

УДК 544.228+549.623.78

Т.И. Григоренко¹, Н.А. Захарова¹, Н.Т. Картель², А.В. Бричка²,
Е.И. Оранская², Б.М. Горелов², С.Я. Бричка²

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ И ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ВОЛОКОН ХРИЗОТИЛ-АСБЕСТА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ ПРОИЗВОДСТВА ИЗВЕСТКОВО-КРЕМНЕЗЕМИСТЫХ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ ИЗДЕЛИЙ

¹ ООО “ДКИ “Технические пластиковые массы”
ул. Бессарабская, 27а, Донецк, 83058, Украина

² Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, E-mail: alla_1971@ukr.net

Методами атомного спектрального анализа, сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным анализом в выбранной области, дериватографического и рентгенографического анализа, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота и оптической спектроскопии определены химический состав и структурно-морфологические характеристики исходного хризотил-асбеста и волокон, входящих в состав известково-кремнеземистых теплоизоляционных изделий. В процессе воздействия технологических приемов, используемых при производстве известково-кремнеземистых теплоизоляционных изделий, волокна хризотил-асбеста частично разрушаются, поверхность волокон корродирует и покрывается слоем карбоната кальция, другими примесями кристаллических и аморфных фаз.

Ключевые слова: волокна хризотил-асбеста, известково-кремнеземистые теплоизоляторы, методы структурного анализа

ВВЕДЕНИЕ

Группа волокнистых асбестовых минералов, представляющих собой водные силикаты магния, железа, кальция и натрия, включает два основных типа асбеста: серпентин и амфибол. Серпентиновый минерал хризотил-асбест идеализированного состава $(\text{Mg,Fe})_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_6$ имеет наиболее ярко выраженное волокнистое строение, поэтому он больше всего применяется в промышленности. Асбест легко расщепляется на тонкие прочные волокна, которые представляют собой кристаллы рулонной, трубчатой структуры. Хризотил характеризуется высокой упругостью и прочностью (предел прочности на разрыв более 3000 МПа), низкой теплопроводностью и значительной термостойкостью с температурой плавления 1450–1500 °С. Материал отличается высокими, тепло-, звуко- и электроизоляционными свойствами, эластичностью, устойчив к загниванию. Природный хризотил-асбест

содержит примеси Fe_2O_3 , FeO , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , NiO , MnO , CoO , CaO , Na_2O и др.

Проблема экологической безопасности изделий из хризотил-асбеста является дискуссионной. Ряд ученых и организаций требуют глобального запрета на использование хризотила в промышленности и быту, приравнивая его по свойствам к амфиболовым типам асбеста. Другие исследователи получили доказательства того, что хризотил не является безусловной причиной заболеваний и смертности людей, занятых на хризотиловых производствах [1, 2]. На основании исследований по влиянию хризотил-асбеста на здоровье людей сделан вывод в Институте медицины труда НАМН Украины об отсутствии объективных причин запрета хризотила в промышленном производстве. Международная организация труда и Всемирная организации здравоохранения подтвердили запрет только на применение амфиболовой группы асбестов.

Установлено, что при воздействии определенных факторов промышленного производства на волокна хризотил-асбеста происходит изменение их химического состава, морфологических и структурных характеристик, а также физико-химических параметров их поверхности, что значительно снижает их способность оказывать отрицательное влияние на живые организмы [3].

Объем потребления хризотил-асбеста в Украине составляет более 100 тыс. т в год. Предприятия производят более трех тысяч наименований продукции, среди которых шифер, трубы, тормозные колодки, огнеупорные и теплоизоляционные панели.

Актуальной задачей является использование на объектах топливно-энергетического комплекса (в частности на теплоэлектростанциях) для тепловой изоляции котлотурбинных агрегатов, трубопроводов высокого давления и температуры материалов, сохраняющих в условиях воздействия высоких температур и вибрационных нагрузок теплоизолирующие и прочностные характеристики на протяжении не менее 18–20 лет. Этим требованиям соответствуют жесткоформованные известково-кремнеземистые изделия (ИКИ), которые обеспечивают норматив тепловых потерь, требуемый срок эксплуатации, а также технологичность, простоту, возможность повторного использования и низкую стоимость монтажных работ. В настоящее время специалистами ООО «ДКИ «Технические пластические массы» восстановлена и усовершенствована технология производства известково-кремнеземистых теплоизоляционных изделий на заводе, который выпускает широкий ассортимент продукции в соответствии с ДСТУ Б В.2.7-275:2011.

