль/г, была определена с помощью уравнения

$$q_{eq} = (C_0 - C_1) \frac{V}{m}, \quad (I)$$

где q_{eq} – статическая сорбционная емкость, мг/г; C_0 – исходная концентрация адсорбтива, мг/л; C_1 – равновесная концентрация адсорбтива, мг/л; V – объем жидкой фазы, л; m – масса твердой фазы, г.

Математическая обработка экспериментальных данных изотерм адсорбции была произведена с помощью хорошо известных моделей адсорбции на границе раздела фаз: изотермы Фрейндлиха, изотермы Ленгмюра, изотермы Ленгмюра – Фрейндлиха.

Изотерма Фрейндлиха выражается уравнением

$$q_{eq} = K_f C_{eq}^n, \quad (II)$$

где q_{eq} – статическая обменная емкость, мг/г; K_f – константа Фрейндлиха; C_{eq} – равновесная концентрация адсорбтива, мг/л; n – степенной коэффициент Фрейндлиха.

Изотерма Ленгмюра определяется с помощью уравнения

$$q_{eq} = q_{max}^1 \frac{K_1 C_{eq}}{1 + K_1 C_{eq}}, \quad (III)$$

где q_{eq} – статическая обменная емкость, мг/г; q_{max}^1 – максимальная теоретическая адсорбция, мг/г; K_1 – константа Ленгмюра; C_{eq} – равновесная концентрация, мг/л.

Для аппроксимации экспериментальных результатов моделью Ленгмюра – Фрейндлиха было использовано следующее уравнение:

$$q_{eq} = q_{max}^{1f} \frac{K_{1f} C_{eq}^m}{1 + K_{1f} C_{eq}^m}, \quad (IV)$$

где q_{eq} – статическая обменная емкость, мг/г; q_{max}^{1f} – максимальная теоретическая адсорбция, мг/г; K_{1f} – константа Ленгмюра – Фрейндлиха, C_{eq} – равновесная концентрация адсорбтива, мг/л; m – степенной коэффициент уравнения Ленгмюра – Фрейндлиха.

Нелинейная аппроксимация экспериментальных данных указанными уравнениями была произведена с помощью ПО «Origin Lab».

Для оценки достоверности описания экспериментальных данных основными моделями изотерм адсорбции были использованы статистические функции: критерий Пирсона χ^2 , среднеквадратическое отклонение (MSE), сумма среднеквадратических отклонений (SSE), гибридная относительная ошибка (HYBRID) [65–67]. Данные статистические функции выражаются следующими уравнениями:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(q_e^{\exp} - q_e^{cal})^2}{q_e^{cal}}, \quad (V)$$

$$MSE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (q_e^{\text{exp}} - q_e^{\text{cal}})^2, \quad (\text{VI})$$

$$HYBRID = \frac{100}{n-p} \sum_{i=1}^n \frac{q_e^{\text{exp}} - q_e^{\text{cal}}}{q_e^{\text{exp}}}, \quad (\text{VII})$$

$$SSE = \sum_{i=1}^n (q_e^{\text{exp}} - q_e^{\text{cal}})^2, \quad (\text{VIII})$$

где n – количество экспериментов; p – количество параметров модели; q_e^{exp} – экспериментальная емкость адсорбции, ммоль/г; q_e^{cal} – модельная емкость адсорбции, ммоль/г.

Коэффициенты моделей изотерм адсорбции Фрейндлиха, Ленгмюра и Ленгмюра – Фрейндлиха представлены в табл. 10.2. Коэффициенты детерминации R^2 для модели Ленгмюра имеют более низкие значения ($R^2 = 0,931$), чем для модели Фрейндлиха ($R^2 = 0,980$) и Ленгмюра – Фрейндлиха ($R^2 = 0,990$). Добавление степенного коэффициента n в уравнении Ленгмюра – Фрейндлиха значительно увеличивает степень достоверности аппроксимации (вплоть до $R^2 = 0,99$). Для уравнения Ленгмюра – Фрейндлиха также характерны наименьшие значения критерия Пирсона $\chi^2 = 0,037$ и других статических функций: $SSE = 0,149$, $MSE = 0,021$ и $HYBRID = 11,471$. Совокупность значений критериев соответствия R^2 , χ^2 , SSE , MSE и $HYBRID$ указывает на то, что модель изотермы Ленгмюра – Фрейндлиха наиболее точно описывает совокупность экспериментальных данных. Модель Фрейндлиха занимает второе место по степени соответствия между предсказанными и экспериментальными значениями. Модель изотермы Ленгмюра характеризуется низкими значениями коэффициента детерминации – $R^2 = 0,931$, а также высокими значениями других критериев соответствия: $\chi^2 = 0,197$, $SSE = 0,983$, $MSE = 0,140$, $HYBRID = 23,957$, что указывает на непригодность данной модели. В связи с несоответствием модели Ленгмюра набору экспериментальных данных, а также вследствие того, что предсказанное согласно модели Ленгмюра – Фрейндлиха значение сорбционной емкости $Q_{\text{Л-Ф}}^{\text{max}}$ не достигнуто в изученном диапазоне концентраций, для сравнительной оценки сорбционной емкости полученного материала было использовано экспериментальное значение Q_{max} , 742 ммоль/г.

Таблица 10.2

Параметры изотерм адсорбции ионов кобальта Co^{2+} на силикате кальция CaSiO_3 , полученном из отходов производства борной кислоты

Параметры	Модель изотермы			Экспериментальные данные
	Фрейндлих	Ленгмюр	Ленгмюр – Фрейндлих	
Q_{max} , ммоль/г	–	3,413±0,260	5,657±1,826	3,742
K , л/моль	1,596±0,133	3,658±2,051	0,467±0,273	–

Параметры	Модель изотермы			Экспериментальные данные
	Фрейндлих	Ленгмюр	Ленгмюр – Фрейндлих	
N	0,173±0,018	–	0,278±0,063	–
R ²	0,980	0,931	0,990	–
χ ²	0,057	0,197	0,037	–
SSE	0,287	0,983	0,149	–
MSE	0,041	0,140	0,021	–
HYBRID	18,405	23,957	11,471	–

После достижения значения адсорбционной емкости в 3 ммоль(Co^{2+})/г заметно отклонение зависимости удельной потери ионов кальция, ммоль(Ca^{2+})/г, как функции адсорбционной емкости по кобальту, ммоль(Co^{2+})/г, от прямой пропорциональности (см. рис. 10.9б). Таким образом, адсорбция ионов кобальта Co^{2+} на силикате кальция, полученном из отходов производства борной кислоты, протекает в две четко различимые стадии: 1) адсорбция до 3 ммоль(Co^{2+})/г обусловлена преимущественно ионным обменом; 2) дальнейшая адсорбция после 3 ммоль(Co^{2+})/г обусловлена другими механизмами, главным образом поверхностным комплексообразованием внутрисферного и внешнесферного характера, протекающим между гидратированными ионами кобальта и активными группами $>\text{Si-OH}$ и $>\text{Ca-OH}$ [23–26]. Схематическое изображение предполагаемого механизма адсорбции и стадий адсорбции ионов кобальта Co^{2+} представлено на рис. 10.10.

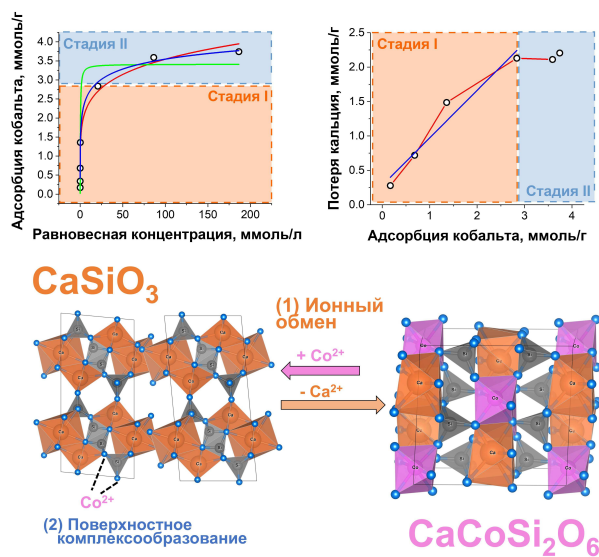


Рис. 10.10. Предполагаемый механизм адсорбции ионов кобальта Co^{2+} на силикате кальция, полученном из отходов производства борной кислоты

Сравнение адсорбционной емкости с различными сорбционными материалами для извлечения Co^{2+} , полученными из вторичных ресурсов, представлено в табл. 10.3. Статическая обменная емкость по отношению к ионам кобальта Co^{2+} для силиката кальция, полученного из отходов производства борной кислоты, составляет $Q = 220,7$ мг/г, что превышает значения сорбционной емкости для большинства похожих материалов. Стоит отметить, что значения сорбционной емкости модельного силиката кальция с учетом доверительного интервала измерения равнозначны значению образца адсорбента, полученного методом гидро-термальной конверсии отходов производства борной кислоты [40].

Таблица 10.3

Сравнение сорбционной емкости по отношению к кобальту Co(II) различных адсорбентов, полученных из промышленных отходов

Адсорбент	Сорбционная емкость Q , мг/г	Площадь поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$	Условия эксперимента				
			$C(\text{Co}^{2+})$	V/m , мл/г	t , °C	Время, ч	pH
Биоугли из биомассы отходов горчицы [68]	24	354,07	12–240 мг/л	1:125	25	24	5,0
Цеолитоподобный материал из золы уноса [69]	37,13	9,24	100–6000 мкмоль/л	1:400	22	6	6,0
Модифицированный хитозаном биоуголь из сельскохозяйственных отходов [70]	27,38	134	50–600 мг/л	1:200	—	20	5,0
Мезопористый силикат кальция из золы уноса угля [26]	154,8	—	500 мг/л	1:500	25	4	2–7
11 Å тоберморит из остатков от газетного мусора [71]	10,47	—	100 мг/л	1:20	20	1–120 мин	1,0
Цеолит канкринитного типа из золы уноса угля [72]	73,3	278,9	0,5–4 ммоль/л	1:2000	25	72	6,0
Модифицированные отходы шелухи зеленого миндаля [73]	45,5	–	18–110 мг/л	3–8 мг/л	15–35	<7 мин	–

Адсорбент	Сорбционная емкость Q, мг/г	Площадь поверхности, м ² /г	Условия эксперимента				
			C(Co ²⁺)	V/m, мл/г	t, °C	Время, ч	pH
Гидроксиапатит из отходов яичной шелухи [74]	457	–	50–500 мг/л	—	25	80 мин	–
Модельный силикат кальция [40]	195,7	55,8	4,27–280 ммоль/л	1:40	20	24	–
Силикат кальция из отходов производства борной кислоты	220,8	55,03	4,27–280 ммоль/л	1:40	20	3	–

Кинетика ИПС-консолидации и фазовый состав керамических материалов

В соответствии с dilatометрическими кривыми усадки образцов $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$, полученных методом ИПС при различных температурах: 800, 900 и 1000 °C (рис. 10.11а), спекание материала происходит в две стадии. Протекание стадии I наблюдается в первые две минуты процесса спекания, вплоть до температуры 600–700 °C. В результате внешнего механического действия на порошкообразный прекурсор керамических матриц происходят процессы деформации, деструкции, переупаковки и последующего компактирования частиц $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$, что приводит к изменению скорости усадки в пределах 9,7–10,6 мм/мин. Стадия II, которая является главной стадией процесса спекания, возникает по причине термического воздействия на плотноупакованные частицы прекурсора. Во время данной стадии за счет процессов пластической деформации и вязкого течения на границах контакта частиц происходит окончательная консолидация керамических матриц. При достижении температуры 900 °C не наблюдается дальнейшая усадка материала, что указывает на завершение процесса спекания. В связи с этим dilatометрические кривые для образца, консолидированного при температуре 800 °C (рис. 10.11а), не имеют стадии II, что свидетельствует о протекании неполного спекания. Для образца, консолидированного при температуре 900 °C, скорость усадки на стадии II сохранялась на уровне 0,8 мм/мин, а для образца, спеченного при температуре 1000 °C, скорость усадки составляла 2,2 мм/мин.

Дифрактограммы образцов керамических матриц $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$, полученных методом ИПС при различных температурах: 800, 900, 1000 °C, и исходного порошкообразного прекурсора $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$ показаны на рис. 10.11б. Фазовый состав материалов представлен исходным силикатом кальция CaSiO_3 кристаллической модификации волластонита моноклинной сингонии (PDF #00-029-0372) и силикатом кальция-кобальта $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$ (PDF #00-084-1288), образование которого наблюдается в результате протекания ионного обмена. Кроме того, в составе образцов присутствует примесь кварца SiO_2 (PDF #00-046-1045). В результате

спекания происходит полное разложение карбоната кальция, содержащегося в исходном порошкообразном прекурсоре керамических матриц (рис. 10.11б). Фаза моноклинного силиката кальция-кобальта $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$ крайне стабильна и не растворяется в воде и органических растворителях [75].

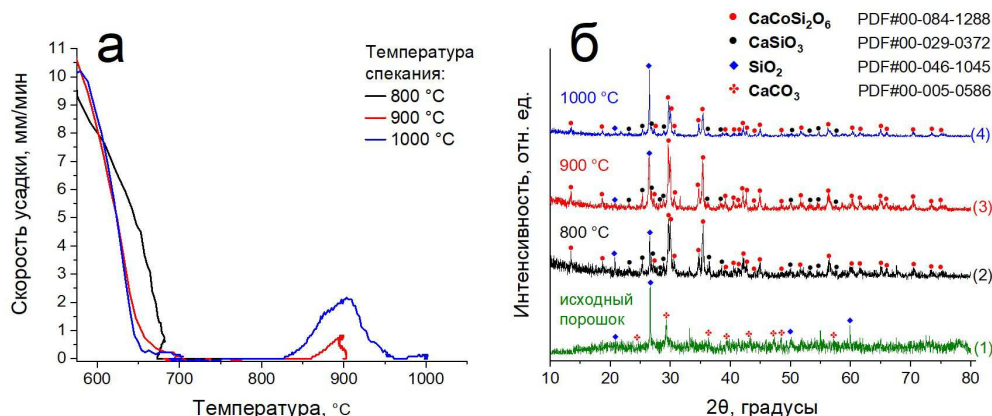


Рис. 10.11. Скорость усадки (а) и дифрактограммы (б) исходного образца $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$ и керамических матриц, полученных методом ИПС при различных температурах: 1 – исходный порошок; 2 – 800; 3 – 900; 4 – 1000 °C

Морфология поверхности образца керамической матрицы $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$, полученного при температуре 800 °C (рис. 10.12б, б*), подтверждает, что при данной температуре спекание протекает не полностью. Поверхность образца не является монолитной и имеет четко выраженные поры, а также включения агломератов частиц исходного материала. При повышении температуры до 900 °C частицы исходного порошкообразного прекурсора $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$ консолидируются в плотную керамическую структуру, а поверхность образца становится гомогенной (рис. 10.12в). Тем не менее на РЭМ-изображениях все еще наблюдается некоторое количество микродефектов, пор и агломератов исходных частиц (см. рис. 10.12в). Поверхность образца, полученного при 1000 °C, практически полностью лишена структурных дефектов по причине интенсификации процессов спекания (рис. 10.12г, г*). Элементный состав керамических образцов $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$, полученных из отходов производства борной кислоты, близок к элементному составу модельных образцов $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$ [40], за исключением присутствия примеси железа (массовое содержание (Fe) < 2,3 масс. %). В местах концентрации атомов железа на картах элементного распределения (см. рис. 10.12) заметны дефекты поверхности керамической матрицы (поры и нарушения монолитности структуры). В связи с этим для улучшения показателей качества и функциональных характеристик керамических материалов целесообразно производить предварительную очистку сырья от примесей железа.

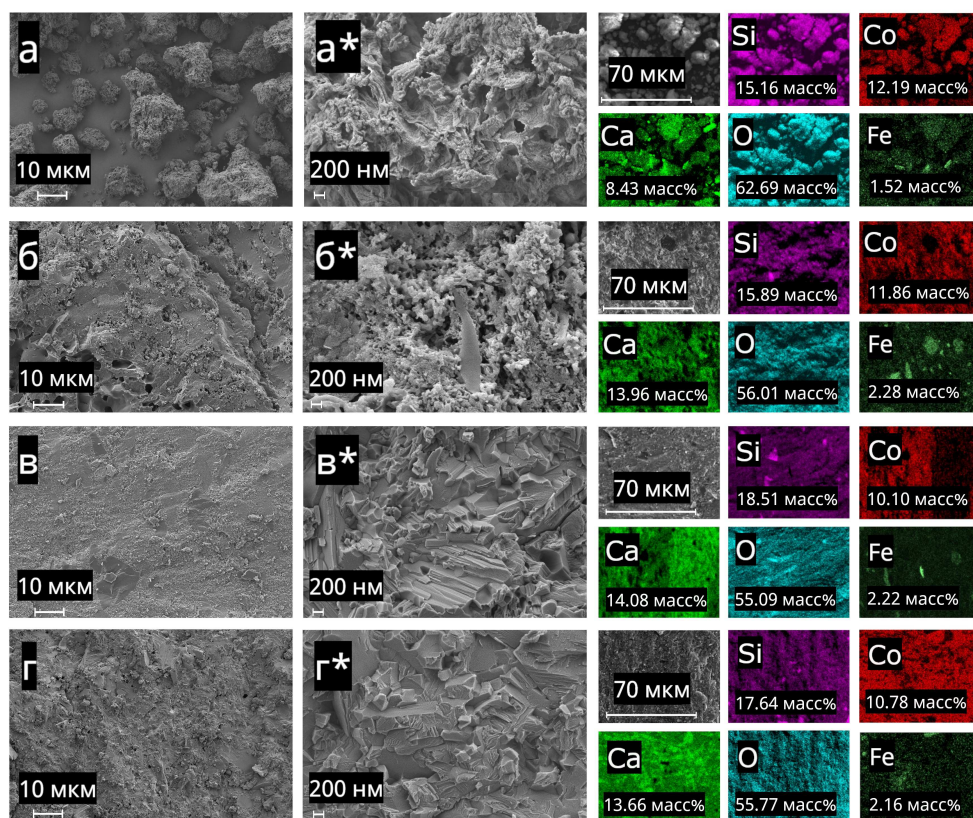


Рис. 10.12. РЭМ-изображения и ЭДС-карты распределения элементов по поверхности исходного образца $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$ и керамических матриц, полученных методом ИПС при различных температурах: а, а* – исходный образец; б, б* – 800; в, в* – 900; г, г* – 1000 °С

Диаграммы микротвердости образцов силиката кальция-кобальта $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$, полученных методом ИПС при различных температурах (рис. 10.13), демонстрируют нелинейный характер изменения данного параметра в зависимости от температуры спекания. Для образца, консолидированного методом ИПС при температуре 900 °С, микротвердость изменялась в диапазоне 744–985 HV, а средняя микротвердость была равна 894 HV, что является наибольшим значением данного показателя в исследованном диапазоне температур спекания. Однако набор результатов измерения для данного образца также обладает наибольшей дисперсией и статистической асимметрией в сравнении с керамическими матрицами, консолидированными при других температурах. Данный факт указывает на структурную неомогенность керамического материала. Присутствие результатов измерения со значениями >1300 HV свидетельствуют о локальном формировании крайне твердых зерен и агломератов в структуре керамических матриц. Образец, консолидированный при температуре 1000 °С, характеризуется меньшей статистической гетерогенностью результатов измерения микротвердости, а значения этого показателя изменяются в диапазоне 697–805 HV, в то время как среднее значение микротвердости составляет 760 HV. Отсутствие результатов

измерений со значениями значительно выше 1000 HV указывает на более равномерное компактирование, чем при осуществлении процесса ИПС при температуре 900 °С.

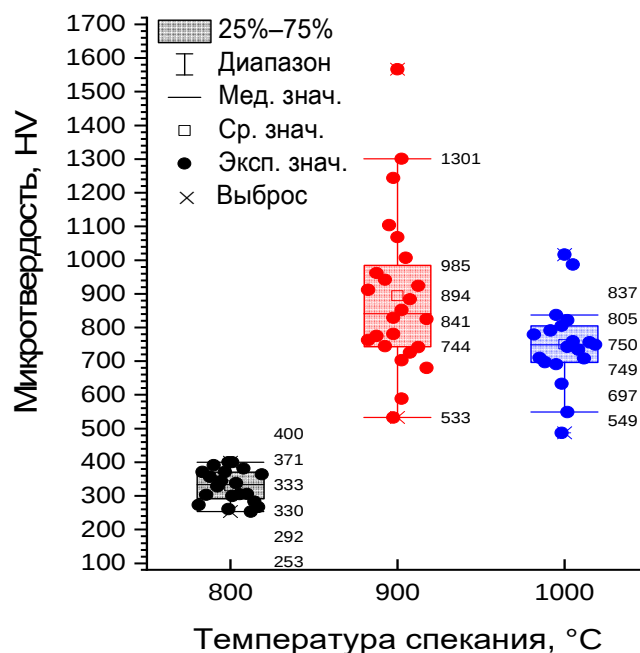


Рис. 10.13. Диаграммы микротвердости по Виккерсу для образцов $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$, полученных методом ИПС при температурах 800, 900 и 1000 °С

Керамические матрицы $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$, полученные методом ИПС при температуре 1000 °С, обладают наименьшей скоростью выщелачивания ионов кобальта Co^{2+} (рис. 10.14а). Скорость выщелачивания на 30-й день для данного образца (ИПС при температуре 1000 °С) составляет $2,04 \cdot 10^{-7}$ г/(см²·день), что соответствует требованиям ГОСТ Р 52126–2003 (ISO 6961:1982) для отвержденных высокоактивных отходов. Угол наклона прямой $\lg(\text{Bt}) = f(\lg(t))$ для всех полученных образцов изменяется в диапазоне от 0,5 до 1 (рис. 10.14б), что указывает на сложный механизм выщелачивания, обусловленный диффузией и растворением поверхности матрицы. При этом растворение поверхности керамической матрицы протекает ранее, чем диффузия через ее плотную структуру. Глубина выщелачивания для образца $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$, полученного методом ИПС при температуре 800 °С, значительно выше, чем для образцов керамических матриц $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$, полученных при температурах 900 и 1000 °С (рис. 10.14в), что подтверждает неполную консолидацию керамических матриц при температуре 800 °С и согласуется с данными РЭМ и кинетикой ИПС-консолидации. Образец, полученный методом ИПС при температуре 1000 °С, обладает наименьшим коэффициентом диффузии $1,07 \cdot 10^{-12}$ см²/с и наибольшим значением индекса выщелачивания – 11,81 (табл. 10.4).

