УДК 550.41; 662.7.004.18

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕБОКСИТОВЫХ РУД ДАЛЬНЕВОСТОЧНОГО РЕГИОНА РОССИИ

В.С. Римкевич, Ю.Н. Маловицкий, Л.П. Демьянова, Ю.А. Воробьев, Р.В. Белов

Институт геологии и природопользования Амурского научного центра ДВО РАН, г.Благовещенск

Рассмотрены геологическое строение, балансовые запасы и перспективные ресурсы месторождений небокситовых руд Дальневосточного региона России. В результате исследований процессов комплексной переработки небокситовых руд методами фторидной металлургии, ликвации и электролиза выявлены геохимические условия, способствующие контрастному распределению алюминия, кремния и их соединений между сосуществующими фазами. На основе полученных результатов разработана технологическая схема получения глинозема, пригодного для электролитического восстановления алюминия, а также осуществляется комплексная переработка небокситовых руд с производством аморфного кремнезема, кремния и других полезных компонентов. Полученные геохимические характеристики фторидной экстракции, ликвации и электролитического извлечения алюминия, кремния и их соединений вносят вклад в решение проблемы расширения сырьевой базы глиноземной и алюминиевой промышленности Российской Федерации.

# *Ключевые слова:* небокситовые руды, комплексная переработка, глинозем, кремнезем, алюминий, кремний, Дальний Восток России.

Российская алюминиевая промышленность одна из ведущих отраслей цветной металлургии. По производству первичного электролитического алюминия Россия занимает второе место в мире после США, опередив такие промышленно развитые страны, как Канада, Франция, Германия и другие [2]. В то же время, алюминиевая промышленность Российской Федерации испытывает дефицит отечественных сырьевых ресурсов, в первую очередь высококачественных бокситов. После распада СССР особенно обострилась диспропорция между производством алюминия и глинозема, и без альтернативного источника бокситового сырья в России всегда будет существовать утрата стабильности производства глинозема и увеличение его импорта из стран ближнего и дальнего зарубежья (Украина, Казахстан, Австралия, Гвинея и др.). Российская алюминиевая промышленность обеспечена собственным сырьем – бокситами и глиноземом – примерно на 40 %. За импорт "давальческого" сырья Российская Федерация расплачивается экспортом приблизительно 90 % производимого первичного алюминия, и по потреблению алюминия на душу населения Россия отстает от индустриально развитых стран в 10-15 раз [10].

В настоящее время основной рудой для производства глинозема являются высококачественные низкокремнистые бокситы, 71,2 % всей мировой добычи бокситов приходится на долю Австралии, Гвинеи и Бразилии, 15,5 % - на страны Карибского бассейна – Ямайку, Суринам, Гайану [1]. Бурный рост алюминиевой промышленности во всем мире ведет к истощению запасов бокситов. В России имеются ограниченные запасы высококачественных бокситов, которые сосредоточены в Тихвинском районе Ленинградской области и на Урале [11]. В открытых за последние годы месторождениях на Среднем Тимане (Республика Коми), в Белгородском районе Курской области, на побережье Ангары выявлены высококремнистые бокситы, которые не относятся к высококачественному сырью.

В то же время, в Российской Федерации имеются неисчерпаемые запасы различных небокситовых руд: каолиновые породы, высокоглиноземистые сланцы, анортозиты, щелочные алюмосиликаты (уртиты, нефелинолиты, сынныриты), технические отходы (золы углей) и другие. На диаграмме (рис.1) показаны составы минерального сырья различного типа, которые являются эффективными концентраторами глинозема. Сопоставление составов минеральных кон-



**Рис. 1.** Диаграмма усредненных составов минеральных концентраторов глинозема различного типа, мас.%.

1 – высококачественные гвинейские бокситы; 2 – уральские бокситы; 3 – кварц-полевошпатовые каолинсодержащие пески Чалганского месторождения (Амурская область); 4 – каолиновые концентраты Экспериментальнотехнологического филиала (ЭТФ) АмурНЦ ДВО РАН; 5 – кианитовые концентраты месторождения Новая Шуурта (Кольский полуостров); 6 – анортозиты Каларского массива; 7 – нефелиновые концентраты Хибинского месторождения (Кольский полуостров); 8 – сынныритовая руда Сакунского месторождения (Читинская область); 9 – золы Экибастузского угольного бассейна (Казахстан).

