

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես **63, №1, 2010** Химический журнал Армении

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 549.07:553.676:546.16.552

**ВОЛОКНИСТЫЕ БЕСЩЕЛОЧНЫЕ ФТОРСИЛИКАТЫ
ИЗ ГОРНЫХ ПОРОД**

Л.А. ХАЧАТРЯН

Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна
НАН Республики Армения
Армения, 0051, Ереван, ул. Аргутян 11 пер., дом 10
Факс: (374-10) 231275, e-mail: lidakhachat@yahoo.com

Поступило 15 VIII 2009

Впервые показана принципиальная возможность твердофазного синтеза волокнистых бесщелочных фторсиликатов (ВБЩФС) из горных пород магнезиально - силикатного состава, в частности, серпентинита (Сп) и дунита (Дн). С целью получения волокнистых бесщелочных фторсиликатов (фторамфибола) состава Mg- фторкупферита ($Mg_{1-x}Fe_x[Si_8O_{22}]F_2$, где $x(0,2)$) были изучены модельные системы Сп - $MgF_2 - NaCl$ (I) и Дн - $MgF_2 - NaCl$ (II) в пирогенных условиях при 500 - 1000 °C.

Рис. 2, табл. 3, библи. ссылок 13.

Получение термостойких неорганических полимеров из группы силикатов с ленточным строением кремнекислородного радикала – волокнистых (асбестоподобных) амфиболов с общей кристаллохимической формулой $(X_{2-3}Y_5[Z_8O_{22}](OH,F,Cl)_2$, где X – одно- и двухвалентные катионы: Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cs^+ и др., Y – двух- и трехвалентные катионы: Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} и др., Z – Si^{4+} , B^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , Ga^{4+} и др.), рассматривается как одно из перспективных направлений в материаловедении. Возможность изоморфных замещений в различных структурных позициях этих силикатов служит основой для направленного изменения их свойств, т.е. для получения материалов с более высокими физико-химическими и техническими характеристиками. Ценность волокнистых амфиболов, в том числе и синтетических волокнистых фторсиликатов, определяется многофункциональностью и специфичностью их свойств, таких, как устойчивость к агрессивным средам, эластичность, упругость,

значительная механическая прочность, низкая электро- и теплопроводность, звукоизоляционные свойства, жаростойкость, огнеупорность, способность к адсорбции некоторых газов и жидкостей и др. В настоящее время волокнистые амфиболы в чистом виде или в композиции с другими материалами (смолы, цемент, керамика, фтористый углерод) находят широкое применение в различных отраслях народного хозяйства. Основными потребителями волокнистых амфиболов и композитов на их основе являются химическая и электротехническая промышленность, производства фильтров электролитических камер и кислотных гасителей, электропроводов спецназначения, пластмасс и каучуков для специальных целей, лаков, красок, смазочных материалов в автомобиле-, самолето-, судо- и ракетостроении, реактивных снарядов и космических кораблей, атомная энергетика и т.п. Перечисленные отрасли современной техники и промышленности нуждаются и в волокнистых силикатах, не содержащих в своем составе щелочных элементов [1-3]. Одним из научных направлений усовершенствования методов получения волокнистых бесщелочных фторсиликатов (ВБЩФС) является их твердофазовый синтез в пирогенных условиях из горных пород. Для получения ВБЩФС, в частности, Mg- фторкупферита ($Mg_{7-x}Fe_x[Si_8O_{22}]F_2$, где $x(0,2)$), нами были использованы горные породы магнезиально-силикатного состава.

Согласно [4], Mg-фторкупферит получается твердофазовым синтезом при 1000–1100°C с выдержкой в течение 48 ч при использовании исходных смесей из чистых химических реактивов (MgO , MgF_2 , SiO_2 , $NaCl$), отвечающих по составу стехиометрической формуле фторамфибола ($Mg_7Fe[Si_8O_{22}]F_2$).