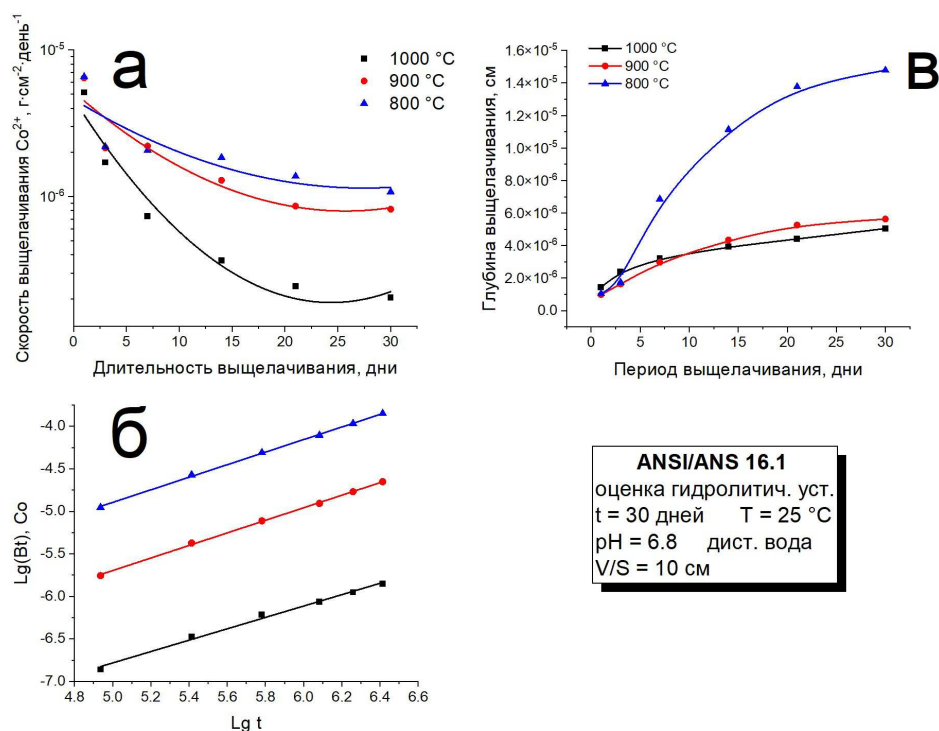


Рис. 10.14. Скорость выщелачивания ионов кобальта Co^{2+} (а), графики $\lg(Bt) = f(\lg(t))$ (б) и глубина выщелачивания как функция времени (в) для керамических матриц, полученных методом ИПС при температурах 800, 900 и 1000 °C

Таблица 10.4

Параметры выщелачивания ионов Co^{2+} из керамических матриц $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$

Температура спекания, °C	Коэффициент диффузии, cm^2/c	Скорость выщелачивания Co^{2+} , $\text{г}/(\text{cm}^2 \times \text{день})$	Индекс выщелачивания	Глубина выщелачивания, см
1000	$1,07 \cdot 10^{-12}$	$2,04 \cdot 10^{-7}$	11,81	$5,04 \cdot 10^{-6}$
900	$4,85 \cdot 10^{-11}$	$8,19 \cdot 10^{-7}$	10,31	$5,63 \cdot 10^{-6}$
800	$2,50 \cdot 10^{-10}$	$1,08 \cdot 10^{-6}$	9,60	$1,48 \cdot 10^{-5}$

Значения прочности на сжатие (табл. 10.5) для всех полученных материалов значительно превышают нормативы в 9 МПа, установленные стандартом ГОСТ Р 52126–2003. С увеличением температуры спекания происходит возрастание значений физико-механических характеристик качества керамических матриц (см. табл. 10.5) по причине их окончательной консолидации, исчезновения пор и дефектов структуры. Плотность на сжатие увеличивается в 2,5 раза по причине увеличения температуры ИПС от 800 до 1000 °C.

Физико-механические характеристики керамических матриц $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$, полученных методом ИПС

Температура спекания, °С	Плотность, г/см ³	Прочность на сжатие, МПа	Микротвердость, ГПа
800	2,89	193	3,29
900	3,25	429	8,34
1000	3,33	481	7,54

Плотность керамических матриц возрастает на 15% вместе с увеличением температуры спекания до 1000 °С (см. табл. 10.5). По причине неравномерного уплотнения значение микротвердости для образца, спеченного при температуре 900 °С, составляет 8,34 ГПа, что на 10% выше, чем для образца, консолидированного при температуре 1000 °С. В то же время остальные физико-механические характеристики (см. табл. 10.5), параметры выщелачивания (см. табл. 10.4), а также гомогенность поверхностной морфологии (см. рис. 10.12) указывают на то, что оптимальной температурой консолидации методом ИПС является 1000 °С.

Таким образом, мезопористый силикат кальция был получен методом гидротермальной конверсии отходов производства борной кислоты в щелочной среде, представляющих собой многокомпонентную систему $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ и содержащих в оптимальном мольном соотношении компоненты для синтеза моносилката кальция. В результате гидротермальной обработки происходит взаимодействие между сульфатом кальция CaSO_4 и кремнеземом SiO_2 , приводящее к получению рентгеноаморфной фазы силиката кальция CaSiO_3 , наличие которого было подтверждено с помощью FTIR, а также методами элементного анализа XRF и EDX. По данным XRD в продукте реакции присутствуют примеси карбоната кальция CaCO_3 , образованные в результате взаимодействия реакционной системы с атмосферным CO_2 . Синтезированный адсорбент CaSiO_3 имеет площадь удельной поверхности 55,03 м²/г, а его пористая структура представлена мезо- и макропорами, обладающими размерами в диапазоне 5–75 нм.

В сравнении с аналогами материал характеризуется относительно высокой адсорбционной емкостью по кобальту – 220,8 мг/г. Адсорбция кобальта, происходящая главным образом за счет ионного обмена, приводит к формированию фазы смешанного силиката кальция-кобальта $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$. После сорбционного насыщения площадь удельной поверхности возрастает в 6 раз (до 331,5 м²/г), а диаметр пор смещается в область микропор 1–5 нм.

Консолидация микропористого прекурсора керамических матриц $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$ произведена методом ИПС при различной температуре – 800–1000 °С. Спекание при оптимальной температуре ИПС (1000 °С) позволяет достичь окончательной консолидации керамического материала без видимых дефектов, а также увеличивает значения прочности на сжатие до 481 МПа, микротвердости – до 7,54 ГПа. Скорость выщелачивания ионов кобальта из материала $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$,

полученного методом ИПС при температуре 1000 °С, не превышает $2,04 \cdot 10^{-7}$ г/см²/день, индекс выщелачивания – 11,81, а глубина выщелачивания – $5,04 \cdot 10^{-6}$ см. Установлено, что выщелачивание происходит по сложному механизму, включающему растворение поверхности матрицы и последующую диффузию. Показатели качества керамических матриц, такие как скорость выщелачивания, термическая устойчивость и прочность на сжатие, соответствуют требованиям к отвержденным высокоактивным отходам: ГОСТ Р 52126-2003, ANSI/ANS 16, ISO 6961:1982. Материал CaSiO₃ имеет потенциал для дальнейшего промышленного применения, так как позволяет эффективно иммобилизовать радионуклиды ⁶⁰Со в стабильные керамические матрицы на основе CaCoSi₂O₆, а также снижает антропогенную нагрузку на природные экосистемы при производстве борной кислоты за счет использования отвального борогипса. Представленные коллективом авторов новые результаты исследований представляют интересный и актуальный аспект комплексной переработки борогипса с получением твердотельных матриц для иммобилизации долгоживущих радионуклидов.

Работа выполнена в рамках проекта № FZNS-2024-0014 «Структурно-фазовые исследования при синтезе новых функциональных материалов с применением рентгеновской дифракции на источнике синхротронного излучения».

Список использованных источников

1. Opportunities and constraints of using the innovative adsorbents for the removal of cobalt(II) from wastewater: A review / M.A. Islam [et al.] // Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management. Elsevier B.V. – 2018. – Vol. 10. – P. 435–456.
2. Araissi, M. The removal of Cadmium, Cobalt, and Nickel by adsorption with Na-Y zeolite / M. Araissi, E. Elaloui, Y. Moussaou // Iran. J. Chem. Chem. Eng. Iranian Institute of Research and Development in Chemical Industries. – 2020. – Vol. 39, № 5. – P. 169–179.
3. Composite metal phosphates for selective adsorption and immobilization of cesium, strontium, and cobalt radionuclides in ceramic matrices / A. Ivanets [et al.] // J. Clean. Prod. – 2022. – Vol. 376. – P. 134104.
4. Hossain, F. Natural and anthropogenic radionuclides in water and wastewater: Sources, treatments and recoveries // Journal of Environmental Radioactivity. Elsevier Ltd, 2020. – Vol. 225.
5. Rice Husk-Based Adsorbents for Removal of Metals from Aqueous Solutions / S. Yefremova [et al.] // Materials. Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI). – 2023. – Vol. 16, № 23.
6. Impact and toxicity of heavy metals on human health and latest trends in removal process from aquatic media / H. Moukadiri [et al.] // International Journal of Environmental Science and Technology. Institute for Ionics. – 2023.
7. Kainth, S. Green sorbents from agricultural wastes: A review of sustainable adsorption materials / S. Kainth, P. Sharma, O.P. Pandey // Appl. Surf. Sci. Adv. – 2024. – Vol. 19. – P. 100562.

8. Isotherm and Kinetic Study of Metal Ions Sorption on Mustard Waste Biomass Functionalized with Polymeric Thiocarbamate / D. Bulgariu [et al.] // *Polymers (Basel)*. MDPI. – 2023. – Vol. 15, № 10.
9. Mudruk, N. The Effect of Sorbent Composition on Sorption Properties of Materials Based on Ti-Ca-Mg Phosphates / N. Mudruk, M. Maslova // *Int. J. Mol. Sci. Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI)*. – 2023. – Vol. 24, № 9.
10. Nishad, P.A. Enhancing the metal ion binding characteristics and reversal of selectivity of crosslinked chitosan sorbents through functionalisation for targeted applications / P.A. Nishad, A. Ajaykumar, A. Bhaskarapillai // *Int. J. Biol. Macromol. Elsevier B.V.* – 2023. – Vol. 246.
11. Highly efficient eco-friendly sodium titanate sorbents of Cs(I), Sr(II), Co(II) and Eu(III): synthesis, characterization and detailed adsorption study / M. Motlochová [et al.] // *RSC Adv. Royal Society of Chemistry*. – 2024. – Vol. 14, № 1. – P. 743–754.
12. Reusable carbon dot/chitin nanocrystal hybrid sorbent for the selective detection and removal of Cr(VI) and Co(II) ions from wastewater / T.S. Ngo [et al.] // *Carbohydr. Polym. Elsevier Ltd.* – 2023. – Vol. 304.
13. Radiation grafting of acrylamide and maleic acid on chitosan and effective application for removal of Co(II) from aqueous solutions / A.S. Saleh [et al.] // *Radiat. Phys. Chem. Elsevier Ltd.* – 2018. – Vol. 144. – P. 116–124.
14. Carbon and zeolite-based composites for radionuclide and heavy metal sorption / D. Smržová [et al.] // *Heliyon*. – 2022. – Vol. 8, № 12. – P. e12293.
15. Jain, S. Conditioning of simulated cesium radionuclides in NaOH-activated fly ash-based geopolymers / S. Jain, N. Banthia, T. Troczynski // *J. Clean. Prod.* – 2022. – Vol. 380. – P. 134984.
16. Swift Removal of the Heavy Metals Cadmium and Lead from an Aqueous Solution by a CAN-Zeolite Synthesized from Natural Clay / L. Aloui [et al.] // *ChemEngineering*. – 2023. – Vol. 7, № 6. – P. 113.
17. Du, J. Preparation of modified zeolite/chitosan composites and study on the adsorption performance of Pb²⁺ / J. Du, J. Sun, D. Zhang // *Polym. Eng. Sci.* – 2024. – Vol. 64, № 1. – P. 196–206.
18. Adsorption of various inorganic and organic pollutants by natural and synthetic zeolites: A critical review / Dehmani Y. [et al.] // *Arab. J. Chem.* – 2024. – Vol. 17, № 1. – P. 105474.
19. Matli, C.S. Synthesis and characterisation of pure zeolite A from fly ash for removal of lead and cadmium / C.S. Matli // *Int. J. Environ. Anal. Chem.* – 2024. – P. 1–23.
20. The effect of irradiation on the Cs, Co and Eu-removal from aqueous solutions using Greek minerals / I. Dianellou [et al.] // *J. Radioanal. Nucl. Chem. Springer Science and Business Media B.V.* – 2023. – Vol. 332, № 6. – P. 1923–1933.
21. Impact of Hydrothermal Treatment on the Porous Structure and Adsorption Properties of Spherically Granulated Zirconium Silicate / M.V. Kravchenko [et al.] // *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. Springer*. – 2023. – Vol. 33, № 8. – P. 2346–2353.
22. Abass, M.R. Selective Separation of Cobalt Ions from Some Fission Products Using Synthesized Inorganic Sorbent / M.R. Abass, R.A. Abou-Lilah, M.M. Abou-Mesalam // *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. Springer*. – 2024.

23. Enhanced sorption of radiocobalt from water by Bi(III) modified montmorillonite: A novel adsorbent / Z. Guo [et al.] // J. Hazard. Mater. – 2011. – Vol. 192, № 1. – P. 168–175.
24. Removal of radiocobalt from aqueous solutions by kaolinite affected by solid content, pH, ionic strength, contact time and temperature / K. Li [et al.] // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2013. – Vol. 295, № 3. – P. 2221–2228.
25. Seliman, A.F. Utilization of natural chabazite and mordenite as a reactive barrier for immobilization of hazardous heavy metals / A.F. Seliman, E.H. Borai // Environ. Sci. Pollut. Res. – 2011. – Vol. 18, № 7. – P. 1098–1107.
26. Preparation and evaluation of a mesoporous calcium-silicate material (MCSM) from coal fly ash for removal of Co(II) from wastewater / G. Qi [et al.] // Chem. Eng. J. Elsevier. – 2015. – Vol. 279. – P. 777–787.
27. Removal of heavy metal ions from multi-component aqueous solutions by eco-friendly and low-cost composite sorbents with anisotropic pores / D. Humelnicu [et al.] // J. Hazard. Mater. Elsevier B.V. – 2020. – Vol. 381.
28. Characterization of zeolite as sorbent for Ni(II) concentration in aqueous solutions / J.A. Ricardo-García [et al.] // Microchem. J. Elsevier Inc. – 2021. – Vol. 164.
29. Clinoptilolite based zeolite-geopolymer hybrid foams: Potential application as low-cost sorbents for heavy metals / Y. Liu [et al.] // J. Environ. Manage. Academic Press. – 2023. – Vol. 330.
30. Lead, zinc, nickel and chromium ions removal from polluted waters using zeolite formed from bauxite, obsidian and their combination with red mud: Behaviour and mechanisms / C. Belviso [et al.] // J. Clean. Prod. Elsevier Ltd. – 2023. – Vol. 415.
31. Immobilization of strontium and cesium by aluminosilicate ceramics derived from metakaolin geopolymer-zeolite A composites via 1100 °C heating treatment / L. Li [et al.] // Ceram. Int. Elsevier Ltd. – 2022. – Vol. 48, № 11. – P. 15236–15242.
32. Spark Plasma Sintering of Aluminosilicate Ceramic Matrices for Immobilization of Cesium Radionuclides / O.O. Shichalin [et al.] // Radiochemistry. – 2019. – Vol. 61, № 2. – P. 185–191.
33. Hydrothermal synthesis, structure and sorption performance to cesium and strontium ions of nanostructured magnetic zeolite composites / A. Dran'kov [et al.] // Nucl. Eng. Technol. Korean Nuclear Society. – 2022. – Vol. 54, № 6. – P. 1991–2003.
34. Characteristics of Cs pollucite synthesized at various Cs loadings for immobilization of radioactive Cs / G.Y. Kim [et al.] // J. Nucl. Mater. Elsevier B.V. – 2024. – Vol. 588.
35. Study of adsorption and immobilization of Cs^+ , Sr^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , La^{3+} ions on Na-Faujasite zeolite transformed in solid state matrices / O.O. Shichalin [et al.] // Sep. Purif. Technol. Elsevier B.V. – 2024. – Vol. 332.
36. Orlova, A.I. Ceramic mineral waste-forms for nuclear waste immobilization / A.I. Orlova, M.I. Ojovan // Materials. MDPI AG. – 2019. – Vol. 12, № 16.
37. Hydrothermal synthesis and spark plasma sintering of NaY zeolite as solid-state matrices for cesium-137 immobilization / O.O. Shichalin [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. Elsevier Ltd. – 2022. – Vol. 42, № 6. – P. 3004–3014.

38. Synthesis of amorphous KAlSi_3O_8 for cesium radionuclide immobilization into solid matrices using spark plasma sintering technique / S.B. Yarusova [et al.] // *Ceram. Int.* Elsevier Ltd. – 2022. – Vol. 48, № 3. – P. 3808–3817.
39. $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ceramic matrices for ^{90}Sr immobilization obtained via spark plasma sintering-reactive synthesis / E.K. Papynov [et al.] // *Nucl. Eng. Technol.* Elsevier Ltd. – 2021. – Vol. 53, № 7. – P. 2289–2294.
40. Synthesis and spark plasma sintering of solid-state matrices based on calcium silicate for ^{60}Co immobilization / O.O. Shichalin [et al.] // *J. Alloys Compd.* – 2022. – Vol. 912.
41. Reaction synthesis of SrTiO_3 mineral-like ceramics for strontium-90 immobilization via additional in-situ synchrotron studies / O.O. Shichalin [et al.] // *Ceram. Int.* Elsevier Ltd. – 2022. – Vol. 48, № 14. – P. 19597–19605.
42. Direct immobilization of simulated nuclear waste in preformed $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pyrochlore via spark plasma sintering reaction / G. Wei [et al.] // *Mater. Chem. Phys.* Elsevier Ltd. – 2022. – Vol. 291.
43. Ionizing radiation source-open type fabrication using additive technology and spark plasma sintering / E.K. Papynov [et al.] // *Ceram. Int.* Elsevier Ltd. – 2023. – Vol. 49, № 2. – P. 3083–3087.
44. SPS technique for ionizing radiation source fabrication based on dense cesium-containing core / E.K. Papynov [et al.] // *J. Hazard. Mater.* Elsevier B.V. – 2019. – Vol. 369. – P. 25–30.
45. Effect of microwave treatment on the kinetics of formation and morphology of calcium hydrosilicates / P.S. Gordienko [et al.] // *Russ. J. Appl. Chem.* – 2012. – Vol. 85, № 10. – P. 1519–1523.
46. Studying the Kinetics of the Alkaline Processing of Boron Production Wastes under Different Conditions / P.S. Gordienko [et al.] // *Russ. J. Phys. Chem. A. Pleiades journals.* – 2021. – Vol. 95, № 1. – P. 38–42.
47. Kinetics of the sorption of heavy-metal ions by a sorbent obtained from boric acid production waste / S.B. Yarusova [et al.] // *Theor. Found. Chem. Eng.* Maik Nauka Publishing / Springer SBM. – 2016. – Vol. 50, № 5. – P. 841–845.
48. Lin, J.Y. Recent advances in adsorption and coagulation for boron removal from wastewater: A comprehensive review / J.Y. Lin, N.N.N. Mahasti, Y.H. Huang // *Journal of Hazardous Materials.* Elsevier B.V. – 2021. – Vol. 407.
49. Kütük-Sert, T. Physical and Marshall Properties of Borogypsum Used as Filler Aggregate in Asphalt Concrete / T. Kütük-Sert, S. Kütük. – 2013.
50. Emrullahoglu Abi, C.B. Effect of borogypsum on brick properties / C.B. Emrullahoglu Abi // *Constr. Build. Mater.* Elsevier Ltd. – 2014. – Vol. 59. – P. 195–203.
51. Evaluation of boron waste and barite against radiation / Y.Y. Çelen [et al.] // *Int. J. Environ. Sci. Technol.* Center for Environmental and Energy Research and Studies. – 2019. – Vol. 16, № 9. – P. 5267–5274.
52. Çelen, Y.Y. Synthesis and characterizations of magnetite-borogypsum for radiation shielding / Y.Y. Çelen, A. Evcin // *Emerg. Mater. Res.* ICE Publishing. – 2020. – Vol. 9, № 3. – P. 770–775.
53. Utilization of boron waste borogypsum in mortar / U.K. Sevim [et al.] // *J. Build. Eng.* Elsevier Ltd. – 2019. – Vol. 22. – P. 496–503.

