

НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА,  
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 546.41:544.032.6

ВОЛЛАСТОНИТСОДЕРЖАЩИЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ  
ИЗ РИСОВОЙ СОЛОМЫ

© 2023 г. А. Е. Панасенко<sup>а</sup>, \*, С. Б. Ярусова<sup>а</sup>, П. С. Гордиенко<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук,  
пр. 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия

\*e-mail: panasenko@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 03.07.2022 г.

После доработки 17.01.2023 г.

Принята к публикации 31.01.2023 г.

С использованием соломы риса в качестве источника кремния получен новый композиционный материал, содержащий волластонит  $\text{CaSiO}_3$ , диоксид кремния  $\text{SiO}_2$  и органическую компоненту (целлюлозу и лигнин). Показано, что прокаливание до  $1200^\circ\text{C}$  приводит к кристаллизации  $\text{SiO}_2$  в форме кварца и кристобалита, при этом объемная плотность возрастает с 2.48 до  $3.01 \text{ г/см}^3$ . По данным ИК спектроскопии изучены особенности процессов кристаллизации при прокаливании, исследована морфология частиц и характер их поверхности. Показано, что коэффициент отражения в видимом диапазоне и белизна для биогенного силиката кальция выше, чем для волластонита, полученного из реактивов, и достигает 98.9%.

DOI: 10.31857/S0044185623700365, EDN: SFLCVF

ВВЕДЕНИЕ

Сферы применения природного и синтетического волластонита  $\text{CaSiO}_3$  в настоящее время расширяются, в частности, при использовании в качестве минерального наполнителя [1–3]. Применение волластонита в получении пигментов для лаков, красок и других видов покрытий является перспективной областью его использования [4, 5]. В России проводится ряд исследований процессов получения пигментов с использованием волластонита, например, природного минерала Слюдянского месторождения [6, 7].

Ранее были исследованы оптические свойства и показана возможность применения силикатов кальция, синтезированных в системе  $\text{CaCl}_2\text{--Na}_2\text{SiO}_3\text{--H}_2\text{O}$ , в производстве композиционных материалов на основе поливинилхлорида [8]. Было показано, что силикаты кальция, полученные в исследуемой системе, характеризуются высоким коэффициентом отражения при длинах волн выше 200 нм. Белизна исследуемых образцов, рассчитанная по спектрам отражения, составляет 95–98%. В работе [9] было установлено, что высокотемпературный обжиг гидратированных форм силиката кальция, полученного в вышеуказанной системе, приводит к формированию гетерофазной структуры, в состав которой входят высокотемпературные фазы псевдоволластонита и оксида кремния. При этом увеличивается энергия кристаллической решетки силиката

кальция, размеры частиц, коэффициент отражения в видимой и ближней ИК областях спектра и радиационная стойкость синтезированных порошков.

При этом для России волластонит является нетрадиционным видом сырья, и в настоящее время на территории нашей страны в промышленных масштабах практически не добывается, так как разрабатываемые месторождения не могут обеспечить поставку на рынок достаточного количества этого минерала удовлетворительного качества. Природный волластонитовый концентрат приходится закупать за рубежом: в Финляндии, США, КНР и других странах.

Как кремнийсодержащее сырье для получения волластонита, определенный интерес представляют отходы производства риса в виде шелухи и соломы, образующиеся при производстве риса в большом количестве. При этом работ, связанных с получением силикатов кальция, в частности, волластонита, из рисовой соломы сравнительно немного, несмотря на то, что обзоры последних лет свидетельствуют об активном интересе ученых к этим побочным растительным продуктам [10, 11].

В патенте [12] указано на возможность получения силиката кальция (волластонита) при переработке черного щелока с высоким содержанием кремнезема путем введения в реакционную зону гидроксида кальция. В процессе натронной варки

целлюлозы, который применяют для варки соломы злаковых культур, большая часть кремнезема, содержащегося в соломе, реагирует с гидроксидом натрия с образованием водорастворимого силиката натрия, который остается в черном щелоке в дополнение к лигнину и другим органическим соединениям.

