

Д. г.-м. н. **В. А. Перепелицын**¹ (✉), **В. Н. Мерзляков**², **В. В. Кочетков**²,
к. т. н. **А. В. Яговцев**³, **Е. В. Панов**⁴

¹ ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет», г. Екатеринбург, Россия

² ООО НПЦ «Цеолит», г. Магнитогорск, Россия

³ ОАО «ДИНУР», г. Первоуральск Свердловской обл., Россия

⁴ ООО «ОгнеупорПромГрупп», г. Магнитогорск, Россия

УДК 666.762.52+666.762.85].017:620.28

БЕЗОТХОДНЫЙ РЕЦИКЛИНГ ВТОРИЧНОГО БАКОРОВОГО СЫРЬЯ*

Разработана технология двухстадийной переработки вторичного цирконийсодержащего минерального сырья. Технологическая схема включает механическую обработку бакорового лома и последующее химическое выщелачивание примесей. Главными процессами в первой (механической) стадии являются дробление и селективное измельчение с выделением высокоциркониевого концентрата (система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$) и более бедного по содержанию ZrO_2 алюмоциркониевого продукта (система $\text{R}_2\text{O--Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--SiO}_2$). На второй стадии последний подвергается выщелачиванию раствором плавиковой кислоты. Предложенная безотходная технология обогащения позволяет полностью использовать ценное вторсырье с получением двух товарных продуктов: обогащенного огнеупорного бакора и шлакообразующей смеси для сталеплавильного производства.

Ключевые слова: бакор, бадделеит, корунд, механическая обработка, обогащение, выщелачивание, шлакообразующая смесь.

Главным показателем относительной износостойкости огнеупоров при службе в экстремальных высокотемпературных условиях является термознергоплотность (ТЭП) — энерготермический критерий, равный произведению энергоплотности вещества на температуру его плавления [1]. На многочисленных примерах современных футеровок в различных условиях эксплуатации установлена значительная положительная корреляция продолжительности кампании печей с величиной термознергоплотности огнеупоров. По резкому снижению значения ТЭП и уменьшению износостойкости огнеупорные минералы располагаются в ряду: графит С, муассанит $\alpha\text{-SiC}$, бадделеит ZrO_2 , корунд $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, периклаз MgO , шпинель MgAl_2O_4 , циркон ZrSiO_4 , эсколаит Cr_2O_3 , известь CaO , муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$, форстерит Mg_2SiO_4 , минералы группы кремнезема: кварц, кристобалит, тридимит, стекло SiO_2 — лешатальерит.

Следует отметить, что среднее содержание циркония в земной коре (кларк) довольно низкое, всего 0,025 мас. %, что почти в 300 раз

меньше содержания алюминия и в 80 раз меньше количества магния. В связи с этим цирконий относится к числу редких металлов, а огнеупоры на основе оксида и силиката циркония, обладающие уникальным сочетанием высокотемпературных физико-химических свойств, имеют высокую стоимость. По мнению большинства ученых-огнеупорщиков [2–6], огнеупорный лом отработанных футеровок тепловых агрегатов является серьезной дополнительной минерально-сырьевой базой для производства важнейших огнеупоров.

Плавнелитые бадделеитокорундовые огнеупоры в настоящее время наиболее широко используются в ответственных участках кладки стекловаренных печей. В России ассортимент коррозионно-стойких изделий системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--SiO}_2$ представлен марками Бк-33, Бк-37 и Бк-41, в которых особенно дефицитным и ценным компонентом является диоксид циркония. На 1 т бакоровых изделий расходуется 0,52–0,55 т цирконового концентрата, 0,50–0,53 т глинозема, 0,07–0,18 т диоксида циркония [2]. Поэтому производство бакоровых огнеупоров требует значительных объемов качественных природных и синтетических сырьевых материалов, получаемых по сложным технологическим схемам. В то же время ежегодно на отечественных стекольных заводах после ремонта стекловаренных печей накапливаются большие запасы отработанных бакоровых огнеупоров, переработка которых может существенно расширить

* По материалам Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (6–7 апреля 2017 г., Москва).



В. А. Перепелицын
E-mail: pva-vostio@bk.ru

минерально-сырьевую базу производства бакоровых изделий.

Непосредственное использование бакорового лома приводит к увеличению в огнеупоре содержания кремнезема и оксидов щелочных и щелочно-земельных металлов с соответствующим снижением его коррозионной стойкости. Кроме того, высокая абразивность лома при дроблении до мелких фракций (0,1–5 мм) может привести к загрязнению его аппаратурным железом и ухудшению качества получаемого из него полуфабриката.

Традиционный способ утилизации лома бакоровых огнеупоров предусматривает первоначально получение из лома полуфабриката — бакорового концентрата заданной крупности с усредненным химическим составом, используемого в дальнейшем в качестве основы шихты изделий Бк-33 [2, 3]. По существующим техническим условиям на переработку должны направляться очищенные от посторонних загрязнений куски бакорового огнеупора размером до 400 мм без удаления с их поверхности остатков стекла. В соответствии с предлагаемой технологической схемой куски огнеупоров непосредственно подвергают двухстадийному дроблению, мойке, измельчению, сушке, грохочению, магнитной сепарации, усреднению в системе последовательно расположенных бункеров. В результате технологических операций получаемый материал в виде порошка крупностью 0,1–0,5 мм (бакоровый концентрат) по химическому составу должен соответствовать следующим требованиям, мас. %: $ZrO_2 \geq 33,0$; $SiO_2 \leq 14$; $Fe_2O_3 \leq 0,2$; $TiO_2 \leq 0,2$; $Na_2O + K_2O + CaO + MgO \leq 2,2$; Al_2O_3 — остальное [2, 3, 5, 6]. Недостатком данного способа утилизации бакорового лома является невозможность полного удаления стеклофазы, находящейся как на рабочей поверхности огнеупора, так и в измененной контактной зоне.

Известен также метод химической обработки огнеупорного лома плавиковой кислотой, позволяющий снизить содержание стекловидной фазы до требуемого уровня и использовать обработанный лом непосредственно в действующем процессе [2]. Однако применение такого дорогого и сложного в исполнении способа экономически неэффективно. Полученный в результате переработки продукт может быть использован только для получения бадделеитокорундового огнеупора марки Бк-33, а образующиеся в качестве отходов химического обогащения фторсодержащие шламы не находят практического использования. Кислые стоки и шламы, обладающие высокой токсичностью, требуют нейтрализации для предотвращения отрицательного экологического воздействия на окружающую среду и последующего захоронения.

Существенным недостатком известных способов переработки цирконийсодержащего

вторичного сырья является наличие неиспользуемых отходов, представляющих собой так называемое третичное минеральное сырье или новые не утилизируемые хвосты обогащения. В данном сообщении приведены краткие сведения о новой безотходной технологии переработки вторичного цирконийсодержащего сырья, разработанной в ООО «Цеолит» совместно с ООО «ОгнеупорПромГрупп» (г. Магнитогорск). Предлагаемый способ включает двухстадийную переработку техногенного сырья механическим и химическим способами. Выбор способов переработки вторичного сырья сделан на основании результатов определения его реального вещественного состава. Усредненный химический состав лома, мас. %: ZrO_2 30–40; SiO_2 15–18; сумма ($CaO + MgO + Na_2O + K_2O$) 2,2–2,6; FeO 0,20; Al_2O_3 50–58. Минеральный состав представлен в основном корундом и бадделеитом (ZrO_2 моноклинной системы), вторичным (новообразованным в процессе службы) цирконом $ZrSiO_4$ (в сумме 70–75 %) и силикатной стеклофазой (25–30 %). В стеклофазе сконцентрированы практически все примеси, что предопределяет ее легкоплавкость, в частности переход в жидкоподвижное состояние при 1260–1340 °С. В отличие от высокоогнеупорных минералов системы Al_2O_3 – ZrO_2 – SiO_2 стеклофаза обладает низкой твердостью, повышенной хрупкостью и пониженной механической прочностью, а также пониженной растворимостью в неорганических кислотах.

Экспериментальным изучением была установлена возможность частичного обогащения бакорового лома уже после дробления и классификации в крупных и средних фракциях материала (первая стадия обогащения). На второй стадии переработки дробленое сырье подвергали химической обработке раствором фтористоводородной кислоты оптимальной концентрации. В результате двухстадийного обогащения удалось уменьшить содержание легкоплавкого стекла более чем в 2 раза и получить концентрат, содержащий 68–70 мас. % $ZrO_2 + HfO_2$, следующего минерального состава, мас. %: сумма бадделеит + циркон 81,1, корунд 3,2, силикатное стекло 14,6, муллит 0,8, рутил 0,3.

Принципиальная технологическая схема переработки бакорового лома представлена на рисунке. Сущность способа заключается в последовательной механической переработке лома с выделением двух продуктов: циркониевого и алюмосиликатно-циркониевого, который подвергают химическому выщелачиванию раствором фтористоводородной кислоты оптимальной концентрации.

После выщелачивания стеклофазы отработанный кислый раствор, содержащий ионы Na, K, Ca, Mg, Al, Si, F, подвергли полной нейтрализации гашеной известью. В результате нейтрализации получен кек (осадок) следующего хими-



Принципиальная технологическая схема переработки бакорового лома

ческого состава (после сушки), мас. %: CaO 37,8; SiO₂ 20,3; Al₂O₃ 6,6; Na₂O 3,2; F₂ 8,8; Δ_{т-прк} 23,1. После прокаливания при невысокой температуре вещественный состав осадка (клинкера) аналогичен известным маркам шлакообразующих смесей (ШОС), используемых в сталеразливочном тракте МНЛЗ.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



ICR — Международный коллоквиум по огнеупорам

18–19 октября 2017 г.

Темы:

- Сырье
- Технология переработки
- Энергия
- Логистика
- Огнеупоры службы футеровки
- Защита окружающей среды
- Ответственность производителя
- Управление качеством

г. Аахен, Германия



WWW.ic-refractories.eu

Таким образом, установлена принципиальная возможность промышленной реализации двухстадийной безотходной технологии переработки цирконийсодержащего огнеупорного лома с получением обогащенного бакора и шлакообразующей смеси. В настоящее время в нашей стране заканчиваются строительно-монтажные работы по вводу в эксплуатацию первой опытно-промышленной установки механикохимического обогащения лома бакоровых и хромоалумоциркониевых (ХАЦ) огнеупоров.

Библиографический список

1. **Перепелицын, В. А.** Высококачественное природное огнеупорное сырье Урала / В. А. Перепелицын, И. В. Юсеева, Л. В. Остряков // Минеральное сырье Урала. — 2008. — № 3 (16). — С. 14–30.
2. **Соколов, В. А.** Использование лома бакоровых огнеупоров после службы в стекловаренных печах / В. А. Соколов, О. Н. Попов, В. Н. Парицкий // Стекло и керамика. — 1983. — № 3. — С. 10, 11.
3. **Соколов, В. А.** О переработке лома бакоровых огнеупоров / В. А. Соколов, С. Н. Никифоров, В. И. Оханов // Огнеупоры. — 1988. — № 6. — С. 19–21.
4. **Попов, О. Н.** Служба бакора-33 в верхнем строении стекловаренной печи / О. Н. Попов, В. П. Фролова // Огнеупоры. — 1985. — № 11. — С. 50–53.
5. **Соколов, В. А.** Оценка качества лома бакоровых огнеупоров / В. А. Соколов, С. Н. Никифоров, О. Н. Попов // Огнеупоры. — 1988. — № 10. — С. 27–30.
6. **Рябцев, Н. А.** Вторичные огнеупоры / Н. А. Рябцев, И. В. Григорьев, В. Е. Асеев. — М.: Металлургия, 1987. — 104 с.

Получено 19.04.17

© В. А. Перепелицын, В. Н. Мерзляков, В. В. Кочетков, А. В. Яговцев, Е. В. Панов, 2017 г.