

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 51, №1, 1998 Химический журнал Армении

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 553.676.549.643.16: 661.183.6.546.16

ВОЛОКНИСТЫЙ ФТОРАМФИБОЛ ИЗ СИНТЕТИЧЕСКОГО
ГИДРОСИЛИКАТА МАГНИЯ

А. А. ХАЧАТРЯН

Институт общей и неорганической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 28 IV 1997

Исследована возможность получения волокнистого фторамфибола — Mg-фторрихтерита ($\text{Na}_2\text{Mg}_6\text{Si}_8\text{O}_{22}\text{F}_2$) из синтетического гидросиликата магния (СГМг) — $\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с помощью твердофазовых реакций. Для этого в качестве модельной были изучены системы СГМг— Na_2SiF_6 / или NaF — NaCl в концентрационной области составов, отвечающих Mg-фторрихтериту при $t=700\text{--}920^\circ\text{C}$.

Рис. 3, табл. 1, библиографических ссылок 10.

Синтетические фторсиликаты волокнистого строения послужили основой для получения группы новых материалов конструкционного назначения, а также новых видов сорбентов, тепло- и электроизоляционных материалов. Среди волокнистых разновидностей фторсиликатов наибольший интерес представляют фторамфиболы. Имеются сведения о применении материалов на их основе в качестве конструкционных и изоляционных в атомной энергетике.

Одним из возможных путей интенсификации процесса синтеза и уменьшения энергозатрат при получении этих фторсиликатов является использование более реакционноспособного вида сырья. В качестве такого сырья был предложен

синтетический гидросиликат магния (СГМг). Последний в лабораторных условиях легко получается разными методами [1,2] и его можно производить во многих комбинатах по обогащению магнезиальносиликатного или алюмосиликатного сырья [3-5].

Для получения волокнистого фторамфибола состава Mg-фторрихтерита ($\text{Na}_2\text{Mg}_6\text{Si}_6\text{O}_{22}\text{F}_2$) в качестве модельной были выбраны системы СГМг — Na_2SiF_6 / или NaF — NaCl .

Из литературных данных известно, что Mg-фторрихтерит плавится incongruently при температуре $t = 1200^\circ\text{C}$. Он устойчив в щелочных средах и кислотах, характеризуется низким удельным электрическим сопротивлением и др. Его получают как кристаллизацией из расплава (при $t = 1400^\circ\text{C}$), так и с помощью твердофазовых реакций (при $t = 900-1100^\circ\text{C}$ с выдержкой в течение 48 ч) с использованием исходных смесей из чистых реактивов (SiO_2 , MgO , MgF_2 , Na_2CO_3 , NaCl и др.), отвечающих по составу стехиометрической формуле фторамфибола ($\text{Na}_2\text{Mg}_6\text{Si}_6\text{O}_{22}\text{F}_2$) с некоторым избытком фтора [6].

В настоящей работе излагаются результаты изучения процесса образования волокнистого фторамфибола — Mg-фторрихтерита при твердофазовых реакциях в вышеуказанных системах.

Экспериментальная часть

Исходные смеси готовились на основе СГМг и химических реактивов: кремнефторида или фторида натрия (Na_2SiF_6 или NaF), хлористого натрия (NaCl) марки "х.ч." СГМг был получен нами по методике, описанной в [1]. Валовый состав СГМг, рассчитанный на основании его химического состава (масс.%): SiO_2 44,03; MgO 27,78; R_2O_3 0,8; H_2O^+ 14,80; H_2O^- 12,41; Σ 99,82, отвечает формуле: $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Результаты кристаллооптического, дериватографического (рис.1), рентгенографического (на установке "ДРОН-2" с высокотемпературной приставкой, Cu K_α излучение, Ni-фильтр) (рис.2) и ИК спектроскопического исследований СГМг показали: а) присутствие в его составе сорбционной, связанной воды и гидроксильных групп (OH^-); б) кажущую энергию активации ($E^*_{\text{каж.}}$), рассчитанную вблизи максимума эндоэффекта в области $t = 80-340^\circ\text{C}$ (с максимумом при $t = 110^\circ\text{C}$) порядка $\sim 6,6$ ккал/моль ($\sim 27,24$ кДж/моль), что