В настоящей работе изложены результаты исследований по совершенствованию метода и оптимизации физико-химических условий процессов твердофазового синтеза Mg- фторкупферита из горных пород магнезиально-силикатного состава: серпентинита (Сп) и дуни-та (Дн). Данная работа является частью исследований по твердофазовому синтезу волокнистых фторсиликатов из местного сырья в пирогенных условиях [2].

Экспериментальная часть

Методика эксперимента. В качестве исходных веществ использовались горные породы Сп, Дн и реактивы MgF_2 , $NaCl$ квалификации “х.ч.”. Горные породы применялись в виде тонкорастертых порошков (величина зерен ≤ 50 мкм). Сп и Дн были изучены методами химического, микроскопического (табл.1), термического (дериватограф “ОД-103”, рис. 1), рентгенографического анализов при комнатной и высокой температурах. Подробности о горных породах и их поведении при нагревании приведены в работе [2].

Фазовые составы продуктов переработки (продуктов синтеза) и полученные ВБЩФС исследовались методами кристаллооптического (микроскоп “МИН-8”), рентгеновского (“УРС-70” и дифрактометр “ДРОН-2”, Cu K α -излучение, Ni-фильтр), термического и химического анализов.

Составы реакционных смесей рассчитывались исходя из формулы Mg-фторкупферита ($\text{Mg}_{7-x}\text{Fe}_x[\text{Si}_8\text{O}_{22}]\text{F}_2$, где $x(0,2)$ с переменным содержанием фтора. Были изучены модельные системы: СП/или Дн- MgF_2 -NaCl (I, II). NaCl в состав смесей вводили в качестве плавня (5-15 масс. %).

Таблица 1

Минералогический состав исходных горных пород

Породы	Минералы	Содержание, %
серпентинит	серпентин (антигорит) моноклинные пироксены (диопсид, диаллаг) магнетит	~80 10 - 15 ~5 - 7
дунит	серпентин (хризотил, антигорит, ~5% хлорита) неизменный оливин пироксены (и моноклинный) магнетит и хромшпинелид карбонаты	~40 - 45 ~40 - 45 ~5 ~3-8 ~2.0

Синтез ВБЦФС осуществляли во фторустойчивых сосудах в электрических печах сопротивления. Методика и аппаратура, применяемые для переработки горных пород с целью получения волокнистых фторсиликатов в пирогенных условиях, описаны в [2].

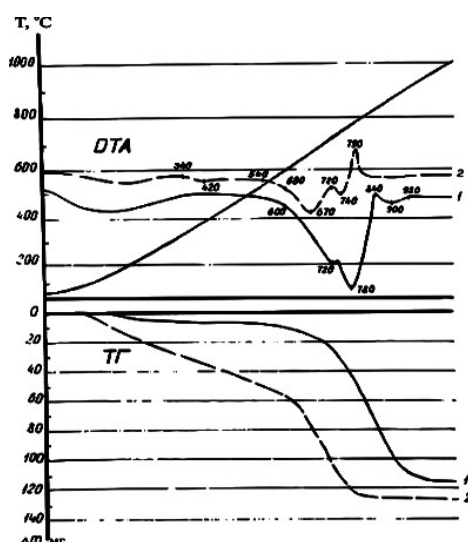
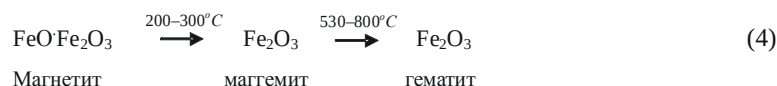
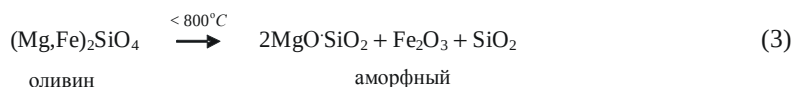
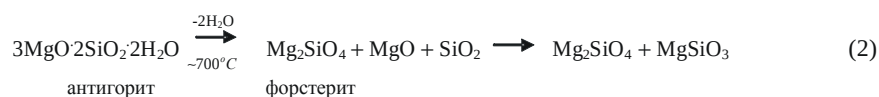
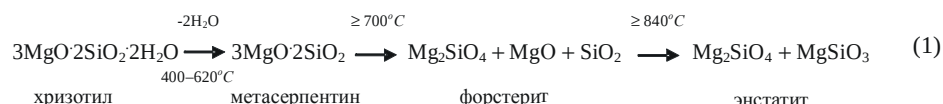