54. Godelitsas, A. Dissolution, sorption/(re)precipitation, formation of solid solutions and crystal growth phenomena on mineral surfaces: Implications for the removal of toxic metals from the environment / A. Godelitsas, J.M. Astilleros // *Eur. Mineral. Union Notes Mineral. Universitat Jena – Mineralogie.* – 2010. – Vol. 10, № 1. – P. 289–324.
55. On the kinetics of phase transformations of dried porous vaterite particles immersed in deionized and tap water / O. Cherkas [et al.] // *Adv. Powder Technol. Elsevier B.V.* – 2018. – Vol. 29, № 11. – P. 2872–2880.
56. Comparative study on characteristics and microstructure of magnesium silicate hydrate utilizing quartz and silica fume as siliceous raw materials / K. Zheng [et al.] // *Case Stud. Constr. Mater. Elsevier Ltd.* – 2023. – Vol. 19.
57. Unraveling Carbonation and CO₂ Capture in Calcium-Silicate-Hydrate / A. Mahmood [et al.] // *ACS Sustain. Chem. Eng. American Chemical Society.* – 2023. – Vol. 11, № 35. – P. 13002–13012.
58. Investigations on physical, structural, elastic, optical and radiation shielding properties of calcium phospho-silicate glasses / S. Arul raja sekaran [et al.] // *Radiat. Phys. Chem. Elsevier Ltd.* – 2024. – Vol. 214.
59. Whey Protein Isolate/Calcium Silicate Hydrogels for Bone Tissue Engineering Applications – Preliminary In Vitro Evaluation / T. Ivory-Cousins [et al.] // *Materials (Basel). Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI).* – 2023. – Vol. 16, № 19.
60. Evaluation of Cytotoxicity, Cell Attachment, and Elemental Characterization of Three Calcium Silicate-Based Sealers / Melo A. de P. [et al.] // *Materials (Basel). Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI).* – 2023. – Vol. 16, № 20.
61. A novel and facile synthesis of calcium silicate nanoparticles as a base for root canal cement/sealer under constant potential: Compared to chemical synthesis / M.K.A. Lafmejani [et al.] // *Mater. Chem. Phys. Elsevier Ltd.* – 2024. – Vol. 315.
62. Decarbonatization of Energy Sector by CO₂ Sequestration in Waste Incineration Fly Ash and Its Utilization as Raw Material for Alkali Activation / J. Mokrzycki [et al.] // *Materials (Basel). Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI).* – 2023. – Vol. 16, № 18.
63. Utilization of alkali-activated dolomite waste toward the fabrication of an effective adsorbent: Experimental study and statistical physics formalism for the removal of methylene blue and crystal violet / A.S. Elshimy [et al.] // *J. Phys. Chem. Solids. Elsevier Ltd.* – 2023. – Vol. 180.
64. Sugarcane Bagasse Ash as an Alternative Source of Silicon Dioxide in Sodium Silicate Synthesis / J.A. Pérez-Casas [et al.] // *Materials (Basel). Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI).* – 2023. – Vol. 16, № 18.
65. Ansari, H. Alginate-based porous polyHIPE for removal of single and multi-dye mixtures: Competitive isotherm and molecular docking studies / H. Ansari, A.A. Oladipo, M. Gazi // *Int. J. Biol. Macromol. Elsevier B.V.* – 2023. – Vol. 246.
66. Evaluation of the microsoft excel solver spreadsheet-based program for nonlinear expressions of adsorption isotherm models onto magnetic nanosorbent / K. Suwannahong [et al.] // *Appl. Sci. MDPI AG.* – 2021. – Vol. 11, № 16.
67. Subramanyam, B. Linearised and non-linearised isotherm models optimization analysis by error functions and statistical means / B. Subramanyam, A. Das. – 2014.

68. Potential use of biochar from various waste biomass as biosorbent in Co(II) removal processes / A.R. Lucaci [et al.] // *Water (Switzerland)*. MDPI AG. – 2019. – Vol. 11, № 8.
69. Evaluation of Co and Zn competitive sorption by zeolitic material synthesized from fly ash using ^{60}Co and ^{65}Zn as radioindicators / M. Pipiška [et al.] // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* Springer Netherlands. – 2019. – Vol. 319, № 3. – P. 855–867.
70. Bąk, J. Chitosan-Modified Biochars to Advance Research on Heavy Metal Ion Removal: Roles, Mechanism and Perspectives / J. Bąk, P. Thomas, D. Kołodyńska // *Materials (Basel)*. MDPI. – 2022. – Vol. 15, № 17.
71. Sorption of Co^{2+} and Sr^{2+} by waste-derived 11 Å tobermorite / N.J. Coleman [et al.] // *Waste Manag.* – 2006. – Vol. 26, № 3. – P. 260–267.
72. Qiu, W. Removal of lead, copper, nickel, cobalt, and zinc from water by a cancrinite-type zeolite synthesized from fly ash / W. Qiu, Y. Zheng // *Chem. Eng. J.* – 2009. – Vol. 145, № 3. – P. 483–488.
73. Rapid removal of cobalt ion from aqueous solutions by almond green hull / A. Ahmadpour [et al.] // *J. Hazard. Mater.* Elsevier. – 2009. – Vol. 166, № 2-3. – P. 925–930.
74. Valorization of Eggshell Biowaste for Sustainable Environmental Remediation / S. Mignardi [et al.] // *Sci. Rep. Nature Research*. – 2020. – Vol. 10, № 1.
75. Xiao, M. The effect of sintering temperature on the crystal structure and microwave dielectric properties of $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$ ceramic / M. Xiao, Y. Wei, P. Zhang P. // *Mater. Chem. Phys.* Elsevier Ltd. – 2019. – Vol. 225. – P. 99–104.

Глава 11. ПОТЕНЦИАЛ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ СИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ ИЗ БОРОГИПСА В КАЧЕСТВЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ДЛЯ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ

У.В. Харченко, С.Б. Ярусова, П.С. Гордиенко

Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия

Аннотация. В работе исследованы силикаты кальция, полученные гидротермальным способом из борогипса, в качестве наполнителей в лакокрасочных покрытиях. Показано, что частичная замена CaCO_3 на гидросиликат кальция в покрытиях на основе акрилового сополимера благоприятно влияет на прочностные характеристики покрытия, не оказывая влияния на их антиобрастающие свойства и чувствительность к эрозии. Проведена модификация образца силиката кальция с помощью микрочастиц оксида меди (Cu_2O) и растительного экстракта, которая приводит к возникновению антимикробной активности у образца. Показано, что в отношении некоторых культур модифицированный образец силиката кальция более активен, чем стандартный коммерческий оксид меди (I), обычно используемый в противообрастающих покрытиях. Проведено исследование полученного вышеуказанным способом модифицированного образца CaSiO_3 в качестве наполнителя в эпоксидных покрытиях и натурные испытания исследуемых эпоксидных покрытий в тропических условиях. Образцы эпоксидных покрытий с добавкой модифицированного наполнителя на основе CaSiO_3 продемонстрировали высокую устойчивость к биообрастанию на протяжении всего периода испытаний, что позволяет сделать заключение о перспективности развития данного формата исследований в области получения эффективных наполнителей для защитных покрытий.

Ключевые слова: силикаты кальция, борогипс, наполнители, лакокрасочные покрытия, акриловый сополимер, прочностные характеристики, антиобрастающие свойства, модификация, антимикробная активность, эпоксидные покрытия, биообрастание.

Лакокрасочные покрытия представляют собой смесь связующего (пленкообразователя), пигментов, наполнителей, растворителей и функциональных добавок. Основные характеристики покрытий определяются типом пленкообразователя. Наполнители в большинстве случаев применяются в лакокрасочных составах с целью снижения себестоимости покрытий за счет частичной замены более дорогостоящих пигментов и заполнения объема покрытия, а также для оптимизации их эксплуатационных свойств [1]. Известными наполнителями являются карбонат кальция (кальцит), различные природные алюмосиликаты (каолин, бентонит, монтмориллонит, галлузит, тальк, слюда), диоксид кремния и сульфат бария (барит). Наиболее широкое применение в качестве наполнителя получил природный кальцит вследствие его низкой стоимости, обусловленной

легкостью получения, и высокого предложения на рынке. Он используется в качестве наполнителя во многих отраслях промышленности, включая пластмассы, бумагу и краски [2–4].

Некоторые из наполнителей влияют на характеристики краски. Игольчатые и пластинчатые наполнители могут выступать в качестве механического армирования и, таким образом, улучшать механические свойства красок. Одним из примеров наполнителей, имеющих игольчатую морфологию частиц, является природный минерал волластонит (метасиликат кальция) CaSiO_3 . В работах по технологии полимеров и покрытий было показано, что добавление волластонита в полимерные матрицы приводит к значительному улучшению механических, термических и антикоррозионных свойств органических покрытий [5–7].

Таким образом, наполнители, являясь активной составной частью полимерных покрытий, влияют на их технические и эксплуатационные свойства. Правильный подбор наполнителей при составлении рецептуры покрытия приводит, с одной стороны, к значительной экономии дорогостоящих компонентов, а с другой – к улучшению физико-механических свойств полимерных покрытий. Использование в качестве наполнителей продуктов, получаемых из отходов производства, способствует развитию экологически направленных и ресурсосберегающих технологий. В данной работе в качестве наполнителя для покрытия на основе акрилового сополимера исследовали гидросиликат кальция, полученный гидротермальным способом из отходов производства борной кислоты (борогипса). В качестве образцов сравнения использовали карбонат кальция – осажженный CaCO_3 (CDH, Индия).

Для получения гидросиликата кальция использовали борогипс с содержанием основных компонентов, масс. %: SiO_2 – 32,2; CaO – 28,4; SO_3 – 31,3; Fe_2O_3 – 2,7. Основными компонентами борогипса являются дигидрат сульфата кальция и аморфный кремнезем. Удельная поверхность борогипса – $12,9 \text{ м}^2/\text{г}$. Борогипс смешивали с раствором гидроксида калия в стехиометрическом соотношении. Синтез проводили в лабораторном автоклаве при температуре 220°C в течение 6 ч согласно методике, описанной в работах [8, 9]. Согласно данным рентгенофазового анализа, в составе образца, полученного из техногенного сырья, присутствует как аморфная фаза, так и фазы тоберморита $9 \text{ \AA}$ $\text{Ca}_4(\text{Si}_6\text{O}_{15})(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и ксонотлита $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$. Удельная поверхность материала – $155,2 \text{ м}^2/\text{г}$; плотность – $3,1 \text{ г}/\text{см}^3$ (см. образец БГ СК-220-6 ч, глава 9). По результатам термогравиметрического анализа количество воды в образце составляет до 12 %.

На рисунке 11.1 представлены микрофотографии образца, отражающие его морфологию. Как видно из представленных СЭМ-изображений, образец представлен сростками игольчатых микрочастиц размером от единиц до 20 мкм. Размеры конгломератов достигают 90–100 мкм.

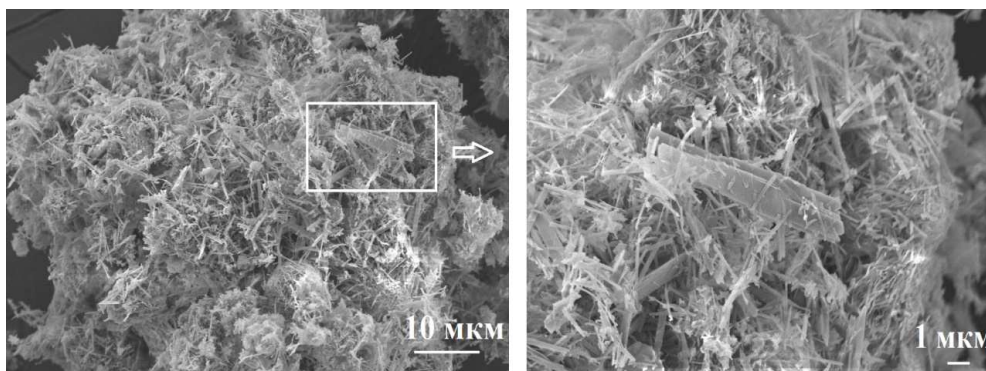


Рис. 11.1. СЭМ-изображения образца силиката кальция

Для оценки влияния исследуемых наполнителей на антиобрастающие и механические свойства полимерных покрытий в природных условиях были приготовлены образцы на основе акрилового сополимера. Образцы готовили по базовой рецептуре, представленной в табл. 11.1. В качестве биоцидного компонента в экспериментальных покрытиях использовался бактериальный экстракт, полученный из культуральной жидкости, – *Pseudoalteromonas piscicida* 2202. Экстракт вводили в покрытия за счет замены части растворителя в количестве 10%, масс. %. Полученными покрытиями были окрашены ПВХ панели, выставленные на экспозицию в морской воде на Морском испытательном стенде МНИИС Дам Бай (Тропический центр, Вьетнам) в условиях полного погружения (глубина – 0,5–1,5 м) в течение 12 месяцев с ежемесячным осмотром и фотографированием образцов покрытий. Противообрастающий эффект оценивался с учетом вида организмов-обрастателей и площади обрастания по формуле [10]:

$$AE = 100 - (0,2 \cdot S1 + 0,5 \cdot S2 + 15 \cdot S3),$$

где AE – эффективность противообрастающего покрытия; S1 – поверхность, покрытая слизистой пленкой; S2 – поверхность, занятая организмами без жестких раковин размером менее 5 мм; S3 – поверхность, занятая обрастателями с жесткими раковинами размером более 5 мм. Чем выше AE, тем лучше противообрастающие свойства покрытия.

Таблица 11.1

Состав экспериментальных покрытий

Компоненты, г		Покрытие 1	Покрытие 2	Покрытие 3
Связующее	Акриловый сополимер	15	15	15
	Канифоль	20	20	20
Пигменты	ZnO	20	20	20
Наполнители	CaCO ₃	10	5	–
	БГ СК-220-6 ч	–	5	10

Компоненты, г		Покрытие 1	Покрытие 2	Покрытие 3
Антиобрастающая добавка, мл	Бактериальный экстракт	10	10	10
Растворитель, мл	Ксилол	90	90	90

На рисунке 11.2 представлены результаты испытаний на устойчивость к биообрастанию покрытий на основе акрилового сополимера с разными наполнителями. Как показывают данные, уже после 9 месяцев экспозиции в морской воде на поверхности контрольных плексигласовых панелей (без покрытия) формируется многослойный оброст, включающий представителей так называемого «жесткого» обрастания – баянусов и устриц. На поверхности образцов, окрашенных составами Покрытие 1 и Покрытие 2, после 12 месяцев экспозиции в основном наблюдается только микрообрастание, образованное неплотно прикрепленной слизистой пленкой и микроводорослями, с присутствием единичных особей баянусов по краю окрашенных участков. При этом, антиобрастающая эффективность у Покрытия 1 (с карбонатом кальция в качестве наполнителя) и Покрытия 2 (с частичной заменой карбоната образцом на основе силиката кальция) одинаково высокая и составляет более 85%. При полной замене карбоната кальция образцом гидросиликата кальция (БГ СК-220-6 ч) (Покрытие 3) наблюдается потеря устойчивости образцов к биообрастанию; антиобрастающая эффективность после 12 месяцев испытаний не превышает 40%. Снижение противообрастающей устойчивости может быть связано с изменением физико-механических свойств покрытий, содержащим образец БГ СК-220-6 ч в качестве наполнителя.

Для оценки влияния состава наполнителей на физико-механические свойства акриловых покрытий были проведены исследования по сорбции воды, скорости эрозии и твердости экспериментальных покрытий. Исследования водопоглощения и скорости эрозии покрытий проводились в течение 30 суток в морской воде в лабораторных условиях. Для этого образцы из ПВХ размером 4×8 см окрашивали разными составами покрытия и помещали в контейнер с 1 л морской воды, которую меняли еженедельно. Изменения веса покрытия смотрели в динамике через определенные промежутки времени. Перед измерениями вода с поверхности образца удалялась фильтровальной бумагой. После 30-дневной экспозиции образцы сушили при комнатной температуре в течение 2 суток для удаления воды из покрытия, затем взвешивали на аналитических весах с точностью до 0,0001 г. Степень твердости лакокрасочных пленок на панелях ПВХ также определяли в начальный период и после 30 дней экспозиции методом вдавливания индентора Бухгольца в покрытие (ГОСТ 22233). Способность покрытия противостоять давлению индентора выражалась как длина отпечатка на покрытии, которая показывает обратную зависимость от твердости пленки.

Проведенные тесты по исследованию влияния различных наполнителей на водопоглощение и скорость эрозии (рис. 11.3) разрабатываемых покрытий показали, что изменение состава наполнителей приводит к получению покрытий с разными водопоглощающими свойствами и характеристиками прочности. Так,

замещение стандартно используемого карбоната кальция добавками гидросиликата кальция, составляющими от 30 до 50% от общего объема наполнителей, оказывает незначительное влияние на водопоглощающие свойства получаемых покрытий. Но при этом прочность покрытий возрастает более чем в 1,5 раза (табл. 11.2).

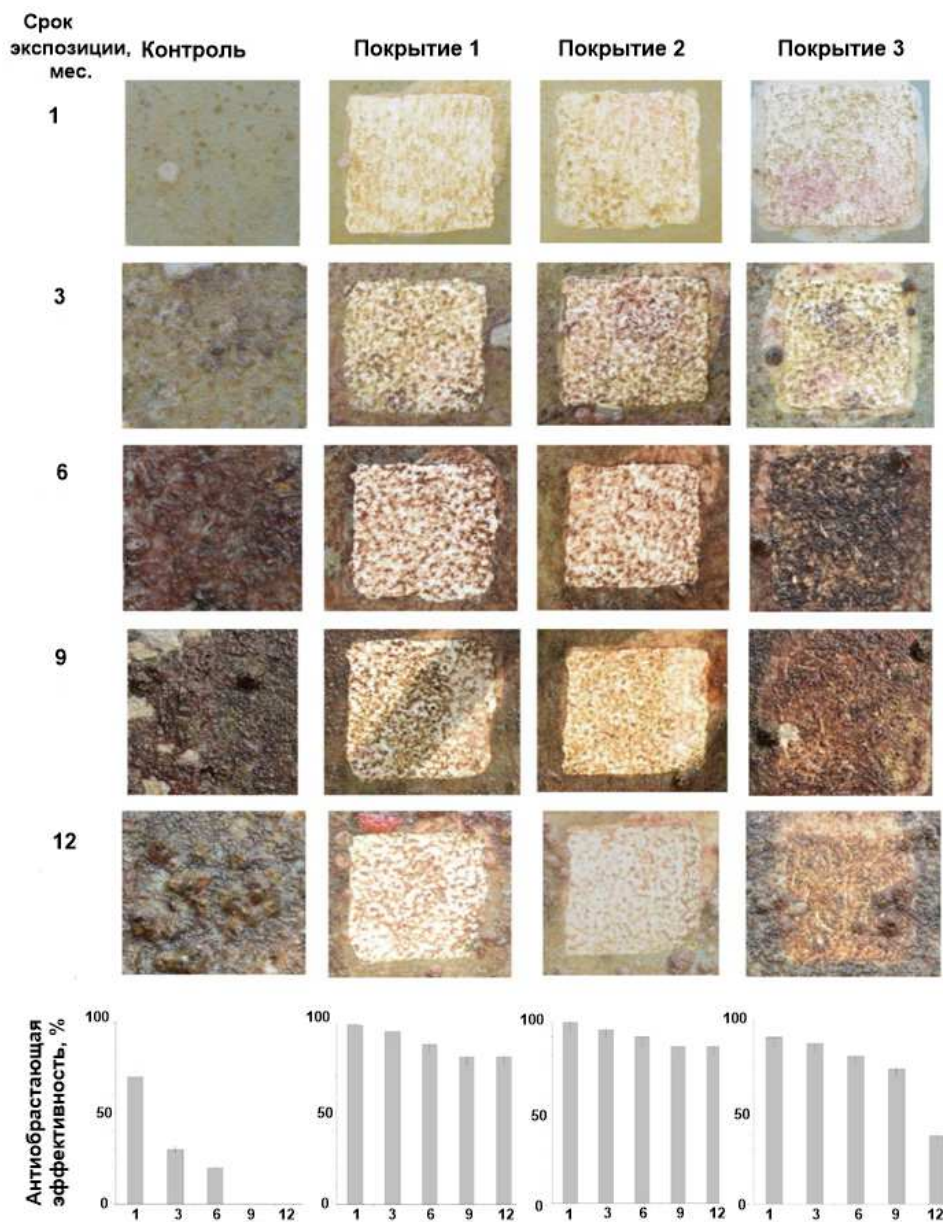


Рис. 11.2. Антиобрастающая эффективность образцов покрытий с разными наполнителями: контроль – неокрашенная плексигласовая панель; антиобрастающие покрытия: покрытие 1 – с CaCO_3 в качестве наполнителя; покрытие 2 – с частичной заменой CaCO_3 гидросиликатом кальция; покрытие 3 – с полной заменой CaCO_3 гидросиликатом кальция

Изменение прочности покрытия при варьировании состава наполнителей, мм

Срок экспозиции, сут	CaCO ₃ 100%	БГ СК-220-6 ч		
		30%	50%	100%
0	3,9	2,4	2,6	4,1
30	2,3	1,5	1,7	4,0

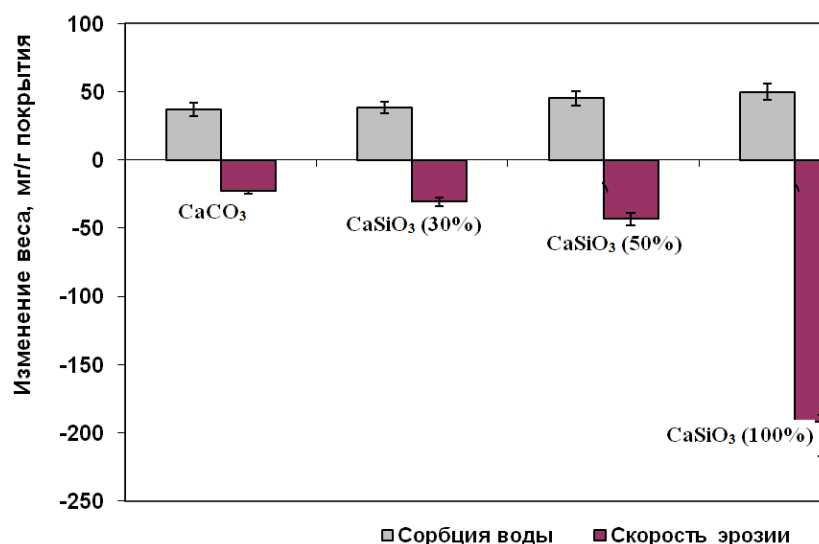


Рис. 11.3. Показатели сорбции воды и скорости эрозии покрытий при варьировании состава наполнителей (карбоната кальция CaCO₃) и силиката кальция CaSiO₃ (БГ СК-220-6 ч)

Полное замещение карбоната кальция приводит к увеличению водопоглощения на 20–30 % и увеличению скорости деградации покрытия в несколько раз при использовании гидросиликата кальция. Таким образом, частичная замена CaCO₃ на гидросиликат кальция благоприятно влияет на прочностные характеристики покрытия, не оказывая влияния на их антиобрастающие свойства и чувствительность к эрозии.