Малазийскими учеными [13, 14] предложен способ утилизации рисовой соломы с получением синтетического  $\beta$ -волластонита. Компоненты реагирующей смеси (кristобалит, полученный из рисовой соломы, и предварительно прокаленный при  $1100^\circ\text{C}$  известняк) подвергали автоклавной обработке в течение 8 ч при температуре  $135^\circ\text{C}$ . Затем продукт реакции обжигали в течение 3 ч при температуре  $950^\circ\text{C}$ . Полученный  $\beta$ -волластонит имеет средний размер частиц  $38.25\ \mu\text{м}$  и плотность  $3.1\ \text{г/см}^3$ . Авторами отмечено, что для получения однородного по составу материала при использовании рисовой соломы необходимо более длительное время реакции по сравнению с рисовой шелухой.

Авторами данной работы [15] был предложен способ получения волластонита  $\text{CaSiO}_3$  из щелочного экстракта рисовой соломы путем добавления раствора хлорида кальция в мольном соотношении  $\text{Ca} : \text{Si}$ , равном  $1 : 1$ . Установлено, что в результате обжига полученного рентгеноаморфного осадка при  $1000^\circ\text{C}$  происходит формирование структуры волластонита триклинной модификации. Однако зависимость фазового состава при различных температурах обжига и функциональные свойства полученного материала не исследовались.

В данной работе исследован процесс получения волластонита с использованием кремнийсодержащего раствора, образующегося при щелочном гидролизе соломы риса. Исследован фазовый состав полученного материала, его морфология и оптические свойства.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Синтез волластонита*

Предварительно измельченную (на части длиной  $10\text{--}50\ \text{мм}$ ), очищенную от мучки и пыли, промытую и высушенную на воздухе рисовую солому обрабатывали  $1\ \text{М}$  раствором гидроксида натрия  $\text{NaOH}$  при  $80\text{--}90^\circ\text{C}$  в течение  $60\text{--}80\ \text{мин}$ . Твердый остаток рисовой соломы (который далее может быть использован как сырье для получения целлюлозных материалов) отделяли от щелочного раствора с экстрагированными из рисовой соломы веществами. К выделенному раствору при активном перемешивании добавляли раствор хлорида кальция в мольном соотношении  $\text{Ca} : \text{Si}$ , равном  $1 : 1$ . Образовавшийся объемный осадок отмывали дистиллированной водой от раствори-

мых солей до нейтральной реакции промывных вод, затем отфильтровывали и высушивали на воздухе при температуре  $105^\circ\text{C}$ . Волластонит  $\text{CaSiO}_3$  получали обжигом высушенного осадка в интервале температур  $900\text{--}1200^\circ\text{C}$  в течение 3 ч.

### *Методы анализа*

Рентгенограммы образцов снимали на автоматическом дифрактометре D8 ADVANCE (Германия) с вращением образца в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с использованием программы поиска EVA с базой данных РФА Powder Diffraction FileTM (Soorya N Kabekkodu, 2007). Плотность образцов определяли пикнометрически в гексане.

Микрофотографии получены в Центре коллективного пользования “Дальневосточный центр электронной микроскопии” Федерального государственного бюджетного учреждения науки Национальный научный центр морской биологии им. А.В. Жирмунского Дальневосточного отделения Российской академии наук, на микроскопе EVO 40 (“Carl Zeiss AG”, Германия).

Спектры отражения образцов регистрировали на спектрофотометре Hitachi U-3010 в диапазоне  $190\text{--}900\ \text{нм}$  с использованием сферы для измерения полного (зеркального и диффузного) отражения. Для регистрации спектров отражения порошков прессовали в таблетки.