Рис. 1. Дериватограммы серпентинита (1) и дунита (2). Скорость нагрева 10 град.мин.⁻¹.

Результаты и их обсуждение

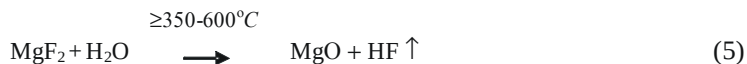
Синтез ВБЩФС осуществляли путем нагревания исходных смесей до 500-1000°C в течение 1-36 ч. Исследования показали, что фазовый состав синтезируемых образцов, в том числе процент выхода ВБЩФС (т.е. степень преобразования пород или содержание фторсиликата), морфология и размеры кристаллов фторсиликатов зависят от количества фторвводящего компонента (MgF_2) и плавня ($NaCl$) в составе смесей; температурно-временных условий процессов синтеза; минералогического, а следовательно, и химического составов исходных пород и др. Наблюдения за процессами преобразования горных пород Сп и Дн в ВБЩФС в пирогенных условиях показали, что отклонение составов реакционных смесей от стехиометрии (т.е. увеличение или уменьшение количества горных пород, или фторвводящего компонента, или плавня) приводило к снижению количества фторсиликата (< 85 и 90%) и увеличению содержания примесей в виде стекла (со средним показателем преломления $n_m(1.500-1.514)$, фторидов ($n_m \sim 1.39$), фторгекторита ($n_m \leq 1.501$), фторхондродита (минерала из группы гумита, $n_m \sim 1.602$), промежуточных реакционных агрегатов, галита ($NaCl$) и др., а также к укорачиванию и утолщению волокон фторамфиболов в синтезируемых образцах. Максимальное содержание фторсиликатов (~85 и 90 %) наблюдалось в образцах, полученных из реакционных смесей, составы которых близки к стехиометрии Mg-фторкупферита с небольшим избытком фтора (~0.5–1.0 масс. %) и при содержании галита ~8 -12 масс. %.

На процессы твердофазового синтеза фторсиликатов влияли не только химические составы исходных смесей, но и физико-химические особенности поведения этих смесей при нагревании. Экспериментально было доказано, что в интервале 90-750°C в исследуемых смесях происходят процессы дегидратации и дегидроксилирования серпентинов (хризотила, антигорита $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, рис. 1, кр. 1, 2), разложение оливина $(Mg, Fe)_2SiO_4$ и превращение магнетита Fe_3O_4 , входящих в состав Сп и Дн, согласно следующим схемам [2, 5].



Показано, что добавление галогенсодержащих соединений (MgF_2 , NaCl) снижает температуры диссоциации и дегидроксилирования серпентинов, разложение оливина и превращение магнетита [2, 6].

В смесях I и II при $T \geq 350-600^\circ\text{C}$ параллельно с вышеприведенными превращениями, возможно, протекает реакция [7-10]:



Образовавшиеся по реакциям (1) и (2) пары H_2O , несомненно, оказывают катализирующее действие на химические превращения, протекающие в реакционных смесях [2, 8, 9, 11, 12]. Одновременно развиваются процессы испарения галогенсодержащих соединений (например, NaCl и др.), пирогидролита фторидов (MgF_2 и др., см. реакцию 5) с образованием фторида водорода (HF). Последний ускоряет разложение исходных пород Сп и Дн, а также промежуточных соединений [9, 12] с образованием оксидов и фторидов с повышенной реакционной способностью. Исходные галогенсодержащие составляющие (MgF_2 , NaCl) и промежуточные соединения (метасерпентин, форстерит, энстатит, фториды, SiO_2 и др.) образуют легкоплавкие эвтектики (расплавы оксидно-солевого состава). В зависимости от температурно-временных условий процессов синтеза образовавшиеся в исследуемых смесях как газовая фаза, так и расплав в локальных участках отличаются друг от друга по количеству, составу и свойствам [2, 7-13]. При твердфазовом взаимодействии в смесях в интервале ($400-900^\circ\text{C}$ активное участие принимает газовая фаза, а выше (650°C значительная роль принадлежит как газовой, так и жидкой фазе (расплаву оксидно-солевого состава). Таким образом, в ходе повышения температуры ($T \sim 400^\circ\text{C}$) в реакционных смесях происходят сложные твердофазовые реакции с участием газовой и жидкой фаз, которые способствуют процессам образования ВБЩФС в системах Сп/ или Дн - MgF_2 - NaCl (I, II) при сравнительно низких температурах ($\sim 700-750^\circ\text{C}$). Следует отметить, что образование фторсиликатов в указанных смесях происходит в относительно широком интервале температур ($\sim 700-900^\circ\text{C}$) и равномерно во всем объеме смесей.

В исследуемых смесях с повышением температуры от 650 до 950°C и при увеличении продолжительности процессов переработки от 1 до 36 ч (при 900 и 850°C , соответственно) наблюдаются образование при $\sim 750-800^\circ\text{C}$ волокнистых фторамфиболов на поверхности основной массы продуктов переработки исследуемых смесей, а также увеличение количества, длины и толщины их волокон и игл с образованием густой “щеткой” при повышении температуры до $830-900^\circ\text{C}$ и увеличении продолжительности процессов синтеза до 15-18 ч; удлинение и утолщение волокон фторамфиболов, в результате чего появляются иглы в основной массе; увеличение показателей преломления волокон и игл от $n_m \sim 1,587$ до $n_m \sim 1,601$. Эти изменения свидетельствуют о том, что структура фторамфиболов формируется в результате последовательной трансформации структуры исходных и промежуточных соединений. С повышением температуры и увеличением продолжительности синтеза протекают процессы совершенствования кристаллической решетки этих фторсиликатов, которые заканчиваются при $\sim 830-900^\circ\text{C}$. Вышеизложенные преобразования свидетельствуют о сложном характере

взаимодействия прекурсоров исследуемых смесей при синтезе волокнистых бесщелочных фторсиликатов.

Подытоживая вышеизложенное, можно утверждать, что исследуемые реакционные смеси I и II выгодно отличаются от известной смеси, применяемой для получения волокнистого бесщелочного фторсиликата – Mg-фторкупферита. Высокую реакционную способность исследуемых смесей, в частности, можно объяснить минералогическим составом, а также текстурно-структурными особенностями пород. Способность к преобразованию пород в ВБЩФС снижается в следующем ряду: Дн → Сп.

Синтезированные образцы представлены в основном массой спутанно-волокнистой структуры и мономинеральной “щеткой” волокон фторсиликата (рис. 2а и 2б) длиной до (1 мм (в среднем 0.01-0.2 мм) и толщиной (0.01-0.2 мкм (~10-200 нм) на поверхности продукта синтеза.

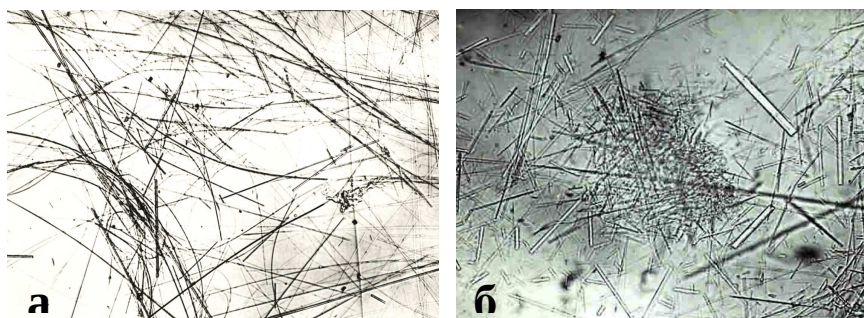
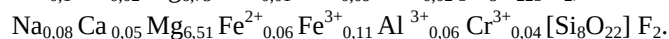
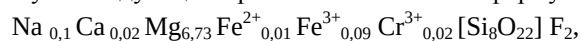


