

ВЕЩЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА ОГНЕУПОРНЫХ БОКСИТОВ

Приведены сведения о химическом, минеральном составех и свойствах бокситов России и зарубежных стран. Показано влияние вещественного состава бокситов на их главные высокотемпературные свойства — огнеупорность и температуру плавления.

В настоящее время и на ближайшую перспективу главными видами огнеупоров крупномасштабного производства для черной металлургии являются оксидоуглеродистые, описываемые четырехкомпонентной системой $MgO-Al_2O_3-SiO_2-C$.

Первым главным обобщенным физико-химическим параметром, определяющим относительную износоустойчивость огнеупоров в экстремальных условиях службы, является их энергоплотность [1-3]. Энергоплотность D , $кДж/см^3$, представляет собой суммарное количество энергии, которое необходимо затратить на полное разрушение единицы объема материала (вещества), равное отношению энергии образования (ΔG_T° — изменения энергии Гиббса) к мольному объему V соединения:

$$D = \Delta G_T^\circ / V.$$

В системе $MgO-Al_2O_3-SiO_2-C$ имеется семь оксидных огнеупорных соединений с температурами плавления от 2800 до 1710 °С и гра-

фит с температурой возгонки 3800-4200 °С. Энергоплотность и температура плавления алюминий- и магнийсодержащих соединений не коррелируют в прямой зависимости с температурами плавления (табл. 1).

Из табл. 1 видно явное преимущество глинозemosодержащих соединений в сравнении с химическими аналогами магнезиального состава по величине расчетной (теоретической) энергоплотности, несмотря на существенно меньшие значения температуры плавления соответствующих простых и сложных оксидов. Повышенная энергоплотность глинозemosодержащих материалов находит практическое подтверждение в их более высокой износоустойчивости при службе под воздействием шлаков различной основности (кроме высококальциевых), в инертности к восстановительным жидким и газовым средам, меньшем тепловом расширении, более высокой прочности, твердости и других свойствах. На основе плотноспеченного корунда разработан и широко применяется уникальный термостойкий материал — табулярный глинозем, аналога которому среди высокоогнеупорных магнезиальных огнеупоров нет.

На основании изложенного можно предполагать, что дальнейший научно-технический прогресс в отрасли будет происходить путем увеличения относительной доли корундосодержащих и высокоглиноземистых огнеупоров с уменьшением объемов производства материалов кислого и основного составов. С определенным допущением можно утверждать, что уникальные физико-химические (амфотерные) свойства Al_2O_3 и соединений на его основе обуславливают большую широту и универсальность их практического применения в качестве огнеупоров, абразивов, пропантов и другой продукции.

Расширение производства высокоглиноземистых (корундовых, корундомуллитовых, муллитокорундовых) огнеупоров в России в значительной мере сдерживается состоянием мине-

Таблица 1. Физико-химические свойства
огнеупорных соединений системы $MgO-Al_2O_3-SiO_2-C$

Минерал соединения		Температура плавления, °С	Энергоплотность, $кДж/см^3$
название	формула		
Графит	Сгекс	3800-4200*	104,7
Корунд	$\alpha-Al_2O_3$	2050	61,4
-	$CaO-6Al_2O_3$	1850	57,6
Шпинель	$MgAl_2O_4$	2135	55,1
Периклаз	MgO	2800	50,9
Муллит	$3Al_2O_3-2SiO_2$	1910	48,0
Форстерит	Mg_2SiO_4	1890	46,9
Кварц	$\beta-SiO_2$	1710	29,6

* Температура возгонки.

рально-сырьевой базы и относительно высокой стоимостью технического глинозема, производство которого сконцентрировано в алюминиевой подотрасли.

В настоящее время для производства алюмосиликатных огнеупоров используют широкий ассортимент природных и синтетических сырьевых материалов. Износоустойчивость и эффективность применения изделий и материалов, описываемых системой $Al_2O_3-SiO_2$, определяется в основном вещественным (химико-минеральным) составом исходного сырья. Качество природного огнеупорного алюмосиликатного минерального сырья возрастает пропорционально содержанию в нем Al_2O_3 в ряду: пирофиллит $Al_2O_3-4SiO_2-H_2O$, каолинит $Al_2O_3-2SiO_2-2H_2O$ (огнеупорные глины), бокситовые глины (гидроксиды алюминия + каолин + минералы железа и титана), минералы группы кианита $Al_2O_3-SiO_2$ (андалузит, силлиманит, дистен), маложелезистые бокситы (МЖБ).