На основе полученных спектров отражения определяли белизну полученных материалов, как одну из важнейших технических характеристик материала, определяющую его декоративность. Величину белизны ( $W$ ) образцов вычисляли по разности коэффициентов отражения в двух участках видимого спектра электромагнитного излучения:

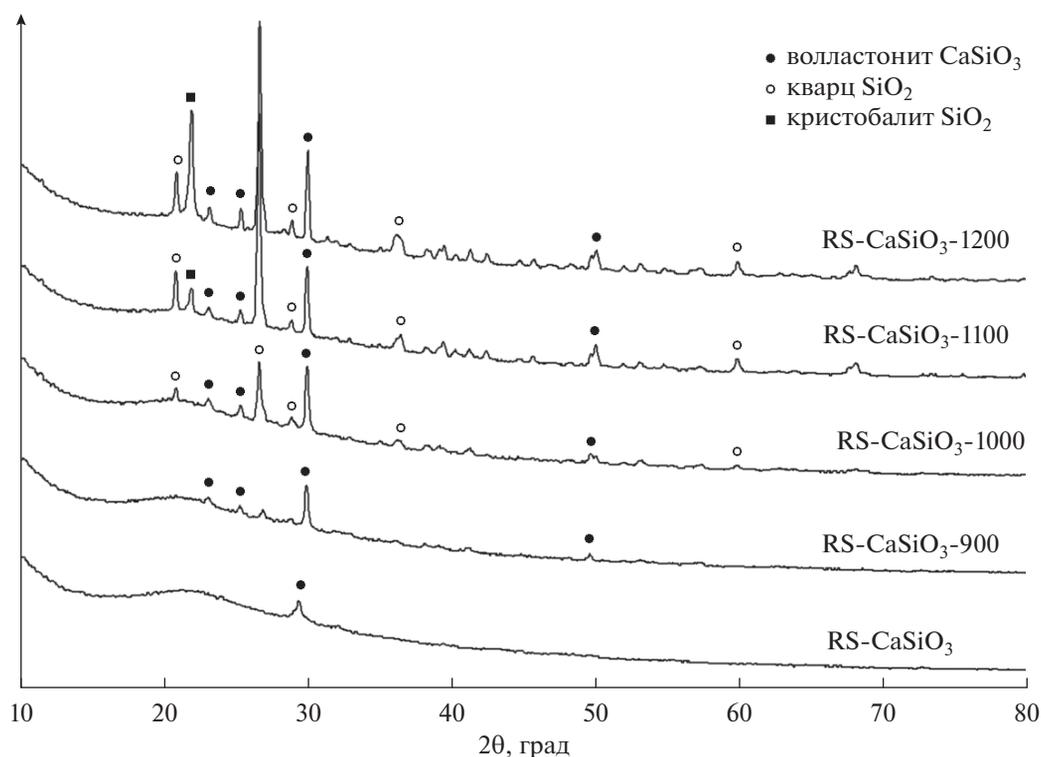
$$W = R_{430} - (R_{670} - R_{430}) = 2R_{430} - R_{670},$$

где  $W$  – белизна;  $R_{430}$  и  $R_{670}$  – коэффициенты отражения для длины волны  $430$  и  $670\ \text{нм}$  соответственно [16].

Термическое поведение материала изучали на дериватографе Q-1500 D системы Ф. Паулик, П. Паулик, Л. Эрдеи (“МОН”, Венгрия), точность определения температуры  $\pm 5^\circ\text{C}$ . Масса навески  $36\ \text{мг}$ , скорость отжига  $5\ \text{град/мин}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ полученного на основе рисовой соломы материала показывает, что в результате синтеза образуется слабо кристаллизованный волластонит  $\text{CaSiO}_3$  (образец RS- $\text{CaSiO}_3$ ). Прокаливание приводит к дальнейшей кристаллизации волластонита, что проявляется в увеличении интенсивности соответствующих ему ре-



**Рис. 1.** Рентгенограммы синтезированного из рисовой соломы композиционного материала RS-CaSiO<sub>3</sub> после прокаливания при различных температурах.

