

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
НАУКИ ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им.  
Н.С.Курнакова РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИОНХ РАН).**

На правах рукописи

Фомичёв Сергей Викторович

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ  
ГАББРО-БАЗАЛЬТОВОГО СЫРЬЯ.**

Специальность 02.00.04 – Физическая химия

Диссертация на соискание учёной степени доктора химических наук

Научный консультант доктор химических наук

Кренёв Владимир Александрович

Москва – 2017

## **СОДЕРЖАНИЕ.**

Стр.

### **ВВЕДЕНИЕ.**

Состояние вопроса и задачи исследования. ....	5
Актуальность проблемы. ....	20
Цель работы. ....	21
Задачи исследования. ....	22
Методологический подход и экспериментальные методы исследования. ....	22
Научная новизна. ....	24
Практическая значимость. ....	25
Апробация диссертации. ....	26
Личный вклад автора. ....	27

### **ГЛАВА I. ГАББРО-БАЗАЛЬТОВОЕ СЫРЬЕ РОССИИ.**

1.1. Горные породы габбро-базальтового сырья. ....	29
1.2. Разрабатываемые и подготовленные к освоению габбро-базальтовые месторождения России. ....	32
1.3. Минералы габбро-базальтовых пород. ....	33
1.3.1. Полевые шпаты. ....	33
1.3.2. Пироксены. ....	41
1.3.3. Амфиболы. ....	44
1.3.4. Слюды. ....	45
1.3.5. Оливины. ....	45
1.3.6. Минералы кремнезема. ....	46
1.3.7. Фельдшпатоиды. ....	46
1.3.8. Шпинели. ....	47
1.3.9. Акцессорные минералы. ....	48
1.3.10. Рудные минералы. ....	49
1.3.11. Прочие минералы и примеси металлов. ....	49

1.4. Выводы к главе. ....	51
<b>ГЛАВА II. МЕТОДЫ ОЦЕНКИ СВОЙСТВ И РАСЧЕТ МИНЕРАЛЬНЫХ СОСТАВОВ ГАББРО-БАЗАЛЬТОВЫХ ПОРОД.</b>	
2.1. Эталонные месторождения, коэффициенты $K$ и $M_k$ . ....	52
2.2. Коэффициенты $K_i$ , $K_{Py}$ , $M_{общ}$ и $M_{Py}$ . ....	54
2.3. Свойства габбро-базальтовых расплавов. ....	59
2.4. Минеральный состав габбро-базальтовых пород и методы его определения. ....	64
2.5. Расчет минерального состава магматических горных пород на основе данных их химического анализа. ....	68
2.5.1. Расчет минерального состава сырья месторождений России с различным содержанием основных компонентов. ....	81
2.6. Выводы к главе. ....	91
<b>ГЛАВА III. МЕТОДЫ МОДИФИЦИРОВАНИЯ СОСТАВА ГАББРО-БАЗАЛЬТОВОГО СЫРЬЯ.</b>	
3.1. Кристаллизационная и гравитационная дифференциация магмы. ....	93
3.2. Последовательность кристаллизации минералов из магматических расплавов. ....	95
3.3. Гравитационная дифференциация при кристаллизации базальтовых расплавов в лабораторных условиях. ....	98
3.3.1. Модифицирование состава базальтового сырья на основе гравитационной дифференциации расплавов. ....	101
3.4. Модифицирование состава габбро-базальтового сырья при плавлении в окислительной, инертной и восстановительной атмосферах. ....	104
3.5. Модифицирование состава базальтового сырья методом магнитной сепарации. ....	112
3.6. Выщелачивание базальта хлороводородной и ортофосфорной кислотами. ....	133

3.6.1. Модифицирование состава базальтового сырья выщелачиванием хлороводородной и ортофосфорной кислотами. ....	152
3.7. Выводы к главе. ....	154
<b>ГЛАВА IV. ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИКИ, ЗАЩИТНЫХ И ФРИКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ГАББРО-БАЗАЛЬТОВОГО СЫРЬЯ.</b>	
4.1. Получение керамики методом спекания измельченного базальта. ....	156
4.2. Получение керамики с использованием связующего компонента. ....	163
4.3. Получение высокодисперсного порошка базальта методом ультразвукового диспергирования ....	171
4.3.1. Керамика из высокодисперсного порошка базальта. ....	176
4.4. Физико-химические и механические свойства полученных образцов керамики. ....	178
4.5. Антикоррозионные покрытия из габбро-базальтов. ....	181
4.6. Фрикционные материалы на основе базальта и рубленых непрерывных волокон. ....	189
4.7. Выводы к главе. ....	195
<b>ГЛАВА V. НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ГАББРО-БАЗАЛЬТОВОГО СЫРЬЯ.</b>	
5.1. Физико-химические основы методов переработки отходов при использовании габбро-базальтового сырья. ....	193
5.2. Схема комплексной переработки отходов при использовании габбро-базальтового сырья. ....	201
5.3. Извлечение марганца, хрома и ванадия из отходов и побочных продуктов переработки габбро-базальтового сырья. ....	211
5.4. Выводы к главе. ....	215
<b>ОБЩИЕ ВЫВОДЫ.</b> ....	216
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.</b> ....	218

## ВВЕДЕНИЕ.

**Состояние вопроса и задачи исследований** (краткие исторические и технические сведения).

Среди магматических горных пород преобладают различные виды базальтов и габброидов [1]. Это нерудные полезные ископаемые, которые с древнейших времен используются в качестве строительного камня и декоративного материала для облицовки наружных стен, зданий, лестниц, ограждений и т.д. В настоящее время они служат, в основном, для производства щебня, минеральных волокон и изделий из них, а также для целей петрургии.

В начале XX века, в Париже, были проведены эксперименты по получению материалов и изделий путем плавления базальтов. На основе результатов этих исследований во Франции, а затем в Германии, были построены камнелитейные заводы [2].

В нашей стране исследования по плавлению базальтов были начаты в двадцатые годы прошлого столетия (Левинсон-Лессинг Ф.Ю., Гинсберг А.С., Флоренский П.А. [3] и др.). Наибольшее развитие эти работы получили в 50-60-е гг. (Рашин Г.А., Лапин В.В., Четвериков С.Д., Цветков А.И. и др.). На Украине [4], в РСФСР, Армении и Грузии были разработаны научные основы петрургии, на базе которых в СССР, а затем в Чехословакии и Польше, было создано камнелитейное производство [5-7].

Плавку базальтовой шихты (1400-1500°C) осуществляли в ваннных регенеративных, вращающихся, шахтно-ваннных, электродуговых и др. типах печей. Расплавленную массу заливали в металлические формы из жаропрочной стали или в формы, изготовленные из формовочной смеси песка и глины. Формы с отливками выдерживали в печи-кристаллизаторе (900-920°C), а затем в отжигательной печи (800-20°C). Расход условного топлива на тонну продукта достигал 500 кг. Вместе с тем, можно было использовать любой вид топлива: мазут, коксовый газ, природный газ, электроэнергию, что, в целом, делало камнелитейное производство рентабельным.

Изменяя химический состав расплава, режим плавления, кристаллизации и отжига, можно получать петруггические изделия с уникальными свойствами: значения их твердости колеблется между твердостью кварца и корунда; устойчивость к истиранию выше, чем у естественного камня в 4-6 раз, марганцовистой стали почти в 10, а чугуна – в 20 раз; высокая антикоррозионная стойкость позволяет противостоять воздействию практически всех щелочей и солей (в том числе, расплавов последних). Сравнение эксплуатационных сроков показало, что в условиях воздействия 20%-ной серной кислоты при температуре 60°C, традиционная свинцовая футеровка служит 6 месяцев, а камнелитейная 5-6 лет.

Коррозионностойкие плиты и фасонное литье применяют в химической, коксохимической, горнорудной и металлургической промышленности как износостойчивые изделия для облицовки каналов, желобов, течек, бункеров и др.; изоляторы, щеткодержатели, штанги для масляных выключателей и др. – в электротехнической. Этот перечень можно без труда продолжить. В СССР потребность в каменном литье только Украины, по самым минимальным расчётам, составляла 520 тыс.т.

Наряду с созданием петруггических производств, была разработана технология базальтовых каменно-керамических изделий методом прессования и последующего обжига. Порошок для прессования приготавливали мокрым или сухим способом. Прессовки сушили в туннельных сушилках, затем обжигали при температуре 1100°C. Свойства базальтовых каменно-керамических изделий почти по всем показателям близки к каменному литью. При этом технология спеченного базальта значительно была проще камнелитейной, а максимальная температура процесса 1000-1100°C.

Спеканию подвергаются не только базальты определённого химического и минерального состава, а, практически, все магматические горные породы при этом не требуется строгий температурный контроль, как на стадии спекания, так и при остывании изделий. Базальтовая керамика позволяет изготавливать

изделия сложной формы, получение которых методом каменного литья иногда просто невозможно [5, 7].

Вслед за петрургией начали интенсивно развиваться научные и прикладные исследования в области получения, так называемых, базальтовых волокон – дискретных (штапельных) длиной от нескольких миллиметров до нескольких сантиметров. В Японии, Дании, Чехословакии, Швеции, Великобритании, Венгрии, СССР и других странах создавались производства этих волокон и изделий на их основе [8-11].

Исследования возможностей производства базальтовых непрерывных волокон (БНВ), имеющих неопределенно большую длину, достигающую 30 и более километров, были начаты в 60-х годах прошлого столетия одновременно в СССР и США, но успешно завершены были только в СССР (на Украине).

В 1985 г. под Киевом была создана первая промышленная установка для производства БНВ. Технология и оборудование были, для своего времени, выдающимися достижениями, несмотря на высокую энергоемкость, сложность и дороговизну. Но, поскольку БНВ производились, в основном, для нужд оборонной промышленности, об их себестоимости особенно не задумывались [12].

В 1990-92 г.г. подобное производство было создано в г. Судогда (Россия). В то время эти два завода являлись основными производителями БНВ в мире. Они впервые начали экспортировать БНВ и материалы на их основе в Европу, Америку и Канаду.

Примерно в это же время подобные установки были построены украинскими специалистами в Грузии и Казахстане.

После распада СССР централизованное финансирование работ по БНВ прекратилось.

Лишь, спустя почти 10 лет, были начаты исследования по созданию нового поколения технологии и оборудования для производства БНВ. Эти работы были вызваны, прежде всего, возросшей стоимостью энергоносителей.

К сожалению, при имеющихся в то время знаниях, и уровне инвестиций, не удалось получить волокно, которое конкурировало бы со стекловолокном.

Только в начале XXI века, с появлением новых предприятий, на которых были усовершенствованы основные технологические процессы производства, ситуация изменилась в лучшую сторону.

Сегодня лидером в производстве БНВ в России является компания «Каменный век» (г. Дубна), основанная в 2002 г. и специализирующаяся на производстве непрерывного базальтового волокна высшего качества в виде ровинга (непрерывные пряди из комплексных нитей), крученой нити, рубленого волокна и базальтовой ткани.

В настоящее время производство дискретного тонкого и супертонкого волокна является, хорошо отработанной технологией. В мире имеется достаточно большое количество производителей этого продукта и изделий на его основе.

Дискретные волокна классифицируются по диаметру (мкм): микротонкое (МТВ) $<0.5$ , ультратонкое (УТВ) $>0.5$ , супертонкое (СТВ) 1-3, тонкое 4-12, утолщенное 13-25 и грубое  $>25$ . Тонкие и утолщенные волокна имеют длину 5-30 мм, а грубые – 3-15 мм.

Производство дискретных волокон, так называемым «дуплекс-способом», заключается в следующем: базальт расплавляется, расплав гомогенизируется и под действием собственного веса «проливается» через фильерные пластины, образуя капли. Из этих капель вытягиваются волокна, которые раздуваются высокотемпературной газовой смесью, обдувающей волокно под углом 90°. Происходит оплавление первичного волокна и вытягивание высокоскоростным потоком раскаленного газа вторичных элементарных волокон. Более современным является многовалковый центробежный метод, в котором распыление волокна происходит на высокоскоростных (до 6500 об/мин) центрифугах. В процессе формирования волокна расплавленное сырье проходит через электромагнитное поле (так называемая «эйфелевская»

технология). В результате получается качественное волокно диаметром 3-4.5 мкм и длиной 35-50 мм с малым количеством (не более 2%) неволокнистых включений («корольков»).

Волокна, получаемые этими методами, потоком газа уносятся в камеру волокноосаждения, где осаждаются на движущийся сетчатый транспортер в виде ковра, который наматывается на приемный барабан. Толщина ковра определяется скоростью движения транспортера. Ковер из этого волокна, благодаря структуре «упругой путанки», сохраняет форму при толщине 5-100 мм даже в отсутствии связующего.

Картон и плиты, изготовленные из этого ковра, с применением в качестве связки бентонитовой глины, могут работать при температуре 1000°С

Дискретные базальтовые супертонкие волокна (БСТВ) и изделия на их основе являются экологически чистым материалом; обладают высокими теплофизическими и прочностными характеристиками: (коэффициент теплопроводности 0.036-0.041 Вт/(м×К), его значение в интервале температур 0-300°С оптимально при объемной массе 80-110 кг/м<sup>3</sup>); малым коэффициентом линейного расширения; широким температурным интервалом применения (от – 196 до +700°С при постоянном применении и кратковременно до 1000°С), в котором разрушаются углеродные и стеклянные волокна; низкой гигроскопичностью (2-3%), практически не изменяющейся во времени; высокой долговечностью (срок службы 50 лет); высокой химической стойкостью в щелочных и кислотных средах; виброустойчивостью; значительным ослабляющим действием для α- и β-излучения.

Применение БСТВ и изделий на их основе в криогенном производстве позволяет сократить расход электроэнергии на 60% (по сравнению со стекловолокнистой изоляцией). При этом прочность волокон после 40 часов пребывания при температуре жидкого азота (-196°С) не снижается.

Производство непрерывного волокна является достаточно молодой технологией. Требования к сырью для получения БНВ значительно более высокие, чем требования к сырью для производства штапельных волокон.

Для получения непрерывных волокон применяют установки, состоящие из плавильной печи с фидерами, узла формования волокон, механизма вытяжки и намотки, узла приготовления и подачи замазливателя.

Оборудование и технологии продолжают совершенствоваться. Сегодня продукция из непрерывных волокон востребована во многих высокотехнологичных отраслях промышленности.

БНВ, в виде ровинга, крученых нитей и рубленого волокна, являются основой для производства различных типов материалов и изделий.

Структура бетона, при использовании волокна в качестве армирующего материала, близка к структуре с использованием стальной арматуры. При этом базальтобетон обладает более высокой прочностью и деформируемостью. Такой бетон может переносить большие упругие деформации, т.к. базальтовое волокно при растяжении не имеет пластических деформаций, а по упругости превосходит сталь. Волокна обеспечивают «трехмерное» укрепление бетона в отличие от традиционной металлической арматуры, которая обеспечивает «двухмерное» укрепление. Волокна не поддаются электрохимической коррозии. Долговечность грубого базальтового волокна в среде цементного камня составляет не менее 100 лет.

На основе БНВ, способом формования, получают базальтопластики, которые легко режутся алмазным кругом, хорошо обрабатываются при точении, фрезеровании, шлифовании. Наиболее перспективные направления их использования - это производство труб горячего и холодного водоснабжения, канализации, нефтяных скважин, трубопроводов для агрессивных химических сред (соляная, азотная, фосфорная, плавиковая и др. кислоты).

Механические свойства базальтопластиковых труб сопоставимы с трубами из легированных сталей; гарантийный срок службы (даже при

эксплуатации в химически агрессивных средах) составляет от 15 до 30 лет; низкий вес труб (труба из базальтопластика весит в 4-8 раз меньше стальной трубы) позволяет проводить их монтаж без применения специальной погрузо-разгрузочной техники. Стоимость применения этих труб в 5 раз ниже, чем стальных.

Арматура из базальтопластика обладает высокой адгезией с бетоном и равным с ним коэффициентом линейного расширения, а также превосходит стальную арматуру по модулю упругости и разрушающему напряжению. Применение 1 кг базальтопластиковой арматуры заменяет 9.6 кг металла.

БНВ (особенно, полученные из габбро-базальтового сырья с низким содержанием железа) обладают высокими электроизоляционными характеристиками и радиопрозрачностью. Они используются: для производства как высоковольтной (до 250 KV), так и низковольтной (500 V) аппаратуры; обтекателей летательных аппаратов, несущих конструкций антенн, локаторов и другого радиотехнического оборудования.

Фрикционный материал на основе композитов с наполнением базальтовым рубленым непрерывным волокном используется при изготовлении тормозных колодок и дисков сцепления. Особенно важно то, что они сохраняют свою работоспособность до температуры 800°C и не реагируют на наличие воды между тормозным диском и колодкой. Поэтому этот материал может использоваться для изготовления тормозных колодок буровых установок и подъемных механизмов.

БНВ хорошо совместимы с другими компонентами, что позволяет создавать комбинированные материалы. Особого внимания заслуживает комбинация из БНВ и углеродных волокон. Модуль упругости базальтового волокна, составляет около 11000 кгс/мм<sup>2</sup>, а углеродного в 2-5 раз выше. Если к базальтовому волокну добавить углеродное, то модуль упругости и ряд других свойств (в частности электропроводность) будут существенно превышать (или даже качественно менять) уровень свойств базальтового волокна. Ввиду малого

количества добавляемого углеродного волокна, на конечной стоимости такого материала это отразится незначительно.

Благодаря своим уникальным свойствам материалы из габбро-базальтовых пород имеют широкую перспективу применения в различных отраслях промышленности. Это:

- авиационная промышленность и ракетостроение: тепло- и звукоизоляция двигателей и фюзеляжа; конструкционные композиционные и высокотемпературные материалы;

- автомобилестроение: тепло- и звукоизоляционные материалы, армирующие материалы для тормозных колодок, дисков сцепления, конструкционные пластики, негорючие композиционные материалы, корд для автомобильных покрышек, материалы для изготовления топливных баков, баллонов для газа, антикоррозионные ударно- и износостойкие покрытия;

- атомная энергетика: негорючие теплоизоляционные и конструкционные материалы: материалы для радиоактивной защиты; противопожарные двери, кабельные проходки и др.;

- бытовая техника: сантехнические изделия, термоизоляция газовых и электрических шкафов, духовок, электрических печей и др.;

- вагоностроение: негорючие композиционные конструкционные материалы и изделия; тепло- и звукоизоляция вагонов; электроизоляционные материалы;

- коммунальное хозяйство: трубы для подачи воды и отвода сточных выбросов; фильтры для тонкой очистки воздушных и жидких сред, коммунальных стоков, очистных сооружений и др.;

- космическая промышленность: теплозащита из супертонкого базальтового волокна, используемая на космических кораблях «Союз» подтвердила свою высокую эффективность;

- криогенная техника и оборудование: теплоизоляционные материалы при производстве сжиженных газов (кислород, азот и др.);

- машиностроение: композиционные и конструкционные материалы, работающие в условиях повышенных вибраций, знакопеременных нагрузок; сетки для армирования отрезных дисков; звуко- и теплоизоляционные материалы; фильтры для очистки отходящих газов и промышленных стоков;

- металлургия: теплоизоляционные материалы термического оборудования печей, рекуператоров, трубопроводов, коммуникаций; печи для плавки цветных металлов: своды, дверцы; фильтры для фильтрации расплавов при литье; фильтры для очистки отходящих газов на горно-обогатительных и металлургических комбинатах, фильтры очистки сточных вод;

- нефтехимическая промышленность: химически - и износостойкие защитные покрытия емкостей, трубопроводов, нефтепроводов; жаростойкие композиционные материалы;

- производство керамики: теплоизоляция печей и оборудования производства керамических и фарфоровых изделий, печей для производства кирпича;

- производство строительных материалов: конструкционные и облицовочные базальтопластики; армирующие штукатурные сетки; утепленные панели для сборных домов и конструкций перекрытий; подвесные потолки; противопожарные переборки; огнестойкие двери; базальтопластиковая арматура для строительства мостов, тоннелей, шпал железных дорог и метрополитена; гидроизоляционные рулонные и листовые материалы; кровельные материалы; армирующие материалы для строительства плотин; материалы для ирригации земель, противопожарные материалы для строительства высотных домов и промышленных сооружений;

- сельское хозяйство: сетки для укрепления почв; емкости для хранения и транспортировки жидких химических удобрений и пестицидов; материалы для гидропоники, выращивания бактериальных культур;

- строительство портовых сооружений и морских платформ: армирующие и конструкционные материалы из базальтопластиков; лакокрасочные стойкие

покрытия мостов, тоннелей; гидроизоляционные покрытия железобетонных конструкций;

- судостроение: композиционные материалы (стойкие к воздействию морской воды); тепло- и звукоизоляция судовых механизмов и оборудования; теплоизоляционные плиты для корпусов кораблей и переборок; конструкции малых судов; коррозионно стойкие, армированные лакокрасочные покрытия корпусов и судовых надстроек;

- химическая промышленность: производство химически стойких материалов и изделий (труб, емкостей и др.); химически стойкие защитные покрытия металлоконструкций, железобетонных конструкций; фильтры (очистки от пыли, фильтрации промышленных стоков, высокотемпературные);

- электронная промышленность: армирующий материал для производства плат; конструкционные материалы корпусов электронной аппаратуры; электроизоляционные материалы;

- энергетика: теплоизоляция термического оборудования (котлов, турбин, теплотрасс и др.); высоковольтные электроизоляционные материалы; несущая жила для высоковольтных линий электропередач.

Основным, и практически единственным, сдерживающим фактором широкого применения базальтовых волокон и изделий является крайне низкий объем их промышленного производства в России.

Базальтовые волокна не следует рассматривать как конкурента стеклянным, углеродным или арамидным (полиамидным) волокнам. Они имеют свои области применения, в которых не могут использоваться ни стеклянное, ни углеродное, ни арамидное волокно, в силу своих характеристик.

При написании вышеприведенного материала, частично, использована информация из интернет-журнала [<http://www.b-composites.net>].

К сожалению, в России, до настоящего времени, габбро-базальтовое сырье используется, главным образом, в качестве щебня для дорожного строительства и наполнителя бетонов. В гораздо меньших количествах – при

получении дискретных волокон и изделий из них. В производстве непрерывных волокон, отечественное сырье, практически отсутствует. Нет производства камнелитных и керамических материалов.

Исторически ситуация сложилась так, что в СССР наиболее изученными оказались месторождения базальтового сырья Украины и основные научно-технические разработки были выполнены на их основе.

Большинство российских производителей дискретных волокон, и практически все – непрерывных, до сих пор используют базальтовое сырье месторождений Украины. Вместе с тем, в России, на территории от Мурманской области до Хабаровского края, находится более 50 месторождений габбро-базальтового сырья (по неофициальным данным – в два раза больше). Ученные запасы составляют более двух миллиардов кубометров, что позволяет говорить о практической неограниченности сырьевых ресурсов.

Систематизированные сведения о габбро-базальтовых породах России появились только в 1999 г., когда ЗАО «Научно-производственная компания «Базальт-Композит» опубликовало «Кадастр месторождений пород габбро-базальтовой группы» [13].

Этот документ явился первым систематизированным сводом данных о расположении, величине запасов, химическом составе и некоторых физико-механических свойствах (прочность кусков, плавкость, вязкость расплава при различных температурах, кристаллизационная способность) этих пород. Для отдельных месторождений в Кадастре приведены результаты исследований по пригодности сырья для производства минерального волокна и изделий каменного литья, которые были выполнены еще в советское время («Теплопроект», «Теплоизоляция», «НИИСтром», «НИЛ БВ» и др.). Оценивая, в целом, положительно этот документ, нельзя не отметить ряд его недостатков. В Кадастре используется устаревшая (даже на год выпуска), номенклатура горных пород, а приведенные химические анализы сырья некоторых месторождений, не вписываются в граничные содержания породообразующих

оксидов для соответствующих минеральных видов [14]. Кроме того, в разделе «Методика расчета состава шихты», приводится принципиально неверная рекомендация использования для этих целей модуля кислотности шлаковой ваты.

В обзоре «Габбро-базальтовое сырье для производства базальтового волокна» [15], опубликованном в 2003 г. и, во многом дублирующего материалы Кадастра, были допущены те же неточности.

Отдельно необходимо сказать о названиях магматических горных пород. Известны сотни названий этих пород разного состава. Петрографический язык перегружен терминами, которые часто трактуются по-разному. Такая ситуация существует и до настоящего времени, хотя еще в 1995 г., вышло первое издание Петрографического кодекса России. В нем была приведена петрографическая номенклатура (система названий) и рациональная классификация магматических горных пород. В 2009 г. вышло второе издание Кодекса [16], содержащее некоторые дополнения и уточнения.

К сожалению, в современной литературе по технологии габбро-базальтового сырья, до настоящего времени, эта ситуация почти не изменилась. По-прежнему используются архаичные названия пород; многие термины являются синонимами; большое количество названий часто употребляется неверно. Многочисленные тому подтверждения содержатся в цитированных литературных источниках [13, 15].

На сегодняшний день практически нет сведений о химическом составе габбро-базальтовых пород месторождений России, полученных современными инструментальными методами с определением содержания Si, Al, Ti, Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Mn, Mg, Ca, Na, K, H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>, п.п.п. (потерь при прокаливании).

Отсутствие этих данных не позволяет получить даже предварительную оценку технологических свойств габбро-базальтовых пород, определяющую области их использования в различных производствах.

Если исходить из данных химических анализов, приведенных в [15], то, из 52 месторождений России, только 17 пригодно для производства дискретных волокон и 9 для целей петруггии. Сырье остальных месторождений нуждается в модифицировании состава.

В настоящее время, процесс модифицирования заключается в добавлении к исходному сырью доломита или извести (для ультраосновных пород – кремнезема). Количество добавки колеблется от 10 до 30%.

Существенным недостатком этого способа, называемого «подшихтовкой», является то, что изменение состава проходит на стадии плавления сырья. Карбонатные породы требуют измельчения и длительного нагрева для декарбонизации и взаимодействия тугоплавких оксидов магния и кальция 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. Кроме того, повышение в сырье содержания магния и кальция, ухудшает потребительские свойства получаемых материалов.

Сведения о минеральном составе месторождений России также практически отсутствуют.

Экспериментальное определение минерального состава породы является достаточно сложной и трудоемкой процедурой.

Современное состояние науки позволяет на основе данных химических анализов, с помощью методов физико-химического моделирования (ФХМ), выяснить закономерности вхождения химических элементов в структуру породообразующих минералов в процессе кристаллизации магматических расплавов. Это дает возможность получать информацию о протекании определенных природных и технологических процессов с использованием минерального сырья.

Основная стадия процессов производства материалов из габбро-базальтового сырья – получение силикатного расплава с заданными технологическими и физико-химическими свойствами.

При производстве штапельных волокон параметрами, определяющими качество расплава, являются их вязкость и кристаллизационная способность. Для производства непрерывных волокон, помимо указанных критериев, необходимо знание поверхностного натяжения, угла смачивания расплава, температурного интервала выработки и минерального состава.

Экспериментальное изучение фазового состава таких расплавов и процессов их кристаллизации, весьма затруднительно: высокие температуры, многокомпонентность систем, кристаллизация 3-4-х фаз со значительным перекрытием областей их образования и др. В этой ситуации, привлечение возможностей метода ФХМ позволяет решить ряд проблем.

Разработка месторождений габбро-базальтового сырья осуществляется с помощью буровзрывных работ и последующего измельчения породы. При осуществлении этих операций образуется большое количество (10-20%) мелких фракций, не используемых в дальнейшем производстве.

Рациональное использования минерального сырья, предполагает создание методов его добычи и переработки, обеспечивающих максимально полное использование всех ценных составляющих и отходов. Это требование определяет необходимость создания комплексных методов переработки отходов с получением востребованных продуктов [11].

По данным сборника [15], в 2003 г. мощности действующих минераловатных производств оценивались в 12-15 млн.м<sup>3</sup> (эти данные включают мощности предприятий, использующих в качестве сырья промышленные отходы – доменные шлаки, шлаки производства цветных металлов, бой кирпича, глину, песок, сланцы, мергели, туфы, известняки и др.). Выпуск базальтоволоконистой теплоизоляции не превышал 80 тыс.м<sup>3</sup> в год.

Общая потребность всех отраслей российской экономики в утеплителях в 2015 г., должна была составить не менее 70 млн.м<sup>3</sup> в год (в пересчете на плотность теплоизоляционных изделий 100 кг/м<sup>3</sup>) [17]. Для производства такого объема базальтоволокнистых утеплителей понадобилось бы порядка 7 млн.т габбро-базальтового сырья. При добыче и переработке такого количества сырья при минимальной норме отходов (10%), количество последних составит 700 тыс.т.

Экономически, для производства габбро-базальтовых утеплителей, целесообразно использовать сырье из действующих карьеров по добыче щебня, поскольку годовая потребность предприятий по добыче последнего не превышает 10-20% мощности разведанного карьера. При этом, отходы сырья, концентрируются в одном месте, а их суммарное количество возрастает до 800 тыс.т. Такой ориентировочный расчет не учитывает сырье для производства БНВ и каменного литья.

Эти отходы, (помимо кремнезема), содержат, %: 11-19 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 5-18 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+FeO); ~3 TiO<sub>2</sub>; 3-15 MgO; 1-2 MnO; ~1 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ~0.5 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и могут быть использованы для получения таких востребованных продуктов как коагулянты, минеральные пигменты, огнеупоры, соединения марганца, хрома, ванадия.

В настоящее время интерес к базальтовой тематике переживает в России второе рождение.

В 2000 г. был издан учебник «Экспериментальная и техническая петрология» [2], в котором специальный раздел посвящен основам петрургии, а в 2002 г. вышла в свет монография «Основы производства базальтовых волокон и изделий» [18], где приведены результаты интенсивного периода развития научных и прикладных исследований в области получения базальтоволокнистых материалов в СССР.

В 2003 г. появился сборник материалов «Базальтовая вата: история и современность» [19], содержащий разнообразные материалы о базальтовой вате.

В последние годы, ряд интересных статей по базальтовой тематике был опубликован в России и за рубежом. Публикации касаются: влияния минерального состава некоторых магматических пород на процесс получения базальтового волокна [20]; химических процессов при термообработке базальтового волокна [21]; влияния добавки  $ZrO_2$  на твердость базальтовой стеклокерамики [22]; термодинамического моделирования неидеальной минерально-флюидной системы Si-Al-Fe-Mg-Ca-Na-K-H-O-Cl [23]; изучения влияния оксида алюминия на свойства непрерывных базальтовых волокон [24]; возможности использования базитов для производства базальтового волокна [25] и др.

В 2010 г. вышла монография [26] «Релаксационные эффекты в неравновесных конденсированных системах. Базальты от извержения до волокон».

В последнее время уделяется много внимания выбору и технологической оценке габбро-базальтового сырья [27, 28]. Появился определенный интерес к возможности производства и использования защитных покрытий на основе базальта [29].

#### **Актуальность проблемы.**

Как уже отмечалось, в России, имеется более 50 эксплуатируемых, либо подготовленных к эксплуатации, месторождений габбро-базальтового сырья.

На сегодняшний день большинство этих месторождений разрабатываются для получения щебня и лишь некоторые - для производства минераловатных утеплителей.

Такая ситуация сложилась в результате того, что применить «напрямую» технологии, разработанные для украинских базальтов, к российскому сырью нельзя.

В первую очередь, 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 технологических свойств сырья и способов модифицирования его состава.

Проблема рационального использования сырья отдельно взятого месторождения может быть решена только путем создания методов его комплексной переработки, обеспечивающих наиболее полное использование всех ценных составляющих и отходов.

Как показали результаты выполненных нами исследований, отходы основных производств (щебня и минеральных волокон) могут быть использованы для получения базальтовой керамики, антикоррозионных и фрикционных покрытий на различных поверхностях, а также попутного извлечения марганца, хрома и ванадия [30-33].

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

- совершенствованию существующих и созданию новых методов оценки технологических свойств габбро-базальтового сырья, в том числе, на основе расчета его минерального состава методами ФХМ;
- разработке новых способов модифицирования элементно-фазового состава сырья;
- разработке современных методов получения базальтовой керамики различного назначения;
- созданию 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 технологий комплексной переработки габбро-базальтового сырья.

### **Задачи исследования.**

Основными научными задачами, определяющими развитие современных производств с использованием габбро-базальтового сырья являются:

- применение методов компьютерного ФХМ для изучения свойств габбро-базальтовых расплавов;
- создание метода расчета минерального состава магматических горных пород на основе их химического анализа;
- разработка физико-химических основ новых способов модифицирования состава сырья;
- совершенствование существующих и создание новых методов оценки свойств сырья;
- 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.

### **Методологический подход и экспериментальные методы исследования.**

«Физическая химия – раздел химической науки об общих законах, определяющих строение веществ, направление и скорость химических превращений при различных внешних условиях; о количественных взаимодействиях между химическим составом, структурой вещества и его свойствами.

Теоретической основой физической химии являются общие законы физической науки. Она включает учение о строении молекул вещества, химическую термодинамику и химическую кинетику» (Формула специальности 02.00.04).

В ряду областей исследований физической химии находятся: «... расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых

превращений и фазовых переходов»; «изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений»; «Физико-химические основы процессов химической технологии» (из паспорта специальности 02.00.04).

Предметом наших исследований являлись закономерности поведения магматических горных пород при их добыче и переработке, т.е. такие явления, которые имеют физико-химическую сущность и характеризуются совместным, взаимосвязанным проявлением физических и химических процессов [35].

Разработанные в начале прошлого века Н.С. Курнаковым и его учениками [36-38] общие методы физико-химического анализа и успешное приложение их к исследованию металлических и солевых систем создали предпосылки для применения этого метода и в отраслях промышленности, использующих, в частности, нерудные полезные ископаемые.

Однако, простое перенесение физико-химических методов и понятий, полученных на основании экспериментального изучения упрощенных систем, оказалось явно недостаточным. Выход из этого положения заключался в необходимости выяснения основных физико-химических закономерностей природных процессов и нахождения общих методов, базирующихся на этих закономерностях.

В решении этой проблемы основную роль сыграли работы Д.С.Коржинского [39]. Им был разработан метод теоретического физико-химического моделирования природных процессов. Положения теории Д.С.Коржинского не ограничиваются рамками минералогической термодинамики. В равной степени они могут быть применены при исследовании ряда реальных процессов химико-металлургических производств.

В дальнейшем, прогресс физико-химических исследований в этой области, определялся резким повышением уровня технической и аналитической оснащенности работ и особенно внедрением компьютерной техники [40, 41]. Последнее дало возможность отказаться от громоздкого аппарата

стехиометрических уравнений реакций, и перейти к методу минимизации энергии Гиббса, позволяющему представлять физико-химические модели в терминах математического программирования с учетом всех требований термодинамики.

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» [42, 43] (далее «Селектор») и программы термодинамических расчетов (ПТР) «TERRA» (далее "Терра") [44, 45].

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.

### **Научная новизна.**

Разработаны:

- метод расчета минерального состава магматических горных пород;
- метод компьютерного моделирования процессов формирования расплавов габбро-базальтовых пород;
- способы модифицирования состава сырья;
- способ получения каменной керамики с использованием связующего компонента;
- физико-химические основы комплексной переработки габбро-базальтового сырья и отходов.

### **Практическая значимость.**

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 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.

#### **На защиту выносятся:**

- физико-химические основы комплексной схемы переработки габбро-базальтового сырья, отходов основных производств и побочных продуктов;
- безподшихтовочные методы модифицирования состава габбро-базальтового сырья;
- метод получения керамических материалов из габбро-базальтовых пород с использованием связующего компонента;
- 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.

### **Апробация работы.**

Отдельные результаты работы докладывались на:

- ежегодных научных конференциях-конкурсах ИОНХ РАН (2008 и 2010 г.г.);

- VI Всероссийской конференции (с международным участием) по рентгеноспектральному анализу (Краснодар, 2008 г.);

- II Международной конференции «Современные проблемы общей и неорганической химии» (Москва, 2009 г.);

- IX Международном Курнаковском совещании по физико-химическому анализу (Пермь, 2010 г.);

- Международной конференции по химической технологии ХТ12 (Москва, 2012 г.);

- XI Всероссийской научно-практической конференции «Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья» (Бийск, 2012 г.);

- XIX Международной конференции по химической термодинамике (Москва, 2013 г.).

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). В 2013 – 2016 г.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 программами: Президиума РАН П-7 и РАН П-8, Отделения химии и наук о материалах - 6.3; грантами РФФИ № 07-03-13511 офи\_ц, №09-0312121 офи\_ц и №13-03-00717а.

### **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.

### **Личный вклад автора.**

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.

### **Выводы.**

Приведены сведения о габбро-базальтовых породах, как нерудных полезных ископаемых, используемых в качестве строительных материалов, а также для целей петрургии и производства минеральных волокон.

Дана краткая характеристика петрургии и производства дискретных и непрерывных волокон в СССР и за рубежом. Основное внимание уделено производству и широким перспективам применения непрерывных минеральных волокон и изделий на их основе в России.

Обоснована актуальность проблемы: разработки принципиально новых методов модифицирования химического состава сырья месторождений России; применения методов ФХМ для расчета минерального состава сырья и процессов формирования расплавов для петрургии и производства минеральных волокон, а также создания физико-химических основ комплексной, безотходной схемы переработки сырья.

Помимо этого приведены сведения: о методологическом подходе и экспериментальных методах исследований; о научной новизне, практической значимости и выносимых на защиту результатах; апробации работы, публикациях автора и его личном вкладе в решение поставленных задач.

## **ГЛАВА I. ГАББРО-БАЗАЛЬТОВОЕ СЫРЬЕ РОССИИ.**

В диссертации принята терминология магматических горных пород, соответствующая Петрографическому Кодексу России [16] и монографии «Магматические горные породы» [14]. Однако, в литературе о минеральных волокнах и петрургии, широко используются словосочетания «базальтовые волокна» и «габбро-базальтовое сырье». В связи с этим, мы сочли возможным также использовать эти термины.

Принятые в диссертации обозначения минералов и их составляющих приведены в табл. I-2.

### **1.1. Горные породы габбро-базальтового сырья [1, 14, 46-53].**

К типу «магматические» относятся горные породы, образовавшиеся в результате застывания и кристаллизации магматических расплавов. В зависимости от условий образования, магматические горные породы, по глубинности их становления, подразделяются на три класса: плутонические, гипабиссальные и вулканические. Эти критерии отражают термодинамические условия кристаллизации расплавов, зависящие, в первую очередь, от глубины становления, градиента температур и давлений, количества находящихся в расплаве летучих компонентов и некоторых других факторов. Перечисленные условия определяют структуру пород и их минералогические особенности.

Плутонические породы объединяют класс полнокристаллических пород, формирование которых происходило на больших глубинах, обеспечивающих относительно длительную кристаллизацию магмы в земной коре.

Вулканические породы объединяют класс неполнокристаллических (сочетание кристаллов и вулканического стекла) пород, которые формировались в результате закалки или быстрой кристаллизации магматического расплава на земной поверхности или вблизи ее.

Гипабиссальные породы объединяют класс пород со скрытокристаллической (реже неполнокристаллической) или полнокристаллической тонко-мелкозернистой основной массой.

Гипабиссальные породы – производные кристаллизации магматических расплавов на относительно небольших глубинах. По условиям формирования, и структурным признакам они находятся между плутоническими и вулканическими породами.

К типу метаморфических горных пород относятся породы, образовавшиеся в результате процессов минеральных и структурно-текстурных преобразований, протекавших вследствие изменения термодинамических условий геологической среды.

Для производства минеральных волокон и изделий каменного литья используются как магматические, так и метаморфические горные породы, с содержанием кремнезема: 30÷45% (ультраосновные породы); 45÷52%; (основные) и 52÷63%; (средние), Приведенные граничные значения содержания  $\text{SiO}_2$  традиционны и подтверждены статистически, но при этом – условны, т.к. породы смежных отрядов связаны между собой постепенными переходами и границы между ними, как правило, отсутствуют.

Эти породы по общей щелочности, разделяются на нормально и умеренно щелочные. Критерием этого деления служит суммарное содержание в породах оксидов  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$ , соотнесенное с содержанием  $\text{SiO}_2$ .

По данным [13, 15], но используя современную классификацию магматических горных пород согласно Кодексу [16], абсолютное большинство месторождения России, представлены основными вулканическими и гипабиссальными породами подотряда нормальнощелочных  $45 \leq \text{SiO}_2 \leq 52$  и  $05 \leq (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) \leq 5$ . Среди них выделяют семейства основных пикробазальтов и базальтов.

Плутонические породы представлены семействами пироксенитов-горнблендитов и габброидов и одно месторождение состоит из средней

плутонической породы подотряда умереннощелочных  $50 \leq \text{SiO}_2 \leq 67.5$ ;  $5 \leq (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) \leq 12$ , семейства кварцевых диоритов и вила кварцевый диорит.

Породы трех месторождений являются основными метаморфическими породами амфиболитовой фации.

**Базальты и пикробазальты** [1, 14, 46, 47], как правило, обладают высокой степенью кристалличности. Основная масса состоит из минералов группы плагиоклаза. Пироксены представлены как моноклинными, так и ромбическими формами. Среди моноклинных пироксенов преобладает изоморфная смесь диопсида и геденбергита (авгит). Также могут присутствовать натриевые пироксены эгирин и жадеит. Ромбические пироксены являются твердыми растворами энстатита, гиперстена и ферросилита. Минералы группы оливина находятся в виде непрерывного изоморфного ряда форстерит-фаялит-тефроит. В этих породах всегда присутствуют магнетит или титаномагнетит. Второстепенные минералы кварц, ильменит, титанит, биотит и роговая обманка.

По данным минералогической термометрии, температуры кристаллизации этих пород составляют  $950 \div 1200^\circ\text{C}$ .

Из семейства **габброидов и пироксенитов-горнблендитов** [1, 14, 46-48], в состав рассматриваемого нами сырья входят только виды габбро и горнблендит.

**Габбро** состоит из плагиоклаза и клинопироксенов. В качестве второстепенных минералов могут присутствовать ортопироксены, оливин, роговая обманка, биотит, магнетит, титаномагнетит и титанит. Количественные соотношения этих минералов в габбро, значительно меняются, иногда до полного исчезновения того или иного минерала. При количестве оливина, превышающем 5 об.%, порода называется оливинным габбро.

**Горнблендиты** иногда сложены почти целиком высокоглиноземистыми роговыми обманками (чаще всего это паргасит или магнезиогастингсит). Могут присутствовать моноклинные и ромбические пироксены, а также - оливин.

Безоливиновые горнблендиты обычно обогащены магнетитом или титаномагнетитом. Иногда присутствуют слюды (биотит или флогопит), железистая шпинель (плеонаст).

По данным минералогической термометрии, температура кристаллизации этих минеральных видов составляет  $800\div 950^{\circ}\text{C}$ .

**Монцодиорит** [1, 48, 49, 50] – порода, состоящая из плагиоклаза, клино- и ортопироксена, биотита, роговой обманки, кварца и обязательного присутствующего калиевого-натриевого полевого шпата. Из второстепенных минералов могут присутствовать магнетит, титанит.

По данным минералогической термометрии температура кристаллизации монцодиоритов составляет  $750\div 850^{\circ}\text{C}$ .

**Амфиболит** [48, 51, 52].

Амфиболит – основная метаморфическая порода нормальной щелочности, недосыщенная глиноземом, амфиболитовой фации. Относится к роду амфиболиты. Состоит, в основном, из магнезиально-железистых моноклинных амфиболов группы куммингтонита (магнезиокуммингтонит, куммингтонит, грюнерит), высокоглиноземистых роговых обманок, плагиоклаза. Иногда встречаются моноклинные пироксены (диопсид); из второстепенных минералов характерны биотит, эпидот, гранат, магнетит, титанит и др. минералы.

Амфиболит – одна из самых распространенных метаморфических пород.

По данным минералогической термометрии, температура кристаллизации амфиболитов составляет  $550\div 800^{\circ}\text{C}$ .

**1.2. Разрабатываемые и подготовленные к освоению габбро-базальтовые месторождения России** [13, 15, 16, 46, 48].

В табл. I-1 приведен перечень месторождений габбро-базальтового сырья России [15] и их химический состав. Месторождения расположены в порядке возрастания коэффициента кислотности  $K$ , рассчитанного по приведенному в этой таблице химическому составу. Для сравнения, указаны значения модуля

кислотности  $M_K$ . Номера месторождений в скобках, соответствуют порядковым номерам в [15]. Наименования горных пород также взяты из этого источника. В дальнейшем, учитывая замечания, сделанные во Введении, при рассмотрении сырья отдельного месторождения, составляющая его порода будет классифицирована в соответствии с Петрографическим кодексом [16].

Отбор проб и определение химического состава горных пород проводят по специально разработанным и гостированным методикам, обеспечивающим максимальную представительность и объективность результатов.

Следует отметить, что на протяжении длительного (более 10 лет) срока проведения исследований, нам приходилось несколько раз получать пробы одного и того же месторождения. Результаты химических анализов этих проб часто отличались друг от друга.

### **1.3. Минералы габбро-базальтовых пород [54-58].**

В этом разделе приводятся краткие сведения об упоминающихся в Диссертации минералах, которые входят, как в состав исходного сырья, так и продуктов его переработки.

В тексте используются такие термины, как «акцессорные» и «рудные» минералы. Четких разграничений между этими названиями нет. Одни авторы магнетит, гематит и хромит относят к «акцессорным» минералам, а другие - магнетит и хромит классифицирует как «рудные» минералы.

#### **1.3.1. Полевые шпаты [56, 57, 59-61].**

Fsp из всех силикатов являются наиболее распространенными породами в земной коре, составляя около 50%.

Fsp относятся к каркасным силикатам, а с химической точки зрения, представляют твердые растворы системы  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  -  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  -  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , изоморфизм в которой преобладает в рядах  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  -  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  и  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  -  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ . Первый ряд твердых растворов составляет группу Pl, а второй – щелочных Fsp.

Таблица I-1. Месторождения габбро-базальтового сырья России.

№ п/п	Месторождение	Содержание оксидов, мас.%									K	M <sub>к</sub>
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1(16)	«Первоуральское» (Свердловская обл.) горнблендит	38.77	16.13	0.23	9.24	7.34	10.52	12.96	0.3	1.43	1.32	2.34
2(43)	«Свиягинское» (Приморский край) базальт	41.78	13.5	2.02	7.55	6.59	10.32	12.94	1.82	1.36	1.41	2.38
3(6)	«Булатовское» (Архангельская обл.) базальт	47.24	11.41	0.30	12.01	-	9.80	15.90	0.41	1.23	1.50	2.28
4(30)	«Симакинское» (Красноярский край) порфирит диабазовый	46.22	12.70	1.78	5.80	5.28	19.80	3.89	1.38	0.90	1.64	2.49
5(29)	«Ачинское» (Аргинское) (Красноярский край) диабаз	46.04	14.60	-	6.28	6.10	17.80	4.59	0.20	1.07	1.68	2.71
6(22)	«Буготакское» (Новосибирская обл.) диабаз	46.26	15.16	-	7.60	4.32	17.92	4.02	0.21	1.44	1.73	2.80
7(45)	«Малые Ключи» (Приморский край) габбро-норит меланократовый	47.66	13.52	0.37	9.21	-	11.68	12.20	0.21	1.79	1.75	2.56
8(36)	«Тырыннахское» (Республика Саха-Якутия) ортоамфиболит	49.40	12.35	0.49	5.90	5.22	11.43	11.96	0.42	0.45	1.76	2.64
9(21)	«Синарское» (Курганская обл.) габбро-диабаз	47.21	14.09	1.03	6.49	8.65	10.56	6.12	1.10	2.40	1.76	3.67
10(48)	«Соколовское» (Сахалинская обл.) амфиболит	46.48	15.00	1.32	11.97	-	10.76	8.05	0.11	3.26	1.84	3.27
11(44)	«Дорожное» (Приморский край) метаморфизированный базальт	46.57	15.35	1.00	9.04	4.13	12.15	6.46	0.09	2.00	1.86	3.33
12(3)	«Западно-Кондопожское» (Республика Карелия) диабаз	49.67	14.00	-	13.40	-	10.00	8.53	0.36	1.87	1.86	3.44
13(18)	«Баженовское» (Свердловская обл.) габбро	46.80	16.96	-	5.50	8.08	10.01	6.34	0.61	2.98	1.90	3.90
14(14)	«Новотуринское» (Свердловская обл.) порфирит базальтовый	47.59	14.48	1.23	6.28	6.18	9.26	7.09	2.10	2.20	1.91	3.80

Таблица I-1 (продолжение).

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
15(23)	«Тогучинское» (Новосибирская обл.) диабаз	48.65	14.29	1.39	11.97	6.77	6.40	2.97	1.30	3.80	1.94	6.72
16(20)	«Круторожинское» (Оренбургская обл.) габбро-диабаз	47.12	14.73	2.34	16.01	-	6.18	6.62	0.34	3.61	1.96	4.83
17(8)	«Ломовское» (Пермская обл.) габбро-диабаз	50.67	13.09	0.46	3.17	11.05	9.41	7.45	0.21	1.49	1.96	3.78
18(32)	«Турминское» (Иркутская обл.) габбро-диабаз	49.01	13.43	2.39	7.21	10.38	8.83	3.91	1.00	1.52	1.97	4.90
19(10)	«Горное» (Республика Башкортостан) диабаз	48.66	13.49	1.59	4.06	9.50	8.22	6.65	0.35	2.97	2.01	4.18
20(5)	«Мяндуха» (Архангельская обл.) базальт	50.18	14.11	0.94	1.92	11.04	9.83	7.67	0.52	1.36	2.02	3.67
21(17)	«Березовское» (Свердловская обл.) габбро	47.44	16.56	0.35	1.55	4.95	12.10	11.55	0.15	1.50	2.03	2.71
22(49)	«Кайерканское» (Красноярский край) базальт-долерит	48.64	14.82	1.40	4.00	6.81	11.66	6.50	0.33	1.90	2.09	3.51
23(33)	«Забайкальское» (Читинская обл.) базальт	49.65	14.50	1.87	5.96	7.72	9.60	4.68	0.97	2.13	2.13	4.49
24(40)	«Солнечное» (Хабаровский край) базальт	47.76	15.45	2.04	4.12	7.02	7.75	8.50	-	3.06	2.14	3.89
25(26)	«Малетинское» (Алтайский край) габбро-диорит	45.21	18.98	1.61	6.98	5.57	11.08	3.91	1.09	2.09	2.14	4.28
26(2)	«Хавчозерское» (Республика Карелия) порфирит пироксеновый	51.64	13.34	1.37	11.37	-	9.72	7.38	0.66	1.90	2.14	3.80
27(47)	«Усковское» (Сахалинская обл.) базальт	49.60	14.78	1.92	5.20	5.92	10.48	5.92	1.87	1.55	2.14	3.93
28(15)	«Гора Змеевая» (Свердловская обл.) габбро-диабаз	47.10	19.35	0.92	3.97	7.16	11.43	4.85	0.12	3.08	2.20	4.08
29 (25)	«Караканское» (Кемеровская обл.) базальт	48.88	16.48	1.91	5.68	6.90	9.94	3.41	0.86	3.79	2.20	4.90
30(35)	«Илюшкин Ключ» (Республика Бурятия) базальт	47.98	16.04	1.93	10.60	-	7.69	4.82	2.69	4.03	2.21	5.12

Таблица I-1 (продолжение).

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
31(13)	«Дзамарашское» (Республика Северная Осетия Алания) габброид	47.98	15.97	2.10	1.25	8.60	8.23	7.10	1.09	3.60	2.21	4.17
32(27)	«Тягунское» (Алтайский край) порфирит	49.68	16.18	1.29	14.07	-	6.04	4.94	0.65	4.09	2.25	6.00
33(4)	«Роп-Ручей» (Республика Карелия) габбро-диабаз	51.76	14.55	2.00	14.94	-	7.51	3.08	-	4.68	2.26	6.26
34(12)	«Бугульгинское» (Республика Северная Осетия Алания) вариолит	50.07	14.97	1.48	2.28	8.89	7.60	7.54	0.47	2.57	2.27	4.30
35(53)	«Притрассовое» (Магаданская обл.) габбро	48.64	17.31	1.35	2.35	7.67	8.56	7.12	0.88	2.99	2.28	4.21
36(7)	«Вежаю-Ворыквинское» (Республика Коми) базальт	51.14	15.83	1.55	3.80	7.31	10.63	6.22	0.41	1.61	2.29	3.97
37(11)	«Джимидонское» (Республика Северная Осетия Алания) амфиболит	49.88	15.18	2.03	3.18	9.48	7.26	4.79	1.38	3.00	2.31	5.40
38(28)	«Назаровское» (Красноярский край) базальт долеритовый	50.18	16.83	0.96	3.43	5.83	9.62	7.79	0.88	1.76	2.32	3.85
39(1)	«Голодай Гора» (Республика Карелия) габбро-диабаз	53.10	12.62	2.80	7.50	7.76	7.49	2.46	1.90	1.35	2.41	6.61
40(31)	«Усть-Нюринское» (Иркутская обл.) долерит	50.68	16.65	2.46	4.77	6.87	9.37	4.63	0.81	2.32	2.43	4.81
41(41)	«Марусинское» (Хабаровский край) базальт	52.20	15.52	2.19	4.23	7.03	7.09	5.77	3.31	1.27	2.44	5.27
42(9)	«Учалинское» (Хабаровский край) базальт	52.76	15.05	0.29	11.66	-	9.23	5.68	0.58	0.28	2.48	4.55
43(50)	«Диабазовое» (Республика Саха (Якутия) диабаз	48.69	19.26	2.88	9.51	-	10.15	6.05	0.70	1.80	2.51	4.19
44(37)	«Еловское» (Республика Саха (Якутия) диабаз	54.23	16.07	-	4.59	5.36	8.86	3.94	1.54	3.39	2.54	5.49
45(42)	«Члянское» (Хабаровский край) базальт	51.90	17.99	1.25	4.61	4.19	8.01	4.89	1.39	3.71	2.65	5.42
46(55)	«Сопка Петровская» (Камчатская обл.) диабаз	55.82	14.32	0.71	7.76	-	7.40	7.61	0.66	2.46	2.74	4.67

Таблица I-1 (продолжение).