Цель работы – сравнительная характеристика структуры и химического состава исходного хризотил-асбеста и волокон, входящих в состав известково-кремнеземистых теплоизоляционных изделий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучены образцы исходного хризотил-асбеста (Хриз) серого цвета с относительной влажностью 1.7 ± 0.01 % и известково-кремнеземистых теплоизолирующих изделий (ХризМод) белого цвета с желтоватым оттенком с влажностью 8.06 ± 0.01 %. Содержа-

ние влаги в образцах определяли с помощью прибора Moisture Balance MOC-120H (Shimadzu) при инфракрасном нагреве до 164 °С и выдержке 15 мин до постоянной массы. Элементный состав определяли атомно-эмиссионной спектрометрией (прибор ICPE-9000, Shimadzu) и энергодисперсионным спектроскопическим химическим анализом (Oxford X-MAX, 80 мм² с неопределенностью приставки ± 1 %). Подготовка образцов для атомно-спектрального анализа осуществлялась их микроволновым разложением (XP1500Plus MARS, CEM) [7]. Дифрактограммы образцов регистрировали на дифрактометре ДРОН-4-07 в отфильтрованном $CuK\alpha$ излучении. Термические свойства образцов изучали методами дифференциальной термogrавиметрии (ДТГ) и дифференциального термического анализа (ДТА) с помощью серийного дериватографа Q-1500D в области температур 20 – 1000 °С со скоростью нагрева 10 °С·мин⁻¹. Для получения информации о структурных и адсорбционных характеристиках образца волокон известково-кремнеземистых теплоизолирующих изделий записывали изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, измеренные на сорботометре AS1 (Quantachrome). Оптические спектры образцов в УФ-, видимом и ближнем ИК-диапазоне регистрировали с помощью UV-VIS-NIR-спектрофотометра UV-3600 (Shimadzu) в режиме диффузного отражения в области 220 – 2600 нм с неопределенностью ± 0.25 нм. Образцы Хриз и ХризМод характеризовали сканирующей электронной микроскопией, прибор MIRA3 LMU, TESCAN с разрешением 1 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Алюмосиликатные нанотрубки во многом похожи по физико-химическим свойствам на хризотилосиликатные [4–6]. Содержание элементов в образцах Хриз и ХризМод приведено в таблице. Содержание химических элементов в образце Хриз и ХризМод по результатам анализа спектров элементного анализа с 5- и 13-циклическим накоплением сигналов отличается незначительно, основными элементами в образце являются O, Mg, Si, Fe, атомное соотношение которых равно O : Mg : Si : Fe = 63.5 : 22.8 : 13.2 : 1, представленный в виде формулы результат $Mg_{1.73}Fe_{0.08}SiO_{4.83}$ близок к модельному составу хризотил-асбеста.

Примеси Al и Ca являются типичными примесями для природных хризотил-асбестов. Следует отметить, что в образцах содержится Cl и S. Основными элементами в образце ХризМод являются O, Si, Ca, Mg, Al, Fe в ряду с убывающим содержанием атомов соответствующих элементов. Соотношение “хризотилообразующих” элементов в образце ХризМод существенно отличается от образца Хриз: O : Mg : Si : Fe = 105.1 : 5.2 : 27.5 : 1

(63.5 : 22.8 : 13.2 : 1 для образца Хриз), при этом соотношение Mg : Si = 0.19 резко уменьшается по сравнению с 1.73. Al и Ca по содержанию в образце являются основными химическими элементами, а в образце ХризМод они примесные, также обнаружено наличие Na. Подложка для исследуемых образцов углеродная, поэтому сделано предположение об отсутствии его в породе.

Таблица. Содержание элементов в образцах по данным энергодисперсионного и атомно-эмиссионного анализов

Элемент/ Образец	O	Si	Al	Mg	Ca	Fe	Na	K	S	Cl	Cr	Ni	Mn
Энергодисперсионный анализ													
Хриз, % ат.	63.08	12.71	0.22	22.48	0.14	1.12	–	–	0.10	0.14	–	–	–
ХризМод, % ат.	63.29	16.47	1.02	3.21	14.71	0.80	0.13	0.20	0.17	–	–	–	–
Атомно-эмиссионный анализ металлов*													
Хриз, % ат.	–	–	0.243 ± 0.039	2.536 ± 0.406	0.075 ± 0.012	1.928 ± 0.308	0.047 ± 0.007	0.003 ± 0.001	–	–	0.099 ± 0.016	0.073 ± 0.012	0.061 ± 0.009
ХризМод, % ат.	–	–	0.391 ± 0.004	2.070 ± 0.012	6.210 ± 0.025	0.549 ± 0.017	0.053 ± 0.008	0.092 ± 0.010	–	–	0.009 ± 0.014	0.008 ± 0.011	0.014 ± 0.005

*По данным атомно-эмиссионного анализа в образцах присутствуют следовые количества Ba и Sr

По данным рентгенографического анализа хризотил-асбест состоит из нескольких кристаллических фаз. Следует отметить, что порог обнаружения фазы 3–5 % от ее содержания. Преобладающая фаза – ортохризотил $(Mg, Fe, Ca)_3(Si, Al)_2O_5(OH)_4$, дифракционные пики, обозначенные на дифрактограммах “х”, идентифицировать затруднительно (рис. 1 а). Образец волокон, входящих в состав известково-кремнеземистых теплоизоляционных изделий, содержит следующие фазы: ортохризотил $(Mg, Fe, Ca)_3(Si, Al)_2O_5(OH)_4$, тоберморит $Ca_5(OH)_2Si_6O_{16} \cdot 4H_2O$, кварц SiO_2 , кальцит $CaCO_3$, а также кристаллические неидентифицированные фазы (рис. 1 б).