Результаты исследования показали, что частичное замещение карбоната кальция образцом гидросиликата кальция, полученного из техногенного сырья, в качестве наполнителя в полимерных покрытиях повышает их механическую прочность вследствие своей макropористой игольчатой структуры за счет образования каркасообразной структуры в составе краски. Результаты натурных испытаний в природной морской воде в течение 12 месяцев показали отсутствие потери противообрастающих свойств покрытия.

Предварительная модификация наполнителей с целью получения многофункциональных добавок в полимерные покрытия может существенно расширить сферу их применения. Так, модификация нанотрубок галлуазита дихлоро-

октиллизотиазолоном (DCOIT), используемым в качестве биоцида в антиобрастающих покрытиях, и внедрение их в эпоксидное покрытие позволили существенно повысить противообрастающую стойкость покрытий, что было подтверждено при испытаниях в морской воде в течение 12 месяцев [11].

В другом исследовании [12] предварительно модифицированный наночастицами серебра монтмориллонит использовали для получения эпоксидных композиций, которые при испытаниях в морской воде также показали повышенную антибактериальную и противообрастающую стойкость. В работе [13] глинистый наполнитель модифицировали микрочастицами Cu_2O , а затем внедряли в самополирующееся покрытие. Результаты испытаний в природных условиях показали, что противообрастающая эффективность покрытия, содержащего 15% такого модифицированного наполнителя, сопоставима с эффективностью коммерческих покрытий, содержащих 40% Cu_2O в качестве биоцидного компонента. Таким образом, использование модифицированных наполнителей в антиобрастающих покрытиях может существенно сократить объемы использования экологически небезопасных биоцидов, что способствует развитию экологически направленных и ресурсосберегающих технологий при разработке новых материалов для защиты от биообрастания.

В данном исследовании также была проведена предварительная модификация наполнителей с целью получения противообрастающих покрытий с высокой биостойкостью и низким содержанием биоцидов. В качестве минеральной основы для получения модифицированного наполнителя был использован синтетический силикат кальция, полученный методом автоклавного синтеза при температуре 118 °С в течение 3 ч, с последующим обжигом полученного осадка при температуре 1000 °С. Фазовый состав образца характеризуется наличием волластонита триклинной модификации CaSiO_3 и примесью непрореагировавшего сульфата кальция CaSO_4 ; плотность – 2,9 г/см³.

На первой стадии модификации осуществляли синтез микрочастиц Cu_2O непосредственно на носителе по методикам, описанным в работах [13, 14]. Для получения модифицированного микрочастицами Cu_2O наполнителя 1 г образца (CaSiO_3) добавляли к 10 мл водного раствора CuSO_4 (0,5 моль/л). Смесь нагревали до температуры 70 °С и перемешивали 1 ч. Затем при перемешивании добавляли сначала 20 мл водного раствора NaOH (0,075 моль/л), а затем по каплям по 25 мл водного раствора аскорбиновой кислоты (0,1 моль/л). Дисперсия из исходной светло-голубой изменяла цвет на оранжевый, что свидетельствовало об образовании Cu_2O . Раствор охлаждали до комнатной температуры и частицы отделяли от раствора центрифугированием при 3000 оборотах 20 мин, промывали дважды дистиллированной водой, фильтровали под вакуумом и сушили при температуре 60 °С в течение 6 ч.

Вторая стадия модификации состояла в обработке полученных образцов этанольным экстрактом листьев *Piper betle* (бетеля). Как известно, экстракты листьев бетеля включают в себя разные полифенолы, такие как эвгенол, хавикол, карвакрол, хавибетол, которые обеспечивают ему широкий спектр биологической активности и придают ярко выраженные антимикробные свойства [15, 16]. Являясь богатым источником фенольных соединений, бетелевая лоза массово культивируется в странах Юго-Восточной Азии, Китае и Индии, а спрос на

биоактивные соединения, полученные из листьев бетеля, растет во всем мире и в различных областях промышленности [16]. С целью получения комплексного наполнителя с широким спектром антимикробной активности к 0,5 г каждого образца добавляли по 20 мл разбавленного экстракта (концентрация сухого вещества – 1 мг/мл) и оставляли при постоянном перемешивании на 5 ч. После этого частицы отделяли центрифугированием либо фильтрованием, промывали несколько раз дистиллированной водой и сушили при температуре 50 °С 8 ч.

Согласно данным энергодисперсионного рентгеновского микроанализа модифицированных образцов CaSiO_3 , двухстадийная модификация образца CaSiO_3 приводит к появлению в микроэлементном составе образца меди (до 2,54 вес. %), а также азота (до 7,09 вес. %) (рис. 11.4). При этом спектр ИК-Фурье модифицированного образца демонстрирует широкую полосу поглощения в области 3400 см^{-1} и полосу средней интенсивности при 1632 см^{-1} , которые соответствуют колебаниям вторичной амидной связи N-H в органических соединениях [17].

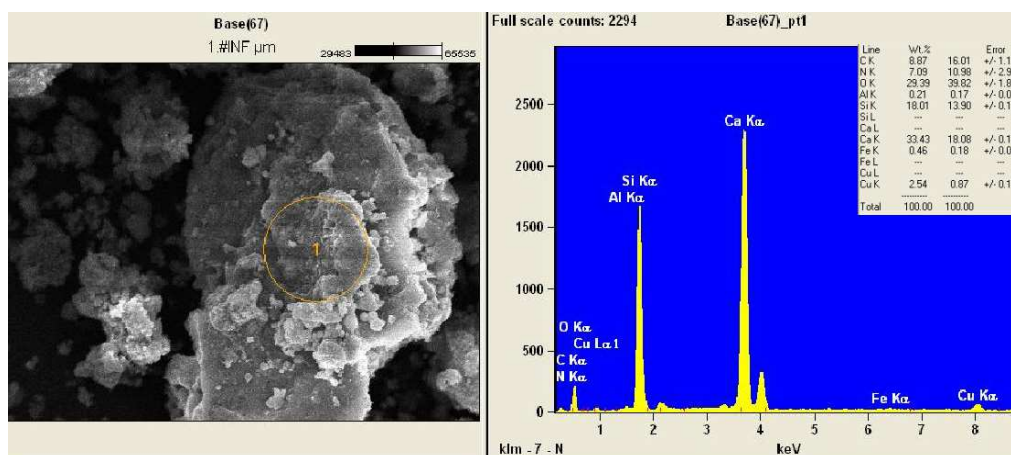


Рис. 11.4. Энергодисперсионный рентгеновский микроанализ CaSiO_3 , модифицированного микрочастицами Cu_2O и этанольным экстрактом листьев *Piper betle* (бетеля)

Модификация образца CaSiO_3 приводит к появлению у нового комплексного наполнителя антимикробной активности (табл. 11.3). Оценку антимикробной активности проводили методом диффузии в агар [18] по отношению к типовым культурам *Escherichia coli* ATCC 15034, *Bacillus subtilis* BKM B501, *Candida albicans* KMM 455, *Staphylococcus aureus* ATCC 21027, *Pseudomonas aeruginosa* KMM 433, а также в отношении консорциума микрофлоры морской воды. Как показывают данные, представленные в табл. 11.3, исходный образец CaSiO_3 не оказывает бактерицидного действия на исследуемые бактериальные культуры. Модификация образца с помощью микрочастиц оксида меди (Cu_2O) и растительного экстракта приводит к возникновению антимикробной активности у образца, причем в отношении некоторых культур модифицированный образец CaSiO_3 более активен, чем стандартный коммерческий оксид меди (I), обычно используемый в противообрастающих покрытиях.

Антимикробная активность комплексных наполнителей для полимерных покрытий

Образец	<i>E. coli</i>	<i>P. aeruginosa</i>	<i>C. albicans</i>	<i>S. aureus</i>	<i>B. subtilis</i>	Морской консорциум
CaSiO ₃	0	0	0	0	0	0
CaSiO ₃ -Cu ₂ O	8,0±0,7	3,0±0,6	2,0±0,3	10±0,5	22±0,8	15±0,7
CaSiO ₃ -Cu ₂ O-экстракт	7,1±0,7	1,0±0,1	1,2±0,2	8,0±0,4	26±0,7	10±0,5
Cu ₂ O	4,0±0,3	1,4±0,3	7,4±0,5	6,6±0,3	18±0,5	17±0,7
Экстракт <i>Piper betle</i>	30±2,5	26±1,2	22±1,5	36±1,8	30±1,5	40±1,7

Примечание: диаметр зон ингибирования роста – в миллиметрах; средние значения ± – стандартное отклонение.

Далее полученный модифицированный образец CaSiO₃ был использован в качестве наполнителя в эпоксидных покрытиях. В качестве полимерной основы использовали эпоксидную смолу ЭД-20 с отвердителем триэтилентетрамин (ТЭТА) компании ChimexLtd (Санкт-Петербург, Россия). Для увеличения диспергируемости наполнителя в полимерном матриксе его предварительно обрабатывали 0,5%-м раствором цетилтриметиламмония бромидом [13]. В результате были сформированы 4 вида покрытия: контроль (без добавок); с добавкой модифицированного наполнителя CaSiO₃-Cu₂O-экстракт; с добавкой Cu₂O (в качестве положительного контроля сравнения); с добавкой экстракта *Piper betle*. Все добавки вносили в количестве 6 вес. %.

На рисунке 11.5 представлены результаты натурных испытаний исследуемых эпоксидных покрытий в тропических условиях. Как показывают результаты, поверхность контрольных образцов (без добавок) уже после 2 месяцев испытаний начинает покрываться макрообрастателями (мшанками), которые к 4 месяцу испытаний занимают более 50% всей поверхности образца. Образец с добавкой в виде экстракта *Piper betle* также подвержен обрастанию, хотя количественные показатели биообрастаемости несколько меньше, чем у контрольных образцов, а антиобрастающая эффективность (АЕ) у них выше. Образцы с добавкой модифицированного наполнителя на основе CaSiO₃ продемонстрировали высокую устойчивость к биообрастанию на протяжении всего периода испытаний; биообрастатели (мшанки) были отмечены только по краям образцов в небольшом количестве. При этом антиобрастающая эффективность данных образцов была сравнима с АЕ для покрытий, содержащих чистый Cu₂O в качестве биоцидной добавки.

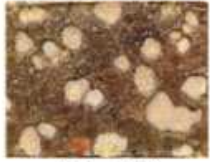
Месяцы	Контроль	CaSiO ₃ -Cu ₂ O-экстракт (6 %)	Cu ₂ O (6%)	Экстракт (6 %)
1	 AE = 80%	 AE = 90%	 AE = 95%	 AE = 85%
2	 AE = 70%	 AE = 85%	 AE = 92%	 AE = 71%
3	 AE = 50%	 AE = 80%	 AE = 90%	 AE = 60%
4	 AE = 45%	 AE = 79%	 AE = 82%	 AE = 60%

Рис. 11.5. Динамика антиобрастающей эффективности (АЕ) образцов эпоксидных покрытий с разными противообрастающими добавками при натурных испытаниях в заливе Нячанг (Вьетнам)

Таким образом, результаты проведенных испытаний в природных условиях полимерных эпоксидных покрытий с добавкой в качестве антиобрастающего агента модифицированного наполнителя на основе силиката кальция, полученного из борогипса, позволяют сделать заключение о перспективности развития данного формата исследований в области получения эффективных наполнителей для защитных покрытий. Проведенные авторами главы исследования позволяют сделать вывод об определенных перспективах применения силикатов кальция в качестве наполнителей для полимерных защитных покрытий. В работе представлена лишь часть исследований, требующих дальнейшего развития, по установлению взаимосвязи типа исходного сырья, условий синтеза, состава, структуры получаемых силикатов кальция с их свойствами для выработки конкретных практических рекомендаций по использованию данных соединений при использовании в качестве добавок в полимерные покрытия.

Список использованных источников

1. Perera, D.Y. Effect of pigmentation on organic coating characteristics / D.Y. Perera // *Progress in Organic Coatings*. – 2004. – Vol. 50, is. 4. – P. 247–262. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2004.03.002>
2. Yarahmadi, A.M. Laboratory investigation of the effect of nano CaCO_3 on rutting and fatigue of stone mastic asphalt mixtures / A.M. Yarahmadi, G. Shafabakhsh, A. Asakereh // *Construction and Building Materials*. – 2022. – Vol. 317. – P. 126127. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.126127>
3. Influence of nano- TiO_2 , nano- Fe_2O_3 , nanoclay and nano- CaCO_3 on the properties of cement/geopolymer concrete / J.A. Abdalla, B.S. Thomas, R.A. Hawileh [et al.] // *Cleaner Materials*. – 2022. – Vol. 4. – P. 100061. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.clema.2022.100061>
4. Morphologically diverse CaCO_3 microparticles and their incorporation into recycled cellulose for circular economy / J. Guerra-Garcés, C.A. García-Negrete, K. Pastor-Sierra [et al.] // *Materials Today Sustainability*. – 2022. – Vol. 19. – P. 100166. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2022.100166>
5. Effect of wollastonite extender on the properties of exterior acrylic paints / S.M. Somtürk, İ.Y. Emek, S. Senler [et al.] // *Progress in Organic Coatings*. – 2016. – Vol. 93. – P. 34–40. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.12.014>
6. Wolfe, M.A. Calcium metasilicate maintains performance, minimizes cost / M.A. Wolfe // *Paints Coat. Ind.* – 2012. – Vol. 28.
7. Karle, A.H. Optimization of wollastonite reinforced epoxy composites / A.H. Karle, V.B. Tungikar // *Materials Today: Proceedings*. – 2021. – Vol. 45, part 6. – P. 5153–5157. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.01.688>
8. Влияние условий синтеза на особенности формирования силикатов кальция в различных многокомпонентных системах / С.Б. Ярусова, П.С. Гордиенко, А.А. Охлопкова [и др.] // *Химическая технология*. – 2019. – Т. 20, № 14. – С. 661–666.
9. Influence of synthetic calcium silicates on the strength properties of fine-grained concrete / S.B. Yarusova, P.S. Gordienko, A.V. Kozin [et al.] // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* – 2018. – P. 347 012041. – DOI: 10.1088/1757-899X/347/1/012041
10. Silica aerogel-encapsulated biocide crystals for low-loading antifouling coatings: rheology, water absorption, hardness, and biofouling protection / T. Frydenberg, C.E. Weinell, K. Dam-Johansen [et al.] // *J Coat Technol Res.* – 2023. – Vol. 20. – P. 935–947. – URL: <https://doi.org/10.1007/s11998-022-00713-y>
11. Development of Marine Antifouling Epoxy Coating Enhanced with Clay Nanotubes / Y. Fu, W. Wang, L. Zhang [et al.] // *Materials*. – 2019. – Vol. 12, № 24. – P. 4195. – URL: <https://doi.org/10.3390/ma12244195>
12. Enriched antibacterial and antifouling performance of organoclay filled hybrid epoxy composites / M. Sabu, Y.J.V. Ruban, P. Raja [et al.] // *Composites Communications*. – 2021. – Vol. 24. – P. 100606. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.coco.2020.100606>

13. Cu₂O-clay composites with sub-micrometer-sized Cu₂O particles for marine antifouling paints / P. Li, C. Cai, Y. Long [et al.] // J Coat Technol Res. – 2019. – Vol. 16. – P. 25–30. – URL: <https://doi.org/10.1007/s11998-018-0087-y>
14. Tailored design of Cu₂O nanocube/silicone composites as efficient foul-release coatings / M.S. Selim, S.A. El-Safty, M.A. El-Sockary [et al.] // RSC Advances. – 2015. – Vol. 5. – № 26. – P. 19933–19943. – URL: <https://doi.org/10.1039/c5ra01597a>
15. An overview of Betel vine (Piper betle L.): Nutritional, pharmacological and economical promising natural reservoir / A.K. Sahu, S.S. Kar, P. Kumary, S.K. Dey // Adv. Hort. Sci. – 2022. – Vol. 36, № 1. – P. 63–80. – URL: <https://doi.org/10.36253/ahsc-12290>
16. Madhumita, M. Bioactives of betel leaf (Piper betle L.): A comprehensive review on extraction, isolation, characterization, and biological activity / M. Madhumita, P. Guha, A. Nag // Phytotherapy Research. – 2020. – P. 1–19. – URL: <https://doi.org/10.1002/ptr.6715>
17. Преч, Э. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных / Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффольтер: пер. с англ. – Москва: Мир; БИНОМ, Лаборатория знаний, 2006. – 438 с.
18. Clinical and Laboratory Standards Institute (CLSI). Methods for Antimicrobial Disk Susceptibility Testing of Bacteria Isolated from Aquatic Animals; Approved Guideline. CLSI, Document M42-A. – Wayne, Pennsylvania, 2006. – ISBN 1-56238-611-5

Глава 12. АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ВОЛЛАСТОНИТА ИЗ БОРОГИПСА НА ПОЛИМЕРНЫЕ МАТРИЦЫ – СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ПОЛИЭТИЛЕН И ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕН

С.Н. Данилова¹, П.Н. Тарасова¹, Ю.В. Капитонова¹,
А.А. Охлопкова¹, В.Н. Осипова¹, С.Б. Ярусова², П.С. Гордиенко²,
И.Ю. Буравлев³

¹Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова,
г. Якутск, Россия

²Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук,
г. Владивосток, Россия

³Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия

Аннотация. Изучена зависимость физико-механических и трибологических свойств полимерных композиционных материалов (ПКМ) в зависимости от полимерной матрицы (сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ)) или политетрафторэтилен (ПТФЭ) от содержания волластонита, полученного из отходов борного производства. Для оценки влияния волластонита на процессы структурообразования полимерных матриц в композитах были проведены исследования их надмолекулярной структуры методом сканирующей электронной микроскопии. Проведены структурные исследования поверхности трения композитов на основе СВМПЭ и ПТФЭ.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, сверхвысокомолекулярный полиэтилен, политетрафторэтилен, борогипс, волластонит, физико-механические свойства, износостойкость, поверхность трения.

Полимерные композиционные материалы, состоящие из полимерной матрицы и усиливающих наполнителей/модификаторов, находят широкое применение во всех отраслях жизнедеятельности человека [1]. При создании композиционных материалов существенное значение имеет выбор полимерной матрицы, от свойств которой зависят технические характеристики получаемого изделия и области применения. Среди класса полиолефинов можно выделить сверхвысокомолекулярный полиэтилен, который обладает оптимальными эксплуатационными свойствами. Так, СВМПЭ имеет высокие значения прочности, химической стойкости, износостойкости и низкий коэффициент трения. Для изготовления материалов триботехнического назначения наиболее предпочтительной полимерной матрицей является политетрафторэтилен, который отличается высокой термостойкостью, химической стойкостью и низким коэффициентом трения, при этом он является одним из распространенных антифрикционных полимерных материалов. Однако указанные полимерные матрицы имеют свои недос-

татки. Так, ПТФЭ обладает низкой износостойкостью, высокой хладотекучестью и низкой теплопроводностью [2]. Использование СВМПЭ ограничено низкими значениями модуля упругости, высокой вязкостью расплава и подверженностью к трибоокислению. Исходя из этого полимерные матрицы СВМПЭ и ПТФЭ требуют дополнительной модификации путем введения наполнителей или использования технологических приемов. Ключевым фактором, влияющим на конечные свойства ПКМ, является выбор вида наполнителя и его концентрация в полимерной матрице, т.е. прогнозирование зависимости «состав – свойства». Кроме того, надо учитывать природу, размер, форму и химический состав используемого наполнителя [3]. В настоящее время в качестве наполнителей для полимерной матрицы используют различные волокнистые (углеродные, стеклянные, арамидные, базальтовые, волокна из полиэфирэфиркетона и СВМПЭ и т.д.), порошкообразные дисперсные (оксиды, нитриды, бориды металлов, кремнезем, кварц, металлические порошки и т.д.) и листовые (базальто-, стеклоткани, бумага, пленки, металлические сетки и т.д.) наполнители микро- и нанометровых размеров [4, 5].

В ряде исследований показана эффективность использования волластонита [6–8] для повышения прочности и износостойкости ПКМ [9–12]. Благодаря химической инертности, высокой температуре плавления и экологичности волластонит зарекомендовал себя как эффективный модификатор [13]. Введение волластонита в полимерные материалы, прежде всего, направлено на улучшение механических свойств ПКМ, таких как модуль упругости, предел текучести и относительное удлинение при разрыве, которые оказывают существенное влияние на сопротивление к механической деформации [14]. Высокое соотношение длины зерен волластонита к диаметру обеспечивает лучшую передачу напряжения от полимерной матрицы к наполнителю при воздействии внешней нагрузки, что приводит к увеличению механических свойств ПКМ [13, 15–17]. Содержащие волластонит ПКМ применяются во многих отраслях промышленности, охватывая широкий спектр продукции; используются в терморезистивных и термопластичных материалах для изготовления изделий автомобильной и аэрокосмической техники. Структурные и физико-химические особенности волластонита обуславливают его применение в качестве наполнителя ПКМ; частично или полностью им заменяют асбест, мел, слюду, тальк, стекловолокно.