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
47(38)	«Татаканское» (Амурская обл.) габбро-диабаз	53.61	15.91	1.81	9.50	-	6.65	4.92	1.47	3.46	2.74	6.01
48(24)	«Васильевское» (Кемеровская обл.) базальт	50.61	19.24	1.35	4.58	2.66	8.75	5.81	-	3.52	2.81	4.80
49(39)	«Хаджинское» (Хабаровский край) андезито-базальт	55.08	16.56	1.11	11.2	-	7.05	4.71	1.07	1.70	2.83	6.09
50(52)	«Наледное» (Магаданская обл.) базальт	53.51	16.58	1.38	7.20	2.50	5.47	4.00	1.77	3.10	2.97	7.40
51(19)	«Новосмолинское» (Челябинская обл.) диорит кварцевый	56.61	15.82	1.18	3.52	5.09	6.75	6.38	1.84	1.02	2.99	5.52
52(34)	«Песчанское» (Читинская обл.) габбро	58.52	16.90	0.48	3.22	2.54	4.51	3.95	3.14	4.80	3.43	8.91

Таблица I-2. Принятые в диссертации условные обозначения минералов и их составляющих.

№ п/п	Минерал	Условное обозначение	№ п/п	Минерал	Условное обозначение
1	Авгит	Aug	26	Микроклин	Mi
	Ферро-авгит	fe-Aug	27	Монтichelлит	Mnt
	Магний-авгит	mg-Aug	28	Нефелин	Ne
	Титан-авгит	ti-Aug	29	Оливин	Ol
2	Акмит	Ac	30	Олигоклаз	Olg
3	Альбит	Ab	31	Ортоклаз (ортокл. сост.)	Ort
4	Амфибол	Am	32	Ортопироксен(ы)	Orx
5	Андезин	And	33	Перовскит	Per
6	Анортит (анорт. сост.)	An	34	Пижонит-авгит	Pg-Aug
7	Биотит	Bt		Ферро-пижонит	fe-Pg
8	Битовнит	Byt		Магний-пижонит	mg-Pg
9	Волластонит	Wo		Марганец-пижонит	mn-Pg
	Ферро-волластонит	fe-Wo	35	Пироксен(ы)	Px
10	Геденбергит	Ged	36	Плагиоклаз(ы)	Pl
	Марганец-геденбергит	mn-Ged	37	Полевые шпаты	Fsp
11	Гематит	Hm		Роговая обманка	Hrn
12	Гиперстен	Hyp	38	Рудный(е) минерал(ы)	Rm
	Ферро-гиперстен	fe-Hyp	39	Санидин	San
	Алюминий-гиперстен	al-Hyp	40	Слюда	Ms
13	Горнблендит	Hbl	41	Тефроит	Tph
14	Грюнерит	Gru	42	Титанит	Tnt
15	Диопсид	Di	43	Тридимит	Trd
	Марганец-диопсид	mn-Di	44	Ульвёшпинель	Usp
	Хром-диопсид	r-Di	45	Фаялит (фаялит. сост.)	Fa
16	Жадеит	Jd	46	Фельдшпатоиды	F
	Хром-жадеит	cr-Jd	47	Ферросилит	Fs
17	Ильменит	Ilm	48	Форстерит (форстер. сост.)	Fo
18	Кальсилит	Ks	49	Хромит	Chr
19	Кварц	Q	50	Шпинель	Sp
20	Клинопироксен(ы)	Cpx	52	Эгирин	Aeg
21	Кристалит	Crb	53	Эгирин-авгит	Aeg-Aug
22	Лабрадор	Lb		Эгирин-геденбергит	Aeg-Ged
23	Лейцит	Lc		Эгирин-диопсид	Aeg-Di
24	Магнетит	Mt		Ванадий-Эгирин	v-Aeg
	Ванадий-магнетит	v-Mt		Марганец-Эгирин	mn-Aeg
	Магний-магнетит	mg-Mt		Титан-Эгирин	ti-Aeg
	Марганец-магнетит	mn-Mt		Энстатит	En
	Титан-магнетит	ti-Mt		Энстатит-авгит	En-Aug
	Хроит-магнетит	cr-Mt	54	Эпидот (клиноцоизит)	Epd
25	Магнезиокуммингтонит	mg-Cum			

Диаграммы состояния полевых шпатов достаточно хорошо изучены, и их подробное описание имеется во многих литературных источниках [34, 35, 62].

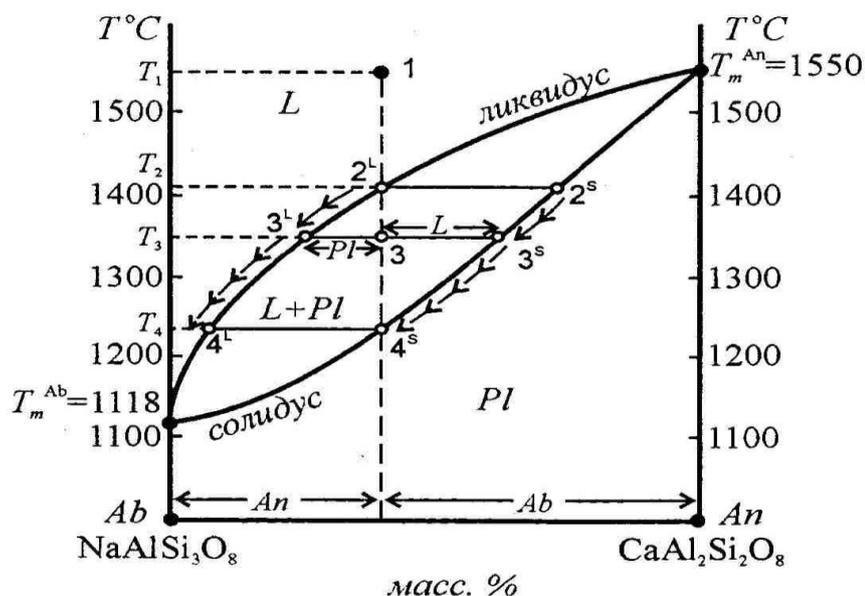


Рис. I-1. Т-х диаграмма плагиоклазов.

Диаграммы этого типа характеризуются монотонным изменением кривых ликвидуса и солидуса, целиком располагающихся в интервале температур плавления чистых компонентов. Твердые растворы I типа - простейший, но петрологически важный тип диаграмм состояния.

Приведенный на рис. I-1 ход равновесной кристаллизации возможен лишь при условии, что скорость диффузии Ab и An (компонентов в твердой и жидкой фазах), достаточна велика для того, чтобы составы расплава и кристаллов все время менялись вдоль линий ликвидуса и солидуса. Поскольку скорость диффузии в силикатном расплаве мала, то в природных условиях равновесие, как правило, не достигается и образуются неоднородные кристаллы, состоящие из зон разного состава. Зональные кристаллы плагиоклаза часто встречаются в магматических породах.

**Кальциевый полевой шпат -  $\text{CaAl}[\text{AlSi}_2\text{O}_8]$ :** твердость 6-6.5, плотность 2.73-2.78, температура плавления 1550°C.

Он разлагается HCl с осаждением кремнезема, а также растворим в HF и в расплаве Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

**Натриевый полевой шпат - NaAl[Si<sub>3</sub>O<sub>8</sub>]:** плотность 2.60-2.62, температура плавления 1118±3°C, однако, из-за высокой вязкости расплава, кристаллизация происходит лишь при сильном (почти на 100°C ниже) переохлаждении.

Кислоты, кроме HF, на Ab не действуют.

Состав натриево-кальциевых полевых шпатов принято характеризовать номером, соответствующим содержанию анортитовой составляющей (Ab<sub>0</sub> - An<sub>100</sub>). Выделяют следующие составы: 0–10 Ab; 10–30 Olg; 30–50% And; 50–70% Lab; 70–90% Byt; 90–100% An.

An (как уже было отмечено) легко растворяется в соляной кислоте, Byt – хуже, Lab – плохо, Ab, Olg и And растворяются только в HF. Все Pl разлагаются расплавленной содой.

Содержание SiO<sub>2</sub> падает от Ab к An, в связи с этим, Pl от 0 до 30% носят название кислых, от 30 до 50% - средних и от 50 до 100% - основных.

**Калиевый полевой шпат, ортоклаз - KAl[Si<sub>3</sub>O<sub>8</sub>].**

К нему условно относятся разновидности с содержанием калиевой составляющей более 85-90 мол.%; имеет две моноклинные модификации: San, устойчивый при температуре выше 900°C и Ort, устойчивый при более низкой температуре, а также одну триклинную, называемую микроклином (Mi). Сухой отжиг Mi при 1050±5°C полностью переводит его в San.

Ort, в петрологической литературе, используется как символ ортоклазового минала (ортоклазовой составляющей) для выражения состава Fsp например Ort<sub>90</sub>Ab<sub>10</sub> – 90 мол.% калиевой (Ort) и 10 мол.% натриевой (Ab) составляющих.

Плотность этих соединений 2.53-2.60, температура плавления 1150±20°C. Плавление инконгруэнтное в интервале 1150÷1700°C с образованием Lc и SiO<sub>2</sub>. Кислоты, кроме HF, на эти соединения не действуют.

### 1.3.2. Пироксены [57, 58, 63, 64].

Рх (метасиликаты, соли  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ) относятся к силикатам с цепочками сдвоенных кремнекислородных тетраэдров. Рх образуются в широком диапазоне температур – от 700 до 1500°C и давлений – от 1 до 45 Кбар.

Рх – минералы, способные к широким изоморфным замещениям в своей структуре, а по физическим и химическим свойствам - они удовлетворяют требованиям, предъявляемым производствами каменного литья и минеральных волокон. В первом приближении, эти требования описываются системой Ab-An-Di [2].

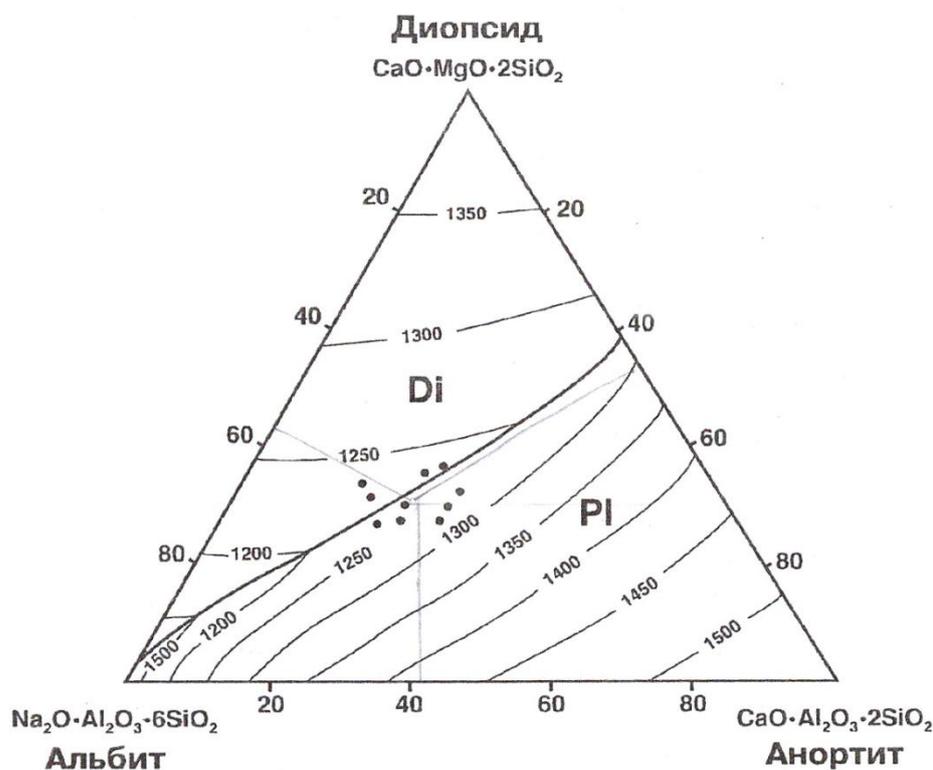


Рис. I-2. Фигуративные точки составов базальтов различных месторождений, пригодных для петругического производства.

В этой системе Ab и An образуют твердый раствор I типа, а Di плавится конгруэнтно, находясь с плагиоклазами в эвтектических соотношениях. Главная особенность диаграммы состоит в том, что она имеет не тройную эвтектику, а непрерывный ряд бинарных эвтектик – котектическую линию, соответствующую одновременному выделению Di и Pl, состав которого

непрерывно меняется вследствие взаимодействия с расплавом. В тоже время, т.к. эта линия выражает эвтектические соотношения, выделение P1 и Pх определяется относительным пересыщением расплава тем или иным компонентом по сравнению с эвтектическим составом, отвечающим точкам на линии Ab-An. На диаграмме этой системы фигуративные точки составов базальтов различных месторождений, пригодных для технологии минеральных волокон и каменного литья, располагаются вблизи котектической линии.

Среди Pх выделяют моноклинные (синоним – клинопироксены) и ромбические (синоним – ортопироксены), которые отличаются друг от друга конфигурацией Si–O-цепочек и их взаимным расположением.

### **Моноклинные пироксены.**

Срх в габбро-базальтовом сырье обычно представлены кальциевыми магнезиально-железистыми Pх группы Aug и натриево-кальциевыми группы Aeg.

### **Группа авгита.**

**Авгит  $(Ca, Mg, Fe^{2+})(Mg, Fe^{2+}, Al, Fe^{3+})[(Al, Si)_2O_6]$ .**

Содержание основных компонентов колеблется, (%): SiO<sub>2</sub> 55.1-46.1; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 9.6-0.3; TiO<sub>2</sub> 5.7-0.1; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 7.1-0.2; FeO 31.5-1.74; MgO 24.43-0.14; CaO 21.0-8.9.

Плотность Aug от 3.20-3.33 у mg-Aug до 3.65 у наиболее железистых fe-Aug.

Сведений о температурах плавления авгитов нет. Температура их кристаллизации из расплавов горных пород – 1250°C (при давлении 1 атм).

**Диопсид  $CaMg[Si_2O_6]$  и геденбергит  $CaFe[Si_2O_6]$ .**

Образуют непрерывный изоморфный ряд.

Плотность 3.21-3.64 (определяется содержанием Fe).

Температура конгруэнтного плавления искусственного Di при 1 атм 1391÷1395°C. Присутствие An, Aeg снижает температуру плавления Di на ~10°. Нагревание природных Di до 1000÷1100°C происходит без эндо- и экзотермических эффектов.

Ged при нагревании выше  $965\div 1000^{\circ}\text{C}$  превращается в твердом состоянии в низкотемпературный железистый волластонит fe-Wo.

### **Группа эгирина.**

#### **Эгирин - $\text{NaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ .**

К Aeg отнесены пироксены с  $\text{Na}\geq 0.50$  и  $\text{Fe}^{3+}\geq 0.5$ . Aeg богатый железом носит название акмита (Ac).

Плотность 3.38-3.72.

Природный Aeg при  $975\div 990^{\circ}\text{C}$  инконгруэнтно плавится с образованием Hm.

#### **Жадеит - $\text{NaAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ .**

Плотность 3.14-3.43.

По сравнению с другими Px мало распространен.

### **Ромбические пироксены.**

Магнезиально-железистые Орх непрерывного изоморфного ряда En-Fs классифицируются по содержанию железистого компонента:

	Fs, мол.%	FeO, мас.%
En	0-12	<10
Hyp	30-50	16-30
Fs	88-100	>47

Среди природных образцов встречается почти чисто mg-En; чисто железистые разновидности в природе неизвестны.

#### **Энстатит - $\text{MgMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ .**

Плотность от 3.18 до 3.30.

Температура инконгруэнтного плавления  $1557^{\circ}\text{C}$  (переходит в Fo и  $\text{SiO}_2$ ).

Не разлагается соляной кислотой.

#### **Гиперстен - $\text{FeMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ .**

Плотность 3.42-3.69.

Частично разлагается HCl.

#### **Ферросилит - $\text{FeFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ .**

Плотность, экстраполированная для чистого конечного члена изоморфного ряда En-Fs – 3.96.

Температура плавления 1280°C при давлении 17.5 Кбар. Частично разлагается HCl.

### **Волластонит - Ca<sub>3</sub>[Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>].**

Минерал, относящийся к группе пироксеноидов, структура которых родственна структуре Px.

Плотность 2.8-2.9, у железистых разновидностей 3.12.

Температура плавления, по данным разных авторов, колеблется от 1530 до 1544°C.

В HCl разлагается, образуя студенистый гель кремнезема.

### **1.3.3. Амфиболы [57, 58, 65].**

Амфиболы содержатся как в магматических породах (от ультракислых до кислых), так и метаморфических.

Большинство Amf относятся к силикатам с лентами четырехчленных групп кремнекислородных тетраэдров. Природные амфиболы представляют собой многокомпонентный твердый раствор. Реальные минералы, в большинстве случаев, лишь приближаются по составу к теоретическим конечным членам ряда. Так же как и пироксены, их разделяют на моноклинные и ромбические. Наиболее распространены моноклинные амфиболы, среди которых преобладает группа роговых обманок. Нередко термин "роговая обманка" неправильно отождествляют с термином "амфибол", который является собирательным для всех минеральных видов рассматриваемой группы, а "роговой обманкой" называют определенный минеральный вид.

В качестве типоморфных минералов, амфиболы могут присутствовать - в горнблендитах и амфиболитах, а в качестве второстепенных - в базальтах, габброидах и диоритах.

В качестве второстепенных минералов mg-Cum и Gru содержатся в габбро и диорите.

Базальтические роговые обманки встречаются только в базальтах.

### 1.3.4. Слюды [57, 58].

Среди слюд наиболее распространены магниевые-железистые подгруппы Vt (триоктаэдрический ряд).

Твердые растворы между Phl и Ann называют Vt.

Плотность 3.02-3.12

При нагревании до температуры  $\geq 1200^\circ\text{C}$  Vt образует Lc, Hm и Sp. Соляная кислота действует слабо, а в концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  полностью разлагается с осаждением  $\text{SiO}_2$ .

### 1.3.5. Оливины [56-58, 66].

К группе Ol относятся минералы с общей формулой  $\text{Me}_2\text{SiO}_4$  где Me преимущественно Mg, Fe и Mn. Минералы изоморфного ряда Fo – Fa обычно описываются под общим названием - оливин  $(\text{Mg,Fe})[\text{SiO}_4]$ .

**Форстерит -  $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$**

100–10 Fa, мол.%

Плотность Fo–3.22, Fa–4.39, Ol–3.3-4.0.

В железистых Ol марганца больше (до 5% MnO), чем в магниевых.

Fa плавится инконгруэнтно при  $1205 \pm 5^\circ\text{C}$ . Fo начинает плавиться при  $1890-1895^\circ\text{C}$ .

В 3%-ной соляной кислоте и 10%-ной уксусной Ol не растворим; в  $\text{HNO}_3$  (1:1) разлагается с выделением геля  $\text{SiO}_2$ . Fo сравнительно легко растворим в умеренно крепких кислотах.

**Тефроит -  $\text{Mn}_2[\text{SiO}_4]$ .**

Trh – крайний марганцевый член непрерывного изоморфного ряда Fa–Trh.

Плотность 4.15 (вычисленная). Температура плавления  $1345^\circ\text{C}$ .

Растворяется в HCl с выделением студенистого  $\text{SiO}_2$ .

**Монтичеллит -  $\text{CaMg}[\text{SiO}_4]$ .**

Mnt, имеет структуру близкую к структуре Ol: половина атомов Mg в Fo замещена атомами Ca.

Плотность 3.06-3.3.

Температура плавления изменяется в зависимости от содержания Fe и Mg: для искусственных соединений при Mg 100 (ат.%) – 1498, Mg 51 и Fe 49 – 1458°C.

Желатинирует с HCl.

### **1.3.6. Минералы кремнезема [57, 58].**

#### **Кварц - SiO<sub>2</sub>.**

Плотность прозрачного бесцветного Q (горного хрусталя) 2.6510. С повышением температуры плотность Q понижается: при 1100°C для β-Q она равна 2.534.

Температура плавления 1728°C, температура размягчения 1500°C.

Q растворяется в HF, другие кислоты на него не действуют.

#### **Кристобалит.**

Диморфен: α-Crb – низкотемпературная модификация, 200-270°C, β-Crb – высокотемпературная модификация (1470-1710°C).

Плотность α-Crb 2.27-2.38, β-Crb 2.19.

Нерастворим в кислотах (кроме HF). Растворим в кипящем расплаве Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

#### **Тридимит.**

Высокотемпературный β-Trd устойчив в пределах 870-1470°C, ниже 870°C переходит в Q, выше 1400°C – в β-Crb.

Плотность 2.18-2.33.

Trd растворяется в горячем насыщенном растворе соды.

### **1.3.7. Фельдшпатоиды [67].**

F подобны Fsp и заменяют их, когда Fsp, из-за дефицита SiO<sub>2</sub> в щелочных расплавах, кристаллизоваться не могут.

#### **Группа нефелина.**

Минералы группы Ne представляют собой разные фазы ограниченной серии твердых растворов в системе NaAlSiO<sub>4</sub>-KAlSiO<sub>4</sub>.

#### **Нефелин - Na<sub>3</sub>K[AlSiO<sub>4</sub>]<sub>4</sub>.**

В природных Ne преобладают 70%-ные составы, близкие к указанной в заголовке формуле с соотношением  $K:Na=1:3$  – собственно Ne (нормальный нефелин). Натриевые нефелины ( $K:Na=1:7 - 2:9$ ), составляют всего 10%, а калиевые – ( $K:Na=1:3 - 3:5$ ) 20%.

Плотность 2.55-2.67.

Природный Ne устойчив в интервале температур 200-1200°C, за пределами которого может существовать метастабильно.

Легко разлагается HCl и другими минеральными и органическими кислотами с выпадением геля  $SiO_2$ .

#### **Кальсилит - $K[AlSiO_4]$ .**

Плотность  $K_s$  2.59-2.63 (вычисл. 2.57-2.65). При нагревании до 1300-1500°C переходит в ромбическую модификацию.

#### **Лейцит - $KAl[Si_2O_6]$ .**

Плотность 2.46-2.50.

Плавится конгруэнтно при 1686°C.

Разлагается соляной кислотой с выделением  $SiO_2$ .

### **1.3.8. Шпинели [57, 68].**

#### **Хромшпинели.**

Все Chr обычно называют хромитом. В природе наиболее распространены: магнохромит  $(MgFe)Cr_2O_4$ , хромпикотит  $(MgFe)(CrAl)_2O_4$ , алюмохромит  $Fe(CrAl)_2O_4$ . Chr состава  $FeCr_2O_4$  (собственно Chr) обнаружен только в метеоритах.

Плотность Chr – 4.5-4.8, магнохромита 4.2.

При высокой температуре Chr образует твердый раствор с Pm. В природных условиях смесимость Chr и Mt не полная.

Chr разлагается при сплавлении с  $KHSO_4$ . При сплавлении с  $KNO_3$  образуется растворимый в воде  $K_2Cr_2O_4$ .

Плавятся Chr при 1450-2180°C. Точка плавления тем ниже, чем выше содержание FeO и  $Fe_2O_3$ . С увеличением содержания  $Cr_2O_3$  и MgO температура плавления также повышается.

При нагревании до 300°C наблюдалось образование Hm, выше 500°C – образование Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; при 800°C возникает твердый раствор Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а при 1000°C – образуется Mt.

#### **Ульвёшпинель - Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>.**

Плотность U<sub>sp</sub> (вычисленная) 4.34-4.86.

Минерал не анализировался и в чистом виде из ti-Mt выделен не был.

Температура конгруэнтного плавления 1375°C.

#### **1.3.9. Акцессорные минералы [57, 68].**

#### **Титанит (сфен) - CaTi[SiO<sub>4</sub>]O.**

Плотность 3.45-3.60.

Температура плавления, по данным разных исследователей, колеблется от 1127 до 1386°C.

Наиболее легко разлагается HF и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - при нагревании; 5-10% HCl с последующей обработкой раствором Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и NaOH при нагревании до 650-700°C.

#### **Ильменит - FeTiO<sub>3</sub>.**

Плотность 4.6-4.8.

Температура плавления 1365°C.

При нагревании на воздухе Ilm распадается на Fe<sub>2</sub><sup>3+</sup>TiO<sub>5</sub> (псевдобрукит) и рутил или на Hm, рутил и псевдобрукит.

В кислотах не растворяется. Разлагается при сплавлении с гидросульфитами натрия и калия.

#### **Гейкилит - MgTiO<sub>3</sub>.**

Плотность 3.80-4.05.

При испытании ведет себя подобно Ilm.

#### **Пирофанит - MnTiO<sub>3</sub>.**

Также относится к группе Ilm и изоструктурен с ним.

Плотность 4.4-4.6.

При обычных температурах слабо растворяется в кислотах.

#### **Перовскит - CaTiO<sub>3</sub>.**

Плотность 3.95-4.04.

Температура конгруэнтного плавления 1915°C.

Разлагается кипячением с  $H_2SO_4$  и сплавлением с  $KHSO_4$ .

### **1.3.10. Рудные минералы [57, 69].**

**Гематит -  $Fe_2O_3$ .**

Плотность 5.26.

При нагревании до 1370-1400°C переходит в Mt.

Температура плавления 1594°C.

Растворяется в концентрированной HCl.

**Магнетит -  $FeFe_2O_4$ .**

Плотность 4.8-5.3.

Температура плавления 1591-1597°C.

При повышенном содержании примесей выделяют разновидности Mt: mg-Mt, mn-Mt; ti-Mt (собственно ti-Mt считают однофазовый твердый раствор  $TiO_2$  в Mt; обычно же ti-Mt называют Mt, содержащий включения титановых минералов, преимущественно  $Ilm$ , а также,  $Usp$  и др.; v-Mt (содержит до 8%  $V_2O_5$ ).

Растворимость в различных кислотах увеличивается в следующем порядке:  $H_3PO_4$ ,  $H_2SO_4$ , HCl,  $HNO_3$ .

### **1.3.11. Прочие минералы и примеси металлов [56, 57].**

**Брусит -  $Mg(OH)_2$**  типичный низкотемпературный минерал в серпентинах.

**Брукит -  $TiO_2$ ,** диоксид титана, существующий в природе в виде трех модификаций: рутила, брукита и анатаза. Наиболее распространен – рутил. Брукит образуется из щелочных растворов; в слабощелочных – кристаллизуется анатаз, который образуется в тех же условиях, что и рутил, но встречается реже.

При 975°C анатаз превращается в рутил [54].

**Псевдобрукит -  $Fe_2TiO_3$**  минерал группы ильменита.

**Плеонаст** - минерал, член промежуточного ряда между обычной шпинелью и герцинитом.

**Гранаты** - силикатные минералы с изолированными тетраэдрами  $\text{SiO}_4$ . Породообразующие минералы метаморфизированных основных пород.

#### **Примеси металлов.**

Марганец, хром и ванадий – наиболее распространенные из акцессорных металлов, присутствующих в габбро-базальтовом сырье.

В изверженных силикатных породах Mn присутствует в двухвалентном состоянии и связан обычно с железо-магнезиальными минералами. Наибольшее содержание марганца характерно для базальтов и габбро. Ионные радиусы  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  существенно различаются (соответственно 0.66; 0.74 и 0.80Å), что, в значительной степени, определяет распределение этих трех элементов в силикатных породах. Так, по сравнению с двумя другими элементами, Mn концентрируется в поздних кристаллизатах. Природные разновидности оксидов марганца: MnO – манганозит,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  - браунит,  $\text{MnMn}_2\text{O}_4$  – гаусманит,  $\text{MnO}_2$  – пиролюзит [69].

Хром, наоборот, появляется в большем количестве в породах ранней стадии кристаллизации, т.е. в оливиновых породах, и в меньших количествах в пироксенитах. Содержание Cr в изверженных породах изменяется обратно пропорционально содержанию кремнезема, хотя отклонения от средней величины, в отдельных случаях, значительны. Основная часть Cr содержится в хромшпинелях. Cr(III) легко замещает Fe(III) в минералах, поэтому основное количество хрома, присутствующее в первичных силикатных магмах, находится в ранних железомagneзиальных. Природная разновидность  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  носит название эсколаит [69].

Содержание ванадия, в основных силикатных породах, в несколько раз больше, чем в кислых. Концентрирование V в этих породах происходит, главным образом, в железных рудах и связано с ванадомагнетитом, который может содержать до 8%  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Более обычны значения содержания V - 0.1-0.4% (например, Vt может содержать до 0.1% ванадия). Накопление ванадия в

минералах железа возможно, благодаря близости ионных радиусов  $V^{3+}$  и  $Fe^{3+}$  (соответственно, 65 и 67Å). Природные разновидности оксидов V носят названия карелианит  $V_2O_3$  и парамонтозит  $VO_2$  [69].

#### **1.4. Выводы главе.**

Кратко охарактеризованы три класса (вулканические, плутонические и гипабиссальные) магматических горных пород, семейства и виды которых, входят в состав габбро-базальтового сырья.

Приведен перечень разрабатываемых и подготовленных к освоению габбро-базальтовых месторождений России.

Содержатся сведения общего характера (плотность, температура плавления, поведение при нагревании, взаимодействие с кислотами и др.) об отдельных минералах, входящих в состав габбро-базальтового сырья, а также о марганце, хrome и ванадии, как наиболее распространенных аксессуарных металлах, присутствующих в габбро-базальтовом сырье.

## ГЛАВА II. МЕТОДЫ ОЦЕНКИ СВОЙСТВ И РАСЧЕТ МИНЕРАЛЬНЫХ СОСТАВОВ ГАББРО-БАЗАЛЬТОВЫХ ПОРОД.

### 2.1. Эталонные месторождения, коэффициенты $K$ и $M_k$ .

Существовавшие ранее методы первоначальной оценки пригодности сырья для получения волокон или изделий каменного литья, заключались в сравнении данных химического анализа породы с аналогами, принятыми за эталон.

В качестве эталонных месторождений в СССР были приняты месторождения Берестовецкое (Украина) и Марнеульское (Грузия) [15].

Химический состав породы месторождения Берестовецкое следующий (%):  $\text{SiO}_2$  48.0-51.9;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  12.2-16.5;  $\text{TiO}_2$  2.7-2.9;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  3.9-7.6;  $\text{FeO}$  7.5-10.2;  $\text{MnO}$  0.2-0.3;  $\text{MgO}$  4.1-6.9;  $\text{CaO}$  8.2-12.1;  $\text{Na}_2\text{O}$  2.3-2.6;  $\text{K}_2\text{O}$  0.3-0.6. Порода месторождения Марнеульское содержит (%):  $\text{SiO}_2$  47.5-52.5;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  14.0-18.0;  $\text{TiO}_2$  0.2-2.0;  $\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$  7.0-13.5;  $\text{MnO}$  до 0.2;  $\text{MgO}$  3.5-8.5;  $\text{CaO}$  8.0-11.0;  $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$  2.5-6.0.

Использование пород месторождений, отличающихся по составу от эталонных, требует корректировки химического состава. Как уже отмечалось во Введении, это делалось путем подшихтовки.

Предлагаемые в литературе [13, 15] методы расчета состава сырьевых смесей (шихты), основываются на химическом составе сырья и рассчитанном на его основе значении модуля кислотности, определяемого по формуле:

$$M_k = (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) / (\text{CaO} + \text{MgO}) \quad (\text{II-1})$$

Эта формула применялась для расчета кислотности шлакового сырья, в состав которого входят, в основном, указанные в ней оксиды, в то время, как габбро-базальтовое сырье, содержит значительные количества оксидов железа (до 19%), титана (1-3%), а также оксидов натрия и калия (в сумме до 8%) [15], которые кардинально влияют на свойства габбро-базальтовых расплавов [70].

Содержание Fe в степени окисления (II) и (III), а также их соотношение, являются одной из важнейших характеристик сырья для производства волокон

и целей петрургии. В первом случае, предпочтительно повышенное содержание Fe(III), во втором – Fe(II).

В восстановительной атмосфере катион Fe(II) разрушает кремнекислородные комплексы, снижая тем самым вязкость, повышая кристаллизационную способность расплава и увеличивая его литейный интервал. Последнее обстоятельство наиболее важно для получения непрерывных минеральных волокон.

В окислительной атмосфере, образующийся катион Fe(III), обеспечивает роль модификатора силикатных расплавов [70].

Натрий и калий также активно снижают вязкость и расширяют литейный интервал расплава.

Титан повышает вязкость расплава.

В формировании расплава участвуют все минеральные составляющие габбро-базальтов. Мерой их комплексного влияния являются кислотно-основные свойства, характеризующиеся коэффициентом кислотности  $K$ , определяемым по формуле (II-2):

$$K = \frac{[\text{SiO}_2] + [\text{Al}_2\text{O}_3] + [\text{TiO}_2]}{[\text{Fe}_2\text{O}_3] + [\text{FeO}] + [\text{MgO}] + [\text{CaO}] + [\text{Na}_2\text{O}] + [\text{K}_2\text{O}]} \quad (\text{II-2})$$

Исходя из вышесказанного, первоначальную оценку свойств габбро-базальтовых пород для производства минеральных волокон и изделий каменного литья, а также и расчет состава, шихты следует проводить на основе коэффициента кислотности  $K$ .

На основе многолетних наблюдений было установлено, что для производства минеральных волокон целесообразно использовать габбро-базальтовое сырье с коэффициентами кислотности, значения которых лежат в интервале 2.00÷2.35, а для петрургии 1.50÷1.80.

Коэффициенты кислотности сырья эталонных месторождений Берестовецкое и Марнеульское находятся в интервале 2.02÷2.24.

В монографии [18] рекомендуемые составы шихты для производства минеральных волокон должны содержать (%):  $\text{SiO}_2$  51.0-59.0;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  9.0-15.0;  $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{FeO}$  8.0-14;  $\text{MgO}$  3.5-10.0;  $\text{CaO}$  8.0-10.5;  $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$  0.2.0-7.0.

В предыдущей Главе (табл. I-1) приведены значения коэффициента  $K$ , рассчитанные нами по данным [15].

## **2.2. Коэффициенты $K$ , $K_{Py}$ , $M_{общ}$ и $M_{Py}$**

Для дальнейшего рассмотрения возможностей применения метода предварительной оценки свойств габбро-базальтового сырья, с помощью различных выражений для коэффициента  $K$  и коэффициентов  $M_{общ}$  и  $M_{Py}$ , были выбраны химические составы 10 месторождений России с минимальным и максимальным содержанием основных элементов (табл. II-1). Кроме этого, в табл. II-1, приведен химический состав месторождения Соколовское, сырье которого представлено метаморфической горной породой – амфиболитом.

Таблица П-1. Химический состав сырья выбранных месторождений.

№ п/п	Месторождение	Вид горной породы	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
			Содержание, %								
1	Булатовское	пикробазальт	44.25	13.02	1.73	7.26	8.09	13.06	10.75	1.08	0.54
2	Марусинское	базальт-долерит	52.93	15.74	2.22	4.29	7.13	5.85	7.19	3.36	1.29
3	Тогучинское	базальт-долерит	50.88	16.12	1.43	4.46	7.36	6,06	9.38	3.17	1.08
4	Учалинское	базальт-долерит	50.42	18.07	1.85	3.69	8.43	5.99	7.95	2.52	1.07
5	Первоуральское	горнблендит	40.50	16.43	0.24	8.44	9.83	11.44	11.28	1.53	0.31
6	Гора Змеевая	габбро	48.07	19.75	0.94	4.05	7.31	4.95	11.67	3.14	0.12
7	Диабазовое	габбро	49.16	19.45	2.91	2.72	6.88	6.11	10.25	1.82	0.71
8	Дорожное	габбро	48.11	15.86	1.03	9.34	4.27	6,67	12.55	2.07	0.09
9	Симакинское	габбро	47.28	12.99	1.82	5.93	5.40	8.08	16.16	0.92	1.41
10	Песчанское	кварцевый диорит	59.68	17.23	0.49	3.28	2.59	4.03	4.60	4.90	3.20
11	Соколовское	амфиболит	47.94	15.47	1.36	12.35	-	8.3	11.10	3.36	0.11

Рассчитанные значения коэффициентов  $K_i$ ,  $K_{Py}$ ,  $M_{общ}$  и  $M_{Py}$  этих месторождений приведены в табл. II-2.

Таблица II-2. Значения коэффициентов  $K_i$ ,  $K_{Py}$ ,  $M_{общ}$  и  $M_{Py}$  выбранных месторождений.

№	Месторождение	$K$	$K_i$	$K_{Py}$	$M_{общ}$	$M_{Py}$
1	Булатовское	1.45	0.77	1.50	3.01	3.13
2	Марусинское	2.43	0.44	1.61	2.47	-
3	Тогучинское	2.17	0.55	1.47	2.55	-
4	Учалинское	2.37	0.51	1.53	2.97	2.82
5	Первоуральское	1.33	0.71	1.07	2.99	3.35
6	Гора Змеевая	2.20	0.57	1.40	2.51	-
7	Диабазовое	2.51	0.50	1.58	2.43	-
8	Дорожное	1.86	0.48	1.50	2.72	2.81
9	Симакинское	1.64	0.67	1.33	2.80	3.05
10	Песчанское	3.42	0.37	1.26	2.26	-

При оценке свойств расплавов, их кислотно-основные характеристики более реально отражает коэффициент кислотности  $K_i$ , учитывающий степень ионности связи отдельных окислов [71, 72]. Для петругического сырья значение  $K_i$  рассчитывается по формуле:

$$K_i = \frac{(0.835I_{Fe}^{2+} + 0.96I_{Mg}^{2+} + I_{Ca}^{2+} + 1.05I_{Na}^{+} + 1.08I_{K}^{+})}{(0.8I_{Al}^{3+} + 0.88I_{Fe}^{3+} + 0.93I_{Ti}^{4+} + I_{Si}^{4+})} \quad (II-3),$$

где  $I_R^{n+}$  - ионное количество элемента  $R^{n+}$ .

Для характеристики сырья, с точки зрения содержания пироксенообразующего комплекса, может быть использован коэффициент  $K_{Py}$  (так называемый пироксеновый модуль), определяемый по формуле:

$$K_{Py} = \frac{\{\sum R^{4+}O_2 + [Fe_2O_3 + Al_2O_3 - (1.65Na_2O + 1.08K_2O)] \times 0.5\}}{\{\sum R^{2+}O + \sum R^+_2O + [Fe_2O_3 + Al_2O_3 + (1.65Na_2O + 1.08K_2O)] \times 0.5\}} \quad (II-4),$$

Значения коэффициентов, определяемых по формулам (II-3 и 4), дают представление о «насыщенности» исходного сырья материалом для формирования алюмокремнекислородных комплексов той или иной сложности [73]. Однако они не позволяют определить какие именно минералы будут

преимущественно кристаллизоваться при охлаждении расплава данного химического состава.

Представление о сложности алюмокремнекислородных группировок, присутствующих в расплаве [74, 75], можно получить, зная величину отношения ионного количества кислорода в расплаве к сумме ионных количеств сеткообразующих катионов  $M_{общ}$ :

$$M_{общ} = (\sum I_R^{2+} + 0.5 \sum I_R^{3+} + 1.5 \sum I_R^{4+}) / (I_{Al}^{3+} + I_{Si}^{4+} + I_{Ti}^{4+}) \quad (II-5),$$

где:  $I_R^{n+}$  и т.д. – ионные количества элементов в расплаве.

Кроме  $M_{общ}$ , для оценки кристаллизационных свойств расплавов и определения степени их соответствия т.н. «мономинеральному» пироксеновому составу, целесообразно пользоваться отношением  $M_{Py}$  [6]:

$$M_{Py} = 2 + \sum I_R^{2+} / (\sum I_R^{4+} - 2 \sum I_R^{3+}) \quad (II-6),$$

где  $I_R^{2+}$  - ионные количества двухвалентных элементов;  $I_R^{4+}$  - четырехвалентных элементов и  $I_R^{3+}$  - одновалентных.

$M_{Py}$  учитывает особую роль катионов щелочных и трехвалентных металлов при формировании пироксеновых образований.

Формула (II-6) применима для расплавов, у которых содержание  $Al_2O_3$  и  $Fe_2O_3$  не превышает, соответственно, 18 и 20%, а суммарное содержание оксидов щелочных металлов приблизительно равно 4%.

Математическая обработка большого числа данных по химическому составу габбро-базальтовых пород, позволила установить определенную связь между различными критериями, характеризующими кислотно-основные свойства исходного сырья. Полученные результаты приведены в монографиях [6, 7, 76, 77] и показывают корреляцию между коэффициентами  $K$ ,  $K_i$ ,  $K_{Py}$  и величинами значений  $M_{общ}$  и  $M_{Py}$ . Каждому значению коэффициента, в том или ином выражении, соответствует определенное значение  $M_{общ}$  или  $M_{Py}$ , т.е. коэффициент кислотности выражает соотношение между количеством ионов кислорода и количеством сеткообразующих анионов, которые, характеризуют сложность образующихся в расплавах кремнекислородных анионов и степень их полимеризации.

Значения  $M_{Py}$  (табл. II-2) для месторождений 2 и 3, а также 6, 7 и 10 не были рассчитаны из-за ограничений применения формулы (II-6), о котором сказано выше.

Как отмечалось ранее, для использования в петрургии габбро-базальтовое сырье должно иметь значение коэффициента кислотности  $K=1.5\div 1.8$  (для повышения кислотостойкости изделий – до 2.1); в производстве минерального волокна –  $2.00\div 2.35$ .

Из числа рассматриваемых месторождений (табл. II-2), сырье месторождений Марусинского, Тогучинского, Гора Змеевая может быть рекомендовано для производства волокон без модифицирования состава. Сырье месторождения Симакинского подходит для петрургии.

Что касается сырья месторождений Учалинское, Диабазовое, и Песчанское, то для них необходимо понижение значения  $K$ , что можно обеспечить добавлением оксидов магния или кальция (известь, доломит).

Значения  $M_{общ}$  должны быть в пределах  $2.3\div 2.6$ , а  $M_{Py}$  2.75-2.85.

Сырье месторождений Учалинское и Дорожное имеет значения  $M_{Py}$ , находящиеся в рекомендованном интервале.

Значения  $M_{Py}$  сырья месторождений Булатовское, Первоуральское и Симакинское определяют необходимость добавления оксидов магния или кальция при получении шихты (доломит, известь).

Следует отметить, что независимо от величины  $M_{Py}$ , в так называемом «мономинеральном» пироксеновом составе, могут присутствовать плагиоклазы, стекловидная фаза, магнетит и незначительные количества других минералов [78].

Значения коэффициента  $M_{общ}$  для сырья месторождений Марусинское, Тогучинское, Гора Змеевая и Диабазовое находится в пределах, рекомендованных в монографии [7].

Приведенные данные показывают, что на основе рассчитанных значений коэффициентов кислотности в различных выражениях, можно получить оценочную информацию о целесообразности использования того или иного

вида габбро-базальтового сырья для получения минеральных волокон или изделий каменного литья, а также направлениях его модифицирования.

### **2.3. Свойства габбро-базальтовых расплавов.**

Как уже отмечалось во Введении, в петрургии и в производстве минерального волокна, основной стадией является процесс получения силикатного расплава с необходимыми физико-химическими и свойствами. К ним относятся: жидкотекучесть, вязкость, литейный интервал, усадка, кристаллизационная способность и др.

Одним из главных свойств расплавов является т.н. жидкотекучесть – «свойство расплава более или менее совершенно заполнять форму и давать после затвердевания на поверхности отливки отпечатки всех рельефов формы» [7]. «Жидкотекучесть» – это характеристика, оцениваемая длиной пути, пройденной расплавом в стандартной форме-приборе (вискозиметр Херти [7]).

В монографии [7] и статье [79] приводятся следующие данные о влиянии содержания различных элементов на свойства габбро-базальтовых расплавов.

Кремний повышает вязкость и снижает кристаллизационную способность. С увеличением его содержания, растет температура плавления шихты, хотя литейный интервал изменяется незначительно. При малом содержании кремния, снижение вязкости расплава, с уменьшением температуры, протекает медленно. Влияние кремния на величину вязкости и скорости ее изменения объясняется строением расплава. Кремнекислородные комплексы относительно велики и энергия их связи достаточно большая, поэтому, чем меньше содержание кремния, тем более подвижен расплав.

Алюминий, по своему влиянию на вязкость расплава, имеет некоторую аналогию с кремнием. Экспериментально установлено, что при содержании алюминия до 10% (в пересчете на оксид), вязкость расплава несколько снижается. С дальнейшим повышением содержания алюминия вязкость расплава растет, а его кристаллизационная способность снижается. Повышение вязкости связано с образованием сложных алюмосиликатных комплексов.

Магний способствует разрыву кремнекислородных комплексов и тем самым снижает вязкость и повышает кристаллизационную способность расплава. Однако, экспериментально выяснено, что избыточное содержание магния, осложняет процесс получения однородного расплава. Это особенно отрицательно сказывается при получении крупногабаритных отливок.

Кальций, в меньшей степени, чем магний, снижает вязкость и повышает кристаллизационную способность расплава.

Влияние железа, титана, натрия и калия было рассмотрено в разделе 2.1.

В монографии [6] приведены результаты изучения вязкости и жидкотекучести базальтовых и амфиболитовых расплавов. Установлено, что жидкотекучесть расплавов изменяется в весьма широких пределах, что обусловлено различием их химического состава.

Зависимость жидкотекучести от химического состава расплава, целесообразно, сравнивать, используя значение коэффициента  $K$ , который характеризует не только химический состав расплава, но и его строение, обусловленное соотношением комплексных сеткообразующих ионов и ионов-модификаторов.

Авторы работы [6] установили, что с увеличением значения  $K$ , жидкотекучесть расплавов уменьшается, причем изменение этой зависимости для разных температур неодинаково. При температурах (1250-1300°C) зависимость  $K$  проявляется в меньшей степени, чем при температурах 1350-1500°C.

Вязкость силикатных расплавов определяется не только их составом, но и структурой, которая зависит от количества и размера комплексных анионов. С увеличением размера последних, их подвижность уменьшается и вязкость растет. При повышении температуры расплава, слабеют связи внутри комплексных анионов и протекает процесс их диссоциации. В итоге, анионы упрощаются и приобретают большую подвижность, тем самым расплав становится менее вязким.

Вязкость расплавов зависит также от атмосферы плавления. В окислительной среде в расплаве увеличивается содержание Fe(III) и вязкость растет; в восстановительной - железо в расплаве представлено, в основном, Fe(II) и вязкость снижается.

Авторы [6], на основе измерения вязкости расплавов около 100 горных пород, (включая андезиты, базальты и амфиболиты), в интервале температур 1300-1450°C, вывели эмпирические зависимости, которые могут быть использованы для расчетов вязкости расплавов горных пород по данным их химического состава.

Содержание оксидов в исходном сырье изменялось в пределах (%): SiO<sub>2</sub> 35.8-59.8; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 11.0-19.3; TiO<sub>2</sub> 0.3-5.3; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.9-9.4; FeO 0.7-12.9; MgO 1.5-15.5; CaO 1.4-34.6; Na<sub>2</sub>O 1.2-5.1; K<sub>2</sub>O 0.1-3.3.

Вязкость расплавов при температуре 1400°C (эта температура, по мнению авторов [6], является оптимальной для гомогенизации расплава), колебалась в пределах 10<sup>0.7</sup>-10<sup>3.6</sup> дПа×с.

Путем математического моделирования для множества, включающего 84 расплава, получено уравнение, связывающее значение логарифма вязкости при температуре 1400°C с содержанием девяти основных оксидов горной породы:

$$\lg \eta_{1400} = 0.658 + 0.003X_{\text{SiO}_2} - 0.0057X_{\text{TiO}_2} + 0.0025X_{\text{Al}_2\text{O}_3} - 0.0078X_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - 0.0039X_{\text{FeO}} + 0.0028X_{\text{MgO}} - 0.0027X_{\text{CaO}} - 0.0003X_{\text{Na}_2\text{O}} + 0.0036X_{\text{K}_2\text{O}} \quad (\text{II-7}),$$

где X<sub>SiO<sub>2</sub></sub>, X<sub>TiO<sub>2</sub></sub> и т.д. – содержание оксидов, (мольная доля×10<sup>3</sup>).

Для производства базальтовых волокон обычно используют расплавы, вязкость которых при температуре 1400°C колеблется в пределах 25÷320 дПа×с. Моделированием 58-и расплавов, для которых вязкость изменялась в этих пределах, было получено уравнение:

$$\lg \eta_{1400} = 1.613 + 0.0023X_{\text{SiO}_2} - 0.0038X_{\text{TiO}_2} + 0.0023X_{\text{Al}_2\text{O}_3} - 0.0094X_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - 0.0046X_{\text{FeO}} - 0.0031X_{\text{MgO}} - 0.0036X_{\text{CaO}} - 0.0014X_{\text{Na}_2\text{O}} - 0.0022X_{\text{K}_2\text{O}} \quad (\text{II-8})$$

Результаты моделирования показали, что между химическим составом пород и значениями логарифма вязкости их расплавов имеется взаимосвязь,

отражающая индивидуальный вклад каждого из девяти расплавообразующих оксидов.

Особый интерес представляет установление взаимосвязи между химическим составом и вязкостью расплавов, предназначенных для получения супертонких и непрерывных волокон, у которых логарифмы вязкости (при температуре 1300°C) изменяются в пределах 2.25÷2.80.

Содержание оксидов в 34 выбранных составах изменялось в пределах (%): SiO<sub>2</sub> 44.0-53.5; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 13.1-19.3; TiO<sub>2</sub> 0.7-3.9; CaO 4.7-11.6; MgO 3.7-10.3; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.7-9.4; FeO 1.5-10.9; Na<sub>2</sub>O 1.0-5.1; K<sub>2</sub>O 0.1-2.4.

В случае снижения температуры с 1450°C до 1300°C, коэффициент для оксида кремния увеличивался в 2.15 раза, оксида натрия – в 1.8 раза, оксида калия – в 2.5 раза. По-видимому, именно эти оксиды играют главную роль в повышении вязкости расплавов при снижении температуры. При этом, коэффициент оксида алюминия уменьшался в 8.5 раз и его влиянием, при температурах 1350-1300°C, можно пренебречь.

Коэффициенты для оксидов железа весьма малы и, в интервале температур 1350-1300°C, их знак изменяется с минуса на плюс. Коэффициент оксида титана, во всем диапазоне температур, остается неизменным, а коэффициенты оксидов магния и кальция уменьшаются в 1.4 и 2.5 раза, соответственно.

Полученные уравнения можно использовать не только для количественной оценки значений вязкости расплава в зависимости от химического состава горной породы, но и определять влияние каждого из девяти оксидов на изменение вязкости.

Увеличение вязкости с понижением температуры, выше у расплавов, имеющих более высокое значение коэффициента *K*.

Одним из важнейших свойств силикатных расплавов, используемых в петрургии, является усадка.

В процессе затвердевания расплава различают три вида усадки: в жидком состоянии, при кристаллизации и в твердом состоянии. Величину полной усадки определяют как сумму указанных видов.

Между химическим составом силикатных расплавов (а значит значением  $K$ ) и величиной коэффициента объемной усадки в жидком состоянии, существует определенная взаимосвязь. С увеличением степени кислотности расплава, т.е. повышением содержания сеткообразующих окислов, возрастает степень полимеризации расплава. При этом снижается способность комплексов к диссоциации и увеличению межчастичных расстояний по мере повышения температуры. Очевидно, что при понижении температуры, у более кислого расплава, изменение удельного объема будет меньше, чем у имеющего более высокую основность и низкую степень полимеризации.

В процессе формирования камнелитых изделий, наибольшее значение имеет усадка расплавов при затвердевании, которая в несколько раз больше усадки в жидком состоянии (хотя для силикатных расплавов трудно четко определить границу между этими процессами). В целом, можно сказать, что более кислые расплавы, имеющие высокую степень полимеризации, будут иметь меньшую усадку при затвердевании, чем имеющие более высокую основность.

Усадку в твердом состоянии рассматривают, обычно, как линейную. Линейная усадка базальтового расплава состава (%):  $\text{SiO}_2$  45.0;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  14.3;  $\text{TiO}_2$  1.4;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  4.3;  $\text{FeO}$  7.1;  $\text{MgO}$  10.4;  $\text{CaO}$  11.1;  $\text{Na}_2\text{O}$  3.0;  $\text{K}_2\text{O}$  1.7 колеблется в пределах 1.5-2.0%.

Для отливок, имеющих стекловидное строение, величина линейной усадки наименьшая, а крупнокристаллических – наибольшая [6].

В монографии [7] приводятся данные об усадке петругических расплавов из базальта и горнблендита (без указания химического состава). Усадка в жидком состоянии составляет, %: базальт – 0.5; горнблендит – 1.26; усадка в процессе затвердевания: 9.2 и 5.04; усадка в твердом состоянии: 0.75 и 5.40 соответственно.

В этой же монографии [7] говорится о том, что «линейная усадка петругического расплава, в процессе затвердевания и перехода в кристаллическое состояние составляет около 1%, а в стекловидное 0.35-0.40».

Линейная усадка литья из базальта, имеющего значение значения  $K=1.74$ , в твердом состоянии составляла 0.28%.

Способность габбро-базальтовых расплавов затвердевать в стеклообразном или кристаллическом состоянии, определяется исходным химическим составом сырья и условиями охлаждения [80].

С понижением коэффициента кислотности расплава, его кристаллизационные свойства улучшаются. Оптимальное значение  $K$  лежит в интервале 1.5-1.8.

Из приведенных в этом разделе данных следует, что для первоначальной оценки физико-химических свойств расплавов, получаемых из определенного вида габбро-базальтового сырья, целесообразно пользоваться величинами  $M_{общ}$ ,  $K$  и  $K_с$ , а для оценки кристаллизационных свойств расплавов и определения возможных типов образующихся минералов – величинами  $K_{Py}$  и  $M_{Py}$  [81].

#### **2.4. Минеральный состав габбро-базальтовых пород и методы его определения.**

Минеральный состав габбро-базальтов является основополагающим фактором качества конечной продукции [82].

