

Совет молодых ученых Российской академии наук
Координационный совет по делам молодежи в научной и образовательной сферах
при Совете при Президенте Российской Федерации по науке и образованию

ЧЕТВЕРТЫЙ МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫЙ НАУЧНЫЙ ФОРУМ С МЕЖДУНАРОДНЫМ
УЧАСТИЕМ "НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ"
СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ
ТОМ II

Секция 3 «Биоматериалы и биотехнологии»
Секция 4 «Функциональные материалы»

Москва
27-30 ноября 2018 г.

УДК 661.12

ББК 24.95

Н 85

Н85 ЧЕТВЕРТЫЙ МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫЙ НАУЧНЫЙ ФОРУМ С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ "НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ". Москва. 27-30 ноября 2018 г./ Сборник материалов. ТОМ II - М: ООО «Буки Веди», 2018 г., 837 с.

Мероприятие проводится при финансовой поддержке
Российского фонда фундаментальных исследований, Проект № 18-08-20135 Г

© Коллектив авторов

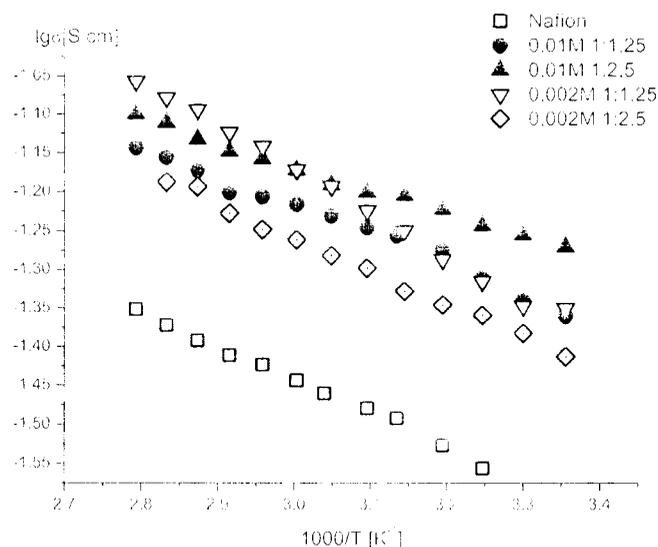


Рис.1 Зависимость проводимости от температуры для полученных образцов мембран. В подписи указаны концентрации мономера и соотношения мономер: окислитель.

Показано, что модификация PEDOT приводит к снижению влагосодержания модифицированных мембран, что обусловлено вытеснением части воды из системы пор и каналов мембраны, в которой располагается полимер. На основании данных по диффузионной проницаемости и взаимной диффузии катионов натрия и водорода можно отметить, что в кислой среде для исследуемых образцов наблюдается увеличение скорости как катионного, так и анионного транспорта. Это может быть связано с тем, что PEDOT при протонировании приобретает анионообменные свойства, увеличивая таким образом скорость анионного транспорта. В нейтральных растворах диффузионная проницаемость мембран несколько снижается.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект № 16-13-00127).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Ярославцев А.Б., Никоненко В.В., Заболоцкий В.И. // Успехи химии. 2003, Т.72, С. 438.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ В РАЗЛИЧНЫХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ INFLUENCE OF SYNTHESIS CONDITIONS ON THE PECULIARITIES OF CALCIUM SILICATES FORMATION IN VARIOUS MULTICOMPONENT SYSTEMS

Ярусова С.Б.^{1,2}, Гордиенко П.С.¹, Охлопкова А.А.³, Силантьев В.Е.¹,
Буравлев И.Ю.⁴, Жевтун И.Г.¹, Козин А.В.¹, Пашнина Е.В.¹, Степанова В.А.¹
Yarusova S.B., Gordienko P.S., Okhlopko A.A., Silant'ev V.E., Buravlev I.Yu.,
Zhevtun I.G., Kozin A.V., Pashnina E.V., Stepanova V.A.