Волластонит представляет собой моносиликат кальция CaSiO_3 (теоретический состав, масс. %: CaO – 48,3, SiO_2 – 51,7), этот минерал встречается в щелочных магматических породах [18]. Известно, что на территории Российской Федерации имеется 30 месторождений и проявлений волластонита, которые находятся в Приморском крае, на Урале, в Республике Алтай и Саха (Якутия). В России природный минерал волластонит добывается в небольших количествах на горнодобывающих предприятиях, что связано со снижением запасов сырья и невысоким уровнем добычи. В настоящее время развитие современной технологии синтеза позволяет определить пути создания синтетических аналогов минералов [19]. Для синтеза волластонита и сопутствующих промежуточных продуктов, в том числе гидросиликатов кальция, применяются различные низкотемпературные или высокотемпературные методы с последующей термической обработкой промежуточных соединений или путем прямых реакций. При этом для синтеза волластонита используются кальций- и кремнийсодержащие техногенные отходы или их сочетание [20]. В зависимости от метода, условий синтеза и исходных компонентов наблюдается формирование частиц волластонита различной мор-

фологии. В свою очередь, свойства ПКМ будут зависеть от размера, морфологии и гранулометрического состава частиц. В работах [21–24] показано, что волластонит, синтезированный гидротермальным методом из техногенных отходов (борогипса), способствует повышению физико-механических и трибологических свойств ПКМ. Применение волластонита, полученного из борогипса, для модификации полимерных матриц представляет определенный научно-практический интерес.

В качестве полимерных матриц для ПКМ использовали СВМПЭ марки GUR-4022 (Celanese, Китай) со средним размером 155 мкм с молекулярной массой 5 млн г/моль и ПТФЭ марки ПН-90 (ОАО «Галополимер Пермь», Россия) со средним размером частиц 46–135 мкм (ГОСТ 10007–80).

Изготовление образцов на основе СВМПЭ проводили по технологии горячего прессования в гидравлическом вулканизационном прессе ПКМВ-100 при температуре 175 °С, давлении 10 МПа, выдержкой в течение 20 мин с последующим охлаждением до комнатной температуры. Образцы на основе ПТФЭ были изготовлены по технологии холодного прессования при нагрузке 50 МПа с последующим спеканием при температуре 375 °С. Смешение компонентов проводили в лопастном смесителе при скорости вращения ротора 3000±500 об/мин.

Волластонит был синтезирован в автоклаве компании Part Instrument (USA) 4848 при температуре обработки борогипса 220 °С в течение 3 ч, с последующим обжигом осадка в интервале температур 900–1000 °С в течение 1 ч [25].

Рентгенофазовый анализ продукта обжига свидетельствует о формировании волластонита триклинной модификации с параметрами кристаллической решетки: $a = 7,92580$; $b = 7,32020$; $c = 7,06530$; $\alpha = 90,055$; $\beta = 95,217$; $\gamma = 103,426$, а также ангидрита CaSO_4 с параметрами кристаллической ячейки: $a = 6,99330$; $b = 7,00170$; $c = 6,24110$; $\alpha = 90,000$; $\beta = 90,000$; $\gamma = 90,000$. Микрофотографии, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа, показывают (рис. 12.1), что волластонит состоит из агломератов игольчатых частиц с диаметром от ~190 до 229 нм и длиной от ~1 до 8 мкм. Плотность, определенная пикнометрическим методом, составляет 3,63 г/см³.

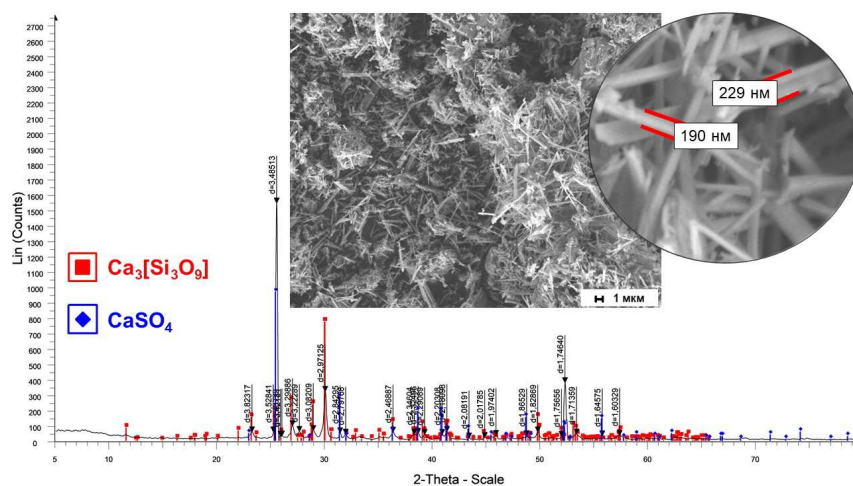


Рис. 12.1. Морфология частиц волластонита

На рисунке 12.2 приведена изотерма адсорбции-десорбции азота волластонита и распределение пор по размерам. Изотермы адсорбции синтетического волластонита по классификации ИЮПАК относятся к IV типу. Петли гистерезиса у порошка слабо выражены; форма петель относится к переходному типу от H3 к H1. Волластонит характеризуется как мезопористый материал с конической и щелевидной формами пор, с низкими значениями удельной поверхности [26].

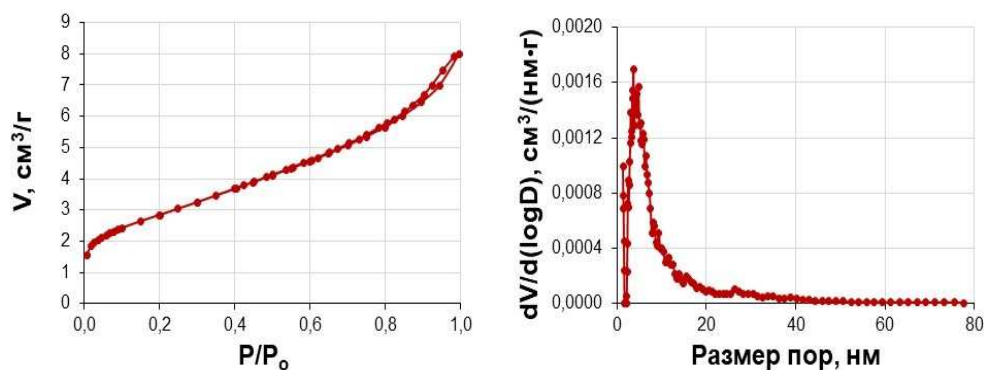


Рис. 12.2. Изотерма адсорбции-десорбции и распределение пор по размерам

Данные распределения пор по размерам, полученные методом функционала плотности (DFT), указывают на широкое унимодальное распределение пор с максимумом, равным 3,78 нм.

Таблица 12.1

Результаты исследований удельной поверхности и пористости волластонита

Параметры	Значения
$S_{\text{мезопор}}, \text{м}^2/\text{г}$	1,4
$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	1,4
$d_{\text{ср}}, \text{нм}$	1533
$V_{\Sigma}, \text{см}^3/\text{г}$	0,002

Примечание: $S_{\text{мезопор}}$ и $S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$ – удельная поверхность; $d_{\text{ср}}, \text{нм}$ – средний размер микрокристаллитов, $V_{\Sigma}, \text{см}^3/\text{г}$ – суммарный объем пор.

Стабильная игольчатая структура волластонита предполагает хорошее армирующее действие на полимерную матрицу, при котором часть внешней нагрузки передается волокну. Использование армирующих наполнителей является перспективным способом улучшения механических параметров ПКМ. Результаты исследований физико-механических и трибологических свойств ПКМ в зависимости от полимерной матрицы и концентрации волластонита представлены в табл. 12.2.

Таблица 12.2

**Зависимость физико-механических и трибологических свойств ПКМ
в зависимости от полимерной матрицы и концентрации волластонита**

Полимер	Содержание волластонита, масс. %	ε_{pp} , %	σ_{pm} , МПа	E_p , МПа	f	I, мг/ч
СВМПЭ	–	311±18	34±2	420±25	0,38±0,01	0,12±0,02
	0,5	343±16	43±3	710±44	0,38±0,01	0,02±0,01
	1	359±17	42±2	724±41	0,37±0,01	0,09±0,01
	2	322±16	38±1	700±43	0,38±0,01	0,08±0,01
	5	321±11	37±1	754±18	0,34±0,02	0,11±0,01
ПТФЭ	–	320±13	20±2	400±30	0,19±0,02	125,5±12
	0,5	419±23	24±2	287±17	0,17±0,01	13,4±2
	1	316±20	18±1	325±16	0,18±0,01	6,1±1
	2	364±22	22±2	262±20	0,23±0,03	1,8±1
	5	128±14	12±3	438±39	0,21±0,02	0,6±1

Примечание: ε_{pp} , % – относительное удлинение при разрыве; σ_{pm} , МПа – прочность при растяжении; E_p , МПа – модуль упругости; f – коэффициент трения; I, мг/ч – скорость массового изнашивания

В результате проведенных исследований установлено, что введение 0,5–1,0 масс. % волластонита в СВМПЭ приводит к повышению относительного удлинения при разрыве на 15 % и прочности при растяжении на 34 % по сравнению с исходным СВМПЭ. С увеличением содержания синтетического волластонита наблюдается постепенное увеличение модуля упругости. Так, максимальное повышение составило ~60 % при концентрации 5 масс. % волластонита в СВМПЭ. В свою очередь, установлено, что при использовании волластонита в качестве модификатора ПТФЭ наблюдается увеличение относительного удлинения при разрыве на 30 % и прочности при растяжении на 20 % относительно ненаполненного ПТФЭ. Введение 5 масс. % волластонита сопровождается резким снижением параметров, однако модуль упругости остается на уровне исходного ПТФЭ, тогда как в концентрационном интервале 0,5–2 масс. % было зафиксировано снижение модуля упругости. Повышение физико-механических свойств ПКМ можно объяснить характером взаимодействия поверхности игольчатых частиц волластонита с полимерной матрицей. Известно [27], что игольчатые частицы волластонита обеспечивают дополнительную механическую адгезию с полимерной матрицей по сравнению с базальтовыми и углеродными волокнами. Это препятствует преждевременному отслаиванию в межфазной зоне при растяжении, за счет чего наблюдается равномерное перераспределение внешних нагрузок внутри композита. Таким образом, наблюдается дополнительное упрочнение композиционной системы, при этом непрерывная матрица легко передает прилагаемую нагрузку частицам второй фазы.

Из таблицы 12.2 видно, что при введении волластонита в СВМПЭ (при 0,5 масс. %) наблюдается снижение скорости массового изнашивания в 6 раз относительно исходного СВМПЭ. В случае ПТФЭ выявлено, что волластонит способствует снижению скорости массового изнашивания в 209 раз (при 5 масс. %). Результаты исследований по определению коэффициента трения ПКМ показали, что модификация полимерных матриц волластонитом не приводит к существенному изменению значения коэффициента трения, поскольку показатели остаются в пределах ошибки измерения на уровне исходных полимеров. Увеличение износостойкости ПКМ при введении игольчатых частиц волластонита объясняется уменьшением площади фактического контакта полимера с поверхностью контртела и формированием износостойкой вторичной структуры. В процессе износа ПКМ происходят сложные трибохимические реакции (удаление материала в виде частиц износа из трибоконтактной зоны), которые зависят от условий трения, структуры полимерной цепи, наличия функциональных групп в полимере, шероховатости поверхности и поведения полимерных макромолекул в процессах трибоокисления. При трении частицы волластонита в приповерхностном слое могут вытягиваться из ПКМ и ориентироваться вдоль трения, тем самым активно участвуя в формировании вторичных структур на поверхности трения ПКМ.

Для оценки влияния волластонита на процессы структурообразования полимерных матриц в ПКМ были проведены исследования надмолекулярной структуры композитов методом сканирующей электронной микроскопии, результаты которой представлены на рис. 12.3.

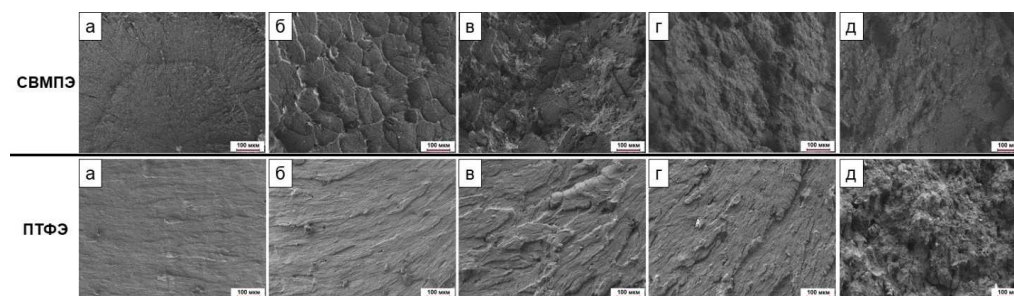


Рис. 12.3. Микрофотографии структуры ПКМ на основе СВМПЭ и ПТФЭ в зависимости от содержания волластонита: а – исходные полимеры; б – 0,5; в – 1; г – 2; д – 5 масс. %

Как видно из рис. 12.3, структура исходного СВМПЭ характеризуется как крупносферолитная. При введении 0,5–1 масс. % волластонита структура композита трансформируется на мелкосферолитную, при этом частицы волластонита являются центрами роста кристаллов. С увеличением концентрации волластонита при 2 и 5 масс. % зафиксировано разрыхление структуры, однако сохраняется плотная структура композита. Из работ [28–30] известно, что ПКМ с большим количеством структурных элементов будут обладать повышенной прочностью, в то время как у композитов с неоднородной и крупносферолитной структурой граничные области обычно разрыхленные, дефектные. Это объясняет

увеличение физико-механических свойств ПКМ, наполненных в количестве 0,5–1 масс. % волластонита.

Исходя из микрофотографий выявлено, что исходный ПТФЭ имеет ленточную структуру [31]. В случае введения в ПТФЭ волластонита наблюдается формирование сферолитных образований. Вероятным механизмом влияния наномодификатора на изменение надмолекулярной структуры ПТФЭ является формирование переходных слоев, активно влияющих на кристаллизацию полимера в объеме материала [32]. С увеличением содержания волластонита отмечено возрастание числа агломератов. Благодаря игольчатой структуре волластонита наблюдается «сковывание» концевых участков макромолекул ПТФЭ, тем самым подвижность последних относительно друг друга снижается. При превышении оптимальной концентрации наполнителя в ПТФЭ (5 масс. %) наблюдается резкое снижение физико-механических параметров, что обусловлено возникновением участков перенапряжений в системе «ПТФЭ+волластонит».

Для объяснения результатов трибологических исследований были проведены структурные исследования поверхности трения композитов. На рисунке 12.4 представлены микрофотографии поверхностей трения ПКМ на основе СВМПЭ и ПТФЭ.

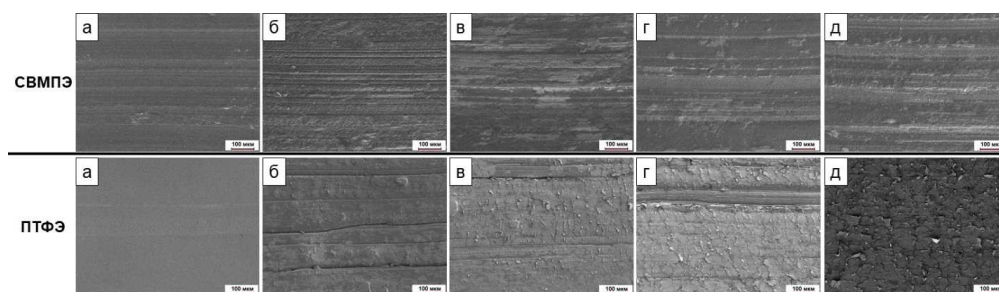


Рис. 12.4. Микрофотографии поверхностей трения ПКМ на основе СВМПЭ и ПТФЭ в зависимости от содержания волластонита: а – исходные полимеры; б – 0,5; в – 1; г – 2; д – 5 масс. %

Микрофотографии поверхностей трения композитов на основе исходного СВМПЭ выявили наличие бороздок, ориентированных по направлению трения. Бороздки на поверхности трения СВМПЭ образуются в результате пластической деформации матрицы с последующим нарастанием механических гистерезисных потерь в приповерхностном слое, так называемый абразивный износ шероховатой поверхностью стального контртела (микрорезание выступами). Далее морфология поверхности трения СВМПЭ формируется за счет многократного повторения таких процессов, при этом образуется равновесная шероховатость поверхности трения, которая сильно отличается и не зависит от исходной шероховатости контактирующих тел [33]. Примечательно, что структура поверхности трения исходного ПТФЭ более гладкая по сравнению с СВМПЭ, при этом прослеживаются участки с наплывами, что свидетельствует об адгезионном характере износа. Вследствие этого исходный ПТФЭ имеет низкие показатели износостойкости по сравнению с СВМПЭ.

Введение волластонита сопровождается изменением морфологии поверхностей трения ПКМ. Так, у композитов на основе СВМПЭ наблюдается формирование дискретных ориентированных вторичных структур, отличительных от исходного СВМПЭ. Кроме того, имеются участки агломерированных частиц волластонита, распределенных хаотично по поверхности трения ПКМ. В случае композитов на основе ПТФЭ на поверхности трения зафиксировано формирование вторичных структур, образно называемых «чешуйками» [34]. При этом видно, что бороздки у композитов на основе ПТФЭ являются более глубокими по сравнению с ПКМ на основе СВМПЭ. Установлено, что на поверхности трения композита ПТФЭ (5 масс. %) зафиксировано наличие бороздок, вместе с тем он имеет более однородную и менее шероховатую морфологию.

Таким образом, на поверхности трения композитов частицы волластонита являются элементами, выступающими на поверхности и воспринимающими нагрузку, что резко снижает площадь фактического контакта.

Полученные результаты показывают эффективность применения синтетического волластонита в качестве армирующего элемента в композиционных материалах. Установлено, что композиты характеризуются повышенными значениями относительного удлинения и предела прочности при растяжении, что подтверждает эффект армирования игольчатым волластонитом полимерной матрицы. Показано, что введение волластонита приводит к максимальному снижению скорости массового изнашивания композитов на основе СВМПЭ в 6 раз, а композитов на основе ПТФЭ – в 209 раз. Проведенные исследования интересны с точки зрения решения импортозамещения, поскольку показывают перспективу использования российского техногенного сырья для получения волластонитсодержащего наполнителя, не уступающего природному аналогу, что позволит использовать его в качестве эффективного модификатора полиолефинов.

Список использованных источников

1. Wang, Y. Ordered polymer composite materials: challenges and opportunities / Y. Wang, G.J. Desroches, R.J. Macfarlane // *Nanoscale*. – 2021. – Vol. 13, № 2. – P. 426–443.
2. Использование космических снимков для определения границ водоемов и изучения процессов эвтрофикации / Т.И. Кутявина, В.В. Рутман, Т.Я. Ашихмина [и др.] // *Теоретическая и прикладная экология*. – 2019. – № 3. – С. 28–33.
3. Ивановский, С.К. Использование дисперсных наполнителей для создания композиционных материалов на основе полимерной матрицы / С.К. Ивановский, М.А. Мельниченко // *Молодой ученый*. – 2015. – № 15. – С. 91–93.
4. Supova, M. Effect of nanofillers dispersion in polymer matrices: a review / M. Supova, G.S. Martynkova, K. Barabasova // *Science of advanced materials*. – 2011. – Vol. 3, № 1. – P. 1–25.
5. Fiber-reinforced polymer composites: manufacturing, properties, and applications / D.K. Rajak, D.D. Pagar, P.L. Menezes [et al.] // *Polymers*. – 2019. – Vol. 11, № 10. – P. 1667.
6. Meng, M.R. Effect of pimelic acid on the crystallization, morphology and mechanical properties of polypropylene/wollastonite composites / M.R. Meng, Q. Dou // *Materials Science and Engineering: A*. – 2008. – Vol. 492, № 1-2. – P. 177–184.

7. Effect of wollastonite and talc on the micromechanisms of tensile deformation in polypropylene composites / R.S. Hadal, A. Dasari, J. Rohrmann [et al.] // *Materials Science and Engineering: A*. – 2004. – Vol. 372, № 1-2. – P. 296–315.
8. Liang, J.Z. Crystallization properties and thermal stability of polypropylene composites filled with wollastonite / J.Z. Liang, B. Li, J.Q. Ruan // *Polymer Testing*. – 2015. – Vol. 42. – P. 185–191.
9. Amin, A. Effect of untreated wollastonite on mechanical properties of nylon / A. Amin, B. Oza // *International Journal on Recent and Innovation Trends in Computing and Communication*. – 2015. – Vol. 3, № 7. – P. 4714–4718.
10. Free abrasive wear behavior of UHMWPE composites filled with wollastonite fibers / J. Tong, Y. Ma, R.D. Arnell [et al.] // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2006. – Vol. 37, № 1. – P. 38–45.
11. Solid-Lubricant, Polymer-Polymeric and Functionalized Fiber-and Powder Reinforced Composites of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene / S.V. Panin, V.O. Alexenko, D.G. Buslovich [et al.] // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. IOP Publishing. – 2018. – Vol. 115, № 1. – P. 012010.
12. Susceptibility to scratch surface damage of wollastonite-and talc-containing polypropylene micrometric composites / R. Hadal, A. Dasari, J. Rohrmann [et al.] // *Materials Science and Engineering: A*. – 2004. – Vol. 380, № 1-2. – P. 326–339.
13. Mechanical properties of wollastonite reinforced thermoplastic composites: A review / J.X. Chan, J.F. Wong, A. Hassan [et al.] // *Polymer Composites*. – 2020. – Vol. 41, № 2. – P. 395–429.
14. Yuan, X. Mechanical performance of rotomoulded wollastonite-reinforced polyethylene composites / X. Yuan, A.J. Easteal, D. Bhattacharyya // *International Journal of Modern Physics B*. – 2007. – Vol. 21. – № 7. – P. 1059–1066.
15. Evaluation of mechanical and thermal properties of Poly (butylene terephthalate) (PBT) composites reinforced with wollastonite / G.S. Deshmukh, D.R. Peshwe, S.U. Pathak [et al.] // *Transactions of the Indian Institute of Metals*. – 2011. – Vol. 64, № 1-2. – P. 127–132.
16. Amarababu, B. Synthesis and Characterization of Mineral Wollastonite Particulate Filled Vinyl-Ester Resin Composites / B. Amarababu, V.P. Rangadu // *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy*. – 2014. – Vol. 18. – P. 91–102.
17. Wollastonite-reinforced polypropylene composites modified with novel metal-locene EPR copolymers. II. Mechanical properties and adhesion / I. Svab, V. Musil, A. Pustak [et al.] // *Polymer composites*. – 2009. – Vol. 30, № 8. – P. 1091–1097.
18. Souza, D.N. TL and TSEE response of Wollastonite-Teflon composites in X-ray beams / D.N. Souza, A.P. Melo, L.V.E. Caldas // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. – 2007. – Vol. 580, № 1. – P. 338–341.
19. Николаев, А.И. Природные минералы и их синтетические аналоги как прототипы функциональных материалов: опыт работы Центра наноматериаловедения Кольского научного центра РАН / А.И. Николаев, С.В. Кривовичев // *Вестник Томского гос. ун-та. Серия: Химия*. – 2017. – № 8. – С. 7–20.
20. Синтез волластонита и функциональных материалов на его основе с использованием отходов: краткий обзор (глава 3) / С.Б. Ярусова, П.С. Гордиенко,

Е.К. Папынов [и др.] // Функциональные керамические и композитные материалы практического назначения: синтез, свойства, применение: монография / под науч. ред. акад. РАН В.И. Сергиенко; отв. ред.: Е.К. Папынов, С.Б. Ярусова. – Владивосток: Изд-во ВВГУ, 2022. – 240 с.