При прокаливании до 1000 °С в печи дериватографа исходный хризотил-асбест претерпевает фазовые изменения – ортохризотил превращается в форстерит и на дериватограмме появляются пики новой фазы (рис. 1 в). При

прокаливании волокон, входящих в состав ИКИ, до 1000 °С происходит спекание образца, его невозможно извлечь из тигля механическим путем и изучить фазовый состав конечного продукта.

На кривых ДТГ наблюдается ряд пиков, площадь под которыми пропорциональна абсолютному изменению массы образцов (рис. 2). Общая потеря массы образца Хриз составляет 20.4 %, а ХризМод 18.09 %. Термическое поведение образцов в исследованном интервале температур имеет различия. Для образца Хриз на кривой ДТГ наблюдаются два четких пика удаления адсорбированной и структурной воды при 105 и 670 °С, соответственно. Для образца ХризМод наблюдаются широкие пики в областях 70–200 и 627–663 °С. На кривой ДТА образца Хриз проявляется эндоэффект при 683 °С, связанный с удалением гидроксильных групп из его

структуры (дегидроксилирование). Можно выделить экзоэффекты, характерные по форме для хризотила, в области 780–830 °С, обусловленные распадом кристаллической решетки образца и началом образования новой

кристаллической фазы. Для ХризМод на кривой ДТА также наблюдается пик при 819 °С, отвечающий экзотермическому процессу.

