

## Дослідження впливу середовища на процеси плавлення гірських порід базальтоподібного складу та змочування ними платини

І. М. Дідук, Ю. М. Чувашов, О. М. Яценко, Н. І. Кошеленко,  
В. І. Божко, Г. Ф. Горбачов, В. М. Клевцов, Є. О. Рибалка,  
Ю. Й. Смірнов

*Проведено дослідження впливу середовища на процеси плавлення гірських порід базальтоподібного складу. Представлено результати зміни крайового куту змочування базальтовим розплавом платинової пластини в окиснювальному та відновлювальному середовищах і в атмосфері гелію та азоту при температурах 1000—1500 °С.*

### Вступ

Магматичні гірські породи базальтоподібного складу все більш широке застосування знаходять у виробництві різних матеріалів та виробів, у складі яких базальт піддається спеціальній технологічній переробці — плавленню.

В природних умовах розплави гірських порід типу базальтів у процесі вулканічного виверження та доволі повільного остигання лави майже повністю перейшли в кристалічний стан. Технологія виробництва волокон з гірських порід має ряд особливостей, зумовлених природною структурою та хімічним складом вихідної сировини.

Мінералогічний аналіз порід, які відповідають вимогам промисловості для виробництва волокон, вказує на те, що вони в основному складаються з залізомагнезійних силікатів — 50—52% — піроксенів (із структурною формулою  $R_2[Si_2O_6]$  ( $R$  — Mg, Fe, Ca, Al, Na) і в основному представлені мінералами — авгітом  $Ca(Mg, Fe, Al)[(Si, Al)_2O_6]$ , енстатитом  $Mg_2[Si_2O_6]$  та гіперстеном  $(Fe, Mg)_2[Si_2O_6]$  та олівіні (із структурною формулою  $(Mg, Fe)_2[SiO_4]$ , де атоми Mg, Fe ізоморфно заміщають один одного, хімічний склад (%): MgO — 45—50, FeO — 8—20, Ni — 0,01—0,3, Co — 0,001—0,01); алюмосилікатами — 41—43 плагіоклази (у вигляді ізоморфного ряду альбіту  $Na[AlSi_3O_8]$  і анортиту  $Ca[Al_2Si_2O_8]$ , хімічний склад (%):  $SiO_2$  — 43—68,  $Al_2O_3$  — 19—36, CaO — 0—21,  $Na_2O$  — 0—10,8, спостерігаються включення K та Fe); магнетитами, скловидними речовинами та рудними мінералами — 6—9% [1—7].

Середній хімічний склад базальтів, що відповідають вимогам, які пред'являються промисловістю для виробництва базальтових волокон, наступний (%):  $SiO_2$  — 48—49;  $Al_2O_3$  — 12—14;  $(Fe_2O_3 + FeO)$  — 10—13,5;  $TiO_2$  — 1,0—1,6; MnO — 0,25; CaO — 7,5—8,1; MgO — 5,9—6,71;  $(K_2O + Na_2O)$  — 2,7—3,81;  $SO_3$  — 0,03; в. п. п. — 2,7—3,81. Одним з найбільш важливих технологічних процесів у виробництві базальтових волокон є плавлення, основні етапи якого — нагрів сировини,

© І. М. Дідук, Ю. М. Чувашов, О. М. Яценко, Н. І. Кошеленко,  
В. І. Божко, Г. Ф. Горбачов, В. М. Клевцов, Є. О. Рибалка,  
Ю. Й. Смірнов, 2008

ї плавлення та отримання гомогенного аморфного розплаву, а також кут змочування розплавом матеріалу фільрного живильника.