центраторов глинозема, получаемых из небокситовых руд различного типа, приведенное на рис.1, показывает, что наиболее высокое содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> достигается в концентраторах из кианитовых сланцев, заслуживающих внимания в качестве руды на алюминий в первую очередь.

Из перечисленных типов минеральных концентратов для получения глинозема и алюминия в Дальневосточном регионе России широко распространены каолинсодержащие пески, анортозиты, андалузит-кианит-силиманитовые породы, зола от сжигания углей тепловых электростанций (ТЭЦ) и другие.

Крупные запасы небокситовых руд сосредоточены в Сыннырском (Северное Прибайкалье) и Сакунском (Читинская область) месторождениях, которые содержат калиевые алюмосиликатные руды – сынныриты [11]. Породы отличаются высоким содержанием К<sub>2</sub>O (17–18 %) и могут рассматриваться как комплексное глиноземное и калиевое сырье. Среднее содержание компонентов в руде, мас.%: 22,4 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 53,8 SiO<sub>2</sub>, 1,4 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4,0 CaO, 1,0 Na<sub>2</sub>O и 17,1 K<sub>2</sub>O. Качество сырья в обоих массивах примерно одинаковое, и горнотехнические условия месторождений благоприятны для разработки открытым способом. Для промышленного освоения наиболее благоприятен Сакунский массив, находящийся в нескольких километрах от Байкало-Амурской магистрали, вблизи Удоканского месторождения. Сыннырский массив расположен в 70 км севернее трассы БАМа и для освоения менее доступен.

На северо-западе Амурской области находится Каларский габбро-анортозитовый массив (рис. 2), который расположен в юго-западной части Алданского щита и слагает значительную часть Каларского хребта. Площадь массива около 3000 км<sup>2</sup>, что ставит его в ряд крупнейших анортозитовых массивов мира. Средний состав анортозитов Каларского массива, мас.%: 26,0 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 54,5 SiO<sub>2</sub>, 1,1 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 11,5 CaO и 5,1 Na<sub>2</sub>O.

Лабрадориты слагают центральную часть Каларского массива и занимают около 22 % его площади. Содержание глинозема в них до 28 мас. %, что выше среднего по массиву. Андезиниты и олигоклазиты слагают 55 % площади массива. Андезиниты распространены преимущественно в северной части массива, вдоль контакта с вмещающими породами. Общие запасы лабрадоритов (без учета андезинитов) Каларского массива с глубиной подсчета 30 м составляют 34 млд. т [6].

Высокоглиноземистые андалузит-кианит-силлиманитовые сланцы и гнейсы широко распространены среди позднеархейских метаморфических комплексов складчатой области Становика-Джугжура (рис. 2). Наиболее насыщены высокоглиноземистыми породами отложения иликанской и купуринской серий, сложенные первично-осадочными и вулканогенными образованиями [6]. Мощность горизонтов высокоглиноземистых пород достигает сотен метров при протяженности более 5 км.

В бассейне р. Сугджар (Сугджарское проявление) выявлены линзообразные залежи гнейсов мощностью до 16 м с содержанием кианита от 15–20 до 30–40 %. В бассейне р. Луча (Лучинское проявление) встречены слои сланцев мощностью до 7 м с содержанием силлиманита до 80 %. Ряд проявлений и Чимчанское месторождение кианитов находятся в среднем течении р. Гилюй (рис. 2). Горизонты высокоглиноземистых пород с содержанием силлиманита до 80–90 % известны на Алданском щите в Ханинском железорудном районе, расположенном на границе Амурской области и Якутии.

В Амурской области прогнозные ресурсы андалузит-кианит-силлиманитовых руд составляют



▲ – месторождения и △ – проявления каолинов: 1 – Чалганское, 2 – Святогоровское, 3 – Антоновское, 4 – Дейское, 5 – Ниванское, 6 – Сиваканское, 7 – Быкинский участок, 8 – Бриканча, 9 – Майкуровский участок;

Рис. 2. Небокситовые руды Амурской области (алюмосиликатные и силикатные породы).

1686,11 млн т [6]. Интерес к проявлениям этих руд возрастает в связи с тем, что они локализованы в полосе близширотного направления, примыкающей к трассе БАМ. Это резко меняет экономические условия районов распространения высокоглиноземистых пород, считавшихся ранее труднодоступными, и делает их перспективными для выявления промышленных месторождений небокситовых руд.

