

На правах рукописи



**Фомичёв Сергей Викторович**

**Физико-химические основы комплексной переработки габбро-  
базальтового сырья**

**Специальность 02.00.04 – Физическая химия**

**Автореферат  
диссертации на соискания учёной степени  
доктора химических наук**

**Москва – 2017**

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН.

**Научный консультант** **Кренин Владимир Александрович**, доктор химических наук, главный научный сотрудник (ИОНХ РАН, г. Москва)

**Официальные оппоненты** **Бамбуров Виталий Григорьевич**, член-корреспондент РАН, проф., главный научный сотрудник (ИХТТ, УрО РАН г. Екатеринбург).  
**Чекмарев Александр Михайлович**, член-корреспондент РАН, профессор (РХТУ им. Д.И.Менделеева г. Москва).  
**Шилова Ольга Алексеевна**, доктор химических наук, профессор, зав. лабораторией (ИХС РАН, г. Санкт-Петербург).

**Ведущая организация** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН.

Защита диссертации состоится 25 октября 2017 г. в 11 часов на заседании диссертационного совета Д 002.021.02 при Институте общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН по адресу 119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, д.31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН и на сайте <http://www.igic.ras.ru>.

Автореферат разослан 23 августа 2017 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета, к.х.н.  М.А.Рюмин

### **Общая характеристика работы.**

**Актуальность проблемы.** В России имеется более 50 эксплуатируемых, либо подготовленных к эксплуатации, месторождений габбро-базальтового сырья. Их запасы составляют более двух миллиардов кубометров, что позволяет говорить о практической неограниченности сырьевых ресурсов.

На сегодняшний день большинство этих месторождений разрабатываются для получения щебня и лишь некоторые - для производства дискретных и непрерывных минеральных волокон.

Такая ситуация сложилась в результате того, что в СССР наиболее изученными оказались месторождения, расположенные на Украине, и практически все научные разработки велись на их основе. Применить «напрямую» технологии, разработанные для украинских базальтов, к российскому сырью нельзя. Это обусловлено тем, что большинство российских месторождений представлено «кислыми» породами. Целесообразность их разработки для получения минеральных волокон или изделий каменного литья, можно оценить лишь на основе результатов исследований по созданию новых методов оценки свойств сырья и способов модифицирования его состава.

Вместе с тем, проблема рационального использования отдельно взятого месторождения может быть решена только путем создания способов его комплексной переработки, обеспечивающих наиболее полное использование всех ценных компонентов и отходов. Последние могут быть использованы для получения базальтовой керамики, антикоррозионных и фрикционных покрытий на различных поверхностях, а также попутного извлечения марганца, хрома и ванадия.

Таким образом, актуальность проблемы продиктована необходимостью проведения целенаправленных научных исследований по:

- созданию способов оценки технологических свойств габбро-базальтового сырья путем расчета его минерального состава методом компьютерного физико-химического моделирования (ФХМ);
- разработке принципиально новых способов модифицирования элементно-фазового состава сырья; разработке способов получения каменной керамики различного назначения;
- созданию физико-химических основ методов комплексной переработки габбро-базальтового сырья и его отходов.

Теоретической основой этих исследований является физическая химия - раздел химической науки, включающий исследования физико-химических основ процессов химической технологии.

**Цель работы.** Создание физико-химических основ новых способов модифицирования состава габбро-базальтового сырья и методов его комплексной переработки.

**Задачи исследования.** Основными научными задачами являются:

- совершенствование существующих и создание: новых методов оценки свойств сырья;
- создание метода расчета минерального состава магматических горных пород на основе их химического анализа;
- разработка физико-химических основ новых методов модифицирования состава габбро-базальтового сырья и методов его комплексной переработки;
- применение методов компьютерного ФХМ для изучения свойств габбро-базальтовых расплавов;
- разработка принципиально новых способов получения габбро-базальтовой керамики различного назначения;
- создание физико-химических основ комплексной переработки габбро-базальтового сырья, отходов основных производств и побочных продуктов.

**Научная новизна полученных результатов.** Создан новый метод расчета минерального состава магматических горных пород. Создан метод компьютерного моделирования процессов формирования расплавов габбро-базальтовых пород. Разработаны новые способы модифицирования состава сырья. Разработан способ получения каменной керамики с использованием связующего компонента. Созданы физико-химические основы комплексной переработки габбро-базальтового сырья и отходов основных производств.

**Практическая значимость полученных результатов.** Метод расчета минерального состава магматических горных пород, по данным их химического анализа, позволяет получить данные о свойствах сырья, которые дают возможность определять области его рационального использования.

Метод компьютерного моделирования процессов формирования расплавов габбро-базальтового сырья, дает возможность определить оптимальные условия проведения процесса плавления для получения минеральных волокон или изделий каменного литья.

Модифицирование состава сырья «безподшихтовочными» методами, позволяет создать энергосберегающую технологию и расширить возможности использования сырья отдельно взятого месторождения.

Способ изготовления керамических изделий из габбро-базальтовых пород с использованием связующего компонента, упрощает технологию, делает ее менее энергозатратной, расширяет сырьевую базу и ассортимент получаемых изделий.

Физико-химические основы переработки габбро-базальтового сырья решают проблемы его комплексного, безотходного использования с получением востребованных продуктов.

**Методологический подход и экспериментальные методы исследования.** В нашей работе был использован методологический подход, основанный на ФХМ природных и технологических процессов с последующей экспериментальной проверкой полученных результатов.

Выполненные физико-химические расчеты проводились с использованием информационно-вычислительного комплекса (ИВК) «СЕЛЕКТОР-С» (далее «Селектор») и программы термодинамических расчетов (ПТР) «TERRA» (далее "Terra").

Широкий спектр исследований обусловил использование большого числа экспериментальных методов:

- лазерная масс-спектрометрия; локальный рентгенофлуоресцентный и электроно-зондовый микроанализ;
- рентгенофазовый анализ;
- дифференциально-термический и термографический анализы;
- дифференциально-сканирующая калориметрия;
- атомно-эмиссионная спектроскопия с индукционно-связанной плазмой; электронная микроскопия и др.

**На защиту выносятся следующие положения:**

- метод расчета минерального состава магматических горных пород по данным их химического анализа;
- метод формирования расплавов габбро-базальтовых пород для получения минеральных волокон и изделий каменного литья.
- безподшихтовочные методы модифицирования состава габбро-базальтового сырья;
- физико-химические основы комплексной схемы переработки габбро-базальтового сырья, отходов основных производств и побочных продуктов;
- метод получения керамических материалов из габбро-базальтовых пород с использованием связующего компонента.

**Личный вклад соискателя.** Разработан метод расчета фазового (минерального) состава магматических горных пород на основе данных их химического анализа.

Предложен метод формирования расплавов габбро-базальтовых пород при плавлении в окислительной, восстановительной и инертной атмосферах.

Созданы физико-химические основы методов безотходной переработки габбро-базальтового сырья.

Разработаны способы «безподшихтовочного» модифицирования состава сырья.

Разработан способ получения тонкодисперсных порошков базальта методом ультразвукового диспергирования в водной среде.

Предложены способы нанесения защитных и фрикционных покрытий из порошка базальта на керамические и металлические поверхности с использованием неорганических связующих.

**Апробация полученных результатов.** Отдельные результаты работы докладывались на ежегодных научных конференциях-конкурсах ИОНХ РАН (2008, 2010 г.); VI Всероссийской конференции по рентгеноспектральному анализу с международным участием (Краснодар, 2008г.); II Международной конференции «Современные проблемы общей и неорганической химии» (Москва, 2009г.); IX

Международном Курнаковском совещании по физико-химическому анализу (Пермь, 2010г.); Международной конференции по химической технологии ХТ12 (Москва, 2012 г.); XI Всероссийской научно-практической конференции «Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья» (г. Бийск, 2012г.). Работа была отмечена в «Докладе о состоянии фундаментальных наук в Российской Федерации и о важнейших научных достижениях российских ученых в 2014 г.» М., 2015, изд. «Наука». С.104.

Работа выполнялась в соответствии с планами научно-исследовательских работ ИОНХ РАН. В 2006-2008 г.г. в рамках научного направления 4.6 по теме «Создание эффективных химико-металлургических процессов переработки природного и техногенного полиметаллического сырья (№ госрегистрации: 01.2.006 0 9717); в 2009-2012 г.г. в рамках научного направления 38 по теме «Научные основы химико-металлургических процессов комплексной переработки минерального сырья» (№ госрегистрации 01.2.009 5 5676). Начиная с 2013 г. в рамках научного направления 46 Программы ФНИ государственных академий наук на 2013-2020 г.г. по теме «Разработка физико-химических основ инновационных технологий комплексной, безотходной переработки габбро-базальтового сырья».

Исследования поддерживались грантами программ Президиума РАН П-7 и П-8, Отделения химии и наук о материалах - 6.3, а также грантами РФФИ № 07-03-13511 офи\_ц, РФФИ №09-0312121 офи\_ц, и РФФИ №13-03-00717-офи\_а.

**Публикации.** Общее число публикаций 73, из них: по материалам диссертации опубликовано 28 работ все в журналах, рекомендованных перечнем ВАК, 2 патента Российской Федерации, 9 тезисов докладов на Международных и Всероссийских научных конференциях.

**Объем и структура диссертации.** Работа состоит из Введения с основными характеристиками работы, 5-ти глав, общих выводов и списка цитируемой литературы. Объем составляет 231 страницу и включает 30 таблиц, 23 рисунка и списка литературы, содержащего 162 ссылки.

#### **Основное содержание работы.**

**Во введении** приведены краткие сведения о габбро-базальтовых породах, как нерудных полезных ископаемых, используемых в качестве строительных материалов, а также для производства минеральных волокон и каменного литья (петрургии). Дана краткая характеристика петрургии и производства дискретных и непрерывных минеральных волокон в России и за рубежом. Основное внимание уделено производству и широкой перспективе применения непрерывных минеральных волокон и изделий на их основе, а также подчеркивается необходимость разработки методов комплексного использования габбро-базальтового сырья.

Обоснована актуальность работы; определены объекты, цели и задачи исследований, отмечается научная новизна и практическая значимость полученных

результатов, приводятся основные положения, выносимые на защиту и показан личный вклад автора.

**Глава I. Габбро-базальтовое сырье России.** Содержатся краткие сведения по петрографии и петрохимии горных пород месторождений России, используемых в качестве сырья для производства минеральных волокон и изделий каменного литья.

Охарактеризованы минеральные виды и отдельные минералы, входящие, как в состав исходного сырья, так и получаемых продуктов. Даны краткие сведения о марганце, хrome и ванадии, как аксессуарных металлах, присутствующих в габбро-базальтовом сырье. Приведен перечень разрабатываемых и подготовленных к освоению габбро-базальтовых месторождений России с указанием их химического состава.