флексов, а также формированию других кристаллических фаз (рис. 1). Так, после прокаливания при 1000°C формируется кристаллическая фаза кварца SiO<sub>2</sub>, а после 1100°C – кристобалита SiO<sub>2</sub>. При этом объемная плотность материала с повышением температуры прокаливания увеличивается и составляет 2.48, 2.53, 2.58 и 3.01 г/см<sup>3</sup> для исходного материала RS-CaSiO<sub>3</sub> и после прокаливания при 900, 1000 и 1100°C соответственно, что согласуется с рентгеновскими данными о повышении степени кристалличности.

По данным элементного анализа в пересчете на оксидные фазы, материал RS-CaSiO<sub>3</sub> имеет в составе CaSiO<sub>3</sub> – 25.3%, SiO<sub>2</sub> – 35.8%, с незначительной примесью оксида алюминия Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0.3%. Это подтверждает данные РФА о наличии избытка SiO<sub>2</sub> относительно стехиометрического CaSiO<sub>3</sub>.

Также в материале присутствуют органические соединения, которые при синтезе попадают в твердую фазу из раствора щелочного гидролизата соломы риса. Их наличие подтверждается данными термического анализа (рис. 2). На дериватограмме отображаются несколько процессов, которые происходят при нагревании. Во-первых, в области до 224°C происходит удаление сорбированной и связанной воды, что сопровождается эндотермическим эффектом и потерей массы 14.3%. Далее наблюдаются два экзоэффекта с

максимумами при 337 и 421°C, которые отвечают окислению целлюлозных фракций и лигнина соответственно. Еще один участок с потерей массы 1.3% в области 647°C соответствует окислению карбонизированного остатка органической компоненты. Общая потеря массы при прокаливании до 1000°C составляет 38.2%.

Данные фазового и элементного анализа подтверждаются ИК спектрами материала RS-CaSiO<sub>3</sub> (рис. 3). Как видно, в спектре исходного RS-CaSiO<sub>3</sub> наблюдаются полосы поглощения, соответствующие валентным антисимметричным колебаниям связи O–H в структурной воде (3412 см<sup>-1</sup>), наличие которой подтверждено данными термического анализа.

Интенсивная полоса поглощения при 1099 см<sup>-1</sup> отвечает валентным антисимметричным колебаниям связей в группах O–Si–O как в диоксиде кремния, так и в силикате кальция. По мере прокаливания до температуры 1200°C она постепенно смещается к 1084 см<sup>-1</sup>, что может быть связано с процессом кристаллизации волластонита, поскольку для него характерная частота составляет 1085 см<sup>-1</sup>, а процесс его кристаллизации относительно медленный и зависит от температуры прокаливания [9, 17].

Полоса поглощения при 955 см<sup>-1</sup> в чистом SiO<sub>2</sub>, полученном гидролитическим путем, соот-

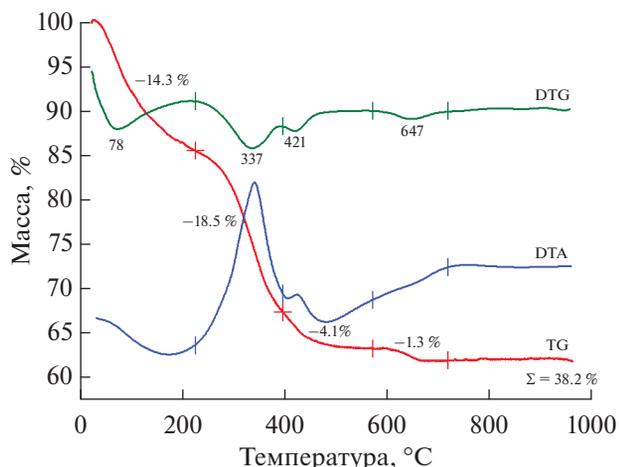


Рис. 2. Дериватограмма композиционного материала RS-CaSiO<sub>3</sub>.

