

А. В. Абрамян

Исследование физико-химических свойств расплавленного переохлажденного, стекловидного и перекристаллизованного базальтов.

Сообщение III. Химическая устойчивость расплавленного и перекристаллизованного базальта.

Огромное развитие химической промышленности требует широкого внедрения в народное хозяйство химически стойких материалов с высокими качественными показателями, могущих долгое время сопротивляться воздействию различных химических реагентов (щелочей, кислот и расплавленных солей, а также газов и влаги). К числу таких химически устойчивых материалов можно отнести расплавленный перекристаллизованный базальт, который, являясь хорошим теплостойким материалом, одновременно имеет высокую механическую прочность.

Химическая устойчивость горных пород и их переохлажденных и перекристаллизованных разновидностей до сих пор недостаточно изучена, а именно—не обращено внимания на условия их промышленного применения, не показано поведение отдельных окислов в процессе выщелачивания. Что касается методики определения химической устойчивости этих пород, то применяемые методы не дают однозначных результатов. Гинзберг [1], применяя порошковый метод и метод простого кипячения траппов в соляной кислоте, пришел к заключению, что они не в состоянии характеризовать истинную химическую устойчивость горных пород, т. к. получается большое расхождение результатов. Несмотря на недостатки порошкового метода автор, однако, отдает предпочтение этому методу.

Цветков [2], изучая кислотоупорность базальтов и диабазов, также останавливается на этом методе. По этому же методу определена химическая устойчивость ряда стекол Ботвинкиным и Тарасовым [3], и кислотоупорность ереванского (тохмахангельского) базальта—Геворгяном [4], по данным которого этот базальт имеет довольно низкую кислотоупорность (84%).

Целью настоящей работы является определение химической устойчивости перекристаллизованных базальтов как общепринятым порошковым методом, так и методом кратного выщелачивания и испытанием в условиях промышленного их применения с одновременным определением поведения отдельных окислов при выщелачивании.

Объектом исследования служили разновидности базальтов, приведенные в таблице 1.

Таблица 1

Химический состав исследуемых базальтов

Составные части	Естественный базальт	Фарфоровидный базальт	Крупнокристаллич. базальт
SiO ₂	49,87	51,23	50,35
TiO ₂	1,23	1,14	1,14
Al ₂ O ₃	17,74	18,05	18,35
Fe ₂ O ₃	4,59	1,91	3,95
FeO	5,35	6,06	4,17
CaO	9,94	10,06	10,35
MgO	6,50	6,62	6,68
R ₂ O	4,74	4,27	4,46
ппп	—	0,54	0,52

Экспериментальная часть

Исследования химической стойкости базальта проведены на образцах размером от 0,5 до 1 мм в диаметре, с общей поверхностью до 10 дм². Навеска во всех случаях бралась равной 10 г в 100 мл растворов разных корродирующих реагентов. Испытания производились в плоскодонной колбе емкостью 250 мл, снабженной обратным холодильником, на хлоркальциевой бане. Перед каждым опытом базальтовые зерна предварительно промывались чистой водой, затем абсолютным спиртом. Продолжительность испытания образцов равнялась 2 часам, считая с момента достижения температуры в растворе 110—130°. Химическая стойкость базальта определялась при той-же температуре. После обработки зерен химическими реагентами отработанный порошок отфильтровывался через фильтровальную бумагу, промывался водой, затем абсолютным этиловым спиртом и сушился при температуре 110—115° до постоянного веса.

Химическая устойчивость базальта определялась по формуле:

$$K = \frac{A_2 \cdot 100}{A_1} \quad (1)$$

где: A₁—вес базальта до испытания, A₂—вес базальта после испытания, K—химическая устойчивость.

В таблице 2 приведены результаты химической обработки базальтов (средние из 5 определений).