Чистых разновидностей каолинов на территории Амурской области не имеется. Как на разрабатываемых месторождениях (Чалганское, Антоновское), так в других разведанных месторождениях (Святогоровское, Тюканское, Бузулинское и др.) имеются запасы комплексного сырья – кварц-полевошпатовых каолинсодержащих песков [7]. Пески слагают сазанковскую свиту (N<sub>1</sub>sz) верхнего структурного яруса алевро-песчано-глинистой формации, выполняющей континентальные впадины. Среднее содержание полезных компонентов в песках сазанковской свиты по известным месторождениям и проявлениям составляет, мас. %: каолина – 30, полевого шпата – 10, кварца – 50. Мощность сазанковской свиты изменяется от первых десятков до первых сотен метров.

В связи с различной степенью геологической изученности на территории Амурской области выделяются районы прогнозных ресурсов кварц-полевошпатовых каолинсодержащих песков: Уруша-Ольдойский, Урканский, Верхнезейский, Среднезейский, Ушмынский, Амуро-Тыгдинский, Зейско-Буреинский, а также площади прогнозных ресурсов: Костюковская, Призейская и Райчихинская (рис. 2). Известные месторождения и проявления приурочены к структурам краевого обрамления впадин, преимущественно к вулканитам мелового возраста (Чалганское месторождение, Райчихинская площадь) и выступам фундамента (Бузулинское месторождение).

Общее количество прогнозных ресурсов для каолинов по категории  $P_1$  составляет (тыс. т) 513919,  $P_2$ – 420100,  $P_3$  – 122025, всего 1056,04 млн т [6]. Общие балансовые запасы каолинов, утвержденных в ГКЗ, ТКЗ на 01.01.2001 г., для разведанных месторождений по категориям A+B+C<sub>1</sub> составляют (тыс. т) 35519, C<sub>2</sub> – 33664, всего 69,183 млн т.

При полевых работах для экспериментальных исследований отобраны следующие минеральные концентраторы глинозема: каолиновые породы и концентраты Чалганского месторождения, кианитовый концентрат из сланцев Чимчанского месторождения, анортозиты Каларского массива, нефелиновые руды Кия-Шалтырского месторождения (Кемеровская обл., Восточная Сибирь), сынныриты Сакунского месторождения, зола Благовещенской ТЭЦ и др. Общепринятые технологические схемы извлечения глинозема и алюминия из небокситовых руд не рентабельны, они отличаются сложностью, многостадийностью процесса и высокими энергетическими затратами. К тому же, в настоящее время проблемы экологии и экономики остро ставят вопрос о создании безотходных технологий комплексной переработки минерального сырья и техногенных отходов.

В Институте геологии и природопользования (ИГиП) АмурНЦ ДВО РАН совместно с Институтом химии ДВО РАН (г. Владивосток) разработаны экономически эффективные и экологически безопасные технологии получения алюминия, кремния и их соединений из различных небокситовых руд, а также имеется необходимая научно-производственная база для освоения этих технологий.

Амурский научный центр ДВО РАН имеет Экспериментально-технологический филиал (ЭТФ) в п. Чалганы Магдагачинского района Амурской области. ЭТФ АмурНЦ действует на базе Чалганского месторождения каолинсодержащих песков. Месторождение расположено на транссибирской железнодорожной магистрали и вблизи автодорожной магистрали Москва–Владивосток. В 50 км к югу от месторождения находится речной порт Черняево, из которого существует сообщение по судоходной р. Амур с морским портом Николаевск-на-Амуре.

На Чалганском месторождении запасы каолина, утвержденные в ГКЗ, по категориям  $A+B+C_1$  составляют 32.82 млн т,  $C_2 - 32.66$  млн т. Общие запасы – 65.48 млн т [7]. Прогнозные ресурсы оцениваются в 190 млн т. При среднемировой цене каолина 50 \$/т его стоимость в недрах месторождения оценивается в 3.27 млд. долл. США (запасы) и 9.5 млд. долл. США (ресурсы). Балансовые запасы месторождения для кварцевого песка составляют 36.6 млн.т, полевого шпата – 6.4 млн т.