ветствует колебаниям силанольной связи Si—OH, а группа полос в этой же области, которая наблюдается в кальцийсодержащем материале при 961–966, 937–939 и 901–903 см<sup>-1</sup>, является специфической для волластонита и отвечает антисимметричным колебаниям связей в группах Si—O—Si

силиката кальция. Эти полосы после прокаливания при 1200°C становятся более узкими и интенсивными, что подтверждает кристаллизацию волластонита при высокой температуре. Полоса в области 799–808 см<sup>-1</sup> соответствует валентным симметричным колебаниям связи Si—O в диоксиде кремния [18]. К волластониту относятся полосы малой интенсивности при 642–644 см<sup>-1</sup>, соответствующие валентным симметричным колебаниям связей в группах Si—O—Si, и при 563–565 см<sup>-1</sup>, отвечающие деформационным колебаниям связи Si—O. Полоса поглощения при 463 см<sup>-1</sup> отвечает деформационным колебаниям связей в группах O—Si—O, как в SiO<sub>2</sub>, так и в CaSiO<sub>3</sub>, и по мере прокаливания она смещается к 471 см<sup>-1</sup>, что также объясняется кристаллизацией волластонита, для которого частота этой полосы составляет 472 см<sup>-1</sup>.

Морфология материала RS-CaSiO<sub>3</sub> определяется тем, что в результате синтеза образуется массивный агломерат, и размер частиц зависит от его механического измельчения; в исследованных образцах он составляет 10–50 мкм. При этом морфология поверхности частиц, по данным сканирующей электронной микроскопии, демонстрирует иерархическую организацию структуры. Так, вытянутые частицы размером 20–150 нм