Из приведенных в таблице 2 данных следует, что: 1) фарфоровидная структура перекристаллизованного базальта химически более устойчива, чем крупнокристаллическая структура и 2) кислотоупорность и щелочнотупорность исследованных образцов несколько меньше в разбавленных кислотах и щелочах по сравнению с концен-

Таблица 2

Химическая устойчивость исследуемых базальтов в %

Реагенты	Удельный вес	Фарфоровидный, полученный при 850—950°	Крупнокристаллический, получ. при 975—1000°	Измельченный и перекристаллизованный
А. Концентрированные растворы				
Кислота серная	1,84	99,88	98,64	98,68
Кислота азотная	1,50	99,72	97,44	96,67
Кислота хлористоводородная	1,19	98,89	97,32	95,43
Натр едкий	1,60	92,98	92,59	96,50
Б. Разбавленные растворы 1:1=К:В*)				
Кислота серная		98,58	95,37	—
Кислота азотная		98,85	95,51	—
Кислота хлористоводородная		98,70	95,40	—
Натрий едкий		97,68	98,82	—

*) К—кислота; В—вода.

трированными, и при всех случаях потери не превышают допускаемой по стандарту величины [5]. Полученные данные находятся в хорошем согласии с данными Московского каменнолитейного завода [6] и других исследователей [1, 2, 7, 8].

Кроме вышеописанных исследований, для наглядности одни и те же образцы из полнокристаллических разновидностей (как менее устойчивых) восьмикратно подвергались воздействию свежего раствора соляной кислоты, как более активного реагента. Для базальта условия и результаты этого исследования при продолжительности воздействия кислоты (для каждого приема) в 2 часа, приведены в таблице 3.

При многократной обработке кислотами крупнокристаллической разновидности базальта имеющие место потери являются функцией времени и имеют характер:

$$x \cdot y = k \quad (2)$$

где x — потеря веса образца в % при каждой обработке, y — количество обработок кислотой, продолжительностью по 2 часа, k — константа пропорциональности, равная 9,50.

Данные, определенные соотношением (2), приведены на рисунке 1 пунктирной линией и находятся в достаточно хорошем согласии с экспериментальными данными.

Таблица 3

Результаты многократного выщелачивания базальтов

Порядок выщелачивания	Продолжи- тельность в часах	Вес образца		Потери веса в %	Кислото- упорность в %
		начальн. в г	после обра- ботки в г		
I	2	10,0000	9,4372	4,63	95,37
II	4	9,4372	9,3024	2,47	97,53
III	6	9,3024	9,1280	1,88	98,12
IV	8	9,1280	9,0100	1,27	98,73
V	10	9,0100	8,9300	0,90	99,10
VI	12	8,9300	8,8610	0,77	99,23
VII	14	8,8610	8,8205	0,57	99,43
VIII	16	8,8205	8,7873	0,49	99,51

При длительном воздействии кислотами перекристаллизованные базальты постепенно очищаются от растворимых частиц, становятся более кислотоупорными и в дальнейшем, по истечении 16 часов, превращаются практически в 100% кислотоупорный материал. Внешний

вид образцов после химической обработки изменяется только в известных условиях; поверхность образцов частично белеет, что особенно заметно при обработке фарфоровидных разновидностей щелочами. Поверхность образца покрывается механически прочным матовым налетом, исчезающим только после прокалки при температуре 600—700° в течение 1—2 часов.

Нами изучалась также химическая устойчивость литых перекристаллизованных базальтовых кусков, имеющих 200—300 см² общей поверхности. При этом образцы с поверхности были подвергнуты действию химических реагентов только после очистки их водой и спиртом, без полировки и удаления огневой рубашки литого перекристаллизованного базальта. Исследования производились в течение 800 часов, при-