В раніше проведених дослідженнях [8] вивчено процеси, які відбуваються при нагріванні гірських порід базальтової групи. В інтервалі температур 800—1000 °С базальт, що містить (%) магнетит (5), олівін (15), піроксен (54) і плагіоклаз (25), змінює початковий сіро-чорний колір на світло-бурий внаслідок окиснення магнетиту в гематит. Зерна інших мінералів лишались без змін. Зі збільшенням температури поверхня зразку знову почорніла із-за утворення навколо зерен олівіну темної склоподібної кайми, збагаченої іонами двовалентного заліза. При температурі 1050—1100 °С склоподібна кайма біля кристалів олівіну збільшувалась і надавала поверхні блискучого виду. Кристали плагіоклазу розплавлялись і переходили в склоподібний стан. Кристали авгіту оплавлялись і поступово розчинялись в склі. Ребра зразку округлялись. При температурі 1165 °С зразок повністю розплавлявся. В розплаві залишались рештки крупних кристалів авгіту і олівіну, які при подальшому підвищенні температури поступово зникали. Останніми при температурі 1295 °С розчинялись дрібні кристали магнетиту. Температура 1295 °С вважається температурою ліквідусу.

Звичайно в промислових умовах плавлення базальтоподібної сировини магматичного походження здійснюють в печах при температурах 1400—1450 °С. При таких температурах основний нагрів (до 95%) відбувається за рахунок теплового радіаційного випромінювання. Під дією високих температур в розплавах проходять складні термохімічні реакції, які зумовлені мінералогічним та хімічним складом гірської породи, середовищем та температурою плавлення. При цьому слід зазначити, що температура плавлення олівінів знаходиться в межах 1205 °С, піроксенів — 1540—1550 °С, альбіту — 1100—1250 °С, анортиту — 1550 °С.

Мета цієї роботи — вивчити вплив середовища на процеси плавлення гірських порід базальтоподібного складу та змочування ними платинової пластини.

### **Матеріали та методика досліджень**

Досліджувані зразки готували з сировини гірських порід базальтоподібного складу, попередньо очищених від різного роду домішок та пилу. Відбір та усереднення проб проводили за класичною схемою, яка прийнята в мінералогії та силікатному аналізі. Плавлення гірської породи здійснювали на платиновій пластині в лабораторних електропечах зі спеціальними пристроями для створення відповідного атмосферного середовища. Для порівняння дослідження виконували в різних умовах плавлення сировини: в атмосферах водню, гелію та азоту.

На рис. 1 представлений знімок розплаву базальту на платиновій підложці в окиснювальному середовищі в звичайних умовах, а на рис. 2 — на платиновій пластині в спеціальній печі-установці.

При нагріванні гірської породи рідка фаза починає з'являтися при температурі 1100—1150 °С, а при досягненні температури 1180—1200 °С основна маса базальту (до 90%) переходить в розплавлений стан незалежно від умов утворення вихідного кристалічного агрегату. При температурі 1250 °С кількість рідкої фази продовжує рости завдяки плавленню кристалів магнетиту.

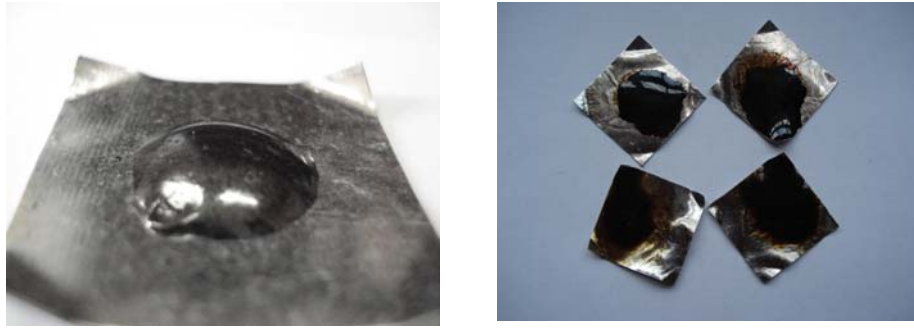


Рис. 1. Розплав базальту на платині в звичайних умовах.