Лабораторно-технологическими и опытно-промышленными испытаниями установлено, что каолинсодержащие пески после переработки дают кондиционные товарные продукты – каолины различных марок, кварцевый песок и полевошпатовый концентрат. В табл. 1 приведены данные по химическому составу исходной породы и продуктов ее переработки.

Каолины применяются для изготовления высоковольтных изоляторов, изделий тонкой керамики, в качестве наполнителя для бумаги и других целей. Они также являются перспективным небокситовым сырьем для получения алюминия. Кварцевые пески используются для литейной, стекольной и керамической промышленности, а полевошпатовый концентрат – в

Оксиды	Исколнов нороло	Каолины		V กอทนอกเพียงออห	Панаранияторый концонтрат	
	исходная порода	КН-73	KM-1	кварцевый несок	полевошнатовый концентрат	
SiO <sub>2</sub>	77.38	50.28	46.83	96.64	69.72	
$Al_2O_3$	14.75	33.88	37.00	0.44	16.27	
$Fe_2O_3$	0.46	0.71	0.96	0.13	0.32	
TiO <sub>2</sub>	0.35	0.47	0.60	0.28	0.40	
Na <sub>2</sub> O	0.13	0.14	0.11	0.12	0.95	
$K_2O$	1.65	1.20	1.33	1.03	11.37	
П.П.П.	4.83	12.86	12.83	0.54	0.90	
Сумма	99.55	99.54	99.66	99.18	99.93	

Таблица 1. Химический состав исходной породы Чалганского месторождения и товарных продуктов ЭТФ АмурНЦ (мас.%).

Примечание. MgO, CaO и P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> не обнаружены. Составы образцов определены в лаборатории химических методов анализа ИГиП ДВО РАН.

керамической, стекольной и электрокерамической промышленности. Содержащийся в концентрате полевой шпат обладает уникальными геохимическими свойствами – его калиевый модуль порядка 10-12 (обычно 3-5), что позволяет применять его для создания высоковольтного фарфора с высокими электрическими характеристиками.

Проектная мощность ЭТФ АмурНЦ составляет 50 тыс.т каолина, 79.2 тыс.т кварцевых формовочных песков, 6.3 тыс.т стекольных песков и 12,4 тыс.т полевошпатовых концентратов в год.

При переработке товарных продуктов и техногенных отходов ЭТФ АмурНЦ применены методы фторидной металлургии, ликвации и электролиза [4, 8], а в качестве дополнительных компонентов используются экологически безопасные вещества. Экспериментально изучены геохимические процессы фторирования вышеуказанного сырья под действием дополнительных компонентов – гидродифторида аммония (NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>) и фторида аммония (NH<sub>4</sub>F). Ниже приведены реакции получения глинозема, кремнезема и других полезных компонентов методом фторидной металлургии.

I. Реакции спекания.

$$Al_2O_3 + 6NH_4HF_2 = 2(NH_4)_3AlF_6 + 3H_2O$$
 (1)

$$SiO_{2}+3NH_{4}HF_{2}=(NH_{4})_{2}SiF_{6}+2H_{2}O+NH_{3}$$
(2)

$$Fe_2O_3 + 6NH_4HF_2 = 2(NH_4)_3Fe_6 + 3H_2O$$
 (3)

$$TiO_{2}+3NH_{4}HF_{2}=(NH_{4})_{2}TiF_{6}+2H_{2}O+NH_{3}$$
(4)

$$Na_{2}O+NH_{4}HF_{2}=2NaF+H_{2}O+NH_{3}$$
(5)

$$K_{2}O+NH_{4}HF_{2}=2KF+H_{2}O+NH_{3}$$
(6)

II. Реакции пирогидролиза.

$$2(NH_4)_3AIF_6 + 3H_2O = AI_2O_3 + 6NH_3 + 12HF$$
 (7)

$$2(NH_4)_3FeF_6 + 3H_2O = Fe_2O_3 + 6NH_3 + 12HF$$
(8)

$$(NH_4)_3AIF_6 = AIF_3 + 3NH_4F$$
(9)

$$(NH_4)_3 FeF_6 = FeF_3 + 3NH_4F$$
(10)

VI. Реакции гидролиза.

 $(NH_4)_2SiF_6+4NH_4OH=SiO_2+6NH_4F+2H_2O$ (11)

 $(NH_{a})_{3}AlF_{6}+3NH_{a}OH=Al(OH)_{3}+6NH_{a}F$ (12)