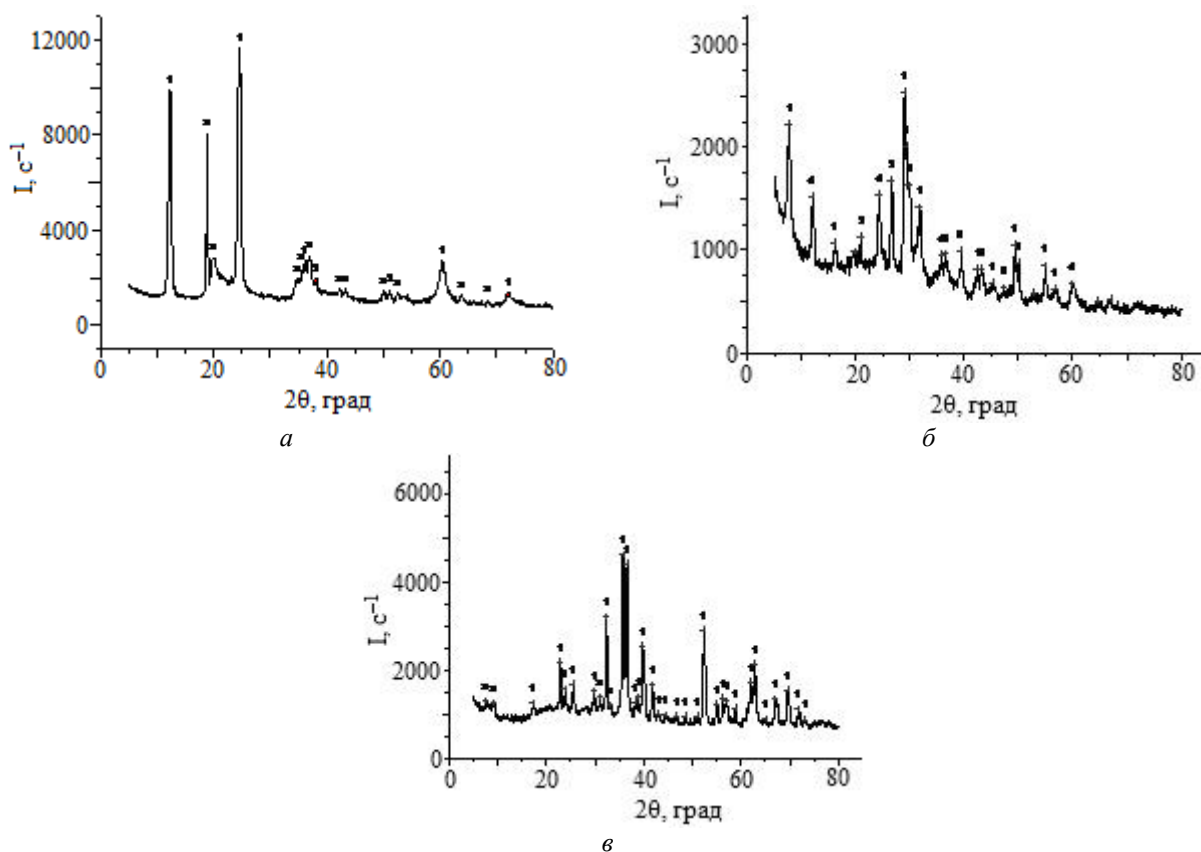


Рис. 1. Дифрактограммы хризотил-асбеста: 1-ортохризотил, х - неидентифицированные фазы (а), волокон, входящих в состав известково-кремнеземистых теплоизоляционных изделий: 1-тоберморит, 2-кварц, 3-кальцит, 4-ортохризотил (б), исходного асбеста, прокаленного при 1000 °С 1-силикат магния или форстерит, х - неидентифицированные фазы (в)

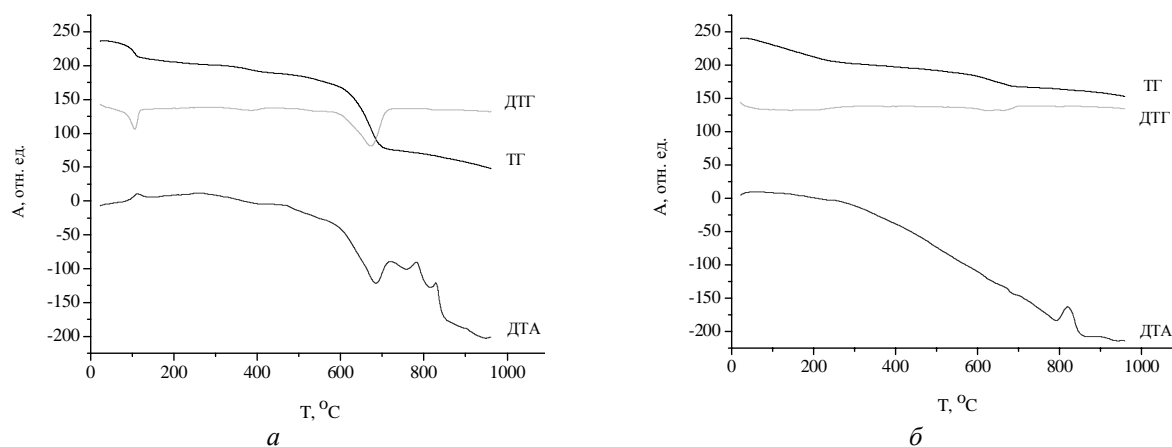
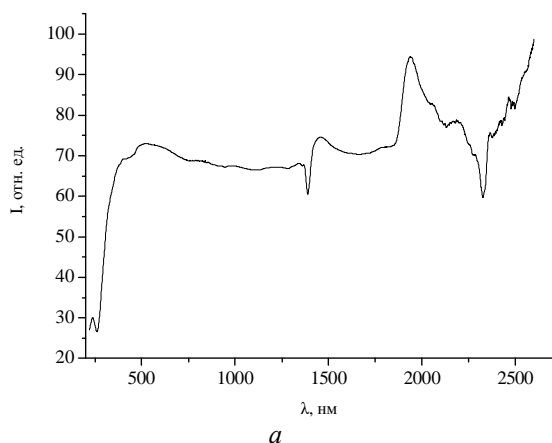


Рис. 2. ТГ, ДТГ и ДТА кривые образцов Хриз (а) и ХризМод (б)

Удельная поверхность образца известково-кремнеземистых теплоизолирующих изделий, рассчитанная по методу БЭТ, составляет $85 \text{ м}^2/\text{г}$, суммарный объем пор – $0.729 \text{ см}^3/\text{г}$, средний радиус пор – 172 нм . Между адсорбционной и десорбционной ветвями изотермы существует гистерезис, что свидетельствует о наличии мезопор в образце (рис. 3). Объем мезопор по методу теории функционала плотности равен $0.227 \text{ см}^3/\text{г}$, радиус пор – 12.5 нм , объем макропор равен $0.579 \text{ см}^3/\text{г}$, радиус пор – 194 нм , удельная поверхность образца по этому методу составляет $80 \text{ м}^2/\text{г}$. Рассчитанные из десорбционной ветви изотермы величины по методу ВЈН, разработанного для пористых материалов, равны: площадь поверхности – $61 \text{ м}^2/\text{г}$, объем пор – $0.712 \text{ см}^3/\text{г}$, радиус пор – 86 нм . На кривых распределения пор по размерам по методу DFT образца известково-кремнеземистых теплоизолирующих изделий наблюдается ряд максимумов, свидетельствующих о наличии пор различного типа – мезо- и макропор.