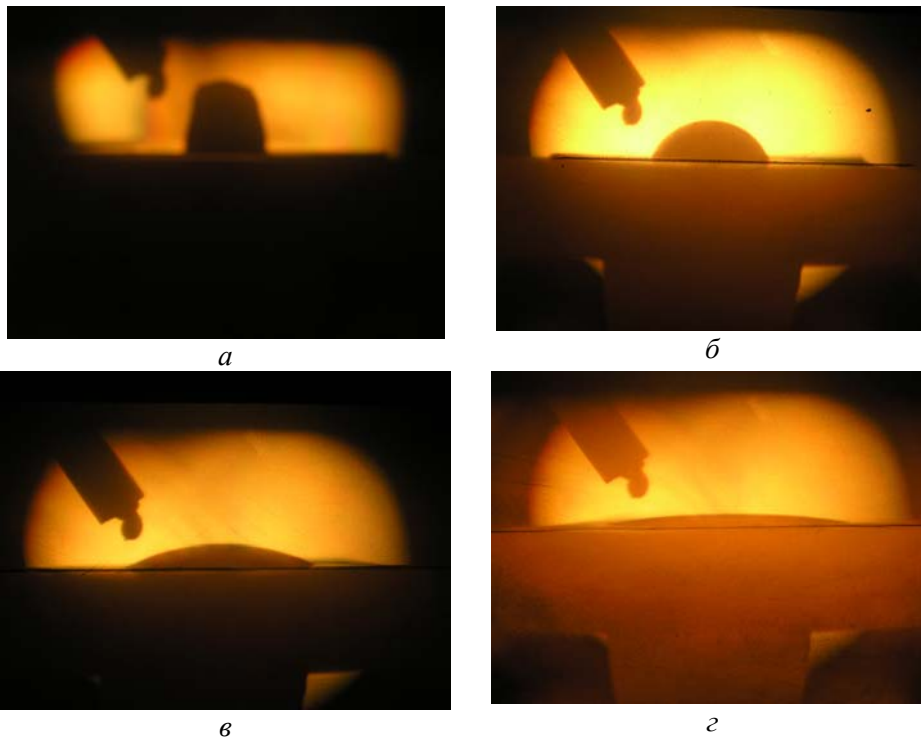


Рис. 2. Змочування платини розплавом базальту в окиснювальному середовищі при різних температурах (°C): *a* — 1140; *б* — 1200; *в* — 1300; *г* — 1350.

Нагрівання базальту на повітрі супроводжується оксидними процесами, в результаті яких утворюється магнетит. Плавлення базальтів починали при температурі 1100 °C. Першим плавиться піроксен, далі при температурі 1200 °C — плагіоклаз, при температурі 1350 °C отримано відносно однорідне гомогенне скло без пухирців газів. Підвищення температури плавлення до 1600 °C дозволяє прогріти не лише поверхневий шар розплаву базальту, а всю товщину за менший період часу.

Термохімічні процеси, що мають місце в розплаві безпосередньо під газовими пальниками при різних температурах та тиску газоповітряної суміші, підтверджують значний вплив окисно-відновлювальних реакцій на властивості розплаву, отримання та характеристики базальтових волокон.

Раніше показано, що в гірських породах базальтоподібного складу залізо присутнє в різній валентності одночасно в вигляді силікатів і оксидів. При нерівноважному протіканні процесу кристалізації можливі

різні зміни в кількісних співвідношеннях між вказаними кристалічними фазами, які залежать від умов мінералоутворення [9—11]. Для створення найбільш раціональних, з точки зору протікання, фізико-хімічних процесів плавлення базальтоподібної сировини та умов роботи печі необхідний точний вибір середовища пічного простору. Можна припустити, що створення спеціальних умов отримання розплавів позитивно впливатиме на потрібну кількість заліза в різних валентних станах.

При плавленні гірської породи в звичайних плавильних печах в результаті окиснення заліза співвідношення  $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{FeO}$  збільшується порівняно із співвідношенням їх у вихідній сировині. Корегувати цей параметр доволі важко. Співвідношення оксидів заліза ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{FeO}$ ) в розплаві залежить від середовища пічного простору. В оксидному середовищі співвідношення  $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{FeO}$  в розплаві значно зростає завдяки утворенню, в першу чергу, досить великої кількості магнетиту, який не завжди позитивно впливає на показники виробництва волокон. Зменшення або збільшення співвідношення  $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{FeO}$  впливає на процес кристалізації оксидів заліза.