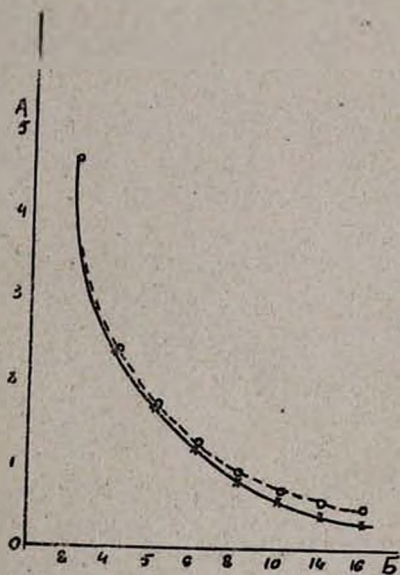


Рис. 1. Зависимость химической устойчивости крупнокристаллической разновидности перекристаллизованного базальта от кратности выщелачивания (времени). А—потери веса в %, Б—время в часах.

чем время от времени образцы вынимались из раствора, промывались, высушивались, как было указано раньше, и взвешивались для определения потерь в весе; затем раствор заменялся свежим,

той же концентрации и той же постоянной температуры (25°).

В таблице 4 приведены результаты обработки литых базальтовых кусков кислотами и едким натром. Данные таблицы 4 показывают, что кусковой базальт является химически более устойчивым материалом, чем базальт в измельченном состоянии. Кусковой базальт даже при 800-часовой экспозиции очень незначительно меняется в весе; при этом механическая прочность образца почти не изменяется вследствие образования крепкими химическими реагентами (минеральные кислоты и щелочи) очень тонких (порядка десятков микрон) защитных пленок на поверхности базальтовых образцов.

Таблица 4

Химическая устойчивость кускового базальта

Время выдержки в часах	Соляная кислота		Серная кислота		Азотная кислота		Едкий натр	
	фарфоровидный в 2	крупнокристалл. в 2	фарфоровидный в 2	крупнокристалл. в 2	фарфоровидный в 2	крупнокристалл. в 2	фарфоровидный в 2	крупнокристалл. в 2
0	59,500	25,000	27,200	36,500	26,500	25,200	26,500	45,000
72	59,500	25,200	27,150	36,540	26,500	25,200	26,450	44,930
168	59,500	25,150	27,140	36,500	26,500	25,180	26,240	44,830
240	59,500	25,100	27,130	36,450	26,500	25,150	26,400	44,750
456	59,500	25,000	27,100	36,450	26,500	25,130	26,400	44,850
500	59,500	25,000	27,100	36,450	26,500	25,130	26,400	44,850
750	59,500	25,000	27,120	36,500	26,500	25,100	26,400	44,850
800	59,500	25,000	27,150	36,550	26,500	25,100	26,430	44,900
дополнительно 1 час в свежих крепких растворах при 110—130°.	59,500	25,000	27,250	36,800	26,450	25,050	26,400	44,200

С целью выяснения изменений, происходящих на поверхности исследованных образцов, изучались изменения химического состава этих образцов после их химической обработки кислотами и щелочами. В таблице 5 приведены результаты химического анализа исследованных образцов после химической обработки.

Из сопоставления данных таблиц 5 и 1 следует:

1. При кислотной обработке образцов из кристаллической массы в раствор переходят в первую очередь щелочи, а при щелочной обработке—кремнекислота.

2. В раствор переходят в различных соотношениях почти все составляющие окислы.

3. При кислотной обработке происходит заметный переход Fe_2O_3 в раствор.

4. При многократной обработке соляной кислотой замечается частичное растворение также Al_2O_3 .