На спектроскопических кривых (рис. 4) образцов Хриз и ХризМод наблюдается ряд интенсивных максимумов поглощения в УФ, видимом и ближнем ИК диапазоне. В



УФ-области положения максимумов основного пика (260 нм) и его интенсивности близки. Основными неорганическими хромофорами в образцах являются ионы железа Fe^{3+} и Fe^{2+} . Наблюдается также ряд дополнительных максимумов при 340 , 440 (Хриз) и 500 нм (ХризМод), однако в ближней ИК-области наблюдаются существенные различия в спектрах.

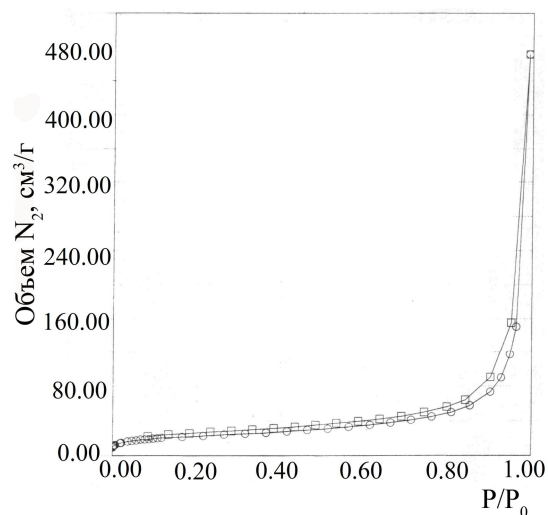


Рис. 3. Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на образце ХризМод

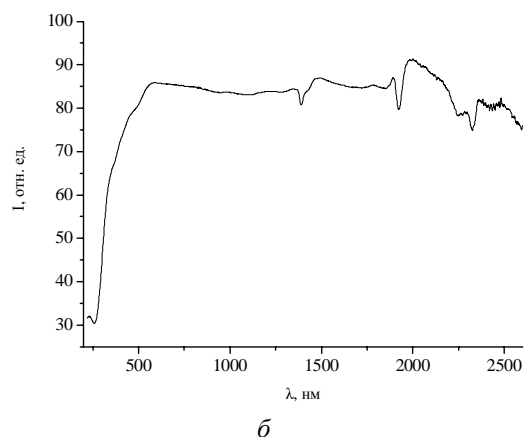


Рис. 4. Оптический спектр образца Хриз (а) и ХризМод (б) в области 220–2600 нм

СЭМ изображения образцов приведены на рис. 5. Для образца Хриз характерно преобладающее наличие волокнистых структур хризотила, длина которых превышает ширину в сотни раз (условно 1D морфология – одномерная со значительным преобладанием одного размера над другими). Тонкие волокна собраны в пучки, волокна и пучки изогнуты в

различных направлениях. Волокна (трубки) преимущественно имеют внешний диаметр $30\text{--}60 \text{ нм}$, но наблюдаются объекты со значительно большим диаметром ($200\text{--}900 \text{ нм}$). Частиц другой морфологии практически не наблюдается (рис. 5 а).

В образце ХризМод присутствуют частицы различного строения – протяженные

структуры, чешуйкоподобные частицы, зернистые частицы (все морфологические типы – условно 1D, 2D и 3D с преобладанием одного, двух и трех размеров). Доля частиц

волокнистой природы, подобных таковым в образце Хриз, невелика и они практически полностью покрыты чешуйками и зернами тоберморита, кварца, кальцита (рис. 5 б).