В настоящей статье дан сравнительный анализ состава и свойств маложелезистых бокситов.

Боксит является полиминеральной горной породой преимущественно осадочного проис-

хождения, состоящей в основном из трех главных породообразующих минералов — гидроксидов алюминия: гиббсита $Al[OH]_3$, бёмита $\gamma-AlO[OH]$ и диаспора $\alpha-AlO[OH]$. В качестве примесных минералов в бокситах в переменных количествах содержатся гидроксиды и оксиды железа (минералы гётит $FeO[OH]$, гидрогётит $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, лимонит $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, гематит $\alpha-Fe_2O_3$ и др.), гидроалюмосиликаты (каолинит, хлорит, гидрослюда), титаносодержащие минералы (рутил TiO_2 , анатаз TiO_2 , ильменит $FeTiO_3$ и др.), кварц, кальцит, циркон и органическое (углистое) вещество. По данным С. И. Бенеславского [4], общий список минеральных видов, найденных в бокситах различных месторождений мира, превышает 70 названий. Химический состав 15 минералов, наиболее часто встречающихся в бокситах, приведен в табл. 2.

В связи с тем, что минеральный состав бокситов подвержен значительным вариациям, содержание главных оксидов также колеблется в широких пределах [5], мас. %: Al_2O_3 50-70, SiO_2 2-45, Fe_2O_3 0-25, TiO_2 3-12, H_2O 10-40. Главными бокситообразующими элементами являются Al, Si, Fe, Ti. Малые примеси пред-

Таблица 2. Химический состав минералов, встречающихся в бокситах

Минералы		Содержание, мас. %			
название	формула	Al_2O_3	SiO_2	другие оксиды	Δm_{npk}
<i>Главные минералы</i>					
Бёмит	$\gamma-AlO[OH]$	85,0	-		15,0
Диаспор	$\alpha-AlO[OH]$	85,0	-		15,0
Гидраргиллит (гиббсит)	$Al[OH]_3$	65,4	—		34,6
Каолинит	$Al_2O_3-2SiO_2-2H_2O$	39,5	46,5		14,0
<i>Второстепенные минералы</i>					
Рутил, анатаз	TiO_2	-	-	TiO_2 100,0	
Гематит	Fe_2O_3	-	-	Fe_2O_3 100	
Лимонит	$Fe_2O_3 \cdot nH_2O$	-	-	$Fe_2O_3 < 85$	≤ 15
Хлорит	$5(Mg,Fe)OAl_2O_2-3SiO_2-4H_2O$	До 6	22-30	MgO 17-36, Fe_2O_3 0-6, FeO 1-16	10-15
Глауконит	$K(Fe,Mg,Al)_2(AlSi_3O_{10})nH_2O$	5-18	49-56	MgO 3-7, Fe_2O_3 6-17, FeO 3-4, K_2O 6-10	5-13
Ильменит	$FeTiO_3$	-	-	TiO_2 52,7, FeO 47,3	
Кварц	SiO_2	-	100,0		
Кальцит	$CaCO_3$	-	-	CaO 56,0	44,0
Циркон	$ZrSiO_4$	-	32,8	ZrO_2 67,2	
Гидрослюда	$K[(Si,Al)_4O_{10}](OH)_2 \cdot nH_2O$	25-33	50-55	K_2O 2-6	8-9
Углистое вещество	C + примеси (глина и др.)	≤ 3	≤ 4	$CaO \leq 2$, $Fe_2O_3 \leq 3$	≤ 90

Таблица 3. Химический состав бокситов месторождений зарубежных стран [6—9]

