



IGIC NAS RA  
25-29 September  
Yerevan 2017

*Devoted to the 60-th anniversary of the  
Institute of General and Inorganic Chemistry NAS RA*

*Armenia, Yerevan - 2017*



УДК 54 : 66 : 06

ББК 24 + 35

П 992

Рецензенты: д.х.н. Н.О. Зулумян, д.х.н. А.И. Холькин,  
д.т.н. Г.П. Пирумян, д.т.н. М.Г. Амамчян, к.т.н. А.К. Костанян,  
к.т.н. А.Н. Овсепян, к.т.н. В.Г. Мартиросян, к.т.н. К.Г. Григорян

П 992

**V Международная конференция по химии и химической технологии: Сборник материалов /** Ред.: д.т.н. Н.Б. Князян, к.т.н. Г.Г. Манукян, к.т.н. А.Р. Исаакян, д.т.н. А.Е. Костанян, к.т.н. Л.А. Гаспарян - Ер.: Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Республики Армения (ИОНХ НАН РА), 2017. - 406 с.

V Международная конференция «Химия и химическая технология» посвящается 60-летию основания Института общей и неорганической химии им. академика М.Г. Манвеляна НАН РА.

Научная тематика V Международной конференции «Химия и химическая технология» охватывает новые направления развития химии и химической технологии в области синтеза неорганических соединений и комплексной переработки природного рудного сырья и отходов производства, химии и технологии сверхтвердых материалов и абразивов, получения нанокomпозиционных, стеклообразных, особо чистых и комплексных материалов, а также экологические задачи химической промышленности и химии окружающей среды.

В сборнике материалов V Международной конференции «Химия и химическая технология» рассмотрены вопросы, отражающие современное состояние и перспективы развития теоретических и прикладных исследований, а также опыт практической реализации разработок в области химии и химической технологии.

Материалы сборника представляют интерес для ученых и специалистов институтов, вузов и предприятий.

V Международная конференция «Химия и химическая технология» проводится при финансовой поддержке Государственного комитета по науке МОН РА, Российского центра науки и культуры (РЦНК) в Ереване, при содействии Национальной академии наук РА, Отделения химии и наук о земле НАН РА, Армянской химической ассоциации.

УДК 54 : 66 : 06

ББК 24 + 35

ISBN 978-9939-1-0619-9

© Институт общей и неорганической химии, 2017

## 1.12. КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ АВТОКЛАВНОГО СИНТЕЗА ГИДРОСИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА БОРНОЙ КИСЛОТЫ

Гордиенко П.С.<sup>1</sup>, Ярусова С.Б.<sup>1,2</sup>, Козин А.В.<sup>3</sup>, Достовалов Д.В.<sup>1</sup>,  
Куравый В.Г.<sup>1</sup>, Степанова В.А.<sup>1</sup>, Шорников К.О.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН)

Россия, 690022 г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159

<sup>2</sup> Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Владивостокский государственный университет экономики и сервиса» (ВГУЭС)

Россия, 690014 г. Владивосток, ул. Гоголя, 41

<sup>3</sup> Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Дальневосточный федеральный университет» (ДФУ)

Россия, 690091 г. Владивосток, ул. Суханова, 8

E-mail: yarusova\_10@mail.ru

Исследованы кинетические закономерности автоклавного синтеза гидросиликатов кальция из отходов производства борной кислоты при температуре 220 °С во временном интервале 3–12 ч. Показано, что продолжительность автоклавной обработки реакционной смеси позволяет увеличить выход продукта до 99.0 %. Рассчитаны основные кинетические параметры исследуемого процесса. Установлено, что порядок реакции < 1, что указывает на протекание процесса синтеза гидросиликата кальция из борогипса в диффузионной области.

**Ключевые слова:** отходы производства борной кислоты, автоклавный синтез, гидросиликаты кальция, тоберморит, кинетика.

Широкий спектр применения гидросиликатов кальция  $n\text{CaO} \cdot m\text{SiO}_2 \cdot p\text{H}_2\text{O}$  и волластонита  $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{18}$  в различных отраслях промышленности обусловлен их ценными физико-химическими и технологическими свойствами. Поиск оптимальных путей получения силикатов кальция из доступного природного и техногенного сырья представляет определенный научно-практический интерес. К настоящему времени разработано большое количество способов получения синтетических гидросиликатов кальция и волластонита из таких отходов как фосфогипс, белитовый (нефелиновый) шлам, электротермофосфорные шлаки, отходы производства фтористого алюминия. Причем в ряде работ для синтеза волластонита использовано два или более видов техногенных отходов.