21. Альтернативное применение продуктов синтеза из техногенных отходов в качестве модификатора СВМПЭ / С.Н. Данилова, С.Б. Ярусова, П.С. Гордиенко [и др.] // Междунар. конф. по химии «Байкальские чтения – 2023», посвященная 65-летию Иркутского института химии имени А.Е. Фаворского СО РАН и 85-летию академика Бориса Александровича Трофимова: сб. тезисов докладов / ред. коллегия: А.В. Иванов, И.Б. Розенцвейг. – 2023. – С. 78.

22. Применение волластонита игольчатого габитуса в качестве модификатора СВМПЭ / С.Н. Данилова, С.Б. Ярусова, П.С. Гордиенко [и др.] // Нанотехнологии. Информация. Радиотехника (НИР-23): матер. Всерос. молодежной науч.-практ. конф. / Омский гос. техн. ун-т. – Омск, 2023. – С. 24–28.

23. Разработка триботехнических материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена, наполненного волластонитом из отходов борного производства / С.Б. Ярусова, А.А. Охлопкова, Н.В. Гермогенова [и др.] // Технологии переработки отходов с получением новой продукции: матер. IV Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием. – Киров, 2022. – С. 129–132.

24. Production of Synthetic Wollastonite Using Gypsum Technogenic Raw Materials / S.B. Yarusova, P.S. Gordienko, I.Y. Kozin [et al.] // KnE Materials Science. – 2020. – С. 511–524.

25. Патент № 2595682 С1 Российская Федерация, МПК C01B 33/24, C30B 7/10, C30B 29/34. Способ получения волластонита: № 2015141614/05: заявл. 30.09.2015; опубл. 27.08.2016 / Гордиенко П.С., Ярусова С.Б., Козин А.В. [и др.]; заявитель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН), Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Владивостокский государственный университет экономики и сервиса» (ВГУЭС).

26. Гаврилова, Н.Н. Анализ пористой структуры на основе адсорбционных данных / Н.Н. Гаврилова, В.В. Назаров. – Москва: Рос. хим.-техн. ун-т им. Д.И. Менделеева, 2015. – 132 с.

27. Алексенко, В.О. Износостойкие композиты на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена с армирующими волокнами для полимер-металлических трибосопряжений в машиностроении: дис. ... канд. тех. наук: 05.16.09 / Алексенко В.О. – Томск, 2019. – 132 с.

28. Соломко, В.П. Наполненные кристаллизующиеся полимеры / В.П. Соломко. – Киев: Наукова думка, 1980. – 263 с.

29. Липатов, Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров / Ю.С. Липатов. – Москва: Химия, 1991. – 536 с.

30. Охлопкова, А.А. Пластики, наполненные ультрадисперсными неорганическими соединениями / А.А. Охлопкова, А.В. Виноградов, Л.С. Пинчук // Гомель: ИММС НАНБ. – 1999. – Т. 162. – С. 5.

31. Стручкова, Т.С. Исследование влияния наношпинели магния на структуру и свойства политетрафторэтилена / Т.С. Стручкова, Я.А. Амвросьев // Извест-

тия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2020. – Т. 22, № 2. – С. 47–50.

32. Анисимов, А.В. Модификация антифрикционных полимерных композиционных материалов на различных масштабных уровнях / А.В. Анисимов, В.Е. Бахарева, В.В. Рыбин // Вопросы материаловедения. – 2009. – № 1. – С. 9–16.

33. Wang, J. Friction and wear behavior of ultra-high molecular weight polyethylene sliding against GCr15 steel and electroless Ni–P alloy coating under the lubrication of seawater / J. Wang, F. Yan, Q. Xue // Tribology Letters. – 2009. – Vol. 35, № 2. – P. 85–95.

34. Влияние катионов металлов механоактивированного бентонита на трибохимические процессы в ПТФЭ / С.А. Слепцова, Н.Н. Лазарева, В.И. Федосеева [и др.] // Трение и износ. – 2018. – Т. 39, № 6. – С. 604–611.

Глава 13. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА КИНЕТИКУ ПРОЦЕССА ЩЕЛОЧНОЙ ОБРАБОТКИ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА БОРНОЙ КИСЛОТЫ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ СИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ

С.Б. Ярусова¹, П.С. Гордиенко¹, С.Б. Буланова¹, Г.Ю. Зуев²,
А.П. Супонина¹

¹Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия

²Дальнегорский горно-обогатительный комбинат, г. Дальнегорск, Россия

Аннотация. В работе проанализированы кинетические и термодинамические параметры низкотемпературного безавтоклавного синтеза силикатов кальция из борогипса в интервале температур 20–70 °С во временном интервале от 5 мин до 5 ч. Рассчитаны термодинамические параметры процесса, такие как изменение энтальпии (ΔH°), энтропии (ΔS°) и свободной энергии (ΔG°). Определены константы, характеризующие скорость реакций, протекающих в исследуемой системе.

Ключевые слова: отходы производства борной кислоты, щелочная обработка, силикаты кальция, кинетика, константа скорости реакции, термодинамические параметры.

Силикаты $n\text{CaO} \cdot m\text{SiO}_2$ и гидросиликаты $n\text{CaO} \cdot m\text{SiO}_2 \cdot p\text{H}_2\text{O}$ кальция характеризуются ценными физико-химическими и технологическими свойствами. Анализ научной литературы за последние 20 лет показывает, что данные соединения и материалы на их основе имеют хороший потенциал применения в строительной отрасли, при производстве бумаги, красок, покрытий, керамики различного назначения, резины, полимерных композитов, сорбентов для очистки вод [1–15]. Значительное расширение областей применения приведет к росту потребности в природных силикатах кальция и их синтетических аналогах. Если проанализировать научные исследования по данным материалам, проводившиеся в России и за рубежом в 2023–2024 гг., то их развитие в ближайшие годы будет связано с получением сорбционных материалов с высокой сорбционной емкостью, люминофоров, биоматериалов для стоматологического и медицинского применения, полимерных композитов, строительных материалов с высокими характеристиками (цементов, бетонов, теплоизоляционных силикатных плит, сухих строительных смесей), защитных покрытий, керамики, в том числе керамических матриц для иммобилизации долгоживущих радионуклидов [16–28].

Интересным аспектом этой проблемы является разработка оптимальных технологических процессов получения силикатов кальция из доступного природного и техногенного сырья. Авторами [29] представлен литературный обзор по проблеме получения синтетических силикатов кальция из техногенных отходов раз-

личного состава за период с 70-х гг. XX в. по настоящее время. В предлагаемом обзоре авторы классифицируют научно-техническую литературу с учетом типа и состава техногенного сырья, выделяя три основных блока, в соответствии с предлагаемыми способами и технологическими схемами, предполагающими использование: кальцийсодержащих отходов; кремнийсодержащих отходов; кальций- и кремнийсодержащих отходов (т.е. двух и более типов отходов). В отдельную группу выделены отходы, содержащие в своем составе как соединения кальция, так и соединения кремния. В ряде работ исследован процесс получения гидросиликатов кальция и волластонита, где в качестве исходного кальцийсодержащего компонента используются гипсовые техногенные отходы, в том числе отходы производства борной кислоты (борогипс) [30–41]. Примеры использования гипсового техногенного сырья для получения силикатов кальция приведены в табл. 13.1.

Таблица 13.1

Составы на основе гипсового техногенного сырья и режимы их обработки при получении силикатов кальция

№ п/п	Исходные компоненты	Стадии процесса	Цель предлагаемой технологии	Источник
Высокотемпературные способы				
1	Фосфогипс, диоксид кремния и кокс	Обжиг фосфогипсовой шихты при 1200 °С	Интенсификация и упрощение процесса получения волластонита; получение сернистого газа для производства серной кислоты	[30]
2	Фосфогипс и кремнегель (отход производства фтористого алюминия) или кварцевый песок	Плавнение смеси отходов в присутствии серы, углерода, сульфата цинка и фосфата кальция при 1250–1300 °С; резкое охлаждение расплава в воде и обработка гранул в окислительной среде при 830–920 °С	Получение игольчатого волластонита с соотношением $l/d > 30$ и выходом 96–97 %	[31]
3	Борогипс	Термообработка борогипса путем прямого электронагрева при 1250–1300 °С в течение 25–30 мин, охлаждение полученного расплава со скоростью 3–5 град/мин и улавливание диоксида серы	Получение волластонита с выходом >80 % и диоксида серы	[32]
Низкотемпературные способы				
4	Фосфогипс и силикат натрия	Добавление предварительно приготовленного раствора силиката натрия (соотношение $SiO_2/Na_2O = 1$) к водной суспензии фосфогипса (оптимальное соотношение Т:Ж = 1:12) с последующим перемешиванием в течение 60 мин. Обжиг осадка при 900 °С для получения волластонита	Снижение температуры синтеза; получение силиката кальция и сульфата натрия	[33]

№ п/п	Исходные компоненты	Стадии процесса	Цель предлагаемой технологии	Источник
5	Фосфогипс (или природный гипс) и метасиликат натрия	Смешение исходных компонентов. Обжиг полученного в результате синтеза ксонотлита в течение 15 мин при 800 °С с получением β-волластонита	Получение ксонотлита $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$, β-волластонита и сульфата натрия $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	[34]
6	Фосфогипс и кремнегель	Смешение исходных компонентов в присутствии гидроксидов металлов I и II групп, аммония или их смесей и хлорида натрия при 70–90 °С. Фильтрация, сушка и обжиг полученного осадка при 850–900 °С для получения волластонита	Получение волластонита высокой степени чистоты, белизны и однородности по размерам частиц; утилизация отходов, упрощение и удешевление процесса	[3, 35, 36]
7	Фосфогипс и силикат натрия	Перемешивание суспензии фосфогипса с раствором метасиликата натрия, обработка смеси при 90 °С в течение 6 ч. Фильтрация и сушка полученного осадка при 60 °С в течение 24 ч	Получение пористого гидрата силиката кальция с удельной поверхностью 49,6 м ² /г и высокой сорбционной емкостью по отношению к ионам Pb^{2+} и Cd^{2+}	[37]
8	Борогипс и гидроксид калия	Перемешивание исходных компонентов (борогипса и гидроксида калия) при различных режимах обработки (автоклавная, ультразвуковая, микроволновая, обычные условия) в интервале температур 20–220 °С в зависимости от требований к получаемому продукту. Обжиг полученного осадка при 850–1000 °С для получения волластонита	Получение гидросиликатов кальция, волластонита (в том числе игольчатого), калийных удобрений	[38–41]

С точки зрения снижения энергетических затрат представляет интерес детальное изучение процесса синтеза силикатов кальция из гипсового техногенного сырья, в том числе из борогипса, в интервале температур 20–90 °С, который относят к низкотемпературным безавтоклавным гидрохимическим процессам. Временные параметры данного процесса важны для последующей отработки оптимальных параметров промышленной технологии. Исследование кинетики химических реакций в гетерогенных системах подразумевает расчет основного параметра – константы скорости, характеризующей процесс при заданных условиях (температура, давление и др.) и определяемой из эмпирических уравнений, которыми описывают экспериментальные данные. В научной литературе в ограниченном количестве представлены исследования кинетики формирования силикатов кальция из природного и техногенного сырья [42, 43].

В лабораторных условиях авторами данной работы проведены исследования, связанные с использованием борогипса в качестве сырья для получения гидросиликатов кальция, волластонита, калийных удобрений. Был исследован процесс щелочной обработки борогипса при обычном перемешивании при температуре 20 и 95 °С в условиях ультразвукового (20 °С), микроволнового воздействия (95 °С), автоклавной обработки (120–220 °С) [40, 44–52]. Найдено, что в зависимости от режима и продолжительности синтеза степень прохождения реакции варьирует от 60 до 99 %. Наибольшая скорость формирования гидросиликата кальция характерна для микроволнового режима обработки, а наиболее полный процесс формирования с использованием 99 % гидроксида калия характерен для автоклавной обработки [40]. В указанных исследованиях учитывались в основном временные параметры прохождения реакции. Низкотемпературный процесс при обычных условиях и в условиях ультразвуковой обработки рассматривался при температуре 20 °С во временном интервале от 10 мин до 96 ч; влияние температуры не исследовано. Через 96 ч взаимодействия в условиях ультразвуковой обработки степень прохождения реакции достигает 89 %, при обычном перемешивании – 74 %.

Проведенные к настоящему времени исследования показали, что материалы на основе силикатов кальция из отходов борного производства (борогипса) могут использоваться как эффективные наполнители в полимерах, строительных материалах, покрытиях, в качестве сорбентов и сырья при получении керамических матриц для иммобилизации долгоживущих радионуклидов (кобальта, стронция) [53–55].

В связи с вышесказанным детальное исследование процессов щелочной обработки борогипса, установление влияния временных и температурных факторов на кинетические параметры данного химического процесса остаются актуальным вопросом.

При изучении процесса синтеза силикатов кальция из борогипса необходимо исследовать кинетику реакции в многокомпонентной системе $\text{CaSO}_4 - \text{SiO}_2 - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}$. В ряде работ рассматриваются многокомпонентные системы на основе гипсового техногенного сырья подобного состава при получении силикатов кальция без детального исследования кинетики [3, 33, 54, 55].

В работе [56] исследована кинетика в модельной системе $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ в условиях ультразвукового воздействия. Для количественного определения выхода продукта применена методика определения сульфат-ионов (серы) в фильтратах после отделения синтезированного материала с привлечением косвенного атомно-абсорбционного метода определения серы по бария и классический гравиметрический метод. Установлено, что степень прохождения реакции достигает 62,6 % после 7 ч синтеза и со временем возрастает незначительно – достигает 66,9 % при 48 ч синтеза, т.е. можно считать, что система переходит в квазистационарное состояние. Влияние температуры на кинетику процесса не исследовали.

Целью данной работы является анализ кинетических и термодинамических параметров низкотемпературного безавтоклавного синтеза силикатов кальция из борогипса в интервале температур 20–70 °С.

Навески борогипса (с содержанием основных компонентов, масс. %: SiO_2 – 32,2%; CaO – 28,4; SO_3 – 31,3%; Fe_2O_3 – 2,7%) смешивали с раствором гидроксида калия квалификации «ч.д.а.» в стехиометрическом соотношении. Синтез проводили при температурах 20, 30, 40, 50, 60 и 70 °С с использованием магнитной мешалки ИКА С-MAG HS7, снабженной электронным контактным термометром ИКА ETS-D5, в пластиковых сосудах в течение следующих временных интервалов: 5, 30 мин, 1, 2, 3, 5 ч. После окончания заданного временного интервала осадки отделяли от раствора фильтрованием, промывали дистиллированной водой и сушили при температуре 85–90 °С. Скорость прохождения реакции контролировали по остаточной концентрации гидроксида калия в растворе.

Зависимости степени прохождения реакции α при различных температурах от времени при получении гидросиликата кальция из борогипса представлены на рис. 13.1.

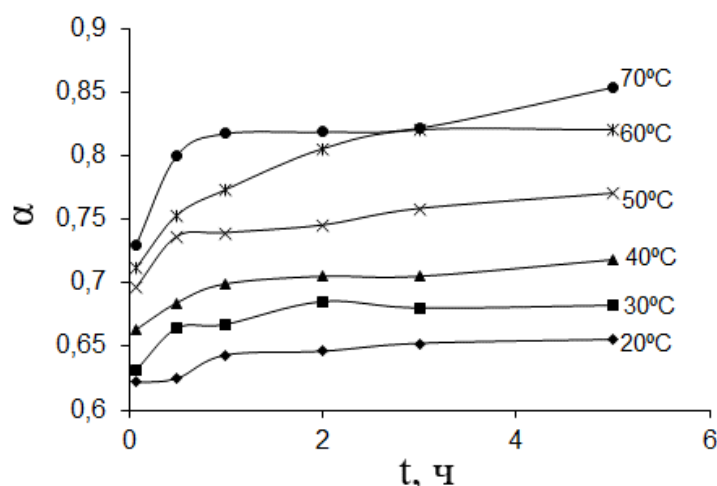


Рис. 13.1. Зависимости выхода целевого продукта при различных температурах от времени при получении гидросиликата кальция из борогипса

Как видно из рис. 13.1, повышение температуры реакционной смеси позволяет увеличить выход гидросиликата кальция. Так, через 5 ч при температуре 20 °С выход продукта составляет 65,5%, а при 70 °С – 85,4%. Для модельной системы $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ выход продукта через 5 ч при температуре 20 °С составляет 47% [56].

Экспериментальные данные по составу модельной системы в исходном и конечном состоянии при заданной температуре были использованы для расчета изменения свободной энергии Гиббса (ΔG), изменения энтальпии (ΔH°) и энтропии (ΔS°) по следующим формулам:

$$\Delta G = -RT \ln k_c, \quad (13.1)$$

$$\ln k_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}, \quad (13.2)$$

$$\Delta G = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ, \quad (13.3)$$

где k_c – константа равновесия; T (K) – температура; R ($8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) – универсальная газовая постоянная.

Термодинамические параметры приведены в табл. 13.2. Отрицательные значения ΔG° , приведенные в табл. 13.2, и незначительное уменьшение ΔG° при повышении температуры указывает на то, что повышение температуры в указанных пределах незначительно сказывается на изменении рассчитанных термодинамических параметров получения силикатов.

Таблица 13.2

Термодинамические параметры реакции борогипса с гидроксидом калия при различных температурах

ΔH° , кДж/моль	ΔS° , Дж/моль·K	ΔG° , кДж/моль					
		293 K	303 K	313 K	323 K	333 K	343 K
-19,5	70,8	-40,2	-40,9	-41,7	-42,4	-43,1	-43,8

На основании экспериментальных данных были вычислены константы, характеризующие скорость реакций, протекающих в исследуемой системе.

Для расчета использовали обобщенное топохимическое уравнение Колмогорова – Ерофеева [57]:

$$\alpha = 1 - e^{-kt^n}, \quad (13.4)$$

где α – доля прореагировавшего вещества к моменту времени t ; n и k – постоянные, определяемые графически и характеризующие порядок реакции и константу скорости реакции.

На рисунке 13.2 приведены логарифмические зависимости степени прохождения реакции от времени.

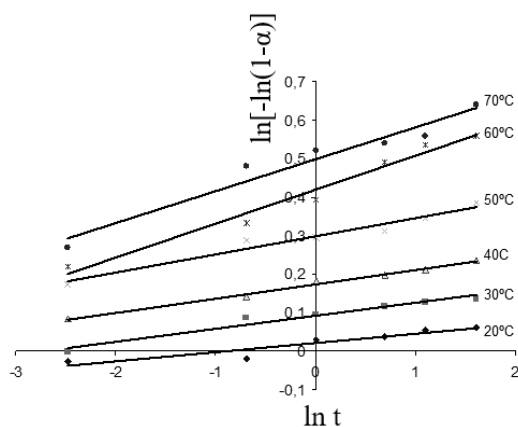


Рис. 13.2. Логарифмические зависимости степени прохождения реакции $\ln[-\ln(1 - \alpha)]$ от времени $\ln t$ при формировании гидросиликата кальция из борогипса в интервале температур 20–70°C

Линейные зависимости в логарифмических координатах указывают на постоянство n в приведенных интервалах времени.

Следует отметить, что формально константа скорости реакции взаимодействия борогипса с гидроксидом калия определяется из зависимости

$$k = \frac{1}{K^n}, \quad (13.4)$$

где K – константа скорости реакции, имеющая, исходя из уравнения (13.4), размерность ч; n – порядок реакции; k – постоянная, определяемая графически из логарифмической зависимости.

Обработанные по обобщенному топохимическому уравнению кинетические данные приведены в табл. 13.3.

Таблица 13.3

Порядок реакции (n) и константа скорости (k) синтеза гидросиликата кальция из борогипса

Температура, °C	n	k	K^n , ч ^{n}	R^2
20	0,0241	1,022	0,98, ч ^{0,0241}	0,8881
30	0,0336	1,097	0,91, ч ^{0,0336}	0,9546
40	0,0371	1,19	0,84, ч ^{0,0371}	0,9904
50	0,0471	1,35	0,74, ч ^{0,0471}	0,96
60	0,0881	1,52	0,66, ч ^{0,0881}	0,9754
70	0,0827	1,65	0,6, ч ^{0,0827}	0,9531

Из данных, представленных в табл. 13.3, видно, что порядок реакции меньше 1, что указывает на протекание реакции в диффузионной области.