При оценке сырья для петруггии существенное значение имеют чисто петрохимические признаки [2]. Так, базальты должны содержать, по возможности, больше пироксенов, включающих не более 25% волластонитовой составляющей и 5% клиноэнстатита. Пироксены придают камнелитым изделиям высокую химическую стойкость, механическую и диэлектрическую прочность. Плагноклазы уменьшают химическую стойкость и их содержание, превышающее 50%, недопустимо для камнелитейного производства. Оливины, при содержании >10%, снижают химическую стойкость и способствуют трещинообразованию при кристаллизации. Магнетит, при содержании более

10%, также снижает химическую стойкость, механическую и диэлектрическую прочность [2].

Наряду с кристаллической фазой, в петругических изделиях присутствует стекловидная. Ее количество, для максимальной кислотостойкости изделий, не должно превышать 15%. Термостойкость возрастает, а абразивный износ изделий снижается при уменьшении содержания стекловидной фазы до 5% [2]. Благодаря высокому содержанию  $\text{SiO}_2$ , повышается химическая стойкость отливок, а его равномерное распределение увеличивает их прочность.

Ряд вопросов, касающихся причин химической неоднородности расплавов для каменного литья и возможностям "управления" минералообразованием в петругии, рассмотрены в работах [83-87].

Данные о влиянии минерального состава габбро-базальтовых пород на свойства получаемых из них волокон, практически отсутствуют. Только в сборнике [19] есть упоминание о том, что (по аналогии с каменным литьем) более высокое качество имеют минеральные волокна, получаемые из пироксеновых расплавов, а в статье [20] говорится о том, что «для получения волокон наиболее пригодными являются магматические породы, содержащие не более 5-10% оливинов и 3-5% «рудных минералов».

Как уже отмечалось во Введении, сведения о минеральном составе габбро-базальтовых пород месторождений России практически отсутствуют.

Следует подчеркнуть, что химический состав породы однозначно может быть определен, исходя из её минерального состава, а обратного заключения сделать нельзя, т.к. при одном и том же химическом составе порода может состоять из разных минералов.

Различают модальный минеральный состав, который отражает количества минералов, реально наблюдаемых в породе и нормативный минеральный состав, который определяют методами петрохимических пересчётов.

Идея определения количественного минерального состава изверженных пород на основе их химического анализа весьма заманчива. Такая попытка была

предпринята еще в 1903 г. Кроссом, Иддингсом, Пирсоном и Вашингтоном и известна как система норм CIPW. В этой системе, с помощью фиксированной схемы пересчета, результаты химического анализа породы переводятся в стандартный набор нормативных соединений.

После метода CIPW, получившего широкое распространение, было предложено большое количество других методов петрохимических пересчетов, которые подробно рассмотрены в монографиях [88, 89]. Важно отметить, что любая нормативная ассоциация минералов, полученная в результате петрохимических пересчетов, носит гипотетический (классификационный) характер и не пригодна для оценки свойств сырья.

Несмотря на это, пересчет на нормативный минеральный состав широко используется в петрохимии и петрологии.

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. Возможность точного, прямого определения химического состава любого выбранного зерна значительно упрощает диагностику минералов, позволяя избежать трудностей измерения оптических констант [82]. Тем не менее, экспериментальное определение количественного минерального состава породы является достаточно сложной, трудоемкой и затратной процедурой.

При использовании планиметрического метода анализа [90, 91], получаемые результаты являются оценочными, даже при применении к грубозернистой породе или породе с крупными кристаллами, включенными в мелкозернистую массу. В изверженных горных породах, имеющих не полнокристаллическое строение, размеры зерен настолько малы, что не позволяют произвести количественных операций с достаточной точностью. Поверхность шлифа слишком мала для того, чтобы представлять средний состав сколько-нибудь значительного количества породы. Площадь,

исследуемая при планиметрическом анализе, должна быть, по крайней мере, в 100 раз больше, чем максимальный размер зерен; только это может гарантировать точность в 1% [92]. Возникает необходимость просмотра большого количества шлифов. Результат будет удовлетворительным только в том случае, если фенокристы (вкрапленники) статистически однородно распределены по всей породе. Однако часто вкрапленники распределены неравномерно, поэтому трудно изготовить такое количество шлифов, которое позволило бы определить, с достаточной точностью, модальный состав породы.

Зерна минералов различного состава в шлифе породы могут находиться друг над другом. В этом случае, зерно непрозрачного минерала препятствует наблюдению прозрачного минерала, лежащего под ним (так называемый «маскирующий эффект»). Подобным образом зерно высокопреломляющего минерала, скрывает низкопреломляющий минерал. Это может являться причиной переоценки содержаний непрозрачных (магнетит, ильменит) и высокопреломляющих (оливин, пироксен) минералов за счет низкопреломляющих (кварц, полевые шпаты, фельдшпатоиды).

Автор монографии [92] приводит примеры количественного различия между результатами планиметрического анализа, проведенного на образцах в проходящем и отраженном свете: полевые шпаты и оливин в проходящем свете 39.0 об.%, в отраженном – 65.4 об.%; авгиты и оливин, соответственно, 26.0 и 15.0 об.%. Избежать ошибок, обусловленных «маскирующим эффектом», можно, если при проведении планиметрического анализа шлифы исследовать как в проходящем, так и в отраженном свете.

Даже современные методы количественного рентгенофазового анализа горных пород, позволяют оценить содержание фаз, величиной не больше 0.01 мкм. Присутствие стеклообразной фазы (содержание которой в магматических породах может достигать 50 об.% [14]), вынуждает сочетать рентгеновскую дифрактометрию с ИК-спектроскопией, которая только с некоторой степенью достоверности, оценивает содержание рентгеноаморфных фаз. Чувствительность анализа к отдельным минералам не позволяет обнаружить

фазы, содержащиеся в количестве менее 1-5%. Чем сложнее, смесь, тем менее надежен ее анализ. Более или менее достоверно может быть расшифрован минеральный состав трех-четырёх компонентных смесей.

## **2.5. Расчет минерального состава магматических горных пород на основе данных их химического анализа.**

Совершенствование вычислительной техники, расширение базы термодинамических данных и создание новых программ для расчета равновесных фазовых состояний сложных гетерогенных систем позволило выйти на качественно новый уровень, позволяющий (как уже было отмечено) представлять физико-химические модели в терминах математического программирования с учетом всех требований химической термодинамики. Компьютерное моделирование стало самым быстрым способом получения качественной и количественной информации.

Вместе с тем, мы полностью разделяем мнение, высказанное в монографии [2], по поводу «всесильности» физико-химических расчетов и о том, что они не могут заменить эксперимент, и считаем, что эти два метода взаимно дополняют, но не исключают друг друга.

В литературе, помимо обобщающего словосочетания «компьютерное моделирование» встречаются такие термины, как «термодинамическое моделирование» (ТМ) и «физико-химическое моделирование» (ФХМ). Они часто используются как синонимы, однако, это не совсем верно. Химическая термодинамика является важной, но, тем не менее, только частью физической химии. В соответствии с этим, термин ТМ является более частным по сравнению с ФХМ.

Построение термодинамической модели ограничивается только возможностями программно-вычислительного комплекса и содержанием баз термодинамических данных, поэтому получаемые результаты, в значительной степени формализованы [44, 45, 93, 94]

ФХМ, основанное на минимизации термодинамических потенциалов с использованием понятий независимых и зависимых компонентов, позволяет

изучить возможность протекания реакций в сложных системах и определить соотношения твердой, жидкой и газообразной фаз.

В дальнейшем изложении, мы будем придерживаться гиббсовского разделения компонентов на независимые и зависимые, принятого в монографии [42]. Здесь отметим только, что стехиометрически полностью совпадающие компоненты в разных фазах – термодинамически различные компоненты.

Более подробные сведения о зависимых и независимых компонентах, правильной постановки реальных задач моделирования и т.д. можно найти в литературных источниках [40-43].

Как уже говорилось во Введении, все расчеты были выполнены нами с использованием программы термодинамических расчетов «Терра» [44, 45] и информационно-вычислительного комплекса «Селектор» [42, 43].

В 2008-09 г.г., методом термодинамического моделирования ("Терра"), нами были рассчитаны равновесные составы продуктов плавления основных составляющих (плагноклазов, пироксенов, оливинов и магнетита) базальтового сырья [95], а также составы расплавов различных видов базальтов, представленных сырьем месторождений Булатовское (пикробазальт), Мяндуха (базальт) и Васильевское (лейкобазальт) [96]. Расчеты были выполнены в интервале температур 1000-1400°C в инертной, окислительной и восстановительной атмосферах. Полученные данные о фазовых составах расплавов и влиянии отдельных составляющих на минералообразование могут быть использованы для регулирования процессов плавления и кристаллизации при получении петрургических изделий и минеральных волокон. Было также оценено поведение в расплавах марганца, хрома и ванадия.

В целом, несмотря на ряд приближений и допущений, эти результаты показали принципиальную возможность использования термодинамических расчетов для определения минерального состава базальтовых пород.

В работе [97], нами был предложен способ расчета минерального состава базальтовых пород на основе данных их химического анализа с помощью «Терры». Расчеты выполнялись с включением в модель идеальных твердых

растворов (теплоты взаимного растворения компонентов равны нулю, а изменения объема при смешении не происходит).

Допустимость такого подхода была проиллюстрирована создателями «Терры» путем сопоставления результатов расчетов процесса термического разложения фосфорниобиевого концентрата (смесь  $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ), выполненных без учета и с учетом идеальных твердых растворов [44]. Это, сравнение показало, что состав твердых растворов, в целом, совпадает с составом смеси индивидуальных фаз, а связанное с температурой изменение количества компонентов твердого раствора строго коррелировало с изменением их содержания как индивидуальных фаз.

Учитывая эти сведения, мы рассчитали минеральные составы различных базальтов по химическим анализам (табл. II-3), взятым из монографии [98]. Полученные данные сравнивали с результатами экспериментальных определений минеральных составов, приведенных в том же литературном источнике.

При выборе температурного интервала для расчета, исходили из данных монографии [98]. Температура жидкой лавы, а также лавового фонтана во время извержения, составляет  $1000\div 1200^\circ\text{C}$ . Точное значение температуры кристаллизации лав в природных условиях не установлено. Однако, её приближенная оценка, сделанная на основе измерения температуры в точке соприкосновения с вязкой лавой (в буровой скважине в корковой части лавового озера), составила  $1057\div 1065^\circ\text{C}$ . На основе этих сведений, а также данных минералогической термометрии для температуры кристаллизации базальтов, расчеты были выполнены для интервала  $900\div 1200^\circ\text{C}$ .

В отличие от «Терры», в базах данных «Селектора» есть сведения об основных минералах (зависимых компонентах) в жидкой фазе, что при определенных условиях, предусматривает появление в рамках физико-химической модели расплава (в известном количестве и составе).

В равновесных условиях при нагреве (плавление) и охлаждении (кристаллизация), температура начала плавления породы равна температуре

завершения кристаллизации расплава. Поэтому, минеральный состав породы рассчитывался с помощью «Селектора» при температуре, когда содержание жидкой фазы в моделируемой системе не превышало 1%. Эти значения температуры (для габбро-базальтовых пород различного химического состава) лежат в интервале оценок приведенных в монографии [98].

Таблица II-3. Химический состав, номера образцов и названия минералов из [98].

Порода	№ образца	Содержание, %									
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Кварцевый долерит*	3	54.26	13.98	1.79	3.19	7.31	6.91	8.30	2.99	0.49	0.28
Гиперстеновый базальт	5	51.77	13.78	1.76	2.04	9.13	8.58	10.12	2.36	0.39	0.17
Толейт	7	51.18	14.07	2.10	1.35	9.78	7.78	10.83	2.39	0.44	0.15
Оливиновый толейт	14	49.16	13.33	2.29	1.31	9.71	1.41	10.93	2.15	0.51	0.16
Высокоглинозёмистый базальт	16	48.27	18.28	0.89	1.04	8.31	8.96	11.32	2.80	0.14	0.07
Щелочной базальт	20	46.53	14.31	2.28	3.16	9.81	9.54	10.32	2.85	0.84	0.28

Условия равновесия в изливающихся лавах не достигаются, а устанавливаются в земной атмосфере при парциальном давлении кислорода ~0.2 атм. Содержание воды в химическом анализе не указано. Авторы монографии [98] объясняют это тем, что «магма, кристаллизующаяся на поверхности или в приповерхностных условиях в виде базальта, должна либо терять воду при подъеме, либо быть преимущественно «сухой» с самого начала».

Необходимые для расчетов значения термодинамических свойств веществ заимствованы из базы данных «Терры», «Селектора» и справочников [45, 61, 66-68].

В табл. II-4 представлены минеральные составы образцов, приведенные в [98], и полученные в результате выполненных нами расчетов. Наблюдается удовлетворительное соответствие расчетных и экспериментальных данных.

Т.к с позиций термодинамики, расчет без учета образования твердых растворов, является упрощением реально происходящих процессов были выполнены расчеты с использованием «Селектора», усовершенствованная версия которого имеет базы уточненных и согласованных значений термодинамических свойств, а также возможность вычисления параметров моделей твердых растворов основных породообразующих минералов, что позволяет получать более достоверные результаты моделирования природных и технологических процессов [43].

Для сравнения, результаты этих расчетов также приведены в табл. II-4.

Представленные в «Селекторе» модели твердых растворов делятся на две основные группы – идеальные растворы и модели, рассчитываемые с помощью симметричного формализма [99, 100].

Таблица II-4. Сравнение результатов расчетов минеральных составов базальтов с данными, полученными экспериментально [98].

Экспериментальные и расчетные данные	Q	Ort	Ab	Ne	An	Di	Нур	Ol	Mt	Ilm
	Минеральный состав, %									
Эксперимент (3)*	7.6	2.8	25.2	-	23.4	12.8	19.3	-	4.6	3.3
«Терра»	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	19.2	24.5	-	3.0	3.3
«Терра»	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
«Терра»	0.8	2.6	20.2	-	26.3	20.6	23.2	-	2.0	4.0
«Селектор»	0.7	2.5	20.2	-	26.3	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
«Терра»	-	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
«Терра»	-	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
«Терра»	-	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

\*Номера в скобках соответствуют номерам образцов в табл. II-3.

Кроме того, в особую группу выделены: модель твердого раствора калиевого полевого шпата, использующая ассиметричный формализм, и модель плагиоклаза, основанная на данных работы [60].

Поведение, близкое к идеальным растворам, демонстрируют Пm-Нm.

Коэффициенты взаимодействия миналов в моделях твердых растворов Сrx, Орх, Amf, Ol, Vt, Sph рассчитывались методом симметричного формализма [99, 100].

Расчет минерального состава базальтов был выполнен на основе базы термодинамических данных Р.Бермана [101].

Модель расчета включала: газовую фазу ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$ ), твердые однокомпонентные фазы (Ab, An, Ort, Di, Нур, Q, Mt, Пm, Ne), а также два твердых раствора: (En-Fs) и (Fo-Fa).

Определение минального состава твердого раствора было выполнено с учётом конфигурационной энтропии (часть энтропии, связанная с перестановками атомов в каждом типе структурных позиций), которая позволяет добиться более высокой точности, по сравнению с молекулярными моделями [43].

Результаты расчета равновесного минерального состава базальтов с учетом наличия твердых растворов, близки к экспериментальным результатам, приведенным в монографии [98], и расчетным данным по «Терре».

Различия в содержании Нур связаны с тем, что в модели «Селектора» минерал представлен не как индивидуальная фаза, а в виде твердого раствора En-Fs.

Некоторые расхождения в минеральных составах, полученных экспериментальными методами и расчетом (табл. II-4), могут быть объяснены также тем фактом, что точность анализов, выполненных около 50 лет назад [98], существенно ниже, чем требуется для выполнения современных термодинамических расчетов.

Кроме приведенного примера, для сравнения экспериментальных и расчетных данных, были использованы результаты химического анализа и

минерального состава лунных оливиновых базальтов, доставленных экспедицией Apollo-12 [102, 103].

Расчет минерального состава лунных базальтов был выполнен на основе базы данных Т.Холланда и Р.Пауэлла [100]. Модель включала зависимые компоненты, приведенные в табл. II-5.

Таблица II-5. Зависимые компоненты модели лунных базальтов.

Ортопироксены		Клинопироксены	
Энстатит	$Mg_2Si_2O_6$	Диопсид	$CaMgSi_2O_6$
Ферросилит	$Fe_2Si_2O_6$	Геденбергит	$CaFeSi_2O_6$
Mg-чермакит	$MgAl_2SiO_6$	CaAl-пироксен	$CaAl_2SiO_6$
FeMg-пироксен	$FeMgSi_2O_6$	Жадеит	$NaAlSi_2O_6$
Плагиоклазы		Оливин	
Альбит	$NaAlSi_3O_8$	Форстерит	$Mg_2SiO_4$
Анортит	$CaAl_2Si_2O_8$	Фаялит	$Fe_2SiO_4$
Калиевый полевой шпат		Ильменит-гематит	
Альбит	$NaAlSi_3O_8$	Ильменит	$FeTiO_3$
Санидин	$KAlSi_3O_8$	Гематит	$Fe_2O_3$
Железо Fe		Пирофанит	$MnTiO_3$
Кварц $SiO_2$		Гейкелит	$MgTiO_3$
Эсколоит $Cr_2O_3$		Ульвёшпинель	$Fe_2TiO_4$

В этом примере, некоторые различия экспериментальных и расчетных данных, могут быть объяснены следующими обстоятельствами.

В работе [103] не приведен перечень темноцветных минералов, а указано только, что это минералы, ассоциирующиеся с Plm и Usp. Исходя из этого, при выборе модели, мы отнесли их к твердому раствору Plm, представляющему 5-ти минеральную фазу (табл. II-5).

Следует, также, отметить, что в имеющихся в статье результатах экспериментального определения минерального состава, сумма минералов не равна 100%. Несмотря на эти замечания, совпадение результатов удовлетворительное.

Таким образом, результаты расчета минерального состава, полученного с учетом твердых растворов, количественно соответствует химическому составу, а качественно отвечают экспериментально определенному (табл. II-6).

Таблица II-6. Сравнение расчетного минерального состава лунных базальтов с экспериментальными данными.

Минералы	Образец 12040		Образец 12012	
	Эксперимент	Расчет	Эксперимент	Расчет
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

\*Op – темноцветные минералы.

Полученные результаты показывают, что при физико-химическом моделировании с учетом второстепенных, рудных и акцессорных минералов, выбор следует сделать в пользу моделей, включающих твердые растворы.

Достоверность результатов расчетного метода определения минерального состава породы, напрямую зависит от точности химического анализа последней. В монографии [92] приведен такой пример: ошибка в 0.1% при определении содержания  $\text{Na}_2\text{O}$  приведет, при расчете содержания альбита, к ошибке в 1.0%, а в содержании  $\text{K}_2\text{O}$  при расчете содержания ортоклаза к ошибке в 0.8%.

Следует обратить внимание на отсутствие в анализах содержания конституционной (входящей в состав минерала воды)  $\text{H}_2\text{O}^+$ . В настоящее время общеизвестно, что главные типы магматических горных пород содержат воду. При кристаллизации повышение водного давления приводит к увеличению количества плагиоклаза, относительно пироксенов и оливинов [2].

Таким образом, ошибки и неточности химических анализов пород также могут привести к различию в минеральных составах, определенных экспериментальным и расчетным методами.

В табл. II-7 приведены химические составы базальта 3-х месторождений Германии [90], а также ряда магматических горных пород из монографии [91]. Четырехзначные числа в скобках после названия этих пород, соответствуют номерам проб, приведенным в [91]. Этим номерам соответствуют содержания конституционной воды в породе, %: 2275- 0.32; 3052- 0.94; 3662- 0.20; 4087- 0.77; 4122- 0.67; 4298- 0.12; 4330- 0.20.

Минеральные составы пород, взятых из [90], [91] и рассчитанных нами, приведены в табл. II-7.

Таблица II-7. Химический состав горных пород.

Горная порода	Содержание оксидов, %									
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	П.п.п.
Базальт (Westerwald 1)	46.89	13.09	2.40	5.68	5.60	10.49	10.29	2.81	1.28	1.47
Базальт (Vogelsberg)	49.93	12.73	2.47	4.71	5.51	8.77	9.59	3.34	1.58	1.37
Базальт (Weinstrasse)	41.85	11.85	2.48	6.15	5.00	13.35	12.95	2.88	0.63	2.76
Оливиновое габбро (2275)	50.41	18.30	1.75	1.96	8.13	11.20	4.25	2.74	0.46	0.92
Кварцевое габбро (3052)	48.02	15.40	3.88	4.35	9.30	10.05	4.06	3.00	0.29	2.26
Безоливиновое габбро	48.15	18.02	2.64	2.52	9.50	10.17	5.25	3.46	0.14	0.46
Оливин-плаггиоклазовый кумулат (4087)	45.48	16.41	0.94	2.09	9.29	10.46	11.65	2.06	0.27	1.14
Ферродиорит (4122)	48.90	11.97	2.48	4.12	17.18	8.24	1.46	3.18	0.62	1.91
Безоливиновое габбро (4298)	45.51	14.36	2.64	5.04	12.65	9.91	5.38	2.43	0.35	0,78
Ферродиорит (4330)	55.10	9.90	1.16	4.75	15.14	7.76	0.13	3.86	1.00	1.50

Методы, с помощью которых определялись минеральные составы, в [90, 91], не указаны, а содержание «прочих» минералов, в ряде случаев, составляет от 7 до 14%. Все это затрудняет анализ причин расхождений в количествах минералов, приведенных в [90, 91] и рассчитанных нами.

Можно только предположить, что одна из причин заключается в экспериментальных методах определения минерального состава.

Если использовались планиметрические методы анализа, то, как уже указывалось, получаемые результаты носят оценочный характер.

Из данных, приведенных в табл. II-8, видно, что рассчитанное содержание плагиоклазов, во всех случаях (кроме месторождения *Vogelsberg*), выше экспериментального. Если часть плагиоклазов содержалась в виде стеклообразной фазы, а использовался рентгеновский метод анализа, то  $P_1$  могли быть определены лишь частично.

Резюмируя сказанное, можно констатировать, что сравнивать и обсуждать расхождения данных по минеральным составам, определенным экспериментальным и расчетным методами, во всех случаях, целесообразно только при наличии подробных сведений о методах определения химического и минералогического анализов. В противном случае, эти обсуждения и выводы будут носить, возможно, правильный, но предположительный характер.

Все вышесказанное позволяет сделать вывод о том, что предложенный способ расчета минеральных составов магматических горных пород методом ФХМ дает достоверные результаты и может быть использован для определения минерального состава габбро-базальтового сырья.

Таблица II-8. Содержание минералов по данным [90, 91] и рассчитанные с использованием «Селектора».

Минералы	Содержание минералов, об.% (расчет/эксперимент)									
	Westerwald 1	Vogelsberg	Weinstrasse	2275	3052	3662	4087	4122	4298	4330
Pl	47.0/23.0	47.0/50.0	29.0/0.5	69.0/53.0	62.0/55.0	69.0/60.0	61.0/56.0	56.5/52.0	58.5/56.0	52.0/43.0
Px	39.0/40.0	49.0/24.0	35.0/60.0	17.0/27.0	18.0/21.0	23.0/35.0	15.0/32.0	12.5/21.0	22.5/35.0	26.0/34.0
Ol	9.0/13.0	1.0/11.0	15.0/19.0	4.0/4.0	2.0/-	5.0/-	20.0/11.0	13.0/11.0	6.0/-	5.0/4.0
Rm	4.0/10.0	3.0/8.0	10.0/10.0	5.0/10.0	9.0/2.0	6.0/5.0	4.0/1.0	10.0/5.0	10.0/9.0	9.0/11.0
Q	-	-	-	5.0/6.0	6.0/22.0	-	-	8.0/9.0	3.0/-	7.0/7.0
F (Ne, Ks, Lc)	-	-	2.0/11.0	-	-	-	-	-	-	-
Прочие	-/14.0	-/7.0	-/10.5	-/11.0	3.0/-	-/1.0	-	-/2.0	-	1.0/1.0

### **2.5.1. Расчет минерального состава сырья месторождений России с различным содержанием основных компонентов.**

Приведенные в предыдущем разделе результаты, позволили перейти к следующему этапу исследований – расчету минерального состава сырья месторождений, предварительная оценка которых (на основе данных химического анализа) приведена в разделе 2.2.

В качестве исходных данных, при определении петрохимических характеристик для отнесения породы к определенному минеральному виду и расчетов минеральных составов, использованы химические анализы, приведенные в табл. II-1.

Исходные данные для этих анализов заимствованы из сборника [15], в котором отсутствуют сведения о точности химических анализов. Кроме того, для ряда месторождений анализы, приведенные в табл. 2 (стр. 22-25) сборника отличаются от анализов, имеющих в разделе о характеристике некоторых месторождений (стр. 9 и 38-55). Эту ситуацию мы учитывали отдельно при рассмотрении конкретного месторождения.

Кроме того (как уже отмечалось во «Введении») в [15], отнесение породы к тому или иному виду, часто не соответствует результатам его химического анализа. В связи с этим, перед выполнением расчетов возник вопрос: что выбрать за основу формирования модели для ФХМ: название породы (по классификации) или приведенные результаты ее химического анализа. Решение было принято в пользу химического анализа.

Исходя из вышесказанного, мы относим полученные результаты расчетов петрохимических характеристик и минеральных составов к категории "оценочные".

Температурные интервалы формирования пород соответствовали данным минералогической термометрии (раздел 1.1).

Для плутонических [104] и метаморфических пород (а также пород, содержащих амфиболы и слюды), расчеты выполнялись при соответствующих

давлениях их формирования и содержании конституционной воды, заимствованных из монографии [14].

Значения петрохимических характеристик, приведенных в [14] и позволяющих в совокупности с минеральным составом определить вид горной породы, были получены при обработке большого числа химических анализов горных пород, с учетом их минерального состава и подтверждены статистическими расчетами химических анализов. Поскольку, не все петрохимические коэффициенты и другие показатели одинаково информативны для всех видов горных пород, мы сравнивали результаты расчетов для конкретного вида с наиболее информативными для него показателями, приведенными в классификационных таблицах [14].

Были использованы следующие петрохимические характеристики.

Отношение  $\text{Na}_2\text{O}:\text{K}_2\text{O}$  (%), позволяющее отнести породу к натриевой, калиево-натриевой или калиевой сериям.

Коэффициент глиноземистости, %:  $al' = \text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgO})$ .

Фемичность, %:  $f = \text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{TiO}_2$  – коэффициент, отражающий содержание в горных породах общего количества фемических оксидов.

Коэффициент агпайтности, мол. %:  $K_a = (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) : \text{Al}_2\text{O}_3$  – указывающий на наличие или отсутствие в породе натриевых цветных минералов эгирина, арфведсонита, рибекита и др.; при наличии которых  $K_a > 1$ , если все количество Na и K заключено в  $F_{sp}$ , то  $K_a < 1$ .

Коэффициент железистости:  $K_\phi = [(\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3) : (\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgO})] \times 100$ , % – отражающий соотношения Fe и Mg в Ol, Px, Am, Vt, а также относительное количество оксидов Fe.

Достаточно информативными показателями для разделения основных пород на виды являются соотношения:



В петрографическом Кодексе [16] указано, что значения границ реально существующих видов составляет  $\pm 2\%$  (интервал перекрытия или неопределенности).

Модели для расчета минерального состава сырья были построены, исходя из полученных результатов по отнесению породы к определенному минеральному виду с использованием данных о содержании типоморфных и существенных минералов, а также граничных содержаний оксидов, имеющих в литературных источниках [14, 16].

На примере месторождения «Песчанское», приводим подробный порядок расчетов, из которого будет ясен ход наших рассуждений и дальнейших действий в отношении других месторождений.

**Месторождение «Песчанское»:** в сборнике [15] представлено как месторождение – габбро.

Как уже было отмечено в Главе I, габбро относится к основным плутоническим породам подотряда нормальнощелочных с граничными содержаниями  $45 \leq \text{SiO}_2 \leq 52$  и  $0.5 \leq (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) \leq 5$ , что не соответствует приведенному химическому анализу (табл. II-1), породы месторождения Песчанское.

Исходя из данных химического анализа, по содержанию кремнезема и общей щелочности, породу месторождения Песчанское можно отнести к средним плутоническим породам подотряда умеренно щелочных ( $50 \leq \text{SiO}_2 \leq 67.5$  и  $5 \leq \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} \leq 12$ ) и виду монцодиорит [16]. Это подтверждается также соответствием содержания породообразующих оксидов (по данным химического анализа) пределам граничных количеств, приведенных в [16] для кварцевого диорита.

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

Несоответствие значения коэффициента агпаитности не играет определяющей роли при отнесении породы к виду «монцодиорит».

Дальнейшее уточнение отнесения породы к определенному виду осуществляется по составу главных, существенных, а иногда и второстепенных минералов, и по их количественным соотношениям. Иными словами, необходимо знание минерального состава породы.

На основании отнесения породы месторождения Песчанское к виду кварцевых монцодиоритов, была построена модель для расчета её минерального состава при давлении 100 бар и содержании  $H_2O^+$  до 5%.

По данным [53], в кварцевых диоритах роговая обманка представлена магнезиально-железистой обыкновенной роговой обманкой. Для этого минерала нет справочных данных по термодинамическим свойствам. В связи с этим, в расчет были включены магнезиально-железистые моноклинные амфиболы: магнезиокуммингтонит  $Mg_7[Si_8O_{22}](OH)_2$  и грюнерит  $Fe_7^{2+}[Si_8O_{22}](OH)_2$ .

Рассчитанный минеральный состав, об.‰: Pl – 59.0 (An<sub>27</sub>); alk-Fsp 6.0; Crx 4.0 (Di 1; Ged 3); Amf 1.5 (mg-Cum 0.1; Gru 1.4); Vt 19.5; Q 9.0; Tnt 1.0 соответствует граничным содержаниям минерального модального состава монцодиоритов.

По характерному темноцветному минералу породу можно отнести к биотит–диопсидовой разновидности.

Таким образом, можно сделать окончательный вывод о том, что сырье месторождения Песчанское, должно классифицироваться как кварцевый монцодиорит, биотит–диопсидовой разновидности.

Отнесение пород других месторождений к тому или иному виду было выполнено по приведенной схеме.

**Месторождение Булатовское.** По данным сборника [15], сырье этого месторождения относится к базальту. Однако, исходя из данных химического анализа, по содержанию кремнезема и общей щелочности, порода этого

месторождения относится к основным вулканическим или гипабиссальным породам нормального ряда ( $42 \leq \text{SiO}_2 \leq 46$  и  $1.5 \leq \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} \leq 2.0$ ) и, первоначально, может быть отнесена к семейству пикробазальтов и пикродолеритов, виду такого же наименования [14]. Это также подтверждается соответствием содержания порообразующих оксидов, пределам граничных количеств, приведенных в [14] для пикробазальта и пикродолерита.

Рассчитанные петрохимические характеристики сырья месторождения Булатовское ( $\text{Na}_2\text{O}:\text{K}_2\text{O}=3$  калиево-натриевая серия;  $a_1=0.5$ ;  $\text{K}_2\text{O}:\text{TiO}_2=0.3$ ;  $f=30$ ;  $A=25$ ;  $S=14$ ;  $K_\phi=54$ ) также соответствуют граничными значениям пикробазальтов и пикродолеритов [14].

С учетом этих данных, была построена модель и рассчитан минеральный состав породы, который соответствовал граничным содержаниям минерального модального состава пикробазальта и пикродолерита [14].

Рассчитанный минеральный состав, об. %: Pl – 34.5; Crx – 13.0; Орх – 11.5; Ol – 34.0; Mt – 5.5; Plm – 1.5.

**Месторождение Марусинское.** Это месторождения в сборнике [15] представлено как месторождение базальта. Данные химического анализа позволяют отнести это сырье к минеральному виду «базальт».

Петрохимические характеристики сырья ( $\text{Na}_2\text{O}:\text{K}_2\text{O}=3$  калиево-натриевая серия;  $a_1=0.9$ ;  $\text{K}_2\text{O}:\text{TiO}_2=0.6$ ;  $f=19$ ;  $A=28$ ;  $S=33$ ,  $K_\phi=66$ ) соответствуют граничным значениям базальтов.

Рассчитанный минеральный состав, об. %: Pl - 45.0; Crx - 33.0; Ol - 2.0; Q - 9.0; Mt - 7.0; Plm - 4.0, также соответствует этому минеральному виду.

**Месторождение Тогучинское.** В сборнике [15] (табл.2 на стр.23 и стр.49) химические составы породы этого месторождения, отличаются друг от друга. Для расчетов мы использовали усредненный состав, который позволял отнести это сырье к виду базальт.

Петрохимические характеристики сырья ( $\text{Na}_2\text{O}:\text{K}_2\text{O}=2.9$  калиево-натриевая серия;  $a^{\text{I}}=0.9$ ;  $\text{K}_2\text{O}:\text{TiO}_2=0.8$ ;  $f^{\text{I}}=19$ ;  $A=30$ ;  $S=32$ ,  $K_{\text{ф}}=66$ ) соответствуют граничным значениям базальтов.

Рассчитанный минеральный состав, об. %: Pl - 46.0; Crx - 36.0; Ol - 3.0; Q - 5.0; Mt - 7.0; Plm - 3.0, соответствует граничным содержаниям минерального модального состава базальта.

**Месторождение Учалинское.** В сборнике [15] (стр.48, табл.14) приводятся три разных химических анализа состава породы этого месторождения, причем, ни один из них не совпадает с составом, приведенным в табл.2. Для расчетов мы использовали средний состав, введя поправки на содержание  $\text{K}_2\text{O}$  и  $\text{TiO}_2$  на основе данных сборника [15] (табл.2 и 14).

Петрохимические характеристики ( $\text{Na}_2\text{O}:\text{K}_2\text{O}=2$  калиево-натриевая серия;  $a^{\text{I}}=0.99$ ;  $\text{K}_2\text{O}:\text{TiO}_2=0.6$ ;  $f^{\text{I}}=19$ ;  $A=30$ ;  $S=30$ ;  $K_{\text{ф}}=67$ ), а также рассчитанный минеральный состав, об. %: Pl - 42.0; Crx - 34.0; Ol - 5.0; Q - 9.0; Mt - 6.0; Plm - 4.0, соответствует граничным содержаниям минерального модального состава базальта.

#### **Месторождение Первоуральское.**

Это месторождение состоит из горнблендита - породы с наиболее неустойчивым составом из всех видов семейства пироксенитов-горнблендитов (основных ультрамафитов), к которым относится горнблендит.

В сборнике [15] (табл.2 на стр.23 и на стр.46) химические составы породы этого месторождения, отличаются друг от друга. Для расчетов мы использовали усредненный состав.

Петрохимические характеристики следующие:  $A=30.0$ ;  $S=11.0$ ;  $a^{\text{I}}=0.55$ .

Рассчитанный минеральный состав, об. %: Crx - 9.0; Amf - 79.5; Mt - 11.0; Plm - 0.5 соответствует граничным содержаниям минерального модального состава горнблендита.

#### **Месторождение Гора Змеевая.**

В сборнике [15] породу этого месторождения относят к габбро-диабазу. Петрографический кодекс России [16] рекомендует не употреблять устаревший термин диабаз.

Петрохимические характеристики породы:  $\text{Na}_2\text{O}:\text{K}_2\text{O}=26$  - натриевая серия;  $A=35$ ;  $S=31$ ;  $al'=1$ ;  $K_\phi=70$  позволяют отнести его к семейству габброидов. Рассчитанный минеральный состав, об. %:  $P1 - 65$ ;  $Срх - 16$ ;  $Орх - 6.0$ ;  $O1 - 5.0$ ;  $Mt - 6.0$ ;  $Plm - 2.0$  соответствует граничным содержаниям минерального модального состава габбро.

#### **Месторождение Диабазовое.**

В сборнике [15] породу этого месторождения, как и в предыдущем случае, относят к диабазу. В приведенном химическом составе, содержание железа, указано только в степени окисления (III). При расчетах, это значение было разделено пропорционально среднему соотношению  $\text{FeO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в габбро.

На основании значений петрохимических характеристик:  $\text{Na}_2\text{O}:\text{K}_2\text{O} - 3$  калиево-натриевая серия;  $A=32$ ;  $S=31$ ;  $al'=1$ ;  $K_\phi=61$  породу месторождения можно отнести к семейству габброидов и виду габбро.

Рассчитанный минеральный состав, об. %:  $P1 - 62$ ;  $Срх - 18$ ;  $Орх - 5.0$ ;  $O1 - 3.0$ ;  $Mt - 7.0$ ;  $Plm - 5.0$  соответствует граничным содержаниям минерального модального состава габбро.

#### **Месторождение Дорожное.**

В сборнике [15] породу этого месторождения классифицируют как «метабазальт». Метабазальтом рекомендуется называть постмагматические измененные вулканогенные породы.

Значения рассчитанных петрохимических характеристик породы этого месторождения:  $\text{Na}_2\text{O}:\text{K}_2\text{O}=23$  - натриевая серия;  $A=31$ ;  $S=27$ ;  $al'=0.78$ ;  $K_\phi=67.0$ , предварительно, позволяют отнести её к к виду габбро.

Это предположение подтверждается результатами расчета минерального состава, об. %:  $P1 - 47$ ;  $Срх - 28$ ;  $Орх - 8.0$ ;  $Q - 5.0$ ;  $Mt - 10.0$ ;  $Plm - 2.0$ , который

соответствует граничным содержаниям минерального модального состава габбро.

### **Месторождение Симакинское.**

Породу этого месторождения классифицируют как «порфирит диабазовый» [15]. В петрохимии нет такого термина. Есть устаревший термин «порфир диабазовый», а просто «порфирит» - это общее название для средних и основных пород порфировой структуры.

В сборнике [15] в химическом составе этого месторождения, содержание железа указано только в степени окисления (III). Для дальнейших расчетов, это значение было разделено пропорционально среднему соотношению FeO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в габбро.

Кроме того, содержание CaO в химическом составе породы, приведенное в [15] (20.26%) для габбро, явно завышено. В этой ситуации, допуская, что содержание CaO завышено, а MgO занижено, для расчета мы приняли среднее значение соотношения этих оксидов в габбро ~2:1.

После этих поправок, были рассчитаны петрохимические характеристики породы: Na<sub>2</sub>O:K<sub>2</sub>O – 3 калиево-натриевая серия; A=32; S=30; al<sup>1</sup>=1; K<sub>ф</sub>=61, которые соответствуют к виду габбро.

Расчитанный минеральный состав (об.%): Pl – 39; Crx – 45.0; Орх – 4.0; Q – 2.0; Mt – 8.0; Plm – 2.0, также, соответствует граничным содержаниям минерального модального состава габбро.

### **Месторождение Соколовское.**

Сырье этого месторождения, по данным [15], представлено амфиболитом. Приведенный, в этом же литературном источнике химический состав породы, соответствует граничным содержаниям оксидов для основных метаморфических пород нормальной щелочности амфиболитов [16].

Расчитанный на основе этих сведений минеральный состав породы, об.%: Pl - 36.0; Crx - 2.0; Amf - 46.0; Vt - 1.0; Mt - 4.0; Tnt - 3.0; Epd - 8.0, позволяет отнести её виду диопсид-роговообманковый [16].

Рассчитанные минеральные составы сырья 11-ти выбранных месторождений сведены в табл. II-9.

Таблица II-9. Минеральный состав сырья выбранных месторождений.

№ п/п	Минералы	Месторождения										
		Булатов- ское	Мару- синское	Тогу- чинское	Учалин- ское	Перво- ураль- ское	Гора Змеевая	Диаба- зовое	Дорож- ное	Сима- кинское	Песча- нское	Соколов- ское
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	Срх	13.0	33.0	36.0	34.0	9.0	16.0	18.0	28.0	45.0	4.0	2.0
4	Орх	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

## 2.6. Выводы к главе.

На основе установленных физико-химических закономерностей влияния на свойства габбро-базальтовых расплавов содержания всех петрогенных элементов, показана необходимость использования для первоначальной оценки пригодности сырья при получении волокон и изделий каменного литья, коэффициента кислотности  $K$ , определяемого по формуле (II-2). Кислотно-основные характеристики более реально отражает коэффициент  $K_i$ , определяемый по формуле (II-3). Для характеристики сырья на основе содержания пироксенообразующего комплекса может быть использован коэффициент  $K_{Py}$  (II-4). Представление о сложности алюмокремнекислородных группировок, присутствующих в расплаве, можно получить на основе коэффициента  $M_{общ}$  (II-5), а для оценки кристаллизационных свойств расплавов и определения степени их соответствия «мономинеральному» пироксеновому составу, целесообразно пользоваться отношением  $M_{Py}$  (II-6).

Возможности применения этих методов были оценены для 11-ти месторождений габбро-базальтового сырья РФ с максимальным и минимальным содержанием петрогенных элементов.

Приведены сведения о влиянии содержания петрогенных элементов на основные свойства габбро-базальтовых расплавов: жидкотекучесть, вязкость, литейный интервал, усадка и кристаллизационная способность.

Предложен способ расчета минеральных составов магматических горных пород по данным их химического анализа. На конкретных примерах сравнения рассчитанных минеральных составов и полученных экспериментальными методами, показана их хорошая сходимость.

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 модалного минерального состава и содержания

породообразующих оксидов для каждого вида горной породы, приведенных в Петрографическом кодексе РФ [16].

## **ГЛАВА III. МЕТОДЫ МОДИФИЦИРОВАНИЯ СОСТАВА ГАББРО-БАЗАЛЬТОВОГО СЫРЬЯ.**

### **3.1. Кристаллизационная и гравитационная дифференциация магмы.**

Магма образуется, существуют и кристаллизуются в поле градиентов температуры, давления и гравитации. В таких условиях, наряду с образованием твердой фазы, происходят 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. Совокупность этих процессов получила название магматической дифференциации [1]. Основными составляющими этого сложного процесса являются, связанные между собой, кристаллизационная и гравитационная дифференциация, приводящие к разделению (фракционированию) компонентов твердых и жидких фаз.

Последовательность выделения минералов из магматического расплава определяется, с одной стороны, физико-химическими равновесиями «твердая фаза - расплав», а с другой, кинетическими факторами: скоростью роста кристаллов, тепло-массообменом на границе раздела фаз и т.п. В целом, определение последовательности кристаллизации магм является сложной задачей не только при экспериментальном изучении, но и при теоретическом анализе проблемы. Вместе с тем, кристаллизационная дифференциация один из важных петрогенетических механизмов, впервые предложенный Ч.Дарвиным [105] и изученный в начале XX века американским петрологом Н.Боуэном [106].

Н.Боуэн описал эксперименты, в которых расплавы, в течение различных отрезков времени, выдерживались при температурах, обеспечивающих присутствие в них лишь незначительного количества кристаллов. В одной из серий таких экспериментов использовался расплав диопсида и форстерита. Этот расплав выдерживался в платиновом тигле от 15 до 80 мин. при температуре 1400°C, когда в нем присутствовало около 4% кристаллов

форстерита. После каждого опыта, содержимое тигля закалялось, и затем в нем изучался характер оседания кристаллов оливина. Боуэн наблюдал следующую картину: в течение 15 мин., большая часть кристаллов оливина погрузилась на 1 или 2 см и образовала на дне тигля кристаллический осадок. В расплаве, уже иного состава, наблюдалось погружение кристаллов пироксенов и всплывание тридимита. Н.Боуэн изучил влияние вязкости расплава на скорость погружения кристаллов и пришел к выводу, что «мы не можем опровергать важного значения осаждения кристаллов в процессе дифференциации изверженных пород» [106].

В монографии Ч.Хьюджеса [51], гравитационная дифференциация (фракционирование) описывается как процесс погружения или всплывания первичных кристаллов при частичной кристаллизации магмы, в результате большей или меньшей плотности по отношению к вмещающему их расплаву.

Скорость движения сферических частиц в жидкости, в первом приближении можно оценить по Стокса:

$$V=2gr^2(d_1-d_2)/9\mu \quad (III-1),$$

где:  $g$  – ускорение силы тяжести,  $980 \text{ см/сек}^2$ ;  $r$  – радиус частиц, см;  $d_1$  – плотность частицы,  $\text{г/см}^3$ ;  $d_2$  – плотность базальтового расплава,  $\text{г/см}^3$ ;  $\mu$  – вязкость базальтового расплава, Пз ( $\text{г/см}\times\text{сек}$ ).

В монографии [51] приведены значения скоростей погружения различных по размеру кристаллов некоторых минералов, вычисленных по формуле (III-1).

Табл. III-1. Скорость осаждения (м/год) кристаллов в магме основного состава (плотность магмы  $2.58 \text{ г/см}^3$ , вязкость  $3000 \text{ Пз}$ ).

Минерал	Плагиоклаз				Оливин			Авгит			Ti-магнетит		
Плотность, $\text{г/см}^3$	2.68				3.70			3.28			4.92		
Размер кристаллов, мм	0.5	1.0	2.0	4.0	0.5	1.0	2.0	0.5	1.0	2.0	0.25	0.5	1.0
Скорость осаждения, м/год	5.7	23	92	368	64	256	1024	40	160	640	3	134	535

Значения плотностей минералов и магм, размеров первичных кристаллов и вязкости расплавов показывают, что все темноцветные минералы (как и кальциевый плагиоклаз, анортит), очевидно, должны неизбежно «тонуть» в основной магме, а поведение плагиоклазов промежуточных составов, будет зависеть, главным образом, от их состава и плотности магм, подвергающихся фракционированию. Движение любого первичного кристалла в кислых магмах будет ничтожным, благодаря их высоким вязкостям [51].

Удаление первичных кристаллов путем погружения или всплытия значительно меняет состав остаточной жидкости и, следовательно, приводит к дифференциации [51].

Прямые наблюдения погружения кристаллов в естественной магме невозможны. Однако полученные данные свидетельствуют о том, что процесс осаждения кристаллов в магме представляет собой обычное явление.

### **3.2. Последовательность кристаллизации минералов из магматических расплавов.**

Магма, первоначально представляет собой расплав, способный кристаллизоваться с образованием сложных силикатов, алюмосиликатов и окислов. Кроме того, в магме присутствуют небольшие количества летучих компонентов –  $H_2O$ ,  $CO_2$  и др. Количественные соотношения различных элементов в магмах весьма изменчивы. Охлаждение и кристаллизация таких расплавов, представляет собой сложный процесс. Однако, при детальном изучении структурных взаимоотношений минералов в горных породах, все же, можно установить общий порядок их кристаллизации.

Очевидно, первыми должны кристаллизоваться минералы, которые могут выделяться из безводного, или почти безводного расплава, при высоких температурах. В охлаждающейся магме, при температуре, превышающей  $2000^{\circ}C$ , образуется хромит, который, вследствие большой плотности, опускается на дно магматической камеры, формируя базальтовый слой хромита. Далее, кристаллизуются железорудные минералы: магнетит, титаномагнетит, ильменит. Магнетит может высвободиться также в процессе

превращения амфибола в пироксен. Ильменит, по своему стехиометрическому составу, представляет собой титанат железа  $\text{FeTiO}_3$ , однако, в реальных природных образцах, наблюдается замещение титана железом, так что в минерале может находиться до 30%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Титан, присутствующий в магматических породах, может концентрироваться в виде сфена (титанита)  $\text{CaTi}[\text{SiO}_5]$ . Кристаллизация сфена происходит лишь при условии достаточного содержания  $\text{CaO}$  и  $\text{SiO}_2$ , тогда как в недосыщенных кремнеземом породах, вместо сфена, кристаллизуется перовскит  $\text{CaTiO}_3$ .

Затем кристаллизуются оливины, большинство пироксенов и кальциевые плагиоклазы.

Равновесная кристаллизация оливинов была изучена экспериментально [52]. Температура кристаллизации изменялась от  $1890^\circ\text{C}$ , для чистого форстерита, до  $1205^\circ\text{C}$  для чистого фаялита. Расплав, отвечающий по составу  $\text{Fo}_{50}$ , начинает кристаллизоваться при температуре около  $1650^\circ\text{C}$ , выделяющиеся при этом первые кристаллы оказываются более магниальными, чем исходный расплав. По мере понижения температуры состав выделяющихся кристаллов последовательно обогащается железом. Более или менее магниальные оливины отличаются от большинства других породообразующих силикатов небольшим содержанием  $\text{SiO}_2$  и кристаллизацией при достаточно высокой температуре, что определяет возможность сепарации оливина на дне магматической камеры.

Пироксены [52], в разных соотношениях, содержат железо, магний, кальций и натрий, совместно с меньшими количествами алюминия и титана. Понижение температуры кристаллизации обуславливает последовательное изменение состава пироксенов от существенно магниальных к более железистым членам. Моноклинная кристаллическая структура, типа диопсида, устойчива в широком интервале температур. Поэтому авгит, практически повсеместно, присутствует в основных магматических породах.

Распространенность моноклинных пироксенов, ограничена. Во-первых, потому, что они устойчивы лишь при относительно высоких температурах и,

при охлаждении, превращаются в ромбические пироксены. Во-вторых, магнезиально-железистые пироксены, при определенных условиях, могут рассматриваться, как заменители оливинов. Последние кристаллизуются при более высокой температуре, чем ромбические пироксены. Вместе с тем, ранее кристаллизовавшиеся оливины, в дальнейшем, могут реагировать с магмой, заимствуя из нее кремнезем в количествах, достаточных для превращения их в соответствующий ромбический пироксен. Для протекания такой реакции необходимо время и, если охлаждение происходило настолько быстро, что температурный интервал, в котором может осуществляться реакция, оказался пройденным, кристаллы оливина могли сохраниться, несмотря на то, что кремнезема в магме было столько, что его хватило бы для полного превращения всего оливина в ромбический пироксен. Вследствие кристаллизации оливина, из магмы удаляется большое количество магния и железа, а это приводит к изменению состава кристаллизующегося в дальнейшем пироксена.

В результате возникает ассоциация, свойственная оливиновым базальтам, в которой обогащенный Са моноклинный пироксен (авгит) встречается совместно с оливином. В составе авгита важную роль играют катионы Са и Al, которые также представляют главные компоненты плагиоклазов, сопровождающих оливины и пироксены в рассматриваемых породах.

Ранняя кристаллизация анортита, «обедняет» магму Са и Al, необходимыми для образования авгита, в связи с чем, вместо последнего, может кристаллизоваться гиперстен. Таким образом, оливин и анортит оказывают противоположное влияние на процесс кристаллизации магмы.

В монографии [1], процесс кристаллизационной дифференциации, рассмотрен на примере системы диопсид-анортит-кремнезем, которая представляет упрощенную модель основных и средних магматических пород.

Автор, делает вывод, о том, что плагиоклазы, более кислые, чем  $An_{75}$ , могут всплывать и концентрироваться в поверхностном слое расплава, создавая в нем повышенную концентрацию иона Са. Вывод принципиально верный, но,

в основных и средних породах не содержатся плагиоклазы, более кислые, чем  $An_{75}$ . В габбро-базальтовых породах, поверхностный слой будет представлен альбитом, ортоклазом, кварцем, нефелином и др., а промежуточный – анортитом и пироксенами.

### **3.3. Гравитационная дифференциация при кристаллизации габбро-базальтовых расплавов в лабораторных условиях.**

Как уже отмечалось, для производства минеральных волокон и изделий петрургии, необходимо получение расплава с требуемыми физико-химическими характеристиками, которые определяются химическим и минеральным составами сырья.

Такой расплав, в определенной степени, можно считать «искусственной магмой», полученной из породы определенного месторождения с добавлением (или без добавления) подшихтовочного материала.

В ходе плавления, в шихте и расплавах протекают сложные физико-химические процессы, обусловленные повышением температуры. В период нагрева, происходит испарение влаги, выгорание органических примесей, полиморфные превращения отдельных компонентов, размягчение стеклообразной фазы, частичное плавление более легкоплавких минералов, удаление химически связанной воды, диссоциация карбонатов, образование первичного расплава и начало растворения в нем тугоплавких компонентов шихты.

В температурном интервале собственно плавления, происходит формирование расплава, причем лимитирующей стадией этого процесса, является растворение тугоплавких составляющих шихты. Одновременно с этим, происходит декарбонизация карбонатов, не успевших разложиться при более низких температурах, высокотемпературные полиморфные превращения отдельных компонентов, взаимодействие расплавов с огнеупорной футеровкой [6]. На этой стадии плавления, активно протекают процессы гомогенизации и дегазации расплава.

Габбро-базальтовые расплавы обладают как квазикристаллической, так и кластерной («роевой») структурой, характерной для сильно ассоциированных жидкостей. В структуре расплава различают области ближнего и дальнего порядка, где в зависимости от типа взаимодействия возникают, существуют и распадаются («роются») различные ассоциации компонентов.

При значениях температуры, близких к температуре кристаллизации (плавления), сильно ассоциированная жидкость имеет много общего с кристаллической фазой, что позволяет говорить о близости термодинамических и структурных характеристик жидких и кристаллических силикатов в этой области.

В процессе плавления силикатов и дальнейшем нагреве расплавов (в силу их высокой вязкости и других особенностей) на 150-200° не происходит радикальных изменений ни в типе структурных единиц, ни в характере их расположения («ближний порядок»), ни в природе сил межчастичного взаимодействия [6]. Повышение температуры выше точки начала плавления породы, часто называют «перегревом», однако, в данном случае, это не совсем корректно. В физической химии терминами перегрев (например, жидкости выше температуры кипения, или, наоборот, переохлаждение ниже точки кристаллизации) обозначают метастабильное состояние, тогда как процесс плавления магматической породы проходит в определенном (достаточно широком) интервале температур, как правило, в равновесных условиях.

Можно сказать, что при плавлении магматической породы, получается расплав, строение и термодинамические характеристики которого близки к исходной твердой фазе. Соответственно, в условиях охлаждения, близких к равновесным, будут возникать кристаллические фрагменты подобные первоначальным структурам.

Чешский исследователь Я.Вольдман [107] показал, что даже при плавлении тонкого (4-5 мм) слоя базальта, при температуре выше 1300°С, в нем содержатся субмикронные твердые частицы. Если же плавление происходит в более толстом слое, то в расплаве могут оставаться более крупные

кристаллические фрагменты. Неоднородности базальтового расплава будут оказывать влияние на его последующую кристаллизацию. Это явление автор работы [107] назвал «кристаллизационной памятью» расплавов.