¹ Россия, Институт химии Дальневосточного отделения
Российской академии наук

² Россия, Владивостокский государственный университет экономики и сервиса

³ Россия, Северо-Восточный федеральный университет им.М.К. Аммосова

⁴ Россия, Дальневосточный федеральный университет,

E-mail: yarusova_19@mail.ru

Силикаты 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, 2]. Среди всего многообразия силикатов наибольший практический интерес представляют силикаты $x\text{CaO} \cdot n\text{SiO}_2$ и гидросиликаты $x\text{CaO} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot p\text{H}_2\text{O}$ кальция.

Неравномерное распределение месторождений силикатов кальция, например, ксонотлита $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$ и волластонита $\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, ценные технологические свойства этих минералов, а также их высокая стоимость обусловили в ряде стран (Германия, Франция, Дания, США, Италия, Великобритания, Китай и др.) производство их синтетических аналогов, а постоянно растущий спрос на них в различных отраслях промышленности ставит задачи интенсификации процессов синтеза [3, 4].

В настоящее время разработан и опробован целый ряд способов получения синтетических гидросиликатов кальция и волластонита. Среди них следует выделить расплавные методы получения волластонита; способы гидротермального синтеза (автоклавные) с последующей дегидратацией синтезированных гидросиликатов кальция с целью получения волластонита; синтез путём прямых твердофазных реакций, заключающийся в спекании кальцие- и кремнийсодержащего сырья в присутствии или отсутствии жидкой фазы (с применением вращающихся печей). В последнее время значительное внимание уделяется способам низкотемпературного безавтоклавного гидрохимического синтеза гидросиликатов кальция с последующей их дегидратацией для получения волластонита, которые являются наиболее перспективными [1, 5, 6]. Следует отметить, что процессы формирования, фазовый и элементный состав, физико-химические свойства силикатов кальция, синтезируемых в различных многокомпонентных системах, в условиях гидротермального и гидрохимического синтеза с получением гидросиликатов кальция различного состава и структуры продолжают привлекать внимание исследователей из различных стран мира [7–12].

Целью данной работы является изучение особенностей формирования силикатов кальция в многокомпонентных системах $\text{CaCl}_2\text{--Na}_2\text{SiO}_3\text{--H}_2\text{O}$; $\text{CaCl}_2\text{--SiO}_2\text{--nH}_2\text{O--KOH--H}_2\text{O}$; $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O--SiO}_2\text{--nH}_2\text{O--KOH--H}_2\text{O}$ в зависимости от условий синтеза (синтез при обычных условиях ($t=20^\circ\text{C}$), автоклавный синтез ($t=220^\circ\text{C}$)).

Синтез в системе $\text{CaCl}_2\text{--Na}_2\text{SiO}_3\text{--H}_2\text{O}$

Для синтеза силикатов кальция использовали 20 % раствор хлористого кальция в 1,1–1,5-кратном избытке от стехиометрически необходимого. Также для синтеза использовали силикат натрия (марки «х.ч»), содержание кремния в котором составляет 22,4 % (определение кремния выполнено методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой). Синтез проводили при температуре $t=20^\circ\text{C}$. К предварительно разбавленному раствору жидкого стекла при активном перемешивании приливали раствор CaCl_2 . Полученный объемный осадок белого цвета тщательно отмывали от растворимых солей, отфильтровывали и сушили при 85°C .

Автоклавный синтез в системах $\text{CaCl}_2\text{--SiO}_2\text{--nH}_2\text{O--KOH--H}_2\text{O}$ и $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O--SiO}_2\text{--nH}_2\text{O--KOH--H}_2\text{O}$

При автоклавном синтезе исходные компоненты в соответствующих многокомпонентных системах смешивали в стехиометрическом соотношении. Синтез проводили в автоклаве при 220°C в течение 3 ч. После окончания заданного интервала времени полученную смесь извлекали из автоклава. Осадок отделяли от раствора фильтрованием через бумажный фильтр «синяя лента», промывали дистиллированной водой, нагретой до $60\text{--}70^\circ\text{C}$, и сушили при 85°C в течение 5 ч. Скорость реакции контролировали по остаточной концентрации гидроксида калия в растворе.

Для получения волластонита CaSiO_3 осадки после синтеза обжигали в интервале температур $900\text{--}1000^\circ\text{C}$ в течение 1 ч.