**Глава II. Методы оценки свойств и расчет минеральных составов габбро-базальтовых пород.** В формировании расплава для получения волокон и каменного литья участвуют все минеральные компоненты габбро-базальтов. Мерой их комплексного влияния на этот процесс являются кислотно-основные свойства, характеризующиеся коэффициентом кислотности  $K$ :

$$K = \frac{[\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2]}{[\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}]}$$

Опытным путем было установлено, что для производства минеральных волокон целесообразно использовать габбро-базальтовое сырье с коэффициентом кислотности в интервале 2.00-2.35, а для петрургии 1.50-1.80.

К сырию отличающимся большим значением  $K$  от приведенных величин, перед плавлением добавляют доломит или известь (к сырию из ультраосновных пород - кремнезем) – метод «подшихтовки». Количество добавки колеблется от 10 до 30%.

Существенным недостатком этого способа является то, что изменение состава проходит на стадии плавления шихты. Карбонатные породы требуют измельчения и длительного нагрева для декарбонизации и взаимодействия тугоплавких оксидов кальция и магния с компонентами расплава с образованием силикатов и алюмосиликатов. Использование дополнительного минерального сырья и увеличение продолжительности времени формирования расплава, делает процесс подшихтовки ресурсо- и энергозатратной технологической операцией.

В настоящее время основными экспериментальными методами определения минерального состава являются оптическая микроскопия и рентгенография. На качественно новый уровень петрохимические исследования были подняты сочетанием оптических методов с электронно-зондовым микроанализом и растровой электронной микроскопией. Тем не менее, определение количественного минерального состава породы является достаточно сложной, трудоемкой и затратной процедурой.

Совершенствование программных продуктов и расширение баз термохимических и согласованных с ними данных позволяет создавать

компьютерные физико-химические модели сложных систем с учетом всех требований химической термодинамики. Сегодня компьютерное ФХМ стало самым быстрым способом получения качественной и количественной информации.

Вместе с тем, мы разделяем мнение о том, что ФХМ не может полностью заменить эксперимент и, что эти два метода взаимно дополняют, а не исключают друг друга.

В 2008 г. нами был предложен, метод расчета минерального состава базальтовых пород на основе данных их химического анализа на основе Terra.

Метод был проверен сравнением результатов расчета с экспериментальными данными из литературных источников, где приводились, как химический, так и минеральный состав образцов различных базальтов, определенный оптическими и рентгеновскими методами. Наблюдалась удовлетворительная сходимость расчетных и экспериментальных данных.

В дальнейшем расчеты выполнялись с использованием Селектора, который позволяет рассчитывать параметры твердых растворов порообразующих минералов. Результаты расчетов в сравнении с экспериментальными данными приведены в табл.1.

Таблица 1. Сравнение расчетных и экспериментальных данных минерального состава базальтов.

Эксп. и расч. данные (№ образца)	Q	Ort	Ab	Ne	An	Di	Нур	Ol	Mt	Ilm
	Содержание минералов* в породе, мас.%									
Эксперимент (3)	7.6	2.8	5.2	-	23.4	12.8	19.3	-	4.6	3/3
Terra	7.6	2.9	25.4	-	23.4	12.7	19.3	-	4.6	3.4
Селектор	8.0	2.9	25.4	-	23.4	12.7	18.4	-	5.2	3.4
Эксперимент (5)	1.9	2.2	19.9	-	25.8	9.2	24.5	-	3.0	3.3
Terra	2.0	2.3	19.9	-	25.8	18.1	24.7	-	3.0	3.3
Селектор	2.2	2.3	19.9	-	25.8	18.1	24.0	-	3.2	3.3
Эксперимент (7)	0.3	2.2	20.9	-	26.2	22.0	22.4	-	1.9	4.0
Terra	0.8	2.6	20.2	-	26.3	20.6	23.2	-	2.0	4.0
Селектор	0.7	2.5	20.2	-	6.3	20.6	23.1	-	1.9	4.1
Эксперимент (14)	-	2.8	17.8	-	25.3	22.9	15.4	9.1	2.1	4.4
Terra	-	3.0	18.2	-	24.9	22.1	13.5	11.6	1.9	4.4
Селектор	-	3.0	16.5	-	25.2	23.4	17.3	7.4	2.4	4.3
Эксперимент (16)	-	0.6	23.6	0.0	37.0	15.2	-	20.6	1.4	1.7
Terra	-	0.8	23.6	0.4	37.0	14.4	-	22.2	1.5	1.7
Селектор	-	0.8	23.7	-	36.9	12.9	-	21.7	1.2	1.7
Эксперимент (20)	-	5.3	20.0	2.2	23.6	20.9	-	18.5	4.4	4.4
Terra	-	5.0	20.7	0.5	29.3	15.8	-	22.5	-	4.3
Селектор	-	5.0	20.5	1.1	23.7	18.1	-	22.0	2.3	4.4

\* Q-кварц; Ort-ортоклаз; Ab-альбит; Ne-нефелин; An-анортит; Di-диопсид; Нур-гиперстен; Ol-оливин; Mt-магнетит; Ilm-ильменит.

Кроме этого, для сравнения экспериментальных и расчетных данных, были использованы результаты химического анализа и минерального состава лунных оливиновых базальтов, доставленных экспедицией Apollo-12.

Таблица 2. Сравнение расчетного минерального состава лунных базальтов с экспериментальными данными.

Минералы*	Образец 12040		Образец 12012	
	Эксперимент	Модель	Эксперимент	Модель
Ol	22.7	25.3	21.6	20.8
Chr	1.2	0.7	0.7	0.7
Px	51.5	49.0	53.5	53.2
Fs	21.6	19.4	19.0	20.3
Op	3.7	5.0	4.1	4.9

\*Chr-хромит; Px-пироксены; Fs-ферросилит; Op-темноцветные минералы.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том что, предложенный метод определения минеральных составов с помощью ФХМ дает достоверные результаты и может быть использован для оценки свойств габбро-базальтового сырья. Отклонения в минеральных составах, полученных экспериментальным и расчетным путем, оказались в пределах допустимых требований, предъявляемых к минеральному составу сырья для получения волокон и изделий каменного литья.

Следующим этапом исследований стал расчет минерального состава ряда месторождений габбро-базальтового сырья России, относящихся к разным видам пород и характеризующихся максимальным и минимальным содержанием порообразующих компонентов.

Температурные интервалы формирования пород соответствовали данным минералогической термометрии.

Для плутонических и метаморфических пород (а также пород, содержащих амфиболы и слюды), расчеты выполнялись при соответствующих условиях их формирования (давление, наличие т.н. конституционной воды  $H_2O^+$ ).

На примере месторождения «Песчанское» приведем порядок расчетов, из которого будет ясен ход наших рассуждений и дальнейших действий в отношении других месторождений. Исходя из данных химического анализа, по содержанию кремнезема и общей щелочности, породу месторождения Песчанское можно отнести к средним плутоническим породам подотряда умеренно щелочных ( $50 \leq SiO_2 \leq 67.5$  и  $5 \leq Na_2O + K_2O \leq 12$ ) и виду монцодиорит. Это подтверждается также соответствием содержания порообразующих оксидов пределам граничных количеств для монцодиорита.

Рассчитанные петрохимические характеристики сырья этого месторождения ( $\text{Na}_2\text{O}:\text{K}_2\text{O}=1.5$  – калиево-натриевая серия;  $a^{\text{I}}=1.7$ ;  $f=10$ ;  $K_a=0.66$ ) также соответствуют граничным значениям монцодиорита.

На этом основании была построена модель для расчета минерального состава месторождения Песчанское при давлении 100 бар и содержании  $\text{H}_2\text{O}^+$  до 5%.

Рассчитанный минеральный состав приведен в табл.3. и соответствует граничным значениям минерального состава монцодиорита. По характерному темноцветному минералу порода относится к биотит – диопсидовой разновидности.

По приведенной схеме были рассчитаны минеральные составы 11-ти месторождений габбро-базальтового сырья России, представленных различными семействами и видами горных пород с максимальным и минимальным содержанием основных компонентов. Для всех месторождений полученные результаты находятся в пределах граничных значений минерального состава и содержания породообразующих оксидов для каждого вида горной породы, приведенных в Петрографическом кодексе РФ (табл.3).

Таблица 3. Рассчитанные минеральные составы различных месторождений.

№ п/п	Минералы	Месторождения										
		Булатов- ское	Мару- синское	Тогу- чинское	Учалин- нское	Перво- ураль- ское	Гора Змеевая	Диаба- зовое	Дорож- ное	Сима- кинское	Песча- нское	Соколов- ское
		Содержание минералов, об. %										
1	Pl	34.5	45.0	46.0	42.0	-	65.0	62.0	47.0	39.0	59.0	36.0
2	alc-Fsp*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6.0	-
3	Cpx	13.0	33.0	36.0	34.0	9.0	16.0	18.0	28.0	45.0	4.0	2.0
4	Orx**	11.5	-	-	-	-	6.0	5.0	8.0	4.0	-	-
5	Amf	-	-	-	-	79.5	-	-	-	-	1.5	46.0
6	Bt	-	-	-	-	-	-	-	-	-	19.5	1.0
7	Ol	34.0	2.0	3.0	5.0	-	5.0	3.0	-	-	-	-
8	Q	-	9.0	5.0	9.0	-	-	-	5.0	2.0	9.0	-
9	Mt	5.5	7.0	7.0	6.0	11.0	6.0	7.0	10.0	8.0		4.0
10	Ilm	1.5	4.0	3.0	4.0	0.5	2.0	5.0	2.0	2.0		
11	Tnt	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.0	3.0
12	Epd	-	-	-	-	-	-	-	-	-		8.0

\* alc-Fsp-щелочные полевые шпаты; \*\* Орх-Ортопироксены; -Epd-Эпидот.

**Глава III. Методы модифицирования состава габбро-базальтового сырья.** В этой Главе приводятся результаты исследований по разработке различных методов модифицирования состава габбро-базальтового сырья.

**Кристаллизационная и гравитационная дифференциация.** Магма образуется, существует и кристаллизуется в поле градиентов температуры, давления и гравитации. В таких условиях, наряду с образованием твердой фазы происходят сложные процессы тепло- и массообмена между твердой фазой, расплавом и атмосферой, сопровождающиеся химическими реакциями. Эти факторы воздействуют на расплавы, вызывая разделение компонентов в соответствии с их термодинамическими и физическими свойствами.

Аналогично природным магмам, при кристаллизации полученного расплава с выделением твердых фаз, плотность которых отличается от плотности окружающей жидкости, также будет происходить процесс кристаллизационной и гравитационной дифференциации. В условиях, когда температура расплава в течение достаточно длительного промежутка времени остается постоянной, а высокая вязкость практически исключает конвективное перемешивание, на первый план выходит процесс гравитационной дифференциации, с помощью которого можно целенаправленно менять состав расплава. Для подтверждения этого предположения были выполнены исследования по плавлению пикробазальта месторождения Булатовское.