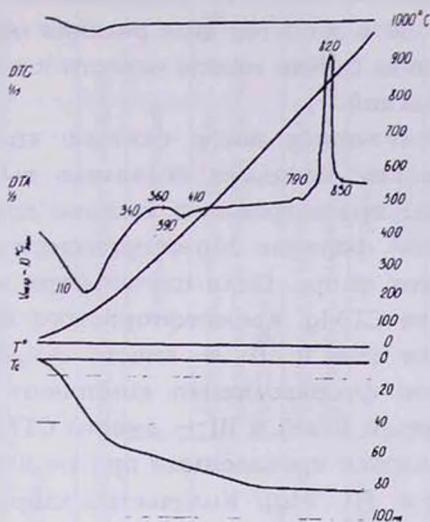


Рис.1. Дериватограмма синтетического гидросиликата магния (СГМg).

свидетельствует о наличии сорбционной воды; в) рентгеноаморфный характер его в интервале 20-800°C; г) преобразование СГМg в энстатит в интервале $t=790-850^{\circ}\text{C}$ (с максимумом $\sim 820^{\circ}\text{C}$). Эти данные, а также результаты ИК спектроскопического анализа дают основание предполагать существование определенных цепочечных структурных мотивов в исходном СГМg, которые при нагревании приводят к возникновению зародышей энстатита.

Все это говорит о вероятности субмикрорекристаллической структуры СГМg.

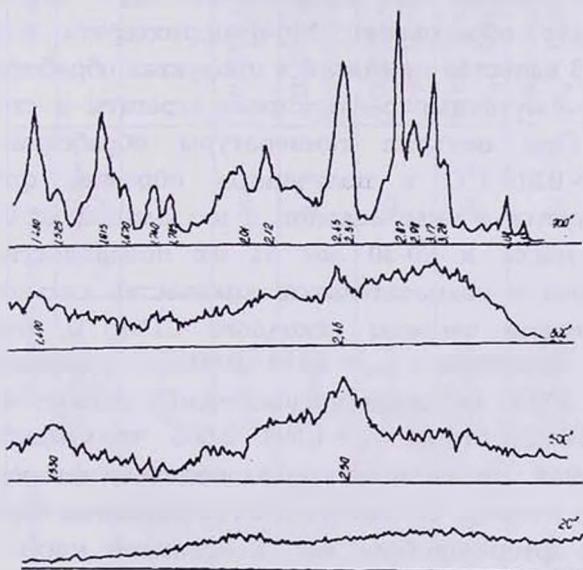


Рис.2. Термодифрактограммы СГМg при температурах 20, 500, 800, 900°C (нагреты в течение 15 мин).

Опыты проводились при $t=700-920^{\circ}\text{C}$. Выдержка во всех опытах была постоянной — 30 ч. В общем виде реакции образования фторсиликатов в данном случае можно отнести к одному из типов твердофазовых реакций.

Изучение образцов, полученных после синтеза, кристаллооптическим и рентгеновским методами позволило выявить особенности поведения шихт при нагревании, составы которых близки к стехиометрической формуле Mg-фторрихтерита, но содержит некоторый избыток фтора. Были изучены три исходных состава: I — на основе СГМg, кремнефтористого натрия (Na_2SiF_6) и хлорида натрия (NaCl); II — вместо Na_2SiF_6 (в первом составе) в качестве фторвводящего компонента был использован фтористый натрий (NaF) и III — вместо СГМg (во втором составе) был использован прокаленный при $t=400^{\circ}\text{C}$ до постоянного веса СГМg (т.е. ПСГМg). Количество хлористого натрия в исходных смесях составляло 10-15 масс.%. Синтез осуществляли в фторустойчивых сосудах в электрической печи сопротивления.

В системе I — СГМg- Na_2SiF_6 - NaCl после обработки исходных смесей при $t=700^{\circ}\text{C}$ получают образцы, в которых наблюдается образование ~10% волокнистых кристаллов длиной ~0,2 мм с показателем преломления $n_{\text{ср}}=1,581\pm 0,003$. Это подтверждает образование Mg-фторрихтерита в указанных условиях. В качестве примесей в продуктах обработки присутствуют промежуточные реакционные агрегаты и стекловидные частицы. При подъеме температуры обработки исходных смесей $t=920\pm 5^{\circ}\text{C}$ в полученных образцах фторамфибол кристаллизуется в виде волокон и игл длиной до 0,8-1,0 мм в основной массе и 20-30 мм на их поверхности. Примеси представлены в незначительном количестве сильно разъединенные фторидами частицы исходного СГМg и, очень редко, кристаллы тридимита с $n_{\text{ср}}=1,474\pm 0,003$. С повышением температуры до 920°C наблюдается увеличение показателей преломления волокон и игл до $n_{\text{ср}}=1,594\pm 0,003$, что свидетельствует о возрастающей структурной упорядоченности фторамфибола, и это, в свою очередь, сказывается на морфологии образующихся кристаллов фторамфибола как в основной массе, так и на поверхности конечного продукта. При этом амфибол кристаллизуется в виде более длинных и толстых волокон и игл (рис.3).