Рентгенограммы образцов снимали на автоматическом дифрактометре D8 ADVANCE с вращением образца в $\text{Cu K}\alpha$ -излучении. Рентгенофазовый анализ проводили с использованием программы поиска EVA с

банком порошковых данных PDF-2. Удельную поверхность определяли методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием прибора «Сорбтомер-М». Термическое поведение осадков изучали на дериватографе Q-1500 D системы Ф. Паулик, П. Паулик Л. Эрдеи фирмы «МOM» (точность определения температуры ± 5 °C). Морфологию микрочастиц полученных образцов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) с полевой эмиссией SIGMA 300 VP (Carl Zeiss, Германия).

В табл. 1 приведены данные по фазовому составу и удельной поверхности продуктов синтеза при обычных условиях и автоклавного синтеза в исследуемых системах.

Как видно из представленной таблицы, для всех исследуемых многокомпонентных систем характерно наличие аморфной фазы.

В многокомпонентной системе $\text{CaCl}_2\text{-Na}_2\text{SiO}_3\text{-H}_2\text{O}$ ($t=20$ °C) образуется кальцит CaCO_3 , что связано с карбонизацией гидроксида кальция, который, в свою очередь, образуется при взаимодействии аморфного силиката кальция с водой и растворенным в ней углекислым газом: $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$. Установлено, что количество CaCO_3 , определенное по методике [13], достигает 30 %, т.е. изначально исходный образец представляет собой композицию, в состав которой входят силикат, карбонат кальция и аморфный кремнезем. Устойчивость такой композиции к внешним факторам (влажность, температура, CO_2 воздуха) будет определять ее эксплуатационные характеристики и области применения [14].

Для систем $\text{CaCl}_2\text{-SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}\text{-KOH}\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{CaSO}_4\cdot n\text{H}_2\text{O}\text{-SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}\text{-KOH}\text{-H}_2\text{O}$ условиях автоклавного синтеза при температуре 220 °C происходит формирование кристаллических гидросиликатов кальция различного состава и структуры. В системе $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}\text{-SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}\text{-KOH}\text{-H}_2\text{O}$ зафиксировано образование фазы волластонита.

Таблица 1. Фазовый состав и удельная поверхность продуктов синтеза в различных системах и при различных условиях (образцы после сушки при температуре 85 °C)

№ п/п	Система и условия синтеза	Фазовый состав	Удельная поверхность, м ² /г
1.	$\text{CaCl}_2\text{-Na}_2\text{SiO}_3\text{-H}_2\text{O}$, 20 °C	Аморфная фаза, кальцит CaCO_3 .	105.9
2.	$\text{CaCl}_2\text{-SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}\text{-KOH}\text{-H}_2\text{O}$, 220 °C (автоклав)	Аморфная фаза, тоберморит 9 Å $\text{Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_7)(\text{OH})\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ моноклинной модификации (PDF-2, 01-089-6459) с параметрами кристаллической ячейки: $a=6.13500$; $b=7.53500$; $c=22.48700$; $\alpha=90.000$; $\beta=90.000$; $\gamma=123.250$); ксонотлит $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_7(\text{OH})$, моноклинной модификации (PDF-2, 00-029-0379) с параметрами кристаллической ячейки: $a=17.02900$; $b=7.55000$; $c=7.00700$; $\alpha=90.000$; $\beta=90.340$; $\gamma=90.000$).	123.7

3.	CaSO ₄ ·2H ₂ O-SiO ₂ ·nH ₂ O-KOH-H ₂ O, 220 °C (автоклав)	Аморфная фаза, волластонит CaSiO ₃ моноклинной модификации (PDF-2, 00-027-0038) с параметрами кристаллической ячейки: a=15.42600; b=7.32000; c=7.06600; α=90.000; β=95.400; γ=90.000.); гидросиликат кальция Ca ₂ (Si ₂ O ₇)·xH ₂ O/1.5CaO·SiO ₂ ·xH ₂ O (PDF-2, 00-033-0306), тоберморит 9 Å Ca ₂ (Si ₂ O ₇)(OH) ₂ ·5H ₂ O (PDF-2, 01-089-6459) с параметрами кристаллической ячейки: a=6.73500; b=7.38500 c=22.48700; α=90.000; β=90.000; γ=123.210).	146.4
----	--	---	-------

Наибольшей величиной удельной поверхности характеризуется образец, полученный в многокомпонентной системе CaSO₄·2H₂O-SiO₂·nH₂O-KOH-H₂O (146.4 м²/г).