Фракцию базальтового порошка  $-1.0+0.5$  мм, помещали в цилиндрический тигель из оксида магния и плавил при температуре  $1450^{\circ}\text{C}$ , расплав выдерживали в течение 3-х часов. Полученная отливка представляла собой правильный цилиндр высотой 70 мм. Послойный химический состав был определен методом локального рентгенофлуоресцентного анализа с помощью микроанализатора EAGLE III-probe. Электронно-зондовый микроанализ проводили на растровом электронном микроскопе JSM-6460 LV (фирма JEOL, Япония) с энергодисперсионным спектрометром INCAx-sight (Oxford Instr., Англия). Полученное распределение элементов Si, Al, Fe, Mg, Ca по вертикали отливки показало, что в поверхностном слое содержится (%): 16.06 Si (34.38  $\text{SiO}_2$ ) и 4.07 Al (7.69  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ); а в придонном: 3.99 Si (8.54  $\text{SiO}_2$ ); 5.64 Fe и 6.81 Mg (11.30  $\text{MgO}$ ). Полученный результат подтвердил наличие процесса кристаллизационной дифференциации расплава.

Современные представления о природных процессах, происходящих при застывании магм, а также результаты выполненных экспериментальных исследований процесса гравитационной дифференциации базальтового расплава, явились основой предложенного метода модифицирования состава базальтового сырья при плавлении.

Базальты, содержащие 46-53%  $\text{SiO}_2$ , в среднем, состоят из (%): Pl - 55; Crx±Orx - 32, образующих твердые растворы от диопсид-геденбергита и авгита до эгирина-авгита и эгирина; Ol - 3; Q - 3; Mt - 5; Ilm - 2.

Плотность плагиоклазов составляет 2.5-2.8, пироксенов 3.1-3.7, оливинов 3.2-4.4, рудных минералов (Mt, Pm) 4.7-5.3 г/см<sup>3</sup>. Исходя из этого, после протекания процесса гравитационной дифференциации, поверхностный слой расплава будет содержать (% от общего содержания оксида в породе): 49 SiO<sub>2</sub>; 33 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, практически все количество Na<sub>2</sub>O и K<sub>2</sub>O, а придонный - 2 SiO<sub>2</sub>; 90 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 72 FeO и 17 MgO. Частичный отбор поверхностного слоя позволит снизить содержание в расплаве кремния, алюминия, натрия и калия, а частичный отбор придонного слоя – железа и магния.

Осуществить на практике модифицирование состава расплава можно следующим образом. На стадии плавления расплав гомогенизируют, выдерживают в течение 1-2-х часов при температуре 1400-1500<sup>0</sup>С, для протекания процесса гравитационной дифференциации. Затем отбирают пробы поверхностного и придонного слоев, которые анализируют, соответственно, на содержание SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O и SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO и MgO. После этого, на основании результатов анализов, частично отбирают поверхностный или придонный слой (либо, в определенном отношении, оба слоя) в количествах, необходимых для получения оптимального содержания компонентов в оставшемся расплаве.

Следует подчеркнуть, что оптимизацию состава можно проводить в действующих плавильных печах. Предлагаемый способ позволяет получать расплав с требуемыми физико-химическими свойствами, необходимыми для производства различных видов базальтовых волокон или изделий каменного литья. При этом не требуется какого-либо дополнительного оборудования и материалов. Метод позволяет исключить дорогостоящий процесс подшихтовки, снизить ресурсо- и энергозатраты, а также расширить область возможного применения сырья конкретного месторождения.

**Модифицирование состава габбро-базальтового сырья частичным отбором расплава и плавлением в окислительной, инертной и восстановительной атмосферах.** Современные возможности метода ФХМ, позволяют рассчитать количество того или иного минерала, перешедшее в расплав при определенной температуре. Например, порода месторождения Марусинское имеет значение коэффициента кислотности  $K=2.43$ , и не может непосредственно быть использована ни для получения волокон, ни для изделий каменного литья. Расчет показывает, что при нагревании шихты из породы этого месторождения до 950<sup>0</sup>С, в расплав переходит (%): 13.1 альбита, 2.3 анортита, 4.9 ортоклаза, 1.5 диопсида, 0.4 энстатита и 0.9 фаялита. Отделение этого расплава позволяет снизить значение  $K$  до 2.28 и использовать оставшуюся часть для получения волокна.

Содержание Fe(II) и Fe(III), а также их соотношение, являются одной из важнейших характеристик сырья. Для производства волокон плавление целесообразно проводить в окислительной среде, увеличивая тем самым содержание Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что позволяет снизить температуру верхнего предела кристаллизации и уменьшить вероятность взаимодействия расплава с материалом

платино-родиевых питателей и фильер. Восстановительную среду обычно используют в петрургии для улучшения физико-механических свойств отливок.

Нами были рассчитаны фазовые составы расплавов различных видов пород при плавлении (кристаллизации) в окислительной, инертной и восстановительной атмосферах (табл.4).

Как видно из данных табл.4, плавление сырья месторождения Булатовское, представленного пикробазальтом, в инертной атмосфере позволяет понизить содержание OI и повысить содержание Rх. Плавление в восстановительной атмосфере нецелесообразно, т.к. только незначительно повышает содержание Rх, а содержание OI остается практически неизменным. При плавлении базальта месторождения Тогучинское, в инертной атмосфере можно получить "безоливиновый" расплав, который пригоден для получения как дискретных, так и непрерывных волокон. При плавлении горнблендитового сырья (месторождение Первоуральское) в инертной в два, а в восстановительной атмосфере почти в четыре раза, возрастает содержание в расплаве Rх, но увеличивается и количество OI. Плавление габбро (месторождение Диабазовое) в инертной и восстановительной атмосферах позволяет несколько повысить содержание Rх и понизить содержание OI (вплоть до полного его отсутствия при плавлении в инертной атмосфере). Фазовый состав расплава монцодиорита (месторождение Песчанское), полученного в инертной и восстановительной атмосферах, содержит почти в 5 раз больше Rх и, соответственно в 3 и 9 раз меньше Q, чем при обычном плавлении. Однако, при этом возрастает количество P1 что обусловлено инкогруэнтным плавлением амфибола и биотита..

Результаты ФХМ процесса плавления габбро-базальтового сырья в различных атмосферах показывают, что можно целенаправленно влиять на фазовый состав расплава.

Таблица 4. Рассчитанные фазовые составы расплавов различных видов пород при плавлении (кристаллизации) в разных атмосферах.

№ п/п	Минералы	Месторождения														
		Булатовское			Тогучинское			Первоуральское			Диабазовое			Песчанское		
		Фазовые составы при кристаллизации в разных атмосферах (об.%).														
		O <sub>2</sub>	Ar	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	Ar	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	Ar	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	Ar	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	Ar	H <sub>2</sub>
		Температура начала плавления (окончания кристаллизации), С°														
		1100	1050	1050	900	950	950	1200	1150	1150	1020	1050	1050	980	920	920
1	Pl	34.2	34.0	36.0	46.0	58.0	59.0	—	41.0	22.0	62.0	61.0	62.0	59.0	56.0	57.0
2	Fsp	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6.0	18.0	19.0
3	Lc*	—	—	—	—	—	—	—	1.5	1.5	—	—	—	—	—	—
4	Cpx+Opx	24.5	38.0	30.0	36.0	32.0	23.0	9.0	18.0	34.0	23.0	26.0	29.0	4.0	18.0	19.0
5	Amf	—	—	—	—	—	—	79.5	—	—	—	—	—	1.5	—	—
6	Bt	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	19.5	—	—
7	Ol	34.0	23.0	32.0	3.0	—	14.0	—	28.0	41.0	3.0	—	2.0	—	—	3.0
8	Q	—	—	—	5.0	—	—	—	—	—	—	4.0	1.5	9.0	3.0	1.0
9	Mt	5.5	2.0	—	7.0	6.0	—	11.0	11.0	—	7.0	2.0	—	—	—	—
10	Hm**	—	2.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
11	Ilm	1.5	1.0	2.0	3.0	3.0	3.0	0.5	0.5	0.5	5.0	6.0	5.5	—	—	—
12	Tnt	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.0	1.0	1.0

\*Lc-лейцит; \*\*Hm-гематит.

**Модифицирование состава базальтового сырья методом магнитной сепарации.** В настоящее время, к содержанию железа в минеральных волокнах, используемых в качестве исходного сырья для производства электроизоляционных материалов, обтекателей летательных аппаратов, несущих конструкций антенн и локаторов и т.п. предъявляются особые требования.

Нами были проведены исследования по разделению измельченного базальта на магнитно-обогащенную и магнитно-обедненную (далее «магнитная» и «немагнитная») фракции. Необходимым условием магнитной сепарации являлось тонкое измельчение сырья (использовалась фракция  $-1.6+0.063$  мм), позволяющее разделить отдельные фрагменты механической смеси. Магнитная сепарация осуществлялась с помощью постоянных магнитов с индукцией  $3 \text{ мВб/м}^2$  (магнит №1) и  $22 \text{ мВб/м}^2$  (магнит №2) (соответственно 3 мТл и 22 мТл). Если извлечение ферромагнитного материала с помощью магнита №1 составляет не более 9%, то с помощью магнита №2 эта величина возросла до 42%.

Было установлено, что фракции с наиболее крупными частицами обогащены ферромагнитными компонентами. Самые мелкие фракции, практически, не содержат магнитной составляющей (табл.5). Таким образом, была показана возможность использования метода магнитной сепарации для модифицирования химического и фазового состава габбро-базальтового сырья. Разделение на магнитную и немагнитную фракции позволяет расширить область применения этого сырья. Существенное увеличение содержания марганца, хрома и ванадия в магнитной фракции открывает новые возможности для их попутного извлечения при комплексной переработке габбро-базальтового сырья.

Таблица 5. Гранулометрический состав измельченного базальта и содержание в нем магнитной составляющей.

Размер сита, мм		+1.6	-1.6 +1.0	-1.0 +0.63	-0.63 +0.4	-0.4 +0.25	-0.25 +0.125	-0.125 +0.063	-0.063
Исходный порошок базальта		Содержание фракции, %							
		7.80	20.01	18.45	14.16	10.74	12.74	9.50	6.60
Магнитно сепарированный порошок базальта		Содержание фракции обработанного базальта, % от фракции исходного молотого базальта							
Магнитная фракция	Магнит №1	8.17	9.02	5.3	5.51	5.46	4.11	1.69	0.27
	Магнит №2	42.51	37.09	25.22	19.01	11.99	7.58	3.90	1.24
Немагнитный остаток		48.79	53.89	69.48	75.48	82.55	88.31	94.41	98.49

### **Выщелачивание базальта хлороводородной и ортофосфорной кислотами.**

Взаимодействие базальта с хлороводородной и ортофосфорной кислотами изучали методом изотермического растворения образцов породы месторождения «Васильевское». Результаты исследования влияния концентрации  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , а также температуры проведения процесса на степень перехода в раствор элементов, составляющих базальт, представлены в табл.6 и 7.