V. Реакции регенерации.

$$2NH_{4}F \stackrel{\geq 168^{\circ}C}{\longrightarrow} NH_{4}HF_{2} + NH_{3}$$
(13)  
NH +2HF=NH HF (14)

$$\mathbf{NH}_{3} + 2\mathbf{HF} = \mathbf{NH}_{4}\mathbf{HF}_{2} \tag{14}$$

Спекание исходного сырья осуществляется при температурах 170-220°С. В реакциях спекания не участвует напрямую фторид аммония, так как при температуре фторирования исходного сырья вследствие своей термической неустойчивости (Т\_\_\_\_\_ 168°С) он существует в форме гидрофторида аммония. Пирогидролиз с получением глинозема [5] происходит в температурном интервале 350-700°С, сублимация с «сухим» разделением соединений алюминия и кремния – при температурах 350-700°С. Получение аморфного кремнезема [9] проводится путем гидролизации гексафторсиликата аммония в воднощелочном растворе при температурах 30-90°С. Прокаливание аморфного кремнезема и кальцинация глинозема осуществляется в муфельных электропечах при температурах 700-1100°С.

На рисунке 3 показана безотходная технологическая схема переработки небокситовых руд с получением товарных продуктов: аморфного кремнезема и глинозема. Из глинозема методом электролитического восстановления можно получать первичный алюминий, а из кремнезема – поликристаллический кремний.

Применяемые дополнительные компоненты легко восстанавливаются с отсутствием твердых, жидких и газообразных отходов, что обеспечивает их практически безотходное использование в технологических процессах и гарантирует полную экологическую безопасность окружающей среды.

В результате проведенных экспериментальных исследований разработана конструкция и создана пи-



**Рис. 3.** Технологическая схема комплексной переработки небокситовых руд с извлечением глинозема и аморфного кремнезема.

лотная лабораторная установка по комплексной переработке алюмосиликатного и силикатного сырья, которая обеспечивает непрерывность и безотходность технологических процессов получения глинозема, аморфного кремнезема, фторида алюминия и других полезных компонентов.

Экспериментальное исследование несмесимости галогенидно-силикатных расплавов проводилось [8] при разработке металлургического метода извлечения алюминия из различных небокситовых руд, которые плавились с добавлением к ним галогенидов щелочных металлов (K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, NaF, NaCl, KCl и др.) без применения специальной кислотоупорной аппаратуры. В результате ликвации расплавы, обогащенные фтором и хлором, после закалки в платиновых ампулах дают слоевое расслоение. Стабильное слоевое расслоение наблюдается также после опытов в алундовых тиглях (рис. 4), причем щелочное хлоридно-алюминатное (II) стекло при небольшом нажиме легко отделяется от фторидно-силикатного (I) стекла. Стекло II непрозрачно и имеет желто-коричневый цвет и плотную структуру, а стекло I прозрачно и обладает светло-зеленым цветом и пористой структурой. Под микроскопом желто-коричневое стекло полупрозрачно и имеет коричневый цвет, а светло-зеленое стекло бесцветно; показатель преломления коричневого стекла выше, чем у бесцветного. Граница разделения стекол четкая, характеризуется гладкой, как бы отполированной верхней поверхностью фторидно-силикатного (I) стекла и аналогичной нижней поверхностью щелочного хлоридноалюминатного (II) стекла. Двухслойная текстура несмешивающихся расплавов позволяет легко отделять их друг от друга после окончания или в процессе экспериментальных исследований.

Фторидно-силикатный расплав (I) направляют на многократную обработку, используют его в качестве глиноземсодержащего сырья, при этом извлечение



**Рис. 4.** Два стекла в алундовом тигле после расслоения сынныритового состава Р 544.

I – фторидно-силикатное стекло; II – щелочное хлоридноалюминатное стекло. Исходные навески по 100 г.

алюминия составляет 88–93 % от его массы в исходной руде. Щелочной хлоридно-алюминатный расплав (II), содержащий в виде внутреннего продукта хлорид алюминия, по геохимическим характеристикам пригоден для электролитического восстановления алюминия.