В табл. 2 приведены данные по фазовому составу и удельной поверхности осадков, полученных в исследуемых системах, после обжига при температуре 900 °C в течение 1 ч.

Как видно из табл.2, фазовый состав осадков после обжига при температуре характеризуется наличием волластонита CaSiO₃ моноклинной модификации (для первых двух систем) и триклинной для третьей системы. В многокомпонентной системе CaCl₂-Na₂SiO₃-H₂O (t=20 °C) также образуется оксид кальция CaO, что связано с разложением карбоната кальция, присутствующего в исходном продукте синтеза.

Таблица 2. Фазовый состав и удельная поверхность продуктов синтеза после обжига при температуре 900 °C

№ п/п	Система и условия синтеза	Фазовый состав	Удельная поверхность, м ² /г
1.	CaCl ₂ -Na ₂ SiO ₃ -H ₂ O, 20 °C	Волластонит CaSiO ₃ моноклинной модификации (PDF-2 00-027-0088) с параметрами кристаллической ячейки: a=15.42600; b=7.32000; c=7.06600; α=90.000; β=95.400; γ=90.000.); оксид кальция CaO.	8.2

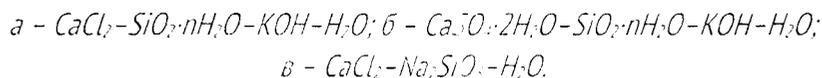
2.	$\text{CaCl}_2\text{-SiO}_2\text{-}n\text{H}_2\text{O-KOH-H}_2\text{O}$, 220 °С (автоклав)	Волластонит моноклинной модификации (PDF-7, 00-027-0088) с параметрами кристаллической ячейки: $a=15.42600$; $b=$ 7.32000 ; $c=7.06600$; $\alpha=90.000$; $\beta=95.400$; $\gamma=90.000$).	CaSiO_3	18.8
3.	$\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O-SiO}_2\text{-}n\text{H}_2\text{O-KOH-H}_2\text{O}$, 220 °С (автоклав)	Волластонит моноклинной модификации (PDF-7, 00-027-0088) с параметрами кристаллической ячейки: $a=15.42600$; $b=$ 7.32000 ; $c=7.06600$; $\alpha=90.000$; $\beta=95.400$; $\gamma=90.000$).	CaSiO_3	26.4

Термогравиметрический анализ показал, что синтезированные образцы содержат от 13,6 до 21,4 % воды, выделяющейся в интервале температур от 20 до 700 °С. Наибольшее содержание воды характерно для образца, полученного при обычных условиях. В интервале температур 807–822 °С на термограммах всех образцов зарегистрирован экзоэффект, который относится к переходу аморфных гидратированных форм силикатов кальция в кристаллическую фазу волластонита, что было подтверждено данными рентгенофазового анализа нелетучего остатка при обжиге до указанных температур. Следует отметить, что экзоэффект при 818 °С наиболее выражен для образца, полученного при обычных условиях ($t=20$ °С). Эндоэффекты при 729 и 760 °С отнесены к реакции разложения карбоната кальция, поскольку на термограмме карбоната кальция марки «х.ч.» регистрируется эндоэффект в интервале температур 700–900 °С.

Согласно данным СЭМ, в морфологии полученных образцов наблюдаются различия. В условиях автоклавной обработки реагирующей смеси при 220 °С, происходит формирование агломератов частиц с развитой пористой поверхностью, включающих тонкодисперсные частицы игольчатой формы размером от 1 до 10 мкм. В составе образца, полученного в многокомпонентной системе $\text{CaCl}_2\text{-SiO}_2\text{-}n\text{H}_2\text{O-KOH-H}_2\text{O}$, присутствуют частицы в виде тонких чешуек и лепестков размером до 3 мкм и толщиной в несколько нм. Следует отметить, что образец, полученный в многокомпонентной системе $\text{CaCl}_2\text{-Na}_2\text{SiO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при обычных условиях (20 °С), также состоит из агломератов тонкодисперсных пористых частиц размером от 1 до нескольких десятков микрон. Частицы игольчатой формы в виде чешуек и лепестков отсутствуют.