Из этих данных следует, что наибольшие значения степеней выщелачивания соответствуют компонентам, в состав которых входят железо, магний и кальций. Содержания этих элементов указываются в знаменателе формулы для коэффициента кислотности  $K$ . Сумма этих компонентов в габбро-базальтовых породах всегда превышает сумму содержания алюминия и титана, указываемых в числителе упомянутой формулы. Содержание оксида кремния в габбро-базальтовом сырье составляет от 38 до 59% и, при максимальной степени выщелачивания ортофосфорной кислотой  $\text{SiO}_2 \leq 3.4\%$ , практически не влияет на величину  $K$ .

Таким образом, процессы выщелачивания хлороводородной и ортофосфорной кислотами, с целью модифицирования состава сырья, целесообразно применять для сырья со значениями  $K < 1.50-1.80$  при производстве каменного литья и  $K < 2.00-2.35$  для получения минеральных волокон.

На основе результатов этих исследований, были разработаны и запатентованы способы модифицирования составов габбро-базальтового сырья путем его выщелачивания  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Таблица 6. Степень перехода элементов, составляющих базальт, в раствор хлороводородной кислоты при разных температурах и концентрациях HCl.

Элемент	Температура, °C											Степень перехода при трехкратном выщелачивании 20%-ной HCl при 70°C, %
	20				70			100				
	Концентрация HCl, %											
	5	10	20	30	10	20	30	5	10	20	30	
	Степень перехода в раствор, %											
Si	1.60	1.70	1.81	1.19	2.19	0.39	0.43	2.70	2.12	0.61	0.35	0.86
Al	6.00	6.68	7.75	6.82	14.75	15.54	11.03	19.50	22.98	23.80	20.12	28.60
Ti	1.20	3.33	7.03	4.12	10.05	10.97	7.37	15.00	16.80	10.68	9.11	21.53
Fe	32.00	34.68	39.84	38.21	44.65	46.27	44.98	47.50	49.51	51.60	51.37	53.60
Mn	36.00	39.30	44.40	36.80	47.63	43.52	44.51	50.00	52.10	49.51	49.52	50.00
Cr	8.80	11.98	21.50	27.18	16.87	70.78	24.96	10.90	12.38	11.80	11.10	84.35
V	5.30	9.12	24.28	11.32	25.57	66.88	30.98	34.40	38.91	48.06	43.97	98.50
Mg	27.10	43.29	52.88	48.81	50.65	55.52	51.30	52.30	55.00	58.83	59.52	60.84
Ca	23.80	24.69	27.76	26.62	34.10	37.24	43.23	42.00	42.53	43.91	42.52	52.99
Na	3.10	3.53	4.14	3.50	11.41	11.11	7.18	18.50	19.11	19.11	16.67	23.25
K	—	0.93	3.77	2.46	7.63	8.92	5.30	—	11.59	11.89	11.05	17.29

Таблица 7. Степень перехода минералообразующих элементов базальта в раствор ортофосфорной кислоты при разных температурах и концентрациях  $H_3PO_4$ .

Элемент	Температура, °С								
	20				100				
	Концентрация $H_3PO_4$ , %								
	5	10	20	30	5	10	20	30	40
	Степень перехода в раствор, %								
Si	3.39	3.32	2.43	0.60	2.82	2.40	1.91	0.40	0.37
Al	4.33	4.72	4.62	4.30	16.88	17.80	18.80	14.30	14.29
Ti	1.22	1.70	1.82	1.70	7.20	10.00	15.50	15.00	14.97
Fe	9.70	10.80	10.61	10.10	22.82	25.30	27.92	26.40	26.40
Mn	18.28	18.53	19.00	18.40	56.88	58.80	62.42	58.30	58.35
Cr	2.00	2.00	2.00	2.00	17.40	26.00	44.00	29.20	29.20
V	0.41	0.41	0.41	0.40	15.21	16.80	20.21	16.70	16.67
Mg	24.88	28.10	27.88	27.60	63.28	65.80	68.79	64.90	64.91
Ca	11.18	11.24	11.78	11.40	38.02	40.00	43.30	39.70	39.74
Na	2.99	4.82	8.90	16.40	24.13	28.80	38.37	52.80	52.77
K	1.09	1.29	1.21	—	6.30	—	6.08	—	3.91

Одним из путей совершенствования химико-металлургических способов переработки сырья, является применение процессов с использованием неводных растворителей в качестве среды для проведения реакций - метод сольвометаллургии. Преимущество этих процессов, по сравнению с применением водных растворов, используемых в гидрометаллургии, состоит в том, что при замене воды апротонным растворителем, активность хлор-иона увеличивается до  $10^8$  раз. Наряду с применением чисто органических сред, достаточно широко используются смешанные водно- и кислотно-органические растворители, которые позволяют повысить растворимость и селективность.

Сольвометаллургические методы могут с успехом применяться для извлечения отдельных компонентов из минерального сырья. Нами были проведены опыты по выщелачиванию базальта 20%-ной соляной кислотой с добавками диметилформамида. В этом случае, выщелачивание протекало успешно уже при комнатной температуре. Степени выщелачивания Fe, Mn и Mg составляли 70-90%. Намного активнее, в присутствии диметилформамида, выщелачивается кремний (до 26%).

Способ выщелачивания обеспечивает возможность изменения соотношения нескольких компонентов в составе модифицируемого сырья и позволяет получить шихту с требуемым коэффициентом кислотности.

Растворы выщелачивания, после регенерации избыточного количества кислоты могут быть переработаны существующими методами с получением огнеупоров на основе оксида магния, алюмо- и железосодержащих коагулянтов, комплексных

фосфорных удобрений пролонгированного действия и других востребованных продуктов.

**Глава IV. Получение керамики, защитных и фрикционных покрытий из габбро-базальтового сырья.** Каменно-керамические изделия почти по всем показателям близки к каменному литью, а по многим из них превосходят кислотоупорную керамику и метлахскую плитку.

Термин «спекание» определяется как процесс получения твёрдых материалов и изделий из порошкообразных или пылевых смесей с помощью обжига при температуре ниже температуры плавления. Спекание может быть твёрдофазным или проходить в присутствии жидкой фазы. Температура спекания силикатов составляет 0.8-0.9 от температуры формирования их расплава. Интенсивность этого процесса существенно возрастает при предварительном прессовании образца.

Исследования процесса спекания без связующего компонента проводились с использованием порошка базальта месторождения Булатовское, фракций 0.315; 0.25; 0.125; 0.063 и 0.045 мм. Значение пикнометрической плотности для фракции +0.125 мм – составило  $2.827 \text{ г/см}^3$ , что близко к объёмной плотности исходной породы.

Спекание проводили в печи «Термокерамика», в прямоугольных формах, изготовленных из нержавеющей стальной фольги. Вплоть до температуры  $1030^\circ\text{C}$  порошок не уплотнялся и свободно извлекался из формы. При  $1080$  и  $1150^\circ\text{C}$ , извлечённые из печи образцы, представляли собой прочную спёкшуюся массу темно коричневого цвета. Таким образом, было установлено, что спекание базальтового порошка, приведенного дисперсионного состава, позволят получить, в интервале температур  $1080$ - $1150^\circ\text{C}$ , достаточно плотные ( $2.27 \text{ г/см}^3$ ) образцы. Объёмная усадка образца при спекании составляла 28%.

**Получение керамики методом спекания с использованием связующего компонента.** Дальнейшие исследования были направлены на разработку научных основ более совершенной и экономически менее затратной технологии получения каменно-керамических изделий из магматических горных пород (на примере базальта) с применением связующего компонента. Наличие в габбро-базальтовом сырье алюминия дает возможность в качестве связующего использовать ортофосфорную кислоту для образования алюмофосфатной связки непосредственно во время спекания.

Перед проведением экспериментов методом ФХМ были исследованы процессы, происходящие в системе базальт-ортофосфорная кислота-вода на воздухе при различных температурах. Были оценены оптимальный состав системы и условия проведения процесса спекания. Полученные данные использовались при планировании и постановки эксперимента.

Формовочная масса для получения образцов готовилась путем смешивания порошка базальта определенной фракции (или смеси из 3-х фракций) с ортофосфорной кислотой. Свежеприготовленная смесь (или смесь, выдержанная

определенное время на воздухе) помещалась в формы (без уплотнения, либо с ручным уплотнением) или в пресс-формы диаметром 85 и 30 мм. Высота уровня смеси в пресс-форме приблизительно на 30% превышала требуемую толщину образца. Формы со смесью (без прессования) или спрессованные образцы (сразу после прессования или с предварительной выдержкой при комнатной температуре), помещались в печь и нагревались (скорость нагрева 10-12 град/мин) до заданной температуры, при которой выдерживались в течение требуемого промежутка времени. Затем образцы взвешивали, определяли геометрические размеры, вычисляли плотность, а также измеряли твердость с помощью электронного твердомера ТЭМП-3. Эксперименты (без прессования) проводили в интервале температур (200-820<sup>0</sup>С) с использованием фракции -0.125+0.063 мм. В результате были получены достаточно прочные образцы ниже температуры спекания, что показало принципиальную возможность применения фосфорной кислоты в качестве связующего компонента.

Следующим этапом исследований было уточнение оптимальных условий процесса спекания с добавлением Н<sub>3</sub>РО<sub>4</sub>. В качестве переменного параметра (при постоянстве остальных) использовались: дисперсность порошка, количество и концентрация ортофосфорной кислоты, время выдержки смеси до формования, давление и время выдержки формовочной массы под давлением, время выдержки образцов перед термической обработкой, температура и время термической обработки. В каждой серии экспериментов изготавливалось не менее 3-х образцов в одинаковых условиях.

Взаимодействие исходного порошка базальта с Н<sub>3</sub>РО<sub>4</sub> было исследовано на установке Mettler DSC 25. Порошок базальта фракции -0.125+0.063 смешивался с 50%-ной кислотой и, после 30 мин. выдержки, смесь переносили в тигель из спеченного корунда, который помещался в калориметр установки и нагревался на воздухе до 80<sup>0</sup>С. Через 30 мин. после этого образец (в атмосфере аргона высокой чистоты) нагревался до 400<sup>0</sup>С со скоростью 10 град/мин и выдерживался при этой температуре 30 мин. При дальнейшей изотермической выдержке образца тепловых эффектов не было, что свидетельствовало о завершении протекавших реакций. Были получены образцы с использованием фракций, мм: -0.063+0.045; -0.125+0.063; -0.25+0.125; -0.315+0.25 при изменении количества добавляемой Н<sub>3</sub>РО<sub>4</sub> (10-20.%) и ее концентрации (40-85%.); длительности выдержки смеси от 24 до 72 часов; температуры термообработки 200–600<sup>0</sup>С и времени 2 часа.