Опыты по выделению алюминия из щелочных хлоридно-алюминатных расплавов (II) проводились на лабораторной электролизной установке, изображенной на рисунке 5. В электропечь помещен графитовый стакан, являющийся катодом и заполненный электролитическим расплавом, а сверху вводится угольный стержень в качестве анода. Алюминий высаживали на графитовом катоде при различных температурах и плотностях тока. При температурах 700-750 °С и плотности тока менее 1 А/см<sup>2</sup> наблюдается застывание электролитического расплава и другие отрицательные явления, при температурах более 800 °C и плотности тока более 1 А/см<sup>2</sup> растет испарение расплава, корродирует анод и графитовая ванна. Оптимальными условиями для извлечения алюминия являются температура 775°С±10 °С и плотность тока 1 А/ см<sup>2</sup> при межэлектродном расстоянии 0,5-1 см.

Выделяющийся на аноде хлор взаимодействует с оксидами натрия и калия, и при этом образуются хлориды натрия и калия, поступающие в электролитическую ячейку. Таким образом, происходит минимальное выделение хлора в атмосферу, что обеспечивает незначительные изменения в составе электролита и способствует поддержанию в нем стабильной электропроводности.

Концентрация хлорида алюминия поддерживается в пределах 0,5–5 мас.%, что также обеспечивает



**Рис. 5.** Схема лабораторной установки для проведения электролиза в щелочных хлоридно-алюминатных расплавах.

ТП-1 – регулирующая термопара, ТП-2 – измерительная термопара, Ш4501 – милливольтметр, Ф 266 – автоматический цифровой потенциометр.

Таблица 2. Составы алюминиевых слитков (среднее из 5 определений), извлеченных из каолинового концентрата (Р 287), андезинита (Р 349) и нефелиновой руды (Р 539).

№№ пп	№№ образ- цов	Содержание элементов, мас.%.								
		Al	Si	Fe	Ti	Mg	Mn	Ca	Сумма примесей	
1	P 287	99.18	0.32	0.05	0.02	0.05	0.08	0.04	0.26	
2	P 349	99.23	0.1	0.08	0.11	не обн.	не обн.	0.06	0.42	
3	P 539	99.3	0.24	0.11	0.05	0.05	не обн.	0.07	0.18	

Примечание. Составы образцов определены в лаборатории электронно-зондовой спектроскопии и лаборатории химических методов анализа ИГиП ДВО РАН.

минимальные потери газообразного хлора и хорошую электропроводность расплава.

В результате электролиза на дне графитовой ванны фиксируются алюминиевые слитки чистотой 98,7– 99,3 %, а по краям наблюдаются мелкие алюминиевые шары. В таблице 2 показаны составы алюминиевых слитков, извлеченных из каолиновых концентратов, андезинита и нефелиновой руды. Их чистота соответствует чистоте первичного алюминия, полученного из криолито-глиноземистых расплавов.

Электролиз глинозема, полученного в результате фторидной переработки различных небокситовых руд, осуществлялся в расплавленном криолите при температуре 950–970°С. К электролиту, главным образом, для понижения температуры плавления и повышения электропроводности добавляются MgF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub> и NaCl. Содержание этих добавок в электролите не превышает 8–10 мас.%.

Выделяющийся в процессе электролитического восстановления алюминия кислород взаимодействует с углеродом анода с образованием смеси газов СО и СО<sub>2</sub>, удаляющихся в атмосферу. В случае постоянного выгорания углерода на электроды расходуется до 0,5 кг графита на 1 кг производимого алюминия.

По мнению некоторых исследователей [12], аморфный кремний не может быть извлечен из водных растворов его солей из-за большого отрицательного напряжения и гидролиза его солей. Для этих целей подходят различные апротонные растворители, такие как гексаэтилтриамид фосфорной кислоты. Химическая реакция, протекающая в апротонном растворителе, сопровождается осаждением аморфного кремния. Во время осаждения аморфного кремния плотность тока снижается, и в то же время происходит рост высокоомной кремниевой плёнки. Осадок остаётся на металлических катодах. Обычно извлекают аморфный кремний с удельным сопротивлением от 10<sup>6</sup>–10<sup>7</sup> Ом·см.

В ИГиП ДВО РАН разработана конструкция и изготовлен лабораторный электролизер мощностью 300 Вт для получения аморфного кремния [3] из водносолевых растворов, схема которого представлена на рисунке 6. Электролизёр состоит из ванны объёмом 4 л (1), в которую опущены электроды (2), выпрямителя электрического тока (3) и лабораторного трансформатора (4). В ванну наливался электролит, затем в электролит опускались электроды. При помощи лабораторного трансформатора и состава электролита устанавливали необходимые параметры процесса: напряжение и силу тока. В качестве электролита использовался водный раствор кремнефтористых солей концентрацией 0,1–1,0 моль/литр.