Таблица

Результаты кристаллооптических исследований по образованию фторсиликатов в II – СГМg-NaF-NaCl и ПСГМg-NaF-NaCl – III системах

Наименование	Условия синтеза		Минеральный состав конечного продукта (полученного образца)	
	температура, °С	продолжительность, ч	волокна и иглы	характер примесей
Гидросиликат (СГМg) II	690-700	30	—	Измененные частицы СГМg – 35-40%; фториды; стекловидные частицы и NaCl – 60-65%.
То же	740-750	30	~10-15% волокна с $n_{cp} = 1,540 \mp 0,003$.	Измененные частицы СГМg; энстатит; фториды; стекловид. част. – 85-90%.
То же	840-850	30	~20-25% волокна с $n_{cp} = 1,540 \mp 0,003$. Волокна и на поверхности продукта.	То же ~75-80%.
То же	910-920	30	~60-65% волокна и иглы с $n_{cp} = 1,578 \mp 0,003$.	То же ~35-40%.
ПСГМg III	700-710	30	~15% волокна и иглы с $n_{cp} = 1,540 \mp 0,003$.	Измененные част. ПСГМg; разволокнен. агрегаты; энстатит; NaCl – 80-85%.
То же	840-850	30	~50% короткие волокна с $n_{cp} = 1,582 \mp 0,003$.	Измененные част. ПСГМg; развол. част. с $n_{cp} = 1,540 \mp 0,003$; фториды; стекловид. част. ~45-50%.
То же	910-920	30	~45% волокна и иглы (в основной массе и на поверхности) с $n_{cp} = 1,586 \mp 0,003$.	Волокнистые промеж. агрегаты с $n_{cp} = 1,537-1,548$ – 40-45%; фториды; стекло – ~10-15%.

— двойные ленты кремнекислородных тетраэдров $(Si_4O_{11})^{6-}$, связанные между собой катионами Mg, а в основе структуры трехцепочечного волокнистого силиката (ТЦС) — лента состава $(Si_6O_{16})^{8-}$, образованная тремя полярными тетраэдрическими (пироксеновыми) цепочками, соединенными общими атомами кислорода. Следовательно, во II и III системах при определенных условиях экспериментов одновременное образование этих двух асбестоподобных ленточно-цепочечных фторсиликатов — Na-Mg-трехрядного фторсиликата (ТЦС) и двухрядного фторамфибола, по-видимому, можно объяснить близостью их составов и структуры.

Таким образом, проведенные исследования впервые показали принципиальную возможность получения волокнистого фторамфибола — Mg-фторрихтерита, из синтетического гидросиликата магния с помощью твердофазовых реакций. Причина появления Mg-фторамфибола в I, ТЦС и ассоциация обеих этих соединений во II и III системах при определенных физико-химических условиях экспериментов, вероятно, заключается в запуске различных механизмов протекания реакций на стадии зародышеобразования, которые определяются природой исходных компонентов, температурой и т.п.

ԹԵԼՔԱՎՈՐ ՖՏՈՐԱՄՖԻԲՈԼ ՄԱԳՆԻՈՒՄԻ ԱՐՀԵՍՏԱԿԱՆ ՀԻՂՐՈՍԻՒԼԻԿԱՏԻՑ

Լ. Ա. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

Շարադրված են պինդ ֆազայում ընթացող ռեակցիաների օգնությամբ մագնիումի արհեստական հիդրոսիլիկատից (ՄԱՀՍ) թելքավոր ֆտորամֆիբոլի՝ Mg-ֆտորսիլիտերիտի, առաջացման պայմանների փորձնական ուսումնասիրությունների արդյունքները: Mg-ֆտորսիլիտերիտի բաղադրվածյանը ($Na_2 Mg_6 Si_8 O_{22} F_2$) համապատասխանող կոնցենտրացիոն տիրույթում, $t=700-920^\circ C$ ջերմաստիճանային միջակայքում, ուսումնասիրվել են ՄԱՀՍ-Na₂ SiF₆/NaF-NaCl համակարգերը:

Մագնիումի արհեստական հիդրոսիլիկատը և այդ համակարգերում սինթեզված միացությունները ուսումնասիրվել են քիմիական անալիզի, բյուրեղօպտիկական, դիֆերենցիալ-թերմիկ, ռենգենյան, ինչպես նաև բարձրջերմաստիճանային ռենտգենյան մեթոդներով:

Ապացուցված է, որ այդ համակարգերում առաջանում են ժապավենաշղթայավոր թելքավոր ֆտորսիլիկատներ՝ կամ երկչարքանի՝ Mg-ֆտորամֆիբոլ, կամ եռչարքանի Na-Mg-եռշղթայավոր ֆտորսիլիկատ, կամ էլ այդ երկու ֆտորսիլիկատների ստացիացիան: Այդ ֆտորսիլիկատների առաջացման պատճառը, հավանաբար, հանդիսանում են նշված համակարգերում ընթացող քիմիական ռեակցիաների տարբեր մեխանիզմները՝ պայմանավորված ելանյութերի բնույթով, ջերմաստիճանով և այլն:

THE FIBROUS FLUOROAMPHIBOLE FROM SYNTHETIC MAGNESIUM

L. A. KHACHATRIAN

The results of experimental investigations of the conditions of formation of the fibrous fluoroamphibole-Mg- fluororichterite ($\text{Na}_2\text{Mg}_6\text{Si}_8\text{O}_{22}\text{F}_2$) from synthetic magnesium hydrosilicate (SMgHs) by sintering method have been stated. On the basis of SMgHs or burned until stable mass SMgHs (BSMgHs) the following systems: SMgHs- Na_2SiF_6 -NaCl(I), SMgHs-NaF-NaCl (II) and BSMgHs-NaF-NaCl (III) within the field concentration compositions corresponding to the Mg-fluororichterite over the temperature range $t=700-920^\circ\text{C}$ have been studied.

It has been established the fact of the formation of only fluoroamphibole with double chains in the system (I), and Na-Mg-three chains fluorosilicate (ThChS) or the association of the fluoroamphibole and the ThChS in the systems (II) and (III) under these conditions. The cause of appearance of the fluorosilicates possibly can be explained by different mechanisms of the reaction in the systems, which depend on nature of the starting materials, the temperature, etc.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Саямян Э.А., Егиазарян Дж.И., Каралетян Т.И., Багдасарян С.Г., Мирзоян Г.Г. // Арм. хим. ж., 1977, т.30, №11, с.991.
- [2] Рослякова Н.Г., Скорик Ю.И., Макашова Н.Г., Кучаева С.К. // ЖНХ, 1985, т.31, вып.9, с.2423.
- [3] Тимашев В.В., Иоффе Е.М., Фесьякова Ж.К. // Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева, вып.28. Строение и свойства силикатных минералов, М., 1981, с.109.
- [4] Мслякян А.А., Бабаян Г.Г., Меликян С.А. // Кислотные методы комплексной переработки алумосиликатного сырья. Тезисы докладов Всесоюзного совещания — Апатиты, 1990, с.21.
- [5] Пат.4780297 (1988), США // РЖХ, 1989, 15Л 213П.
- [6] Синтетические амфиболовые асбесты. АН СССР, Л., Наука, ЛО. 1975.
- [7] Федосеев А.Д., Григорьева Л.Ф., Макарова Т.А. Волокнистые силикаты. Природные и синтетические асбесты. 1966. М.-Л., с.129.
- [8] Tateyama Heroshi, Shimoda Susumu, Sudo Toshio //Contrib. Mineral. and Petrol., 1978, v.66, №2, p.149.
- [9] Дриц В.А., Гончаров Ю.И., Александрова В.Н., Хаджи И.П., Дмитрик А.А. //Кристаллография, 1974, т.19, с.1186.
- [10] Корыткова Э.Н., Пиваварова Л.Н., Гребенщиков Р.Г., Хаджи И.П. //Зап. Всерос. минерал. о-ва, 1995, т.124, №4, с.84.