Плотность образцов, полученных в таких условиях, изменялась от 1.25 до 1.75 г/см<sup>3</sup>. Результаты этих опытов показали, что для получения керамики с более высокой плотностью, на стадии формования изделий, необходимо применять прессование. В этом случае, целесообразно использовать Н<sub>3</sub>РО<sub>4</sub> высокой плотности 1.70-1.85 г/см<sup>3</sup> (85-98%), т.к. при плотности ≤1.50 г/см<sup>3</sup> кислота содержит ≥35% влаги, что приводит к получению высокопористых изделий ограниченного

применения. Результаты опытов с использованием трехфракционной смеси показали, что при этом можно получать изделия со средней плотностью  $2.35 \text{ г/см}^3$ .

На основе полученных результатов был разработан способ получения керамических изделий, включающий стадии:

- приготовления формовочной массы из порошка базальта (с размерами частиц от 0.045 до 0.315 мм и влажностью не более 5%) в качестве наполнителя и фосфорной кислоты концентрации 85-90% в количестве 5-20% как связующего компонента;

- выдерживания полученной смеси (при температуре  $10-30^{\circ}\text{C}$  в течение 24-72 час.);

- формования изделий с последующей термической обработкой.

Соотношение кислоты и базальтового порошка определяется химическим составом последнего. Стадию формования возможно осуществлять как без уплотнения формовочной массы, так и с применением прессования с усилием от 200 до  $2500 \text{ кг/см}^2$  и выдерживанием под этим давлением 10-30 мин. Стадию термической обработки проводят в интервале температур  $200-400^{\circ}\text{C}$  в течение 1-3 час. До проведения стадии термической обработки целесообразно выдерживать спрессованные образцы на воздухе в течение 6-24 час.

Предложенный способ позволяет получать изделия плотностью от 0.7 до  $2.4 \text{ г/см}^3$ , и твердостью от 130 до 330 НВ.

**Керамика из высокодисперсного порошка базальта.** Получение керамики из порошков с микронными размерами частиц (5-10 мкм) представляет научно-практический интерес. В частности, уменьшение размера частиц порошка базальта позволяет получить более плотную и однородную керамику, соответственно, более сложные малоразмерные изделия с улучшенным качеством поверхности.

Для измельчения базальтового порошка применяли метод ультразвукового диспергирования (УЗД) в жидких средах, как наиболее доступный и эффективный для подобных систем.

Результаты выполненных исследований показали, что образцы базальтовой керамики, изготовленные из высокодисперсного порошка базальта, по сравнению с образцами из тонкодисперсного порошка, имеют более высокую плотность -  $2.95$ , против  $2.4 \text{ г/см}^3$  и твердость - 419 против 330 НВ. Следует подчеркнуть, что плотность полученных нами образцов из тонкодисперсного порошка базальта приближается к плотности исходной породы ( $2.74 \text{ г/см}^3$ ), а плотность образцов из высокодисперсного порошка превышает её.

**Физико-химические свойства образцов керамики.** Имеющиеся в литературе сведения по химической стойкости базальта, как природного, так и плавленного, весьма ограничены. Хотя еще в 1941 г. в монографии «Неметаллические ископаемые СССР» под редакцией академика А.Е.Ферсмана приводятся сведения о "кислотоупорности" онежского естественного и плавленного диабаз (название породы по данным монографии) в серной, азотной, соляной и фосфорной кислотах,

определенные путем кипячения 1 г измельченной породы в течение 1 часа в перечисленных концентрированных кислотах. В соляной кислоте эти результаты составляли 99.36 и 98.27%, соответственно для плавленной и естественной породы, а в фосфорной - 98.17 и 89.80%. Кислотостойкость природного базальта эталонного месторождения Берестовецкое (Украина) равна – 87.3%.

Водопоглощение, кислото- и щёлочестойкость, полученных образцов, были определены по ГОСТ 473.3-81, 473.181 и 473.2-81, соответственно. Образцы без связующего компонента (спекание при 1080-1150<sup>0</sup>С), поглощали 2-3% воды, которую полностью теряли при комнатной температуре, без нарушения формы и механических свойств. Их кислото- и щелочестойкость составляли, соответственно, 98.80 и 96.4%. Эти данные говорят о том, что кислотостойкость базальтовой керамики выше, чем природного базальта. Возможное объяснение этого явления заключается в том, что при спекании и последующем охлаждении, образующаяся жидкая фаза, формирует в промежутках между зёрнами и на поверхности стеклообразное защитное покрытие.

Водопоглощение образцов со связующим компонентом, в зависимости от условий получения (количество Н<sub>3</sub>РО<sub>4</sub>, давление прессования, термообработка), составляло от 2.92 до 4.30%, а щёлочестойкость 91.25%.

Среднее значение водопоглощения образцов из высокодисперсного порошка, полученных с использованием связующего компонента, составляло 3.58%.

**Антикоррозионные покрытия из габбро-базальтов.** Из габбро-базальтов можно получать защитные покрытия, которые способны заменить дорогие и экологически опасные материалы, как, например, свинец. К тому же, габбро-базальты достаточно термостойкий и относительно легкий материал (температура размягчения  $\geq 800^{\circ}\text{C}$ , плотность 2.4-2.7 г/см<sup>3</sup>).

В настоящее время существует способ получения защитного антикоррозионного покрытия (т.н. «базальтовая чешуя» БЧ). По нашему мнению, он имеет ряд недостатков. В частности, получение тонких пластин из расплавленного базальта, достаточно трудоемкое и энергозатратное производство. Кроме того, пластинки БЧ для получения покрытия требуют большое количество связки, т.к. плоскости соприкосновения чешуек не идеально ровные и образуют поры, которые должны заполняются связкой.

Нами предложен способ, использующий в качестве антикоррозионного защитного слоя мелкие фракции (-0.045+0.037 мм) габбро-базальтового сырья, являющиеся отходами основных производств, а в качестве связующего – алюмофосфатную связку (АФС), которая готовится путем затворения в Н<sub>3</sub>РО<sub>4</sub> мелкодисперсного гидроксида алюминия или гидраргиллита.

Были также выполнены опыты с использованием алюмохромфосфатных (АХФС) связок. По сравнению с АФС, они более стабильны при хранении, имеют высокую термическую стойкость, хорошую совместимость с различными

наполнителями и большую механическую прочность. Процесс отверждения этой связки происходит даже при комнатной температуре.

Нанесение покрытий на защищаемую поверхность может производиться ручным способом (кисть, валик), погружением или с помощью краскопульта.

Определение адгезии, защитного покрытия на металлической (ст.45) поверхности было выполнено с помощью прибора Elcometer 107 по ГОСТ 15140-78, методом решетчатых надрезов. Величина среднего отслаивания покрытий (полученных как с использованием АФС, так и АХФС) в местах пересечения линий решетки, немногим более 15% (по классификации ISO – балл 3; по классификации ASTM – 28), т.е. устойчивость высокая. Полученные образцы покрытий имели равномерную толщину по всей площади поверхности (в пределах 0.3-0.8 мм). Твердость покрытий, определенная ТЭМП-3, составляла 180 НВ.

**Фрикционные материалы на основе базальта и рубленых непрерывных волокон.** Фрикционные материалы – это материалы, применяемые для изготовления деталей, имеющих высокий коэффициент трения скольжения.

Наиболее распространенным армирующим компонентом для фрикционных материалов является асбестовое волокно. Однако, из-за вредных воздействий на организм человека, применение асбеста запрещено решением ЮНЕСКО.

При изготовлении неметаллических фрикционных материалов на основе углеродных и кевларовых волокон, в качестве связующего, используют фенол-формальдегидные смолы, применение которых также запрещено во многих странах. Это создало серьезную научно-техническую проблему замены асбеста другими экологически чистыми материалами.

Применение базальтовых волокон (БВ) для армирования фрикционных поверхностных материалов (ФПМ), является одним из путей создания безасбестовых изделий фрикционного назначения. ФПМ, на основе БВ, обладают стабильным и высоким коэффициентом трения (0.2-0.6) и минимальным уровнем износа. Линейная интенсивность изнашивания ( $I=h/L$ , где  $h$  – толщина истертого слоя,  $L$  – путь трения), в условиях широкого диапазона скоростей скольжения, нагрузок и температур, составляет величину  $10^{-7}$ .

БВ обладают существенным преимуществом по жаростойкости и жаропрочности, что позволяет, армированному ими композиту работать в более высоком температурном интервале. Такие ФПМ характеризуется, также низкой склонностью к схватыванию, задиру и заеданию; хорошей и быстрой прирабатываемостью; устойчивостью к тепловому удару, возникающему в результате интенсивного выделения тепла при трении. Кроме того, базальт является экологически чистым материалом и легко утилизируется.

С целью улучшения фрикционных свойств, полученных образцов керамики, были проведены исследования по получению композитов с добавлением к наполнителю рубленых непрерывных БВ. Средние значения основных механических свойств непрерывных БВ составляют: прочность на разрыв – 1800-

3900 КПа; модуль упругости – 85-90 ГПа; предельная деформация 2-4%. Дискретные БВ, значительно уступают непрерывным: по прочности в 2.1-5.3 раза и модулю упругости в 1.2-2.7 раза.

В настоящее время, применяются тормозные колодки и диски сцепления нового поколения, изготовленные из фрикционного материала на основе непрерывного БВ, а в качестве связующего – имидного компонента АПИ-3. К сожалению, все виды технических материалов на основе имидных связующих, имеют теплостойкость, ограниченную 350<sup>0</sup>С. Кроме того, эти материалы не обладают такой химической стойкостью, как БВ и неорганические связующие, при эксплуатации в щелочных и кислых средах.

Целью наших исследований, являлось выяснение возможности получения композитного материала на основе базальтовой керамики, армированной рубленными непрерывными БВ, с возможностью нанесения его на металлическую поверхность в качестве фрикционного покрытия с использованием неорганического связующего на основе ортофосфорной кислоты.

В опытах использовались рубленые волокна из базальтового ровинга с линейной плотностью 1200 текс и длиной 5-10 мм. Неорганическое связующее приготавливалось путем смешивания порошка базальта, с удельной поверхностью 360-650 см<sup>2</sup>/г с 50%-ной Н<sub>3</sub>РО<sub>4</sub> (Т:Ж≈3.00). Рубленые волокна смешивались со связующим до образования суспензии. Для обеспечения оптимальных условий прессования фрикционного покрытия, пресс-материал (т.н. «базальтоволокнит») получали методом погружения. Такой способ позволяет обеспечить заданную степень наполнения и облегчает удаление избытка Н<sub>3</sub>РО<sub>4</sub>. Полученный таким образом материал, обладал высоким коэффициентом трения (0.65-0.72) и низким линейным изнашиванием (10<sup>-7</sup>-10<sup>-6</sup>), т.е., имея высокий коэффициент трения, при контакте с металлом, не вырабатывает его. Базальтоволокнит имеет высокую износостойкость при повышенных температурах, вибрациях, в агрессивных средах; высокое сопротивление заеданию, в широком диапазоне рабочих давлений; обладает абсолютной негорючестью и экологическими преимуществами.