Как уже отмечалось, габбро-базальтовые породы имеют весьма разнообразный минеральный состав. Температуры плавления и плотности минералов, составляющих эти породы, изменяются в достаточно широких интервалах.

Аналогично природным магмам, при кристаллизации расплава, также будут происходить процессы кристаллизационной и гравитационной дифференциации. Однако, в лабораторных условиях, или на производстве, когда температура в течение достаточно длительного промежутка времени может оставаться постоянной, а высокая вязкость расплава практически исключает конвективное перемешивание, на первый план, выходит процесс гравитационной дифференциации.

С целью подтверждения этого предположения, были выполнены исследования по плавлению базальта месторождения Булатовское.

Тщательно промытую и высушенную при температуре 200°C фракцию базальта -0.5+1.0 мм, помещали в цилиндрический тигель из оксида магния диаметром 30 и высотой 90 мм. При этом смесь в тигле уплотняли. Затем тигель помещали в программируемую электропечь «Термокерамика» с хромит-лантановыми нагревателями. До температуры 600°C нагрев проходил со скоростью 3<sup>0</sup>/мин, затем скорость нагрева увеличивали до 5<sup>0</sup>/мин и поднимали температуру в печи до 1450°C, при которой расплав выдерживали в течение 3-х часов.

Затем печь выключали, охлаждали до комнатной температуры и извлекали тигель. Благодаря принятым мерам (использование предварительно промытой мелкой фракции порошка базальта, помещения ее в тигель с уплотнением и медленный подъем температуры), полученная отливка представляла из себя правильный цилиндр, с небольшим ( $\approx 3-5$  мм) углублением (в виде «кратера») в верхней части отливки. Высота этого

цилиндра (после отрезания алмазным диском верхней части) составила 70 мм. Усадка при плавлении 22%.

Для проведения «послойного» химического анализа, один разрез был сделан на расстоянии 10 мм от верхнего края отливки, а другой – на высоте 10 мм от дна тигля.

Химические составы этих образцов были определены методом локального рентгенофлуоресцентного анализа с помощью микроанализатора EAGLE III-probe [108].

Электронно-зондовый микроанализ проводили на растровом электронном микроскопе JSM-6460 LV (фирма JEOL, Япония) с энергодисперсионным спектрометром INCAx-sight (Oxford Instr., Англия).

Погрешность определения содержания основных компонентов составляла 5%. Результаты распределения элементов Si, Al, Fe, Mg и Ca по вертикали отливки показали, что в поверхностном слое содержится, %: 16.06 Si (34.38 SiO<sub>2</sub>) и 4.07 Al (7.69 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), а в придонном - 3.99 Si (8.54 SiO<sub>2</sub>); 5.64 Fe и 6.81 Mg (11.30 MgO). Натрий и калий не определяли.

Полученный результат подтвердил наличие процесса кристаллизационной дифференциации базальтового расплава.

### **3.3.1. Модифицирование состава габбро-базальтового сырья на основе гравитационной дифференциации расплавов.**

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.

По данным [14], базальты, содержащие 46-53% SiO<sub>2</sub>, в среднем, состоят из (%): Pl (Ab, An, San) 55; Crx±Orx 32, образующих твердые растворы от диопсид-геденбергита и авгита до эгирина-авгита и эгирина; Ol(Fa 1.2, Fo 1.8) 3; Q 3; Rm(Mt, Hm) 6.

Плотность плагиоклазов составляет 2.5-2.8, пироксенов 3.1-3.7, оливинов 3.2-4.4, рудных минералов 4.7-5.3 (см. Главу I). Исходя из этих цифр, а также приведенных ранее сведений о температурах и последовательности кристаллизации составляющих базальта, после протекания процесса гравитационной дифференциации, поверхностный слой расплава будет содержать (в % 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, (интервалы температур плавления и гомогенизации определяются свойствами сырья и необходимостью получения расплава с требуемой вязкостью и жидкотекучестью). Выдерживают в течение 1-2-х часов при температуре 1400-1500°C, для протекания процесса гравитационной дифференциации. Затем отбирают пробы расплавов 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, MgO. После этого, на основании результатов этих анализов, частично отбирают поверхностный или придонный слой (либо частично оба слоя) в количествах, необходимых для создания оптимальных соотношений компонентов в оставшемся расплаве. После чего, снижают температуру расплава до требуемой и подают либо в выработочную часть (при производстве волокон), либо в копильник для разлива в формы (для каменного литья) [109].

Продолжительность процесса гравитационной дифференциации определяется как минеральным составом исходной породы, так и температурным режимом.

Оценочные расчеты, по формуле (III-1), скоростей осаждения частиц магнетита и анортита в базальтовом расплаве дали следующие результаты.

При радиусе частиц магнетита и альбита 0.01 см, их плотности, соответственно, 5.0 и 2.62 г/см<sup>3</sup>, а базальтового расплава (при температуре 1300-1400°C) 2.6 г/см<sup>3</sup> и вязкости 10 г/см×сек, скорость погружения частиц магнетита составит ~19 см/час, а частиц альбита ~1 см/час. Если учесть, что толщина слоя расплава в плавильной ванне составляет 15-20 см [6], то времени 1-2 часа будет достаточно для осуществления процесса гравитационной дифференциации.

Следует подчеркнуть, что при необходимости оптимизацию состава можно проводить в тех же плавильных печах, из бассейна которых расплав поступает в выработочную часть, либо в копильник.

Предлагаемый способ позволяет проводить комплексную, многовариантную оптимизацию и получать состав расплава с определенными 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.

Современные возможности методов физико-химического моделирования, позволяют рассчитать количество того или иного минерала, перешедшее в расплав при определенной температуре. Приведем примеры таких расчетов, выполненных с использованием «Селектора».

Сырье месторождения Марусинское имеет значение коэффициента кислотности  $K=2.43$ , и не может непосредственно быть использовано ни для получения волокон, ни изделий каменного литья.

Расчет показывает, что при нагревании шихты из базальта этого месторождения до температуры 940°C, в расплав переходит (%): 13.1 Ab, 2.3 An, 4.9 Ort, 1.5 Di, 0.4 En и 0.9 Fa. Отбор этого расплава от общей массы,

позволяет снизить значение  $K$  до 2.28 и использовать оставшуюся часть для получения волокна.

При нагревании шихты из габбро месторождения Диабазовое ( $K=2.51$ ) до  $1100^{\circ}\text{C}$ , в расплав перейдет (%): 5.4 Ab, 1.3 An, 4.2 Ort, 0.8 Di, 0.2 En и 0.5 Fa. Отделение этого расплава позволит понизить значение  $K$  до 2.35 и использовать оставшуюся часть для получения волокон.

Приведенные примеры иллюстрируют, но не ограничивают возможности предлагаемого метода.

### **3.4. Модифицирование состава габбро-базальтового сырья при плавлении в окислительной, инертной и восстановительной атмосферах.**

Термин "плавление", в применении к габбро-базальтам не совсем точен. Ранее уже отмечалось, что в интервале температур  $1300-1400^{\circ}\text{C}$ , некоторые тугоплавкие минералы не плавятся, а растворяются в расплаве менее тугоплавких. Более правильно использовать выражение "формирование расплава". Однако в литературе часто используют термин "плавление", который мы также будем применять.

В разделах 2.1 и 2.3 уже отмечалось влияние содержания Fe(III) и Fe(II), а также их соотношения, на вязкость, кристаллизационную способность и литейный интервал расплавов для целей петруггии и производства минеральных волокон.

Помимо этого, особая роль железа заключается в том, что, присутствуя в различных степенях окисления, Fe содержится одновременно в силикатах и оксидах и, в зависимости от условий минералообразования, возможны различные взаимоотношения между этими фазами. Катионы  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  участвуют в процессах изоморфизма (взаимозаменяемости  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , а также  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Al}^{3+}$ ) [84].

В базальтовых волокнах сумма оксидов  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и FeO достигает 14-15%, что играет важную роль в процессе их кристаллизации [18]. Особенно важным является соотношение этих оксидов, определяемое атмосферой, в которой проводятся процессы плавления и кристаллизации.

Как уже отмечалось в Главе II, для целей производства базальтовых волокон, плавление целесообразно проводить в окислительной среде, увеличивая тем самым содержание  $Fe_2O_3$ , что позволяет снизить температуру верхнего предела кристаллизации и уменьшить интенсивность взаимодействия расплава с платино-родиевыми питателями и фильерами [18]. Восстановительную среду, в которой железо представлено, в основном, в виде  $FeO$ , обычно используют в петрургии для улучшения физико-механических свойств отливок [7].

Экспериментально установлено, что фазовый состав и структура камнелитных изделий окончательно формируются при кристаллизации. Анализ большого количества данных позволил выделить три группы скоростей охлаждения и определить их влияние на фазовый состав [6].

При охлаждении железистых расплавов со скоростью  $50^\circ/\text{мин.}$  и больше, наблюдается значительное количество стекловидной фазы. Охлаждение со скоростью  $20^\circ/\text{мин.}$ , способствует выделению из расплава оливина и даже плагиоклаза, а охлаждение со скоростью  $30-40^\circ/\text{мин.}$ , позволяет получить т.н. «мономинеральное» пироксеновое литье.

Возможность образования плагиоклаза и оливина, хотя и определяется условиями охлаждения, но зависит, в первую очередь, от химического состава расплава. Так оливины (от форстерита до фаялита) образуются при соотношении  $O:Si > 3-3.5$  и большом содержании  $Fe$  и  $Mg$ . В литье из расплавов, с повышенным содержанием катионов  $Fe(III)$ , обязательно присутствует магнетит. Нижние слои отливок содержат повышенное количество хромшпинелей.

Во время отжига отливок происходит лишь частичное выделение кристаллических фаз из остаточного стекла и развитие ранее выделившихся кристаллических образований.

Расчеты фазовых составов пород, представленных различными видами (табл. II-9), в окислительной, инертной и восстановительной атмосферах были

выполнены при температурах начала плавления, величина которых определялась наличием жидкой фазы в количестве  $\geq 0.1\%$ .

Содержания кислорода (2.5%) и водорода (0.5%) ограничивались значениями, выше которых изменений фазового состава при не происходило.

Результаты расчетов приведены в табл. III-2.

Таблица III-2. Фазовые составы расплавов различных видов пород при плавлении (кристаллизации) в окислительной (O<sub>2</sub>), инертной (Ar) и восстановительной (H<sub>2</sub>) 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

Влияние окислительно-восстановительных условий на кристаллизацию магматических расплавов рассматривается в монографиях [1, 35]. Авторы обеих монографий делают одинаковый вывод: изменение условий приводит к изменению температур плавления, полей и последовательности кристаллизации минералов, содержащих элементы переменной валентности. В габбро-базальтовых породах таким главным элементом является железо и окислительно-восстановительный режим оказывается особенно существенным для основных и других богатых железом магм.

В этих же источниках, на примере системы  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO-SiO}_2$ , приводится схема кристаллизации в условиях, когда концентрация кислорода поддерживается постоянной в течение всего периода кристаллизации.

При определенной температуре из расплава начинает кристаллизоваться магнетит, а общий состав системы обогащается привнесенным в нее кислородом, поскольку выделившийся магнетит содержит кислорода больше, чем исходный расплав. Отношение  $\text{Si/Fe}$  в системе остается постоянным. При достижении расплавом котектической кривой, из него, вместе с магнетитом, начнет кристаллизоваться тридимит. Состав расплава будет оставаться неизменным, поскольку он удерживается постоянной концентрацией кислорода, а общий состав системы будет обогащаться кислородом, который необходим для образования магнетита. Кристаллизация закончится исчерпанием расплава, состав которого будет оставаться неизменным при совместной кристаллизации тридимита и магнетита.

Приведенная схема основывается на соблюдении условий равновесия. Оно осуществляется тогда, когда скорости кристаллизации, реакций взаимодействия твердых фаз и расплава, перемещения компонентов в расплаве и т.д. - намного выше, чем скорости изменения факторов минералообразования: температуры, давления, химических потенциалов вполне подвижных компонентов. В природной и экспериментальной обстановке равновесная кристаллизация расплавов проявляется скорее как общая тенденция процесса, в

ходе которого, почти всегда, наблюдаются отклонения от состояния равновесия, обусловленные различными кинетическими причинами.

При анализе результатов расчета фазовых составов расплавов, полученных в окислительной, инертной и восстановительной атмосферах из различных видов пород (табл. III-3), мы исходили из следующего положения.

Химический и минеральный составы - это разные качественные уровни общего вещественного состава горных пород. В первом случае - это количественные соотношения элементов, слагающих породу, а во втором - состав и соотношения соединений, в которых группируются эти элементы.

При анализе результатов расчета фазовых составов расплавов, полученных в окислительной, инертной и восстановительной атмосферах из различных видов пород (табл. III-3), мы исходили из следующего положения.

Химический и минеральный составы - это разные качественные уровни общего вещественного состава горных пород. В первом случае - это количественные соотношения элементов, слагающих породу, а во втором - состав и соотношения соединений, в которых группируются эти элементы.

Главные породообразующие элементы играют различную роль в формировании минерального состава пород.

$\text{SiO}_2$  образует самостоятельные минеральные фазы (кварц, тридимит, кристобалит), а кремний входит, в качестве основного компонента, в большинство главных породообразующих минералов, как силикатных, так и феррических.

$\text{Al}_2\text{O}_3$  в редких случаях образует самостоятельный минерал (корунд) и алюминий входит в состав силикатных минералов (плагиоклазы, щелочные полевые шпаты, нефелин, лейцит и др.), реже - в состав феррических минералов (некоторые пироксены, амфиболы и слюды).

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{FeO}$  образуют небольшие количества самостоятельной минеральной фазы - магнетит, а главная масса железа расходуется на образование феррических минералов (пироксенов, амфиболов, биотита).

Mg входит в состав феррических минералов (пироксены, оливины, амфиболы, биотит).

Ca входит в состав плагиоклазов и, в меньшей степени темноцветных минералов (моноклинные пироксены, амфиболы).

Na входит в состав алюмосиликатов (плагиоклазы, щелочные полевые шпаты), реже является составной частью феррических минералов (щелочные пироксены, амфиболы и некоторые слюды).

K входит в состав алюмосиликатов (калиевый полевой шпат), в малых количествах присутствует в слюдах (биотит).

Как уже отмечалось, сырье выбранных месторождений, представлено различными минеральными видами, отличающимися химическими составами, которые определяют фазовый состав расплавов. Кратко приведем сведения о химическом и минеральном составах рассматриваемых видов, заимствованные из монографии [14].

**Пикробазальты** относительно бедны кремнеземом ( $\leq 46\%$ ) и богаты MgO (12-24%) и FeO (7-14%). Содержание глинозема подвержено значительным колебаниям (5-10% и более).

Типоморфными минералами являются плагиоклаз, клино- и ортопироксен и оливин. Содержание последнего редко опускается ниже 15% при почти равных количествах пироксена и плагиоклаза. Содержание рудных минералов составляет 2-7%.

**Базальты** содержат 46-53% SiO<sub>2</sub>, 14-18 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5-7 MgO. Содержание плагиоклаза составляет 45-65%, клинопироксена 15-45%, оливина 2-5%. В виде вкрапленников присутствуют рудные минералы титаномagnetит и ильменит (2-10%).

**Горнблендиты** содержат: 43-50% SiO<sub>2</sub>; глинозем 8-15%, TiO<sub>2</sub> 0-5.5, а также железо Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2-10 и FeO 6-10%. Соотношение кальция и магния может сильно варьировать, но, в большинстве случаев, магний преобладает. В целом, химический состав этой породы наиболее неустойчивый.

Главным минералом является роговая обманка, по составу относящаяся к высокоглиноземистым амфиболам. Безоливиновые горнблендиты часто обогащены магнетитом или титаномагнетитом. Второстепенные минералы - клинопироксен и ильменит.

**Габбро.** Содержание кремнезема колеблется в пределах 43-52%, а глинозема - 8-27%, основное количество которого входит в плагиоклазы (35-65%); в пироксенах (35-65%), его сравнительно мало (2-5%, редко более). Среднее содержание  $Fe_2O_3$  0.3-10%, а FeO 1-15%. Количество железа находится в прямой зависимости от железистости оливина ( $\leq 5\%$ ) и пироксенов. Среднее содержание MgO составляет 3-15%, хотя некоторые разновидности обогащены до 18%. Окись кальция в габбро содержится в количестве 8-18%, повышаясь в разновидностях, богатых анортитом, диопсидом.

Из второстепенных и акцессорных минералов могут присутствовать ортопироксен ( $\leq 5\%$ ), титаномагнетит, ильменит, титанит и др.

**Монцодиарит** может содержать, %: 58-63  $SiO_2$ ; 14.0-18.0  $Al_2O_3$ ; 0.5-1.0  $TiO_2$ ; 2.0-4.0  $Fe_2O_3$ ; 2.0-5.0 FeO; 1.0-5.0 MgO; 3.0-7.0 CaO; 2.0-4.5  $Na_2O$ ; 1.5-3.5  $K_2O$ .

Минеральный состав породы состоит из: 45.0-55.0% Pl; 10-25 Fsp; 20-30% Vt+Hrn+Spr+Orx; 5.0-15.0 Q. Присутствие калиевого полевого шпата обязательно. Характерные акцессорные минералы титанит и магнетит.

Анализ результатов выполненных расчетов (табл. III-2) позволяет сделать следующие выводы.

Плавление габбро-базальтового сырья, месторождения Булатовское, представленного пикробазальтом в инертной атмосфере позволяет понизить содержание оливина (на 11%) и повысить содержание пироксенов на 13.5%. Плавление в восстановительной атмосфере нецелесообразно, т.к. только незначительно повышает содержание пироксенов, а содержание оливина остается практически неизменным.

При плавлении базальта месторождения Тогучинское, в инертной атмосфере можно получить "безоливиновый" расплав, который пригоден для получения минеральных волокон (как дискретных, так и непрерывных).

Наиболее значительным изменениям при плавлении, как в инертной, так и в восстановительной атмосферах, подвергается фазовый состав горнблендитового сырья (месторождение Первоуральское). В инертной атмосфере в два раза, а в восстановительной почти в четыре, возрастает содержание в расплаве пироксенов, но, к сожалению, увеличивается и количество оливина. Последнее обстоятельство обусловлено низким содержанием в горнблендитах кремнезема (раздел 2.2).

Плавление габбро (месторождение Диабазовое) в инертной и восстановительной атмосферах позволяет несколько повысить содержание пироксенов и понизить содержание оливина (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 пироксенов и, соответственно в 3 и 9 раз меньше кварца, чем при обычном плавлении. Однако, при этом возрастает количество плагиоклазов за счет разложения  $Amf$  и  $Vt$ .

Результаты ФХМ процесса плавления габбро-базальтового сырья в окислительной, инертной и восстановительной атмосфере показывают, что изменяя атмосферу проведения процесса плавления можно целенаправленно влиять на изменение фазового состава расплава.

### **3.5. Модифицирование состава габбро-базальтового сырья методом магнитной сепарации.**

Магнитные свойства горных пород широко используются при решении ряда геологических, петрологических, технологических и других задач.

К парамагнитным пороодообразующим минералам базальтов относят железосодержащие силикаты: пироксены, амфиболы, оливины, некоторые слюды (биотит) и др. Чем больше железистость, тем выше значение магнитной

восприимчивости. Наличие в решетке минерала трех- или одновременно двух- и трехвалентного железа, обуславливает появление ферромагнитных свойств, тогда как минералы, содержащие только ионы Fe(II), обычно парамагнитны.

Титан также заметно влияет на величину магнитной восприимчивости, что указывает на то, что весь металл, или, по крайней мере, его часть, находится в двух- или четырехвалентном состоянии. Первичным магматическим минералом, в большинстве пород, является лишь титаномагнетит, но он, в своем "первозданном" состоянии, сохраняется редко (при очень быстром охлаждении расплава).

Чистый магнетит в магматических породах является, как правило, вторичным, а его образование обычно связано или с распадом первичного титаномагнетита, или с высвобождением железа из пород при их вторичных изменениях [14].

Способ разделения минералов, основанный на различной магнитной восприимчивости, носит название магнитного обогащения.

Известны способы прямого магнитного обогащения, когда в магнитную фракцию выделяют ценные минералы и, так называемого, "обратного", когда минералы магнитной фракции являются вредной примесью, например, при очистке полевошпатовых кварцевых концентратов [110].

Метод «обратного» магнитного обогащения, может быть применен для модифицирования состава базальтового сырья. Необходимым условием магнитной сепарации является тонкое измельчение сепарируемого сырья (1.5-0.15 мм), позволяющее разделить отдельные фрагменты механической смеси.

Результаты выполненных нами расчетов по окислительному (магнетизирующему) обжигу габбро-базальтового сырья различного химического состава, показали, что в интервале температур 600-850<sup>0</sup>С и концентрации кислорода 1.4-1.5%, 92-95% железа переходят в магнетит, после чего проводят магнитную сепарацию для его отделения.

Влияние железа на процессы получения минеральных волокон и изделий каменного литья было рассмотрено в разделе 2.1; кроме того, эти вопросы обсуждаются в монографии [18].

В настоящее время, к содержанию железа в конечном изделии, предъявляются особые требования. Так непрерывные базальтовые волокна, используемые в качестве исходного сырья для производства электроизоляционных материалов, обтекателей летательных аппаратов, конструкций антенн и локаторов, плат для изделий электронной промышленности и др. требуют корректировки, а точнее, снижения содержания железа в исходном сырье.

Имеющиеся данные свидетельствуют о принципиальной возможности применения метода магнитной сепарации измельченного базальта для модифицирования его состава, путем разделения на магнитно-обогащенную и магнитно-обедненную (далее «магнитная» и «немагнитная») фракции.

Степень разделения определяется силой магнитного поля и размером частиц.

Гранулометрический анализ исходного порошка базальта проводился с помощью стандартного набора сит. Результаты рассева приведены в табл. III-3.

Отделение магнитной фракции проводилось с помощью магнитов с индукцией 3 мВб/м<sup>2</sup> (магнит №1) и 22 мВб/м<sup>2</sup> (магнит №2) или, соответственно, 3 мТл и 22 мТл.

Если извлечение ферромагнитного материала с помощью магнита №1 составляло не более 9%, то, с помощью магнита №2, эта величина возросла до 42%.

Фракциям, с наиболее крупными частицами, отвечает максимальная доля содержания ферромагнитных компонентов. Самые мелкие фракции, практически, не содержат магнитной составляющей.

Таблица Ш-3. Гранулометрический состав измельченного базальта и содержание во фракциях 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 измельченный базальт	Содержание фракции, %								
	7.80	20.01	18.45	14.16	10.74	12.74	9.50	6.60	
Магнитно сепарированный измельченный базальт	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	

Элементный анализ различных фракций исходного базальта, а также магнитных и немагнитных фракций, проводили методом лазерной масс-спектрометрии.

Содержание химических элементов (превышающее 0.1%) во фракциях исходного базальта с частицами различного размера, а также в магнитных и немагнитных составляющих этих фракций, представлено в табл.Ш-4 и 5.

Из табл.Ш-4 следует, что повышенное содержание железа и титана, наблюдается в более крупных фракциях, а в самой мелкой фракции, содержание Fe снижено почти вдвое, а Ti – в 4 раза.

Табл. III-4. Элементный состав различных фракций исходного базальта.

Эле- мент	Размер сит, мм		
	+1.6	-1.6+1.0	-0.063
	Содержание, %		
Si	19.90	18.11	23.88
Al	8.08	7.07	9.47
Ti	4.62	5.73	1.13
Fe	14.50	15.76	8.46
Mn	0.30	0.27	0.13
Mg	2.93	5.26	4.70
Ca	3.37	4.84	3.23
Na	2.49	2.18	1.64
K	1.25	0.84	0.83
C	0.36	0.02	0.42
O	41.71	39.70	45.57

Химический состав образца этого высокотитанистого базальта, %: SiO<sub>2</sub> 45.83; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 15.34; TiO<sub>2</sub> 7.61; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.52; FeO 9.16; MnO 0.21; MgO 6.78; CaO 7.72; Na<sub>2</sub>O 3.37; K<sub>2</sub>O 1.33.

Рассчитанный минеральный состав базальта таков, %: Ab – 27.0; An – 24.0; Ort – 8.0 (полевые шпаты – диамагнетики); Di – 10.0; Ged – 1.0; En– 2.0; Aeg – 2.0 (пироксены - парамагнетики, т.к. железо содержат только геденбергит и эгирин); Fa – 2.0, Fo – 7,0 и Trh – 0.32 (оливин - парамагнетик); Mt – 2.0 и Ilm - 15.0 (ильменит - парамагнетик, но содержит в качестве примеси магнетит, поэтому мы отнесли его к ферромагнетикам).

Данные табл. III-5 свидетельствуют о том, что в магнитных частях мелких фракций, по сравнению с немагнитными, повышено содержание железа в 2-3 раза, титана в 4 раза, а содержание Si, Al, Mg и Na снижено в 2-3 раза. В более крупной фракции, увеличение содержания железа и титана еще более заметно (соответственно в 4 и 6.5 раз).

Табл. III-5. Элементный состав магнитной (I) и немагнитной (II) фракций базальта различной дисперсности.

Элемент	Содержание, %					
	-1.6+1.0		-0.125+0.063		-0.063	
	I	II	I	II	I	II
Si	6.68	21.63	9.05	25.10	7.70	23.05
Al	5.28	10.45	4.00	5.55	3.46	6.24
Ti	14.15	2.19	15.19	3.16	13.28	3.20
Fe	26.83	6.51	25.27	12.16	29.44	10.08
Mn	1.31	0.17	1.10	0.28	1.12	0.37
Mg	2.12	5.52	1.71	3.79	1.56	5.83
Ca	4.10	3.16	4.07	4.14	5.83	5.13
Na	1.12	1.58	0.44	1.15	0.54	1.01
K	0.63	0.76	0.19	0.46	0.44	0.39
C	0.08	0.17	0.05	0.09	0.048	0.18
O	37.34	47.56	38.19	43.84	35.86	44.18

Результаты ФХМ показали, что частичное плавление образца этой породы начинается при 1000°C. При этом в расплав переходит, %: 9.0 Ab, 1.0 An, 8.0 Ort (последний переходит полностью), 4.0 Di, 1.0 En. При 1100°C соответственно: 21.0, 20.0, 8.0, 4.0 и 1.0. При повышении температуры от 1000°C до 1300°C общее количество расплава увеличивается с 17.0 до 76.0%.

Исследования процессов спекания образцов магнитной и немагнитной фракций были выполнены с помощью синхронного термоанализатора с платиновой печью STA 449 F1 Jupiter фирмы Netzsch-Geratebau GmbH (Германия). Эксперименты проводились в атмосфере гелия с предварительной (два цикла) промывкой рабочего пространства печи (вакуумирование с последующим заполнением инертным газом). Температурная программа включала термостатирование при 30°C в течение 15 мин.; нагревание до 1340°C со скоростью 20°C/мин.; охлаждение до 30°C со скоростью 40°/мин. Предел допускаемой абсолютной погрешности измерения температуры  $\pm 1.5^\circ$ , предел допускаемой относительной погрешности измерения удельной теплоты фазовых переходов  $\pm 3\%$ , предел допускаемой относительной погрешности измерений массы  $\pm 1\%$ , воспроизводимость базовой линии ДСК сигнала  $\pm 1$  мкВ.

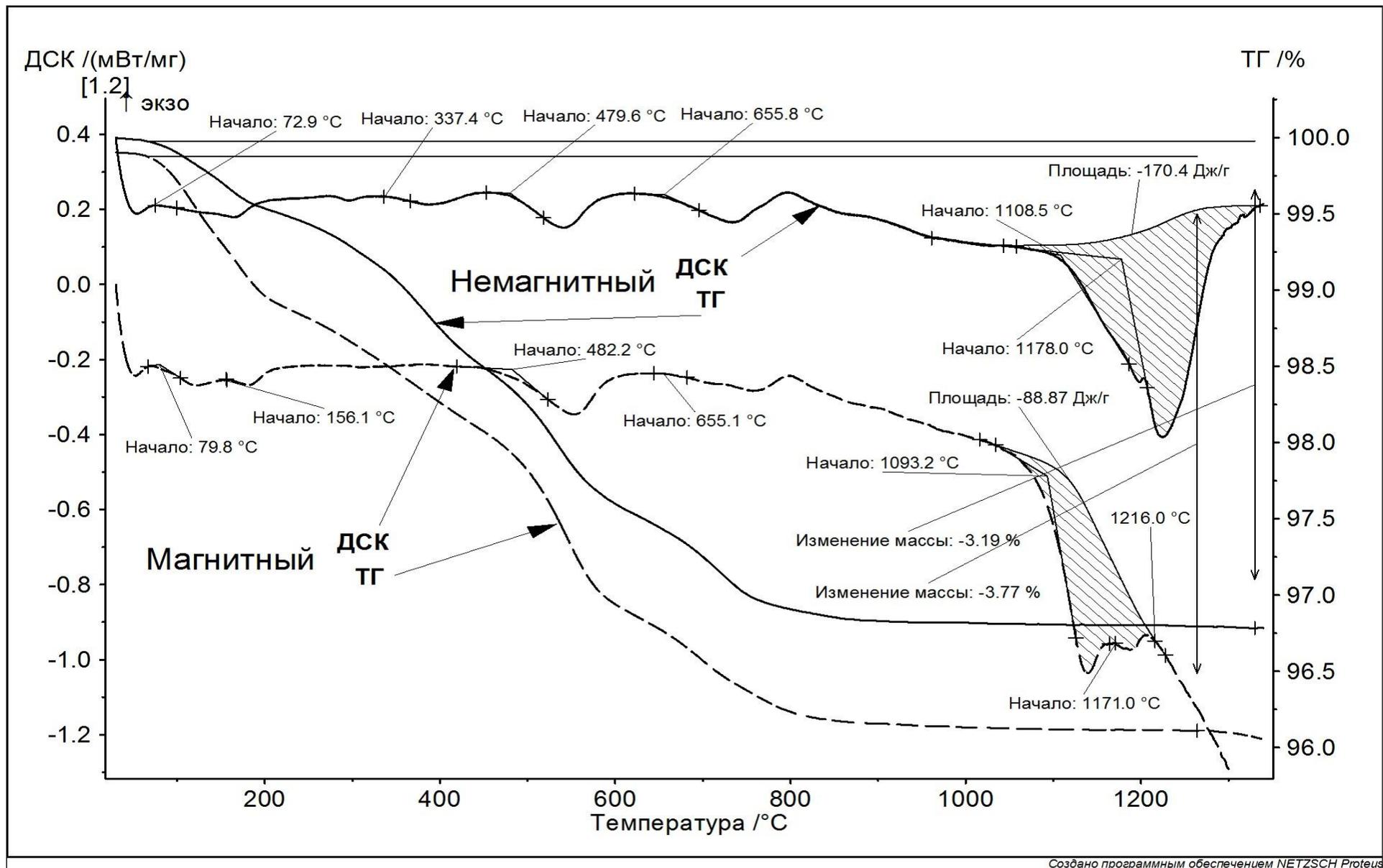


Рис. III-1. Кривые ТГ-ДСК, полученные при нагревании магнитного и немагнитного образцов базальта от 30 до 1300°C.

Как видно из рис. III-1, при нагревании, как немагнитного так и магнитного образцов, от комнатной температуры до 950°C, наблюдаются четыре небольших тепловых эффекта, сопровождающиеся потерей массы, составляющей суммарно 3.19% для немагнитного и 3.77% для магнитного образцов. Эти эффекты могут быть обусловлены испарением влаги, выгоранием органических примесей, удалением газообразных включений и др. При дальнейшем увеличении температуры изменения массы не наблюдается.

Сравнение кривых ДСК нагревания обоих образцов показывает, что наибольшее различие между ними наблюдается при температурах >1090°C. Эти различия заключаются как в форме двойного эндотермического эффекта, отвечающего началу плавления образцов, так и величине изменения энтальпии: -170.4 Дж/г для немагнитного образца и -89.0 Дж/г для магнитного. Кроме того, для немагнитного образца кривая нагревания (после начала плавления) выходит на горизонтальный участок, а восходящая ветвь подобной кривой для магнитного образца, имеет нисходящую ветвь эндотермического участка, начинающегося при 1216°C.

Следует отметить, что интерпретация результатов ТГ-ДСК анализа подобных систем представляет сложную задачу. Литературные данные [35, 49, 57], о поведении при нагревании отдельных минералов, входящих в состав базальтов, свидетельствуют о том, что при этом могут происходить полиморфные превращения, образование новых фаз, их взаимодействие между собой и др. процессы. Величина теплового эффекта, в этом случае, является результатом наложения экзотермических и эндотермических эффектов, а также зависит от минерального состава исследуемого сырья.

Исходя из рассчитанного минерального состава и данных о свойствах отдельных минералов, приведенных в Главе II, эффекты в интервале 1093.2-1108.5°C отвечают плавлению альбита. Эффект при 1171-1178°C может быть объяснен вовлечением в процесс плавления твердого раствора Ab-An и Di. Эти компоненты, при магнитном разделении, концентрируются в немагнитной фракции.

Эффект при  $1216.0^{\circ}\text{C}$  обусловлен плавлением фаялита, концентрирующегося в магнитной фракции. Два других магнитных минерала, магнетит и ильменит, плавятся при температурах, превышающих температуру эксперимента.

На кривой охлаждения немагнитного образца (рис. III-2) единственный экзотермический эффект ( $90.74$  Дж/г) связан с кристаллизацией расплава и находится в области более высоких температур ( $1095.5-957.9^{\circ}\text{C}$ ), чем для магнитного образца. Смещение пика кристаллизации в сторону более низких температур (по сравнению с плавлением) вызвано эффектом переохлаждения альбита, являющегося основным компонентом расплава немагнитной фракции.

Кривая охлаждения магнитной фракции имеет единственный экзоэффект ( $567^{\circ}\text{C}$ ,  $25.84$  Дж/г), отвечающий кристаллизации расплава, с максимумом при  $966.7^{\circ}\text{C}$ . Снижение температуры кристаллизации (по сравнению с температурой плавления) объясняется явлением гистерезиса, обусловленного, как разницей скоростей плавления и кристаллизации, так и изменением состава расплава при плавлении.

Как уже было отмечено, фаялит плавится инконгруэнтно с образованием  $\text{FeO}$  и  $\text{SiO}_2$ . Эти оксиды взаимодействуют с другими компонентами расплава. В нашем случае, исходный базальт содержит в 6 раз больше оксида  $\text{Fe(II)}$ , чем оксида  $\text{Fe(III)}$ . При этом, общее содержание железа в магнитной фракции, по сравнению с немагнитной, в  $2\div 4$  раза больше. В результате, образовавшийся расплав магнитной фракции, кристаллизуется в интервале  $1009.4-911.8^{\circ}\text{C}$ , который по данным [2] соответствует образованию основной массы пироксенов ( $1050-900^{\circ}\text{C}$  в зависимости от скорости охлаждения).

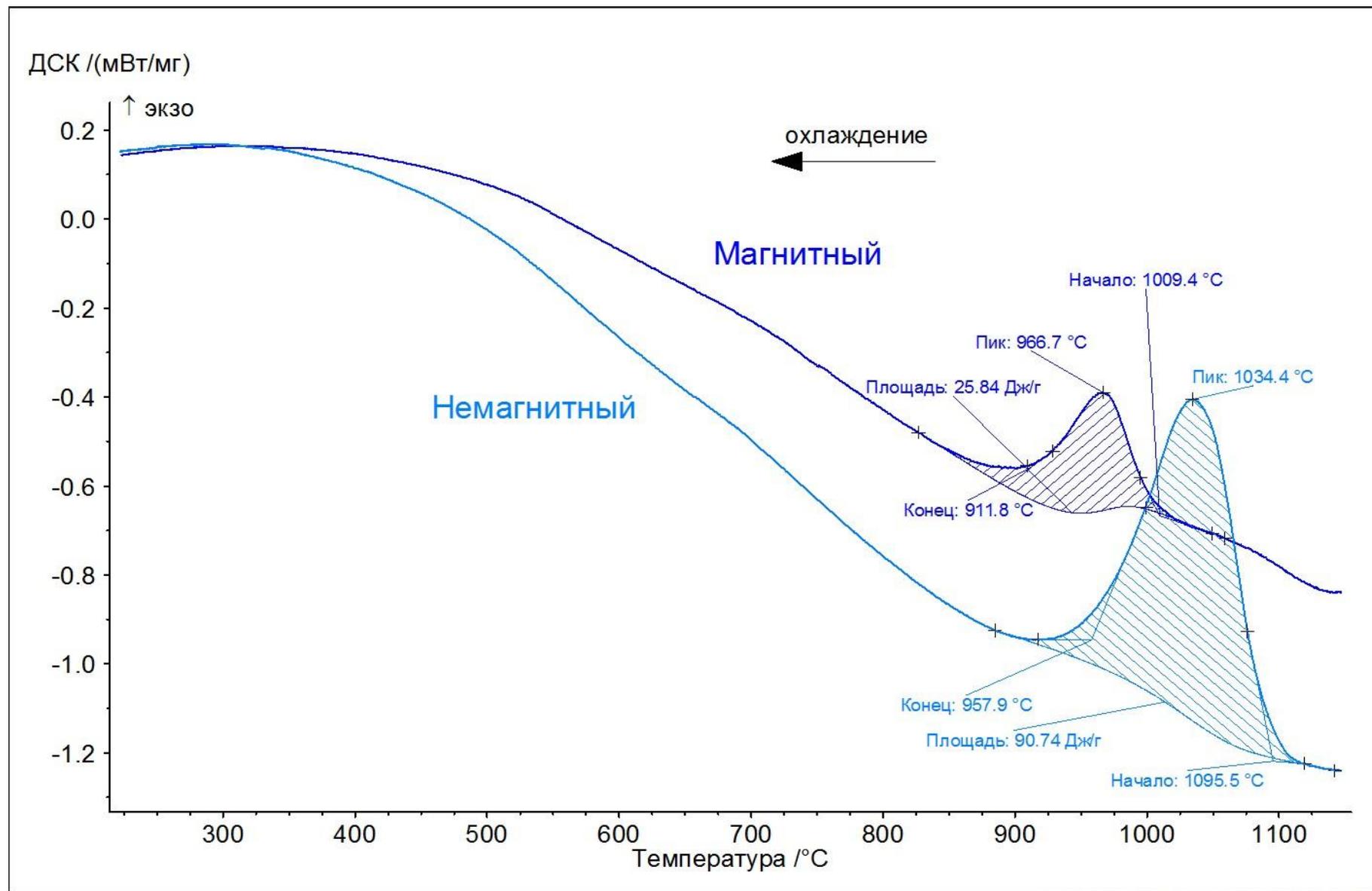


Рис. III-2. Кривые ТГ-ДСК охлаждения магнитного и немагнитного образцов базальта в интервале температур 1200-1100°C.

Таким образом, было показано, что магнитная сепарация позволяет разделить измельченный базальт на магнитно-обогащенную и магнитно-обедненную фракции, существенно отличающиеся по составу. Изменение, как химического так и минерального составов, определяют свойства получаемых материалов.

В этом отношении, особенно для базальтов, важен геологический «возраст» сырья, определяющий степень изменения состава породы в процессе метаморфизации.

Так, оливиновые базальты (типичным представителем которых является базальт месторождения Мяндуха) легко подвергаются действию гидротермальных процессов серпентинизации и цеолитизации.

Эти процессы достаточно сложны и могут протекать только в присутствии воды, что изменяет, как первичный химический состав сырья, так и минеральный.

В результате процесса серпентинизации происходит замещение безводных железисто-магнезиальных силикатов (оливинов  $(\text{Mg,Fe})_2[\text{SiO}_4]$ , реже пироксенов) серпентинами  $\text{Mg}_3[\text{Si}_2\text{O}_5] \times [\text{OH}]_4$ , представленными лизардитом, антигоритом и хризотилом, в которых, почти всегда, присутствуют примеси Al и Fe [57]. Продукты серпентинизации содержат реликты первичных минералов (оливинов и пироксенов), а также брусит  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  [111]. В работе [49] указывается, что без введения каких-либо других реагентов, кроме воды, магнезиальные оливины при температуре ниже  $400^\circ\text{C}$ , по обратимой реакции с водяным паром, образуют серпентины и брусит. Железистые оливины серпентинизируются при еще более низких температурах, с образованием магнетита или гематита.

При цеолитизации происходит процесс замещения полевошпатовых пород цеолитами (водными алюмосиликатами), главным образом Ca и Na, отчасти K, крайне редко, Mg [57], с образованием кальцита, апофиллита, анальцима и др. минералов [15, 54]. Анальцим  $\text{NaAl}[\text{Si}_2\text{O}_6] \times \text{H}_2\text{O}$ , по свойствам

относится к группе цеолитов, а по структуре и химизму стоит ближе к фельдшпатоидам. Известен как продукт низкотемпературной гидротермальной деятельности (вторичный минерал по плагиоклазу).

Литературные данные о термодинамических свойствах минералов, образовавшихся в процессе метаморфизации, в подавляющем большинстве случаев, отсутствуют. Это не позволило применить метод физико-химического моделирования для оценки фазового состава сырья, который в этом случае был определен рентгенофазовым анализом (РФА).

Измельченный метаморфизированный базальт был рассеян на фракции с размером частиц от +1.6 мм до -0.063 мм, которые, в свою очередь, были разделены на магнитные и немагнитные образцы.

РФА проводился с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance ( $\theta$ – $2\theta$  геометрия,  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучение) в диапазоне углов  $10$ – $70^\circ 2\theta$  с шагом  $0.01^\circ 2\theta$  и выдержке не менее 0.5 сек на точку. Дифрактограммы анализировали с использованием программного обеспечения Bruker Diffrac. Suite EVA (база данных PDF2 2012г.). Следует отметить, что рентгенографическая диагностика минерального (фазового) состава таких сложных природных систем носит качественно-оценочный характер.

В немагнитной фракции исходного базальта присутствовали: анальцит  $\text{Na,Al}[\text{Si}_2\text{O}_6]\times\text{H}_2\text{O}$ , полевые шпаты (Ab-Ort), лизардит  $(\text{Mg,Al})_3[(\text{Si,Fe})_2\text{O}_5](\text{OH})_4$  (брутто формула) и низкожелезистый авгит  $\text{Ca}(\text{Mg,Fe,Al})_2[(\text{Si,Al})_2\text{O}_6]$ .

Магнитная фракция была представлена: анальцитом, плагиоклазом (Ab-An), лизардитом, авгитом  $(\text{Mg,Fe,Al,Ti}),(\text{Ca,Fe,Mg,Na})[(\text{Si,Al})_2\text{O}_6]$  и геденбергитом.

Мельчайшие частицы магнетита, титаномагнетита и др. Fe-содержащих соединений, определяющих наличие у минерала магнитных свойств, присутствуют и в немагнитных минералах, например, в плагиоклазах, благодаря чему, последние становятся слабомагнитными и, при магнитной сепарации, также попадают в магнитную фракцию [47].

Наличие анальцита и лизардита подтверждает тот факт, что исследуемая порода была подвергнута вторичному воздействию гидротермальных процессов и представляет собой метаморфизированный базальт.

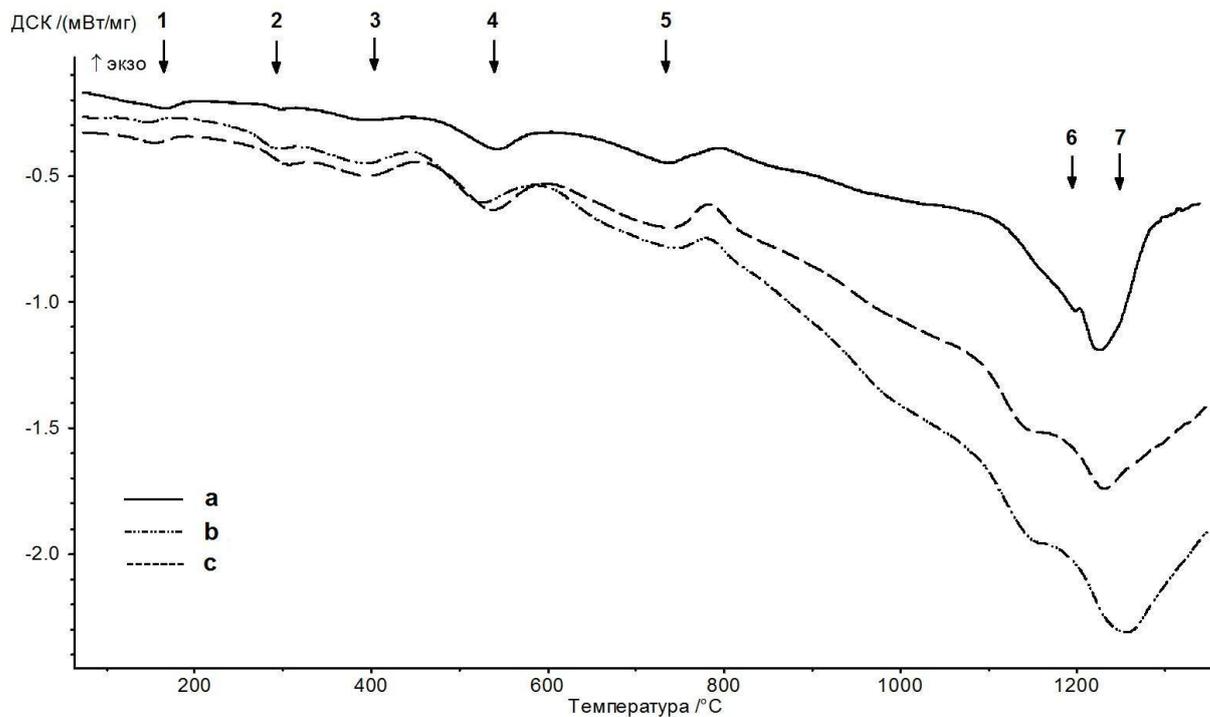
Поведение магнитных и немагнитных фракций этого базальта при нагревании, было исследовано методами ДСК-ТГ.

Влияние фазового состава и дисперсности на термическое поведение различных фракций базальта иллюстрируют кривые ДСК. Кривые нагревания немагнитных фракций различной дисперсности, по своему характеру, практически не отличаются друг от друга. Эти фракции более легкоплавки и процесс их нагревания проходит до полного расплавления.

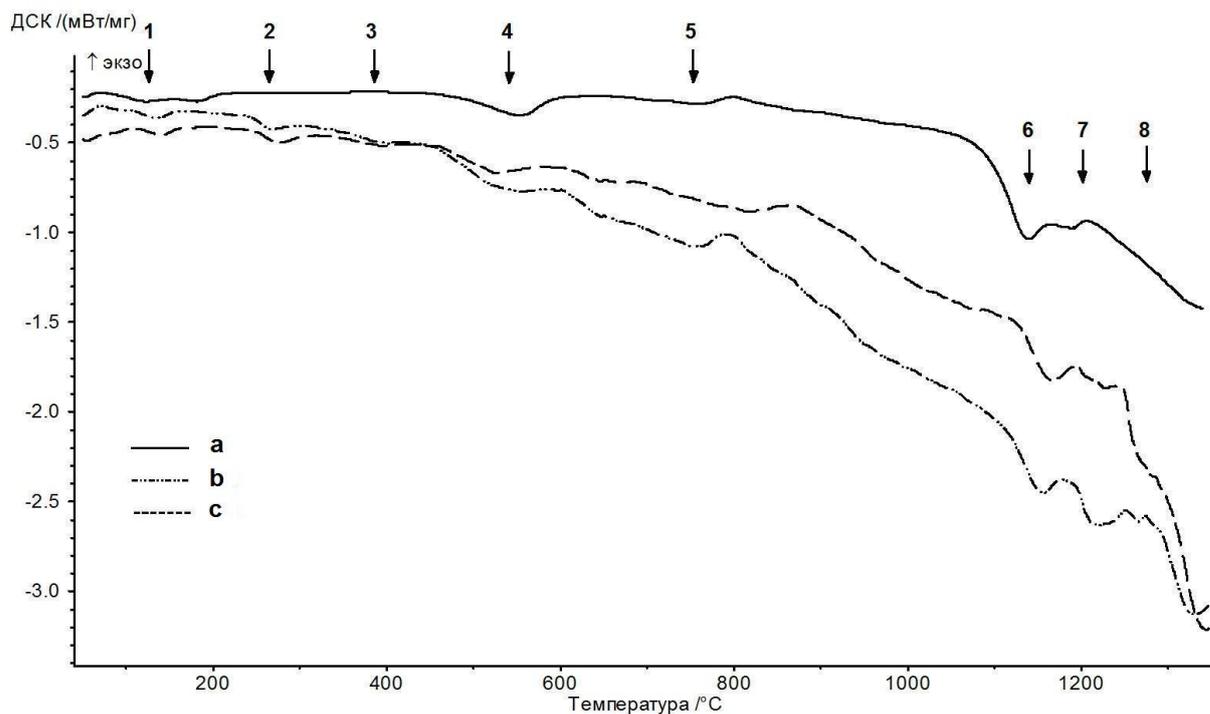
Магнитные фракции более тугоплавки, кривые их нагревания сложнее, а дисперсность оказывает на этот процесс более заметное влияние.

Как видно из рис. III-3, исследованный температурный интервал, условно, можно разделить на две области: низкотемпературную от 40 до 1000°C и высокотемпературную от 1000 до 1340°C.

В первой области при нагревании, как магнитных так и немагнитных образцов, наблюдается пять небольших тепловых эффектов, не имеющих явных экстремумов и сопровождающихся потерей массы (табл. III-6). Согласно данным, приведенным в табл. III-6, в этом интервале температур, независимо от магнитных свойств исследуемых фракций, разброс температур начала тепловых эффектов не превышает 10°, тогда как изменение энтальпии и потеря массы варьируют в значительном интервале, что свидетельствует о различном соотношении компонентов в исходных образцах.



1



2

Рис. III-3. Кривые ДСК при нагревании базальта: 1 - немагнитных; 2 - магнитных фракций различной дисперсности, мм (а  $-0.125+0.063$ , б  $-1.6+1.0$ , в  $-1.0+0.63$ ).

Наибольшее отличие между магнитными и немагнитными образцами проявляется во второй области, выше  $1000^{\circ}\text{C}$ . При этих температурах нагрев как немагнитных, так и магнитных образцов, сопровождается двумя, четко выраженными, эндоэффектами при температурах  $\approx 1100$  и  $1200^{\circ}\text{C}$ . Изменение энтальпии этих эффектов максимально для немагнитной фракции наименьшего дисперсного состава. При увеличении крупности частиц на порядок, величина указанных тепловых эффектов существенно уменьшается, как для немагнитных, так и для магнитных образцов. Выше  $1200^{\circ}\text{C}$ , тепловые эффекты наблюдаются только для магнитных фракций, причем число их увеличивается с увеличением размера частиц. Поскольку в исследованном температурном интервале процесс плавления этих фракций не завершен, определить  $\Delta H$  тепловых эффектов было невозможно.

Так как анальцит и лизардит, содержащие в своей структуре молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{OH}$ -группы, являются фазами общими как для немагнитных, так и магнитных фракций, именно их термическое поведение определяет характер кривых ДСК нагревания обеих фракций в области ниже  $1000^{\circ}\text{C}$ .

Таблица III-6. Тепловые эффекты при нагревании образцов магнитных и немагнитных фракций.

Фракции	Образец	Параметры эффекта	Номер эффекта на рис. III-3 (верхн. и нижн.)							
			1	2	3	4	5	6***	7***	8****
Немагнит.	a	$t_{\text{нач. эффекта}}, ^\circ\text{C}^*$	72.9	279.1	337.4	479.6	655.8	1108.5	1178.0	-
		$-\Delta H_{\text{эффекта}}, \text{Дж/Г}$	7.548	0.649	4.612	17.50	17.79	74	98	-
		$-\Delta m, \%^{**}$	0.48	1.03		0.97	0.71	-	-	-
	b	$t_{\text{нач. эффекта}}, ^\circ\text{C}^*$	115.4	255.4	329.8	462.8	611.0	1098.9	1204.9	-
		$-\Delta H_{\text{эффекта}}, \text{Дж/Г}$	2.037	3.396	7.198	26.46	32.09	12.43	85	-
		$-\Delta m, \%^{**}$	0.63	1.09	1.64	1.28	0.83	-	-	-
	c	$t_{\text{нач. эффекта}}, ^\circ\text{C}^*$	112.9	277.2	340.2	474.4	611.9	1093.0	1196.0	-
		$-\Delta H_{\text{эффекта}}, \text{Дж/Г}$	3.640	3.541	7.233	26.93	32.20	5	54	-
		$-\Delta m, \%^{**}$	0.64	1.04	1.49	1.43	0.97	-	-	-
Магнит.	a	$t_{\text{нач. эффекта}}, ^\circ\text{C}^*$	79.8	156.1	-	482.2	655.1	1093.2	1171.0	1216.5
		$-\Delta H_{\text{эффекта}}, \text{Дж/Г}$	7.626	6.867	-	24.03	8.946	16.92	1.718	-
		$-\Delta m, \%^{**}$	1.00		2.77			-	-	-
	b	$t_{\text{нач. эффекта}}, ^\circ\text{C}^*$	97.3	240.5	342.4	468.8	607.5	1112.5	1189.2	1288.6
		$-\Delta H_{\text{эффекта}}, \text{Дж/Г}$	3.442	3.419	3.125	22.67	41.25	19.53	15.98	-
		$-\Delta m, \%^{**}$	0.61	0.64	1.16	1.29	0.63	-	-	-
	c	$t_{\text{нач. эффекта}}, ^\circ\text{C}^*$	114.8	277.8	336.1	459.4	605.5	1127.1	1200.4	1302.3
		$-\Delta H_{\text{эффекта}}, \text{Дж/Г}$	2.785	3.530	3.139	16.95	29.20	13.56	0.988	-
		$-\Delta m, \%^{**}$	0.76	1.04	0.91	1.19	0.56	-	-	-

\* -  $t_{\text{нач. эффекта}}$  температура начала эффекта определялась с помощью программного обеспечения установки STA 449 F1 Jupiter®.