Страна	Содержание, мас. %						M* SiO ₂
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	H ₂ O	
Венгрия	57-66	2-7	12-24	2,2-3,5	0,2-1,0	14-16	9-20
Греция	52-60	2-6	24-29	1,6-2,5	0,2-0,5	11-14	10-26
Гвиана	59-88	1,5-2	3-6	2,0-3,5	ОД	29-30	29-40
Италия	54-58	2-4	22-26	2,0-3,0	-	12-15	17-27
Китай	66-88	5-10	1,5-10	2,0-3,5	0,3-0,5	13-14	8,5-13
Румыния	55-65	2-6	20-30	2,5-3,0	-	10-13	10-27
США (штат Арканзас)	57-60	4-7	2-7	2,5-3,5	0,1-0,18	28-30	8-12
Франция	57-62	3-5	18-26	3,0-4,0	-	10-12	10-15
Югославия (Сербия)	46-56	1-4	20-24	2,5-4,0	-	15-24	14-40
Бразилия	30-65	1,5-2	1-10		Нет		20-32
Норвегия	20-30	40-50	4-6				0,5-0,6
Германия	41-50	5-10	2-3				5-8
Гайана	50-60	3-12	1-3	2-3	Нет	20-31	5-15
Гвинея	45-50	5-8	8-14	1,5-2,5	Нет сведений		6-10
Камерун	40-46	2-3	20-24	3,5-5,0	>>	»	15-20
Пакистан	68-71	9-13	1,5-7,4	1,8-2,9	Нет	14-16	5-7
Суринам	60-63	2-3	2-3	2,5-3,5	0-0,6	29-31	24-30

M* SiO₂ - кремнеземистый модуль, равный отношению содержаний Al₂O₃/SiO₂.

Таблица 4. Классификация бокситов и требования к ним (ГОСТ 972—50)

Марка боксита	Качество, состав		Область применения — производство (примерное назначение)
	содержание Al ₂ O ₃ (на сухое вещество), мас. %	массовое отношение $\frac{Al_2O_3}{SiO_2}$	
БВ	52	12,0	Электрокорунда
БО	52	10,0	
Б-1	49	9,0	Глинозема, электрокорунда, глиноземистого цемента
Б-2	46	7,0	Глинозема, плавящихся огнеупоров и глиноземистых цементов
Б-3	46	5,0	
Б-4	42	3,5	Глинозема и огнеупоров
Б-5	40	2,6	
Б-6	37	2,1	Огнеупоров, марте-новское производство (разжижение шлака)
Б-7	30	5,6	Глинозема и глиноземистого цемента
Б-8	28	4,0	Глинозема

ставлены Zr, Cr, V, P, Ga, Mn, S, Ca, Mg, C, K и Na с суммарным содержанием не более 1,5-2,0 мас. %.

По текстурным особенностям и физическому состоянию бокситы бывают высокопрочные, камнеподобные и рыхлые. Кроме этих разновидностей, имеются промежуточные типы пород: глинистые бокситы, бокситовые глины, глиноподобные бокситы. Для большинства литологических разновидностей бокситов характерны тонкокристаллические микроструктуры с размерами минеральных индивидов от долей до нескольких микрон (иногда коллоидных размеров) главных породообразующих минералов. При этом распределение примесных минералов чаще всего равномерное, особенно соединений титана и железа.

В зависимости от содержания оксидов железа истинная плотность боксита находится в пределах 2,5-3,5 г/см³, окраска меняется от белой до темно-коричневой. Открытая пористость бокситов колеблется от 15 до 30 %, твердость (по шкале Мооса) — от 2 до 6.

Химический состав бокситов наиболее крупных зарубежных месторождений приведен в табл. 3. Большинство месторождений имеют боксит с высоким содержанием плавнеобразую-

Таблица 5.

Химический состав и температуры плавления кристаллических фаз в бокситовых шмотах*

Минералы (соединения)		Содержание оксидов, мас. %			С	Минералы (соединения)		Содержание оксидов, мас. %					T ^{плав}	
название	формула	Al ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂		название	формула	Fe ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	SiO ₂	CaO		ZrO ₂
Корунд	α-Al ₂ O ₃	100	-	-	2050	Псевдобрукит	Fe ₂ O ₃ ·TiO ₂	66,7	-	33,2	-	-	-	1660
Муллит	3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	71,8	-	28,2	1910	Титанит	CaO·TiO ₂ ·SiO ₂	-	-	40,8	30,6	28,6	-	1380
Прагит	2Al ₂ O ₃ ·SiO ₂	78,0	-	22,0	1840	-	ZrO ₂ ·TiO ₂	-	-	39,3	-	-	60,7	1820
Тиалит	Al ₂ O ₃ ·TiO ₂	56,1	43,9	-	1860	Ильменит	FeO·TiO ₂	-	47,3	52,7	-	-	-	1415
Рутил	TiO ₂	-	100	-	1845	Магнетит	FeO·Fe ₂ O ₃	69,0	31,0	-	-	-	-	1594
						Ульво-шпинель	2FeO·TiO ₂	64,3	35,7	35,7	-	-	-	-

*Аморфное вещество представлено стеклофазой сложного состава.

