

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ НАНОРАЗМЕРНОГО ХРИЗОТИЛ-АСБЕСТА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Маслов А.В., Корыткова Э.Н., Гусаров В.В.

Институт химии силикатов РАН, г. С-Петербург

masalex@hotmail.ru

Факс: (812) 351-08-01; тел.: (812) 328-85-89

Вестник Отделения наук о Земле РАН, № 1(20)'2002

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2002/informbul-1.htm#hydroterm-11

С помощью гидротермального синтеза были получены хризотилловые асбесты, характеризующиеся наноразмерными величинами волокон и большей, по сравнению с природным хризотил-асбестом, структурной однородностью. Структура полученного продукта характеризуется наличием нанотрубок типа "цилиндр в цилиндре" и "конус в конусе", что определяет его хорошие поверхностные и сорбционные свойства. Возможность использования для синтеза наноразмерного хризотил-асбеста дешевого природного сырья – широко распространенных минералов, пород и отходов некоторых производств, добавляет мотивации проводимой работе.

В качестве прекурсоров для гидротермального синтеза использовались: реактивы – гидроксид магния, оксид кремния, силикат натрия; тальк, энстатит; добавки магния в виде гидроксид магния или оксида магния к тальку и энстатиту для создания необходимого соотношения оксидов. Исходные соединения подвергались автоклавной гидротермальной обработке дистиллированной водой и водными растворами NaOH при $T=200-450^{\circ}\text{C}$ с шагом 50°C и давлениях от 30 до 100 МПа в течение различного времени (от 1 до 20 суток). Избыточное давление внутри автоклава создавалось парами воды. Концентрация щелочных растворов варьировалась в диапазоне от 0.5 до 7 массовых процентов. Продукты гидротермальной обработки отмывались от щелочных компонентов, высушивались и подвергались комплексному физико-химическому исследованию.

Установлено, что на кристаллизацию волокнистого хризотил-асбеста оказывают влияние все параметры гидротермального синтеза, но наиболее важными являются: температура, время обработки, концентрация NaOH в реакционной среде. Решающим фактором, обеспечивающим получение мономинерального – хризотилового продукта, выступает соотношение $\text{MgO}:\text{SiO}_2$. Выявлено оптимальное соотношение этих оксидов, равное 1.3-1.5. При меньших соотношениях часть исходных фаз (тальк и энстатит) остается неизменной, а из смеси реактивов помимо хризотила образуется кварц. Из смесей с $\text{MgO}:\text{SiO}_2 > 1.5$ продукт гидротермальной обработки сложен преимущественно бруситом.

Температура, как термодинамический параметр, значительно влияет на характер формирующихся фаз. При оптимальном соотношении $\text{MgO}:\text{SiO}_2$ в исходных смесях для синтеза чистого хризотила, без примесей, наиболее благоприятны: температуры $350-400^{\circ}\text{C}$ и продолжительность гидротермального воздействия 2 суток (для талька – 1 сутки). При $200-300^{\circ}\text{C}$ кристаллизация хризотила идет медленно, требуя длительных, до 20 суток, гидротермальных обработок исходных смесей сильнощелочными растворами NaOH, причем часть исходных минералов сохраняется неизменной. При высоких температурах, выше 400°C , в продуктах синтеза, помимо хризотила, появляются форстерит, Na-слюда (в случае исходного талька), рихтерит. Скорость и степень процесса хризотилизации в значительной мере зависят и от характера реакционной среды: при гидротермальной обработке исходных смесей дистиллированной водой требуется большая продолжительность, а в продукте остается часть непрореагировавшего материала. Наиболее благоприятны реакционные среды с концентрацией NaOH 1-1.5 масс. %. В результате было установлено, что процесс образования хризотил асбеста происходит путем следующих реакций.

Электронно-микроскопическое исследование выявляет трубчатое строение волокон полученного продукта, характеризующееся широким разнообразием морфологических форм: «цилиндр в цилиндре» (рис. 1) и «конус в конусе» (рис. 2), а также в виде «муфт». Наружный диаметр дефектных кристаллов хризотила непостоянен: у конусовидных кристаллов он колеблется от 20 до 50 нанометров, а кристаллы «цилиндр в цилиндре» характеризуются переменной величиной (от 20 до 80 нанометров) наружного диаметра и параллельным расположением поверхностей. Наибольшее количество волокон с аномальной морфологией

характерно для хризотиллов, синтезированных в воде и в меньшей степени в слабощелочных растворах. Наличие дефектов строения у полученных нанотрубчатых хризотиллов может отрицательно сказаться на эксплуатационных характеристиках материалов на их основе. В связи с этим особое внимание в работе было уделено выявлению области образования бездефектных нанотрубок хризотила.

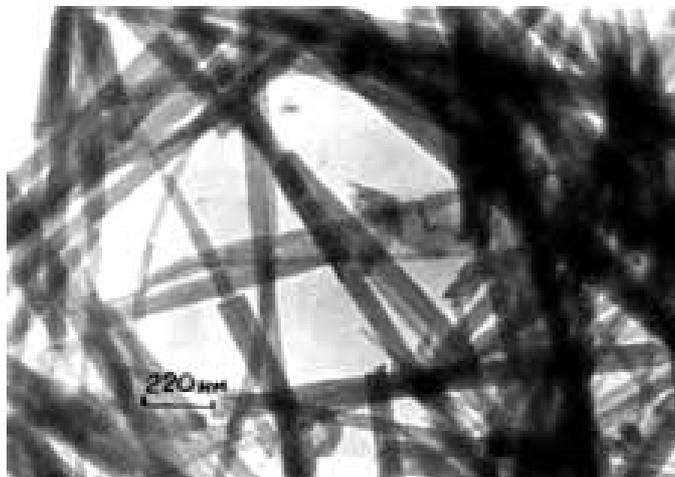


Рис.1. Цилиндр в цилиндре

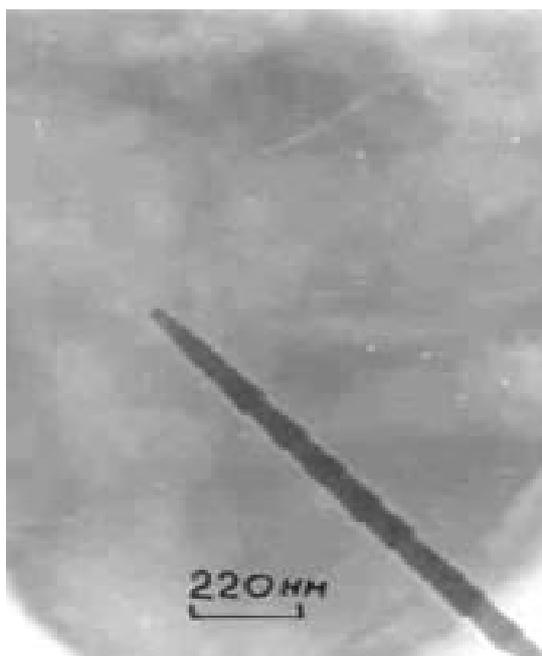


Рис.2. Конус в конусе

В результате были установлены оптимальные условия получения структурно однородных кристаллов хризотила, в виде тонких трубок без аномалий и дефектов с постоянной величиной наружного диаметра равного 25 нанометрам. Таковыми являются: исходные суспензии на основе талька и энстатита при соотношении $MgO:SiO_2=1.3$, температура 350-400°C и концентрация NaOH в реакционной среде от 1 до 1.5 процентов.

В заключение, хочется обратить внимание на широкие возможности применения нанотрубок неорганических веществ, например в качестве нанореакторов.