Электроды были изготовлены из меди, алюминия или графита. Электролиз проводился с использованием следующих пар электродов: медь-медь, медьалюминий (медь – катод и алюминий – анод, медь – анод и алюминий – катод), графит-графит, графитмедь (графит – катод и медь – анод, графит – анод и медь – катод).

Электропроводность измерялась на приборе Р 48331 (Р 483304.2) с использованием электролитической ячейки объёмом 50 мл. Измерения проводились в интервале концентраций от 1М до предельного разбавления.

При проведении опытов было установлено, что при плотности тока более 40–60 мА на аноде выде-



**Рис. 6.** Схема установки для получения аморфного кремния электрохимическим методом.

1 – ванна для электролиза, 2 – электроды, 3 – трансформатор, 4 – выпрямитель электрического тока.

ляется аморфный кремний. В случае использования медного анода на нем выделялся аморфный кремний с содержанием примесей, приведенных в таблице 3. Из таблицы 3 видно, что содержание примесей в аморфном кремнии колеблется в пределах 0.6–0.8 мас. %. Если использовался графитовый и/или алюминиевый аноды, то получался аморфный кремний с меньшим содержанием примесей.

По результатам электролиза предлагается химическая реакция:

$$\begin{split} (\mathrm{NH}_4)_2\mathrm{SiF}_6 + 2\mathrm{H}_2\mathrm{O} &\rightarrow \mathrm{Si} + 2\mathrm{NH}_4\mathrm{HF}_2 + 2\mathrm{HF} + \mathrm{O}_2.\\ \mathrm{Cxема} \ \mathrm{peakции} \ \mathrm{Ha} \ \mathrm{электродax}:\\ (\mathrm{K}^{-}) \ 2\mathrm{H}_2\mathrm{O} &\rightarrow \mathrm{O}_2 + 4\mathrm{H}^+ + 4\mathrm{e};\\ (\mathrm{A}^+) \ \mathrm{SiF} + 4\mathrm{e} &\rightarrow \mathrm{Si} + 6\mathrm{F}^-. \end{split}$$

Методом РФА было установлено, что исследуемые образцы кремния имеют аморфную структуру. Морфологический анализ с помощью электронного микроскопа JSM-35 показал, что основная масса образующегося порошка аморфного кремния представлена частицами с развитой поверхностью.

Полученные геохимические характеристики процессов фторидной экстракции, ликвации и электролитического извлечения алюминия, кремния и их соединений вносят вклад в решение проблемы расширения сырьевой базы глиноземной и алюминиевой промышленности и являются фундаментом для дальнейших экспериментальных исследований по извлечению рудных металлов из различных горных пород и отходов промышленного производства.

Практически все разведанные месторождения и наиболее перспективные участки прогнозных ресурсов небокситовых руд Дальневосточного региона

0	№№ опытов					
Элементы	M-33523	M-33524	M-33525			
Si	99.3	99.2	99.4			
Al	0.01	0.01	0.02			
Fe	0.07	0.03	0.06			
Ti	0.06	0.02	0.01			
Ca	0.02	0.03	0.05			
Mg	0.1	0.11	0.12			
Mn	0.01	0.02	0.01			
Pb	0.02	0.03	0.03			
Cu	0.2	0.3	0.1			
Zn	0.05	0.02	0.04			
Мо	0.1	0.15	0.1			
As	0.05	0.06	0.04			
Ag	0.02	0.01	0.02			

Таблица 3. Содержание примесей в аморфном кремнии (мас. %).

Примечание. Составы образцов определены в лаборатории химических методов анализа и группе спектрального анализа ИГиП ДВО РАН. России имеют благоприятные географические и горно-технические условия разработки. Добычу небокситовых руд можно организовать в короткие сроки, не привлекая значительных финансовых средств. В Амурской области действует Зейская электростанция, а с окончанием строительства Бурейской ГЭС регион будет обеспечен в большом объеме дешевой электроэнергией.

Разработанные технологии комплексной переработки небокситовых руд можно реализовать на стандартном опытно-промышленном и промышленном оборудовании с незначительной реконструкцией. Замкнутая технологическая схема комплексной переработки небокситовых руд обеспечивает высокую степень извлечения алюминия, кремния и других полезных компонентов, а также гарантирует экологическую безопасность окружающей среды.