щих примесных оксидов, особенно FeO и Fe₂O₃. В 2004 г. суммарная добыча боксита в мире со-ставила около 150 млн т, 95 % их валового объема переработано в глинозем с последующим получением первичного алюминия. Бокситы являются главнейшим рудным минеральным сырьем для производства алюминия, и только около 5 % их объема используют для производства нормального электрокорунда, высокоглиноземистых огнеупоров, глиноземистого цемента, синтетических шлаков и продуктов химической промышленности.

Пригодность боксита как сырья для получения глинозема в нашей стране регламентируется ГОСТ 972—50, согласно которому боксит подразделяется на 10 марок (табл. 4). Оценочными критериями каждой марки являются содержание Al₂O₃ и соотношение содержаний Al₂O₃/SiO₂ (кремнеземистый модуль).

ГОСТ 972-50, разработанный в основном для оценки пригодности и качества боксита для получения глинозема и нормального корунда, не регламентирует содержание примесей оксидов железа, титана, щелочей, кальция и магния, существенно снижающих термические свойства огнеупоров. Данный документ в практике производства высокоглиноземистых спеченных огнеупоров не применяется, так как в нем не ограничивается содержание главных вредных примесей в бокситах.

По принятой в Западной Европе современной классификации огнеупорные бокситы подразделяются на 4 марки в зависимости от содержания Al₂O₃ (на прокаленное состояние):

Марка.....	B60	B70	B80	B85
Содержание, мас. % . .	55<Al ₂ O ₃ <65	65<Al ₂ O ₃ <75	75<Al ₂ O ₃ <85	85<Al ₂ O ₃ <95

При этом максимальное содержание Fe₂O₃ должно быть не более 4 % [5, 10].

С учетом примесей теоретический равновесный фазовый состав термообработанного боксита (бокситовый шмот) определяется диаграммой состояния многокомпонентной системы Na₂O-K₂O-CaO-MgO-FeO-Fe₂O₃-TiO₂-Al₂O₃-SiO₂, которая в настоящее время не изучена. Анализ ее частных бинарных и тройных подсистем [11, 12] показал, что отрицательное действие примесных оксидов на высокотемпературные свойства боксита снижается в ряду: R₂O, FeO, CaO, MgO, Fe₂O₃, SiO₂, TiO₂.

Минеральный состав обожженного МЖБ представлен в основном корундом (табл. 5). В заметном количестве содержатся муллит, оксидные соединения железа и титана, в малом количестве — стеклофаза сложного состава R₂O·RO·Al₂O₃·nSiO₂, где R₂O = (Na₂O + K₂O), RO = (CaO + MgO). Температура плавления минералов обожженного МЖБ колеблется в пределах 1375-2050 °С. К числу наиболее легкоплавких фаз относятся соединения, содержащие FeO (ульво-шпинель, ильменит) и титанит CaO·TiO₂·SiO₂.

Суммарное содержание щелочных и щелочноземельных оксидов в МЖБ не превышает 1,0-1,5 %, в связи с чем равновесный фазовый состав продуктов его термообработки можно описать с некоторым приближением системой FeO-Fe₂O₃-TiO₂-Al₂O₃·SiO₂. При обжиге в условиях нормального давления кислорода Fe₂O₃ подвергается термической инверсии по реакции



которая происходит при температуре -1390 °С. Следовательно, высоко-

Таблица 6. Химический состав бокситов некоторых месторождений России и Казахстана [6—9, 14]

Месторождение	Химический состав бокситов, мас.%,						M_{SiO_2}
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	H ₂ O	
Североуральское (СУБР)	56,0	3,5	26,0	1,5	0,8	11,0	16,0
Соколовское	36,0	4,25'	38,0	3,8	0,3	17,0	8,5
Саткинское	59,0	4,7	21,0	2,5	0,3	13,0	12,5
Сулейское	53,0	6,8	23,0	2,1	1,9	13,0	8,0
Барзасское	41,67	14,71	16,3	2,35	0,3	20,22	11,8
Козыревское	44,15	4,51	26,75	1,65	0,2	22,75	9,8
Северо-Онежское	51-54	17-19	6-8	2-3	0,5	14-16	2,8-3,0
Тихвинское	46-57	6-20	18-26	2-3	1-8	10-12	3,0-9,0
Тургайское	55,0	2,2	12,5	2,2	0,2	28,0	25,0
Аркалыкское	47,11	11,56	11,5	1,1	0,06	28,0	4,07
Верхне-Ашутское	47,23	12,0	11,78	1,61	0,3	27,3	3,47
Аркалыкское I	49,19	13,0	8,96	2,49	0,58	25,25	3,77

температурная область равновесного фазового состава МЖБ определяется квазичетверной системой Fe₃O₄-TiO₂-Al₂O₃-SiO₂ с участием в качестве железосодержащего компонента магнетита.