Рис. 1 СЭМ изображения микрочастиц образцов после сушки при температуре 85 °С, полученных в многокомпонентных системах:



Авторами активно продолжаются исследования по изучению процессов формирования гидросиликатов кальция и волластонита, в том числе, при использовании кальций- и кремнийсодержащих компонентов техногенного происхождения в исходных реакционных смесях. В зависимости от условий синтеза планируется исследовать функциональные свойства получаемых соединений при их использовании в качестве сорбентов, наполнителей в мелкозернистые бетоны и полимерные композиционные материалы.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Гладун В.Д., Акатьева Л.В., Андреева Н.Н., Холькин А.И. Получение ксонотлита и перспективы его применения // Химическая технология. – 2000. – № 11. – С. 2 – 9.
2. Гладун В.Д., Акатьева Л.В., Холькин А.И. Синтетические силикаты кальция. – М.: ИРИСБУК, 2011. 232 с.
3. Тюльнин В.А., Ткач В.Р., Эрих В.И., Стародубцев Е.П. Волластонит: уникальное минеральное сырье многоцелевого назначения. – М.: Издательский дом «Руда и металлы», 2003. – 144 с.
4. Мананков А.В., Горюхин Е.Я., Локтюшин А.А. Волластонитовые, пироксеновые и другие материалы из промышленных отходов и недефицитного природного сырья. – Томск: ТГУ, 2002. – 168 с.
5. Гладун В.Д., Акатьева Л.В., Андреева Н.Н., Холькин А.И. Получение и применение синтетического волластонита из природного и техногенного сырья // Химическая технология. 2004. № 9. С. 4 – 11.
6. Пат. 2090501 Российская Федерация, МПК^С С 01 В 33/24. Способ получения тонкодисперсного волластонита / В.Д. Гладун, Н.Н. Андреева, А.П. Нилов [и др.]; Егорьевский технологический институт им. Н.М. Бардыгина МГТУ "Станкин" – № 96100936/25 ; заявл. 17.01.96 ; опубл. 20.09.97, Бюл. № 26.
7. Cao J., Liu F., Lin Q., Zhang Y. Hydrothermal synthesis of xonotlite from carbide slag // Progress in Natural Science. 2008. Vol. 18. P.1147–1153.
8. Wu J., Zhu Y.-J. Hydrothermal synthesis of $\text{Ca}_2(\text{SiO}_3)(\text{OH})_2$ microbelts and their transformation to $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ microbelts by microwave heating // Materials Letters. 2009. Vol. 63. P. 761–763.
9. Liu F., Wang X., Cao J. Effect of ultrasonic process on carbide slag activity and synthesized xonotlite // Physics Procedia. 2012. Vol. 25. P. 56–62.
10. Galvánková L., Másilko J., Solný T., Štěpánková E. Tobermorite synthesis under hydrothermal conditions // International Conference on Ecology and new Building materials and products, ICEBMP 2016. Procedia Engineering. 2016. Vol. 151. P.100–107.
11. Zhu G., Li H., Li S., Hou X., Wang X. Crystallization of calcium silicate at elevated temperatures in highly alkaline system of $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ // Chinese Journal of Chemical Engineering. 2017. Vol. 25. P. 1539–1544.
12. Guo X., Meng F., Shi H. Microstructure and characterization of hydrothermal synthesis of Al-substituted tobermorite // Construction and Building Materials. 2017. Vol.133. P. 253–260.
13. Алексеевский Е.В., Гольц Р.К., Мусакин А.П. (1953) *Количественный анализ*. Л.: Госхимиздат, 1953. С. 574–575.
14. Гордиенко П.С., Ярусова С.Б., Супонина А.П., Юдаков А.А., Жевтун И.Г. Влияние гидратации и атмосферного воздуха на сорбционные свойства и фазовый состав гидросиликата кальция // Экологическая химия. 2014. Т.23, № 2. С. 102–109.