По найденным величинам $\ln k$ из температурных зависимостей, согласно уравнению Аррениуса, в логарифмической форме имеем

$$\ln k = \ln A - Q/RT, \quad (13.5)$$

где Q – энергия активации; R – газовая постоянная (8,3145 Дж·моль⁻¹·К⁻¹); T – температура (графически определена энергия активации исследуемого процесса).

Экспериментальные данные величин $\ln k$ представлены в виде зависимости от обратной абсолютной температуры ($1/T$) (рис. 13.3), которая описывается уравнением прямой $y = -0,9966x + 3,3901$ с коэффициентом корреляции $R^2 = 0,991$. Энергия активации, рассчитанная по экспериментальным данным, равна 8,3 кДж·моль⁻¹, что также свидетельствует о диффузионном характере процесса [58].

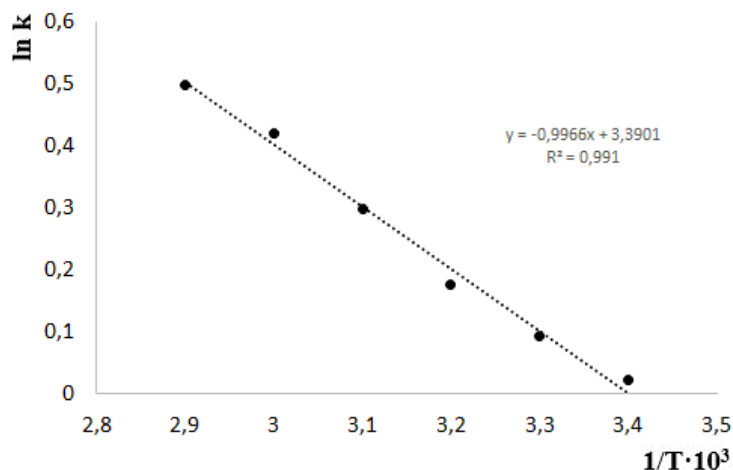


Рис. 13.3. Температурная зависимость логарифма константы скорости реакции $\ln k$ от обратной абсолютной температуры

Экспериментальные данные были проанализированы с использованием уравнения, предложенного П.С. Гордиенко и авторами [40, 59]:

$$\alpha_t = \alpha_m \cdot K \cdot t \cdot \left[\frac{1}{(1 + K \cdot t)} \right], \quad (13.6)$$

где K – константа (время⁻¹); α_t – степень прохождения реакции в момент времени t , α_m – максимальная величина степени прохождения реакции; t – время реакции.

Из уравнения (13.6) следует, что константа K может быть определена как из экспериментальных зависимостей значений α_t от t расчетным путем согласно уравнению

$$K = \sum \frac{\frac{\alpha_t}{t} \cdot \left(\frac{1}{\alpha_m - \alpha_t} \right)}{N}, \quad (13.7)$$

где N – число значений α_t при соответствующих временах реакции, так и графически при представлении экспериментальных данных по кинетике в виде линей-

ной зависимости $\frac{1}{\alpha_t}$ от $\frac{1}{t}$:

$$\frac{1}{\alpha_t} = \frac{1}{\alpha_m} + \frac{1}{K \cdot t \cdot \alpha_m}, \quad (13.8)$$

где $\frac{1}{\alpha_m}$ – значение ординаты при $t \rightarrow \infty$; K определяется из угла наклона прямой или из уравнения, получаемого при обработке экспериментальных результатов по методу наименьших квадратов:

$$y = a + bx, \quad (13.9)$$

где $a = 1/\alpha_m$, $b = 1/\alpha_m \cdot 1/K$ и $K = a/b$.

Данное уравнение кинетики топохимических реакций с минимальными отклонениями описывает: процессы сорбции ионов металлов сорбентами, механизм сорбции для которых связан с ионным обменом; кинетику реакции получения гидросиликатов кальция; кинетику сорбции ионов тяжелых металлов на ионнообменных смолах [38]. Ранее авторами с использованием вышеуказанного уравнения проведен анализ кинетики формирования гидросиликатов кальция при различных режимах щелочной обработки борогипса (нормальные условия с постоянным перемешиванием; ультразвуковое воздействие при температуре 20 °С; микроволновое воздействие с постоянным перемешиванием при температуре 95 °С; автоклавная обработка при температуре 220 °С) [40, 45].

В таблице 13.4 приведены параметры, полученные графически при представлении экспериментальных данных по кинетике в виде зависимости обратной величины степени прохождения реакции от обратной величины времени процесса (рис. 13.4).

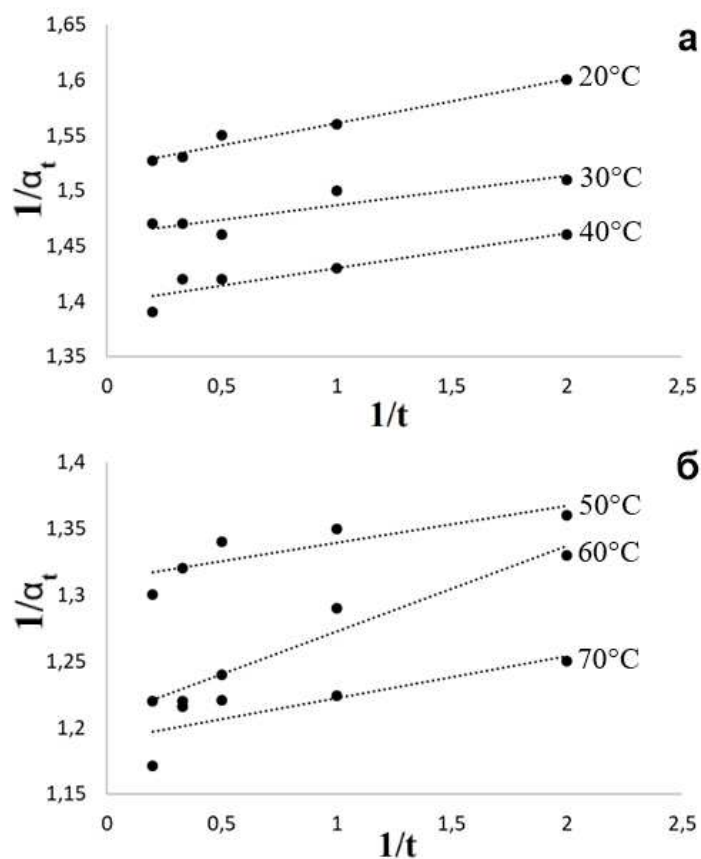


Рис. 13.4. Зависимости обратной величины степени прохождения реакции α_t от $1/t$:

а – 20, 30 и 40 °С; б – 50, 60 и 70 °С

Таблица 13.4

Параметры уравнения кинетики реакции образования гидросиликата кальция из отходов борного производства при различных режимах синтеза

Температура, °С	Параметры уравнения			
	$\alpha_{\max}$	K, ч ⁻¹	ln K	R ²
20	0,66	38,4	3,65	0,97
30	0,68	55,5	4,02	0,7934
40	0,72	44,3	3,8	0,8502
50	0,76	47,4	3,86	0,7114
60	0,83	18,7	2,93	0,9529
70	0,84	37,7	3,63	0,6555

Поскольку при некоторых температурах наблюдаются невысокие значения коэффициентов корреляции (см. табл. 13.4), в табл. 13.5 приведены расчетные в соответствии с предложенным уравнением и экспериментальные значения степени прохождения реакции α_t по всем точкам исследуемого временного интервала при температурах 20, 40 и 70 °С.

Таблица 13.5

Расчетные и экспериментальные значения степени прохождения реакции α_t при температурах 20, 40 и 70 °С, разница Δ , %, экспериментальных и расчетных значений α_t

Время t, ч	Температура, °С								
	20			40			70		
	α_t , эксп.	α_t , расч.	Δ , %	α_t , эксп.	α_t , расч.	Δ , %	α_t , эксп.	α_t , расч.	Δ , %
0,083	0,62	0,5	19,4	0,66	0,57	13,6	0,73	0,64	12,3
0,5	0,63	0,63	0,0	0,68	0,69	1,4	0,8	0,67	16,3
1,0	0,64	0,64	0,0	0,7	0,7	0,0	0,82	0,82	0,0
2,0	0,65	0,65	0,0	0,71	0,71	0,0	0,82	0,83	1,2
3,0	0,65	0,65	0,0	0,71	0,71	0,0	0,822	0,83	0,96
5,0	0,66	0,66	0,0	0,72	0,72	0,0	0,85	0,84	1,2

Как видно из табл. 13.5, максимальная разница в величинах α_t (до 20%) наблюдается при малых временах реакции (5 мин – 20, 40 и 70 °С и 30 мин – 70 °С), что следует отнести к ошибкам измерения при проведении эксперимента. В остальных случаях разница в величинах α_t – не более 1–2% (см. табл. 13.5), причем это относится только к некоторым точкам, что является подтверждением пригодности уравнения (13.9) для описания кинетики исследуемого процесса.

Согласно экспериментальным данным и расчетным константам, приведенным в табл. 13.4, рассчитана энергия активации Q процессов, происходящих в системе. Энергия активации зависит от температуры, поэтому расчет проведен между двумя последующими температурными точками (табл. 13.6).

Таблица 13.6

Значения энергии активации гетерогенного процесса взаимодействия борогипса и гидроксида калия в различных температурных интервалах

Температурный интервал, °C	20–30	30–40	40–50	50–60	60–70
Энергия активации Q , кДж·моль ⁻¹	30,3	17,2	5,0	81,6	64,5

Как видно из табл. 13.6, рассчитанные значения энергии активации варьируют в пределах от 5 до 81,6 кДж·моль⁻¹, что может быть связано с произведением растворимости реагирующих веществ, механизмом исследуемого гетерогенного процесса, контролируемого как диффузией, так и химическими процессами на границе фаз.

Заключение

В работе проанализированы кинетические и термодинамические параметры низкотемпературного безавтоклавного синтеза силикатов кальция из борогипса в интервале температур 20–70 °C во временном интервале от 5 мин до 5 ч. Установлено, что повышение температуры реакционной смеси увеличивает степень прохождения реакции до 85,4% (при 70 °C). Рассчитаны термодинамические параметры процесса, такие как изменение энтальпии (ΔH°), энтропии (ΔS°) и свободной энергии (ΔG°). Незначительное уменьшение ΔG° при повышении температуры от 20 до 70 °C может указывать на то, что большее влияние, чем повышение температуры, на процесс синтеза силиката может оказывать временной кинетический фактор, зависящий от диффузионных параметров в данном топохимическом процессе. С использованием топохимического уравнения Колмогорова – Ерофеева и уравнения, предложенного авторами данной работы, определены константы, характеризующие скорость реакций, протекающих в исследуемой системе. О диффузионном характере исследуемого процесса свидетельствуют порядок реакции меньше 1 и энергия активации, рассчитанная по экспериментальным данным (равна 8,3 кДж·моль⁻¹). Представляет дальнейший научно-практический интерес поиск областей эффективного применения получаемых в указанных условиях материалов на основе силикатов кальция в качестве наполнителей композиционных материалов, сорбентов, исходного сырья для керамических матриц и др. Полученные данные могут учитываться и при исследовании многокомпонентных систем на основе гипсового техногенного сырья подобного состава при получении силикатов кальция, оптимизации технологических режимов получения данных соединений.

Исследование выполнено в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН (FWFN(0205)-2022-0002, тема 2, раздел 3).

Список использованных источников

1. Волластонит: уникальное минеральное сырье многоцелевого назначения / В.А. Тюльнин, В.Р. Ткач, В.И. Эйрих [и др.]. – Москва: Изд. дом «Руда и металлы», 2003. – 144 с.
2. Твердофазный синтез волластонита и исследование эксплуатационных характеристик керамики на его основе / А.Ф. Шиманский, А.М. Погодаев, А.С. Самойло [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. – 2009. – № 3. – С. 40–44.
3. Гладун, В.Д. Синтетические силикаты кальция / В.Д. Гладун, Л.В. Акатьева, А.И. Холькин. – Москва: ИРИСБУК, 2011. – 232 с.
4. Малявский, Н.И. Кальций-силикатные отвердители жидкого стекла для получения водостойких щелочносиликатных утеплителей / Н.И. Малявский, В.В. Зверева // Интернет-вестник ВолГАСУ. – 2015. – Вып. 2 (38). – URL: <http://www.vestnik.vgasu.ru/>
5. Логанина, В.И. Тонкодисперсный наполнитель на основе силикатов кальция для известковых смесей / В.И. Логанина, М.В. Фролов // Вестник гражданских инженеров. – 2015. – № 5 (52). – С. 144–147.
6. Effect of wollastonite extender on the properties of exterior acrylic paints / S.M. Somtürk, İ.Y. Emek, S. Senler [et al.] // Progress in Organic Coatings. – 2016. – Vol. 93. – P. 34–40. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.12.014>
7. Effect of annealing conditions on the structure, phase and granulometry composition, and reflectance spectra and their changes on irradiation for calcium silicate powders / P.S. Gordienko, M.M. Mikhailov, S. Banerjee [et al.] // Materials Chemistry and Physics. – 2017. – Vol. 197. – P. 266–271. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.04.033>
8. Сорбция фосфатов на макропористых синтетических силикатах кальция / Е.К. Папынов, И.С. Трухин, В.Ю. Майоров [и др.] // Доклады Академии наук. – 2017. – Т. 473, № 5. – С. 572–576. – URL: <https://doi.org/10.7868/S0869565217050140>
9. Синтез композитов на основе фосфатов и силикатов кальция / А.П. Солоненко, А.И. Блесман, Д.А. Полонянкин [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2018. – Т. 63, № 8. – С. 953–960. – URL: <https://doi.org/10.1134/S0044457X18080214>
10. Шошин, Е.А. Водоредуцирующий и пластифицирующий эффекты применения добавки синтетических силикатов кальция в цементных композициях / Е.А. Шошин, В.В. Строкова // ALITinform: Цемент. Бетон. Сухие смеси. – 2019. – № 1 (54). – С. 18–26.
11. Effect of wollastonite microfibers as cement replacement on the properties of cementitious composites: A review / Z. He, A. Shen, Z. Lyu [et al.] // Construction and Building Materials. – 2020. – Vol. 261. – P. 119920. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119920>
12. Crystal transformation of calcium silicate minerals synthesized by calcium silicate slag and silica fume with increase of C/S molar ratio / Z. Yang, D. Kang, D. Zhang [et al.] // Journal of Materials Research and Technology. – 2021. – Vol. 15. – P. 4185–4192. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.10.047>

13. UHMWPE/CaSiO₃ Nanocomposite: Mechanical and Tribological Properties / S.N. Danilova, S.B. Yarusova, Yu.N. Kulchin [et al.] // *Polymers*. – 2021. – Vol. 13. – URL: <https://doi.org/10.3390/polym13040570>
14. Al-Substituted Tobermorites: An Effective Cation Exchanger Synthesized from “End-of-Waste” Materials / D. Malferrari, F. Bernini, D.D. Giuseppe [et al.] // *ACS Omega*. – 2022. – Vol. 7. – P. 1694–1702. – URL: <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c04193>
15. Hydrothermal synthesis of zeolites-calcium silicate hydrate composite from coal fly ash with co-activation of Ca(OH)₂-NaOH for aqueous heavy metals removal / G. Li, M. Li, X. Zhang [et al.] // *International Journal of Mining Science and Technology*. – 2022. – Vol. 32. – P. 563–573. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijmst.2022.03.001>
16. Волластонит, полученный в модельной системе CaCl₂ – Na₂SiO₃ – H₂O, как модификатор сверхвысокомолекулярного полиэтилена / С.Н. Данилова, С.Б. Ярусова, А.А. Охлопкова [и др.] // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. – 2023. – Т. 66, вып. 1. – С. 105–113. – URL: <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20236601.6681>
17. Preparation of calcium silicate board from tobermorite-rich residue for energy conservation in buildings / P. Cao, L. Xing, J. Luo [et al.] // *Construction and Building Materials*. – 2023. – Vol. 407. – P. 133547. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.133547>
18. Zhu, D. Mechanical properties, durability and environmental assessment of low-carbon cementitious composite with natural fibrous wollastonite / D. Zhu, A. Wen, A. Tang // *Environmental Research*. – 2023. – Vol. 234. – P. 116552. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.116552>
19. Transforming calcium carbonate-silicate wastes into steel protective coatings / H. Al-kroom, M.A. Elrahman, T.A. Tawfik [et al.] // *Construction and Building Materials*. – 2023. – Vol. 407. – P. 133527. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.133527>
20. Molecular simulation of calcium-silicate-hydrate and its applications: A comprehensive review / Q. Luo, Y. Xiang, Q. Yang [et al.] // *Construction and Building Materials*. – 2023. – Vol. 409. – P. 134137. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.134137>
21. Synthesis of calcium silicate-based nanofibers and its application in cement-based materials / L. Chen, C. Li, Q. Ran [et al.] // *Materials Letters*. – 2023. – Vol. 333. – P. 133589. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.133589>
22. Intense blue-emitting Yb/Tm-CaSiO₃ wollastonite upconversion phosphors / B. Chaudhary, Y.K. Kshetri, D.R. Dhakal [et al.] // *Optical Materials*. – 2023. – Vol. 135. – P. 113326. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.113326>
23. A novel highly dispersed calcium silicate hydrate nanosheets for efficient high-concentration Cu²⁺ adsorption / K. Cui, X. Han, P. Zhou [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. – 2024. – Vol. 475. – P. 134774. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2024.134774>
24. Silica extraction from sodium silicate for wollastonite synthesis at low temperatures / I. Bekhiekh, F. Bouzerara, M. Bouatrous [et al.] // *Journal of Engineering Research*. – 2024. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.jer.2024.06.019>

25. Dambrauskas, T. Synthesis and properties of catalyst based on semicrystalline calcium silicate hydrate with intercalated Co^{2+} , Cu^{2+} , and Cr^{3+} ions / T. Dambrauskas, K. Baltakys // *Surfaces and Interfaces*. – 2024. – Vol. 46. – P. 104002. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2024.104002>
26. Calcium silicate solid-state matrices from boric acid production waste for ^{60}Co removal and immobilization by spark plasma sintering / O.O. Shichalin, S.B. Yarusova, N.P. Ivanov [et al.] // *Journal of Water Process Engineering*. – 2024. – Vol. 59. – P. 105042. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.105042>
27. Adsorption kinetics of phosphorus on a calcium silicate hydrate based adsorbent / E. Svedaitea, T. Dambrauskas, A. Renman [et al.] // *Ceramics International*. – 2024. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.03.346>
28. Hydrated Calcium Silicate in Resin Composites for Prevention of Secondary Caries / S.-Y. Yang, A.R. Han, D. Kim [et al.] // *International Dental Journal*. – 2024. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.identj.2024.05.010>
29. Функциональные керамические и композитные материалы практического назначения: синтез, свойства, применение: монография / под науч. ред. акад. РАН В.И. Сергиенко; отв. ред.: Е.К. Папынов, С.Б. Ярусова. – Владивосток: Изд-во ВВГУ, 2022. – 240 с. – URL: <https://doi.org/10.12466/0677-0-2022>
30. А. с. 827386 СССР, С 01 В 33/24. Способ получения синтетического волластонита / Григорян Г.О., Хечумян Е.М.: № 2517256/23-26: заявл. 01.08.77: опубл. 07.05.81, Бюл. № 17.
31. Патент 2091304 Российская Федерация, МПК C01B 33/24. Способ получения волластонита / Башаева Л.А., Башаева И.А., Гладун В.Д., Дубинина Л.К., Ильин В.А.: № 96101391/25: заявл. 23.01.1996: опубл. 27.09.97.
32. А. с. 1446129 А1 СССР, С 04 В 35/22. Способ получения синтетического волластонита и диоксида серы / Ершов В.А., Юмашев Л.В., Кузнецова В.Л., Егоров А.А., Степанова Е.В.: № 4249093/31-33: заявл. 25.05.87: опубл. 23.12.88, Бюл. № 47.
33. Study of phosphogypsum transformation into calcium silicate and sodium sulfate and their physicochemical characterization / S. Zemni, M. Hajji, M. Triki [et al.] // *Journal of Cleaner Production*. – 2018. – Vol. 198. – P. 874–881. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.07.099>
34. Pat. RO 93046, C01B 33/24. Procedeu de obținere a silicatului de calciu sub formă de xonotlit și wollastonit sintetic / Becherescu D., Lazău I., Menessy I. [et al.]: № 119652: 30.11.87.
35. Патент 2090501 Российская Федерация, МПК⁶ C 01 В 33/24. Способ получения тонкодисперсного волластонита / Гладун В.Д., Андреева Н.Н., Нилов А.П. [и др.]; Егорьевский технологический институт им. Н.М. Бардыгина МГТУ «Станкин»: № 96100936/25: заявл. 17.01.96: опубл. 20.09.97, Бюл. № 26.
36. Получение и применение синтетического волластонита из природного и техногенного сырья / В.Д. Гладун, Л.В. Акатьева, Н.Н. Андреева [и др.] // *Химическая технология*. – 2004. – № 9. – С. 4–11.
37. Conversion of Phosphogypsum into Porous Calcium Silicate Hydrate for the Removal and Recycling of Pb(II) and Cd(II) from Wastewater / G. Wang, C. Chen, J. Li [et al.] // *Molecules*. – 2024. – Vol. 29. – P. 2665. – URL: <https://doi.org/10.3390/molecules29112665>