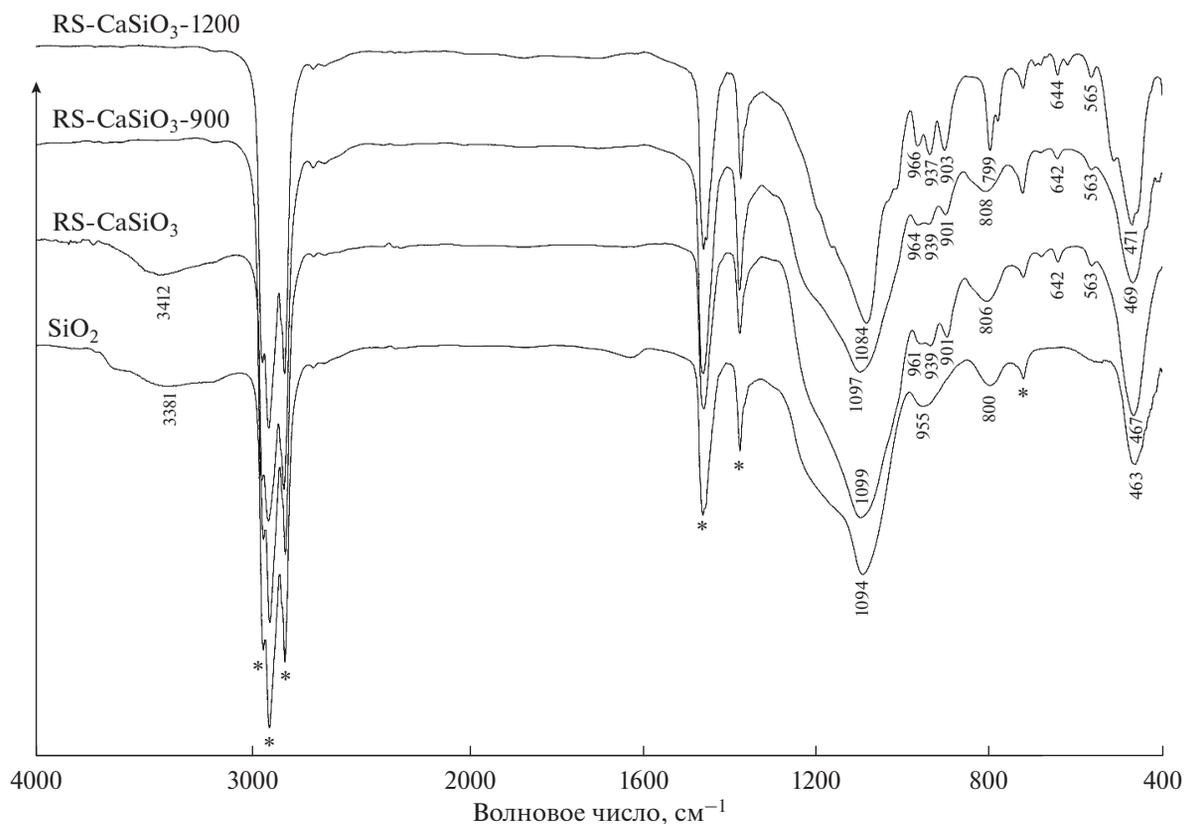


Рис. 3. ИК спектры поглощения композиционного материала из рисовой соломы, а также образца сравнения — реактива SiO<sub>2</sub>.

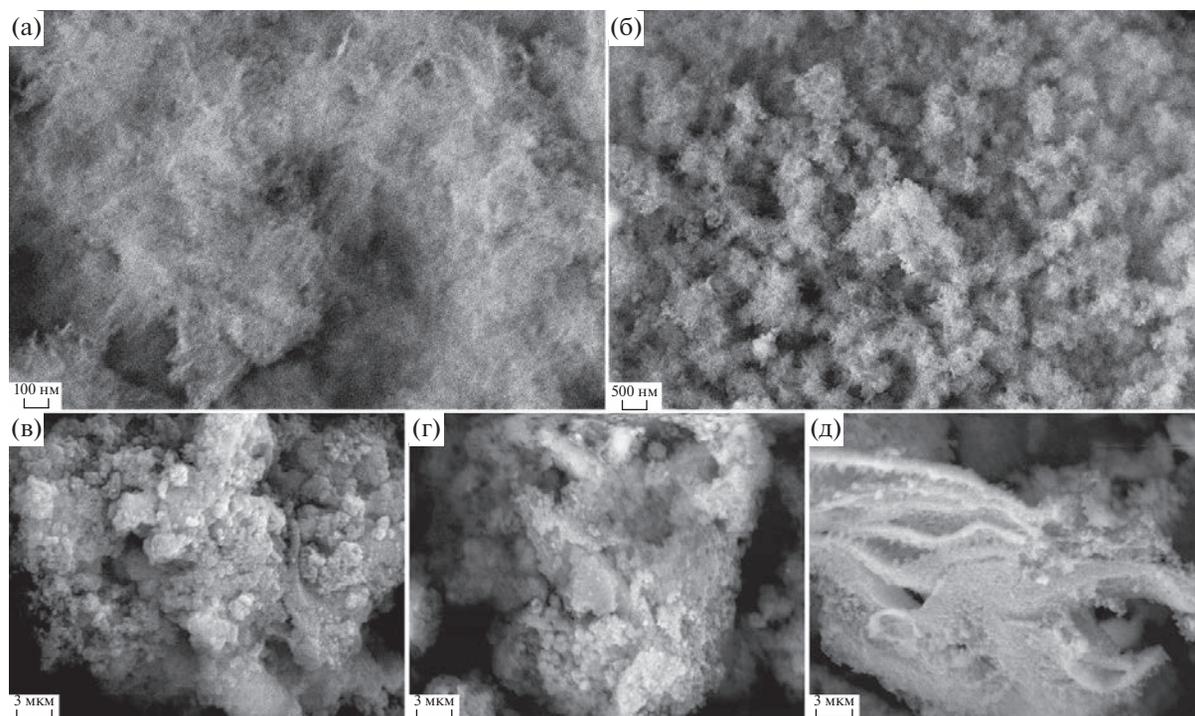


Рис. 4. Микрофотографии исходного RS-CaSiO<sub>3</sub> (а, б, в), после прокаливания при 900°C (г) и при 1200°C (д).