\*\* - измерено в ходе эксперимента.

\*\*\* - не разделенный эффект (величина оценочная).

\*\*\*\* - в исследованном температурном интервале процесс не завершен.

Как уже было отмечено, анальцитом содержит воду цеолитного характера и ее выделение при нагревании представляет собой, как правило, непрерывный процесс не разделенный четко на отдельные стадии, проявляющиеся при определенных температурах [112]. В нашем случае, на кривых нагревания, процесс дегидратации проявляется в виде небольших тепловых эффектов в области 100-750°C, не имеющих явных экстремумов и сопровождающихся потерей массы (табл. III-7). Такая картина характерна для плавной дегидратации анальцита в области 200-400°C, сопровождающейся потерей массы ( $\approx 7.5\%$ ) и размытым эндоэффектом [112].

Помимо этих эффектов, при нагревании лизардита, в области температур 680–750°C имеет место эндотермическая реакция [49]. Этот эффект соответствует выделению из серпентинов структурной воды, а следующий за ним экзотермический пик, связан с процессом образования  $Mg_2[SiO_4]$ , который протекает по реакции:  $2Mg_3Si_2O_5(OH)_4 \rightarrow 3Mg_2[SiO_4] + SiO_2 + 4H_2O$ . Если процесс дегидратации быстро сменяется образованием форстерита, то эти эффекты могут перекрывать друг друга, что наблюдается в нашем случае.

При значительном количестве железа в магнитной фракции, помимо форстерита, может образовываться и фаялит. Плавление фаялита протекает инконгруэнтно по реакции:  $Fe_2[SiO_4] \rightarrow 2FeO + SiO_2$  при температуре 1205-1217°C. При дальнейшем нагревании, в инертной атмосфере и наличии Ti-содержащих компонентов, этот процесс может сопровождаться образованием магнетита  $Fe_3O_4$  и, плавящегося при 1365°C и ильменита  $FeTiO_3$ . Последний, при нагревании, может разлагаться на псевдобрукит  $Fe_2TiO_5$  и рутил, либо на гематит, рутил и псевдобрукит. Имеющийся на кривых нагревания магнитных фракций, четко выраженный эндоэффект при  $\approx 1200^\circ C$  ( $-\Delta H = 54-98$  Дж/г для различных фракций), и начало следующего значительного эндоэффекта, при  $T \approx 1300^\circ C$ , отвечают, по-видимому, указанным процессам.

Для немагнитных фракций, наиболее четко выраженный эндоэффект, характеризующийся максимальным изменением энтальпии (-74 Дж/г), отмечен на кривых ДСК-пиком с температурой начала при  $\approx 1100^\circ C$ , отвечающей

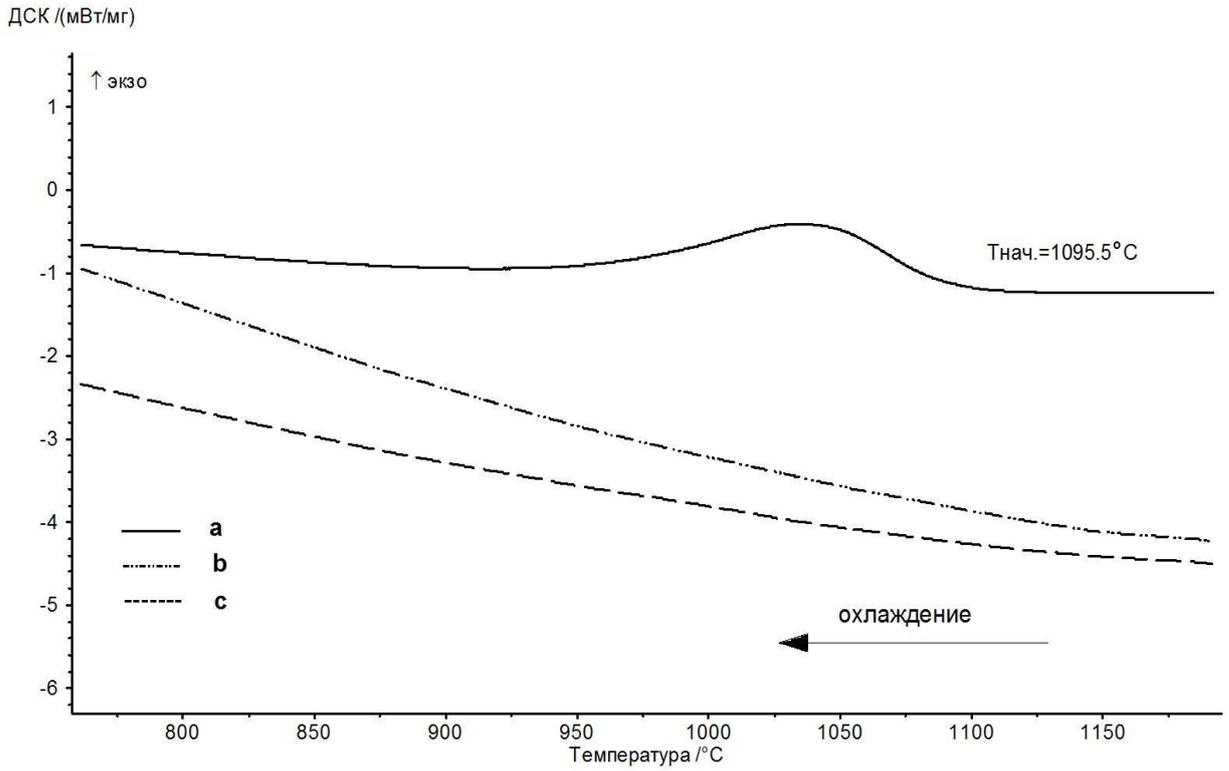
температуре плавления альбита (1100-1118°C). При плавлении альбита, в присутствии анортита, образуется твердый раствор этих минералов. Процессу плавления плагиоклазов, по-видимому, отвечает значительный эндоэффект с температурой начала 1178-1204.9°C, хорошо выраженный на кривых немагнитных фракций (рис. III-1). На аналогичных кривых магнитных фракций оба эти эффекта проявляются менее заметно, что говорит о меньшем содержании в них плагиоклазов.

На кривых ДСК охлаждения немагнитных образцов различной дисперсности (рис. III-4.1), отмечается лишь один заметный экзоэффект с  $t_{\text{нач.}}=1095.5^\circ\text{C}$  и  $\Delta H=90.74$  Дж/г, отвечающий процессу кристаллизации расплава мелкодисперсной фракции. Для остальных немагнитных образцов, заметных эффектов при кристаллизации не наблюдается.

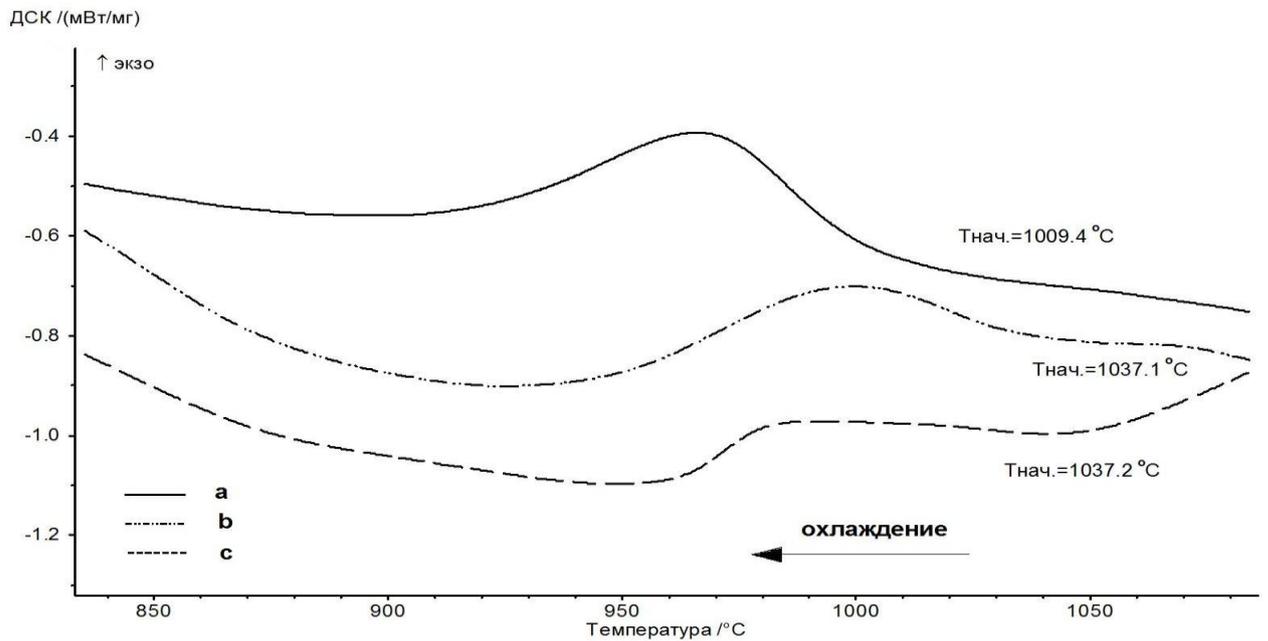
Кривые ДСК охлаждения магнитных фракций (рис. III-4.2), демонстрируют размытые, небольшие по величине (6.30-25.84 Дж/г), экзоэффекты с температурами начала, лежащими в диапазоне 1009.4–1037.2°C. Причем, чем выше дисперсность фракций, тем ниже температура начала кристаллизации.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что расплав, образующийся при термической обработке как немагнитных, так и магнитных образцов, представляет собой стеклообразную массу, обладающую сильной способностью к переохлаждению.

Фазовый состав [113] продуктов спекания магнитных и немагнитных фракций с различным размером частиц, был определен для образцов, полученных на воздухе при температуре 1200°C. Приведенные на рис. III-5 дифрактограммы свидетельствует об усложнении рентгеновской картины спеченных образцов, по сравнению с исходными, а также о появлении существенных различий между немагнитными и магнитными фракциями после спекания.



1



2

Рис. III-4. Кривые ДСК охлаждения: 1-немагнитных и 2-магнитных фракций различной дисперсности, мм (а  $-0.125+0.063$ , б  $-1.6+1.0$ , в  $-1.0+0.63$ ).

Фазовый состав немагнитных фракций:  $-1.6+1.0\text{мм}$  - представлен плагиоклазом и авгитом;  $-1.0+0.69\text{мм}$  – плагиоклазом, диопсидом и гиперстеном;  $-0.69\text{мм}$  – плагиоклазом и авгитом.

Фазовый состав магнитной фракции, соответственно:  $-1.6+1.0\text{мм}$  – плагиоклазом, маггемитом, гематитом, диопсидом и псевдобрукитом;  $-1.0+0.69\text{мм}$  – плагиоклазом, гематитом, диопсидом, авгитом и псевдобрукитом;  $-0.69\text{мм}$  – плагиоклазом, гематитом, авгитом и псевдобрукитом.

Полученные результаты согласуются с данными ДСК и свидетельствуют о том, что, при нагревании на воздухе магнитной фракции, происходит инконгруэнтное плавление фаялита, приводящее к выделению новых Fe и Ti-содержащих фаз: гематита, маггемита и псевдобрукита.

Магнитные и термические свойства магнитно-обогащенных и магнитно-обедненных фракций, определяются количественным содержанием в них железа.

Данные РФА и ТГ-ДСК согласуются и дополняют друг друга.

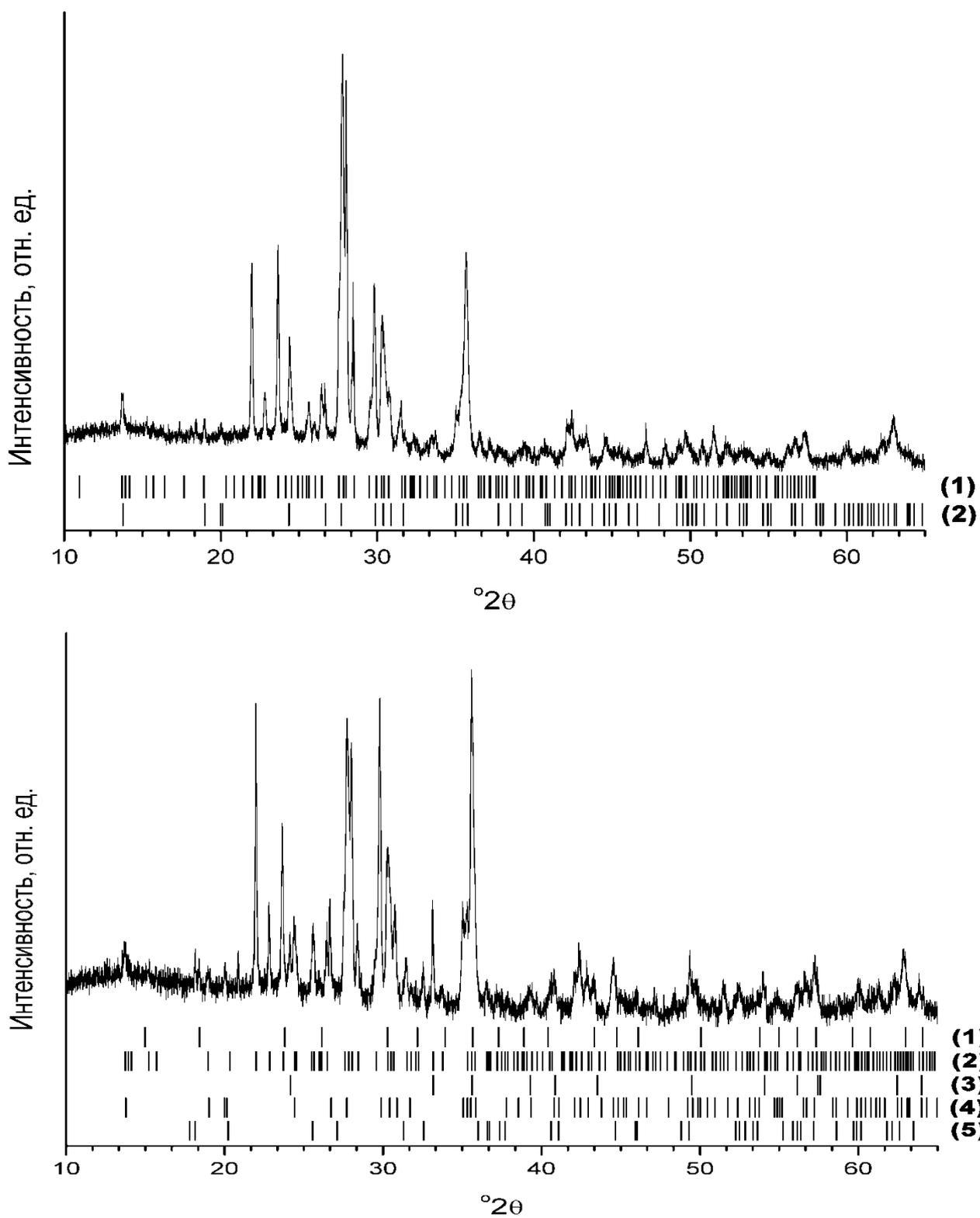


Рис. III-5. Дифрактограммы спеченных фракций: верхний рис. - немагнитной (1-анортит, 2-авгит); нижний рис. – магнитной (1-маггемит, 2-альбит, 3-гематит, 4-диопсид, 5-псевдобрукит).

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

#### **Хлороводородная кислота.**

При помещении базальтового волокна в раствор HCl происходит селективное растворение составляющих его компонентов, при сохранении каркаса диоксида кремния. По данным авторов работ [114, 115] «выщелоченное» при 100°C 4N HCl (40 мин.) и 1.5N HCl (4 час.) базальтовое волокно, практически полностью, состоит из SiO<sub>2</sub>.

Применение для выщелачивания хлороводородной кислоты представляет также интерес с точки зрения её регенерации, ввиду значительной летучести [116].

Для экспериментальных исследований, результаты которых приведены в этом разделе, использовались образцы базальта месторождения «Васильевское». Анализы их химического состава, (с определением содержания акцессорных металлов), были выполнены в ИОНХ РАН методом лазерной масс-спектрометрии, а растворов выщелачивания - атомно-эмиссионной спектроскопией с индукционно-связанной плазмой (ICP) на спектрометре IRIS Advantage (Thermo Jarrell Ash Corporation) в АО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии» [117, 118].

Следует в очередной раз подчеркнуть, что являясь природным образованием, базальт не имеет стабильного химического состава. Последний меняется от месторождения к месторождению и от пробы к пробе в определенных, но довольно широких пределах.

Взаимодействие базальта с хлороводородной кислотой [118] изучали методом изотермического растворения. Навеску породы фракции - 0.045+0.037мм, помещали в колбу, снабженную обратным холодильником и термометром, добавляли кислоту определенной концентрации, и перемешивали содержимое с помощью магнитной мешалки в течение заданного промежутка времени при температурах 20, 70 или 100°C.

Нерастворенный остаток отделяли фильтрованием (или центрифугированием), высушивали до постоянной массы, после чего определяли его химический состав.

По убыли массы оценивали количество базальта, перешедшего в раствор, который анализировали на содержание Si, Al, Ti, Fe, Mn, Cr, V, Mg, Ca, Na и K. Величину pH растворов измеряли pH-метром ОР-211/1 (Radelkis).

Состав исходного базальта и содержание элементов в твердых остатках после одно- и двукратного выщелачивания 20%-ной HCl при 100°C приведены в табл. III-7.

В табл. III-8 и на рис. III-6-10 представлены результаты исследования влияния концентрации HCl и температуры на степень перехода в раствор элементов, составляющих базальт. В табл. III-8, помимо этого, приведены результаты трехкратного выщелачивания образца базальта 20%-ной HCl при 70°C.

Степень перехода в раствор отдельных элементов рассчитывалась как отношение содержания элемента в растворе, к его содержанию в исходном образце.

Увеличение продолжительности процесса выщелачивания образца массой 5 г, более 3-х часов, не приводит к заметному повышению степени перехода базальта в раствор. Продолжительность всех дальнейших опытов составляла 2 часа.

Было установлено, что увеличение массового соотношения базальт: HCl, выше значения 1:15, не приводит к повышению степени выщелачивания. Во всех последующих опытах, соотношение Т:Ж составляло 1:10.

Таблица III-7. Элементный состав исходного базальта и остатков после одно- и двукратного выщелачивания 20%-ной HCl при 100°C.

Эле- мент	Содержание, %		
	Исходный базальт	Остатки от выщелачивания	
		однократное	двукратное
Si	23.61	32.24	35.52
Al	5.17	6.49	5.83
Ti	2.52	0.69	0.71
Fe	12.02	2.77	1.45
Mn	0.42	0.50	0.03
Cr	0.012	0.003	0.001
V	0.017	0.007	0.007
Mg	2.86	0.38	0.60
Ca	6.69	3.27	1.85
Na	1.89	1.42	3.91
K	1.25	2.03	1.11
Cl	-	0.42	0.10
O	43.54	49.78	42.88

Таблица III-8. Степень перехода элементов, составляющих базальт, в раствор хлороводородной кислоты при разных температурах и концентрациях HCl.

Элемент	Температура, °С											Степень перехода при трехкратном выщелачивании 20%-ной HCl при 70°С, %
	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

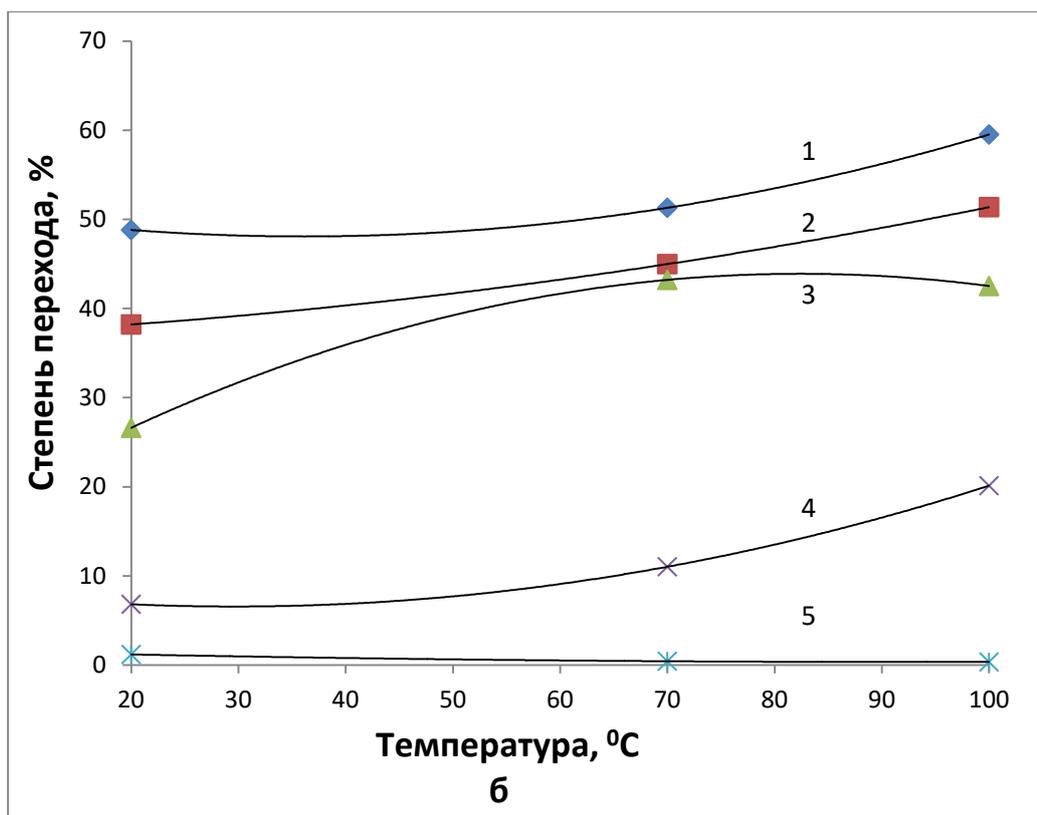
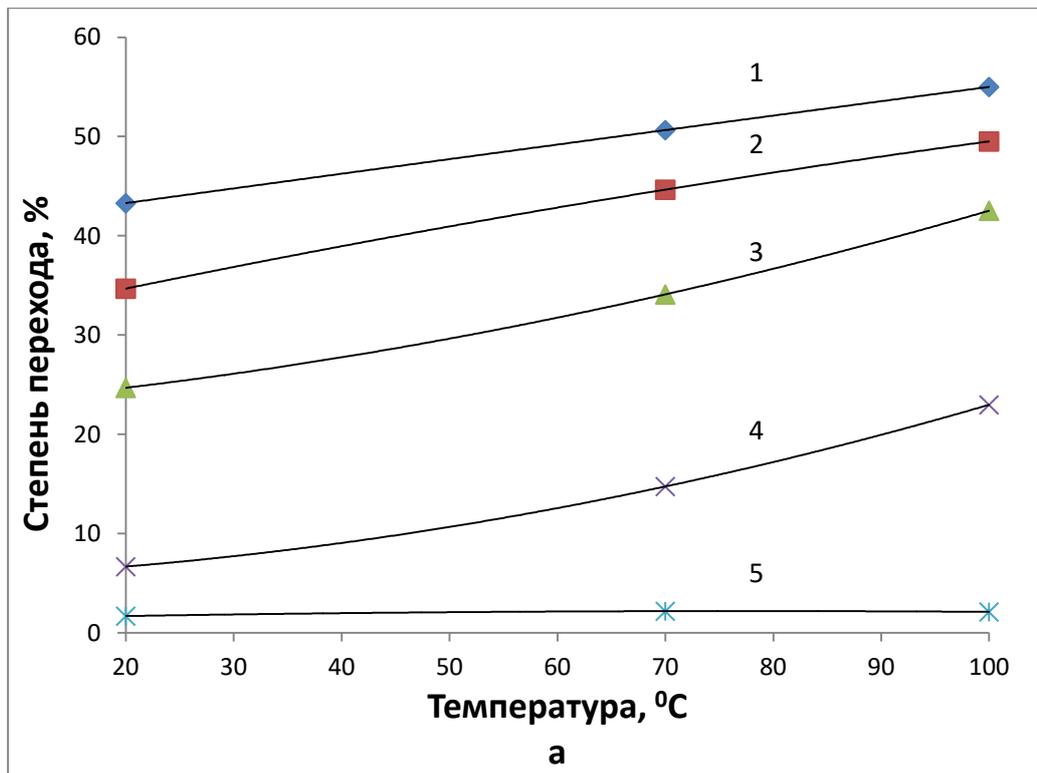


Рис. III-6. Выщелачивание Mg-1, Fe-2; Ca-3; Al-4 и Si-5 раствором HCl 10 (а) и 30 (б) % при разных температурах.

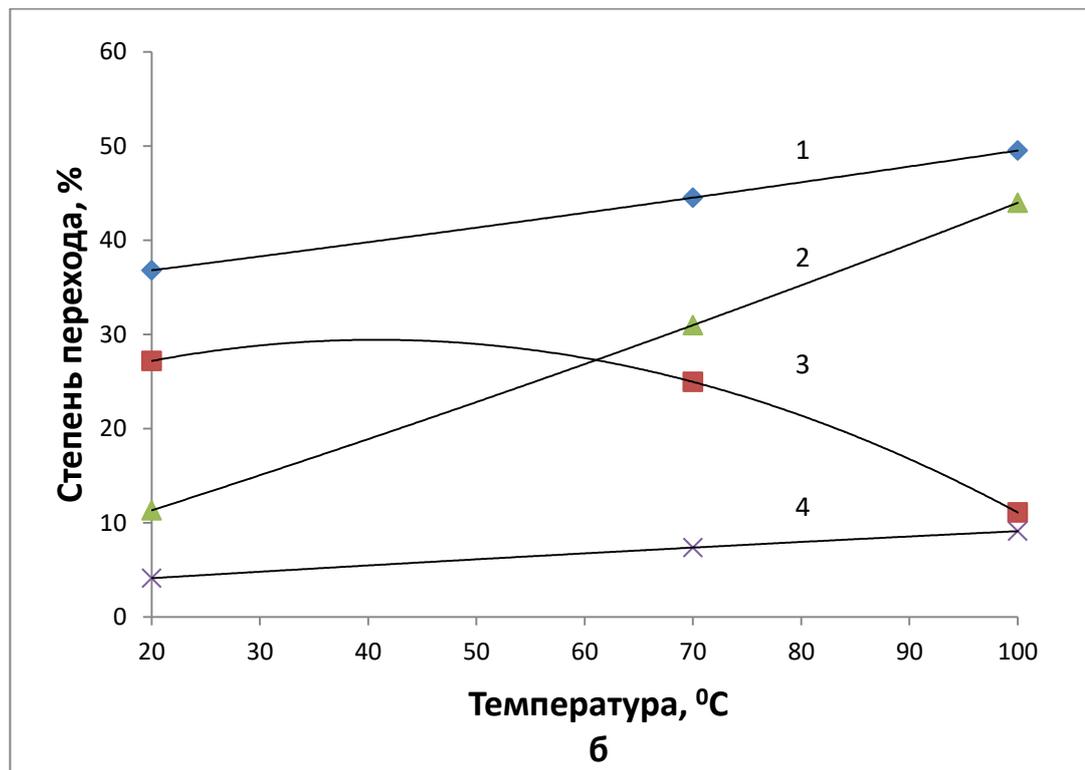
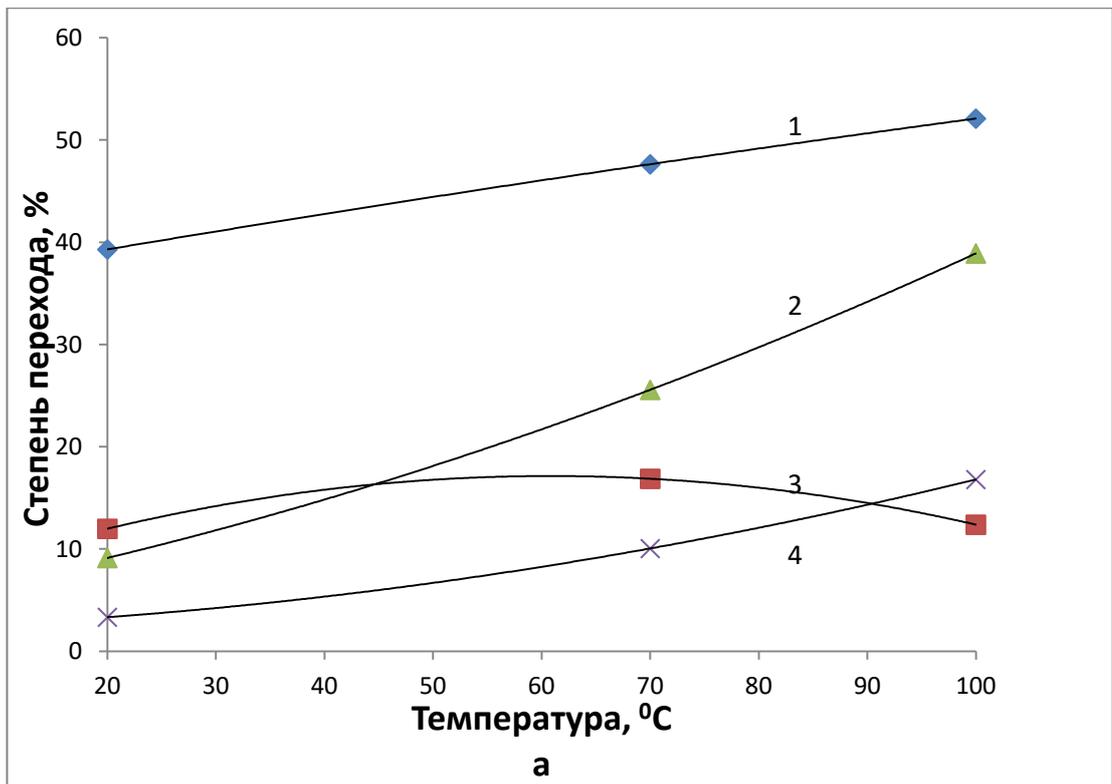


Рис. III-7. Выщелачивание Mn-1, V-2, Cr-3 и Ti-4 раствором HCl 10% (а) и 30% (б) при разных температурах.

Переход твердой фазы в раствор (20%-ная HCl, 70°C) происходит, в основном, при первом выщелачивании (21.16%); при втором выщелачивании 8.64% и при третьем - 2.7%.

Выщелачивание 20 и 30%-ной HCl при 70 и 100°C образцов базальта, предварительно нагретых на воздухе (820°C, 30 мин.), показало, что степень их перехода в раствор значительно ниже, чем образцов, не подвергнутых термообработке, и составляет, соответственно, 7 и 12% против 21.0 и 21.5%.

Анализ результатов определения степеней перехода в раствор хлороводородной кислоты основных элементов, входящих в состав базальта, позволяет сделать следующие выводы.

Степень перехода кремния в раствор при 20°C растет при увеличении концентрации кислоты от 5 до 20% и уменьшается при выщелачивании 30%-ной HCl. При 70°C максимальная степень извлечения Si наблюдается для 10%-ной HCl, а при 100°C - для 5%-ной HCl.

Степень выщелачивания Al при 20, и 100°C растет в интервале концентраций HCl 10-20%, и снижается при концентрации 30%. Максимальная степень извлечения алюминия (23.80%) наблюдается при 100°C 20%-ной HCl.

Степень выщелачивания Ti (20°C) растет в интервале концентраций HCl 5, 10 и 20% (при температурах 20 и 70°C), а затем падает. При 100°C степень перехода в раствор увеличивается в интервале концентраций HCl 5 и 10%, а затем падает при 20 и 30%. Максимальная степень извлечения титана (16.80%) наблюдается при 100°C в 10%-ной HCl (при этой же температуре, но при концентрации кислоты 20 и 30% степень извлечения падает).

Железо в интервале концентраций HCl 10 - 20% при температурах 20 и 70°C ведет себя аналогично титану. Но при 100°C, степень перехода Fe в раствор растет при 5, 10 и 20% HCl и, лишь незначительно, снижается при использовании 30% HCl. Максимальная степень извлечения железа (51.60%) наблюдается при 100°C в 20%-ной HCl.

Переход Mg в раствор (при 20 и 70°C) увеличивается с повышением концентрации кислоты от 10 до 20% и несколько снижается при использовании 30%-ной кислоты. При температуре 100°C степень выщелачивания этого элемента растет во всем исследованном интервале концентраций HCl. Максимальная степень извлечения магния (59.52%) наблюдается при 100°C 30% HCl.

Выщелачивание кальция при 20 и 100°C повышается в интервале концентраций HCl 5-20% и незначительно снижается при концентрации 30%, а при 70°C растет во всем исследованном интервале концентраций. Максимальная степень извлечения кальция в (43.91%) наблюдается при 100°C 20% HCl.

При 20°C выщелачивание натрия растет в интервале концентраций HCl 5–20% и снижается при 30%; при 70°C максимальная степень перехода Na в раствор наблюдается при концентрации HCl 10%, а при 20 и 30% она снижается. При 100°C минимальная степень выщелачивания наблюдается при 30% HCl; при 5 и 10% HCl степень перехода увеличивается, а при концентрации 20% остается неизменной. Максимальная степень извлечения натрия в раствор (19.11%) наблюдается при 100°C 10%-ной HCl.

При температурах выщелачивания 20 и 70°C калий ведет себя аналогично натрию, но, при температуре 100°C, степень перехода этого элемента в раствор повышается при использовании 10, 20 и 30%-ной HCl, оставаясь практически неизменной при всех этих значениях концентрации кислоты. Максимальная степень извлечения калия (11.89%) наблюдается при 100°C 20%-ной HCl.

Степень выщелачивания всех акцессорных металлов (Mn, Cr, V) при 20°C растет с повышением концентрации кислоты от 5 до 20% и снижается при использовании 30%-ной HCl. При 70°C максимум выщелачивания Mn наблюдается при применении 10%-ной кислоты, а Cr и V - 20%-ной. При 100°C степень выщелачивания Mn и Cr, растет при использовании 5 и 10%-ной кислоты, затем несколько снижается и остается постоянной при

выщелачивании 20 и 30%-ной кислотой. Степень выщелачивания V в этих условиях растет также и при использовании 20%-ной кислоты, снижаясь только при применении 30%-ной кислоты.

Максимальная степень извлечения марганца в раствор (52.10%) наблюдается при 100°C 10%-ной HCl; хрома (70.78%) и ванадия (66.88%) при 70°C в 20%-ной HCl.

В виде графиков эти результаты приведены на рис. III-8-10.

Взаимодействия в системах Si-Al-Fe--Mg-Ca-Na-K-Cl-H-O, с участием Cr и V, моделирующие процессы выщелачивания, были исследованы методами ФХМ [119, 120]. Результаты расчетов качественно соответствуют экспериментальным, но значения степеней выщелачивания, рассчитанные для условий термодинамического равновесия, превышали экспериментальные данные.

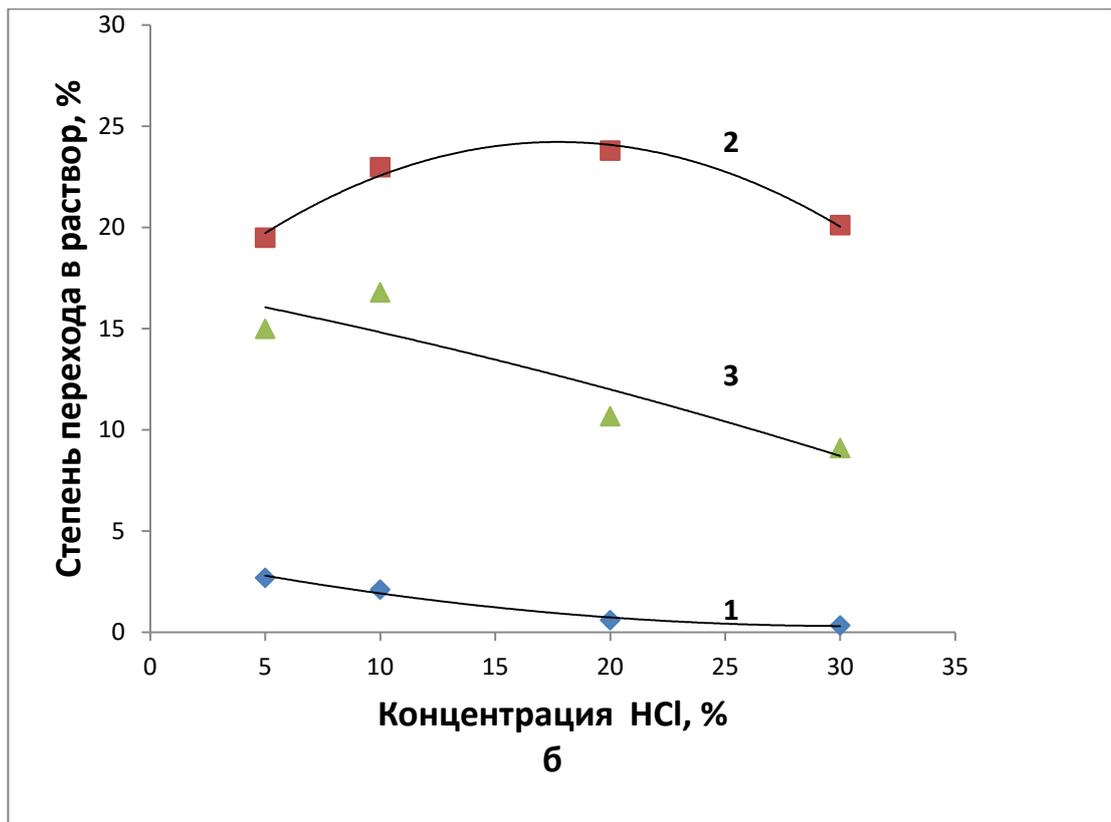
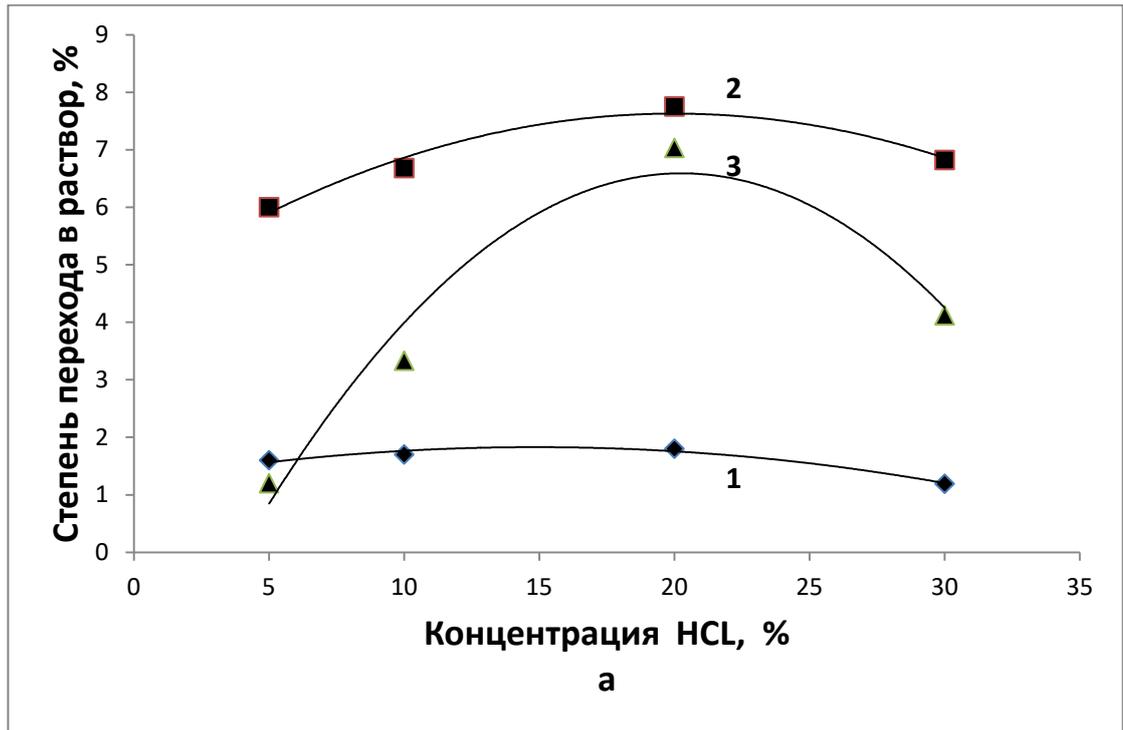


Рис. III-8. Выщелачивание Si-1, Al-2 и Ti-3 при 20°C (а) 100°C (б) в зависимости от концентрации HCl.

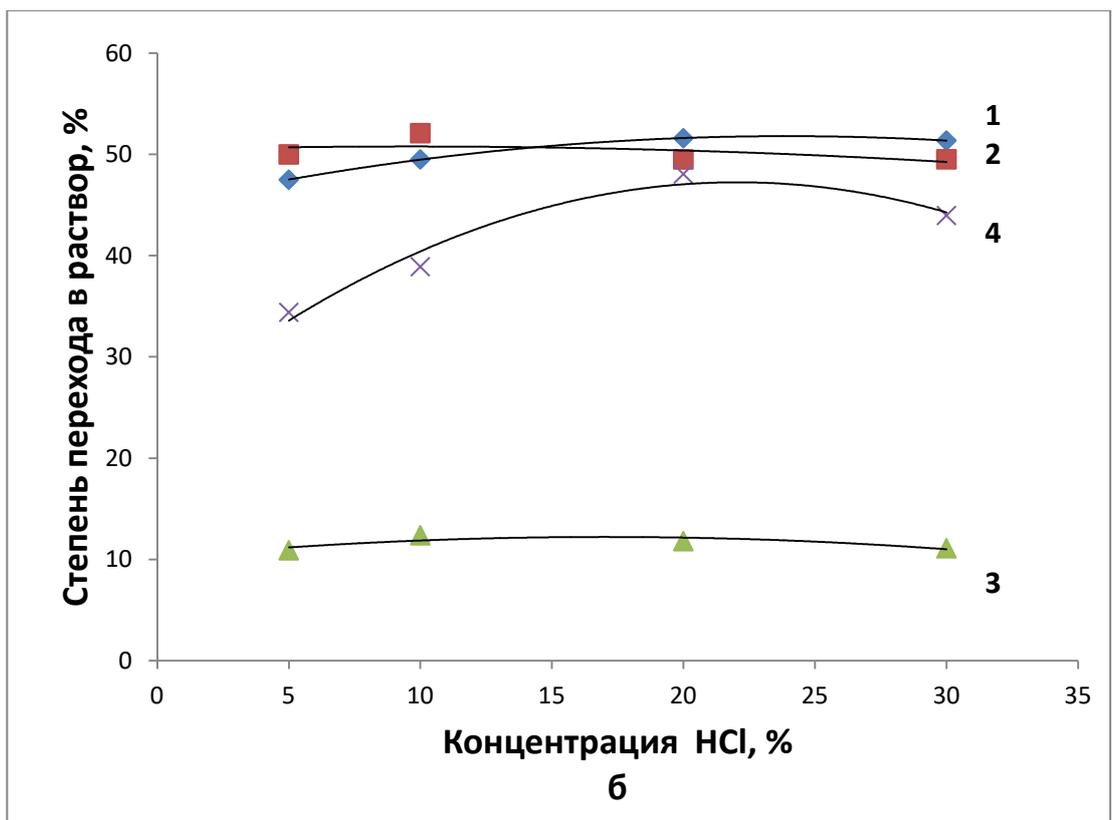
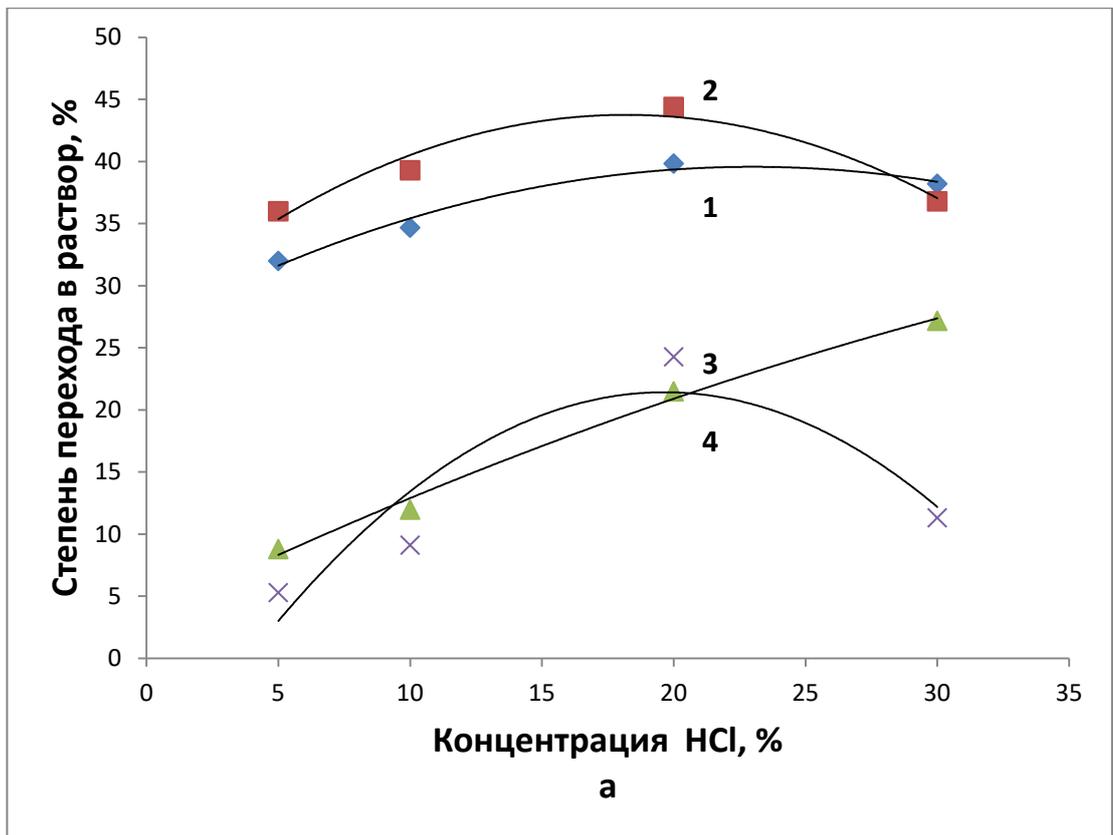


Рис. III-9. Выщелачивание Fe-1, Mn-2, Cr-3 и V-4 при 20°C (а) 100°C (б) в зависимости от концентрации HCl.

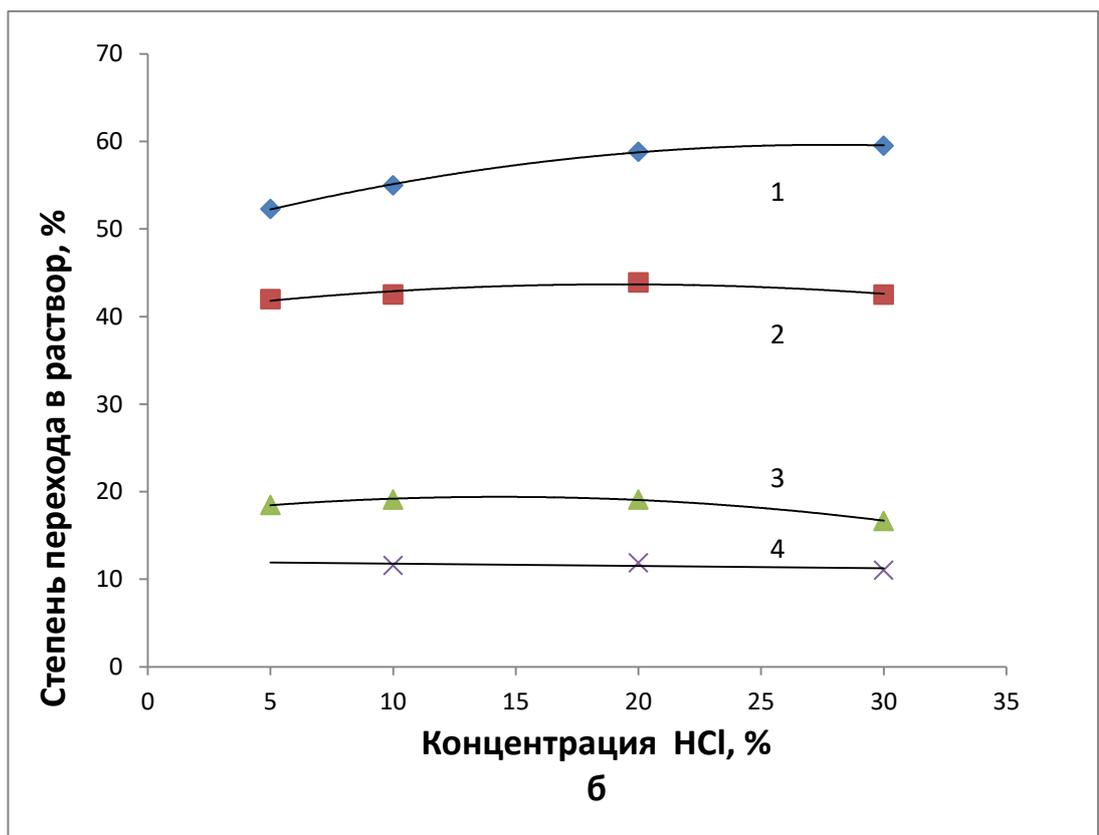
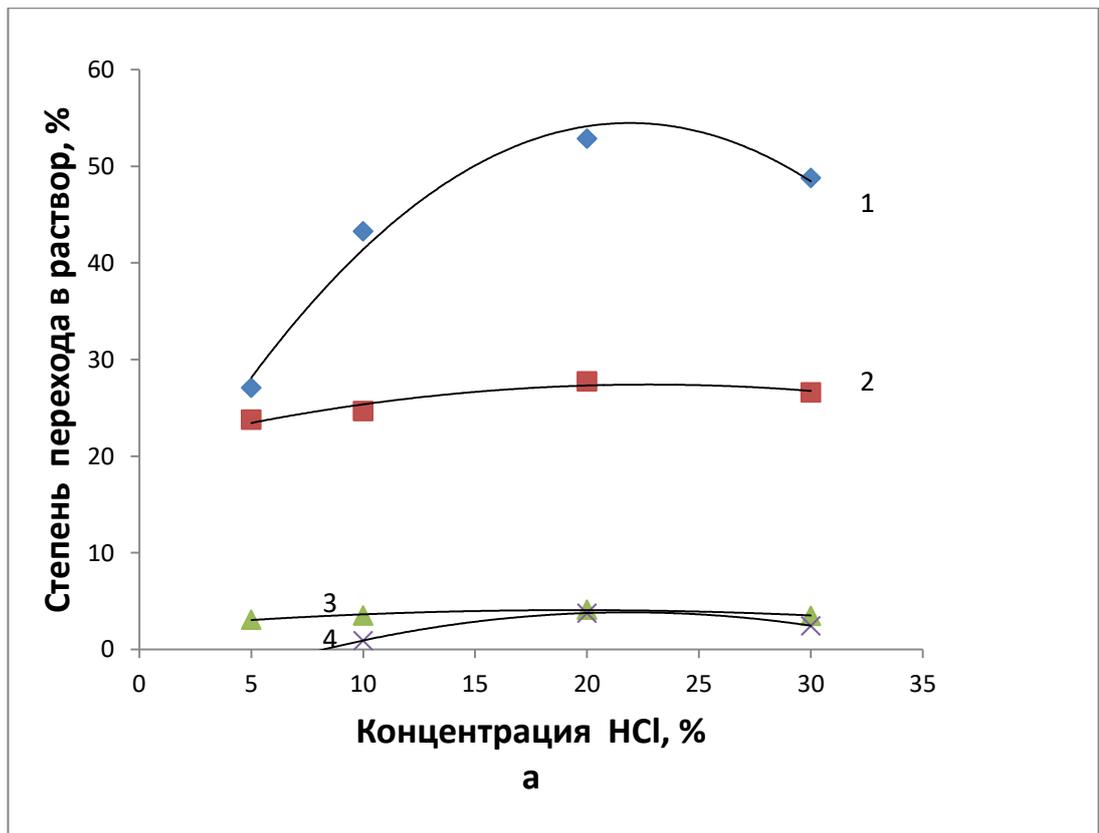


Рис. III-10. Выщелачивание Mg-1, Ca-2, Na-3 и K-4 при 20°C (а) 100°C (б) в зависимости от концентрации HCl.

Как уже отмечалось, химические составы габбро-базальтовых пород других месторождений, могут значительно отличаться по количественному содержанию отдельных компонентов. При этом значения степеней перехода в раствор различных элементов, могут отличаться от значений, определенных, для сырья Васильевского месторождения. Это необходимо учитывать при выборе условий для проведения процесса выщелачивания сырья других месторождений.

Одним из путей совершенствования химико-металлургических способов переработки сырья, является применение процессов с использованием неводных растворителей в качестве среды для проведения реакций - метод сольвометаллургии [121].

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.

Так, в работе [122], изучено влияние ацетона, ацетилацетона, этиленгликоля и др. органических растворителей на кинетику взаимодействия магнетита с хлороводородной кислотой. Было установлено, что добавление этих растворителей резко повышает скорость растворения магнетита.

Нами были проведены опыты по выщелачиванию базальта 20%-ной хлороводородной кислотой с добавками диметилформамида. В этом случае, выщелачивание базальта в кислотно-органической среде, протекало успешно уже при комнатной температуре. Степени выщелачивания Fe, Mn и Mg составляли 70-90%. Намного активнее, в присутствии диметилформамида, выщелачивается кремний (до 26%) [123].

## Ортофосфорная кислота.

Результаты ФХМ процесса взаимодействия базальта с ортофосфорной кислотой показали отличия в выщелачивании отдельных компонентов по сравнению с хлороводородной кислотой [124].

Экспериментальное исследование этого процесса [125] также проводили методом изотермического растворения измельченного базальта месторождения Васильевское фракции  $-0.045+0.037$ мм.