38. Получение силикатов кальция из отходов переработки борсодержащего минерального сырья / П.С. Гордиенко, С.Б. Ярусова, В.А. Колзунов [и др.] // Химическая технология. – 2011. – Т. 12, № 3. – С. 142–147.
39. Патент 2595682 Российская Федерация, МПК C01B 33/24; C30B 7/10; C30B 29/34; C30B 29/62; B82B 3/00; B82Y 40/00. Способ получения волластонита / Гордиенко П.С., Ярусова С.Б., Козин А.В., Степанова В.А., Шабалин И.А., Жевтун И.Г.: № 2015141614/05; заявл. 30.09.2015; опубл. 27.08.16, Бюл. № 24.
40. Исследование кинетики процесса щелочной обработки отходов борного производства при различных условиях / П.С. Гордиенко, С.Б. Ярусова, И.Ю. Буравлев [и др.] // Журнал физической химии. – 2021. – Т. 95, № 1. – С. 23–27. – URL: <https://doi.org/10.31857/S004445372101009X>
41. Production of Synthetic Wollastonite Using Gypsum Technogenic Raw Materials / S.B. Yarusova, P.S. Gordienko, I.Yu. Buravlev [et al.] // In IV Congress “Fundamental research and applied developing of recycling and utilization processes of technogenic formations. KnE Materials Science. – 2020. – P. 511–524. – URL: <https://doi.org/10.18502/kms.v6i1.8135>
42. Исламова, Г.Г. Кинетика твердофазного синтеза силикатов кальция и качественная диагностика продуктов синтеза / Г.Г. Исламова, Т.З. Лыгина, А.М. Губайдуллина // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – № 8. – С.257–262.
43. Григорян, Г.О. Волластонит. Получение и применение / Г.О. Григорян, А.Б. Мурадян, К.Г. Григорян // Армянский химический журнал. – 1990. – Т. 43. – № 5. – С. 296–315.
44. Влияние ультразвуковой обработки на кинетику формирования гидросиликата кальция из борсодержащих техногенных отходов / П.С. Гордиенко, С.Б. Ярусова, А.П. Супонина [и др.] // Химическая технология. – 2014. – Т. 15, № 10. – С. 577–581.
45. The use of ultrasonic treatment in technological processes of complex processing of industrial waste: Energetic insights (Chapter 18) / S.B. Yarusova, P.S. Gordienko, I.Yu. Buravlev [et al.] // Energy Aspects of Acoustic Cavitation and Sonochemistry. Editor(s): Oualid Hamdaoui, Kaouther Kerboua, Elsevier. – 2022. – P. 299–313. – URL: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-91937-1.00008-6>
46. Влияние микроволновой обработки на кинетику формирования и морфологию гидросиликатов кальция / П.С. Гордиенко, В.В. Баграмян, С.Б. Ярусова [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2012. – Т. 85, вып. 10. – С. 1582–1586.
47. Кинетические закономерности автоклавного синтеза гидросиликатов кальция из отходов производства борной кислоты / П.С. Гордиенко, С.Б. Ярусова, А.В. Козин [и др.] // V Междунар. конф. по химии и химической технологии (г. Ереван, 25–29 сентября 2017 г.). – Ереван: ИОНХ НАН РА, 2017. – С. 62–64.
48. Кинетика сорбции ионов тяжелых металлов сорбентом, полученным из отходов производства борной кислоты / С.Б. Ярусова, П.С. Гордиенко, А.А. Юдаков [и др.] // Химическая технология. – 2015. – Т.16, № 10. – С. 620–624.
49. Материал на основе синтетического волластонита и его влияние на функциональные свойства мелкозернистого бетона / П.С. Гордиенко, С.Б. Ярусова, А.В. Козин [и др.] // Перспективные материалы. – 2017. – № 9. – С. 40–48.

50. Influence of synthetic calcium silicates on the strength properties of fine-grained concrete / S.B. Yarusova, P.S. Gordienko, A.V. Kozin [et al.] // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2018. – Vol. 347. – P. 012041. – URL: <https://doi.org/10.1088/1757-899X/347/1/012041>
51. Модифицирование СВМПЭ wollastonитом, синтезированным из отходов борного производства / С.Н. Данилова, С.Б. Ярусова, И.Ю. Буравлев [и др.] // Полимерные материалы и технологии. – 2021. – Т. 7, № 1. – С. 71–82. – URL: <https://doi.org/10.32864/polymmattech-2021-7-1-71-82>
52. Study on the Impact of a Combination of Synthetic Wollastonite and 2-Mercaptobenzothiazole-Based Fillers on UHMWPE Polymeric Matrix / S.N. Danilova, A.A. Okhlopkova, S.B. Yarusova [et al.] // Journal of Composites Science. – 2023. – Vol. 7. – 431. – URL: <https://doi.org/10.3390/jcs7100431>
53. Получение и перспективы применения силикатных материалов из промышленных отходов производства борной кислоты: обзор / С.Б. Ярусова, П.С. Гордиенко, С.Н. Данилова [и др.] // Управление техносферой. – 2023. – Т. 6, вып. 3. – С. 362–385. – URL: <https://doi.org/10.34828/UdSU.2023.43.86.006>
54. К вопросу применения материалов на основе дисперсных гидросиликатов кальция при устройстве защитных покрытий местных автомобильных дорог / В.Н. Яглов, Я.Н. Ковалев, В.Н. Романюк [и др.] // Наука и техника. – 2016. – № 2. – С. 122–125.
55. Акатьева, Л.В. Развитие химико-технологических основ процессов переработки сырья для получения силикатов кальция и композиционных материалов: автореф. дис. ... д-ра техн. наук / Акатьева Л.В. – Москва: ИОНХ, 2014. – 47 с.
56. Исследование кинетических особенностей формирования моносилката кальция в модельной системе $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ / П.С. Гордиенко, А.П. Супонина, С.Б. Ярусова [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2009. – Т. 82, вып. 9. – С. 1409–1413.
57. Болдырев, В.В. Методы изучения кинетики термического разложения твердых веществ / В.В. Болдырев. – Томск: Изд-во ТГУ, 1958. – С. 62.
58. Логинова, А.Ю. Химическая кинетика: лабораторный практикум по физической химии / А.Ю. Логинова, Н.С. Герасимова; под ред. проф. И.В. Федосеева. – Москва: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2006. – 80 с.
59. Уравнение кинетики сорбции ионов тяжелых металлов на синтетических алюмосиликатах / П.С. Гордиенко, И.А. Шабалин, С.Б. Ярусова [и др.] // Журнал физической химии. – 2019. – Т. 93, № 11. – С. 1724–1730. – URL: <https://doi.org/10.1134/S0044453719110128>

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследований, обобщенные и представленные коллективом авторов в данной монографии, направлены на решение проблемы комплексной переработки борсодержащего минерального сырья и отходов производства борной кислоты (борогипса), накопленных на территории Приморского края (Дальнегорский район), с получением широкого спектра функциональных материалов.

Представленная коллективная монография – результат исследований, проводимых с 2007 г. Институтом химии Дальневосточного отделения Российской академии наук в тесной коллаборации с ведущими университетами Дальневосточного региона РФ – Дальневосточным федеральным университетом, Северо-Восточным федеральным университетом им. М.К. Аммосова, Владивостокским государственным университетом. Большой вклад в развитие данных исследований внесли ученые Дальневосточного геологического института ДВО РАН, Института автоматики и процессов управления ДВО РАН. Активное участие в реализации научно-исследовательских работ приняли коллективы Института общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна Национальной академии наук Республики Армении и Института общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси. Без плодотворной интеграции академической и университетской науки такой комплекс исследований провести было бы крайне сложно.

В книге рассмотрен целый ряд аспектов, связанных с разработкой физико-химических основ комплексной переработки борсодержащего минерального сырья и техногенных отходов. Дана краткая информация о деятельности Дальнегорского ГОКа, существующей технологии переработки борсодержащего минерального сырья, предложены новые способы его переработки. Подробно охарактеризованы отходы производства борной кислоты, дана их физико-химическая характеристика, проанализированы предложенные за годы работы предприятия способы их утилизации, предлагаемые в различные периоды учеными и работниками предприятия. Освещен и экологический аспект воздействия отходов на р. Рудную. На основании результатов исследований, полученных авторами монографии, уже сейчас можно предложить ряд перспективных направлений использования исследуемых объектов – борсодержащего минерального сырья (даолитовой руды и концентрата) и борогипса. На основе борсодержащего сырья возможно получение ряда товарных продуктов (фторобората аммония, кремнефторида аммония, аморфного кремнезема, плавиковошпатового концентрата, охры, гипса, борной кислоты). При вовлечении в хозяйственный оборот многотоннажных отходов производства борной кислоты возможно: получение гидросиликатов кальция, волластонита и калийных удобрений; получение силикатных сорбентов, белой сажи; производство строительных материалов, наполнителей в

полимерные композиционные и лакокрасочные покрытия, твердотельных керамических матриц.

На смену объективным трудностям Дальнегорского ГОКа, который не избежал экономического кризиса, выражающегося в резком спаде производства, сокращении производственных мощностей, банкротстве, постоянной смене собственников, в 2023 г. пришли волевые политические решения – возврат предприятия в собственность государства. В связи с этим полученные научные результаты могут стать востребованными для предприятия. Предложенные принципиальные технологические схемы могут быть учтены при совершенствовании существующих и внедрении новых технологий, при разработке физико-химических основ комплексной и максимально глубокой переработки минерального сырья, диверсификации предприятия. В 2024 г. Дальневосточным отделением Российской академии наук создана Рабочая группа по рассмотрению и подготовке предложений для повышения эффективности горно-химического производства на территории Приморского края, в состав которой вошли и авторы данной монографии. Создание новых производственных линий по комплексной переработке с получением широкого спектра материалов позволит улучшить экономическую, социальную и экологическую ситуацию в Дальнегорском районе за счет расширения ассортимента продукции, увеличения числа рабочих мест и утилизации многотоннажных техногенных отходов. Результаты исследований позволят обосновать и дать конкретные рекомендации для разработки технологии комплексной переработки отходов борного производства с получением различных функциональных материалов, проведения дальнейших НИОКР.

Полученные результаты полностью соответствуют задачам развития Приморского края по повышению производственно-технологического статуса Приморского края и эффективности использования природных ресурсов для развития собственной экономики. Исследования входят в рамки приоритетных направлений развития Приморского края РФ: повышение конкурентоспособности базовых секторов экономики и формирование эффективных кластеров (развитие инновационной деятельности, других секторов экономики (развитие горно-металлургической и химической промышленности, строительства и индустрии строительных материалов), реализация программ инфраструктурного развития (развитие природоохранительной инфраструктуры).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Айрапетян Сурен Мушегович, канд. хим. наук, старший научный сотрудник лаборатории минеральных солей Института общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна Национальной академии наук Республики Армении. E-mail: khachatryanannn@mail.ru

Азон Семен Александрович, ассистент Департамента ядерных технологий Института наукоемких технологий и передовых материалов Дальневосточного федерального университета. E-mail: azon.sa@dvfu.ru

Артемов Павел Максимович, аспирант Департамента ядерных технологий Института наукоемких технологий и передовых материалов Дальневосточного федерального университета. E-mail: artemov.pm@dvfu.ru

Беленева Ирина Алексеевна, канд. биол. наук, старший научный сотрудник лаборатории морской микробиоты Национального научного центра морской биологии им. А.В. Жирмунского ДВО РАН. E-mail: beleneva.vl@mail.ru

Белов Антон Алексеевич, канд. хим. наук, младший сотрудник лаборатории ядерных технологий Департамента ядерных технологий Института наукоемких технологий и передовых материалов Дальневосточного федерального университета. E-mail: belov_aa@dvfu.ru

Будницкий Сергей Юрьевич, канд. геол.-минерал. наук, старший научный сотрудник лаборатории аналитической химии Дальневосточного геологического института ДВО РАН. E-mail: budnitskiy_serg@mail.ru

Буланова Светлана Борисовна, инженер 1-й категории лаборатории защитных покрытий и морской коррозии Института химии ДВО РАН. E-mail: yarusova_10@mail.ru

Буравлев Игорь Юрьевич, канд. хим. наук, ведущий научный сотрудник Лаборатории ядерных технологий Департамента ядерных технологий Института наукоемких технологий и передовых материалов Дальневосточного федерального университета; доцент Департамента промышленной безопасности Политехнического института (Школы) ДВФУ. E-mail: buravlev.i@gmail.com

Буравлева Анастасия Александровна, канд. тех. наук, доцент Департамента промышленной безопасности Политехнического института (Школы) Дальневосточного федерального университета. E-mail: bouy@mail.ru

Гордиенко Павел Сергеевич, д-р техн. наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией защитных покрытий и морской коррозии Института химии ДВО РАН. E-mail: pavel.gordienko@mail.ru

Григорян Карен Гарикович, канд. техн. наук, директор Института общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна Национальной академии наук Республики Армении. E-mail: kar_grig05@yahoo.com; khachatryanannn@mail.ru

Гридасова Екатерина Александровна, канд. техн. наук, руководитель Центра коллективного пользования научным оборудованием «Лаборатория механических испытаний и структурного анализа материалов Дальневосточного федерального университета». E-mail: gridasova.ea@dvfu

Данилова Сахаяна Николаевна, канд. техн. наук, старший научный сотрудник лаборатории «Полимерные композиты для Севера» Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова. E-mail: dbksnsdjyj@mail.ru

Дикая Анастасия Сергеевна, младший научный сотрудник лаборатории адсорбентов и адсорбционных процессов Института общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси. E-mail: dikaya-an@mail.ru

Достовалов Демьян Викторович, канд. техн. наук, научный сотрудник лаборатории защитных покрытий и морской коррозии Института химии ДВО РАН. E-mail: demyan.dostovalov@mail.ru

Драньков Артур Николаевич, канд. хим. наук, заведующий лабораторией рентгеноструктурных исследований и инжиниринга материалов Института наукоемких технологий и передовых материалов Дальневосточного федерального университета. E-mail: Artur.Drankov@gmail.com

Жевтун Иван Геннадьевич, канд. техн. наук, научный сотрудник лаборатории защитных покрытий и морской коррозии Института химии ДВО РАН. E-mail: jevtun_ivan@mail.ru

Зарубина Наталья Владимировна, научный сотрудник лаборатории аналитической химии Дальневосточного геологического института ДВО РАН. E-mail: zarubina@fegi.ru

Зуев Глеб Юрьевич, Дальнегорский горно-обогатительный комбинат. E-mail: glebzuev@mail.ru

Иванец Андрей Иванович, член-корреспондент НАН Беларуси, д-р хим. наук, профессор, научный руководитель лаборатории адсорбентов и адсорбционных процессов Института общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси. E-mail: andreiiivanets@yandex.ru

Иванов Никита Павлович, ассистент Департамента ядерных технологий Института наукоемких технологий и передовых материалов Дальневосточного федерального университета. E-mail: ivanov.np@dvfu.ru

Капитонова Юлия Валерьевна, младший научный сотрудник лаборатории «Полимерные композиты для Севера» Северо-Восточного федерального университета имени М.К. Аммосова. E-mail: kapitonova-kirillina@mail.ru

Козин Андрей Владимирович, доцент инженерного департамента Политехнического института (Школы) Дальневосточного федерального университета. E-mail: prosek@mail.ru

Крысенко Галина Филипповна, канд. хим. наук, научный сотрудник лаборатории переработки минерального сырья Института химии ДВО РАН. E-mail: krisenko@ich.dvo.ru, gfkrysenko@gmail.com

Кульчин Юрий Николаевич, д-р физ.-мат. наук, академик РАН, научный руководитель Института автоматики и процессов управления ДВО РАН. E-mail: kulchin@iacp.dvo.ru

Курявый Валерий Георгиевич, канд. хим. наук, старший научный сотрудник лаборатории фторидных материалов Института химии ДВО РАН. E-mail: kvg@ich.dvo.ru

Майоров Виталий Юрьевич, канд. хим. наук, научный сотрудник лаборатории рентгеновских методов Дальневосточного геологического института ДВО РАН; старший научный сотрудник лаборатории рентгеноструктурных исследований и инжиниринга материалов Института наукоемких технологий и передовых материалов Дальневосточного федерального университета. E-mail: 024205@inbox.ru

Медков Михаил Азаревич, д-р хим. наук, профессор, заведующий лабораторией переработки минерального сырья Института химии ДВО РАН. E-mail: medkov@ich.dvo.ru

Нехлюдова Екатерина Александровна, младший научный сотрудник лаборатории защитных покрытий и морской коррозии Института химии ДВО РАН. E-mail: astapovnna@bk.ru

Ориничева Полина Дмитриевна, магистрант Департамента нефтегазовых технологий и нефтехимии Политехнического института Дальневосточного федерального университета. E-mail: orinicheva.pd@dvfu.ru

Осипова Валерия Николаевна, магистрант Химического отделения Северо-Восточного федерального университета имени М.К. Аммосова. E-mail: valeriaosipova071@gmail.com

Охлопкова Айталиа Алексеевна, д-р техн. наук, профессор, главный научный сотрудник, руководитель учебно-научной научно-технологической лаборатории «Технологии полимерных нанокомпозитов» имени доцента Сарданы Афанасьевны Слепцовой Северо-Восточного федерального университета имени М.К. Аммосова. E-mail: dbksnsdjy@mail.ru

Панасенко Александр Евгеньевич, канд. хим. наук, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией химии редких металлов Института химии ДВО РАН. E-mail: panasenko@ich.dvo.ru

Папынов Евгений Константинович, канд. хим. наук, заведующий лабораторией ядерных технологий Департамента ядерных технологий Института наукоемких технологий и передовых материалов Дальневосточного федерального университета. E-mail: papunov@mail.ru; papunov.ek@dvfu.ru

Пашнина Елена Владимировна, ведущий инженер лаборатории защитных покрытий и морской коррозии Института химии ДВО РАН. E-mail: pashnina_elena@list.ru

Расторгуев Владимир Леонидович, магистрант Департамента ядерных технологий Института наукоемких технологий и передовых материалов Дальневосточного федерального университета. E-mail: Rastorguev.vl@dvfu.ru

Степанова Валентина Андреевна, ведущий инженер-технолог лаборатории защитных покрытий и морской коррозии Института химии ДВО РАН. E-mail: stepanova51@mail.ru

Супонина Анна Павловна, ведущий инженер-технолог лаборатории защитных покрытий и морской коррозии Института химии ДВО РАН. E-mail: yarusova_10@mail.ru

Тананаев Иван Гундарович, член-корреспондент РАН, д-р хим. наук, заместитель генерального директора по научной работе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук» (ФИЦ КНЦ РАН) / Директор ИХТРЭМС КНЦ РАН (обособленного подразделения). E-mail: geokhi@mail.ru; i.tananaev@ksc.ru

Тарасова Прасковья Николаевна, младший научный сотрудник лаборатории «Полимерные композиты для Севера» Северо-Восточного федерального университета имени М.К. Аммосова. E-mail: pn.tarasova@mail.ru

Федорец Александр Николаевич, директор Департамента информационных и компьютерных систем Института математики и компьютерных технологий Дальневосточного федерального университета. E-mail: fedorec.an@dvfu.ru

Фролов Константин Русланович, канд. хим. наук, доцент Департамента нефтегазовых технологий и нефтехимии Политехнического института, доцент Департамента ядерных технологий Института наукоемких технологий и перспективных материалов Дальневосточного федерального университета. E-mail: frolov.kr@dvfu.ru; konstantin.fk@gmail.com

Харченко Виктория Георгиевна, магистрант Департамента нефтегазовых технологий и нефтехимии Политехнического института Дальневосточного федерального университета. E-mail: kharchenko.vge@dvfu.ru

Харченко Ульяна Валерьевна, канд. хим. наук, научный сотрудник лаборатории электрохимических процессов Института химии ДВО РАН. E-mail: ulyana-kchar@mail.ru

Хачатрян Анна Альбертовна, канд. тех. наук, старший научный сотрудник лаборатории минерального сырья Института общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна Национальной академии наук Республики Армении. E-mail: khachatryanannn@mail.ru

Цыганок Вероника Сергеевна, магистрант Департамента нефтегазовых технологий и нефтехимии Политехнического института Дальневосточного федерального университета. E-mail: tcyganok.vs@dvfu.ru

Шичалин Олег Олегович, канд. хим. наук, научный сотрудник лаборатории ядерных технологий Департамента ядерных технологий Института наукоемких технологий и передовых материалов Дальневосточного федерального университета. E-mail: oleg_shich@mail.ru

Ярусова Софья Борисовна, канд. хим. наук, доцент, старший научный сотрудник лаборатории защитных покрытий и морской коррозии Института химии ДВО РАН; зав. базовой кафедрой экологии и экологических проблем химической технологии Владивостокского государственного университета. E-mail: yarusova_10@mail.ru

Научное издание

**КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА
БОРСОДЕРЖАЩЕГО МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ
И ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ**

Монография

Научный редактор П.С. Гордиенко

Редактор И.Г. Шабунина
Компьютерная верстка М.А. Портновой
Дизайн обложки: канд. хим. наук А.Е. Панасенко

**COMPLEX PROCESSING
OF BORON-CONTAINING MINERAL RAW MATERIALS
AND TECHNOGENIC WASTES**

Monograph

Scientific editor, Dr. of Technical Sciences, prof. P.S. Gordienko

Подписано в печать 28.12.2024. Формат 70×100/16.
Усл.-печ. л. 14,22. Уч.-изд.л. 11,0. Тираж 500 экз. (I–50). Заказ 25

Издательство Владивостокского государственного университета
690014, Владивосток, ул. Гоголя, 41
Отпечатано в ресурсном информационно-методическом центре ВВГУ
690014, Владивосток, ул. Гоголя, 41



В монографии представлены результаты научных исследований коллектива ученых Дальневосточного отделения Российской академии наук совместно с ведущими вузами Дальневосточного региона РФ и научными коллективами Беларуси, Армении, направленных на решение проблемы комплексной переработки борсодержащего минерального сырья и техногенных отходов. Обобщены ранее проведенные исследования, связанные с данной проблемой. Предложены новые принципиальные технологические схемы переработки минерального сырья и отходов с получением функциональных веществ и материалов, показаны некоторые примеры их практического применения.

ISBN 978-5-9736-0725-8



9 785973 607258