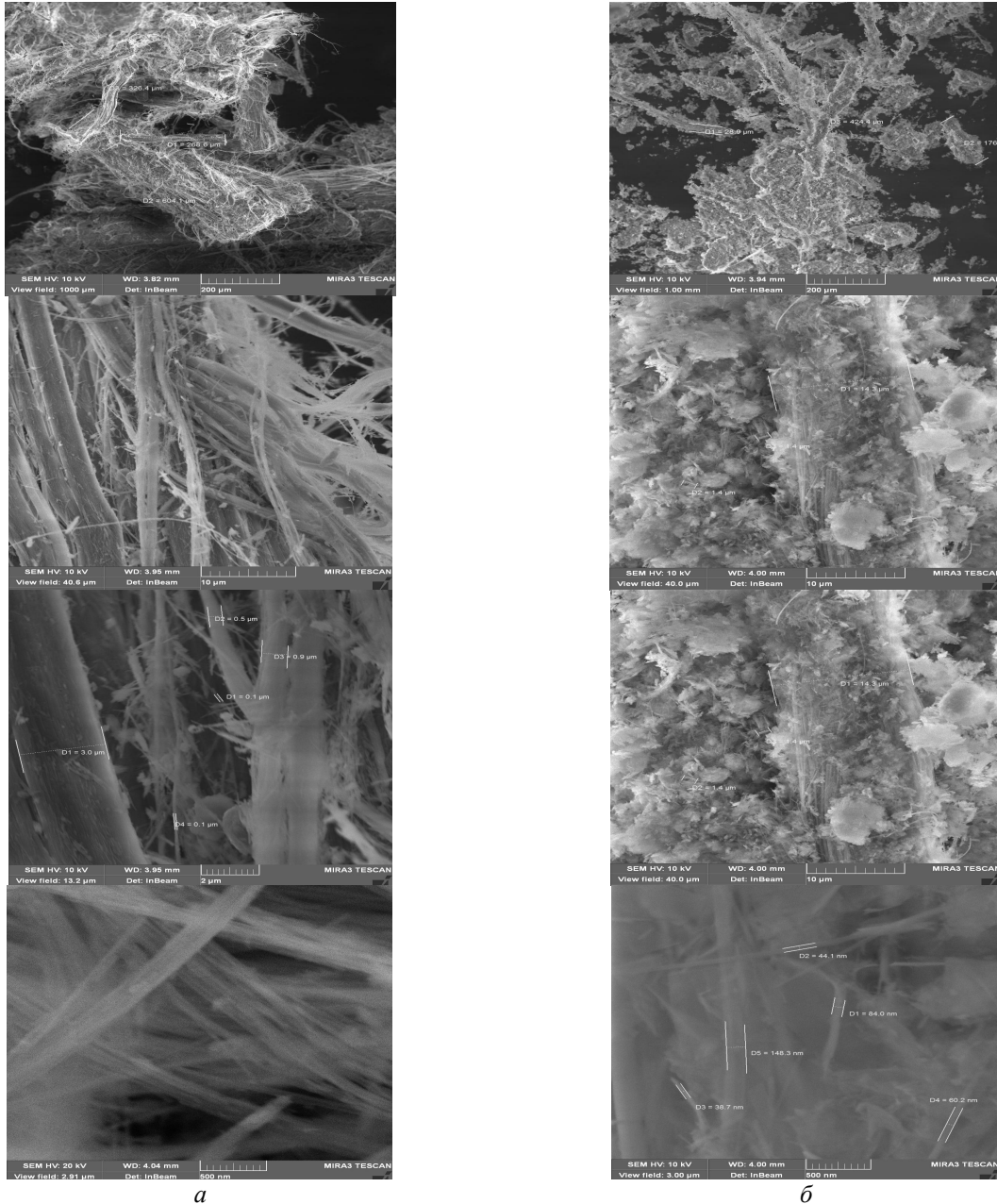


Рис. 5. СЭМ изображения образцов Хриз (а) и ХризМод (б) с возрастающим увеличением

Получены карты распределения химических элементов на выбранном участке образца Хриз, приведенные на рис. 6. Для основных элементов O, Mg, Si получены изображения, повторяющие по интенсивности плотность распределения образца по исследуемому участку. Содержание Fe и Al в образце

невелико и на картах не выявлена такая ярко выраженная закономерность.

Карты распределения химических элементов на выбранном участке образца ХризМод приведены на рис. 7. Для основных элементов O, Mg, Al, Si, Ca получены изображения, повторяющие по интенсивности плотность

распределения образца по исследуемому участку. Содержание Fe и Na в образце

невелико и на картах не выявлена такая ярко выраженная закономерность.