Рис. 2. Микрофотографии волокнистых кристаллов Mg-фторкупферита, синтезированного из серпентинита: а) – “щетка” (увел. × 450), б) – основная масса (увел. × 900).

Волокнистые бесщелочные фторсиликаты, полученные из реакционных смесей I и II, соответствуют следующим кристаллохимическим формулам:



По химическому составу, структуре и свойствам (табл. 2, 3) синтезированные фторсиликаты относятся к фторамфиболу – Mg-фторкупфериту [4].

Таблица 2

Данные дифрактограммы синтезированного бесщелочного фторсиликата из дунита

d/n, Å	I/I ₀	d/n, Å	I/I ₀	d/n, Å	I/I ₀
8,27	7	3,824	2	2,579	2
5,01	1	3,243	4	2,564	4
4,76	1	3,081	10	2,243	2
4,64	1	2,968	2	2,152	3
3,866	3	2,771	5	1,993	1

d – межплоскостные расстояния, n – порядок отражения,

I/I₀ – относительные интенсивности пиков.

Таблица 3

Параметры элементарной ячейки, кристаллооптические характеристики и свойства синтезированных волокнистых бесщелочных фторсиликатов

Параметры кристаллической решетки				Оптические константы				T _{разлож.} , °C
a, Å	b, Å	c, Å	β	N _g	N _p	N _g - N _p	c N _g , град.	
9,509	17,94	5,29	102°14'	1.601±0.003	1.581±0.003	0.020	8	1070-1130
9,506	17,96	5,28	102°10'	1.601±0.003	1.583±0.003	0.022	8°02'	1060-1130

Таким образом, впервые показана принципиальная возможность твердофазового синтеза (при ~700-950°C) бесщелочных волокнистых фторсиликатов из горных пород магнезиально-силикатного состава. Применяя прекурсоры с различными химическими и минералогическими составами, синтезированы волокнистые бесщелочные фторсиликаты состава Mg-фторкупферита ($Mg_{7-x}Fe_x[Si_8O_{22}]F_2$, где $x < 0,2$). Показана высокая реакционная активность исходных смесей на основе серпентинита и дунита, благодаря которой продолжительность процессов синтеза этих фторсиликатов укорачивается и протекает при более низких температурах (ниже на ~100-150°C). Наибольший выход волокнистых бесщелочных фторсиликатов наблюдается при применении реакционных смесей на основе дунита, а более равномерный по размерам фторсиликат образуется из серпентинита. Выявлены некоторые особенности влияния минералогического состава горных пород, фторвводящего компонента и плавня в составе реакционных смесей на физико-химические процессы, протекающие при их термообработке. Показано, что процессы преобразования указанных пород в волокнистые бесщелочные фторсиликаты носят топотаксический характер и представляют собой совокупность сложных физических и химических превращений в сочетании с заметной перекристаллизацией.