Температуру появления расплава в многокомпонентных системах можно рассчитать по формуле А. С. Бережного [13]:

$$T_n = T_2(T_2/T_1)^{(1-2/n)},$$

где T_n — максимальная температура субсолидусного состояния, К; T_1 — минимальная температура бинарных эвтектик, К; T_2 — минималь-

Таблица 7. Свойства огнеупорных бокситов России и Казахстана

Показатели	Месторождение	
	Северо- Онежское (ТУ 48-5-156-88)	Аркалыкское (ТУ 48-5-250-85)
Содержание, мас. %:		
Al ₂ O ₃	≥ 60	≥ 56
Fe ₂ O ₃	≤ 2,6	≤ 2,2
TiO ₂	≤ 4,5	≤ 3,0
CaO + MgO	≤ 0,9	≤ 0,9
Na ₂ O + K ₂ O	≤ 0,8	≤ 0,9
Δm_{TK}	Не регламентируется	≤ 28
Огнеупорность, °С	Не регламентируется	≥ 1770
Влажность, %	≤ 20	≤ 20

ная температура плавления компонентов, К; n — число компонентов.

Расчеты по этой формуле показали, что минимальные температуры появления расплава в системах FeO-Fe₂O₃-TiO₂-Al₂O₃-SiO₂ и Fe₃O₄-TiO₂-Al₂O₃-SiO₂ соответственно равны 1343 К (1070 °С) и 1663 К (1390 °С), т.е. различаются на 320 °С. Это обусловлено тем, что магнетит Fe₃O₄ и вюстит FeO имеют существенно разные температуры плавления: 1594 и 1375 °С соответственно.

В России и других странах СНГ имеется более 30 месторождений и рудопроявлений боксита. Из них только на

двух осуществляется селективная добыча боксита огнеупорных сортов: Северо-Онежском (Архангельская область) и Аркалыкском (Казахстан). Химический состав бокситов некоторых месторождений России и других стран СНГ приведен в табл. 6. Так как все месторождения бокситов имеют сложное геологическое строение, вещественный состав сырья подвержен значительным колебаниям. В отдельных разновидностях каждого месторождения содержание Al₂O₃ варьируется от 44 до 79 %, Fe₂O₃ от 4 до 24 %, CaO от долей процента до 5 %, SiO₂ от 2 до 16 %. В связи с высоким содержанием примесей и нестабильностью состава бокситы большинства месторождений России являются непригодными для использования в качестве сырья для производства высокоглиноземистых огнеупоров. Качество огнеупорных бокситов разрабатываемых месторождений России и Казахстана регламентируется техническими условиями (табл. 7),

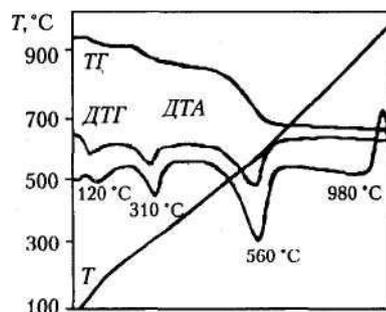


Рис. 1. Дериватограмма Аркалыкского боксита: ТГ — кривая потерь массы; ДТГ — дифференциально-термогравиметрическая кривая; ДТА — дифференциально-термическая кривая; Т — температура нагревания пробы

Таблица 8. Качество маложелезистых бокситов в карьере бокситового рудника Средне-Тиманского месторождения [17]

Качество боксита	Содержание в боксите, мас. % (на прокаленное вещество)				
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ O + K ₂ O
Пределы колебаний: по участку МЖБ-1	63,93-86,91	5,44-23,58	1,22-2,54	3,22-5,03	0,4-2,11
по сортам* ¹ :					
1-му	70,89-77,17	14,3-20,74	201-2,22	3,85-4,08	0,83-1,21
	72,82	18,95	2,13	40	1,04
2-му	76,26-78,5	13,72-15,79	209-234	462-465	0,75-0,98
	76,31	15,74	21	4,62	0,77
3-му	69,23-76,52	14,44-21,4	3,18-3,38	3,7-4,28	0,59-0,96
	74,13	16,62	3,24	4,07	0,74* ²
Среднее по запасам	74,06	17,66	2,03	4,13	0,95

¹ Числитель — пределы значений, знаменатель — среднее значение
² Валовое содержание.