Таблица 5

Химический состав исследуемых базальтов после выщелачивания (в %)

Составные части	Крупнокристаллич.		Фарфоровидный		После многократной обработки	
	кислотой	щелочью	кислотой	щелочью	кислотой	щелочью
SiO ₂	53,63	50,05	52,92	50,53	56,67	—
TiO ₂	0,13	0,14	0,14	0,14	0,12	—
Al ₂ O ₃	20,02	20,23	20,64	20,71	13,64	—
Fe ₂ O ₃	6,69	7,02	7,46	7,90	6,36	—
MnO	0,14	0,16	0,16	—	0,02	—
CaO	10,04	10,63	10,23	10,53	9,38	—
MgO	6,42	6,69	6,78	6,62	6,80	—
R ₂ O	2,83	4,65	1,67	3,60	1,25	—
ппп	0,10	0,13	0,41	0,29	0,76	—

В ы в о д ы

1. Перекристаллизованные базальты—фарфоровидные и полнокристаллические разновидности—имеют высокую кислотоупорность (больше чем 95%) и хорошую щелочноупорность (не ниже 92,5%) в крепких и разбавленных реагентах.

2. Потери веса исследуемого базальта при многократном продолжительном воздействии соляной кислоты как наиболее активного реагента для базальта на наименее кислотоупорную разновидность перекристаллизованного базальта—крупнокристаллическую, постепенно уменьшаются в параболической зависимости от времени и через 16 часов образец практически превращается в почти 100% кислотоупорный материал.

3. Кусковой, неизмельченный базальт является химически более устойчивым материалом, чем базальт в измельченном состоянии. Кусковой базальт даже после 800 часовой выдержки в крепких растворах кислот и щелочей практически почти не изменяется в весе, а в некоторых случаях, особенно при обработке серной кислотой, замечается даже некоторое повышение веса образца.

4. При обработке перекристаллизованного базальта кислотами и щелочами происходит некоторое макроскопическое изменение образцов: частичное побеление, особенно при щелочной обработке. После химической обработки образцы покрываются прочным защитным механическим слоем. Образование заметных пор и шероховатости на поверхности образцов не наблюдается.

5. Некоторые изменения происходят в химическом составе исследуемых базальтов. Содержание SiO₂ и Al₂O₃ несколько увеличивается за счет переходящих в раствор щелочей и окислов железа при кислотной обработке образцов. При дальнейшем воздействии кислот про-

исходит частичный переход в раствор и Al_2O_3 , а при щелочной обработке — SiO_2 .

Химический институт
АН АрмССР

Поступило 19 V 1955

Ա. Վ. Աբրահամյան

ՀԱԼՎԱԾ ԳԵՐՍԱՌԵՑՐԱԾ, ԱՊԱԿԵՆՄԱՆ ԵՎ ՎԵՐԱԲՅՈՒՐԵՂԱՑՐԱԾ ԲԱԶԱԼՏՆԵՐԻ ՖԻԶԻԿԱ-ԲԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ

Հաղորդում III. Հալված և վերաբյուրեղացրած բազալտի քիմիական կայունության ուսումնասիրությունը

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Քիմիական արդյունաբերության աննախընաց արագ աճը պահանջում է քիմիական ու մեխանիկական մեծ կայունություն ունեցող նոր, ավելի էֆանագին նյութերի օգտագործում: Հրային ապարների տարբեր տեսակները և նրանց բյուրեղական տարատեսակները նման նյութերից լավագույններն են: Սակայն հրային ապարների և նրանց վերաբյուրեղացած տեսակների քիմիական կայունությունը բավարար չափով չի ուսումնասիրված, իսկ կատարված որոշ ուսումնասիրություններն էլ չեն արտացոլում հրային ապարների քիմիական դիմացկունությունը՝ արտադրական պրոցեսներին համապատասխան և չեն ցույց տալիս այդ պրոցեսի ժամանակ ապարի բաղադրիչ օքսիդներից յուրաքանչյուրի վարքագիծը:

Մեր այս աշխատանքում ուսումնասիրված է հալված և վերաբյուրեղացրած բազալտի տարբեր բյուրեղական տեսակների մանրահատիկային, ֆարֆորատեսքի, լրիվ բյուրեղական տեսքի, նրանց հատիկների (0,5—1 մմ), և ամբողջական կտորների քիմիական դիմացկունությունը տարբեր թթուների և հիմքերի ներգործության պայմաններում: Ուսումնասիրությունները կատարել ենք ոչ միայն սովորական քիմիական դիմացկունության որոշման ընդունված մեթոդով (հատուկ մասնիկների վրա), այլև բազալտի իրերի արդյունաբերական կիրառման պայմաններին համապատասխան, նրանց վրա կրկնողական ներգործումների միջոցով, ամեն անգամ օգտագործելով նույն խտությամբ նոր, թարմ լուծույթներ, հատարել ենք քիմիական դիմացկունության ցիկլից անցած նմուշների մանրադիտակային և քիմիական ուսումնասիրություններ: Ցույց ենք տվել, որ

1. ինչպես ֆարֆորատեսքի, նույնպես և լրիվ բյուրեղական տեսքի վերաբյուրեղացված բազալտները բարձր քիմիական դիմացկունություն ունեն (թթուների միջավայրում ավելի քան 95, իսկ հիմքերի դեպքում 92,5 %):

2. բազալտների վրա կրկնողաբար աղաթթվով (ամենից ավելի ներգործող ագենտի) ներգործելու շնորհիվ վերաբյուրեղացրած բազալտի թթվակայունությունն աստիճանաբար բարձրանում է (լուծելի նյութերի

հեռացման շնորհիվ) և 16 ժամից հետո դառնում է համարյա 100% թթվակայուն նյութ, ամենափոքր չափով չկորցնելով բազալտների մեխանիկական և մյուս ֆիզիկա-քիմիական հատկությունները.

3. վերաբյուրեղացրած բազալտի նմուշների վրա ադաթթվային կլորկենդական ներգործումները կախման մեջ են ժամանակի հետ՝ $xy = k$ հասարման ձևով.

4. չմանրացրած կտոր բազալտի քիմիական դիմացկունությունը համեմատաբար ավելի է, քան նույն բազալտի հատիկներինը. չմանրացրած կտոր բազալտի նմուշները 800 ժամվա էքսպոզիցիայից համարյա չեն ենթարկվում քիմիական ազդեցությանը և կորուստ չեն տալիս: Որոշ դեպքերում նույնիսկ տեղի է ունենում նմուշների կշռի շատ աննշան աճ՝ հավանաբար լուծույթի ադսորբցիայի հետևանքով.

5. վերաբյուրեղացրած բազալտի նմուշները թթուներով և հիմքերով մշակելիս ցույց են տալիս մանրադիտակային և քիմիական բաղադրության որոշ փոփոխություններ՝ SiO_2 -ի և Al_2O_3 -ի քանակը թթվային մշակման ժամանակ որոշ չափով ավելանում է, թթուների ավելի խոր ներգործության ժամանակ քիչ չափով լուծույթ է անցնում նաև Al_2O_3 , իսկ հիմնային մշակման ժամանակ որոշ չափով տեղի է ունենում SiO_2 -ի անցնումը:

Л И Т Е Р А Т У Р А .

1. А. С. Гинзбург, Труды петрографического института АН СССР, 7—8 (1936); Труды СМБС, с: Сибирская, 1, 82, изд. АН СССР, Ленинград (1932).
2. А. И. Цветков, Минеральное сырье, 10, 49 (1933).
3. О. К. Ботвинкин и Б. В. Тарасов, Стекло и керамика, 6, 12 (1954).
4. Х. О. Геворгян, Изв. АН АрмССР, с. естеств. наук, 4, 47 (1945).
5. К. А. Поляков, Неметаллические химически стойкие материалы, Госхимиздат, Москва, 1947.
6. А. П. Шапошников, Труды IV совещания по экспериментальной минералогии и петрографии АН СССР, II, 264 (1953).
7. А. С. Гинзбург и Н. М. Карандашев, Труды петрографического института АН СССР, I (1931).
8. А. М. Блюмен, Местные строительные материалы, Минск, 3, 4, (1945).