Освоение разработанных технологий комплексной переработки небокситовых руд позволит алюминиевой промышленности Российской Федерации не зависеть от импорта высококачественных бокситов, что обеспечит большую стратегическую безопасность нашей страны, а также будет способствовать инвестиционной привлекательности и интенсивному экономическому росту Дальневосточного региона России с помощью наукоемких технологий.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Броневой В.А., Гольдин Д.М., Зильберминц А.В. Состояние алюминиевой промышленности, рынка бокситов и глинозема стран несоциалистического мира в 1975–1987 гг. и прогноз их развития. М.: Минцветмет. Обзор. информ., 1988. Вып. 6. 76 с.
- 2. Головных Н.В., Григорьев В Г., Черных А.А. и др. Пред-

посылки роста производства алюминия в России // Материалы Международной конференции "Стратегия развития минерально-сырьевого комплекса в XXI веке". М.: РУДН, 2004. С. 170–172.

- Маракушев А.А., Зубенко И.А., Маловицкий Ю.Н. и др. Экспериментальные исследования несмесимости в галогенидно-силикатных системах и получение кремния электролизом водного раствора (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> // Бюлл. МОИП. Сер. геол. 2005. № 5. С. 70 – 75.
- Мельниченко Е.И. Фторидная переработка редкометальных руд Дальнего Востока. Владивосток: Дальнаука, 2002. 266 с.
- 5. Моисеенко В.Г., Римкевич В.С. Способ получения глинозема // Патент РФ № 2171226. 2001.
- Оценка перспектив алюминиевого сырья Дальнего Востока // Отчет НИР, ДВИМС. Хабаровск, 1979. 528 с.
- Оценка прогнозных ресурсов Амурской области каолинового, полевошпат-кварцевого сырья и огнеупорных глин / / Отчет НИР. Амурская геологоразведочная экспедиция. Амургеолком. Свободный, 1993. 56 с.
- Римкевич В.С. Экспериментальные исследования магматической несмесимости в силикатно-солевых системах в связи с разработкой методов извлечения алюминия из горных пород. Благовещенск: Изд-во АмурКНИИ ДВО РАН. 2001. 211 с.
- Римкевич В.С., Маловицкий Ю.Н., Демьянова Л.П. Способ переработки кремнеземсодержащего сырья. Заявка РФ № 2004110338. 2004.
- Сизяков В.М. Состояние и проблемы развития алюминиевой промышленности России в условиях экономики переходного периода (аналитический обзор) // Цветные металлы. 2000. № 11–12. С. 29–33.
- Черкасов Г.Н., Прусевич А.М., Сухарина А.Н. и др. Небокситовое алюминиевое сырье Сибири. М.: Недра, 1988. 167 с.
- Agzaval A.K., Ausfim A. E. Electrodeposition of Silicon from Solutions of Silicon Halides in Aprotonicic Solvents // J.Elektrochem Soc. 1980. V. 127. N 3. P.117.

Поступила в редакцию 15 февраля 2005 г.

Рекомендована к печати Ю.А. Мамаевым

## V.S. Rimkevich, Yu.N. Malovitskiy, L.P. Dem'janova, Yu.A. Vorob'jev, R.V. Belov.

### Experimental studies of processes of complex reworking of non-bauxite-ores of the Far Eastern region of Russia

The geological structure, balance reserves and perspective resources of non-bauxite ore deposits of the Far Eastern region of Russia are considered. Geochemical conditions facilitating contrast distribution of aluminium, silicon, and their compounds between the co-existing phases have been established as a result of the study of processes of complex reworking of non-bauxite ores by methods of fluoride metallurgy and electrolysis. The results helped develop the process flowsheet of manufacturing alumina fit for aluminium electrolytic reduction, and also complex reworking of non-bauxite ores with subsequent production of amorphous silica, flint, and other useful components was performed. The geochemical characteristics of fluoride extraction, liquation, and electrolytic extraction of aluminium, silicon and their compounds make a contribution in the solution of the problem of expansion of the raw material base of alumina and aluminium industries of the Russian Federation.

#### Key words: non-bauxite ores, complex reworking, alumina, silica, aluminium, flint, Russian Far East.