в которых ограничено максимальное содержание плавнеобразующих оксидов, особенно щелочных и щелочноземельных.

Минеральный состав бокситов Северо-Онежского месторождения представлен в основном бёмитом и в меньшей степени гиббситом. Второстепенными минералами являются каолинит, кварц, гематит, лимонит, кальцит и рутил. В отличие от других месторождений североонежские бокситы имеют повышенное содержание Cr_2O_3 и гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Содержание пирита в них незначительное.

Породообразующими минералами аркалыкского боксита являются гидраргиллит (гиббсит) и каолинит. Примесные минералы представлены в основном кварцем, гидрослюдами, рутилом, карбонатами (кальцит) и железосодержащими минералами (пирит и лимонит). Дериватограмма аркалыкского боксита (содержание Al_2O_3 61,3 %) представлена на рис. 1. Эндотермические эффекты при температурах 310 и 560 °C обусловлены дегидратацией гидраргиллита и каолинита соответственно с образованием безводных соединений Al_2O_3 и $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (метакаолинит). Экзотермический эффект при 980-1000°C связан с распадом аморфного $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и кристаллизацией муллита и кристобалита. При более высоких температурах содержание муллита увеличивается за счет взаимодействия свободного кремнезема с Al_2O_3 .

В последние годы в России введено в эксплуатацию крупное Средне-Тиманское месторождение бокситов, используемых в настоящее время для получения глинозема и металлического алюминия предприятиями холдинга «СУАЛ».

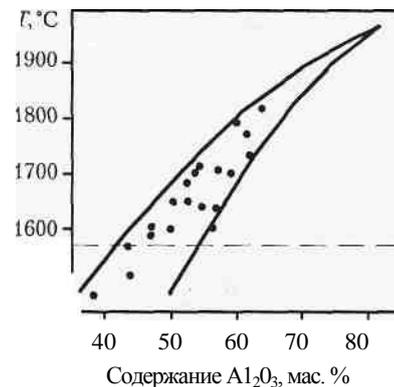


Рис. 2. Зависимость температуры плавления боксита от содержания в нем глинозема [6]. Штриховой линией показана температурная граница огнеупорной области (1580 °C)

Добываемые бокситы характеризуются повышенным содержанием оксидов железа и титана, что исключает их использование в качестве огнеупорного высокоглиноземистого сырья. В пределах Средне-Тиманского месторождения разведаны и подсчитаны значительные запасы огнеупорных МЖБ с содержанием Fe_2O_3 не более 2,5 % (на прокаленное состояние) [15-18]. Технологические свойства МЖБ как сырья для производства высокоглиноземистых огнеупоров детально изучены ОАО СПБИО и ОАО ВОСТИО [15, 16]. Суммарные запасы этого вида сырья превышают 5 млн т. Максимальное содержание Al_2O_3 в МЖБ достигает 88,5 % (на прокаленное состояние) [15], содержание оксидов железа значительно меньше, чем в боксите Северо-Онежского месторождения.

Химический состав МЖБ, добываемого в действующем карьере приведен в табл. 8. Сред-

Таблица 9. Температура размягчения и плавления боксита [6]