(рис. 4а) объединяются в более крупные агрегаты размером 300–600 нм (рис. 4б), которые, в свою очередь, образуют изометричные частицы неправильной формы, с характерным размером от 0.3 до 5 мкм (рис. 4в). Такой характер частиц сохраняется и после прокаливания при 900°C (рис. 4г). Дальнейший нагрев до более высокой температуры 1200°C приводит к значительным изменениям морфологии (рис. 4д): за счет частичного плавления агломераты становятся более плотными, но с внутренними пустотами округлой и вытянутой формы. Такое изменение свидетельствует о процессах плавления и подтверждает фазовые переходы, обнаруженные по результатам рентгенофазового анализа.

#### Оптические свойства, спектры отражения

Во всем видимом спектре коэффициент отражения исследованных образцов превышает 90% (рис. 5). В качестве образца сравнения был использован синтетический силикат кальция CaSiO<sub>3</sub>, полученный из реактивов. По сравнению с ним биогенный материал RS-CaSiO<sub>3</sub> показывает большую равномерность коэффициента отражения, а значит и большую белизну – 91.3% по сравнению с 84.4%. Прокаливание приводит к повышению коэффициента отражения исследованных материалов, но в случае RS-CaSiO<sub>3</sub> меняется вид спектра, за счет окислительной термодеструкции органической компоненты, и он приближается по

внешнему виду к спектру отражения CaSiO<sub>3</sub> после прокаливания, при этом превосходя его по величине белизны – 98.9% по сравнению с 96.8%.

Преимуществом силиката кальция в качестве белого пигмента является отсутствие выраженного края фундаментальной полосы поглощения, характерного для таких широко распространенных пигментов, как диоксид титана или оксид цинка. В длинноволновой ультрафиолетовой области спектра (315–400 нм), излучение в которой

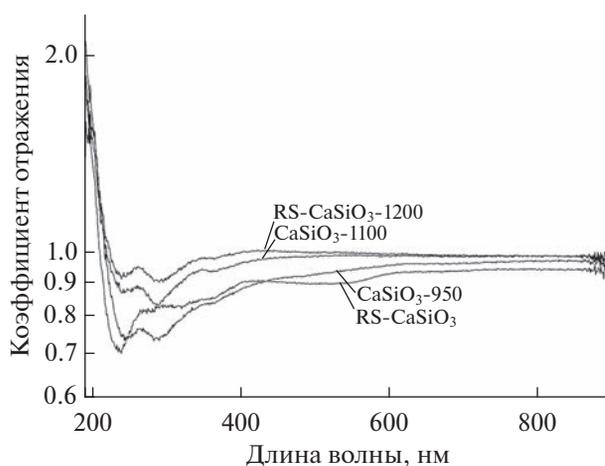


Рис. 5. Оптические спектры отражения силикатов кальция минерального (CaSiO<sub>3</sub>) и растительного (RS-CaSiO<sub>3</sub>) происхождения.

оказывает наибольшее влияние на фотостарение и фотодеградацию полимеров и пигментов, коэффициент отражения силиката кальция достаточно высок и для RS-CaSiO<sub>3</sub>-1200 составляет 0.94–0.99. Такое высокое отражение связано как с фундаментальными свойствами соединения (шириной запрещенной зоны), так и с его дефектностью и дисперсностью, которые определяются в том числе и условиями синтеза. В частности, в силикате кальция биогенного происхождения очень низкое содержание примесных элементов (менее 0.13%) за счет их низкого содержания в растительных тканях риса. Это обуславливает малое количество дефектов в структуре биогенного силиката кальция, на которых может происходить поглощение квантов света.