**Глава V. Научные основы комплексной переработки габбро-базальтового сырья.** Рациональные методы использования минерального сырья, должны обеспечивать наиболее полное извлечение всех ценных составляющих, а также переработку отходов и побочных продуктов основных производств. Отходами производства щебня, камнелитных изделий и минеральных волокон из габбро-базальтового сырья, является мелкая фракция (т.н. базальтовая мелочь), образующаяся при его добыче и измельчении. При применении предложенных нами методов модифицирования состава сырья также, образуются побочные продукты, которые могут быть использованы для получения огнеупоров, коагулянтов, минеральных пигментов, соединений марганца, хрома, ванадия и других продуктов.

**Физико-химические основы методов переработки отходов габбро-базальтового сырья.** Результаты, выполненного нами ФХМ процесса сплавления базальта с карбонатом натрия, показали возможность, в интервале температур 1000-1200<sup>0</sup>С, получения продукта, по составу близкого к продуктам переработки высококремнистых бокситов, который, при выщелачивании хлороводородной кислотой, позволяет отделить SiO<sub>2</sub>, а перешедшие в раствор Al, Fe, Mg, Ca, Mn, Cr и V разделить гидрометаллургическими методами.

Для экспериментов использовался базальт месторождения Васильевское. В платиновых тиглях смешивали измельченный базальт и безводный карбонат натрия. Тигли накрывали крышками, помещали в печь и медленно нагревали до 900<sup>0</sup>С в течение 2 час. Выдерживали 30 мин., затем поднимали температуру до 1200<sup>0</sup>С и сохраняли ее неизменной в течение 10 мин.

После сплавления содержимое тиглей помещали в стакан с небольшим количеством воды. Зеленая окраска раствора указывала на присутствие марганца, а желтая – хрома. Прибавляли разбавленную (1:1) хлороводородную кислоту. Появление быстро исчезающей розовой окраски подтверждало наличие марганца. Ставили стакан на водяную баню (90-100<sup>0</sup>С) и растворяли все компоненты, за исключением хлопьевидной кремнекислоты. После этого, содержимое стакана выпаривали досуха. К сухой остывшей смеси добавляли HCl, доливали горячей воды и отфильтровывали осадок кремнезема, который промывали разбавленной (1:20) хлороводородной кислотой для удаления NaCl.

Полученный на этой стадии переработки кремнезем может быть использован в производстве стекол, изделий из фарфора и фаянса, абразивов, силикатного кирпича, керамики, промышленных сорбентов, носителей катализаторов, в качестве наполнителя в производстве резин («белая сажа») и др.

После отделения кремнезема, солянокислый раствор содержит Al, Ti, Fe, Mg и Ca (которые перешли в раствор на 97.0-99.0%), а также Na, K, Mn, Cr и V. Выделяемый на следующей стадии при добавлении аммиака, осадок, содержит алюминий, железо, титан, хром и ванадий.

Хром, при добавлении аммиака, осаждается лишь частично, другая часть оказывается в фильтрате с кальцием и магнием. Ванадий количественно соосаждается с гидроксидами железа и алюминия, если содержание последних превышает содержание ванадия более, чем в 10 раз, что всегда наблюдается в габбро-базальтовых породах.

Для полного осаждения алюминия и отделения марганца, индикатором для регулирования реакции среды, является метиловый красный. После его добавления прибавляют разбавленный (1:1) раствор аммиака, пока окраска не станет желтой. Через несколько минут, вновь нагревают раствор и, если окраска изменилась на оранжевую или красную, прибавляют аммиак, после чего сразу фильтруют. Опасность одновременного осаждения марганца, при содержании в десятые и сотые

доли %, практически исключается. Он остается в растворе вместе с кальцием и магнием.

Результаты исследований по осаждению, т.н. "аммиачной группы" (Al, Fe, Ti), из растворов выщелачивания, показали, что при pH=5.5-7.0, прокаленный остаток состоит из  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $V_2O_5$  ( $\approx 0.02\%$ ) и небольшой части, имеющегося в породе хрома. Остаток также содержит кремнезем  $\approx 0.10-0.25\%$ . Содержание Mg и Ca в нем, не превышает, соответственно, 0.19 и 0.55%. Что касается титана, то его содержание в базальтах и габбро редко превышает 3% (в среднем 1.8%) и выделение его в отдельную фракцию нецелесообразно.

При необходимости разделения Al и Fe, раствор нейтрализуют NaOH. Затем добавляют горячий раствор щелочи, переводя алюминий в раствор и оставляя железо в осадке. «Аммиачная группа», состоящая, в основном, из алюминия и железа, может служить исходным материалом для получения смешанных коагулянтов для очистки сточных вод.

После отделения Al, Fe и Ti, в фильтрате, из основных элементов габбро-базальтовых пород, остаются магний и кальций. Если содержание этих металлов, приблизительно равно, или количество магния значительно превышает содержание кальция, а также, когда преобладает кальций, то он отделяется от магния осаждением оксалатом аммония в виде оксалата кальция. Именно такие соотношения этих элементов, чаще всего, наблюдаются в габбро-базальтовых породах. И только, если порода высокомагнезиальная и содержит незначительное количество кальция, то его следует выделять в виде сульфата.

Фильтрат от осаждения гидроксидов подкисляют хлороводородной кислотой и при перемешивании приливают раствор оксалата аммония. В присутствии метилового оранжевого раствор нейтрализуют аммиаком до перемены цвета индикатора и оставляют стоять на 2-3 часа, после чего осадок отфильтровывают.

Оксалат кальция используется в бытовой химии в качестве одного из основных компонентов чистящих и моющих средств. Кроме того, он является исходным продуктом при производстве щавелевой кислоты, которая может быть использована для получения оксалата аммония. Фильтрат, после отделения кальция, подкисляют соляной кислотой, частично выпаривают и прибавляют к нему избыток 10%-ного раствора  $(NH_4)_2HPO_4$  (или двузамещенного фосфата натрия, или двузамещенного натрийаммонийфосфата). В этот раствор приливают 10%-ный  $NH_4OH$  до щелочной реакции. После выделения осадка  $Mg(NH_4)PO_4 \cdot 6H_2O$ , добавляют избыток аммиака и выдерживают раствор в течение 8-12 часов, затем отфильтровывают.

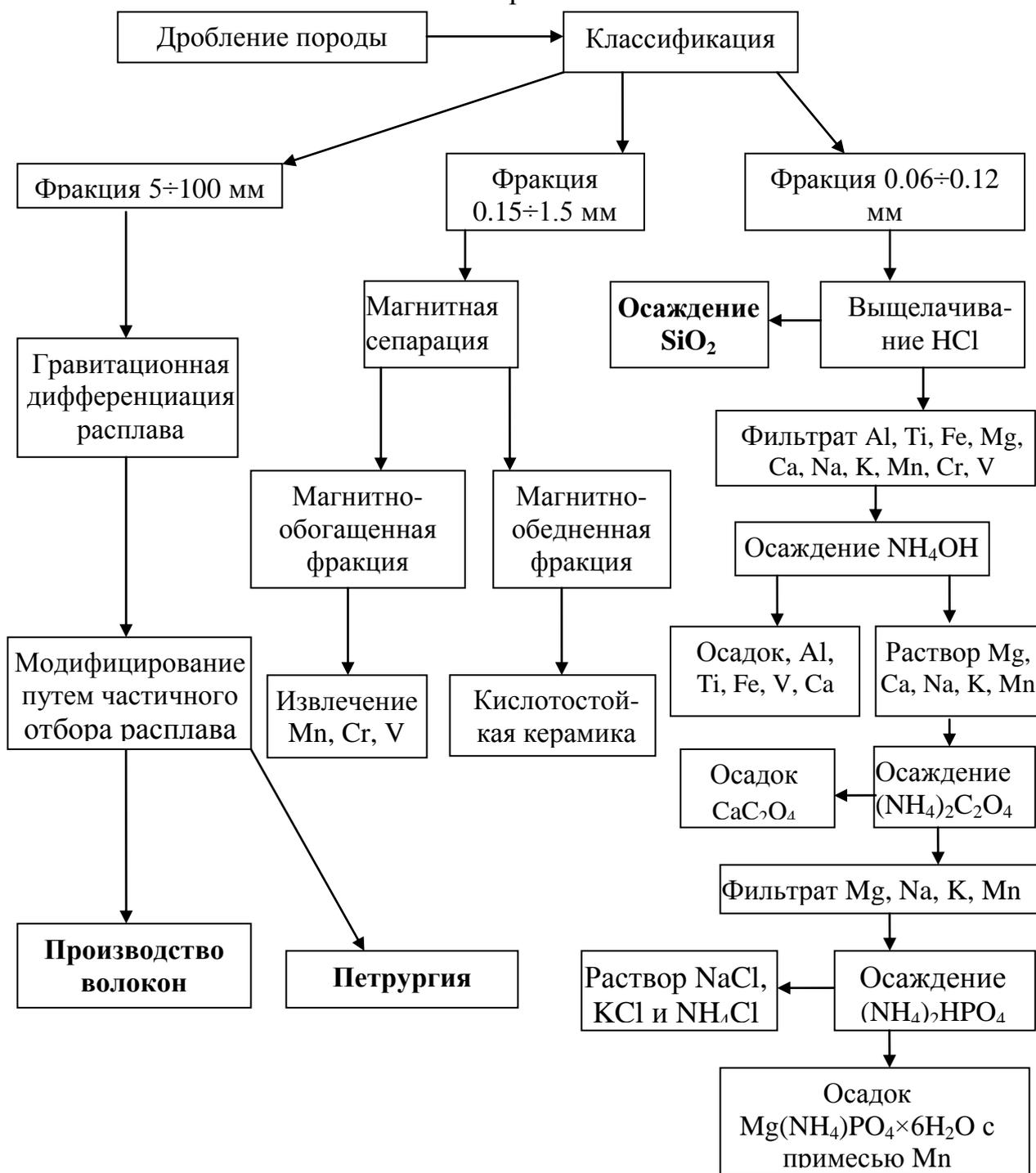
Прокаливание этого осадка при температуре  $900-1100^\circ C$  позволяет получить пирофосфат магния  $Mg_2P_2O_7$  и аммиак, который может повторно использоваться в процессе.

Значительная часть марганца попадает в осадок с  $Mg(NH_4)PO_4 \cdot 6H_2O$ . Гексагидрат магнийаммонийфосфата, содержащий примесь марганца, – это комплексное минеральное удобрение пролонгированного действия. Конечный

фильтрат содержит, в основном аммонийные соли и хлорид натрия, а также незначительные количества хлорида калия и других примесей.