Минералогическая характеристика	Содержание основных компонентов в пробах после сушки, %						Al ₂ O ₃ , SiO ₂	Температура, °С		Интервал плавления, °С
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	CaO		размягчения	плавления	
<i>Севере - Уральское месторождение</i>										
Диаспоровый	77,4	0,88	2,1	—	3,12	0,70	88,0	1860	1945	85
	59,9	0,85	23,8	2,21	2,60	1,03	70,0	1705	1790	85
	55,1	1,12	28,8	-	2,43	0,64	49,2	1650	1730	80
Бёмитовый	57,6	2,64	22,04	1,05	3,0	0,95	21,9	1690	1755	65
Диаспоровый	63,7	3,6	11,3	2,44	2,65	1,20	17,7	1730	1820	90
	52,6	3,26	28,5	-	2,37	0,76	16,1	1600	1650	50
	56,9	4,08	23,0	-	2,29	0,86	14,0	1580	1630	50
	59,26	4,52	19,01	-	2,32	0,84	13,1	1630	1700	70
	61,94	5,88	10,41	6,48	2,62	1,02	11,4	1670	1730	60
	55,5	6,12	21,3	-	2,17	0,70	9,1	1650	1730	80
	54,12	7,74	20,1	-	2,23	0,90	7,0	1595	1710	115
	50,2	9,16	23,5	0,43	2,37	0,65	5,5	1580	1650	70
	57,3	14,5	12,1	2,18	2,27	0,51	4,0	1670	1705	35
	46,96	12,1	22,4	-	2,45	0,94	3,9	1560	1590	50
Каолинит-диаспоровый	43,8	14,0	26,4	-	2,17	0,90	3,1	1460	1520	60
Диаспор-бёмито-каолинитовый	38,3	15,4	14,5	16,4	2,25	1,28	2,5	1440	1480	40
<i>Тихвинское месторождение</i>										
Бёмитовый	51,25	6,6	26,2	0,86	1,80	1,39	7,8	1580	1675	95
	57,5	7,54	18,4	— :	3,21	1,30	7,6	1575	1680	105
Гидрагиллито-каолинит-кальцитовый	44,2	7,22	18,7	-	1,43	8,2	6,1	1500	1640	140
Бёмит-каолинитовый	46,5	10,1	20,4	Нет	3,33	4,80	4,6	1525	1640	115
	46,1	13,1	25,5	-	2,57	0,63	3,5	1545	1600	55
	51,1	20,2	22,5	-	1,50	0,40	2,5	1570	1635	65
<i>Южно-Уральское месторождение</i>										
Бёмитовый	56,6	3,91	21,23	1,72	3,75	1,10	14,2	1595	1735	140
	55,2	6,86	16,8	5,72	3,10	1,10	8,3	1565	1640	75
<i>Югославское месторождение</i>										
«	55,6	2,44	23,3	0,57	3,91	1,15	23,0	1580	1680	100

* Температура, близкая по . шачени к огнеупорности боксита.

нее содержание в прокаленном сырье составляет, мас. %: Al₂O₃ > 70, SiO₂ -18, Fe₂O₃ ~3, TiO₂ ~4 и Σ(Na₂O + K₂O) ~ 1,0. Огнеупорность бокситов выше 1750 °С [16]. Главными минералами тиманских МЖБ являются бёмит и каолинит. Примеси представлены преимущественно мусковитом, ильменитом и кварцем.

Огнеупорные свойства бокситов определяются их химико-минеральным составом. Наибо-

лее детальное исследование влияния химического состава на температуру размягчения и плавления бокситов различного минерального состава выполнено М. В. Каменцевым [6]. В зависимости от вещественного состава температуры размягчения и плавления бокситов колеблются соответственно в пределах 1860-1440 и 1945-1480 °С. Интервал между указанными температурами составляет от 35 до 140 °С и опреде-

ляется вязкостью первичного железоалюмосиликатного эвтектического расплава (табл. 9). Между температурой плавления и содержанием Al_2O_3 в бокситах существует зависимость (рис. 2), близкая к прямо пропорциональной. Бокситы, содержащие менее 50 % Al_2O_3 , плавятся при температуре ниже 1600 °С. Это обусловлено высоким содержанием примесей, преимущественно FeO и Fe_2O_3 .

По данным Э. К. Келера [18], температура начала размягчения корундомуллитовых образцов, содержащих всего 2,27 % плавней (Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO, MgO), колеблется в пределах 1470—1590 °С.

Бокситы отечественных месторождений в настоящее время для производства огнеупоров используются в небольших объемах. Добыча МЖБ осуществляется в основном на Северо-Онежском месторождении, а производство продукции из него осуществляет Боровичский комбинат огнеупоров [19].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Главными породообразующими минералами бокситов большинства отечественных и зарубежных месторождений являются гидроксиды алюминия: бёмит $\gamma-AlO(OH)$, диаспор $\alpha-AlO(OH)$ и гиббсит (гидраргиллит) $Al(OH)_3$.

Библиографический список

1. Перепелицын В. А. Энергоплотность и энергопрочность силикатов и оксидов // Высокотемпературная химия силикатов и оксидов: Тез. докл. 6-го Весе, со-вещ. - Л.: Наука, 1988. - С. 13-14.
2. Перепелицын В. А. Сырьевая база Урала на рубеже веков (XX—XXI): Сб. научных трудов ВОСТИО. — Екатеринбург: УРГУ, 2001. - С. 30-48.
3. Плавленная шпинель — перспективный материал для производства новых огнеупоров / В. А. Перепелицын, И. В. Кормина, В. Г. Сиваш и др. // Новые огнеупоры. - 2002. - № 4. - С. 85-95.
4. Бенеславский С. И. Минералогия бокситов. — М.: Недра, 1974. - 168 с.
5. Heuschkel H., Mueche K. (ABC Ceramic). — Leipzig: VEB D. Verlag für Grundstoffindustrie, 1974. - 243 S.
6. Каменцев М. В. Искусственные абразивные материалы. - М.: Машгиз, 1950. - 176 с.
7. Огнеупоры для вакуумных металлургических агрегатов / А. К. Карклит, В. А. Орлов, А. Н. Соколов и др. — М.: Металлургия, 1982. — 144 с.
8. Производство абразивных материалов / А. С. Полу-белова, В. В. Карлин, В. Н. Крылов, И. С. Ефимов. — Л.: Машиностроение, 1968. — 180 с.
9. Карклит А. К., Тихонова Л. А. Огнеупоры из высокоглиноземистого сырья. — М.: Металлургия, 1974. — 152 с.
10. Routschka C. Feuerfeste Werkstoffe: Taschenbuch — 2. Auflage. — Essen: Vulkan-Verlag, 1977. — 441 S.
11. Бережной А. С. Многокомпонентные системы окислов. — Киев: Наукова думка, 1970. — 544 с.

В качестве примесных минералов постоянно присутствуют каолинит $Al_2O_3 \cdot 23H_2O$, оксиды титана и железа, гидроксиды железа, кварц и др.

Наиболее высокое содержание Al_2O_3 имеют МЖБ месторождений Китая, Бразилии, Гайаны и Суринама.

В России огнеупорные бокситы имеются на месторождениях Среднего Тимана и Северо-Онежском. Для обеспечения огнеупорной промышленности России высококачественными МЖБ необходимо организовать их селективную добычу, в первую очередь на месторождениях Среднего Тимана.

Отрицательное воздействие примесных оксидов на высокотемпературные свойства бокситов снижается в ряду: $Na_2O + K_2O$, FeO, CaO, MgO, Fe_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 . В зависимости от валентности железа в примесных оксидах температура появления расплава в бокситах колеблется в пределах 1070-1390 °С. Минимальное значение температура эвтектики имеет при наличии оксида железа в виде FeO.

Температура плавления бокситов варьируется в широких пределах в зависимости от содержания и состава примесных компонентов — от 1945 до 1480 °С.

12. Бережной А. С. Многокомпонентные щелочные оксидные системы. — Киев: Наукова думка, 1988. — 200 с.
13. Стрелов К. К., Коцеев И. Д. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов. — М.: Металлургия, 1996. - 608 с.
14. Рысс М. А. Производство металлургического плав-ленного корунда. — М.: Металлургия, 1971. — 127 с.
15. Карклит А. К., Каторгин Г. М., Чуприна Н. А. Огнеупоры из маложелезистых бокситов Среднего Тимана // Новые огнеупоры. - 2002. - № 1. - С. 106-110.
16. Комплексное исследование сырья Тиманского мес-торождения / Л. В. Узберг, В. Г. Флягин, Н. П. Белякова, Г. И. Деулин // Новые огнеупоры. — 2003. — № 4. — С. 43-48.
17. Скорняков В. И., Шахматов А. В., Сиротин А. В. Огнеупорные маложелезистые бокситы Среднего Тимана // Новые огнеупоры. - 2003. - № 7. - С. 45-47.
18. Келер Э. К. Термомеханические свойства алюмоси-ликатных огнеупоров. — М.-Л.: Металлургиздат, 1946. - 182 с.
19. Карклит А. К., Каторгин Г. М. Сырьевая база огнеупорной промышленности России, состояние и пер-спективы // Физикохимия и технология оксидно-сили-катных материалов (Международная науч.-техн. конф.): Вестник УГТУ-УПИ. — Екатеринбург, 2000. — № 1. - С. 6-10. ■

"Новые огнеупоры", № 8-2005

Получено 11.02.05

© В. А. Перепелицын, И. В. Кормина,
П. А. Карпец, 2005 г.