Відмінність в проходженні процесів плавлення можна прослідити на прикладі зміни крайового кута змочування пластини розплавом при різних умовах плавлення (середовище, температура, час) (рис. 3). При плавленні в відновлювальному середовищі співвідношення  $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{FeO}$  в розплаві зменшується і можливість утворення магнетиту значно скорочується. Надлишок  $\text{FeO}$  йде на утворення інших мінералогічних фаз. При цьому змінюється температура плавлення, в'язкість, аморфність та інші властивості. Такий підхід позитивно впливає на процеси плавлення і гомогенізації, в'язкість, властивості виробки розплаву та в подальшому на характеристики волокон. В процесі відновлювальних реакцій оксид заліза переходить в закис, яка здатна утворювати в силікатних розплавах шпінель  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  та складну шпінель типу  $\text{AB}_2\text{O}_4$  або  $\text{A}(\text{A}, \text{B})\text{O}_4$ , де А —  $\text{Mg}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ; В —  $\text{Al}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ .

В атмосфері водню одночасно з відновлювальними реакціями в розплавах базальтів через активне поглинання водню платиновою пластинкою (розчинність водню в платині:  $0,067 \text{ см}^3/100 \text{ г}$  при температурі  $409^\circ\text{C}$  та  $0,93 \text{ см}^3/100 \text{ г}$  при температурі  $1342^\circ\text{C}$ ) змінюються фізико-

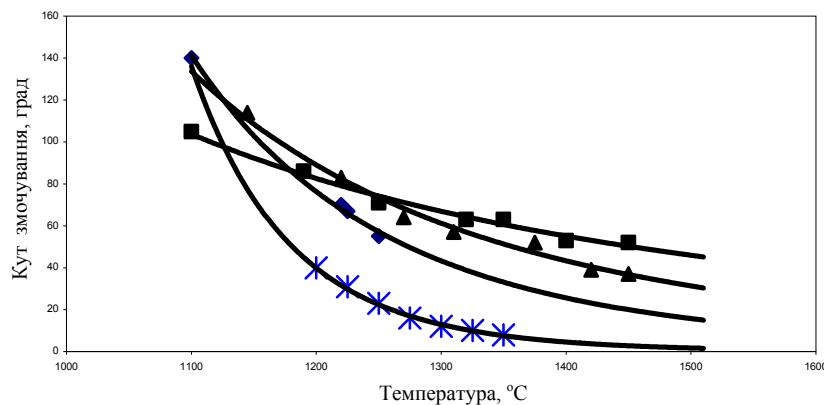
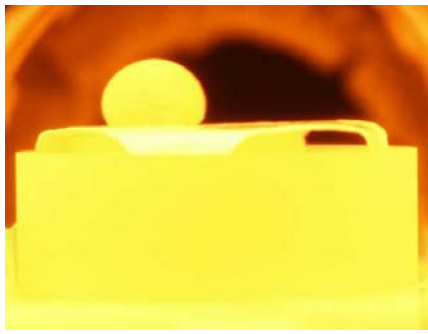
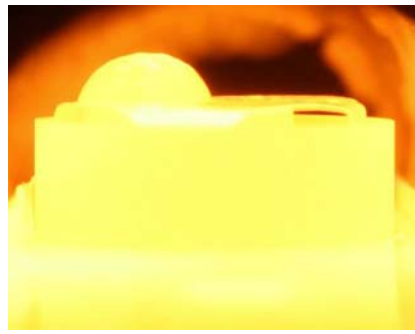


Рис. 3. Крайовий кут змочування платини розплавом базальту в різних середовищах: ◇ — водень; ▲ — гелій; ■ — азот; \* — окиснювальне.



*a*



*б*

Рис. 4. Змочування платини розплавом базальту в середовищі водню при різних температурах ( $^{\circ}\text{C}$ ): *a* — 1180; *б* — 1250; *в* — 1510.

хімічні властивості самої платини (значно знизилася пластичність, внаслідок чого відбулося розтріскування пластини). Спостерігалася також зміна фізико-хімічних характеристик масивного базальтового скла (рис. 4, 5).