С 2007 г. Институтом химии Дальневосточного отделения Российской академии наук совместно с Владивостокским государственным университетом экономики и сервиса, Дальневосточным федеральным университетом и армянскими учеными активно проводятся работы, связанные с разработкой физико-химических основ комплексной переработки отходов производства борной кислоты (борогипса) с получением гидросиликатов кальция, волластонита и калийных удобрений [1]. Борогипс представляет особый интерес, поскольку содержит в своем составе как кальциевую, так и кремниевую составляющие в оптимальном соотношении для получения волластонита, поэтому не требуется сырье из дополнительных источников для дошихтовки исходной смеси. В результате проведенных работ исследованы закономерности ультразвукового, микроволнового и автоклавного (120 °С) синтеза силикатов кальция из борогипса [2–4]. Продолжением работ стало получение гидросиликатов кальция и волластонита с игольчатой формой частиц автоклавным способом в температурном диапазоне 180–220 °С [5, 6]. Целью данной работы является исследование кинетических закономерностей автоклавного синтеза гидросиликатов кальция из борогипса при температуре 220 °С.

Для синтеза добавки на основе волластонита использовали борогипс с содержанием основных компонентов, масс. %:  $\text{SiO}_2$  – 26–28;  $\text{CaO}$  – 26–28;  $\text{SO}_4^{2-}$  – 38–40;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 1.8–2;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 0.6–0.8;  $\text{B}_2\text{O}_3$  – 0.7–1.2;  $\text{MnO}$  – 0.2;  $\text{MgO}$  – 0.1–0.2. Борогипс смешивали с раствором гидроксида калия квалификации «ч.д.а» в стехиометрическом соотношении. Синтез проводили в автоклаве при температуре 220 °С в течение 3, 6, 9 и 12 ч. После окончания заданного интервала времени полученную смесь извлекали из автоклава, промывали осадок дистиллированной водой, нагретой до 60–70 °С, отделяли от раствора фильтрованием через бумажный фильтр «синяя лента» и сушили при температуре 85 °С в течение нескольких часов. Скорость реакции контролировали по остаточной концентрации гидроксида калия в растворе.

Зависимость выхода целевого продукта от времени при получении гидросиликата кальция из борогипса представлена на рис.1. Как видно из рисунка, продолжительность автоклавной обработки реакционной смеси позволяет увеличить выход продукта до 99.0 %.

Для анализа полученной временной зависимости использовали обобщенное топохимическое уравнение Колмогорова-Ерофеева [7]:

$$\alpha = 1 - [\exp(-k t^n)], \quad (1)$$

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

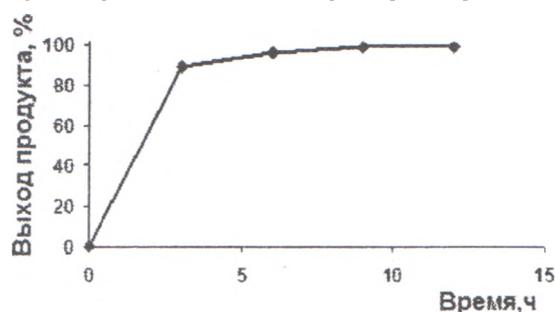


Рис. 1. Зависимость выхода целевого продукта от продолжительности автоклавной обработки борогипса при температуре 220 °C

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

$$k = \frac{1}{K^n} \cdot \alpha^n \quad (2)$$

где  $K$  – константа скорости реакции, имеющая, исходя из уравнения (1), размерность  $ч^{-n}$ ,  $n$  – порядок реакции, а  $k$  – постоянная, определяемая графически из логарифмической зависимости.

На рис.2 приведена логарифмическая зависимость в соответствии с уравнением Колмогорова-Ерофеева (1) после двойного логарифмирования:

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = \ln k + n \ln t \quad (3)$$

Приведенная на рис. 2 логарифмическая зависимость описывается уравнением прямой  $y=0.545x+0.1993$  с коэффициентом регрессии  $R^2=0.9874$ . Из данного уравнения рассчитаны основные кинетические параметры:  $n = 0.545$ ,  $K = 0.691 ч^{0.545}$ . Из полученных данных видно, что порядок реакции  $< 1$ , что указывает на протекание процесса синтеза гидросиликата кальция из борогипса в диффузионной области.

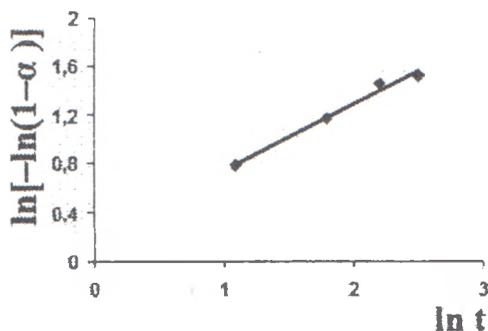


Рис. 2. Логарифмическая зависимость  $\ln[-\ln(1-\alpha)]$  от времени  $\ln t$  при автоклавной обработке борогипса при температуре 220 °C

Приведенная на рис. 2 логарифмическая зависимость описывается уравнением прямой  $y=0.545x+0.1993$  с коэффициентом регрессии  $R^2=0.9874$ . Из данного уравнения рассчитаны основные кинетические параметры:  $n = 0.545$ ,  $K = 0.691 ч^{0.545}$ . Из полученных данных видно, что порядок реакции  $< 1$

1, что указывает на протекание процесса синтеза гидросиликата кальция из борогипса в диффузионной области.