Для опытов применяли 5÷30%-ную (в некоторых случаях 40%-ную)  $H_3PO_4$  при соотношении Т:Ж=1:15, при температурах 20 и 100°C и продолжительностью выщелачивания - 3 часа. Результаты исследований представлены в табл. III-9 и на рис. III 11-14.

Таблица III-9. Степень перехода минералообразующих элементов базальта в раствор ортофосфорной кислоты при разных температурах и концентрациях



Элемент	Температура, °C								
	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

Также как и при использовании хлороводородной кислоты, переход твердой фазы в раствор происходит, в основном, при первом выщелачивании.

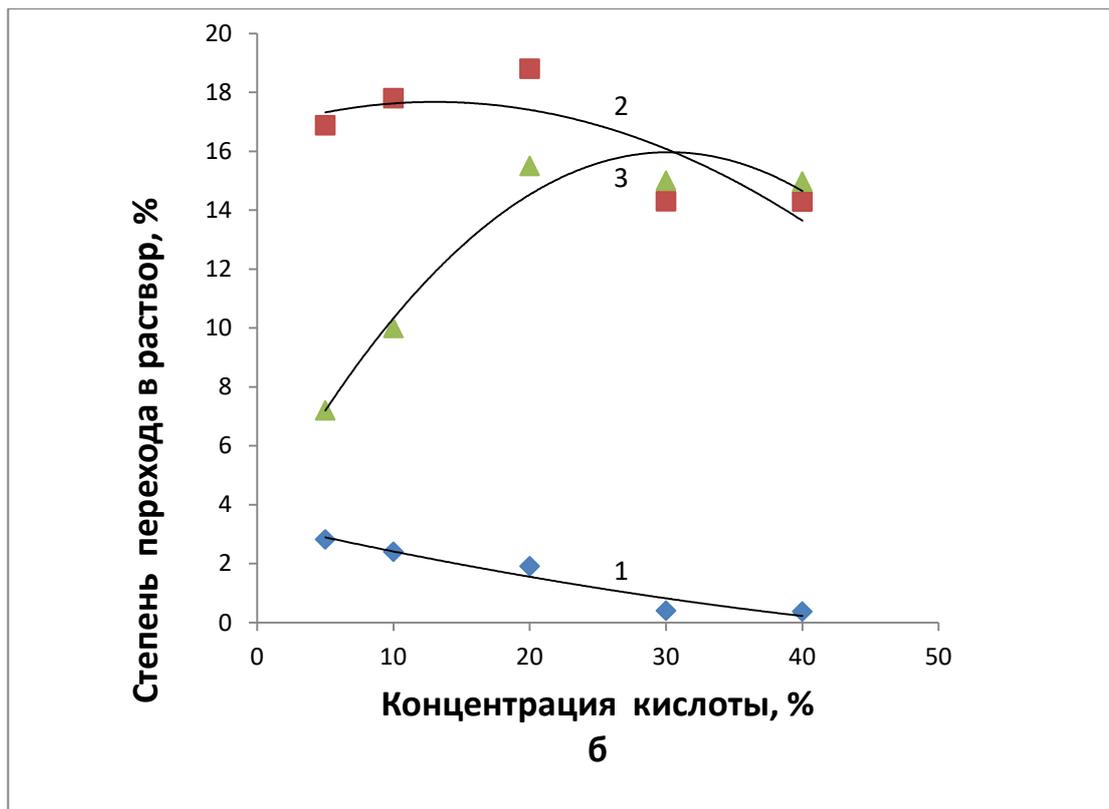
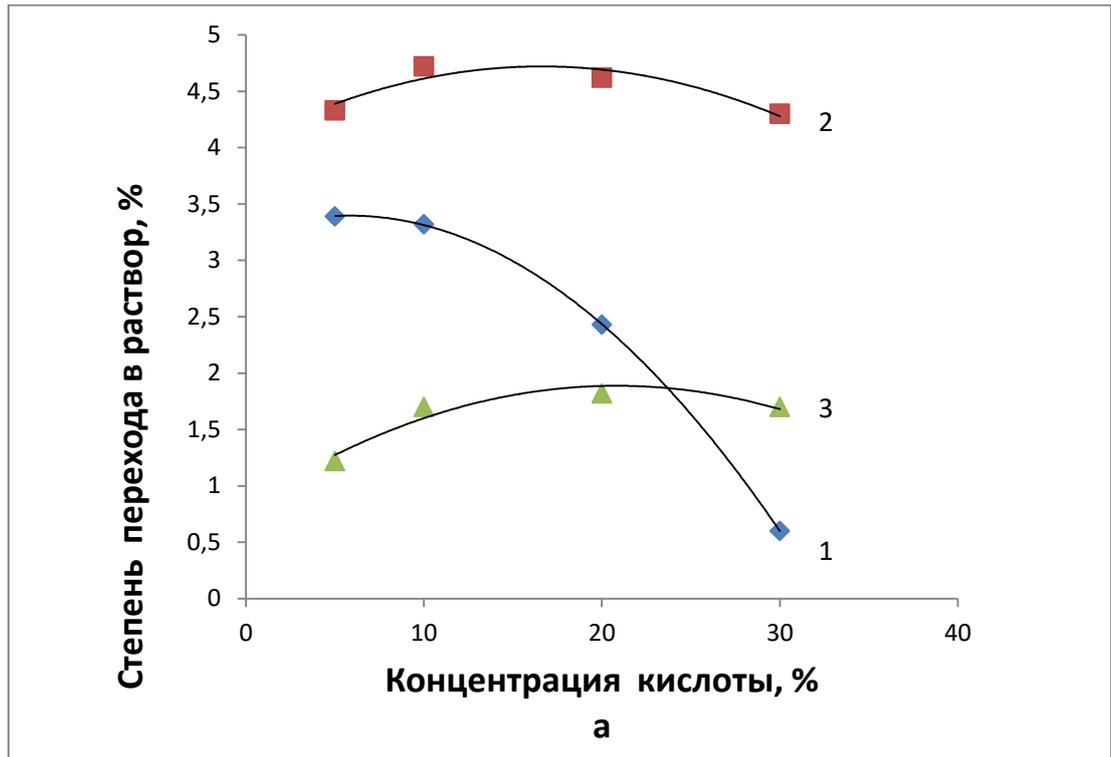


Рис. III-11. Выщелачивание Si-1, Al-2 и Ti-3 при 20°C (а) и 100°C (б) в зависимости от концентрации  $H_3PO_4$ .

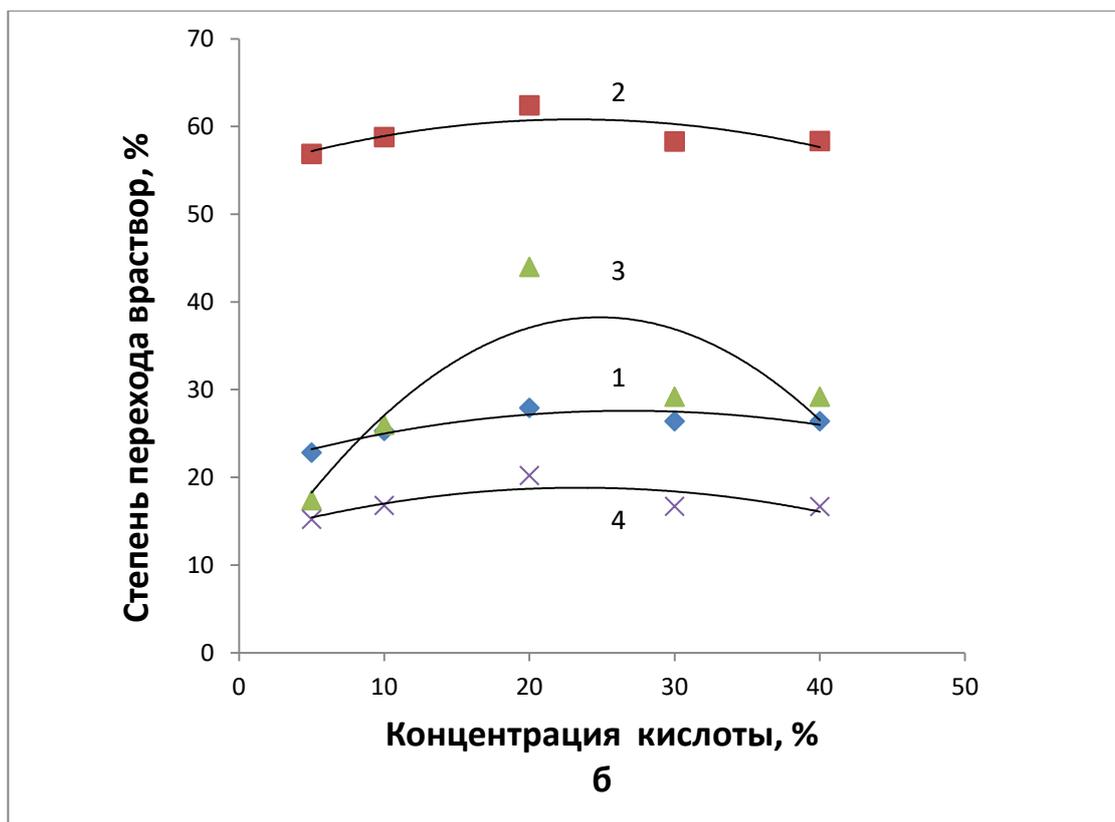
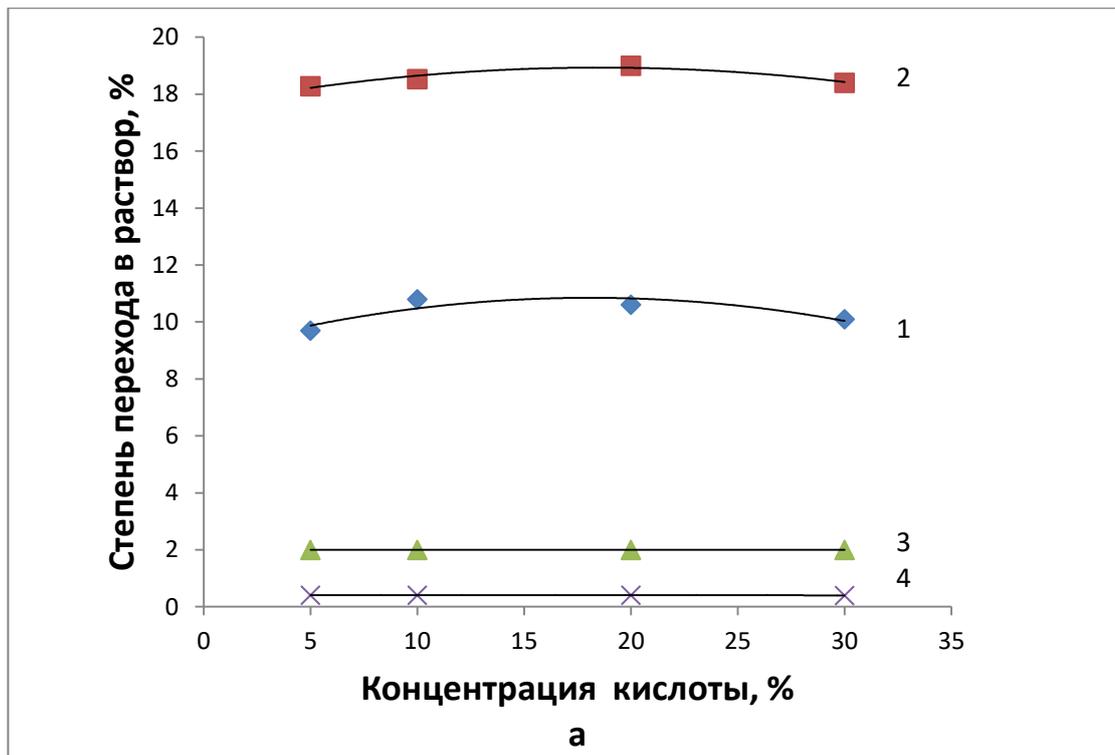


Рис. III-12. Выщелачивание Fe-1, Mn-2, Cr-3 и V-4 при 20°C (а) и 100°C (б) в зависимости от концентрации  $H_3PO_4$ .

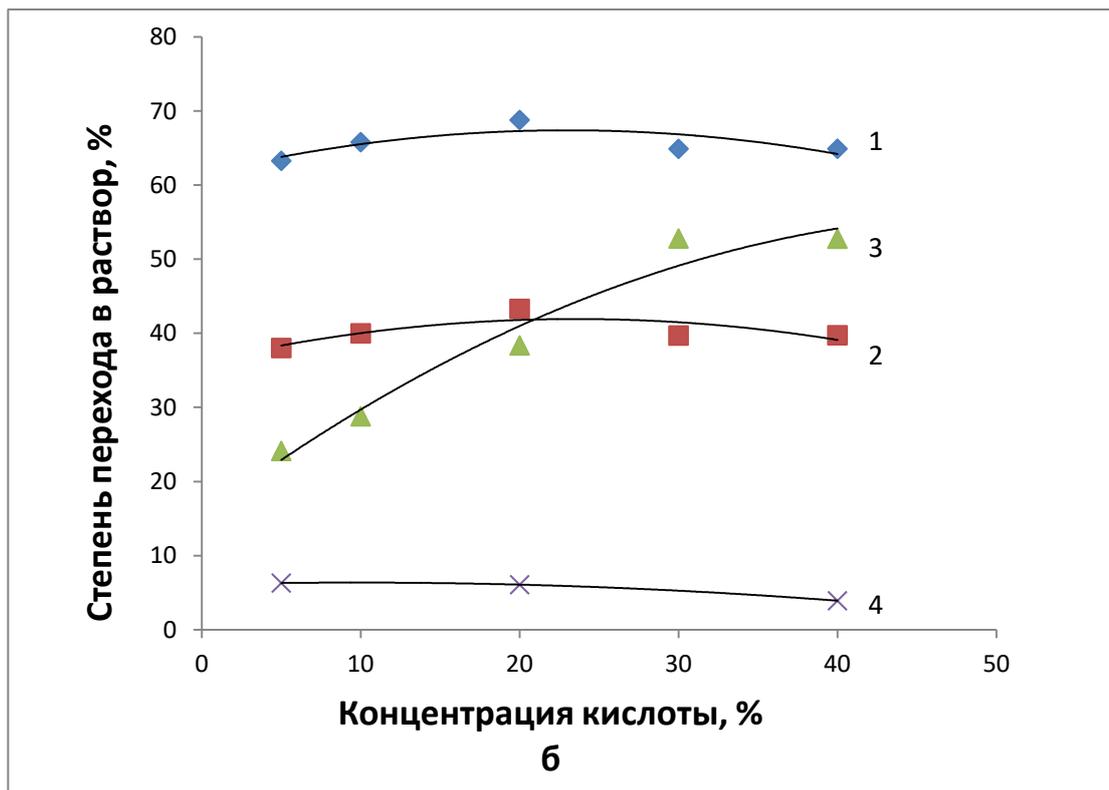
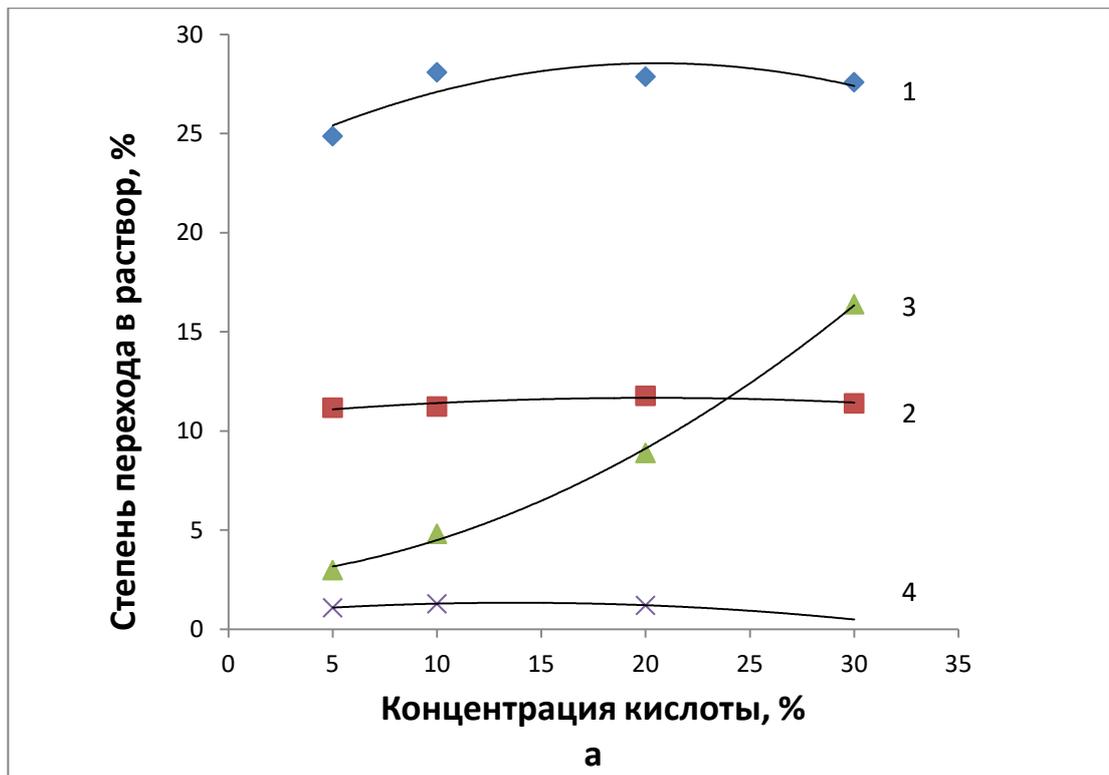


Рис.Ш-13. Выщелачивание Mg-1, Ca-2, Na-3 и K-4 при 20°C (а) и 100°C (б) в зависимости от концентрации  $H_3PO_4$ .

Что касается выщелачивания ортофосфорной кислотой отдельных элементов, то здесь наблюдается следующая картина.

Степень перехода Si в раствор  $\text{H}_3\text{PO}_4$  уменьшается во всем (5-40%) исследованном интервале концентраций как при 20 так и 100°C. Максимальная (3.39%) степень извлечения этого элемента наблюдается при 20°C и концентрации  $\text{H}_3\text{PO}_4$  5%.

Степень выщелачивания Al при 20°C, практически, не меняется в интервале концентраций кислоты 5-30%. При 100°C максимальная (18.80%) степень выщелачивания этого элемента наблюдается при использовании 20% кислоты.

Титан при 20°C переходит в растворы всех исследованных концентраций  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , в среднем, на 1.5%. При 100°C эта тенденция сохраняется, но степень перехода увеличивается до 12.0-13.0%. Максимальная степень выщелачивания наблюдается при 100°C и концентрации кислоты 20-30%.

Для Fe, Mg и Ca эта тенденция повторяется, но с более высокими значениями степеней выщелачивания. При 20°C и интервале концентраций 5-30%, железо выщелачивается, в среднем, на 10.3, магний на 27.1, а кальций на 11.4%. При 100°C и интервале концентраций кислоты 5-40% эти значения составляют, %: Fe 25.77, Mg 65.54 и Ca 40.15. Максимальные степени выщелачивания наблюдаются при температуре 100°C и 20%-ной  $\text{H}_3\text{PO}_4$ : Fe 27.92, Mg 68.79 и Ca 43.30%.

Переход Na в раствор увеличивается во всем интервале концентраций кислоты, как при 20, так и 100°C, достигая максимального значения 52.80% при 100°C и 30-40%-ной  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Марганец, при 20°C с использованием 5-30%-ной  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , выщелачивается на уровне 18-19%, а при 100°C и концентрациях  $\text{H}_3\text{PO}_4$  5-40% - 60.0%. Максимальная степень выщелачивания (62.42%) этого элемента, наблюдается при 100°C 20%-ной кислотой.

Хром при 20°C в интервале концентраций ортофосфорной кислоты 5-30% переходит в раствор на 2.0%, а при 100°C в интервале концентраций кислоты 5-

40% среднее значение степени выщелачивания составляет 29.2%, достигая максимального значения (44.0%) при 20%-ной  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Ванадий при выщелачивании ведет себя подобно хрому, переходя в раствор при 20°C и концентрациях кислоты 5-30% на постоянную величину 0.41%, а при 100°C, в интервале концентраций кислоты 5-40%, среднее значение степени его выщелачивания составляет 17.12%, достигая максимального значения (20.21%) при 20%-ной  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Переходящие в раствор алюминий, железо, магний и кальций образуют фосфаты различного состава.

Растворимость фосфата алюминия в ортофосфорной кислоте, сильно возрастает с увеличением концентрации кислоты, что связано, по-видимому, с комплексобразованием в растворе [126].

Сравнение результатов, полученных при выщелачивании ортофосфорной кислотой Al, Fe, Mg и Ca из базальта, с имеющимися литературными данными по системам, включающим эти элементы, и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , вряд ли, корректно. Однако, некоторые сравнения, мы считаем возможным привести.

Так степень перехода Al в раствор ортофосфорной кислоты в виде  $\text{AlPO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ , по данным [126], на порядок ниже, чем полученные нами результаты.

Максимальная растворимость Fe в системе  $\text{FeO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ , по данным [126], достигается при 38.78%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и составляет 4.9%. По нашим результатам для 30.0%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  - 10.10%.

Полученные нами экспериментальные результаты по выщелачиванию магния из базальта, качественно соответствуют имеющимся литературным данным [126]. Однако, уменьшение перехода Mg в раствор, происходит при более низкой концентрации  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Твердой фазой, в исследованном интервале концентрации кислоты, является  $\text{MgHPO}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}$ .

Как и в случае с магнием, данные по выщелачиванию кальция, совпадают с литературными только в том смысле, что с увеличением концентрации  $\text{P}_2\text{O}_5$

растворимость оксида увеличивается ( $20^{\circ}\text{C}$ ), достигает максимального значения, а затем падает (табл. III-9).

Полученные нами экспериментальные данные показали принципиальную возможность использования ортофосфорной кислоты для целенаправленного изменения состава базальтовой шихты.

Отмечая аналогии в закономерностях выщелачивания базальта хлороводородной и ортофосфорной кислотами, мы проводим только качественное сравнение. Количественно, эти кислоты, в одинаковых условиях, по-разному, выщелачивают отдельные элементы, что видно из данных, приводимых в табл. III-8 и 9.

Существующие различия в селективности выщелачивания отдельных элементов, лишь расширяют возможности использования метода для оптимизации состава габбро-базальтового сырья.

### **3.6.1. Модифицирование состава базальтового сырья выщелачиванием хлороводородной и ортофосфорной кислотами.**

Как уже отмечалось, из сырья породы конкретного месторождения не всегда можно получить материалы и изделия с заданными потребительскими свойствами без предварительного модифицирования его состава.

На основе исследований, результаты которых приведены в разделе 3.6, нами были разработаны и запатентованы способы модифицирования составов габбро-базальтового сырья путем его выщелачивания хлороводородной и (или) ортофосфорной кислотами [127-131].

Из приведенных в табл. III-8 и 9 данных следует, что наибольшие значения степеней выщелачивания соответствуют компонентам, в состав которых входят железо, магний и кальций. Их содержания указываются в знаменателе формулы (II-2). Сумма количеств этих компонентов в габбро-базальтовых породах всегда превышает сумму содержаний алюминия и титана, указываемых в числителе формулы (II-2). 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, 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.

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 [130].

Приведем несколько примеров модифицирования сырья месторождений России, химические составы которых взяты из табл. I-1.

Сырье месторождения Булатовское имеет коэффициент кислотности 1.45 и не может быть использовано для получения минеральных волокон без «подшихтовки». Для получения минеральных волокон необходимо повысить значение коэффициента кислотности что достигается путем выщелачивания 5% HCl при 100°C. Отделенная от раствора выщелачивания часть будет иметь коэффициент кислотности  $K=2.00$  и пригодна для производства базальтовых волокон.

Коэффициент кислотности горнблендита месторождения Первоуральское равен 1.32. Без модифицирования состава сырье не может быть использовано ни для производства минеральных волокон, ни для целей петрургии.

Однако, если провести процесс выщелачивания 5%-ной хлороводородной кислотой при температуре 20°C, остаток будет иметь коэффициент кислотности 1.84 и может быть использован в качестве петрургического сырья.

Если провести процесс выщелачивания этого же сырья 10%-ной HCl при 70°C, то выщелоченная порода будет иметь коэффициент кислотности 2.15 и может использоваться для получения минерального волокна.

Выщелачивание сырья этого месторождения 30%-ной ортофосфорной кислотой, при 20°C позволяет получить шихту с коэффициентом кислотности 1.54, которая пригодна для получения камнелитных изделий.

В сборнике [15] приведены составы некоторых шихт, рекомендуемых для производства волокна в различных регионах России. Так, при использовании диабаз (название породы из [15]) Буготакского месторождения ( $K=1.73$ ) рекомендуется добавлять к исходному сырью 20% известняка. Полученная таким образом шихта будет иметь значение  $K=1.30$ , что свидетельствует о нецелесообразности ее применения не только для производства волокон, но и в петрургии. Вместе с тем, если подвергнуть сырье этого месторождения выщелачиванию 5%-ной HCl при 20°C можно получить шихту с  $K=2.31$ , что позволит использовать ее для производства минеральных волокон.

Сырье месторождения Свягинское, имеющее значение  $K=1.41$ , после выщелачивания 5%-ной ортофосфорной кислотой при температуре 100°C будет иметь коэффициент кислотности 2.14 и станет пригодно для получения тонких, супертонких и непрерывных волокон.

Как отмечалось в Главе II, высокое содержание магния и кальция оказывает вредное действие на качество изделий каменного литья. Используя для модифицирования состава сырья метод выщелачивания, в некоторых случаях, мы имеем возможность уменьшить содержание этих компонентов (что невозможно выполнить методом подшихтовки).

Механическую прочность петругических изделий снижает большое количество железа, содержание которого можно скорректировать выщелачиванием. Этим же методом можно снизить в шихте содержание алюминия, который повышает вязкость и кристаллизационную способность расплава.

Приведенные примеры осуществления способов модифицирования габбро-базальтового сырья путем выщелачивания, иллюстрирует, но не ограничивает предложенный метод.

### **3.7. Выводы к главе.**

Рассмотрены вопросы кристаллизационной и гравитационной дифференциации природных магм, приводящие к разделению (фракционирования) компонентов твердых и жидких фаз. Особое внимание уделено вопросу последовательности кристаллизации минералов из магматических расплавов.

Экспериментально показано, что при кристаллизации базальтового расплава, также происходят эти процессы, в результате чего, поверхностный слой "обогащается" кремнием и алюминием, а также натрием и калием, а придонный - железом и магнием. Фракционным "отбором" поверхностного или придонного слоев можно осуществить модифицирование состава расплава.

Установлено, что изменить фазовый состав расплава, можно путем проведения процесса плавления габбро-базальтового сырья в окислительной, восстановительной или инертной атмосферах.

Показано, что методом магнитной сепарации можно разделить измельченный базальт на магнитно-обогащенную и магнитно-обедненную фракции, отличающиеся химическим и фазовым составом.

На основе результатов исследований процессов выщелачивания габбро-базальтового сырья хлороводородной и ортофосфорной кислотами, предложен метод модифицирования состава габбро-базальтовых пород для получения материалов с требуемыми потребительскими свойствами.

## **ГЛАВА IV. ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИКИ, ЗАЩИТНЫХ И ФРИКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ГАББРО-БАЗАЛЬТОВОГО СЫРЬЯ.**

Как уже отмечалось во Введении, существует перспективное направление использования габбро-базальтовых пород для получения каменно-керамических изделий. Они почти по всем показателям превосходят кислотоупорную керамику, метлахскую плитку и близки к каменному литью. Прочностные свойства базальтовой керамики сравнимы со свойствами высоковольтного фарфора [7].

В тех случаях, когда эксплуатационный ресурс изделий ограничивается свойствами поверхности, а объемные характеристики удовлетворяют предъявляемым требованиям, эффективно применение защитных покрытий с заданным набором требуемых свойств. Уникальные свойства габбро-базальтовых пород определяют актуальность научных исследований, направленных на разработку физико-химических основ способов получения из этого сырья антикоррозионных и фрикционных покрытий на различных поверхностях.

### **4.1. Получение керамики методом спекания измельченного базальта.**

Термин «спекание» [132] традиционно используется при описании процесса обжига в производстве керамики, однако, ввиду сложности и многозначности процессов, происходящих при этом, в научной литературе не существует общепринятого определения этого термина. Наиболее часто, «спекание» определяется как процесс получения твёрдых материалов и изделий из порошкообразных или пылевых смесей с помощью обжига при температуре ниже начала плавления [2].

Внешним признаком процесса спекания, является усадка, сопровождающаяся уменьшением пористости и размеров спекаемого образца. 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.

В монографии [5] приводятся следующие сведения, по спеканию природного и плавленного базальта. Порошок базальта, с размером частиц 0.5-60 мкм с добавлением 3-10% парафина, прессовали под давлением 300-1800 кг/см<sup>2</sup>, подвергали предварительному обжигу при 800-900°С, затем повышали температуру до 1100°С, при которой изделие выдерживали 2 часа. Весь период технологического процесса продолжался около 24 часов. Спечённый базальт представлял собой гомогенный материал красно-коричневого цвета с плотностью 2.83 г/см<sup>3</sup>.

Из полученного материала изготавливали матрицы для производства карандашей, которые на фирме «Кохинор» прослужили в 50 раз дольше, чем латунные. Сопла мониторов, применяемых для очистки литых изделий, работали в 15-16 раз дольше чугунных. Хорошо зарекомендовали себя пресс-формы из спечённого базальта при изготовлении электродов.

Имеется информация [7] о получении каменно-керамических изделий из базальта шликерным методом, включающим операции: измельчения; приготовления шликера, путём получения массы из смеси тонкоразмолотых силикатных материалов, замешанных на воде; литьё; извлечение отливок; сушку и обжиг.

Приведенные методы многостадийны и достаточно сложны технологически.

Исследования процесса спекания проводились с использованием базальта месторождения Булатовское, химический состав образца которого приведен в табл. II-1.

Требуемая для экспериментов степень дисперсности порошка достигалась измельчением в конусной дробилке ВКМД-6 с последующим рассеиванием на ситах, мм: 0.315; 0.25; 0.125; 0.063 и 0.045. С помощью волюмометра были определены значения насыпных плотностей соответствующих фракций.

Значение пикнометрической плотности (инертная жидкость – толуол) для фракции -0.125мм – составило  $2.827 \text{ г/см}^3$ , что близко к объёмной плотности исходной породы.

Удельная поверхность порошков, определялась методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием анализатора АТХ-06 (ЗАО «Катакон», Россия).

Табл. IV-1. Характеристики фракций измельченного базальта.

Фракция, мм	Доля фракции, %	Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	Удельная поверхность, см <sup>2</sup> /г
+0.315	23.4	1.28	113.6
-0.25+0.125	26.7	1.15	181.1
-0.125+0.063	27.9	0.98	361.61
-0.063+0.045	9.1	0.86	653.02
-0.045+0.037	2.5	0.79	858.1

Процесс нагревания порошка базальта исследовали методом дифференциально-сканирующей калориметрии на установке DSC-2000k фирмы Setaram (Франция). Потерю массы определяли взвешиванием образцов до и после эксперимента, с точностью  $\pm 0.1$  мг. При исследовании, образцы помещались в тигель из спеченного корунда. Эксперименты проводились в атмосфере аргона высокой (99.998%) чистоты. Определение изменения кривой ДСК выполняли циклами нагревание-охлаждение в интервале температур 300-1600<sup>0</sup>С со скоростью 20 <sup>0</sup>С/мин. Величину изменения энтальпии и температуры эффектов определяли с помощью программных средств дроп-калориметра.

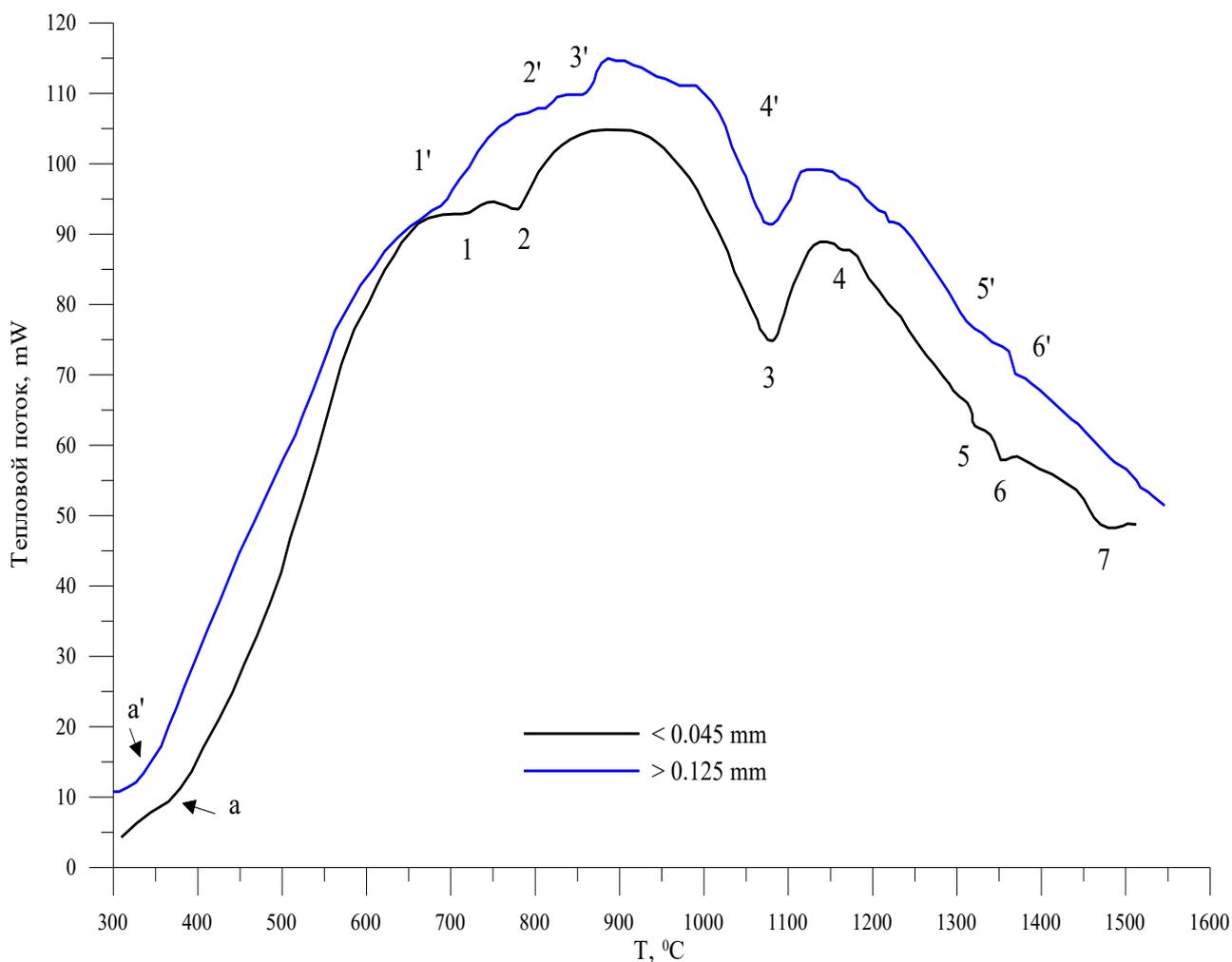


Рис.IV-1. Кривые нагревания базальтового порошка различных фракций: а' -0.125+0.063 мм; а -0.063+0.045 мм; 1 - 7; 1' – 6' - эндотермические эффекты.

При исследовании процессов спекания силикатных пород обычно выделяют два этапа: до образования жидкой фазы и после ее появления. Первый этап соответствует периоду прогрева материала, а второй – собственно спеканию, который завершается плавлением стекловидной фазы и наиболее легкоплавких минералов.

Для определения температурных интервалов протекания этих процессов и был применен метод ДСК.

Кривая нагревания фракции -0.125+0.063мм (кривая а', рис.IV-1).

При графическом представлении результатов ДСК, чтобы избежать наложения друг на друга линий нагрева, кривая образца фракции -0.125+0.063 мм, была смещена по оси ординат, относительно истинной величины теплового потока, на 8 mW.

Исходная навеска базальтового порошка 41.5 мг, потеря массы в ходе эксперимента 2.0 мг (4.82%).

Как видно из рис.IV-1, на начальной стадии нагревания, на кривой ДСК, наблюдаются два «размытых» эндотермических эффекта (1' и 2'), в интервале температур 648.20÷746.12 и 801.22÷833.41°C; их величины составляют  $\Delta H$  - 5.707 КДж/кг и  $\Delta H$  -2.047 КДж/кг, соответственно. Эти эффекты связаны, по-видимому, с процессами «выгорания» органических примесей и диссоциацией, возможно, присутствующих в породе карбонатов.

Эндотермический эффект (3'), отвечает началу процесса спекания. Его температурный интервал лежит в области 840.23÷891.37°C, тепловой эффект  $\Delta H$  -4.675 КДж/кг.

В интервале температур 989.85÷1127.51°C, начинается плавление образца, которое сопровождается хорошо выраженным тепловым эффектом (4'), с началом при 1013.44°C, и максимумом при 1074.65°C,  $\Delta H$  -57.21 КДж/кг.

Дальнейшее повышение температуры приводит к появлению ещё двух небольших и слабо различимых последовательных тепловых эффектов (5' и 6'), связанных с растворением и плавлением более тугоплавких компонентов базальта. Для эффекта (5') область существования 1274.20÷1355.61°C и  $\Delta H$  - 5.726 КДж/г, для эффекта (6') Т 1355.61÷1324.99°C и  $\Delta H$  -1.081 КДж/кг.

Кривая нагрева фракции -0.063+0.045 мм (кривая а, рис.IV-1).

Исходная навеска 39.3 мг, потеря массы в ходе эксперимента 2.8 мг (7.12%).

На начальной стадии нагревания появляется эндотермический эффект (1), лежащий внутри области существования эффекта (1'), но меньший по величине и начинающийся при более высокой температуре. Область существования эффекта (1) Т 690.59÷748.08°C и  $\Delta H$  -0.663 КДж/кг.

Эффект, сопровождающий начало спекания этого образца (2), лежит в области более низких температур (753.59÷843.16°C), а его величина – почти в

два раза больше, чем для образца более крупной фракции, что соответствует литературным данным о влиянии дисперсности на процесс спекания [2].

Несколько раньше и с большим тепловым эффектом, происходит и плавление образца, хотя пик эффекта практически совпадает с соответствующей величиной для первого образца. Интервал температур этого эффекта (3)  $922.24 \div 1147.16^\circ\text{C}$  с началом при  $994.80^\circ\text{C}$  и максимумом при  $1075.98^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H -147.252$  КДж/кг.

Дальнейшее повышение температуры, приводит к появлению серии небольших тепловых эффектов (4, 5, 6 и 7). Для эффекта (4) область существования  $1147.16 \div 1174.87^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H -0.513$  КДж/кг; для эффекта (5), соответственно,  $1313.49 \div 1332.03^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H -0.323$  КДж/кг; для эффекта (6)  $1343.23 \div 1370.99^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H -0.907$  КДж/кг и для эффекта (7)  $1452.58 \div 1504.87^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H -0.251$  КДж/кг.

С учетом этих результатов, были выполнены исследования процессов спекания базальтового порошка двух рассмотренных фракций.

Спекание проводили в печи «Термокерамика», в прямоугольных формах размером  $40 \times 13 \times 10$  мм, изготовленных из нержавеющей стальной фольги. Формы заполнялись порошком базальта соответствующей фракции, в количестве 4-6 г, которая вручную уплотнялась пестиком с плоской контактной поверхностью, а затем форма помещалась в печь. Скорость нагрева составляла  $10-12^\circ/\text{мин}$ . Опыты были проведены с нагревом образцов до температур  $860$ ,  $980$ ,  $1030$ ,  $1080$  и  $1150^\circ\text{C}$ .

При достижении заданного значения температуры, образцы выдерживали в течение 0.5 часа. После этого печь выключали, охлаждали и вынимали образцы.

При  $860$  и  $980^\circ\text{C}$  (область 3') порошок уплотняется и свободно не извлекается из формы:

- при  $1030^\circ\text{C}$  (начало областей 4', 3), образец  $-0.063+0.045$ мм, значительно уплотнился, а образец  $-0.125+0.063$ мм не подвергся уплотнению;

- при 1080-1150°C (пики 4', 3 и 4), извлечённые из печи образцы представляли собой прочную спёкшуюся массу темно коричневого цвета.

Таким образом, было установлено, что спекание базальтового порошка, этого дисперсионного состава, позволяет получить, в интервале температур 1080-1150°C, достаточно плотные образцы керамики.

Плотность спечённых образцов соответствующих фракций, составляла: - 0.063+0.045мм – 1.96 г/см<sup>3</sup> и -0.125+0.063мм – 2.27 г/см<sup>3</sup>.

Объёмная усадка образца из фракции -0.125+0.063 мм составила 28%.

#### **4.2. Получение керамики с использованием связующего компонента.**

Дальнейшие исследования были направлены на изучение процесса спекания порошка базальта с использованием связующего компонента [133].

В литературе имеется достаточно много сведений о том, что порошки многих горных пород, после добавления к ним ортофосфорной кислоты, дают тестообразные массы, способные затвердевать, образуя монолит. Этот процесс малоактивен при комнатной температуре и интенсивно протекает при температуре  $\geq 80^\circ\text{C}$ , когда  $\text{H}_3\text{PO}_4$  начинает реагировать даже с неактивными силикатами и оксидами [134].

Кислые ортофосфаты алюминия  $\text{AlH}_3(\text{PO}_4)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{AlH}_3(\text{PO}_4)_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{AlH}_3(\text{PO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$  образуют вязкие пересыщенные растворы, которые при нагревании в смеси с кремнеземом и другими наполнителями, образуют прочную массу водостойких стеклообразных полифосфатов  $[\text{Al}(\text{PO}_3)_3]_x$ , обладающих хорошей адгезией к керамическим материалам и металлам [135].

Известно большое количество, так называемых фосфатных "связок" (вяжущих систем) на основе оксидов алюминия, железа, магния, кальция и др. элементов [126, 136].

Результаты исследований по взаимодействию базальта с ортофосфорной кислотой были рассмотрены в Главе III. В этом разделе, приводятся только те сведения, которые были получены при разработке метода применения ортофосфорной кислоты в качестве связующего компонента при спекании базальта.

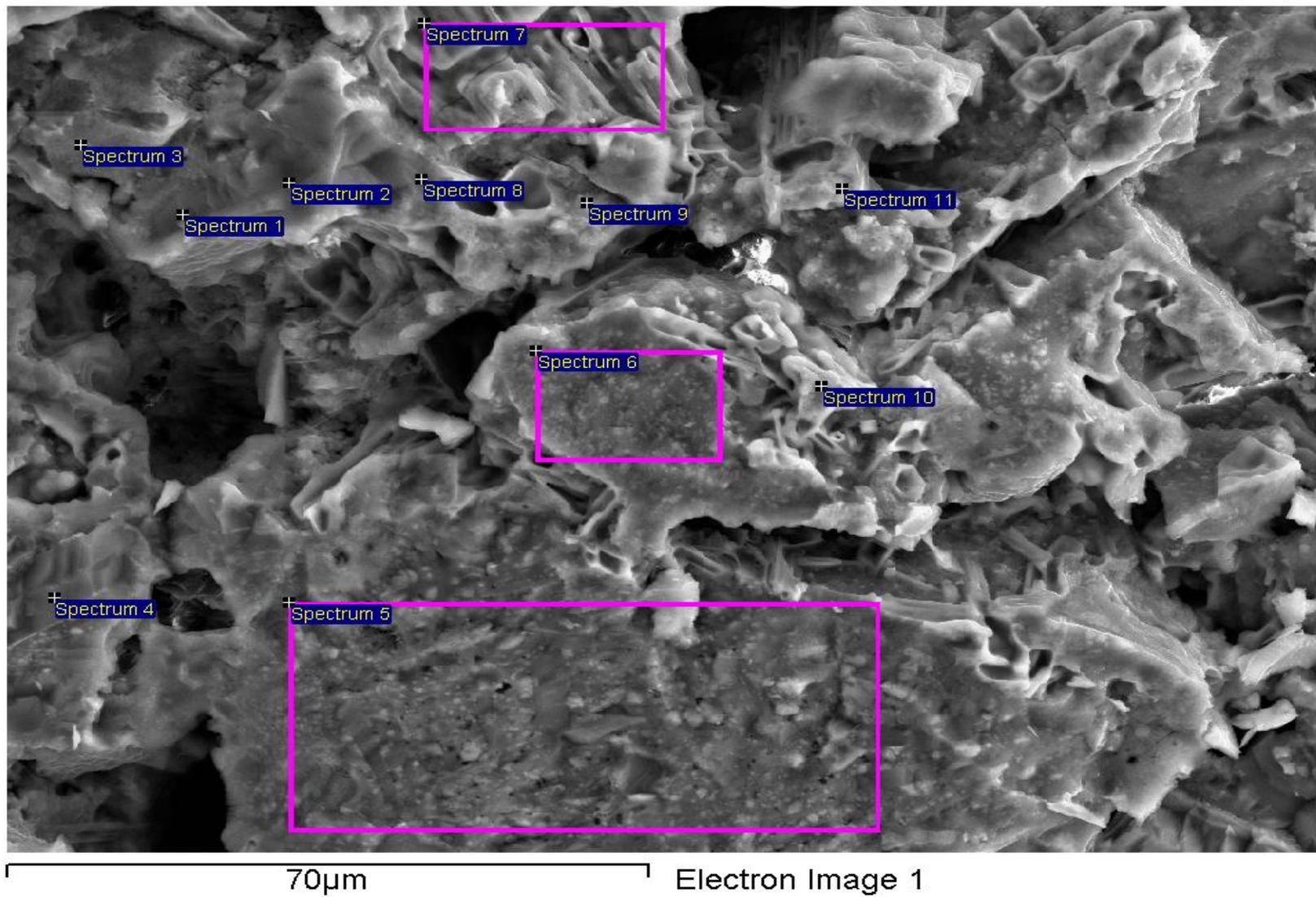


Рис.IV-2. Электронно-микроскопическое изображение образца базальта, обработанного ортофосфорной кислотой.

Таблица IV-2. Элементный состав (%) образца базальта в точках, указанных на рис.IV-2.

Элементная карта	Si	Al	Ti	Fe	Ca	Mg	Na	K	P
Spectrum 1	58.15	21.12	0.29	1.18	9.18	0.17	5.97	2.32	1.61
Spectrum 2	54.71	22.61	0.25	1.17	14.11	0.20	4.17	1.82	0.98
Spectrum 3	47.76	4.60	0.27	6.62	4.15	3.04	3.15	1.37	29.04
Spectrum 4	56.55	23.52	0.10	0.96	10.27	0.34	6.78	1.03	0.45
Spectrum 5	58.29	12.96	2.29	8.62	8.17	2.17	2.27	2.46	2.77
Spectrum 6	57.46	10.58	2.53	9.79	5.27	2.43	1.65	5.19	5.09
Spectrum 7	26.66	7.39	0.57	9.73	7.66	5.55	6.55	1.30	34.59
Spectrum 8	52.23	18.38	0.25	2.23	6.73	0.46	4.43	1.65	13.64
Spectrum 9	31.86	2.31	2.97	10.18	11.33	2.47	2.39	1.63	34.87
Spectrum 10	43.65	11.39	0.64	5.69	3.69	1.57	2.27	1.67	29.43
Spectrum 11	27.31	6.77	1.51	11.24	8.24	4.25	3.94	1.27	35.46

При исследовании взаимодействия  $H_3PO_4$  с базальтом методом электронной микроскопии (рис.IV-2) с микрозондовым анализом (табл.IV-2), было установлено, что этот процесс приводит к значительному перераспределению Al и Si в образце. Это особенно заметно по элементным картам (Spectrum).

Анализ химического состава показывает, что области с повышенным содержанием фосфора, обеднены Si и Al, но часто обогащены Fe и иногда Mg. Содержание Ca и щелочных металлов меняется незначительно. Следовательно, наиболее сильное экстрагирующее действие фосфорная кислота оказывает на Fe и Mg. Практически не экстрагируются компоненты на основе кремния и алюминия. По-видимому, сильное влияние на экстракцию Fe оказывает возможность образования растворимых фосфатных комплексов. Характерный размер неоднородностей достаточно велик – порядка 100 мкм (рис.IV-2), где видны мелкозернистые участки, которые обогащены фосфором.

При обработке ортофосфорной кислотой образца порошкообразного базальта и нагревании этой смеси до температуры 800-820°C, образуется частично спекшаяся, пористая масса (размеры пор от 1 до 10 мкм), состоящая из крупных кристаллов и мелких частиц, вкрапленных в стекловидную массу. Поверхность пор покрыта массой, образующей натеки, обогащенные Fe (до 50 ат.%). Плотные области образованы кремнефосфатной фазой. В этом образце, также наблюдалась тенденция отделения железа и фосфора от Al и Si, хотя выражена она слабее, чем у образцов, не подвергнутых нагреванию.

При исследовании процесса получения керамики из базальта с добавлением ортофосфорной кислоты в качестве связующего также использовалось сырьё месторождения «Булатовское».

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

Трёхфракционная смесь использовалась на основании литературных данных [137] о влиянии фракционного состава зернистых материалов на их

коэффициент уплотнения, обусловленного тем, что зерна самой крупной фракции образуют «скелет», пустоты которого заполняются более мелкой фракцией. Оставшиеся пустоты могут заполняться еще более мелкой фракцией и т.д.

Свежеприготовленная смесь базальта с  $H_3PO_4$  (или смесь, выдержанная определенное время на воздухе), помещалась в формы из нержавеющей стальной фольги или в пресс-формы диаметром 85 и 30 мм. Высота уровня смеси в пресс-форме, приблизительно, на 30% превышала требуемую толщину образца. Перед загрузкой смеси, матрица и пуансон пресс-формы обрабатывались антиадгезионным аэрозолем, содержащим фторопласт, и выдерживались на воздухе до испарения растворителя, что обеспечивало свободное извлечение спрессованного образца.

Формы со смесью помещали в печь и нагревали (скорость нагрева 10-12<sup>0</sup>/мин) до заданной температуры, при которой выдерживали в течение требуемого промежутка времени. Затем печь выключали, а образцы извлекали после охлаждения до комнатной температуры.

Образцы взвешивали, определяли геометрические размеры и вычисляли плотность. Для некоторых образцов определяли твердость (как среднюю величину из значений, найденных не менее, чем для пяти различных точек образца в разных направлениях) с помощью электронного твердомера ТЭМП-3.

Предварительные эксперименты с использованием фракции -0.125+0.063 мм (без прессования) проводили в интервале температур 200-820<sup>0</sup>С.

Были получены достаточно прочные образцы, в виде прямоугольного параллелепипеда (30×13×12 мм). В зависимости от температуры нагрева, цвет образцов менялся от черного (200-600<sup>0</sup>С) до темно-коричневого (700-820<sup>0</sup>С). Изменение цвета в процессе термической обработки связано с переходом магнетита в гематит.

Эти результаты, полученные при температурах ниже температуры спекания, показали принципиальную возможность применения фосфорной кислоты в качестве связующего компонента.

При определении оптимальных условий процесса спекания с добавлением  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , переменными параметрами (при постоянстве остальных) были: дисперсность порошка; количество и концентрация ортофосфорной кислоты; время выдержки смеси до формования; давление; время выдержки формовочной массы под давлением; время выдержки образцов перед термической обработкой; температура и длительность термической обработки.

В каждой серии опытов изготавливалось не менее 3-х образцов в одинаковых условиях.

Предварительно, взаимодействие исходного базальта с  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , было исследовано на калориметре Mettler TA4000 (Швейцария), погрешности измерения: по температуре  $\pm 2^\circ\text{C}$ ; по энтальпии  $\pm 6\%$ . Порошок базальта фракции  $-0.125+0.063$  смешивали с 50%-ной кислотой и помещали в бюкс. Спустя 30 мин. навеска смеси переносилась в тигель из спеченного корунда, который устанавливали на сенсор калориметра и нагревали на воздухе до  $80^\circ\text{C}$ . Через 30 мин. после этого, образец (в атмосфере аргона высокой чистоты), нагревали до  $400^\circ\text{C}$  со скоростью  $10^\circ/\text{мин}$  и выдерживали при этой температуре 30 мин.

При  $128.55^\circ\text{C}$  наблюдали эндотермический эффект (294 Дж/г) с пиком при  $150.30^\circ\text{C}$ , который соответствует процессу дегидратации кристаллогидратов фосфатов, образовавшихся при взаимодействии  $\text{H}_3\text{PO}_4$  с базальтом. Правая ветвь кривой ДСК, более пологая, и имела изломы в интервале температур  $225-355^\circ\text{C}$ , которые свидетельствуют о ступенчатой потере кристаллизационной воды. Кроме того, в условиях эксперимента, правая ветвь не успевала выйти на горизонтальный участок, что говорило об отставании скорости протекания реакции от скорости нагрева. При дальнейшей изотермической выдержке образца, тепловых эффектов не было, что свидетельствовало о полном завершении протекавших реакций.

Следует отметить, что интерпретация результатов ДСК носит оценочный характер, в связи с многообразием и сложностью протекающих процессов в системе  $\text{H}_3\text{PO}_4$  – базальт.

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  $H_3PO_4$  (10-20%) и ее концентрации (40-85%.); длительности выдержки смеси от 24 до 72 часов; температуры (200–600°C) и времени термообработки 2 часа.

Плотность образцов, полученных в этих условиях, изменялась от 1.25 до 1.75 г/см<sup>3</sup>, т.е. в пределах 30%. При сравнении качества образцов по их плотности, было установлено, что оптимальные условия обеспечиваются добавлением 20%  $H_3PO_4$  (конц. 60%), длительностью выдержки до формования – 24 часа, температурой термообработки – 400°C в течение 120 мин. Достигнутая при этом плотность образцов составляла 1.90 г/см<sup>3</sup>.

Вместе с тем, стало очевидным, что для получения керамики с более высокой плотностью, на стадии формования изделий, необходимо применять прессование [138].

При использовании формы, диаметром 85мм и порошка базальта фракции  $-0.315$ мм, было обнаружено, что при прессовании на дне формы, оставалась часть  $H_3PO_4$ , «выдавленная» из формовочной смеси. При более длительной (до 48 часов) предварительной выдержке смеси базальта с  $H_3PO_4$ , остатка кислоты не наблюдалось, что свидетельствовало о более полном взаимодействии базальта с кислотой.

Результаты этих опытов позволили сделать выводы, о необходимости уменьшения количества добавляемой кислоты и выдерживания спрессованного образца перед термообработкой.

Были проведены опыты с добавлением 20%-ной  $H_3PO_4$  с концентрацией 80%. Перед спеканием спрессованные образцы нагревали с помощью ИК-лампы в течение 35-40 мин. с каждой стороны (температура на поверхности образцов 50°C). Плотность образцов, полученных в этих условиях, составила  $1.95\div 2.20$  г/см<sup>3</sup>, а твердость -  $139\div 328$  НВ.

Эти опыты показали, что целесообразно использовать концентрированную ортофосфорную кислоту плотностью  $1.75\div 1.81$  г/см<sup>3</sup> (90-95%). Менее концентрированная кислота приводит к получению

высокопористых изделий ограниченного применения; к таким же результатам приводит и использование базальтового порошка с влажностью >5%.

Состав 100% ортофосфорной кислоты, соответствует 72.4%  $P_2O_5$ . При кипячении ( $t_{кип.}=255^{\circ}C$ )  $H_2O$  может испаряться до образования азеотропной смеси, соответствующей  $\approx 92\%$   $P_2O_5$  ( $t_{кип.}=864^{\circ}C$ ). Если концентрацию  $P_2O_5$  увеличивать испарением  $H_2O$ , происходит реакция конденсации с образованием цепочечных полифосфорных кислот (полифосфатов). Кремнезем (в любой из своих форм) растворяется в  $H_3PO_4$  в количестве, зависящем от температуры, концентрации и размеров частиц. Ортофосфат кремния  $Si_3(PO_4)_4$  – один из продуктов, который выделен как химически индивидуальное вещество.

Результаты опытов с использованием трехфракционной смеси [137], показали, что при этом можно получить изделия с плотностью  $2.35 \text{ г/см}^3$ .

Обобщая изложенные в этом разделе результаты, можно констатировать, что был разработан способ получения керамики из базальтового сырья, включающий стадии: приготовления формовочной массы из порошка базальта (с размерами частиц от 0.045 до 0.315 мм и влажностью не более 5%) и ортофосфорной кислоты (концентрация 90-95%, плотность  $1.75-1.81 \text{ г/см}^3$  в количестве 5-20%), в качестве связующего компонента; выдерживания полученной смеси при температуре  $20-30^{\circ}C$  в течение 24-72 часов и формования изделий с последующей термической обработкой.

Соотношение кислоты и базальта определяется химическим составом последнего.

Стадию формования можно осуществлять как без уплотнения формовочной массы, так и с применением метода прессования с усилием от 200 до  $2500 \text{ кг/см}^2$  и выдерживанием под этим давлением 10-30мин.

Стадию термической обработки, проводят при  $200-400^{\circ}C$ , в течение 1-3 час. До проведения термической обработки целесообразно выдерживать спрессованные образцы на воздухе в течение 6-24 час.

Полученные образцы имели плотность от 0.7 до  $2.4 \text{ г/см}^3$  и обладали твердостью от 130 до 330 НВ.

В Научно-исследовательском проектно-конструкторском и технологическом институте бетона и железобетона — НИИЖБ им. А.А.Гвоздева – были проведены испытания на прочность (сжатие и изгиб). Испытания проводились по ГОСТ 310.4-81. Полученные результаты приведены в табл.IV-3.

Таблица IV-3. Результаты прочностных испытаний полученных образцов базальтовой керамики.

№ образца	Кубики							Балочки 40×40×160 мм			
	Геометрич. размеры			Масса г	Прочность при сжатии $R_{сж}$			Прочность при изгибе $R_{изг}$		Прочность при сжатии, $R_{сж}$	
	a,	b,	h,		КН/см <sup>2</sup>	МПа	МПа	КН/см <sup>2</sup>	МПа	КН/см <sup>2</sup>	МПа
	мм										
1	39.3	39.4	42.9	136	11.37	6.73	5.05	-	-	-	-
2	39.3	39.2	43.2	139	11.65	6.88	5.16	1.43	0.27	9.95 10.60	4.19
3	39.3	39.2	43.6	141	12.06	7.06	5.29	1.56	0.36	14.39 13.98	5.78
4	40.5	38.6	44.8	137	8.02	5.13	3.84	1.53	0.34	11.67 11.73	4.77

#### 4.3. Получение высокодисперсного порошка базальта методом ультразвукового диспергирования.

Получение керамики из порошков с микронными размерами частиц, представляет научно-практический интерес. В частности, уменьшение размера частиц порошка базальта позволяет получить более плотную и однородную керамику [139].

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

Суть метода заключается в следующем. Возбуждение в суспензии ультразвукового поля высокой интенсивности ( $\approx 10^{-4}$  Вт/м<sup>2</sup>) вызывает ряд явлений, оказывающих деструктивное воздействие на частицы твердой фазы. Основными из них, принято считать, радиационное давление, акустические потоки и ультразвуковую кавитацию [140].

Измельчаемый объект, в виде суспензии, помещался в термостатированный фторопластовый реактор объемом 500 мл. Внутри реактора, с помощью волновода, возбуждалось ультразвуковое поле. Регулировка выходной электрической мощности генератора производилась в диапазоне 0-2 кВт. Амплитуда упругих колебаний волновода измерялась электродинамическим датчиком. Частота колебаний фиксировалась частотомером ЧЗ-63.

В проведенных экспериментах амплитуда ультразвуковых колебаний, изменялась в диапазоне 1–20 мкм, а экспозиция ультразвуковой обработки суспензии – в диапазоне от 10 сек до 2 ч. Температура, в объеме суспензии при ультразвуковой обработке, не превышала 50°С, что несущественно для измельчаемого объекта.

В качестве исходного материала использовалась фракция базальтового порошка  $-0.045+0.037$  мм ( $-45+37$  мкм), для которой распределение частиц по размерам определялось методом светорассеивания с помощью прибора Nanosizer M05 (Malvern Instruments, Великобритания) - кривая 1 на рис.IV-3. Инструментальная погрешность измерений данного прибора, в указанном диапазоне размеров частиц, составляет  $\approx 1\%$ .

Анализ кривой распределения (рис.IV-3) показывает, что в исходной пробе пик распределения частиц по размерам, находится в диапазоне 40–47 мкм. Содержание частиц размером 2–10 мкм составляет менее 3%.

Методика процесса диспергирования суспензии базальтового порошка в УЗ-поле позволяла оптимизировать интенсивность и время воздействия.

В качестве рабочей среды использовалась дистиллированная вода, которая, с одной стороны, является инертной средой для базальтового порошка,

а с другой – для нее хорошо известны основные кавитационные характеристики.

Предварительные опыты позволили установить, что для получения максимального содержания фракций с размером частиц менее 10 мкм, оптимальное количество исходного порошка базальта в водной суспензии не должно превышать 1-2%. Установлено также, что увеличение массовой доли мелких фракций существенно замедляется при экспозиции более 20 мин. (в последующих опытах такая продолжительность ультразвукового воздействия не применялась).

Результаты опытов показали, что при повышении интенсивности УЗ-поля более  $2 \cdot 10^{-4}$  Вт/м<sup>2</sup>, практически, прекращается увеличение содержания фракций размером менее 3-5 мкм (рис.IV-5).

Во всех последующих экспериментах, ультразвуковое диспергирование проводилось в следующих режимах:

- объем суспензии 250 мл, содержание порошка базальта 1%;
- резонансная частота УЗ-воздействия –  $20.1 \pm 0.1$  КГц;
- температура суспензии после УЗД  $\leq 50^{\circ}\text{C}$ ;
- интенсивность УЗ-поля -  $2 \cdot 10^{-4}$  Вт/м<sup>2</sup>.

Для получения ультрадисперсных частиц базальта (5-15 мкм), суспензия исходной фракции (-45+37мкм) была обработана в ультразвуковом поле указанных оптимальных параметров. Результаты анализа распределения частиц по размерам приведены на кривой 2 рис.IV-5.

Полученная, в результате ультразвукового воздействия, суспензия характеризуется полимодальной кривой распределения частиц по размерам (кривая 2, рис.IV-3), ограниченной в области больших размеров 45-47 мкм (кривая 1, рис.IV-3), а в области малых размеров – появилась фракция 5-10 мкм, массовая доля которой составляла  $\approx 10\%$ .

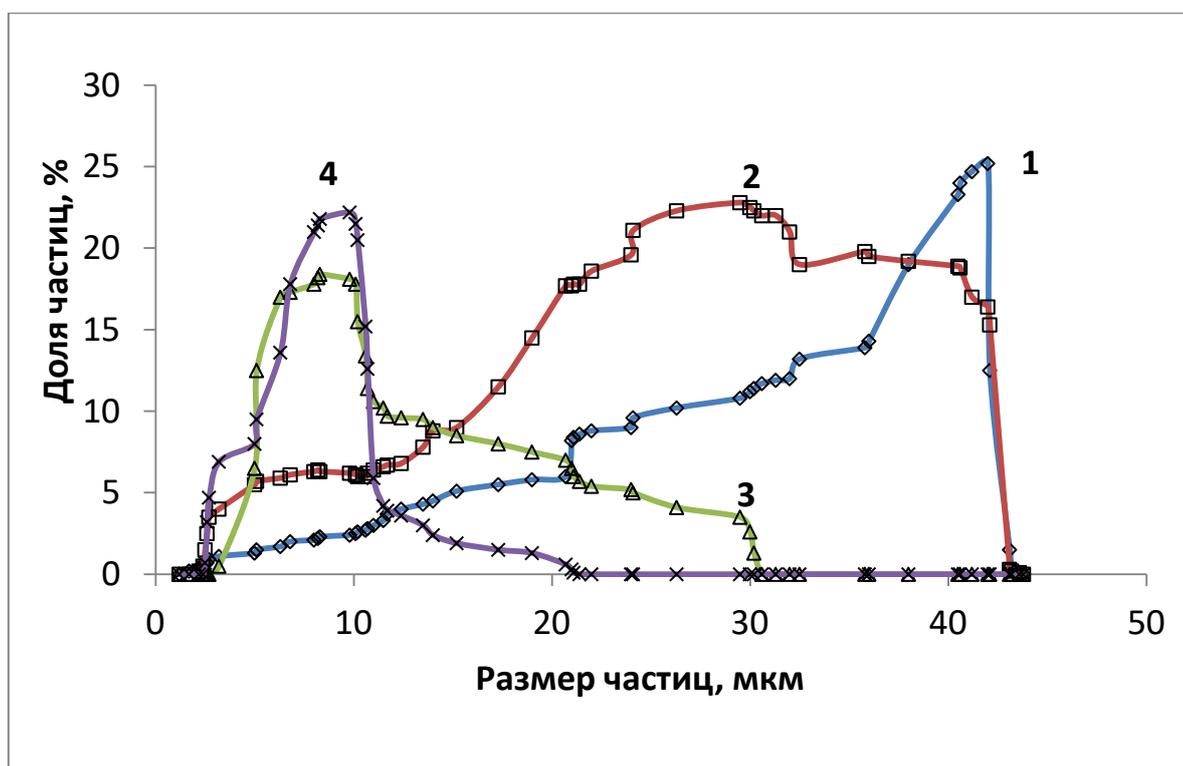


Рис.IV-3. Распределение частиц базальта по размерам при ультразвуковом диспергировании:

кривая 1 - распределение частиц в исходной фракции;

кривая 2 - распределение частиц после обработки в ультразвуковом поле в течение 10 мин. при интенсивности  $2 \times 10^{-4} \text{ Вт/м}^2$ ;

кривая 3 - распределение частиц в присутствии ПЭГ-2000 после обработки в ультразвуковом поле в течение 10 мин при интенсивности  $2 \text{ Вт/см}^2$ .

кривая 4 - распределение частиц в присутствии Coatex P90, после обработки в ультразвуковом поле в течение 10 мин при интенсивности  $2 \times 10^{-4} \text{ Вт/м}^2$ .

В отличие от исходной системы, пик кривой распределения смещен в сторону меньших размеров и находится в области 30 мкм. Другим отличием, является значительное расширение кривой распределения, причем, основная доля частиц имеет размер 20-40 мкм.

Сравнение кривых распределения 1 и 2 (до и после ультразвукового воздействия), позволяет сделать вывод о том, что обработка порошка базальта в

ультразвуковом поле вызывает разрушение частиц. Исходя только из этих данных, нельзя сделать вывод о состоянии частиц, полученных в результате диспергирования и ответить на вопрос, являются ли они отдельными моночастицами или представляют собой агломераты.

УЗ-обработка разрушает частицы базальта, но вновь образованная частица обладает повышенной поверхностной энергией. По окончании ультразвукового воздействия, система стремится к снижению поверхностной энергии, что приводит к быстрой коагуляции частиц.

Для проверки этих предположений и получения дополнительной информации, были проведены эксперименты по диспергированию в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ), способных адсорбироваться на поверхности частиц, препятствуя их взаимодействию и коагуляции. Этот процесс иногда называют "механохимической модификацией".

Для механохимической модификации поверхности частиц базальта были использованы: полиэтиленгликоль с молекулярной массой 2000 и сополимер натриевой соли акриловой кислоты и метилового эфира акриловой кислоты, выпускаемый фирмой Tego Chemie (Германия) под маркой Coatex P 90.

Концентрация ПАВ в суспензиях, составляла 10% от массы частиц базальта. Результаты анализа распределения частиц базальта в суспензиях в присутствии ПАВ, показаны на кривых 3 и 4 рис.IV-5.

Из этих кривых видно, что пик распределения частиц по размерам, значительно сместился в сторону меньших размеров, по сравнению с исходной системой и системой после ультразвукового воздействия в отсутствие ПАВ.

Кроме того, этот пик стал значительно острее, что свидетельствует об образовании более однородной суспензии.

При использовании в качестве стабилизатора полиэтиленгликоля, кривая распределения частиц (3), имеет максимум в районе 10 мкм и фракцию крупных частиц с размером до 30 мкм. В присутствии Coatex P 90 пик кривой распределения (4) также имеет максимум в районе 10 мкм, однако, фракция

крупных частиц (20-30 мкм) отсутствует. Дальнейшее повышение концентрации обоих стабилизаторов и регулировка интенсивности ультразвукового воздействия, не привели к существенному изменению параметров дисперсности систем.

Следует отметить, что для диспергирования агломератов частиц базальта в присутствии ПАВ, требуется ультразвуковое воздействие в течение  $\approx 10-15$  сек., что говорит о слабом взаимодействии моночастиц друг с другом при коагуляции.

Таким образом, была установлена принципиальная возможность применения метода УЗД для получения тонкодисперсных частиц базальта ( $\leq 10$  мкм). Процесс измельчения необходимо проводить при добавлении в среду диспергирования ПАВ, в качестве стабилизатора частиц.

Были получены опытные партии тонкодисперсных порошков для изготовления образцов керамики [139].

#### **4.3.1. Керамика из высокодисперсного порошка базальта.**

С использованием методики получения керамики со связующим компонентом, были изготовлены образцы из высокодисперсного порошка, условия получения которых и их геометрические параметры приведены в табл.IV-4.

Таблица IV-4. Условия получения и параметры образцов керамики из высокодисперсного порошка базальта.

№ образца	Геометрические размеры			Кол-во 30%-ной $H_3PO_4$ , г	Давление прессования, $кг/см^2$	Время термообработки, час	Масса образца, г
	d, мм	h, мм	поверхность, $см^2$				
1	14.5	1.3	3.89	0.00	2000	1.0	1.5
2	14.6	2.2	4.35	0.00	2000	1.0	3.2
3	14.7	3.2	4.87	1.00	2000	0.5	1.5
4	14.7	3.0	4.78	0.50	2000	0.5	1.5
5	14.7	3.0	4.78	0.25	2000	0.5	1.3
6	14.7	3.5	5.01	0.25	1000	0.5	1.6
7	14.7	4.5	5.47	0.25	0	0.5	1.7
8	14.7	3.6	5.05	0.25	1000	0.5	1.6

Время выдержки образцов (1-5) под давлением составляло  $\approx 20$  мин.

После этого образцы помещались в муфель, где в течение 2-2.5 часов при температуре  $80-90^{\circ}C$  происходил процесс сушки. Затем, при повышении температуры до  $300-600^{\circ}C$ , в течение 0.5-2 час., происходил процесс термообработки, после чего, образец охлаждался до комнатной температуры.

Образцы 1 и 2 (табл.IV-4) были изготовлены без связующего компонента. Остальные - с добавлением 30% ортофосфорной кислоты (60%, плотность  $1.04 г/см^3$ ). Образцы 6 и 8 получены при снижении давления прессования с 2000 до 1000  $кг/см^2$ , а образец 7 - получен без прессования.

Плотность образцов определялась, исходя из их массы и геометрических размеров. Твёрдость измерялась твердомером ТЭМП-3.

Результаты выполненных исследований показали, что образцы керамики, изготовленные из высокодисперсного порошка базальта, по сравнению с образцами из тонкодисперсного порошка, имеют более высокую плотность - 2.95, против  $2.4 г/см^3$  и твёрдость - 419 против 330 НВ.

Следует подчеркнуть, что плотность образцов из высокодисперсного порошка базальта превышает плотность исходной породы.

#### **4.4. Физико-химические и механические свойства образцов керамики.**

Имеющиеся в литературе сведения по химической стойкости базальта, как природного, так и плавленого, весьма ограничены. Вместе с тем, еще в 40-х годах прошлого века в фундаментальной монографии [141] приводятся сведения о "кислотоупорности" онежского естественного и плавленого диабазы (название породы по данным [141]) 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%.

В монографии [5] химические свойства базальтового литья рассматриваются отдельно для стекловидных и кристаллических образцов.

Стойкость плавленого базальта в стекловидном состоянии, в виде образцов 20×20×10мм, при 100-часовом воздействии 2л реагента (комнатная температура), составляла (%): HCl конц. – 92.44, 20% - 93.41; 5% - 95.32; H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 20% - 93.12, 5% - 94.75; NaOH 20% - 99.99, 2.0% - 96.4.

Автор делает вывод о том, что плавленый базальт в стекловидном состоянии, в качестве химически устойчивого материала, можно применять в щелочной среде или в слабых органических кислотах, но не в среде сильных кислот.

Данные для плавленого кристаллического базальта, ограничены следующими сведениями. Концентрированная соляная кислота: холодный раствор (100 час.) - 99.98; кипящий (2 часа) – 99.85. Щелочь (NaOH), кипящий раствор: концентрированный (2 часа) – 99.03; разбавленный – 99.74.

В монографии [7], приводятся следующие значения некоторых свойств базальтовых каменно-керамических изделий: водостойкость 0.0-1.3%; химическая стойкость: в соляной кислоте 98.0-88.0%, серной 99.9-98.5%, щелочи (NaOH) 85-78%.

Кислотостойкость природного базальта месторождения Берестовецкое (Украина) равна – 87.3%. [7].

Водопоглощение, кислото- и щёлочестойкость, полученных нами образцов, были определены, соответственно, по ГОСТ 473.3-81, 473.181 и 473.2-81.

Образцы без связующего компонента (спекание при 1080-1150°C), 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  $H_3PO_4$ , давление прессования, термообработка), составляло от 2.92 до 4.30% [133].

Щёлочестойкость образцов со связующим, в среднем, составляла 91.25%.

Образцы из высокодисперсной базальтовой керамики, полученные с использованием связующего компонента, помещали в воду и выдерживали в ней, при температуре 25°C, в течение 10 суток. Спустя 8 часов образцы извлекали из воды, высушивали, с помощью полотняной материи, и взвешивали. После этого, образцы извлекали из воды каждые 24 часа, высушивали и взвешивали. Спустя 10 суток, образцы были вынуты из воды и высушены на воздухе до постоянной массы.

Результаты проведенного эксперимента показали, что водопоглощение стабилизируется на уровне  $\approx 3.60\%$ , после 4-х часов выдерживания в воде, и далее остается практически постоянным. Среднее значение водопоглощения составило 3.58% [32].

Для определения свойств базальта магнитной и немагнитной фракций, методом спекания, были изготовлены образцы в виде таблеток диаметром 15 мм и массой 1.4-2.1 г. Перед спеканием, заготовки подвергали прессованию с усилием 1400 кг/см<sup>2</sup> и выдержкой под давлением 15-20 мин. Спекание проводилось при 1000-1200°С, с выдержкой при этой температуре в течение 1-го часа. Образцы имели ровную блестящую поверхность и сохраняли правильную форму до 1200°С, после чего оплавливались и, частично, теряли первоначальную форму. Образец из магнитной фракции после спекания при 1100°С был хрупким, но при 1200°С его твердость значительно увеличилась. Свойства полученных образцов приведены в табл.IV-5 [33].

Таблица IV-5. Свойства образцов, полученных из магнитной и немагнитной фракций спеканием при 1100 и 1200°С.

Свойство	t=1100°С		t=1200°С	
	Магнитная фракция	Немагнитная фракция	Магнитная фракция	Немагнитная фракция
Плотность, г/см <sup>3</sup>	2.64-2.86	2.18-2.43	-	-
Твердость, НВ	-	321	254	328
Водопоглощение, %	9.20-9.96	12.88-13.61	0.42	1.86
Кислотостойкость в 20%-ной HCl, %	80.53-86.24	89.26-94.50	99.2	99.51
Щелочестойкость в 15%-ном NaOH, %	99.35	97.34	98.91	99.06

Из приведенных в этой таблице данных следует, что образцы магнитной фракции, полученные спеканием при 1100°С, обладают большей плотностью, по сравнению с немагнитной, меньшими значениями водопоглощения и кислотостойкости.

Спекание при 1200°С как магнитной так и немагнитной фракций, позволяет получать образцы с существенно меньшим водопоглощением.

Кислотостойкость этих образцов превышает 99.0%, а щелочестойкость находится в пределах 97.34-99.35%.

Отличия свойств образцов обеих фракций, полученных при 1100 и 1200°C, могут быть объяснены результатами термического анализа процесса спекания (раздел 3.6).

Увеличение содержания железа и уменьшение кремния в магнитной фракции, наряду с обеспечением снижения вязкости расплава и увеличения его подвижности, способствуют образованию пироксенов, которые придают изделиям высокую механическую и диэлектрическую прочность, а также химическую стойкость.

Более высокое содержание в немагнитной фракции кремния, натрия и калия, приводит к увеличению содержания стекловидной фазы, что уменьшает плотность отливки и увеличивает ее кислотостойкость.

#### **4.5. Антикоррозионные покрытия из габбро-базальтов.**

В предыдущих разделах Диссертации приводились сведения об уникальных антикоррозионных свойствах как габбро-базальтовых пород, так и изделий на их основе.

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

В литературе имеются сведения о получении защитного антикоррозионного покрытия на различных поверхностях, включающего эпоксидную диановую смолу и базальтовый наполнитель (т.н. «базальтовую чешую» БЧ) с толщиной пластинок 1-2 мкм и размером фракции 0.001-0.02 мм<sup>2</sup> [142]. Кроме этого имеется ссылка на статью в журнале "Химическая промышленность Украины" об "активированных базальтовых чешуйках в качестве наполнителя для антикоррозионных покрытий" [143].

Технология получения БЧ заключается в выработке расплава через фидер, или фильерный питатель плавильной печи, с получением собственно чешуи на формующем устройстве. Покрытия, с применением БЧ, наносятся методом напыления.

По нашему мнению, этот способ имеет достаточно много недостатков. В частности, получение тонких пластин указанных размеров из расплавленного базальта, достаточно трудоемкое и энергозатратное производство. Кроме того, из-за искривленной формы пластинки БЧ, при нанесении на защищаемую поверхность, могут располагаться перпендикулярно к ней. Для получения такого покрытия требуется большое количество связки, т.к. плоскости соприкосновения чешуек не идеально ровные и образуют поры, которые должны заполняются связкой. Это подтверждается тем, что плотность покрытия – 1.13-1.20 г/см<sup>3</sup>, тогда как плотность БЧ 2.58 - 3.00 г/см<sup>3</sup>. Т.е. антикоррозионным покрытием выступает больше связка, чем БЧ, играющая роль наполнителя.

Исследования в этой области ведутся по разным направлениям, например, предложена золь-гель технология получения стеклокристаллических и гибридных покрытий [144].

Предлагаемый нами способ, использующий в качестве антикоррозионного защитного слоя отходы (мелкие фракции) габбро-базальтовых пород, не имеет перечисленных недостатков.

Опыты по нанесению покрытий из смеси порошка базальта с размерами частиц  $\geq 0.045$  мм и ортофосфорной кислоты различных концентраций на металлическую поверхность (Ст.45), не привели к желаемым результатам. Полученные покрытия не обладали достаточно прочной адгезией.

В дальнейших экспериментах, в качестве наполнителя, использовали порошок базальта фракции  $-0.045+0.037$  мм, количество которого изменялось от 16 до 46%, а связующим служила алюмофосфатная связка (АФС).

Связка готовилась путем растворения гидроксида алюминия марки «МГДА» (мелкодисперсный гидроксид алюминия) или гидраргиллита ( $\gamma$ -

$Al(OH)_3$  в ортофосфорной кислоте при перемешивании магнитной мешалкой, с постепенным нагревом до  $45^\circ C$ .

На основании имеющихся в литературе данных [135], применялась связка состава:  $Al_2O_3 - 7.5$ ,  $P_2O_5 - 33.0$ ,  $H_2O - 59.5$  (при мольном соотношении  $P_2O_5:Al_2O_3 \leq 3$  растворы метастабильны). Визуально, наилучшие покрытия были получены при соотношении  $P_2O_5:Al_2O_3 = 3.15$ .

Для улучшения адгезии, поверхность металлической пластины подвергалась обработке наждачной бумагой марки P40, под углом  $30-60^\circ$  к кромке пластин в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Перед нанесением антикоррозионного покрытия поверхность пластины обезжиривалась этиловым спиртом, после чего образец промывался в воде и высушивался. Качество очистки поверхности проверялось «на растекание воды» (на чистой поверхности вода покрывает ее сплошной тонкой пленкой и не собирается в капли).

Нанесение покрытий на металлические пластины осуществлялось ручным методом (с помощью валика), методом погружения или с помощью краскопульта Asturo Mec UR/S Plus.

Образцы, с нанесенным покрытием выдерживали при комнатной температуре в течение 8-24 часов, затем нагревали до  $250-300^\circ C$ , что обеспечивало отвердевание связки и приобретение покрытием механической прочности.

По данным монографии [145], при этом реализуется способность цементирующего материала не терять своих свойств, т.к. структура остается беспорядочной и сохраняет свою объемную непрерывность.

Для оценки изменения состава алюмофосфатной связки при нагревании, методом ФХМ, были рассчитаны ее составы (Табл.IV-6).

При выполнении расчетов учитывалось, что термообработка проводится на воздухе, при давлении 1 атм. Как уже отмечалось, результаты ФХМ процессов с участием  $H_3PO_4$  должны рассматриваться как оценочные.

Таблица IV-6. Компоненты жидкой фазы алюмофосфатной связки при разных температурах.

№ п/п	t <sup>0</sup> С	Компоненты, %								
		Al <sup>3+</sup>	H <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>1-</sup>	H <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>1-</sup>	H <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ×2H <sub>2</sub> O)	HP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>3-</sup>	P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>4-</sup>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O
1	20	0.07	0.02	0.43	1.53	37.00	0	0	47.23	13.71
2	60	0.03	0.04	0.51	1.57	30.25	0	0	45.73	21.86
3	100	0	0.06	0.58	1.26	17.39	0	0	40.12	40.58
4	140	0	0.04	0.05	1.61	74.39	0	0	12.80	11.10
5	150	0	0.03	0.03	1.50	80.90	0	0	8.66	8.87
6	170	0	0.04	0.01	1.42	87.86	0	0	4.18	6.47
7	200	8.23	77.95	0.01	4.33	1.64	0.85	0	0.02	6.95
8	230	8.29	78.54	0	1.18	0.31	5.42	0	0	6.18
9	260	8.23	37.27	0	0.06	0	47.04	0.21	0	6.86
10	300	8.07	0.06	0	0	0	28.08	54.28	0	8.66

Расчеты показали, что до температуры 230°С включительно, основным составляющим фосфатной связки является пирофосфат алюминия состава Al<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>3</sub>. При температуре 260°С содержание этого соединения резко падает, и в системе появляется пирофосфат состава AlHP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. При 300°С основным компонентом становится Al<sub>4</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>3</sub>, а, начиная с 350°С, весь алюминий находится в виде пирофосфатов.

Таким образом, завершение процесса отверждения характеризуется формированием достаточно жестких и прочных структур и образованием химических соединений, стойких к воздействию влажного воздуха, воды и агрессивных сред даже при нагревании.

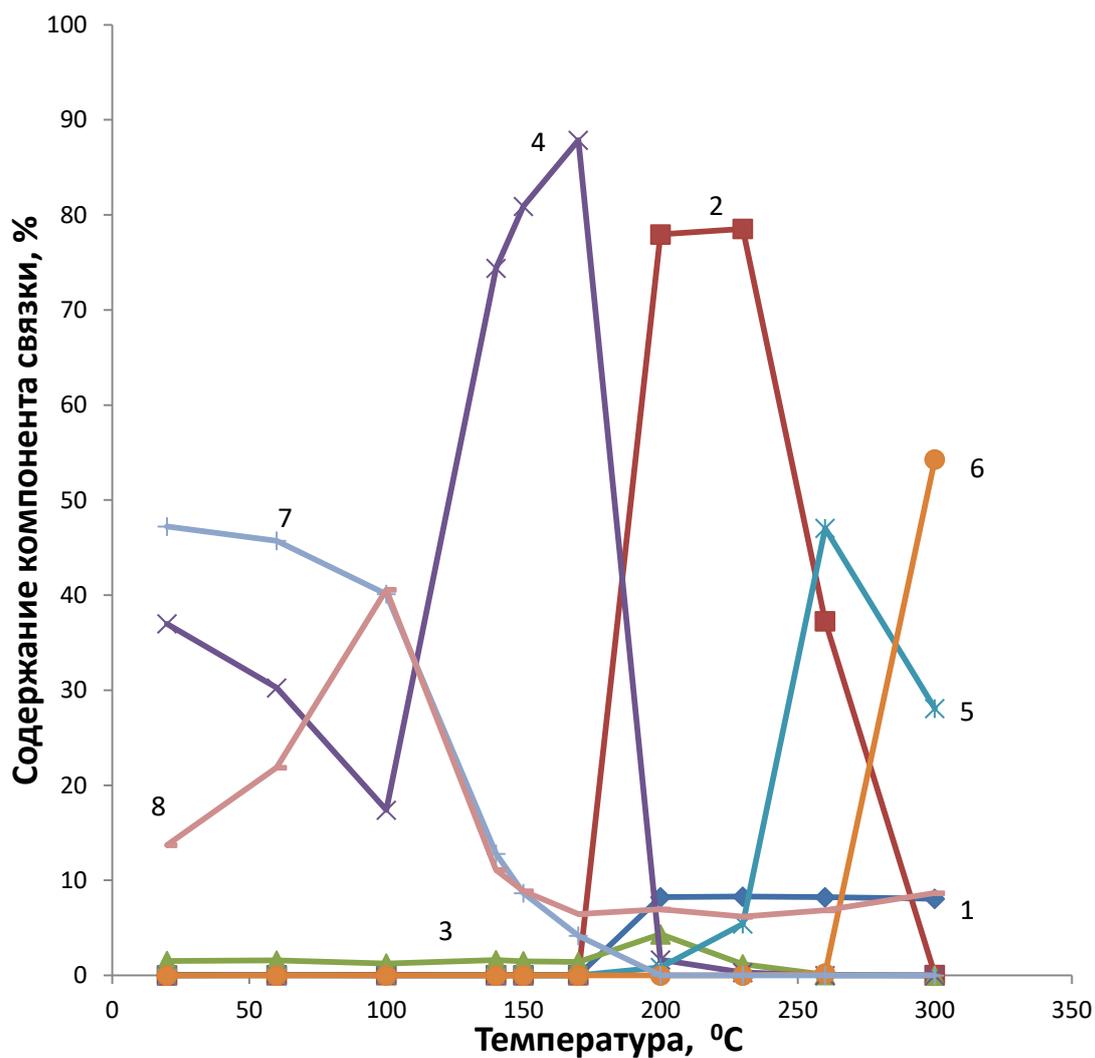


Рис.IV-4 Содержание компонентов алюмофосфатной связки в жидкой фазе при разных температурах: 1 –  $\text{Al}^{3+}$ ; 2 –  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ ; 3 –  $\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7^{1-}$ ; 4 –  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ; 5 –  $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$ ; 6 –  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ; 7 –  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; 8 –  $\text{H}_2\text{O}$ .

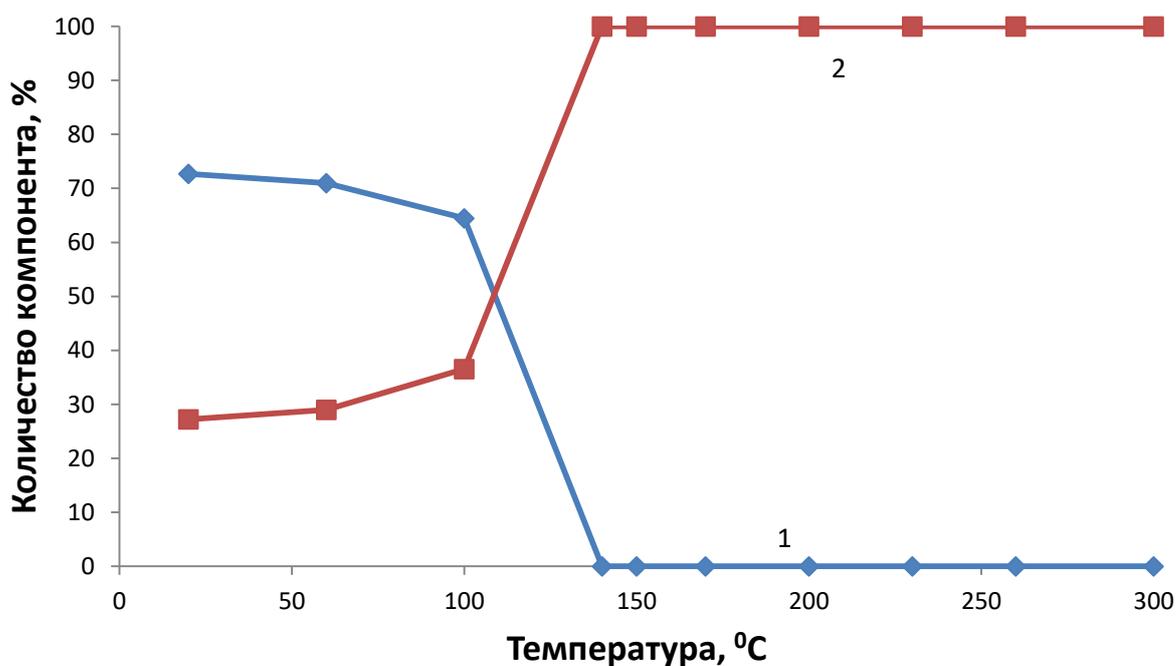


Рис.IV-5. Содержание воды (1) и AlPO<sub>4</sub> (2) в твердой фазе алюмофосфатной связки при разных температурах.

Толщина покрытий измерялась с помощью магнитно-индукционного толщиномера МТ-101М и составляла от 0.3 до 0.5 мм.

Плотность покрытий (г/см<sup>3</sup>), в зависимости от содержания наполнителя (базальта), составляла: при содержании (%) 16 – 1.5 г/см<sup>3</sup>; 24 соответственно 2.0; 30 – 2.6; 40 – 2.8; 45 – 3.0 г/см<sup>3</sup>.

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 (происходящий даже при комнатной температуре) характеризуется формированием прочных структур и образованием химических соединений, стойких к воздействию агрессивных сред и нагревания.

Для приготовления АХФС к раствору Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в ортофосфорной кислоте добавляли Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в количестве 5%. Вязкость АХФС больше, чем АФС, но, при

этом, разбавленная водой АХФС, по сравнению с АФС (которая может гидролизиться), оказывается весьма устойчивой.

Как уже было отмечено, отверждение покрытия с использованием АХФС происходит при комнатной температуре, но, для повышения устойчивости покрытия в агрессивных средах, требуется термическая обработка путем медленного поднятия температуры до 100°С.

Плотность, кислото- и щелочестойкость покрытий, с использованием АХФС, практически не отличались от покрытий, полученных на основе АФС.

Определение адгезии, для всех образцов, 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 58%.

Полученные образцы антикоррозионных покрытий имели достаточно равномерную толщину по всей площади поверхности (в пределах 0.3-0.5 мм).

Твердость покрытий, определенная ТЭМП-3, составляла 180 единиц по Бринеллю. На рис.IV-6 показаны образцы полученных покрытий.



Рис.IV-6 образцы полученных защитных покрытий из габбро-базальта на поверхности ст.45

Образец №1 с применением АФС, №3 с АХФС.

#### **4.6. Фрикционные материалы на основе базальта и рубленых непрерывных волокон.**

Фрикционные материалы – это материалы, применяемые для изготовления деталей, имеющих высокий коэффициент трения скольжения. Они должны характеризоваться высокой механической прочностью и фрикционной теплостойкостью, т.е. способностью сохранять коэффициент трения и износоустойчивость в широком диапазоне скоростей скольжения, нагрузок и температур. Помимо этого, обладать низкой склонностью к схватыванию, задиру и заеданию, хорошей и быстрой прирабатываемостью.

Наиболее распространенным армирующим компонентом для фрикционных материалов является асбестовое волокно. Оно обеспечивает высокие механические свойства и теплостойкость (полное разрушение наступает при 700-800°C). Однако, из-за вредных воздействий на здоровье человека, применение асбеста запрещено решением ЮНЕСКО. Это создало серьезную научно-техническую проблему замены асбеста другими экологически чистыми материалами.

В качестве армирующего компонента, также используют, минеральную (шлаковую) вату (не разрушается до 700°C), но ее хрупкость и наличием в составе твердых включений («корольков»), повреждающих поверхность фрикционного контртела ограничивает ее применение.

При изготовлении неметаллических фрикционных материалов на основе углеродных и кевларовых волокон, в качестве связующего, часто используют фенол-формальдегидные смолы, применение которых запрещено во многих странах.

Применение базальтовых волокон 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 против теплового удара, возникающего 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, на рынке имеются 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  $350^{\circ}\text{C}$ . Помимо этого, 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 затворения порошка базальта, с удельной поверхностью 360-650 см<sup>2</sup>/г с 50%-ной Н<sub>3</sub>РO<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 окунания. Такой способ позволяет обеспечить заданную степень наполнения и облегчает удаление избытка Н<sub>3</sub>РO<sub>4</sub>.

Для отвода тепла, выделяющегося при трении, в состав фрикционного материала, можно добавлять компоненты с высокой теплопроводностью (графит, медный порошок, латунная стружка и др.).

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.

Этот материал может использоваться не только в производстве тормозных колодок и дисков сцепления для автотранспорта, но и для тормозных колодок самолетов, буровых установок и подъемных механизмов.

#### **4.7. Выводы к главе.**

Методом дифференциально-сканирующей калориметрии исследован процесс нагревания порошкообразного образца базальта месторождения Булатовское (Архангельская обл.). Установлено, что процесс спекания происходит в интервале температур 840-890°С, а собственно плавление – в интервале 990-1128°С. Дальнейшее повышение температуры сопровождается плавлением и растворением в образовавшемся расплаве более тугоплавких

компонентов. На основе этих результатов были получены образцы спеченного базальта плотностью до  $2.40 \text{ г/см}^3$ .

Разработаны научные основы способа получения керамических материалов из габбро-базальтового сырья, с использованием связующего компонента, который упрощает технологию, расширяет сырьевую базу и ассортимент получаемых изделий.

Предложен метод ультразвукового диспергирования для получения высокодисперсного порошка базальта, на основе которого были изготовлены образцы, которые, по сравнению с образцами из тонкодисперсных порошков, имели более высокую плотность ( $2.95$  против  $2.4 \text{ г/см}^3$ ) и твердость ( $419$  против  $330 \text{ НВ}$ ).

Разработан способ нанесения антикоррозионных покрытий из мелкодисперсного порошка базальта на металлические поверхности с использованием АФС и АХФС.

На основе базальтовой керамики, с добавлением рубленых непрерывных базальтовых волокон и неорганического связующего, получен фрикционный материал, который может быть использован при изготовлении тормозных колодок и дисков сцепления автотранспорта, а также для тормозных колодок самолетов, буровых установок.

Приведены имеющиеся в литературе и полученные нами сведения о некоторых физико-химических свойствах, как природных базальтов, так и образцов керамики, антикоррозионных покрытий и фрикционного материала.

## **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.

Отходом производства щебня, камнелитных изделий и минеральных волокон из габбро-базальтов, является мелкая фракция сырья (т.н. базальтовая мелочь), образующаяся при его добыче и дроблении. При использовании разработанных нами методов модифицирования состава сырья путем гравитационной дифференциации расплава и выщелачивания кислотами, образуются побочные продукты, которые могут быть использованы для получения огнеупоров, коагулянтов, минеральных пигментов, соединений марганца, хрома, ванадия и других продуктов.

### **5.1. Физико-химические основы методов переработки отходов при использовании габбро-базальтового сырья.**

Результаты, выполненного нами [146, 147] ФХМ процесса сплавления базальта с карбонатом натрия, показали возможность, в интервале температур 1000-1200°C, получить продукты, которые, при дальнейшей гидрometаллургической переработке, позволяют выделить Si, а Al, Fe, Mg и Ca, сконцентрировать и разделить в виде соединений, пригодных для последующей переработки.

Рассчитанный равновесный состав продуктов сплавления базальта месторождения Васильевское с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  приведен в табл.V-1.

При 1200°C и соотношении (карбонат натрия:базальт)=0.95:1, практически весь Al содержится в виде  $\text{NaAlO}_2$ , всё Fe – в виде  $\text{NaFeO}_2$ , а Mg и Ca - в  $\text{CaMgSiO}_4$ . Основная часть кремнезема, содержащегося в базальте, присутствует в равновесной смеси в виде  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ .

Таблица V-1. Рассчитанный равновесный состав продуктов сплавления базальта месторождения Васильевское с карбонатом натрия, моль/кг.

Компонент	Соотношение карбонат натрия/базальт, т/т								
	0.87:1			0.91:1			0.95:1		
	Температура сплавления, °С								
	1000	1100	1200	1000	1100	1200	1000	1100	1200
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	0.63	0.37	0.37	0.71	0.50	0.50	0.68	0.68	0.67
NaAlO <sub>2</sub>	0.88	0.62	0.63	0.99	0.79	0.79	0.95	0.95	0.95
CaMgSiO <sub>4</sub>	0.76	0.76	0.76	0.74	0.74	0.74	0.72	0.72	0.72
NaAlSiO <sub>4</sub>	0.16	0.41	0.41	-	0.21	0.21	-	0.01	0.01
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.25	-	-	0.21	-	-	0.01	-	-
NaFeO <sub>2</sub>	-	0.51	0.51	0.09	0.50	0.50	0.47	0.49	0.49

В промышленности этот способ широко применяется для разложения исходного сырья при переработке алюмосиликатов и высококремнистых бокситов [148-150]. Как видно из табл.V-1, продукты сплавления базальта с Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, по составу близки продуктам обжига высококремнистых бокситов.

Расчеты показывают, что полный переход алюминия в растворимую форму происходит при высоком расходе Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (на 1т базальта требуется 0.95т карбоната натрия). Для выяснения возможности снижения расхода карбоната натрия, помимо моделирования процесса сплавления базальта месторождения Васильевское с карбонатом натрия, методом ФХМ, в том же температурном интервале были рассчитаны равновесные составы системы Si–Al–Fe–Ca–Mg–Na–С–О при различных соотношениях смеси (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+CaO)/базальт. Было установлено, что при сплавлении со смесью карбоната натрия и оксида кальция, основными составляющими продуктов сплавления являются: метаалюминат натрия (NaAlO<sub>2</sub>), пиросиликат кальция (Ca<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), кальциево-магний ортосиликат (CaMgSiO<sub>4</sub>) и феррит кальция (CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).

Помимо этих соединений, при избытке добавляемой смеси (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+CaO), в продуктах сплавления присутствуют метасиликат натрия и не вступившие в реакцию составляющие плавня.

Результаты расчетов показали, что при сплавлении 1т базальта месторождения Васильевское с 0.2т карбоната натрия и 0.6т оксида кальция в

интервале температур 1000-1200° весь алюминий переходит в алюминат натрия, всё железо – в феррит кальция и весь магний – в кальциево-магниевый ортосиликат. При этом в продуктах спекания содержится 0.04% карбоната натрия и 0.06% оксида кальция.

Результаты расчетов показали, что при сплавлении базальта со смесью карбоната натрия и оксида кальция можно в 5-10 раз снизить расход карбоната натрия и, в равновесных условиях, получить продукты сплавления, в которых практически весь алюминий содержится в виде метаалюмината натрия, железо – феррита кальция, а магний – кальциево-магневого ортосиликата. На основании полученных данных установлено, что для оптимизации процесса сплавления предпочтительно использовать смесь карбоната натрия и оксида кальция. В этом случае снижается расход карбоната натрия и упрощается компонентный состав образующегося продукта.

Переработка такого продукта может осуществляться химико-металлургическими методами [2] по разным технологическим схемам в зависимости от приоритета получения определенных элементов в виде товарных продуктов.

Из соединений, составляющих равновесные расплавы, растворимыми в воде (в различной степени) являются: алюминат, феррит и силикат натрия, а также натриево-алюминиевый ортосиликат. Силикат натрия растворяется в воде, образуя, так называемое, «жидкое стекло». Алюминат натрия легко растворяется в воде, особенно в горячей, а также в алюминатно-щелочных и содовых растворах. Однако, алюминат натрия, находящийся в составе твердых растворов с ферритом натрия, растворяется значительно труднее, чем чистый алюминат. Феррит натрия, при контакте с водой, подвергается гидролизу с образованием нерастворимого в воде гидроксида железа и NaOH. Силикат натрия реагирует с алюминатом с образованием гидроалюмосиликата, который имеет ограниченную растворимость в алюминатных растворах и выпадает в осадок. Нерастворимые в воде соединения кальция и железа разлагаются в щелочных и содовых растворах.

Следующим этапом нашей работы являлось экспериментальное исследование процесса сплавления базальта месторождения Васильевское с карбонатом натрия и последующее выщелачивание продуктов водой и гидроксидом натрия.

Содержание элементов в продуктах кипячения с водой, сплавления, выщелачивания и осаждения, определяли по усредненным данным трех анализов, выполненных методом масс-спектрометрии.

Для экспериментов использовалась проба базальта (фракция 0.06-0.12 мм), химический состав которой приведен в разделе 3.6.

1-5г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  смешивали с 1г порошка базальта непосредственно в платиновых тиглях для сплавления, емкостью 20-30 мл. Опыты с избытком (по сравнению с рассчитанным методом ФХМ) соды (2-5), были проведены на основе имеющихся в литературе данных [151] о том, что породы, содержащие большие количества алюмосиликатов имеют тенденцию сплавляться с образованием стеклообразного продукта.

Тигли накрывали крышками, помещали в печь «Термокерамика» и медленно нагревали до  $900^\circ\text{C}$  в течение  $\approx 2$  час. Выдерживали  $\approx 30$  мин., затем поднимали температуру до 1000, 1100 или  $1200^\circ\text{C}$  и сохраняли ее неизменной в течение 10 мин.

Полученные, в результате сплавления, образцы представляли собой твердую массу, которая не извлекалась из тиглей механическим путем из-за частичного плавления базальта при температурах выше  $1000^\circ\text{C}$ .

Продукты сплавления, кипятили с водой или выщелачивали 20%-ным раствором  $\text{NaOH}$ , путем кипячения. Однако кипячение и выщелачивание, даже в течение  $1.5 \div 2$ -х часов, не позволило количественно извлечь сплав из тигля. В этом случае, остатки от кипячения и выщелачивания были отфильтрованы и взвешены вместе с тиглем. Разница между этим весом и весом пустого тигля, принималась за вес остатка.

Результаты этой серии опытов приведены в табл.V-2.

Таблица V-2. Результаты сплавления базальта с Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, кипячения продуктов сплавления с водой и выщелачивания 20%-ным раствором NaOH.

Температура сплавления, °C	Состав смеси		Исх. навеска, г	Масса после сплавления, г	Убыль при сплавлении		Масса оста- тка после кипячения или выщелачи- вания, г	Убыль при кипячении и выщелачивании	
					г	%		г	%
Кипячение с водой									
1000	1 г базальта +	2 г Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	3.01	2.38	0.62	20.7	1.09	1.28	53.99
		3 г Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4.01	3.36	0.65	16.2	1.13	2.23	66.34
1150		1 г Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2.00	1.67	0.32	16.3	1.19	0.48	28.67
		3 г Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4.00	2.89	1.11	27.7	0.88	2.00	69.44
		5 г Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	6.00	4.88	1.12	18.6	0.86	4.01	82.29
1200		3 г Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4.00	3.07	0.92	23.1	1.00	2.07	67.76
	5 г Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	6.00	4.85	1.14	19.1	0.99	3.86	79.58	
Выщелачивание раствором NaOH									
1000	1 г базальта +	2 г Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	3.00	2.33	0.67	22.3	0.65	1.67	71.76
1150		1 г Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2.00	1.59	0.41	20.5	0.89	0.69	43.72
		3 г Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4.00	3.25	0.75	18.7	3.60	-	-
		5 г Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	6.01	4.85	1.15	19.2	4.05	0.79	16.42
1200		3 г Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4.01	3.07	0.93	23.3	3.86	-	-
		5 г Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	6.02	4.89	1.12	18.6	4.70	0.19	3.94

Сопоставление результатов анализов исходного базальта и остатков от кипячения с водой и выщелачивания раствором NaOH, с учетом изменения массы, позволило оценить степень перехода в раствор отдельных элементов. Результаты этой оценки представлены на рис.V-1.

Сплавление при 1000°C приводило к образованию продуктов, содержащих 14-17% Al и Mg и до 5-6% Si и Fe в виде водорастворимых соединений; Ca не переходил в раствор. Повышение температуры сплавления до 1150°C, увеличивало степень перехода в раствор всех основных элементов до 45-51%. При дальнейшем повышении температуры, образовывались кремне-алюминиевые соединения, с меньшей растворимостью в воде. Переход Mg в раствор снижается незначительно, а переход в водный раствор соединений, содержащих Fe и Ca, приближается к нулю.

Выщелачивание продуктов сплавления щелочью (рис.V-1б), позволяло существенно увеличить степень перехода в раствор всех компонентов.

Из расплава, полученного при 1000°C, Si и Al переходили в раствор более чем на 50%, Fe и Mg на 22-25%, Ca не выщелачивался.

При 1150°C Fe выщелачивалось почти на 100%, Mg 90%, Si, Al и Ca на 80-82%.

При 1200°C степень перехода составляла Si и Al 88-90%, Fe и Mg 92-95 и Ca 93%.

В зависимости от конечного целевого продукта для выделения ценных компонентов могут применяться различные технологические варианты.

Были проведены опыты с модельными солянокислыми растворами, содержащими (г/л): Si 0.03-0.9; Al 0.3-0.7; Fe 0.5-2.0; Mg 0.3-1.3; Ca 0.3-2.3 и Na 1.5-10.

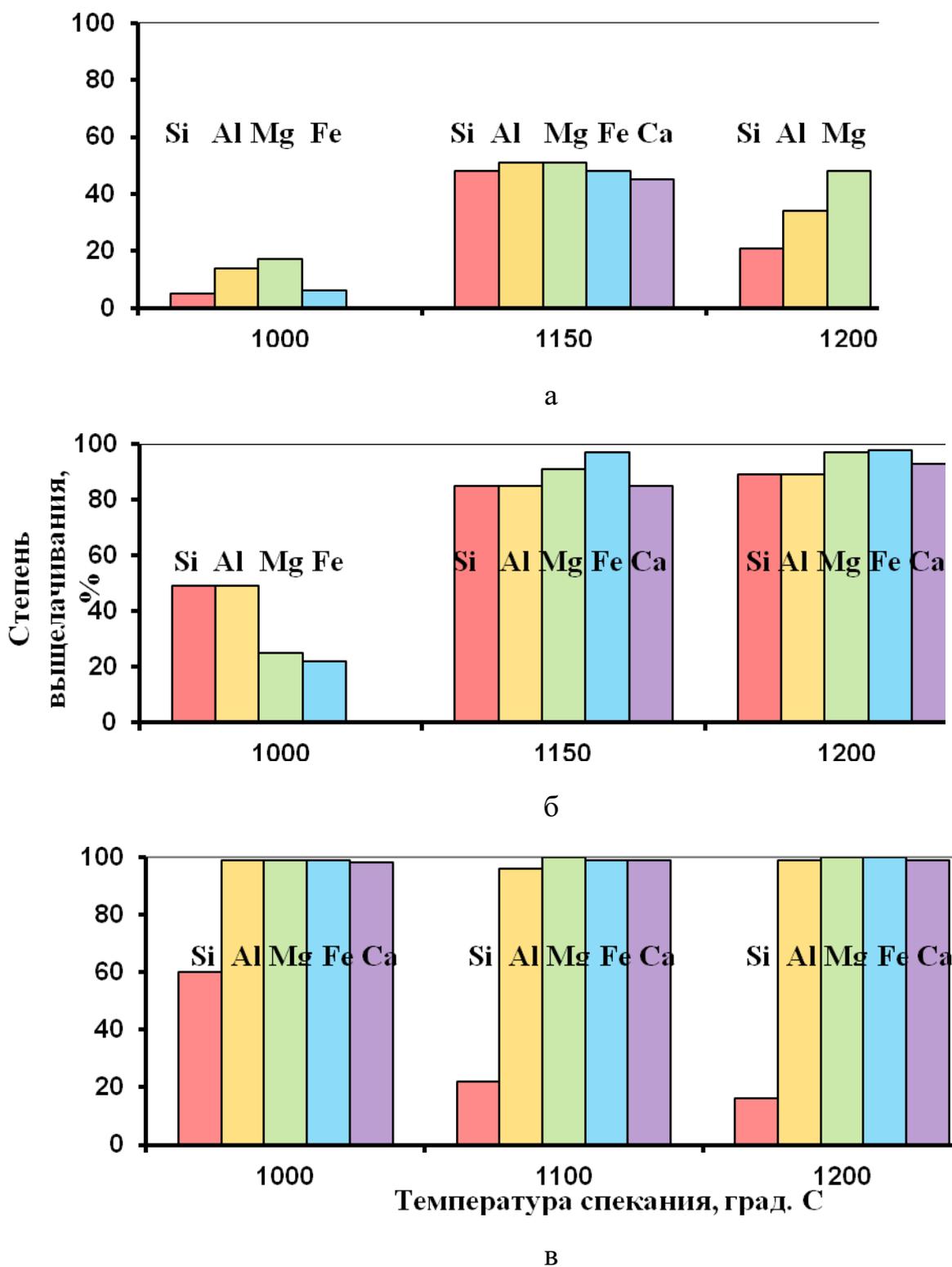


Рис.V-1. Степень перехода в раствор Si, Al, Mg, Fe и Ca при кипячении продуктов сплавления, полученных при температурах 1000-1200°C, с водой (а), выщелачивание 20%-ным раствором NaOH (б) и концентрированной HCl (в) (без промывания осадка водой).