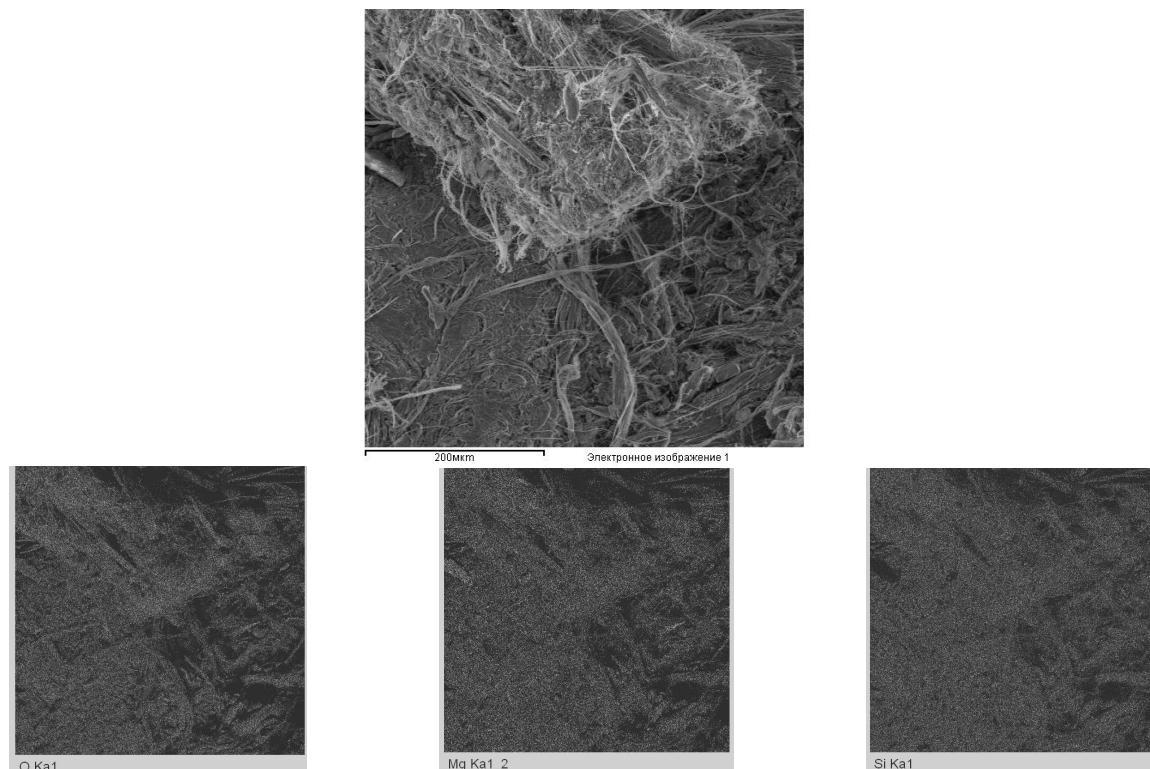


Рис. 6. СЭМ изображение и распределение элементов в массиве образца Хриз

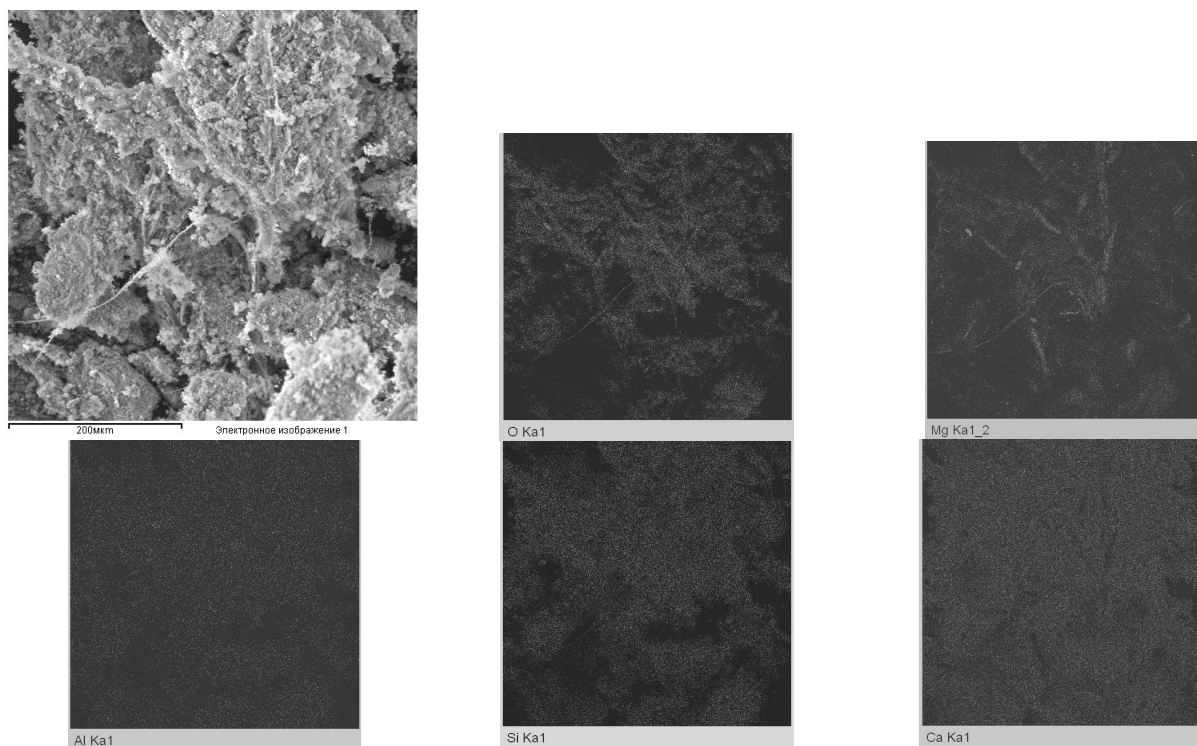


Рис. 7. СЭМ изображение и распределение элементов в массиве образца ХризМод

ВЫВОДЫ

В результате комплексных экспериментальных исследований установлено, что волокна хризотил-асбеста в процессе производства известково-кремнеземистых теплоизоляционных материалов претерпевают структурные изменения и частично разрушаются, поверхность волокон корродирует и покрывается слоем карбоната кальция. Волокна хризотил-асбеста, используемые в технологическом процессе производства известково-

кремнеземистых теплоизоляционных изделий, покрываются частицами неволокнистой природы, образуя новую фазу, которая по своему химическому составу и структуре не может быть отнесена к группе серпентинов, в частности к хризотил-асбесту. Это дает основание к пересмотру априорно негативного отношения к использованию хризотил-асбеста в промышленных изделиях и связанных с ним проблем экологической безопасности.