*в*

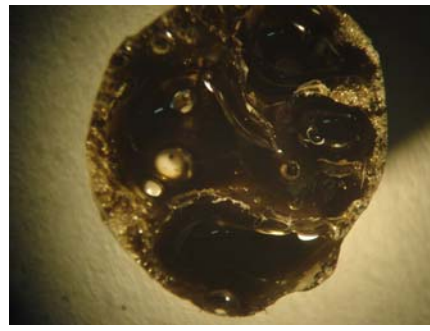
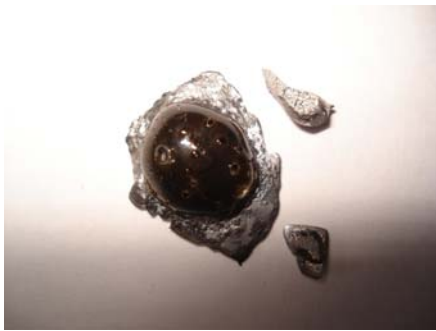


Рис. 5. Знімки платинової пластини та краплі розплаву після витримки в середовищі водню.

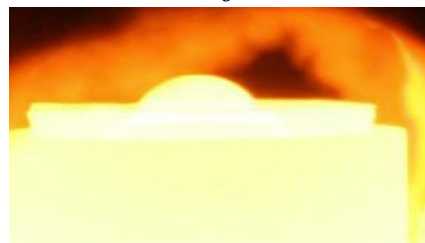


*a*



*б*

Рис. 6. Змочування платини розплавом базальту в середовищі азоту при різних температурах ( $^{\circ}\text{C}$ ): *a* — 1250; *б* — 1320; *в* — 1450.



*в*

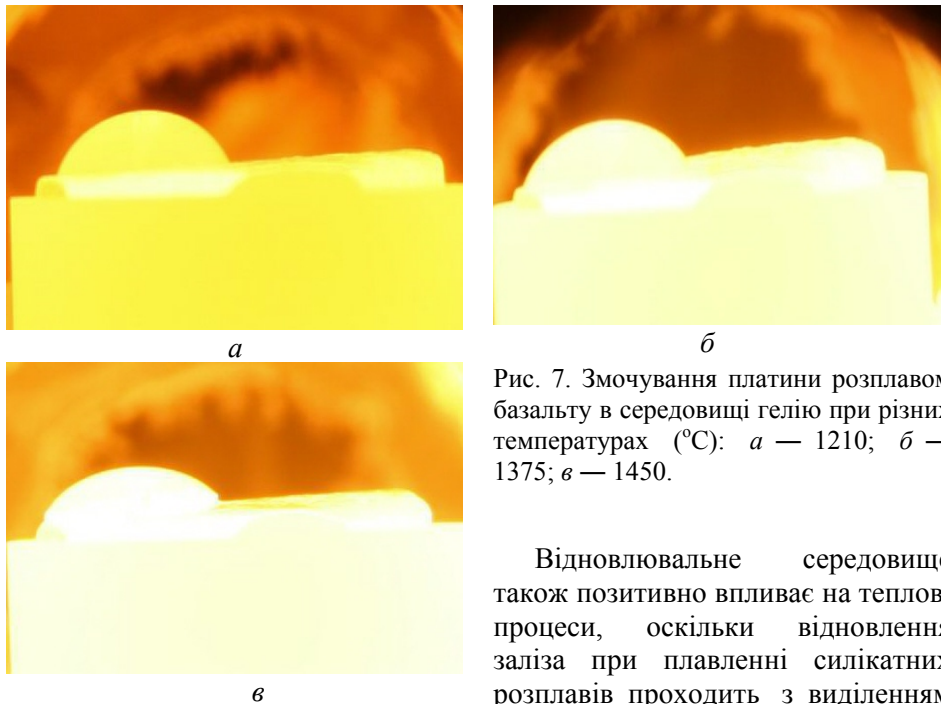


Рис. 7. Змочування платини розплавом базальту в середовищі гелію при різних температурах (°C): *a* — 1210; *б* — 1375; *в* — 1450.

Відновлювальне середовище також позитивно впливає на теплові процеси, оскільки відновлення заліза при плавленні силікатних розплавів проходить з виділенням тепла. Завдяки цьому розплав прогрівається із середини, здійснюється більш повна гомогенізація розплаву.

В атмосфері азоту крайові кути змочування платинової пластини розплавом змінюються більш плавно протягом всього досліду, що свідчить про поступове зниження в'язкості розплаву майже при всіх температурах (рис. 6). В атмосфері гелію крайові кути змочування пластини розплавом також змінюються більш плавно в порівнянні з оксидним середовищем (рис. 7).