Фазовый состав продуктов автоклавного синтеза в течение 3–9 ч характеризуется наличием кристаллической фазы тоберморита 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 примесью непрореагировавшего безводного сульфата кальция. В составе осадка после автоклавной обработки в течение 12 ч присутствует фаза тоберморита моноклинной модификации (PDF-2, 01-086-2275) с параметрами кристаллической ячейки:  $a=6.69000$ ;  $b=7.39000$ ;  $c=22.77000$ ;  $\alpha=90.000$ ;  $\beta=90.000$ ;  $\gamma=123.490$ . Кроме того, появляется кристаллическая фаза волластонита моноклинной модификации (PDF-2, 01-084-0655) с параметрами кристаллической ячейки:  $a=15.42400$ ;  $b=7.32400$ ;  $c=7.06920$ ;  $\alpha=90.000$ ;  $\beta=95.371$ ;  $\gamma=90.000$ . Установлено, что удельная поверхность осадков с увеличением продолжительности синтеза уменьшается от  $117.8$  до  $64.9 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ .

Полученные данные следует учитывать при оптимизации процесса синтеза волластонита и разработке технологических рекомендаций по утилизации многотоннажных техногенных отходов производства борной кислоты.

### Литература

1. Пат. 2601608 Российская Федерация, МПК С01В 33/24. Способ комплексной переработки борогипса / П.С. Гордиенко, С.Б. Ярусова, А.В. Козин, В.А. Степанова, И.А. Шабалин, О.В. Гриванова. – № 2015141651/05; заявл. 30.09.2015; опубл. 10.11.16, Бюл. № 31.
2. Гордиенко П.С., Ярусова С.Б., Колзунов В.А., Сушков Ю.В., Чередниченко А.И., Крысенко Г.Ф., Баринов Н.Н. Получение силикатов кальция из отходов переработки борсодержащего минерального сырья // Химическая технология. 2011. Т. 12. № 3. С. 142–147.
3. Гордиенко П.С., Баграмян В.В., Ярусова С.Б., Саркисян А.А., Крысенко Г.Ф., Полякова Н.В., Сушков Ю.В. Влияние микроволновой обработки на кинетику формирования и морфологию гидросиликатов кальция // Журнал прикладной химии. 2012. Вып. 85. № 10. С. 1582–1586.
4. Гордиенко П.С., Ярусова С.Б., Супонина А.П., Сушков Ю.В., Степанова В.А. Влияние ультразвуковой обработки на кинетику формирования гидросиликата кальция из борсодержащих техногенных отходов // Химическая технология. 2014. Т. 15. № 10. С. 577–581.
5. Пат. 2595682 Российская Федерация, МПК С01В 33/24; С30В 7/10; С30В 29/34; С30В 29/62; В82В 3/00; В82У 40/00. Способ получения волластонита / П.С. Гордиенко, С.Б. Ярусова, А.В. Козин, В.А. Степанова, И.А. Шабалин, И.Г. Жевтун. – № 2015141614/05; заявл. 30.09.2015; опубл. 27.08.16, Бюл. № 24.
6. Yarusova S.B., Gordienko P.S., Sharma Y.C., Perfilev A.V., Kozin A.V. Industrial waste as raw material for producing synthetic wollastonite in Russia // International Journal of Environmental Science and Development. 2017. Vol.8. № 1. pp. 1–5.
7. Болдырев В. В. Методы изучения кинетики термического разложения твердых веществ. Томск: Изд-во ТГУ, 1958. С. 62.

### ՌՈՐԱԹՅՈՒՆ ԱՐՏԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ԹԱՓՈՆՆԵՐԻՑ ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ՀԻԳՐՈՍԻԼԻԿԱՏՆԵՐԻ ԱՎՏՈԿԼԱՎԱՅԻՆ ՍԻՆԹԵԶԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ ՕՐԻՆԱԶՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Գորդինկո Պ.Ս., Յարուսովա Ս.Բ., Կոզին Ա.Վ., Դաստովարով Դ.Վ.,  
Կուրյավիյ Վ.Գ., Ստեպանովա Վ.Ա., Շոբնկով Կ.Օ.

Ուսումնասիրված են բորաթթվի արտադրության թափոններից կալցիումի հիդրոսիլիկատների ավտոկլավային սինթեզի կինետիկական օրինաչափությունները  $220^\circ\text{C}$  ջերմաստիճանում, 3–12 ժ ժամանակային ինտերվալում: Ցույց է տրված, որ ռեակցիոն խառնուրդի ավտոկլավային մշակման տևողությունը թույլ է տալիս մեծացնել պրոդուկտի ելքը մինչև 99.0 %: Հաշվարկված են ուսումնասիրվող պրոցեսի հիմնական կինետիկական պարամետրերը: Հաստատված է, որ ռեակցիայի կարգը  $< 1$ , ինչը վկայում է այն մասին, որ ընթանում է դիֆուզիոն տիրույթում բորոգիպսից կալցիումի հիդրոսիլիկատի սինթեզի պրոցեսը: