

НИТУ «МИСус», Москва, Россия

УДК 622.06:666.762.52.022.2(470)

СОСТОЯНИЕ ПРОИЗВОДСТВА И СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ ЦИРКОНИСТЫХ ОГНЕУПОРОВ В РОССИИ

Приведены данные о российских и зарубежных производителях цирконистых огнеупоров. Показано, что основной причиной отставания российских производителей от зарубежных по объему производства и ассортименту цирконистых огнеупоров является отсутствие отечественного цирконового сырья. Дана характеристика основных титано-циркониевых месторождений, на базе которых может быть организовано производство цирконового концентрата.

Ключевые слова: циркон, бадделейт, цирконистые огнеупоры, плавлено-литые бадделейтокорундовые огнеупоры, сырьевая база.

Цирконий — единственный из группы редких металлов, который в металлическом виде и в виде химических соединений производится сотнями тысяч тонн. Наиболее важные из химических соединений — циркон (концентрат) и диоксид циркония являются сырьем для цирконистых огнеупоров и керамики. Мировое производство цирконовых концентратов в 2006 г. превысило 1 млн т, из которых 67 % пошло на производство огнеупоров и керамики [1].

Цирконистые огнеупоры — цирконовые, бадделейтовые и плавлено-литые бадделейтокорундовые благодаря высоким показателям огнеупорности и коррозионной стойкости к воздействию металлических и минеральных расплавов относятся к высокостребованным материалам в металлургии и стекловарении. Применение цирконовых огнеупоров для непрерывной разливки является одним из примеров их эффективного использования в металлургии. Производство плавлено-литых бадделейтокорундовых огнеупоров, широко применяемых при получении стекол различных типов, является крупнейшим потребителем цирконистого сырья (цирконового концентрата и диоксида циркония).

В России в настоящее время основным производителем цирконийсодержащих огнеупоров для металлургии является ОАО «Боровичский комбинат огнеупоров» (ОАО БКО) [2]. Комбинат на основе диоксида циркония производит огнеупорные изделия марок ЦИС, ЦЦП и ЦА-90, которые используются для непрерывной разливки стали и в высокотемпературных печах для выпуска кварцевого стекла (табл. 1). Для высокотемпературных установок с рабочей температурой 2000–2300 °С предназначены огнеупоры марок ЦИС (ТУ 14-194-254–03) и ЦА-90, стабилизированные соответственно

оксидами иттрия и кальция. Огнеупоры марки ЦЦП (ТУ 14-194-239–01), изготовленные на основе диоксида циркония или бадделейта с добавкой циркона, предназначены для футеровки высокотемпературных установок с температурой службы до 2000 °С (www.borovich-nov.ru/shop/). Для непрерывной разливки стали комбинат производит также погружаемые стаканы корундографитового состава (ТУ 14-194-274–06, ТУ 14-194-286–09, ГОСТ Р 52801–2007), в отдельных марках которых содержится 68–74 % ZrO_2 . Сырьем для производства таких изделий является диоксид циркония или бадделейт.

В небольшом объеме цирконистые огнеупоры методами прессования и спекания производит ЗАО «НТЦ «Бакор» [3]: БКТ — бадделейтокорундовые керамические огнеупоры по ТУ 1594-078-11773998–2004, КМЦ — корундомулитоциркониевые керамические огнеупоры по ТУ 1562-061-11773998–2003 и ХАЦ — хром-алюмоциркониевые огнеупоры по ТУ 1594-135-11773998–2011 (табл. 2).

За рубежом цирконистые огнеупоры для металлургии и стекловарения методами прес-

Таблица 1. Цирконийсодержащие огнеупоры ОАО БКО

Основные показатели	Норма для марки		
	ЦИС	ЦЦП	ЦА-90
Массовая доля, %:			
($ZrO_2 + HfO_2$), не менее	72,0	88,0	90,0
Y_2O_3	22–25	—	—
Al_2O_3	—	2–4	2–4
CaO	—	—	2,8–4,5
SiO_2	—	2–5	—
Fe_2O_3 , не более	0,6	0,6	0,6
Открытая пористость, %, не более	30	16	30

Таблица 2. Цирконийсодержащие огнеупоры ЗАО «НТЦ «Бакор»

Основные показатели	Норма для марки				
	БКТ	КМЦ	ХАЦ-30	ХАЦ-45	ХАЦ-60
Массовая доля, %:					
Al ₂ O ₃ , не менее	45	82,5	31	25	17
ZrO ₂ , не менее	25	10	20	15	12
SiO ₂ , не более	19	—	14	10	6
Cr ₂ O ₃ , не менее	—	—	30	45	60
(RO + R ₂ O + Fe ₂ O ₃)*, не более	3	—	3	3	3
Fe ₂ O ₃ , не более	—	0,3	—	—	—
Кажущаяся плотность, г/см ³ , не менее	3,0	3,3	3,2	3,3	3,6
Открытая пористость, %, не более	18	16	16	16	16

* RO — CaO, MgO; R₂O — Na₂O, K₂O.

Таблица 3. Цирконийсодержащие огнеупоры фирмы RHI

Марка огнеупора	Химический состав, %				Кажущаяся плотность, г/см ³	Открытая пористость, %
	ZrO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO		
Durital AZ 50	34,0	14,5	48,0	—	3,30	15,5
Durital AZ 58	28,0	13,0	58,0	—	3,20	13,5
Durital AZ 70	19,0	11,5	67,0	—	3,37	14,0
Zettral 65GG	65,0	32,0	—	—	3,70	19,0
Zettral 65GS	66,0	32,5	—	—	3,69	19,0
Zettral 95GR	93,9	1,9	—	4,0	4,40	18,5
Supral AZ50	34,0	15,0	47,0	—	3,24	16,5
Supral AZ70	20,0	12,0	66,5	—	3,45	16,0

Таблица 4. Цирконийсодержащие огнеупоры фирмы «SEPR GROUP»

Марка огнеупора	Химический состав, %					Кажущаяся плотность, г/см ³	Открытая пористость, %
	ZrO ₂	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	другие		
ZPR	65,0	33,0	1,00	—	1,00	3,75	18
CZCT	63,0	33,5	—	—	3,50	3,75	14
ZS 1300	65,6*	32,5	1,10	—	0,80	4,33	0,5
ZS 78	69,2*	28,8	1,10	0,2	0,60	4,26	8
ZS 650	65,7*	33,6	0,10	0,3	0,30	3,69	17
ZS 835	65,0	34,4	0,25	—	0,35	3,88	11
CZ 66	66,0	31,5	0,50	0,1 (Fe ₂ O ₃)	1,90	3,80	15
ZS 835 HD	64,9	34,3	0,38	—	0,42	4,07	6

* Указано суммарное содержание (ZrO₂ + HfO₂), %.

сования и спекания производятся в значительно большем объеме и в расширенном ассортименте. Крупнейшими производителями цирконистых изделий являются фирмы RHI (Австрия) и «SEPR GROUP» (Франция). Фирма RHI производит огнеупорные кирпичи марок DURITAL AZ и крупногабаритные блоки марок SUPRAL AZ (табл. 3) [4]. Кроме того, на основе цирконового концентрата фирма изготавливает огнеупорные смеси и мертели типов RESISTIT ZS (ZM), DEDURIT ZS (ZM) и RESITECT SR. Механические и теплофизические свойства этих огнеупоров и рекомендованные области их применения представлены в литературе [4]. Фирма «SEPR GROUP» боль-

шую часть своей продукции также производит с использованием цирконового сырья (табл. 4) [5]. Продукция используется в основном в тепловых агрегатах для плавки стекловолокна (стекло Е), боросиликатного и опалового стекла, стеклокерамики, малощелочного стекла. Огнеупоры марок CZCT и CZ 66 кроме высокой коррозионной стойкости к минеральным расплавам характеризуются также хорошей термостойкостью.

Наиболее значительными потребителями цирконового концентрата и диоксида циркония в мире являются производители плавлено-литых бадделеитокорундовых огнеупоров. Современная технология стекловарения не

Таблица 5. Химический состав бадделеитового порошка ОАО «Ковдорский ГОК»

Состав	Норма для марки			
	ПБ-ХОМ	ПБ-ХО	ПБ-0	ПБ-1
Содержание, %:				
(ZrO ₂ + HfO ₂), не менее	99,30	99,30	98,50	98,00
SiO ₂ , не более	0,40	0,40	0,40	0,70
TiO ₂ , не более	0,10	0,10	0,13	0,30
Fe ₂ O ₃ , не более	0,09	0,09	0,10	0,15

может обойтись без их использования; в последнее десятилетие новые производства таких огнеупоров были организованы в Бельгии, Австралии, Индии и Китае (более 10).

Крайне низкий объем производства и малый ассортимент цирконистых огнеупоров с использованием цирконового концентрата в России объясняется в первую очередь отсутствием отечественного сырья. В России в настоящее время основными потребителями цирконового концентрата и диоксида циркония (бадделеита) и производителями на их основе плавлено-литых бадделеитокорундовых огнеупоров марок Бк-33, Бк-37 и Бк-41 являются ОАО «Щербинский завод электроплавляемых огнеупоров» (ЩЗЭПО), ЗАО «Подольскогнеупор» и ООО «Домодедовский завод электроплавляемых изделий». Общее количество производимых этими предприятиями плавлено-литых бадделеитокорундовых огнеупоров не превышает 10 тыс. т огнеупоров в год, тогда как до 1991 г. в СССР выпускалось таких огнеупоров порядка 20 тыс. т. Основную массу бадделеитокорундовых огнеупоров для стекольной промышленности поставляют зарубежные фирмы. Отсутствие отечественного цирконийсодержащего сырья (циркона и диоксида циркония) не позволяет осваивать новые области его применения, успешно развивающиеся за рубежом.

В настоящее время в России используется около 15 тыс. т циркона, хотя, по различным оценкам, потребность в нем составляет от 40 до 100 тыс. т [1], что соответствует современному потреблению циркона в Японии и США. За счет собственного производства потребности России удовлетворяются не более чем на 2–3 %. Единственное в России предприятие по производству циркониевого сырья — бадделеитового порошка ОАО «Ковдорский ГОК» (табл. 5) производит порядка 7 тыс. т, большая часть которого экспортируется в Норвегию, Японию и другие страны. Химический состав бадделеитового порошка по ТУ 1762-003-00186759–2000 приведен в табл. 5.

Один из самых дефицитных видов минерального сырья — цирконовый концентрат в России вообще не производится, а импорти-

руется из Украины и Австралии. Россия, занимающая 4-е место в мире по запасам циркония, не имеет ни одного промышленно разработанного месторождения с выпуском цирконовой продукции. Как правило, это титан-циркониевые месторождения, которые могут разрабатываться только комплексно с обязательным выпуском в первую очередь ильменитовых (рутиловых) и цирконовых концентратов, потребность в которых подтверждена промышленностью. А поскольку титан и цирконий относятся к стратегическим видам полезных ископаемых, то развитие их сырьевой базы для самообеспечения России является остро необходимым.

В России имеются титан-циркониевые россыпные месторождения с разведанными запасами, которые в случае освоения могли бы обеспечить внутреннюю потребность в цирконовом сырье в течение десятков лет. К ним относятся Туганское месторождение (Томская обл.), Лукояновское (Нижегородская обл.), Тарское (Омская обл.), Центральное (Тамбовская обл.), Бешпагирское (Ставропольский край).

Туганское месторождение. На его базе в 2002 г. создан Туганский ГОК «Ильменит», ставший первым предприятием в России в части реализации программы по производству цирконового концентрата. Цирконовый концентрат опытно-промышленного производства ЗАО «ТГОК» «Ильменит» по ТУ 1762-002-581914756–2005 содержит, %: ZrO₂ ≥ 60,0, TiO₂ ≤ 4,0, Fe₂O₃ ≤ 1,0, Al₂O₃ ≤ 1. Хотя по содержанию оксидов железа и титана концентрат пока не удовлетворяет требованиям производства плавлено-литых бадделеитокорундовых огнеупоров, он может достаточно широко применяться при получении цирконовой огнеупорной продукции.

Лукояновское месторождение (Итмановская россыпь). Готово к промышленному освоению и является перспективным месторождением с высоким качеством сырья (содержание циркона 24,32 кг/м³).

Тарское месторождение (содержание циркона 4,7 кг/м³). При подтверждении значительных запасов редкоземельных элементов лантановых и цериевых групп месторождение может

Таблица 6. Характеристика цирконового концентрата Тарского ГОКа

Показатели	Норма для марки	
	КЦТ-1	КЦТ-2
Содержание, %:		
ZrO ₂ , не менее	63,0	60,0
P ₂ O ₅ , не более	0,12	0,20
Al ₂ O ₃ , не более	2,0	2,5
SiO ₂ , не более	32,0	37,0
TiO ₂ , не более	0,4	0,8
Fe _{общ} , не более	0,1	0,15
Максимальный размер зерна, мм	0,18	0,18

быть отнесено к весьма перспективным; ценность его возрастет в разы. Химический состав опытных партий цирконового концентрата, поставляемых в небольших количествах Тарским ГОКом по ТУ 1762-003-79932362–2007, приведен в табл. 6. Широкое применение концентрата такого качества возможно для производства огнеупоров, ферросплавов, абразивов и др.

Центральное (Тамбовская обл.). Наиболее разведанным и изученным является Восточный участок (длина 7 км, ширина 5 км), имеющий достаточные для проектирования крупного ГОКа высокие концентрации полезных компонентов (содержание циркона 7,28 кг/м³).

Бешпагирское месторождение (Ставропольский край). Находится в экономически благоприятном районе с развитой инфраструктурой и в 2006 г. поставлено на баланс в ГКЗ. Прогнозные ресурсы месторождения оценены в 4,0 млн т диоксида циркония. Запасы для первоочередного освоения составляют 22,535 млн м³ с содержанием циркона 11,29 кг/м³.

Все эти месторождения из-за постоянной смены собственников, отсутствия финансовых средств и невыполнения государством целевых комплексных программ в течение десятилетий являются промышленно не освоенными.

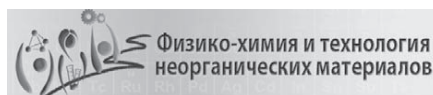
Цирконий включен в Перечень основных видов стратегического минерального сырья, что подразумевает необходимость обеспечения потребностей страны в цирконии собственным сырьем. Учитывая большие затраты, в первую очередь на основании сравнения экономических показателей комплексной разработки указанных месторождений, требуется определить наиболее перспективное с целью организации промышленного производства цирконового концентрата и диоксида циркония. Проблема создания в России титано-цирконовой сырьевой базы является общегосударственной, так как от решения этой проблемы зависит экономическая безопасность страны в части обеспеченности цирконийсодержащим сырьем различных отраслей, в том числе атомной промышленности, металлургии, а также огнеупорной отрасли.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Быховский, Л. З.** Цирконий и гафний России: современное состояние, перспективы основания и развития минерально-сырьевой базы / Л. З. Быховский, Л. П. Тигунов, Л. Б. Зубков [и др.] // Минеральное сырье. Сер. геолого-экономическая. — 2007. — № 23. — 127 с.
2. Каталог продукции Боровичского комбината огнеупоров «Огнеупоры для строительства и ремонта стекловаренных печей», 2006. — 21 с. ; www.borovich-nov.ru/shop/.
3. Каталог продукции ЗАО «НТЦ «Бакор» «Огнеупоры специальные. Огнеупорные материалы». — 47 с. ; www.ntc.bacor.ru.
4. Каталог продукции RHI GLASS «Огнеупорные материалы для стекольной промышленности». — 35 с. ; www.rhi-ag.com.
5. Каталог продукции SEPR GROUP «Bonded Refractories for Glass Furnaces». — 104 с. ■

Получено 18.09.13
© В. А. Соколов, 2013 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



26–29 ноября 2013 г.

Москва, ФГБУН «Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН»

V международная конференция

«Деформация и разрушение материалов и наноматериалов»

На конференции планируется обсудить и обобщить весь спектр результатов исследований в области прочности, деформации и разрушения материалов и наноматериалов. В рамках проведения конференции будут проведены семинары и выставка, знакомящие участников и гостей конференции с новейшими образцами оборудования для исследования структуры, процессов деформации и разрушения материалов и наноматериалов. К открытию конференции будет выпущен сборник трудов.

Сайт конференции: <http://www.dfmn.imetran.ru>. E-mail: dfmn@imetran.ru

Адрес: 119991, Москва, Ленинский проспект, 49