Предлагаемая принципиальная схема переработки отходов габбро-базальтового сырья (рис.) позволяет эффективно решить задачу его комплексного использования.

Рис. Принципиальная схема комплексной переработки габбро-базальтового сырья.



**Извлечение марганца, хрома и ванадия из отходов и побочных продуктов переработки габбро-базальтового сырья.** Одной из составляющих комплексной переработки габбро-базальтового сырья, является выделение Mn, Cr и V из отходов и побочных продуктов. Целевое извлечение этих металлов из данного вида сырья, вряд ли, может быть рентабельным. Однако, при попутном извлечении, когда большая доля затрат относится на производство основных видов продукции, выделение этих элементов может быть экономически целесообразным. В пользу этого предложения, свидетельствуют и данные о существующей в РФ ситуации с этими металлами. В Государственном докладе "О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2013 году", говорится о том, что "марганцевые и хромовые руды в России являются остродефицитным сырьем". Самый существенный недостаток ванадиевого производства в РФ заключается в высоком уровне загрязнения пылегазовыми, жидкими и твердыми отходами.

Мы далеки от мысли о том, что попутное извлечение Mn, Cr и V при комплексной переработке габбро-базальтового сырья, решит проблему этих металлов в России, но, полученные результаты, а также экологическая безопасность предлагаемых методов, на наш взгляд, представляют научный и практический интерес.

В предложенной комплексной схеме переработки габбро-базальтового сырья, из аксессуарных металлов, только марганец (при обычном его содержании десятые и сотые доли %) концентрируется на последнем ее этапе: при совместном соосаждении с магнием в осадке  $Mg(NH_4)PO_4 \cdot 6H_2O$ . Для выделения Mn, осадок растворяют в азотной кислоте и в нагретый раствор (не допуская его выпаривания досуха), добавляют небольшими порциями  $KClO_3$ . Когда жидкость над осадком станет светлой и при добавлении  $KClO_3$  раствор не будет темнеть – осаждение закончено. Раствор охлаждают, отфильтровывают осадок и промывают его  $HNO_3$ , или холодной водой. Мелкий, темнубурый (иногда почти черный) осадок представляет собой гидратированную двуокись марганца.

При высоком содержании Mn (1-2%), его можно выделить аммиаком (в комплексной схеме переработки) добавив перед осаждением окислитель  $KClO_3$ .

Что касается хрома и ванадия, то эти металлы целесообразно извлекать из растворов выщелачивания, образующихся в процессе модифицирования состава сырья хлороводородной кислотой, либо из придонного слоя при кристаллизационной дифференциации расплава.

При переработке солянокислых растворов выщелачивания габбро-базальтового сырья из технологического цикла исключаются стадии: сплавления с содой, растворения продуктов в хлороводородной кислоте и обескремнивания раствора. Для сокращения объема перерабатываемого раствора его можно частично выпарить, отогнав при этом HCl для повторного использования.

Твердый остаток и фильтрат, после осаждения «аммиачной группы», могут перерабатываться по предложенной комплексной схеме. При этом продукты сплавления с содой могут первоначально выщелачиваться водой, что позволяет отделить железо и титан от алюминия, хрома и ванадия.

Для отделения хрома от алюминия применяют метод, основанный на окислении хрома до хромата хлорной кислотой и последующем осаждении алюминия аммиаком.

В литературе также имеются сведения об извлечении хрома и ванадия из концентрата, содержащего:  $TiO_2$ ;  $Al_2O_3$ ;  $Fe_2O_3$ ;  $FeO$ ;  $Cr_2O_3$ ;  $V_2O_5$ ,  $Na_2O$  и  $K_2O$ , путем сплавления ( $800-1000^{\circ}C$ ) со смесью ( $Na_2CO_3+NaNO_3$ ) и последующего выщелачивания продукта водой (Ж:Т=3, при  $25^{\circ}C$ ). Из раствора выщелачивания, хром и ванадий извлекают осаждением в виде труднорастворимых хромата свинца и ванадата кальция. При этом осадок хромата свинца не захватывает ванадий.

Отделение ванадия от хрома можно также осуществить способом анионного разделения этих элементов.

С определенной степенью достоверности, можно предположить, что, после прохождения процесса гравитационной дифференциации расплава, практически, всё количество Mn, Cr и V будет находиться в придонном слое.

Для переработки придонного слоя можно использовать схему разложения хромсодержащих силикатов. Сырье сплавляют с карбонатом натрия, переводя хром и алюминий в водный раствор. Для полного извлечения Al, при выщелачивании сплава водой, добавляют NaOH. В отфильтрованном щелочном растворе, осаждают алюминий (вместе с примесью  $SiO_2$ ) кипячением с нитратом аммония. В фильтрате от Al, осаждают аммиаком хром, после восстановления спиртом и хлороводородной кислотой. Осадок, из водного раствора растворяют в HCl и выделяют оставшуюся кремневую кислоту обычным путем.

В солянокислом растворе остается железо, магний, незначительное количество титана, а также марганец и ванадий. Осаждением аммиаком в осадок переводят Fe, Ti и V. Отделение ванадия от железа и титана можно осуществить осаждением этих металлов NaOH.

### **Выводы.**

1. Рассмотрено состояние вопроса и задачи исследований в области использования габбро-базальтового сырья для производства современных материалов, применяемых в различных отраслях промышленности. Приведены сведения по петрографии и петрохимии габбро-базальтовых пород месторождений России.

2. Предложен способ расчета минеральных составов магматических горных пород на основе их химического анализа. Полученные результаты расчетов показали хорошее соответствие экспериментальным данным, имеющимся в отечественной и зарубежной литературе по минеральным составам этих пород.

Рассчитанные этим способом минеральные составы пород 11 месторождений габбро-базальтового сырья России (представленные различными семействами и видами) соответствуют минеральным составам этих пород, приведенным в Петрографическом кодексе РФ.

3. На основе экспериментальных исследований и ФХМ процессов: магнитной сепарации измельченного сырья; кристаллизационной и гравитационной дифференциации расплавов; плавления в окислительной, восстановительной и инертной атмосферах; выщелачивания минеральными кислотами габбро-базальтового сырья, разработаны новые методы целенаправленного модифицирования его минерального и химического состава.

4. Предложены способы получения из неиспользуемой, в настоящее время, части габбро-базальтового сырья:

- каменной керамики различного назначения с применением связующего компонента, что упрощает технологию, делает ее менее энергозатратной, а также расширяет сырьевую базу и ассортимент получаемых изделий;

- высокодисперсного порошка методом ультразвукового диспергирования, керамика из которого, имеет более высокие значения плотности, твердости и кислотостойкости, чем природный базальт;

- антикоррозионных покрытий из мелкодисперсного порошка на металлических поверхностях с использованием высокотемпературных неорганических связующих.

5. На основе каменной керамики и рубленых непрерывных базальтовых волокон, с использованием фосфатного связующего, получен фрикционный материал, который может быть использован при изготовлении тормозных колодок и дисков сцепления автотранспорта, а также для тормозных колодок самолетов, буровых установок и подъемных механизмов.

6. Созданы физико-химические основы пиро- и гидрометаллургических методов переработки отходов производств, использующих габбро-базальтовое сырье. На основе результатов этих исследований, предложена комплексная схема переработки габбро-базальтового сырья, включающая переработку отходов, а также извлечение аксессуарных металлов (Mn, Cr и V).

**Содержание работы изложено в следующих основных публикациях.**

**Статьи в журналах рекомендованных ВАК:**

1. Взаимодействие базальта с хлороводородной кислотой / И.З.Бабиевская, Н.П.Дергачева, С.В.Фомичев, В.А.Кренев // Журнал Химическая технология,-2008.-Т.9-№3.-С.103-107.-ISSN 1684-5811.

2. Физико-химическое моделирование процессов формирования базальтовых расплавов для петрургии / И.З.Бабиевская, Н.Ф.Дробот, С.В.Фомичев, В.А.Кренев // Журнал Неорганические материалы.-2008.-Т.44-№12.-С.1476-1482.

3. Равновесный состав продуктов плавления основных минералов, входящих в состав базальта / И.З.Бабиевская, С.В.Фомичёв, В.А.Кренёв // Журнал Неорганические материалы.-2009.-Т.45-№1.-С.58-64.

4. Взаимодействие базальта с кислотнo-органическими средами / Н.Ф.Дробот, О.А.Носкова, С.В.Фомичев, В.А.Крeнев // Журнал Химическая технология.-2009.-Т.10-№2.-С.112-118.

5. Исследование базальтовых материалов локальными рентгeноспектральными методами анализа / Н.Ф.Дробот, В.А.Крeнев, Т.А.Куприянова, М.Н.Филиппов, С.В.Фомичев // Журнал Неорганические материалы.-2009.-Т.45-№3.-С.324-329.

6. Исследование процесса взаимодействия базальта с хлороводородной кислотой / Н.В.Кочеткова, Н.П.Дергачева, С.В.Фомичев, В.А.Крeнев // Журнал неорганической химии.-2009.-Т.54-№6.-С.907-911.

7. Взаимодействие базальта с ортофосфорной кислотой / Н.В.Кочеткова, Н.П.Дергачева, С.В.Фомичев, В.А.Крeнев // Журнал неорганической химии.-2009.-Т.54-№6.-С.912-917.

8. Физико-химическое моделирование и экспериментальное исследование взаимодействия в системе Si – Al – Ca – Mg – Fe – Na – K – V - Cl – H – O (Ar) / Н.В.Кочеткова, Н.П.Дергачева, С.В.Фомичев, В.А.Крeнев // Журнал неорганической химии.-2009.-Т.54-№7.-С.1205-1211.

9. Модифицирование состава габбро-базальтового сырья выщелачиванием соляной и фосфорной кислотами / И.З.Бабиевская, Н.П.Дергачева, С.В.Фомичев, В.А.Крeнев // Журнал Химическая технология.-2009.-Т.10-№7.-С.412-416.

Modifying the Composition of Gabbro Basalts by Leaching with Hydrochloric and Phosphoric Acids. / I.Z.Babievskaya, N.P.Dergacheva, S.V.Fomichev, V.A.Krenev // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. -2010.-Vol. 44.-No.4. -P.580-583.

10. Расчет минерального состава базальтовых пород /И.З.Бабиевская, Н.Ф.Дробот, С.В.Фомичев, В.А.Крeнев // Журнал Неорганические материалы.-2009.-Т.45-№8.-С.987-989.

11. Выщелачивание базальта ортофосфорной кислотой / Н.П.Дергачева, Н.В.Кочеткова, С.В.Фомичев, В.А.Крeнев // Журнал Неорганические материалы.-2009.-Т.45-№12.-С.1462-1465.

12. Поведение примесных металлов при сплавлении магматических горных пород со смесью карбоната натрия и оксида кальция / Н.П.Дергачева, И.З.Бабиевская, Н.Ф.Дробот, А.В.Стеблевский, С.В.Фомичев, В.А.Крeнев // Журнал Химическая технология.-2009.-Т.10-№12.-С.744-747.