Загальними особливостями плавлення гірських порід базальтоподібного складу в різних умовах є зменшення крайових кутів змочування з підвищенням температури, але діапазон значень має доволі суттєві відмінності (див. рис. 3). Крайовий кут змочування базальтовим розплавом платинової пластини в оксидному середовищі (41°) менший від такого в атмосфері гелію (95°) та азоту (84°) при температурі 1200 °C та витримці 30 хв, при температурі 1350 °C він складає відповідно 7, 61 і 68°, а при температурі 1400 °C — відповідно 5, 48 і 61°. Можна припустити, що зміна умов плавлення позитивно вплине на технологічні параметри одержання волокон у виробництві завдяки зменшенню властивості затікання розплавом базальтоподібної сировини фільтрального поля.

### Висновки

Вплив середовища на плавлення гірських порід базальтоподібного складу в звичайних умовах демонструє співвідношення  $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{FeO}$ , яке в результаті окиснення заліза збільшується порівняно із співвідношенням у вихідній сировині завдяки утворенню, в першу чергу, досить великої кількості магнетиту. При плавленні у відновлювальному середовищі співвідношення  $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{FeO}$  в розплаві зменшується і можливість утворення магнетиту значно скорочується, надлишок FeO йде на утворення в силікатних розплавах шпінелі  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  та складної

шпінелі типу  $AB_2O_4$  або  $A(A, B)O_4$ , де А — Mg, Mn,  $Fe^{2+}$ ; В — Al,  $Fe^{3+}$ , Mn,  $Ti^{4+}$ .

При плавленні гірських порід базальтоподібного складу характерним є зменшення крайових кутів змочування платинової пластини розплавом з підвищенням температури в усіх досліджуваних середовищах.

Діапазон значень крайового кута змочування пластини розплавом в різних середовищах має доволі суттєві відмінності. Крайовий кут змочування базальтовим розплавом платинової пластини в оксидному середовищі ( $41^\circ$ ) менший за крайовий кут змочування в атмосфері гелію ( $95^\circ$ ) та азоту ( $84^\circ$ ) при температурі  $1200^\circ C$  та витримці 30 хв, при температурі  $1350^\circ C$  він становить відповідно 7, 61 і  $68^\circ$ , а при температурі  $1400^\circ C$  — 5, 48 і  $61^\circ$ .

1. Бокій Г. Б. Кристаллохимия. — М., 1960.
2. Безбородов М. А. Синтез и строение силикатных стекол. — Минск, 1968.
3. Бондарев В. П. Основы минералогии и кристаллографии. — М.: Высш. школа, 1978.
4. Кузнецов Е. А. Петрография магматических и метаморфических пород. — М., 1956.
5. Даминова А. М. Петрография магматических горных пород. — М.: Недра, 1967. — С. 230—232.
6. Зак А. Ф. Физико-химические свойства стеклянных волокон. — М.: Росхимиздат, 1962.
7. Торопов Н. А., Булак Л. И. Кристаллография и минералогия. — Л.: Стройиздат, 1972. — С. 503—504.
8. Волдан Я. И. Исследование процесса плавления и кристаллизации горных пород типа базальта // Проблемы каменного литья. — К.: Изд-во АН УССР, 1963. — С. 65—77.
9. Котлова А. Г. Некоторые данные по кристаллизации базальтовых и пироксеновых расплавов и стекол // Тр. Ин-та геологии, руд. месторождений, петрографии, минералогии и геохимии. — 1958. — № 30. — С. 55—88.
10. Кутолин В. А., Широких В. А. Влияние оксидов железа в базальтовом сырье на качество базальтовой ваты и непрерывных волокон // Докл. Всерос. науч.-практ. конф. „Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья. — М.: Химмаш, 2005. — С. 31—37.
11. Дідук І. І., Чувашиов Ю. М., Яценко О. М. та ін. Дослідження впливу оксидів заліза в складі гірських порід на технологічні параметри отримання розплавів та характеристики волокон // Наук. нотатки Міжвуз. зб. Луцького держ. ун-та. — Луцьк: ЛДТУ, 2007. — № 2, вип. 20. — С. 47—50.