ԹԵԼՔԱՎՈՐ ՈՉ ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՖՏՈՐՍԻԼԻԿԱՏՆԵՐ ԼԵՌՆԱՅԻՆ ԱՊԱՐՆԵՐԻՑ

Լ. Ա. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

Առաջին անգամ ցույց է տրված թելքավոր ոչ հիմնային ֆտորսիլիկատների պինդ-ֆազային սինթեզով ստացման հնարավորությունը մագնեզիումսիլիկատային բաղադրության լեռնային ապարներից՝ սերպենտինիտից (Սպ) և դունիտից (Դն): Mg -ֆտորկուպֆերիտի բաղադրության ($Mg_{7-x}Fe_x[Si_8O_{22}]F_2$, որտեղ $x < 0,2$) թելքավոր ոչ հիմնային ֆտորսիլիկատների ստացման նպատակով ուսումնասիրվել են Սպ – MgF_2 – NaCl (I) և Դն – MgF_2 – NaCl (II) մոդելային համակարգերը հրածին պայմաններում՝ 500- 1000°C ջերմաստիճանային միջակայքում:

SYNTHESIS OF FIBROUS ALKALI-FREE FLUOROSILICATES FROM MINING ROCKS

L. A. KHACHATRYAN

M. G. Manvelyan Institute of General and Inorganic Chemistry NAS RA
Bld. 10, II lanes, Argutyan str., Yerevan, 0051, Armenia
E-mail: lidakhachat@yahoo.com

The possibility to synthesize fibrous alkali-free fluorosilicates (FAFFS) from magnesium silicate containing mining rocks, namely serpentinite (Sp) and dunite (Dn), has been shown for the first time. The fibrous alkali-free fluorosilicates (fluoroamfibole) Mg-fluorocupfrite ($Mg_{7-x}Fe_x[Si_8O_{22}]F_2$, with $x < 0,2$) has been obtained using solid-phase synthesis under pyrogenic conditions (at 500 – 1000°C) in the following model systems: Sp – MgF_2 – NaCl (I) and Dn – MgF_2 – NaCl (II). These mixtures displayed a high reactivity, owing to which the synthesis of FAFFS proceeded at temperatures by ~ 100 – 150°C lower than those in the other recognized methods. The process of fibrous alkali-free fluorosilicate formation revealed some topotaxial features and was presented by a sequence of complex chemical reactions in combination with structural transformations and recrystallization.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Hawkins J.W.* Asbestos today, tomorrow, the day after tomorrow // Sample J., 1971, Des./Jan., p. 17.
- [2] *Хачатрян Л.А.* Автореферат дисс. “Синтетические волокнистые силикаты типа асбестов из горных пород Армении” канд.техн. наук, Л., ИХС АН СССР, 1969, 189 с.
- [3] *Григорьева Л.Ф., Макарова Т.А., Корыткова Э.Н., Чигарева О.Г.* Синтетические амфиболовые асбесты. Л., Наука, 1975, 250 с.
- [4] *Хаджи И.П., Дриц В.Г., Яроцкий В.Г., Дмитрик А.А.* Новые данные о минералах СССР. М., 1979, вып. 28, с. 158.
- [5] *Велинский В.В., Павлов А.А.* // Доклады РАН, 2002, т. 387, №6, с. 797.
- [6] *Koltermann M.* // Ber. Dtch. Keram. Ges., 1965, Bd 42, №10, p. 375.

- [7] *Минакова Л.Ю., Минакова Т.С., Фиалко М.Б.* Термодинамический анализ взаимодействий в системах с участием фторида магния. Томский гос. ун.-т., Томск, 1998, 11 с. Рукопись деп. в ВИНТИ. Деп. 718-1398-деп.
- [8] *Eitel W., Hatch A.R., Deppu M.Y.* // J. Amer. Ceram. Soc., 1956., v. 36, №10, p. 341.
- [9] *Рысс И.Г.* Химия фтора и его неорганических соединений. М., Госхимиздат, 1956, 718 с.
- [10] *Хачатрян Л.А.* // Физика и химия стекла, 2004, т.30, №1, с. 84.
- [11] *Зырянов М.И.* // Цветные металлы, 1998, №5, с. 47.
- [12] *Когарко Л.Н., Кругман Л.Д.* Фтор в силикатных расплавах и магмах. М., Наука, 1981, 124 с.
- [13] Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. Двойные системы / под ред. Н.К. Воскресенской. М.-Л., Изд. АН СССР, ЛО, 1961, т. 1, 845 с.