Behavior of Impurity Metals in the Fusion of Magmatic Rocks with a Mixture of Sodium Carbonate and Calcium Oxide. / N.P.Dergacheva, I.Z.Babievskaya, N.F.Drobot, A.V.Steblevskii, S.V.Fomichev. V.A.Krenev // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. -2011. -Vol.45. No.4. P.517-520.

13. Физико-химическое моделирование процессов сплавления базальта и диабазы с карбонатом натрия и его смесью с оксидом кальция / И.З.Бабиевская, Н.П.Дергачева, Н.Ф.Дробот, С.В.Фомичев, В.А.Крeнев // Журнал Неорганические материалы.-2010.-Т.46-№1.-С.72-76.

14. Получение керамических материалов спеканием измельченного базальта /

С.В.Фомичев, Н.П.Дергачева, А.В.Стеблевский, В.А.Кренев // Журнал Химическая технология.-2010.-Т.11-№2.-С.106-110.

Production of Ceramic Materials by the Sintering of Ground Basalt / S.V.Fomichev, N.P.Dergacheva, A.V.Steblevskii, V.A.Krenev // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. -2011. -Vol.45, No.4. -P.526-529.

15. Физико-химическое моделирование и экспериментальное исследование взаимодействия в системе Si – Al – Ca – Mg – Fe – Na – K – Cr - Cl – H – O / Н.В.Кочеткова, Н.П.Дергачева, С.В.Фомичев, В.А.Кренев // Журнал неорганической химии.-2010.-Т.55-№7.-С.1194-1197.

16. Критерии оценки технологических свойств габбро-базальтовых пород / С.В.Фомичев, И.З.Бабиевская, Н.П.Дергачева, О.А.Носкова, В.А.Кренев // Журнал Химическая технология.-2010.-Т.11-№7.-С.419-424.

Criteria for Assessing Technological Properties of Gabbro–Basalt Rocks / S.V.Fomichev, I.Z.Babievskaya, N.P.Dergacheva, O.A.Noskova, V.A.Krenev // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. -2012. -Vol.46. No.4. P.424-428.

17. Оценка и модифицирование исходного состава габбро-базальтовых пород для получения минеральных волокон и изделий каменного литья / С.В.Фомичев, И.З.Бабиевская, Н.П.Дергачева, О.А.Носкова, В.А.Кренев // Журнал Неорганические материалы.-2010.-Т.46-№10.-С.1240-1245.

18. Получение керамических материалов из базальта с использованием связующего компонента / С.В.Фомичев, Н.П.Дергачева, О.А.Носкова, А.В.Стеблевский, К.С.Гавричев, А.В.Хорошилов, В.А.Кренев // Журнал Химическая технология.-2011.-Т.12-№3.-С.129-133.

19. Извлечение ценных компонентов базальта методом спекания его с карбонатом натрия /Н.Ф.Дробот, О.А.Носкова, А.В.Стеблевский, С.В.Фомичев, В.А.Кренев // Журнал Химическая технология.-2010.-Т.11-№9.-С.536-542.

Recovery of Valuable Components from Basalt Waste by Sintering It with Sodium Carbonate. / N.F.Drobot, O.A.Noskova, A.V.Steblevskii, S.V.Fomichev, and V.A.Krenev // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. -2011.Vol.45. -No.5. P.769-775.

20. Расчет минерального состава горных пород группы габбро по данным химического анализа / И.З.Бабиевская, Н.Ф.Дробот, С.В.Фомичев, В.А.Кренев // Журнал Неорганические материалы.-2011.-Т.47-№6.-С.709-712.

21. Получение тонкодисперсного порошка базальта методом ультразвукового диспергирования / С.В.Фомичев, Н.Ф.Булычев, Н.П.Дергачева, О.А.Носкова, В.А.Кренев // Журнал Химическая технология.-2012.-Т.13-№3.-С.193-196.

22. Применение химико-металлургических методов для переработки габбро-базальтового сырья / Н.Ф.Дробот, О.А.Носкова, А.В.Стеблевский, С.В.Фомичев, В.А.Кренев // Журнал Химическая технология.-2012.-Т.13-№5.-С.286-290.

Use of Chemical and Metallurgical Methods for Processing of Gabbro–Basalt Raw Material / N.F.Drobot, O.A.Noskova, A.V.Steblevskii, S.V.Fomichev, K.A.Krenev // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. -2013. -Vol.47. -No.4. P.484-488.

23. Применение высокодисперсного порошка базальта для изготовления каменной керамики / С.В.Фомичев, Н.П.Дергачева, И.З.Бабиевская, О.А.Носкова, В.А.Кренив // Журнал Химическая технология.-2012.-Т.13-№12.-С.666-669.

Use of Highly Dispersed Basalt Powder for Manufacturing Stone Ceramics / S.V.Fomichev, N.P.Dergacheva, I.Z.Babievskaya, O.A.Noskova, V.A.Krenev // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. -2013. -Vol.47. -No.5. -P.626-628.

24. Экспериментальные и расчётные методы определения минерального состава горных пород в производстве минеральных волокон и петрургии / В.А.Кренив, И.З.Бабиевская, Н.П.Дергачева, С.В.Фомичев, // Журнал Неорганические материалы.-2013.-Т.49-№4.-С.424-428.

25. Влияние содержания железа на процесс спекания измельченного базальта с целью получения керамики. / Дробот Н.Ф., Носкова О.А., Хорошилов А.В., Стеблевский А.В., Фомичев С.В., Кренив В.А. // Журнал Неорганические материалы.-2014.-Т.50-№3.-С.339-344.

26. Фазовый состав метаморфизированного базальта и продуктов его спекания. / Дробот Н.Ф., Носкова О.А., Баранчиков А.Е., Хорошилов А.В., Фомичев С.В., Кренив В.А. // Журнал неорганические материалы. 2016. Т.52. №1. С.1-8.

27. Новый метод модифицирования элементно-фазового состава габбро-базальтового сырья. / Н.П.Дергачева, Н.Ф.Дробот, С.В.Фомичев, Е.И.Свиридова, В.А.Кренив. // Химическая технология.-2016. Т.17. №8. С.338-344.

28. Применение метода магнитной сепарации для модифицирования состава базальтового сырья. / Н.Ф. Дробот, О.А. Носкова, А.Е.Баранчиков, А.В. Хорошилов, С.В.Фомичев, В.А.Кренив. // Химическая технология.-2016. Т.17. №12. С.631-637.

#### **Публикации в материалах научных мероприятий:**

1. Исследование базальтовых материалов локальными рентгеноспектральными методами анализа / Т.А.Куприянова, М.Н.Филиппов, Н.Ф.Дробот, С.В.Фомичев, В.А.Кренив // VI Всероссийская конференция по рентгеноспектральному анализу: матер. конф. -Краснодар, 2008.-С.159.

2. Некоторые аспекты процессов модифицирования состава базальтового сырья / С.В.Фомичев, И.З.Бабиевская, Н.П.Дергачева, В.А.Кренив // II международная конференция «Современные проблемы общей и неорганической химии»: сб. трудов. – М. 2009. С.521-526.

3. Взаимодействие базальта с хлороводородной кислотой / В.А.Кренив, Н.В.Кочеткова, Н.П.Дергачева, С.В.Фомичев // IX Международное Курнаковское совещание по физико- химическому анализу: тезисы докладов.-Пермь, 2010.-С.203.

4. Расчет минерального состава базальтовых пород / С.В.Фомичев, В.А.Кренив, И.З.Бабиевская, Н.Ф.Дробот // IX Международное Курнаковское совещание по физико- химическому анализу: тезисы докладов.-Пермь, 2010.-С.254.

5. Габбро-базальтовые породы как сырье для получения минеральных волокон и изделий петрургии / И.З.Бабиевская, Н.Ф.Дробот, С.В.Фомичев, В.А.Кренив // XI

Всероссийская научно-практическая конференция «Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья»: доклады конф.- Бийск, 2012.- С.7.

6. Оценка технологических свойств габбро-базальтовых расплавов методом физико-химического моделирования / С.В.Фомичев, В.А.Бычинский, К.В.Чудненко, И.З.Бабиевская, В.А.Кренин // IV Всероссийская конференция «Химическая технология», сб. тезисов докл.-М., 2012.- т.4.-С.155-156.

7. Химико-металлургические методы в технологии переработки габбро-базальтового сырья / В.А.Кренин, Н.П.Дергачева, Н.Ф.Дробот, Носкова О.А., С.В.Фомичев // IV Всероссийская конференция «Химическая технология», сб. тезисов докл.-М., 2012.- т.4.- С.225-226.

8. Термодинамический анализ процессов переработки габбро-базальтового сырья. / Бабиевская И.З., Дергачева Н.П., Дробот Н.Ф., Кренин В.А., Фомичев С.В. // XIX Международная конференция по химической термодинамике в России. Докл. Конф. Москва, 24-28 июня 2013.-С.449.

#### **Патенты на изобретения:**

1. Пат. 2 361 825 С1 Российская Федерация, МПК С03В 1/00 (2006.01). Способ подготовки базальтового сырья / Кренин В.А., Бабиевская И.З., Дергачева Н.П., Дробот Н.Ф., Ермаков В.А., Кочеткова Н.В., Фомичев С.В.; заявитель и патентообладатель Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской академии наук. -№2007140652/03; заявл.06.11.2007; опубл.20.07.2009, Бюл.№20.

2. Пат. 2 398 744 С1 Российская Федерация, МПК С03В 1/00 (2006.01). Способ оптимизации состава базальтового сырья / Кренин В.А., Бабиевская И.З., Дергачева Н.П., Дробот Н.Ф., Ермаков В.А., Кочеткова Н.В., Фомичев С.В.; заявитель и патентообладатель Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской академии наук. -№2008149269/03; заявл.16.12.2008; опубл.10.09.2010, Бюл.№25.

**Благодарности.** Большой объем исследований не мог бы быть выполнен без неоценимой помощи моих непосредственных коллег: И.З.Бабиевской, Н.П.Дергачевой, Н.Ф.Дробот, В.П.Данилова, А.Е.Баранчикова и безвременно ушедших от нас О.А.Носковой и В.Ф.Рюрикова; сотрудников лабораторий ИОНХ РАН, руководимых: А.С.Алиханяном, К.С.Гавричевым, Н.Т.Кузнецовым, М.Н.Филипповым, В.О.Абрамовым; коллег из Института геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН: В.А.Бычинского и К.В.Чудненко. **Приношу всем им мою искреннюю благодарность и признательность, и особенно моему научному консультанту Кренину Владимиру Александровичу!**

Автор выражает также глубокую благодарность оппонентам за внимательное и благожелательное рассмотрение диссертационной работы и Ученому секретарю Диссертационного совета Д 002.021.02 М.А.Рюмину за большую помощь в подготовке к защите.