В коротковолновой ультрафиолетовой области спектра (меньше 240 нм) наблюдается люминесценция образцов, которая проявляется на спектре в виде кажущегося повышения коэффициента отражения, за счет того, что нормирование чувствительности интегрирующего детектора спектрометра производится на длину волны монохроматического света, падающего на образец, без учета изменения длины волны при люминесценции.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Композиционный волластонитсодержащий материал, синтезированный на основе растительного сырья, проявляет оптические свойства, перспективные для его практического использования. Так, его белизна значительно выше, чем у аналога минерального происхождения и достигает 98.9%. Также волластонит обладает высоким коэффициентом отражения в ультрафиолетовой области спектра, что важно для предотвращения фотодеградации материала. Такой набор качеств обусловлен, во-первых, составом материала и малым количеством примесей из-за высокой чистоты исходного растительного сырья. Во-вторых, на свойства оказывает влияние методика получения, которая включает гидrolитический синтез с последующим прокаливанием, при котором происходит кристаллизация не только волластонита CaSiO<sub>3</sub>, но также диоксида кремния в виде кварца и кристобалита.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность к. х. н. Д.Х. Шлык – за проведение рентгенофазового анализа, Е.В. Пашниной – за проведение термического анализа, сотрудникам лаборатории электронного строения и квантовохимического моделирования ИХ ДВО РАН – за регистрацию ИК спектров, ЦКП “Дальневосточный центр электронной микроскопии” ННЦМБ ДВО РАН – за

микрофотографии и к. ф.-м. н. К.Н. Галкину – за съемку спектров оптического отражения.

Работа выполнена в рамках гос. задания Института химии ДВО РАН FWFN(0205)-2022-0002.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тольнин В.А., Ткач В.Р., Эйрих В.И., Стародубцев Н.П. Волластонит: уникальное минеральное сырье многоцелевого назначения, М.: Издательский дом “Руда и металлы”, 2003.
2. Гладун В.Д., Акатьева Л.В., Андреева Н.Н., Холькин А.И. // Химическая технология. 2004. № 9. С. 4–11.
3. Демиденко Н.И., Подзорова Л.И., Розанова В.С. и др. // Стекло и керамика. 2001. № 9. С. 15–17.
4. Hare C.H. // Modern Paint and Coatings. 1993. V. 83. P. 32–38.
5. Pishch I.V., Maslennikova G.N., Podbolotov K.B., Gvozdeva N.A. // Glass and ceramics. 2011. V. 67. P. 380–382.
6. Ветрова В.Е. // Современные техника и технологии: XVII межд. научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых [сб. трудов]. Томск: Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ), 2011. Т. 2. С. 113–114.
7. Седельникова М.Б., Лисенко Н.В., Погребенков В.М. // Известия Томского политехнического университета. 2011. Т. 318. № 3. С. 31–36.
8. Гордиенко П.С., Ярусова С.Б., Буланова С.Б. и др. // Химическая технология. 2009. Т. 10. № 3. С. 143–149.
9. Gordienko P.S., Mikhailov M.M., Banerjee S. et al. // Materials Chemistry and Physics. 2017. V. 197. P. 266–271.
10. Горбунов Г.И., Расулов О.Р. // Вестник МГСУ. 2013. № 7. С. 106–113.
11. Bernard A. Goodman // J. Bioresources and Bioproducts. 2020. V. 5. P. 143–162.
12. Харрис Э.Т., Дин Т.В.Р. Способ изготовления целлюлозной массы и переработки черного щелока / Пат. 2348749, Российская Федерация. Заявл. № 2006119475/12. Оpubл. 10.03.09, Бюл. № 7.
13. Ismail H., Shamsudin R., Abdul Hamid M.A., Awang R. // J. Australian Ceramic Society. 2016. V. 52 (2). P. 163–174.
14. Shamsudin R., Ismail H., Abdul Hamid M.A. // Materials Science Forum. 2016. V. 846. P. 216–222.
15. Панасенко А.Е., Ярусова С.Б., Терминов С.А. и др. // Материалы Шестого междисциплинарного научного форума с международным участием “Новые материалы и перспективные технологии”, Т. II. М.: Центр научно-технических решений, 2020. С. 181–184.
16. Бельский Е.Ф., Рискун И.В. Химия и технология пигментов. Л.: Химия, 1974. С. 60.
17. Chen W., Liang Y., Hou X. et al. // Materials. 2018. V. 11. Is. 593. <https://doi.org/10.3390/ma11040593>
18. Zhang S., Tie S., Zhang F. // Micro Nano Lett. 2018. V. 13. P. 1465–1468.