Зміна структури та хімічного складу волокон хризотил-азбесту під впливом технологічних факторів виробництва вапняно-кремнеземистих теплоізоляційних виробів

**Т.І. Григоренко, Н.О. Захарова, М.Т. Картель, А.В. Бричка,
О.І. Оранська, Б.М. Горєлов, С.Я. Бричка**

ТОВ “ДКІ “Технічні пластичні маси”

вул. Бесарабська, 27а, Донецьк, 83058, Україна

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, alla_1971@ukr.net*

Методами атомного спектрального аналізу, скануючої електронної мікроскопії з енергодисперсійним аналізом в обраній частині спектру, дериватографічного і рентгенографічного аналізу, низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту та оптичної спектроскопії визначено хімічний склад і структурно-морфологічні характеристики вихідного хризотил-азбесту і волокон, що входять до складу вапняно-кремнеземистих теплоізоляційних виробів. У процесі виконання технологічних прийомів, що використовуються при виробництві вапняно-кремнеземистих теплоізоляційних виробів, волокна хризотил-азбесту частково руйнуються, поверхня волокон кородує і вкривається шаром карбонату кальцію й іншими домішками кристалічних і аморфних фаз.

Ключові слова: *волокна хризотил-азбесту, вапняно-кремнеземисті теплоізоляційні вироби, методи структурного аналізу*

Changes in the structure and chemical composition of the fibers of chrysotile asbestos under the influence of technological factors of preparing the lime-siliceous thermal insulation products

T.I. Grigorenko, N.A. Zakharova, M.T. Kartel, A.V. Brichka,
E.I. Oranska, B.M. Gorelov, S.Ya. Brichka

"DKI "Technical plastics"

Bessarabska Str., 27a, Donetsk, 83058, Ukraine

Chuiiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine

17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, alla_1971@ukr.net

Chemical composition and structural-morphological characteristics of the original chrysotile asbestos and fibers that make up the lime-siliceous thermal insulation products are defined by methods of atomic spectral analysis, scanning electron microscopy with energy analysis in the selected area, derivatography, X-ray analysis, the low-temperature nitrogen adsorption-desorption and optical spectroscopy. During the impact of technological methods used for the manufacture of lime-siliceous thermal insulation products, chrysotile asbestos fibers are partially destroyed, surface of the fibers is corroded and covered with a layer of calcium carbonate and other impurities of crystalline and amorphous phases.

Keyword: chrysotile asbestos fibers, lime-siliceous thermal insulators, methods of structural analysis

ЛИТЕРАТУРА

1. *Sichletidis L., Chloros D., Spyrtos D. et al.* Mortality from occupational exposure to relatively pure chrysotile: a 39-year study // *Respiration*. – 2009. – V. 78, N 1. – P. 63–68.
2. *White N., Nelson G., Murray J.* South African experience with asbestos related environmental mesothelioma: Is asbestos fiber type important? // *Regulatory Toxicology and Pharmacology*. – 2008. – V. 52, N 1. – P. S92–S96.
3. *Гудкова Е.А.* Экологическая опасность хризотил-асбеста как функция физико-химических свойств поверхности его волокон: Автореф. дис. ... канд. хим. наук: 03.00.16 / БГУ. – Москва, 2008. – 18 с.
4. *Бричка С.Я.* Природные алюмосиликатные нанотрубки: структура и свойства // *Наноструктурное материаловедение*. – 2009. – № 2. – С. 40–53.
5. *Бричка С.Я.* Химия имоголитных нанотрубок. Часть 1. Синтез и структура // *Катализ и нефтехимия*. – 2010. – № 18. – С. 14–22.
6. *Бричка С.Я.* Химия имоголитных нанотрубок. Часть 2. Модифицирование и свойства // *Катализ и нефтехимия*. – 2011. – № 19. – С. 64–71.
7. <http://www.cem.com>
8. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. – Москва: Мир, 1984. – 306 с.
9. *Chen M., Yu H.-W., Chen J.-H., Koo H.-S.* Effect of purification treatment on adsorption characteristics of carbon nanotubes // *Diam. Rel. Mater.* – 2007. – V. 16. – P. 110–115.

Поступила 05.06.2014, принята 09.07.2014