Осаждения кремнекислоты из растворов с остаточной концентрацией кремния 0.025-0.030 г/л практически не наблюдалось.

Осадки, полученные при использовании модельных растворов с концентрацией кремния 0.7-0.9 г/л, после высушивания содержали 41.02-44.17% Si. Содержание Al в них, составляло 0.3-1.3%, Fe, Mg и Ca - не превышало 0.1% [147].

После отделения  $\text{SiO}_2$ , из основных элементов в растворе остаются Al, Fe, Ca и Mg.

В производстве хлорида кальция [152], для нейтрализации избыточной кислоты и осаждения Al, Fe и Mg, в подогретый раствор добавляют пушонку  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Полнота осаждения достигается при  $\text{pH} \approx 8.0$ . После фильтрации избыток CaO нейтрализуют соляной кислотой до нейтральной или слабощелочной реакции.

При осаждении из реального раствора, с помощью CaO, был получен осадок, содержащий, %: 11.4 Al, 44 Fe, 0.3 Mg и 7.7 Ca.

В производстве хлорида алюминия, путем растворения гидроксида металла в хлороводородной кислоте для использования  $\text{AlCl}_3$  в качестве коагулянта, нейтрализацию избыточной кислоты проводят также известью [152].

При использовании MgO (при полной нейтрализации его избытка до pH 7.0), в результате осаждения из реального раствора, был получен осадок, в составе которого преобладает Fe (51.6%) с добавкой Al (6.6%), а также примесью Mg (0.7%) и Ca (0.1%).

Для переработки гарниерита (смесь водных силикатов магния и никеля с примесью Fe, Cr, Al) предлагается способ его выщелачивания хлороводородной кислотой, последующей нейтрализацией (после отделения  $\text{SiO}_2$ ) солянокислого раствора оксидом магния. После осаждения Ni, Fe и Cr, остается раствор  $\text{MgCl}_2$ , который идет на регенерацию MgO.

Поскольку химический состав габбро-базальтовых пород изменяется в довольно широких пределах, то при их переработке могут использоваться различные схемы, определяемые назначением конечных продуктов.

Если сырье высокоглиноземистое, то целесообразно отделить оксид алюминия, который можно использовать в качестве огнеупорного и абразивного материала, а также при получении электротехнической керамики, коагулянтов, адсорбентов для осушки газов и жидкостей, носителей для катализаторов и др. [153].

При повышенном содержании железа целесообразно выделить оксиды, которые служат исходным сырьем в производстве минеральных пигментов, в качестве компонентов керамики и термостойких эмалей, термита, материалов для электродов, активной массы щелочных аккумуляторов и др.

Высокомагнезиальные габбро-базальты могут служить источником оксида магния, который используется при изготовлении цементов, огнеупоров, а также в качестве наполнителя при производстве резины и для очистки нефтепродуктов.

Породы с высоким содержанием кальция – это сырье для получения оксида кальция, основные объемы которого используются при производстве силикатного кирпича, кроме того, это недорогой огнеупорный материал, а также поглотитель серы из дымовых газов.

## **5.2. Схема комплексной переработки отходов при использовании габбро-базальтового сырья.**

Результаты исследований, приведенные в разделе 5.1, позволили перейти к следующему этапу работы – созданию комплексной схемы переработки отходов при использовании габбро-базальтового сырья.

Основу этой схемы составляют методы вскрытия и разделения горных пород и минералов. В литературе имеется большое количество работ, посвященных этой проблеме.

Исходя из данных классических монографий [154, 155] и результатов собственных исследований [156], мы остановили свой выбор на вскрытии

сырья путем его сплавления с карбонатом натрия и выщелачивании продуктов хлороводородной кислотой. В дальнейшем тексте термин «отходы» повторяться не будет.

В качестве сырья использовался базальт месторождения Васильевское.

В этом и следующих разделах Главы V, при описании различных гидрометаллургических процессов, используются термины "горячий" и "подогретый" раствор. В соответствии с ГОСТ 8269.1-97, эти термины определяют следующие параметры: горячая вода (или раствор) должны иметь температуру 60-80°C, а теплая вода (или раствор) - 40-50°C.

Для удобства проведения экспериментов в лабораторных условиях сплавление проводили в платиновых тиглях, смешивая непосредственно в них измельченный базальт и безводный карбонат натрия. Сплавление проводили, по методике, описанной в предыдущем разделе.

Пробу сплава помещали в стакан с небольшим количеством воды. Зеленая окраска раствора, переходящая при подкислении в розовую, указывала на присутствие марганца, а желтая – хрома.

Затем основную часть сплава помещали в стакан добавляли разбавленную (1:1) хлороводородную кислоту и при нагревании (90-100°C) растворялись все компоненты, за исключением хлопьевидной кремнекислоты.

Кремневая кислота из раствора выделяется быстрее и более полно при добавлении желатины [156]. Когда разложение сплава заканчивалось, после выпаривания до влажных солей, в стакан приливали 1% водный раствор желатины, добавляли горячей воды, растворяли все соли и давали осесть кремневой кислоте. Последнюю выделяли из солянокислого раствора путем фильтрования и декантации. Осадок кремнезема промывали разбавленной (1:20) хлороводородной кислотой для удаления NaCl. Количество кремниевой кислоты, оставшейся в растворе, колебалось от 1 до 3%. После этого, содержимое стакана выпаривали досуха.

Полученный на этой стадии комплексной переработки кремнезем, может быть использован в производстве силикатных стекол, изделий из фарфора и

фаянса, абразивов, силикатного кирпича, керамики, промышленных сорбентов, носителей катализаторов, в качестве наполнителя в производстве резин («белая сажа») и др.

Таблица V-3. Сплавление базальта с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и выщелачивание продуктов хлороводородной кислотой.

Температура сплавления, °С	Состав смеси	Исходная навеска, г	Масса после сплавления, г	Убыль при сплавлении		Масса остатка от выщелачивания, г	Убыль при выщелачивании	
				г	%		г	%
1000	1 г базальта+3г $\text{Na}_2\text{CO}_3$	4.01	3.46	0.55	13.63	0.88	2.59	74.65
		4.01	3.45	0.56	13.87	0.61	2.84	82.33
		4.01	3.47	0.54	13.48	0.57	2.90	83.60
		4.02	3.49	0.53	13.28	0.76	2.73	78.34
1100		4.01	3.32	0.69	17.21	0.53	2.79	84.11
		4.01	3.32	0.69	17.09	0.89	2.43	73.16
1200		4.01	3.15	0.86	21.36	0.50	2.66	84.25
		4.02	3.17	0.85	21.06	0.50	2.70	85.28
		4.01	3.16	0.85	21.19	0.41	2.75	87.10
		4.03	3.16	0.86	21.45	0.55	2.61	82.55
		4.01	3.18	0.83	20.70	0.54	2.64	83.12
		4.01	3.12	0.89	22.14	0.51	2.61	83.76

Таблица V-4. Элементный состав остатков после выщелачивания хлороводородной кислотой продуктов сплавления базальта с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Элемент	Исходный базальт	Без промывания водой			После промывания водой		
		Температура сплавления, °С					
		1000	1100	1200	1000	1100	1200
		%					
Si	23.61	23.84	34.64	34.49	42.86	46.00	45.19
Al	5.17	0.52	0.50	0.15	0.66	0.09	0.16
Ti	2.52	0.18	0.59	0.29	0.31	0.35	0.27
Fe	12.02	0.44	0.31	0.19	1.13	0.27	0.36
Mn	0.42	0.01	0.02	0.01	0.02	0.10	0.02
Cr	0.012	0.01	0.07	0.03	0.01	0.01	0.06
V	0.017	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg	2.86	0.37	0.03	0.13	0.27	0.01	0.13
Ca	6.69	0.44	0.08	0.18	0.41	0.05	0.12
Na	1.89	18.10	9.180	13.82	1.91	0.17	0.54
K	1.25	0.09	0.1	0.04	0.07	0.03	0.07
Cl	-	28.47	14.13	6.99	2.83	0.59	0.77
O	43.54	27.53	40.35	43.68	49.52	52.33	52.31

Содержание в осадке Al составляло 0.15-0.66%, а Fe, Mg и Ca не превышало 0.44%.

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.

Следующая стадия комплексной переработки основана на том, что гидроксиды алюминия, титана и железа осаждаются аммиаком при pH приблизительно 6.5 и, таким образом, отделяются от кальция и магния. Здесь следует отметить, что после выделения кремнекислоты необходимо, чтобы все железо присутствовало в степени окисления (III). Для этого прибавляют азотную кислоту.

При осаждении алюминия вместе с железом требуется тщательное соблюдение определенной концентрации ионов водорода в растворе, поэтому в этом случае может быть допущен только очень небольшой избыток аммиака. Осаждение гидроксида алюминия начинается при pH=3 и заканчивается при pH=6.5-7.5, что соответствует изменению окраски метилового красного. В более щелочных растворах, начинается растворение осадка, которое становится весьма заметным при pH=10.

Наиболее полное выделение достигается при условии содержания в растворе достаточного количества хлорида аммония. Для этого, после отделения кремнезема, к фильтрату добавляют хлороводородную кислоту, чтобы, при последующем осаждении аммиаком, обеспечить образование аммонийных солей. Наличие хлорида аммония в растворе создаёт с аммиаком буферную смесь, которая способствует коагуляции осадка и предотвращает осаждение магния.

Объемный осадок гидроксидов склонен забивать поры фильтра, особенно при высоком содержании алюминия.

Опасность одновременного осаждения марганца, при его обычном содержании в габбро-базальтовом сырье в десятые и сотые доли %, практически исключается. Он остается в растворе вместе с кальцием и магнием.

Осаждение аммиаком из горячего раствора позволяет отделить алюминий, титан и железо (III), а также ванадий от кальция, магния и марганца. Разделение достижимо только при соотношениях, в которых все эти элементы обычно встречаются в габбро-базальтах.

Хром, при добавлении аммиака, осаждается лишь частично; остальной металл 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 [154], (что всегда наблюдается в габбро-базальтовых породах).

При содержании марганца в пределах 1-2% его можно выделить совместно с осадками гидроксилов алюминия, титана и железа осаждением аммиаком с добавлением персульфата аммония. Для этого, к фильтрату от кремнекислоты приливают избыток соляной кислоты, чтобы предотвратить осаждение магния, когда раствор будет подщелочен аммиаком, затем добавляют индикатор (метиловый красный) и после этого, аммиак, до тех пор, пока индикатор не окрасится в желтый цвет. Затем прибавляют персульфат аммония и нагревают раствор почти до кипения. В нагретую жидкость прибавляют разбавленный аммиак до слабого избытка по запаху, выдерживают несколько минут, дают осадку осесть, фильтруют, промывают 2%-ным раствором хлорида аммония и декантируют осадок. После этого осадок растворяют в небольшом количестве соляной кислоты и снова осаждают, фильтруют и промывают как раньше. Полученный после этого осадок прокаливают с получением  $Mn_3O_4$ . Весь хром будет окислен персульфатом и перейдет в фильтрат.

Прокаленный остаток от осаждения гидроокисей состоит из  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Mn_3O_4$  (если Mn не отделялся с персульфатом аммония),  $Cr_2O_3$  и  $V_2O_3$ .

Кроме этого при осаждении аммиаком оставшаяся в растворе кремнекислота всегда захватывается осадком, а её содержание зависит от полноты выделения на начальной стадии и составляет в этом остатке 0.10-0.25%.

Результаты исследований по осаждению «аммиачной группы» из растворов от выщелачивания породы месторождения Васильевское, показали, что при pH 6.5-7.5, прокаленный остаток состоит из  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $V_2O_5$  ( $\approx 0.02\%$ ) и небольшой части, имеющегося в породе хрома. Остаток также содержит кремнезем  $\approx 0.025\%$ . 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, добавляют горячий раствор NaOH, переводя алюминий в раствор и оставляя железо в осадке [154].

«Аммиачная группа», состоящая, в основном, из алюминия и железа, может служить исходным материалом для получения смешанных коагулянтов, используемых для очистки сточных вод [153].

После отделения Al, Ti и Fe в фильтрате, из основных элементов габбро-базальтовых пород, остаются магний и кальций. Их разделение является наиболее сложной задачей.

Магний образует с оксалатом аммония растворимый в воде комплекс. Количество осадителя должно быть достаточным для того, чтобы не только полностью осадить кальций, но и связать весь магний. Оксалат магния в сильной степени «захватывается» осадком кальция. Для предотвращения этого процесса, кальций выделяют из разбавленных подкисленных растворов, содержащих аммонийные соли с последующей нейтрализацией аммиаком. При больших количествах магния, при осаждении оксалата кальция раствор не следует кипятить и долго давать отстаиваться осадку. С другой стороны, комплексный оксалат магния оказывает «растворяющее» действие на оксалат кальция, т.е. при малом содержании кальция и высоком содержании магния, осадок оксалата может не выпасть.

В этих случаях кальций осаждают вместе с магнием в виде фосфата, затем растворяют осадок и кальций выделяют в виде сульфата [154] При этом,

если в растворе много аммонийных солей, то их перед осаждением кальция необходимо удалить.

При преобладающем содержании кальция, его отделяют от магния осаждением оксалатом аммония в виде оксалата кальция [154].

Фильтрат от осадка «аммиачной» группы, наполовину выпаривают, подкисляют HCl, нагревают до 70-80<sup>0</sup>С и приливают насыщенный раствор (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. В присутствии метилового оранжевого, раствор нейтрализуют аммиаком до перемены цвета индикатора и оставляют стоять на 2-3 часа при комнатной температуре, 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<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (или Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, Na(NH<sub>4</sub>)HPO<sub>4</sub>).

В этот раствор, при перемешивании добавляют 10%-ный раствор NH<sub>4</sub>OH до щелочной реакции. После выделения осадка Mg(NH<sub>4</sub>)PO<sub>4</sub>×6H<sub>2</sub>O, добавляют избыток аммиака и выдерживают раствор в течение 8-12 часов, затем отфильтровывают.

Прокаливание этого осадка при температуре 900-1100<sup>0</sup>С позволяет получить пирофосфат магния Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и аммиак, который может повторно использоваться в процессе.

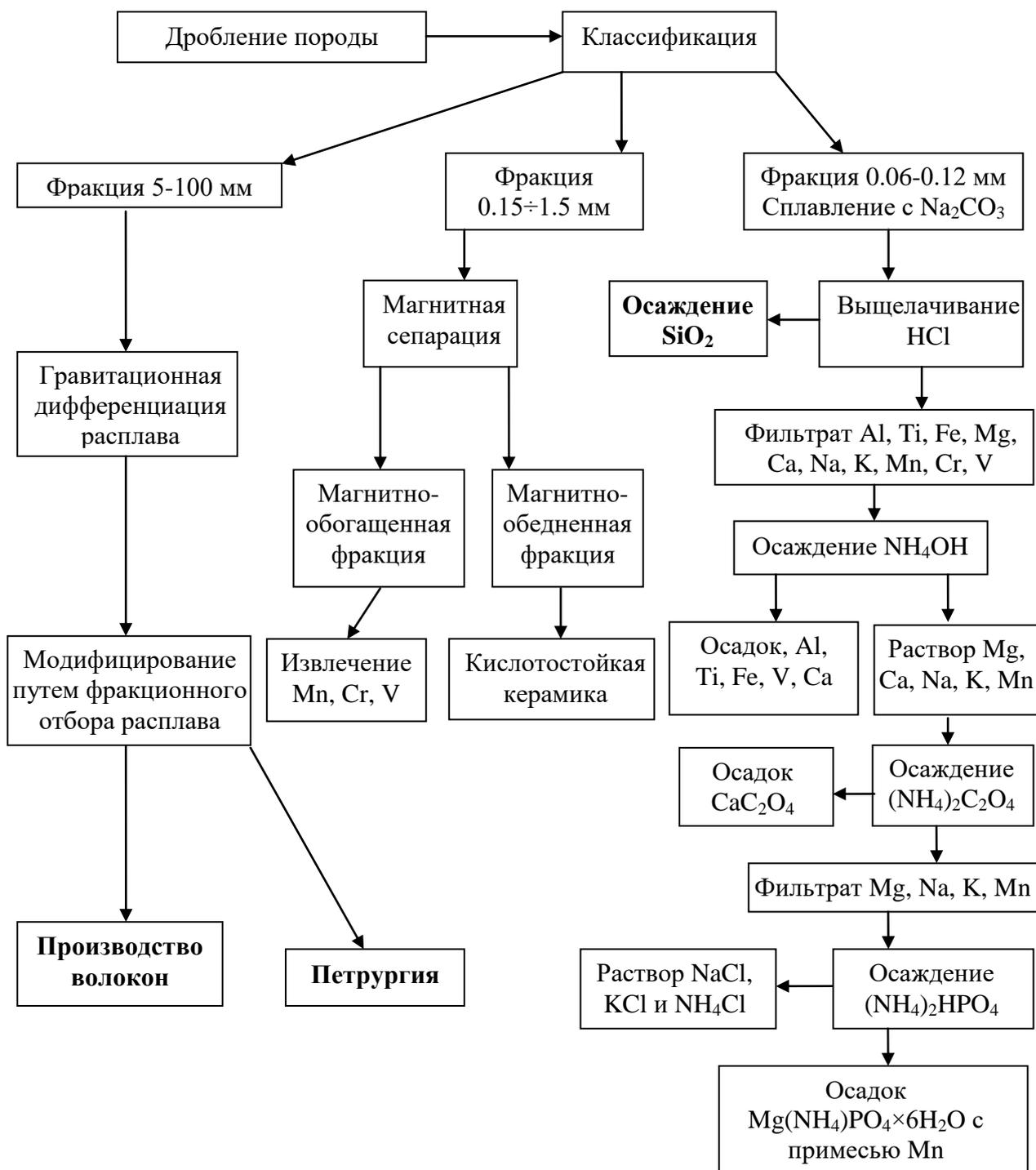
Значительная часть марганца попадает в осадок с Mg(NH<sub>4</sub>)PO<sub>4</sub>×6H<sub>2</sub>O.

Гексагидрат магнийаммонийфосфата, содержащий примесь марганца, – комплексное минеральное удобрение пролонгированного действия.

Конечный фильтрат комплексной переработки содержит, кроме щелочных металлов (Na и K) только аммонийные соли.

Предлагаемая схема переработки отходов габбро-базальтового сырья позволяет эффективно решить задачу его комплексного использования рис. V-2.

Рис.V-2. Принципиальная схема комплексной переработки габбро-базальтового сырья.



### **5.3. 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. Как показали результаты выполненных исследований (раздел 5.2), 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" [157], говорится о том, что "марганцевые руды в России являются остродефицитным сырьем". Потребности российской металлургии практически полностью удовлетворяются за счет импорта. Ежегодно в страну ввозится 800-1000 тыс.т товарных марганцевых руд, преимущественно из Казахстана, и более 300 тыс.т марганцевых сплавов (экспортировались, в основном, из Украины). Качество марганцевых руд России низкое. При этом отечественные марганцевые руды содержат повышенные количества вредных или нежелательных примесей - фосфора, железа и кремнезема. Перспективы выявления в России новых месторождений качественных руд марганца невелики, поэтому зависимость страны от импорта сохранится и в обозримой перспективе.

По данным [157] хромовые руды в России также являются дефицитным сырьем, но ситуация с ними несколько иная. Собственная добыча обеспечивает от одной трети до половины хромового сырья, требующегося российской металлургии. Ежегодно в страну импортируется около 1 млн.т хромитов, в основном, из Казахстана. Проблема импорта сырья может обостриться после ввода в Казахстане нового ферросплавного завода, из-за чего поставка руды в Россию уменьшится и сырьевой дефицит усилится. Несмотря на слабую

минерально-сырьевую базу, некоторые возможности для увеличения производства товарных хромовых руд в России есть. В частности, в Докладе рекомендуется детальное изучение и отработка даже мелких месторождений на Среднем и Южном Урале.

Основное производство ванадия в РФ базируется на попутном получении из титаномагнетитов [158]. Сквозное извлечение ванадия, при существующей многооперационной технологической схеме, не превышает 50%. Но самый существенный недостаток ванадиевого производства заключается в высоком уровне загрязнения пылегазовыми, жидкими и твердыми отходами.

Экологические проблемы привели к закрытию ванадиевых производств в Германии и Финляндии, ограничению выпуска феррованадия в Чехии. Постоянно возникают проблемы с природоохранными органами на «Ванадий-Тулачермете». По мнению авторов статьи [158], выход из такой ситуации только один: реконструкция действующих производств.

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.

Как уже отмечалось, 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  $Mg(NH_4)PO_4 \times 6H_2O$ .

Для выделения Mn, осадок растворяют в азотной кислоте и разбавляют равным объемом воды. После этого, в нагретый раствор (не допуская его выпаривания досуха), добавляют небольшими порциями  $KClO_3$ . Когда жидкость над осадком станет светлой и при добавке  $KClO_3$ , раствор не будет темнеть – осаждение закончено. Раствор разбавляют горячей водой, перемешивают и оставляют нагретым на 15-20 мин.

Затем добавляют холодной воды, охлаждают раствор, отфильтровывают осадок и промывают его  $\text{HNO}_3$ , или холодной водой. Мелкий, темнобурый (иногда почти черный) осадок представляет собой гидратированную двуокись марганца.

При высоком содержании Mn (1-2%), (как уже было отмечено в предыдущем разделе) его можно выделить из «аммиачной» группы.

Хром и ванадий целесообразнее извлекать из растворов выщелачивания, образующихся в процессе модифицирования состава сырья хлороводородной кислотой, либо из придонного слоя при кристаллизационной дифференциации расплава.

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

Твердый остаток и фильтрат, после осаждения аммиаком, перерабатываются по схеме, приведенной в разделе 5.2. 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 [154].

В литературе [159] также имеются сведения об извлечении хрома и ванадия из концентрата, содержащего:  $\text{TiO}_2$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ;  $\text{FeO}$ ;  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ;  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$ , путем сплавления ( $800-1000^\circ\text{C}$ ) со смесью ( $\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{NaNO}_3$ ) и последующего выщелачивания продукта водой (Ж:Т=3, при  $25^\circ\text{C}$ ). 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 осуществить способом анионного разделения этих элементов [160]. Металлы переводят в уксуснокислый раствор, добавляют  $\text{H}_2\text{O}_2$  и проводят разделение на анионите Dowex 1×8. При разделении 0.14 г Cr и 0.014 г V остаточное содержание V составляло 0.12%, при этом выход ванадия 99.88%.

В монографии [161] приводятся сведения о пирометаллургической переработке железованадиевого концентрата, содержащего, %: 62-67 Fe, 1.0-1.3  $\text{V}_2\text{O}_5$ , 0.15 CaO, 0.7  $\text{SiO}_2$ . Технология переработки включала операции: грануляции смеси концентрата с кальцинированной содой, окислительный обжиг окатышей в шахтных печах при  $1200^\circ\text{C}$ , водное выщелачивание ванадатов натрия из обожженных окатышей, осаждение пентавалентного ванадия путем нейтрализации раствора серной кислотой, сушка и плавка  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

Наиболее полные сведения о комплексной переработке ванадиевого сырья, химии и технологии этого металла содержатся в монографии под ред. Бамбурова В.Г. [162].

Из минералов, входящих в состав габбро-базальтовых пород (Глава I), марганец содержится, в основном, в тефроите (железистые оливины содержат до 5% MnO) и марганмагнетите; хром - в хромшпинелях (магнохромит  $(\text{Mg,Fe})\text{Cr}_2\text{O}_4$ , хромпикотит  $(\text{Mg,Fe})(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$ , алюмохромит  $\text{Fe}(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$ ) и хромистом магнетите; концентрирование ванадия связано с ванадомагнетитом (до 8% V), кроме того, в качестве изоморфной примеси, V присутствует в титаните и ильмените.

При модифицировании сырья методом гравитационной дифференциации расплава, акцессорные металлы концентрируются в придонном слое, который составляет  $\approx 9\%$  от общей массы [109] и состоит из оливина и рудных минералов - магнетита, ильменита и (или) титанита.

Химический состав придонного слоя содержит, в основном, (как уже было указано в разделе 3.3) железо, магний и незначительное количество кремния, титана и алюминия.

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 [154]. Сырье сплавляют с карбонатом натрия и в водную вытяжку переводят хром и алюминий. Для полного извлечения Al, при выщелачивании сплава водой, добавляют NaOH. В отфильтрованном щелочном растворе, осаждают алюминий (вместе с примесью SiO<sub>2</sub>) кипячением с нитратом аммония. В фильтрате от Al, осаждают аммиаком хром, после восстановления спиртом и хлороводородной кислотой. Оставшийся после водной вытяжки осадок растворяют в HCl и выделяют оставшуюся кремневую кислоту описанным ранее способом (раздел 5.2). В солянокислом растворе остается железо, магний, незначительное количество титана, а также марганец и ванадий. Осаждением аммиаком в осадок переводят Fe, Ti и V.

Отделение марганца, осажденного совместно с магнием, описано в разделе 5.2.

#### **5.4. Выводы к главе.**

Разработаны физико-химические основы пиро- и гидрометаллургических методов переработки отходов основных производств, использующих габбро-базальтовое сырье.

Предложены технологические варианты, позволяющие получать востребованные продукты различного состава.

Разработана принципиальная схема комплексной переработки габбро-базальтового сырья, включающая переработку отходов и побочных продуктов, а также извлечение аксессуарных металлов (Mn, Cr, V).

## ОБЩИЕ 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 модальным минеральным составам этих пород, приведенным в Петрографическом кодексе РФ.

3. На основе экспериментальных исследований и физико-химического моделирования процессов: магнитной сепарации измельченного сырья, кристаллизационной и гравитационной дифференциации расплавов; плавления в окислительной, восстановительной и инертной атмосферах; выщелачивания минеральными кислотами габбро-базальтового сырья, разработаны инновационные 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 акцессорных металлов (Mn, Cr и V).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. Маракушев А.А. (ред.). Петрография. Ч.1. Изд-во Московского университета. 1976. С.384.
2. Граменицкий Е.И., Котельников А.Р., Батанова А.М. и др. Экспериментальная и техническая петрология. М. Научный мир. 2000. С.416.
3. Левинсон-Лессинг Ф.Ю. Петрография. Госгеолиздат. Л.-М.1940. С.286.
4. Проблемы каменного литья (сб.). Отв. ред. Овчаренко Ф.Д. Киев. Изд-во АН УССР. 1963. С.227.
5. Пеликан А. Плавленные камни. М. Металлургия. 1958. С.208.
6. Хан Б.Х., Быков И.И., Кораблин В.П. и др. Затвердевание и кристаллизация каменного литья. К. Наукова думка. 1969. С.193.
7. Липовский И.Е., Дорофеев В.А. Основы петрургии. М. Металургия. 1972. С.320.
8. Регельман Х.З. Машины для формирования химических и минераловатных волокон. М. Стройиздат. 1980. С.278.
9. Каминская А.Ю. / Химия и технология минерального волокна. Российский химический журнал. // 2003. Т.XLVII. №4. С.32-38.
10. Земцов А.Н., Гаврилов-Кремичев Н.Л., Николаева И.Л. / Минеральная вата на основе горных пород: перспективы развития производства и применения. // Проектирование и строительство в Сибири. 2002. № 1 (7). С.27-28.
11. Кренёв В.А., Бабиевская И.З., Дробот Н.Ф. и др. / Базальт – традиции и современность. // Ресурсы. Технологии. Экономика. 2005. №5. С.15-19.
12. ТУ 88 УССР 023.001-89. Сырье из горных пород для производства непрерывного волокна. Киев. 1989. С.10.
13. Пономарёв В.Б., Моженин В.И. Кадастр месторождений пород габбро-базальтовой группы. М. 1999. ЗАО НПК «Базальт-Композит». С.70.
14. Магматические горные породы. Гл. ред. Богатиков О.А. Ч.1. М. Наука. 1989. С.367; Ч.2. М. Наука. 1986. С.399.

15. Габбро-базальтовое сырьё для производства базальтового волокна. Промышленность строительных материалов. Серия 6. Вып. 1-2. Ред. Раскина Э.М., Земцов А.И. М.-Пермь. 2003. С.96.
16. Петрографический кодекс России. Магматические, метаморфические, метасоматические, импактные образования. Гл. ред. Богатиков О.А., Петров О.В., Морозов А.Ф. СПб. Изд-во ВСЕГЕИ. 2009. С.200.
17. Пугачёв В.Е. / Спецбазальт: базальтовые теплоизоляционные материалы и прогрессивная технология их производства. // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. 2007. №10. С.31.
18. Джигирис Д.Д., Махова М.Ф. Основы производства базальтовых волокон и изделий. М.Теплоэнергетик. 2002. С.416.
19. Базальтовая вата: история и современность. Сб. материалов. Сост. Земцов А.И., Огарышев С.И. Пермь. 2003. С.112.
20. Макаревич К.С., Верхотуров А.Д., Косицина Н.П. и др. / Влияние минерального состава некоторых магматических пород на процесс получения из них базальтового волокна. // Химическая технология. 2006. №3. С.8-12.
21. Кнотько А.В., Гаршев А.В., Давыдова И.Б. и др. / Химические процессы при термообработке базальтового волокна. // Коррозия: материалы, защита. 2007. №3. С.37-42.
22. Margha F.H., Abdel-Hamud S.A., Kato S. / Effect of  $ZrO_2$  Addition on Vickers Hardness of Modified Basalt Glass – Ceramics. J. of the Ceramic Society of Japan. 2007. V.115. N7. P.429-433.
23. Dolejs D., Wagner Th. / Thermodynamics modeling of non-ideal mineral-fluid equilibria in the system Si-Al-Fe-Mg-Ca-Mn-K-H-O-C at elevated temperature and pressure. Geochimica and Cosmochimica Acta. // 2008. V.72. P.526-553.
24. Гутников С.И., Малахов А.П., Лазорьяк Б.И. и др. / Влияние оксида алюминия на свойства базальтовых непрерывных волокон. // Журн. неорганической химии. 2009. Т.54. №2. С.223-228.

25. Перевозчиков Б.В. Предварительный обзор пригодности базитов северной части Тагильской зоны Урала для высокотехнологичного производства базальтовых волокон. Вестник Пермского университета. Геология. 2009. С.36-45.
26. Аблесимов Н.Е., Земцов А.И. Релаксационные эффекты в неравновесных конденсированных системах. Базальты: от извержения до волокон. М. 2010. С.400.
27. Кочергин О.В., Грановская Н.В., Кочергин Д.В. и др. / Пути обеспечения производителей минерального волокна габбро-базальтовым сырьем. // Стекло и керамика. 2012. №12. С.17-21.
28. Новицкий А.Г., Ефремов М.В. / Технологические аспекты горных пород различных месторождений для получения базальтового непрерывного волокна. // Стекло и керамика. 2012. №12. С.21-26.
29. Bayrak G., Ercenk E.U. Sen et. / Bond Strength of Basalt Glass-Ceramic Coating. Acta Physica Polonica A. // 2014. V125. P.620-622.
30. Fomichev S.V., Dergacheva N.P., Steblevskii A.V. et.al. / Produktion of Ceramic Materials by the Sintering of Ground Basalt. // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2011. V.45. No.4. P.526-529.
31. Dergacheva N.P., Babievskaya I.Z., Drobot N.F. et. al. / Behavior of Impurity Metals in the Fusion of Magmatic Rocks with a Mixture of Sodium Carbonate and Calcium Oxide. // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2011. V.45. No.4. P.517-520.
32. Fomichev S.V., Dergacheva N.P., Babievskaya I.Z. et.al. / Use of Highly Dispersed Basalt Powder for Manufacturing Stone Ceramics. Theoretical Foundations of Chemical Engineering. // 2013. V.47. No.5. P.626-628.
33. Дробот Н.Ф., Носкова О.А., Хорошилов О.А. и др. / Влияние содержания железа на процесс спекания измельченного базальта с целью получения керамики. // Неорган. материалы. 2014. Т.50. №3. С.304-308.
34. Смит Ф.Г. Физическая геохимия. М. Недра. 1968. С.386.

35. Жариков В.А. Основы физической геохимии. М. Наука. Изд-во МГУ. 2005. С.654.
36. Курнаков Н.С. Введение в физико-химический анализ. М.-Л. Изд-во АН СССР. 1940. С.562.
37. Аносов В.Я., Погодин С.А. Основные начала физико-химического анализа. М.-Л. Изд-во АН СССР. 1947. С.876.
38. Михеева В.И. Метод физико-химического анализа в неорганическом синтезе. М. Наука. 1975. С.272.
39. Коржинский Д.С. Теоретические основы анализа парагенезисов минералов. М. Наука. 1973. С.288.
40. Карпов И.К. / Расчет химических равновесий в открытых системах путем численной минимизации на ЭВМ потенциала Коржинского. // Докл. АН СССР. 1972. Т.205. №5. С.1221-1224.
41. Карпов И.К. Физико-химическое моделирование в геохимии. Новосибирск. Наука. 1981. С.247.
42. Авченко О.В., Чудненко К.В., Александров И.А. Основы физико-химического моделирования минеральных систем. М. Наука. 2005. С.229.
43. Чудненко К.В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритм, программное обеспечение, приложения. Новосибирск, Академическое изд.-во «ГЕО». 2010. С.288.
44. Синярев Г.Б., Ватолин Н.А., Трусов Б.Г. и др. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. М. Наука. 1982. С.263.
45. Синярев Г.Б., Ватолин Н.А., Моисеев Г.К. и др. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М. Металлургия. 1994. С.340.
46. Маракушев А.А. (ред.). Петрография. Ч.II. Изд-во Московского университета. 1981. С.326.

47. Магматические горные породы. Ред. Богатиков О.А. Т.3. М. Наука. 1985. С.488.
48. Афанасьева М.А., Бардина Н.Ю., Богатиков О.А. и др. Петрография и петрология магматических, метаморфических и метасоматических горных пород. М. Логос. 2001. С.768.
49. Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. М. Мир. 1966. Т.1-5.
50. Здорик Т.Б., Матиас В.В., Тимофеев И.Н. и др. Минералы и горные породы СССР. М. Мысль. 1970. С.440.
51. Хьюджес Ч. Петрология изверженных пород. М. Недра. 1988. С.321.
52. Хэтч Ф., Уэллс А., Уэллс М. Петрология магматических пород. М. Мир. 1975. С.512.
53. Миловский А.В. Минералогия и петрография. М. Недра. 1973. С.307.
54. Костов И. Минералогия. М. Мир. 1971. С.584.
55. Геологический словарь. Т.1 и 2. Паффенгольц К.Н. (отв. ред.) М. Недра. 1973. Т.1. С.487. Т.2. С.456.
56. Даминова А.М. Породообразующие минералы. М. Высшая. шк. 1974. С.174.
57. Бетехтин А.Г. Курс минералогии. М. Университетский книжный дом. 2010. С.736.
58. Штунц Х. Минералогические таблицы. М. ГНТИ по горному делу. 1962. С.492.
59. Smith J.V., Brown W.L. Feldspar minerals. V.1. Crystal structures, chemicals and microtextural properties. 2-nd. ed. N.-Y. Springer. 1988. P.828.
60. Holland T.J., Powell R. / Plagioclase feldspars: activity-composition relations based upon Darken`s Formalism Landau theory. // Amer. Mineral Soc. 1992. V.77. P.53-61.
61. Минералы (справочник). Т.V. вып.1. М. Наука. 2003. С.584.

62. Элмерс Э. Интерпретация фазовых диаграмм в геологии. М. Мир. 1975. С.302.
63. Минералы (справочник). Т.Ш, вып.2. М. Наука. 1981. С.616.
64. Добрецов Н.Л., Кочкин Ю.Н. Кривенко А.П. и др. Породообразующие пироксены. М. Наука. 1971. С.455.
65. Минералы (справочник). Т.Ш, вып.3. М. Наука. 1981. С.398.
66. Минералы (справочник). Т.Ш, вып.1. М. Наука. 1972. С.884.
67. Минералы (справочник). Т.V, вып.2. М. Наука. 2003. С.484.
68. Минералы (справочник). Т.П, вып.3. М. Наука. 1967. С.400.
69. Минералы (справочник). Т.П, вып.2. М. Наука. 1965. С.343.
70. Рашин Г.А. / К вопросу об особой роли железа при кристаллизации силикатных расплавов в неравновесных условиях. // Изв. АН СССР. Геология. 1961. № 11. С.160-163.
71. Мархасев Б.И. / Об оценке кислотно-основных свойств окислов. // ДАН АН СССР. 1965. Т.162. №3. С.667-670.
72. Гоберис С.Ю. / Некоторые аспекты получения силикатного расплава. // Огнеупоры. 1983. №5. С.12-13.
73. Дубровский В.А., Махова М.Ф., Рычко В.А. и др. Свойства расплавов основных магматических горных пород Украины. Сб. статей "Волокнистые материалы из базальтов Украины. Украинский филиал ВНИИ Стеклопластиков и стекловолокна. Киев. Изд-во Техника. 1971. С.1-8.
74. Додис Г.М., Кудинова И.В. / Структура расплава из базальтовых горных пород. // Журн. технических наук. Манас. 1(1). 2001. С.1-17.
75. Кутолин С.А., Кутолин В.А. Структурно-теплофизическая теория вязкости магматических расплавов. Препринт № 15. Новосибирск. ИГ СО АН СССР. 1988. С.32.
76. Шелудяков Л.Н. Состав, структура и вязкость гомогенных силикатных и алюмосиликатных расплавов. Алма-Ата. Наука. 1980. С.158.

77. Персигов Э.С. Вязкость магматических расплавов. М. Наука. 1984. С.158.
78. Hummel W., Arndt J. / Variation of viscosity with temperature and composition in the plagioclase system. // Contrib. Miner. and Petrol. 1985. V.90. №1. P.83-92.
79. Махова М.Ф., Сергеев В.П., Зайдлин Е.Б. и др. / Взаимосвязь вязкости расплавов и состава горных пород при получении стеклянных волокон. // Стекло и керамика.1990. №10. С.19-21.
80. Белов Н.В. Строение стекла в свете кристаллохимии силикатов. Стеклообразное состояние. М.-Л. Изд-во АН СССР. 1960. С.91-98.
81. Fomichev S.V., Babievskaya I.Z., Dergacheva N.P. et.al. / Criteria for Assessing Technological Properties of Gabbro-Basalt Rocks. // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2012. V.46. No.4. P.424-428.
82. Кренев В.А., Бабиевская И.З., Дергачева Н.П. и др. / Экспериментальные и расчетные методы определения минерального состава горных пород в производстве минеральных волокон и петрургии. // Неорган. материалы. 2013. Т.49. №4. С.424-428.
83. Ладохин С.В., Хан Б.Х., Ульянов В.Л. / Причины химической неоднородности расплавов для каменного литья. // Стекло и керамика. 1965. №3. С.7-9.
84. Рашин Г.А. Возможности управляемого минералообразования в петрургии. Проблемы каменного литья. Вып. 2. Киев. Изд-во АН УССР. 1968. С.12-16.
85. Хан Б.Х. Теория и практика процессов каменного литья. Институт проблем литья АН УССР. 1967. С.183-190.
86. Techer I., Advocat T., Lancelot J. / Dissolution kinetics of basaltic glasses: control by solution chemistry and protective effect of the alteration film. // Chemical Geology. V.176 (2001). N.1-4. P.235-263.

87. Mysen B.O. / Element partitioning between minerals and melt, melt composition and melt structure. // *Chemical Geology*. 2004. V.213. N1-3. P.1-16.
88. Четвериков С.Д. Руководство к петрохимическим пересчётам химических анализов горных пород и определения их химических типов. М. Госгеолтехиздат. 1956. С.246.
89. Соболев Р.Н., Фельдман В.И. Методы петрохимических пересчётов горных пород и минералов. М. Недра. 1984. С.214.
90. Lorenz W., Gwosdz W. Basalt. *Geologisches Jahrbuch. Reihe H. Heft 7. Bewertungskriterien für Industriemineralien, Steine und Erden Teil 4: Vulkanische Gesteine und Leichtzuschläge*. Hannover. 2000. P.89-99.
91. Уэйджер Д., Браун Г. Расслоенные изверженные породы. М. Мир. 1970. С.552.
92. Ритман А. Устойчивые минеральные ассоциации изверженных пород. М. Мир. 1975. С.286.
93. Карпов И.К., Киселев А.И., Летников Ф.А. Химическая термодинамика в петрологии и геохимии. Иркутск. СО АН. 1971. С.386.
94. Булах А.Г. Методы термодинамики в минералогии. Ленинград. Недра. 1974. С.184.
95. Бабиевская И.З., Фомичев С.В., Кренев В.А. / Равновесный состав продуктов плавления основных минералов, входящих в состав базальта. // *Неорг. материалы*. 2009. Т.45. №1. С.58-64.
96. Бабиевская И.З., Дробот Н.Ф., Фомичев С.В., и др. / Физико-химическое моделирование процессов формирования базальтовых расплавов для петрургии. // *Неорганические материалы*. 2008. Т.44. №12. С.1476-1482.
97. Бабиевская И.З., Дробот Н.Ф., Фомичев С.В. и др. / Расчет минерального состава базальтовых пород. // *Неорганические материалы*. 2009. Т.45. №8. С.987-989.
98. Иодер Г.С., Тилли К.Э. Происхождение базальтовых магм. М. Мир. 1965. С.248.

99. Powell R., Holland T.J.B. / On the formulation of simple mixing models for complex phases. // Amer. Mineral. 1993. V.78. P.1174-1180.
100. Powell R., Holland T.J.B. / Relation formulation of the thermodynamics of mineral solid solutions: activity modelling of pyroxenes, amphiboles and micas. // Amer. Mineral. 1999. V.84. P.1-14.
101. Berman R.G. / Internally- consistent thermodynamic data for mineral in the system  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ . // J. Petrol. 1988. V.29. №2. P.455-522.
102. Фрондел Дж. Минералогия луны. М. Мир. 1978. С.254.
103. Neal C.R., Hackler M.D., Snyder G. et al. / Basalt Generation at the Apollo 12 site. Part 1: new data classification and re-evaluation. // Meteorite. Planet Sci. 1994. V.29. P.334-338.
104. Бабиевская И.З., Дробот Н.Ф., Фомичев С.В. и др. / Расчет минеральных составов горных пород группы габбро по данным химического анализа. // Неорган. материалы. 2011. Т.47. №6. С.709-712.
105. Darwin C. Geological observation on the Volcanic islands, visited during the voyage of H.M.S. Beagle. London. 1844. P.175.
106. Bowen N.L. / Crystallization differentiation in Silicate liquids. // Am. J. Sci. 1915. 4th. Ser.39. P.175-191.
107. Вольдман Я. Исследование процессов плавления и кристаллизации горных пород типа базальта. Проблемы каменного литья. Киев. Изд-во АН УССР. 1963. С.65-77.
108. Дробот Н.Ф., Кренев В.А., Куприянова Т.А. и др. / Исследование базальтовых материалов локальными рентгеноспектральными методами анализа // Неорган. материалы. 2009. Т.45. №3. С.324-329.
109. Бабиевская И.З., Гавричев К.С., Дергачева Н.П. и др. Способ плавления базальтового сырья. Патент RU 2 297 986 С 1. Опубл. 27.04.2007. Бюл.№12.

110. Кармазин В.В., Кармазин В.И. Обогащение полезных ископаемых. Т.1. Магнитные и электрические методы. М. Изд-во МГГУ. 2005. С.669.
111. Заварицкий В.А. Петрография. Ч.П. Осадочные и метаморфические породы. 1969 Л. Изд-во ЛГУ. С.384.
112. Жданов С.П., Егорова Е.Н. Химия цеолитов. Л. Наука. 1968. С.158.
113. Дробот Н.Ф., Носкова О.А., Баранчиков А.Е. и др. / Фазовый состав метаморфизированного базальта и продуктов его спекания. // Неорган. материалы. 2016. Т.52. №1. С.1-8.
114. Бекман И.Н. / Диагностика базальтовых волоконных адсорбентов. // Вестник МГУ. Серия 2. Химия. 2003. Т.44. №5. С.342-351.
115. Щербак Т.Н., Бекман Н.Н., Железнов А.В. и др. Способ получения сорбентов для очистки газов АС 1528553 СССР. Б.И. 1989. №46.
116. Черняк А.С. Химическое обогащение руд. М. Недра. 1976. С.295.
117. Бабиевская И.З., Дергачева Н.П., Фомичев С.В. и др. / Взаимодействие базальта с хлороводородной кислотой. // Химическая технология. 2008. Т.9. №3. С.103-107.
118. Кочеткова Н.В., Дергачева Н.П., Фомичев С.В. и др. / Исследование процесса взаимодействия базальта с хлороводородной кислотой. // Журн. неорган. химии. 2009. Т.54. №6. С.907-911.
119. Кочеткова Н.В., Дергачева Н.П., Фомичев С.В. и др. / Физико-химическое моделирование и экспериментальное исследование взаимодействия в системе Si-Al-Ca-Mg-Fe-Na-K-V-Cl-H-O. // Журн. неорган. химии. 2009. Т.54. №7. С. 1205-1211.
120. Кочеткова Н.В., Дергачева Н.П., Фомичев С.В. и др. / Физико-химическое моделирование и экспериментальное исследование взаимодействия в системе Si-Al-Ca-Mg-Fe-Na-K-Cr-Cl-H-O. // Журн. неорган. химии. 2010. Т.55. №7. С.1194-1197.

121. Чекмарев А.М. Сольвометаллургия - перспективное направление металлургии редких и цветных металлов. М. ЗАО "Изд-во Атомэнергоиздат". 2004. С.187.
122. Горячев А.И., Зайцев Б.Е., Изотов А.Д. / Влияние неводных растворителей на кинетику растворения магнетита в хлороводородной кислоте. // Журн. физической химии. 1999. Т.73. №7. С.1220-1226.
123. Дробот Н.Ф., Носкова О.А., Фомичев С.В. и др. / Взаимодействие базальта с кислотно-органическими средами. // Химическая технология. 2009. Т.10. №2. С.112-118.
124. Кочеткова Н.В., Дергачева Н.П., Фомичев С.В. и др. / Взаимодействие базальта с ортофосфорной кислотой. // Журн. неорган. химии. 2009. Т.54. №6. С.912-917.
125. Дергачева Н.П., Кочеткова Н.В., Фомичев С.В. и др. / Выщелачивание базальта ортофосфорной кислотой. // Неорган. материалы. 2009. Т.45. №12. С.1462-1465.
126. Голыинко-Вольфсон С.Л., Сычев М.М., Судакас Л.Г. Химические основы технологии применения фосфатных связок и покрытий. Л. Химия. 1968. С.189.
127. Babievskaya I.Z., Dergacheva N.P., Fomichev S.V. et al. / Modifying the Composition of Gabbro Basalts by Leaching with Hydrochloric and Phosphoric Acids. // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2010. V.44. N4. P.580-583.
128. Кренев В.А., Бабиевская И.З., Дергачева Н.П. Способ подготовки базальтового сырья. Пат. RU 2 361 825 С1. Оpubл. 20.07.2009. Бюл. №20.
129. Кренев В.А., Еременко И.Л., Кузнецов Н.Т. и др. Способ получения керамических изделий. Пат. RU 2 361 844 С2. Оpubл. 20.07.2009. Бюл. №20.
130. Кренев В.А., Бабиевская И.З., Дергачева Н.П. и др. Способ оптимизации состава базальтового сырья. Пат. RU 2 398 744 С2. Оpubл. 10.09.2010. Бюл. №25.

131. Фомичев С.В., Бабиевская И.З., Дергачева Н.П. и др. / Оценка и модифицирование состава габбро-базальтовых пород для получения минеральных волокон и изделий каменного литья. // Неорган. материалы. 2010. Т.46. №10. С.1240-1245.
132. Будников П.П., Балкевич В.Л., Бережной А.С. и др. Химическая технология керамики и огнеупоров. М. Строиздат. 1972. С.552.
133. Фомичев С.В., Дергачева Н.П., Носкова О.А. и др. / Получение керамических материалов из базальта с использованием связующего компонента. // Химическая технология. 2011. Т.12. №3. С.129-133.
134. Корбридж Д. Фосфор. Основы химии, биохимии, технологии. М.Мир. 1982. С.680.
135. Судакас Л.Г. Фосфатные вяжущие системы. СПб. Анатолия. 2008. С.234.
136. Копейкин В.А., Петрова А.П., Рашкован И.Л. Материалы на основе металлофосфатов. М. Химия. 1976. С.199.
137. Пивинский Ю.Е. Теоретические аспекты технологии керамики и огнеупоров. Избранные труды Т.1. СПб. Стройиздат. 2003. С.544.
138. Топильский Р.Я., Пивинский Ю.Е. Прессование порошковых керамических масс. М. Metallургия. 1987. С.176.
139. С.В.Фомичев, Н.Ф.Булычев, Н.П.Дергачева и др. / Получение тонкодисперсного порошка базальта методом ультразвукового диспергирования. // Химическая технология. 2012. Т.13. №3. С.193-196.
140. Абрамов О.В. Воздействие мощного ультразвука на жидкие и твердые металлы. М. Наука. 2000. С.320.
141. Неметаллические ископаемые СССР. Гл. ред. Ферсман А.Е. М.-Л. Изд-во АН СССР. 1941. Т.5. С.602.
142. Буков Н.Н., Горохов Р.В., Левашов А.С. и др. Полимерная композиция для защитного антикоррозийного покрытия барьерного типа. Патент RU 2 394 058 С2. Оpubл. 10.07.2010.

143. Ефанова В.В. / Активированные базальтовые чешуйки - новый наполнитель для полимерных антикоррозионных покрытий барьерного типа. // Хімічна промисловість України. 2000. №3. С.52-57.
144. Тарасюк Е.В., Шилова О.А., Хашковский С.В. / Золь-гель технология получения стеклокерамических и гибридных покрытий. // Труды РХТУ им. Д.И.Менделеева. Т13. №3. С.17-31.
145. Кингери У.Дж. (ред.) Процессы керамического производства. М. Иностранная литература. 1960. С.280.
146. Бабиевская И.З., Дергачева Н.П., Дробот Н.Ф. и др. / Физико-химическое моделирование процессов сплавления базальта и диабазы с карбонатом натрия и его смесью с оксидом кальция. // Неорган. материалы. 2010. Т.46. №1. С. 72-76.
147. Дробот Н.Ф., Носкова О.А., Стеблевский А.В. и др. / Извлечение ценных компонентов базальта методом спекания его с карбонатом натрия. // Химическая технология. 2010. Т.11. №9. С.536-542.
148. Ни Л.П. Физическая химия гидрощелочных процессов получения оксида алюминия. Алматы. КазгосИНТИ. 2001. С.148.
149. Троицкий И.А., Железнов В.А. Металлургия алюминия. М. Metallurgy. 1984. С.400.
150. Пономарев В.Д., Сажин В.С., Ни Л.П. Гидрохимический щелочной способ переработки алюмосиликатов. М. Metallurgy. 1964. С.105.
151. Джеффри П. Химические методы анализа горных пород. М. Мир. 1973. С.470.
152. Фурман А.А. Неорганические хлориды. М. Химия. 1980. С.145.
153. Запольский А.К., Баран А.А. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды. Л. Химия. 1987. С.208.
154. Гиллебрандт В.Ф., Мендель Г.Э., Брант Г.А. и др. Практическое руководство по неорганическому анализу. М. Химия. 1966. С.1111.

155. Анализ минерального сырья. Ред. Книпович Ю.Н., Морачевский Ю.В. Л. ГХИ. С.1056.
156. Drobot N.F., Noskova O.A., Steblevskii A.V. et al. / Use of Chemical and Metallurgical Methods for Processing of Gabbro - Basalt Raw Material. // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2013. V.47. N4. P.484-488.
157. Храмов О.Г. (ред.) Государственный доклад «О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2013 г.». Минерал-Инфо. М. 2014. С.384.
158. Каменских А.А., Леонтьев Л.И., Ватолин Н.А. и др. / Проблемы производства ванадия в России. // Химическая технология. 2000. №1. С.13-15.
159. Каган В.С., Перфильев Л.В. / Извлечение хрома и ванадия из ильменитового концентрата термохимическим методом. // Комплексное использование минерального сырья. 1990. №6. С.37-40.
160. Андреев О.И. Способ анионообменного разделения хрома и ванадия. Патент Ru 2126846. Оpubл. 27.02.1999.
161. Леонтьев Л.И., Ватолин Н.А., Шаврин С.В. Пирометаллургическая переработка комплексных руд. М. Metallurgia. 1997. С.432.
162. Комплексная переработка ванадиевого сырья: химия и технология. Мизин В.Г., Рабинович Е.М., Сирина Т.Г. и др. Отв. ред. Бамбуров В.Г. УрО РАН. 2005. С.416.