

Д. т. н. **В. А. Соколов**^{1,2} (✉), д. т. н. **М. Д. Гаспарян**², д. т. н. **Е. В. Богатырева**¹

¹ ФГАОУ ВО «НИТУ «МИСЦ», Москва, Россия

² ООО «ЦИТ «СПЕЦКЕРОКОМ», г. Подольск
Московской обл., Россия

УДК 553.86:66.046.512].004.12

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ПЛАВЛЕНОГО ЦИРКОНА

Приведены данные о плавлении циркона с добавками стеклообразующих оксидов. Структура синтезированных материалов представлена бадделитом и стеклофазой, которые определяют эксплуатационные характеристики огнеупора. Коррозионные испытания образцов плавленного циркона в расплавах алюминиевых сплавов показали их нулевую смачиваемость и минимальную коррозию. При обработке плавленного циркона раствором 10 %-ной HF получен материал с содержанием SiO_2 менее 2 %. При карботермическом плавлении циркона в электродуговой печи отмечено трехкратное снижение содержания кремнезема в продукте плавления.

Ключевые слова: циркон, электродуговая печь ЭДП-600М, плавнелитые огнеупоры, бадделитокремнеземистые материалы (БКМ), карботермическая плавка.

Цирконовые концентраты, содержащие до 99 % циркона ZrSiO_4 , являются широко востребованным сырьем для огнеупорной и керамической промышленности, в том числе для производства цирконовых огнеупоров. Такие огнеупоры, получаемые по керамической технологии и характеризующиеся высокими физико-химическими и коррозионными характеристиками, широко применяются в металлургии и стекловарении.

В Российской Федерации цирконовые огнеупоры не производятся и потребности в них удовлетворяются импортными поставками. Производителями цирконовых огнеупоров являются фирмы SEPR Group, Франция (огнеупоры ZPR, ZS 1300, ZS 835), RHI Group, Австрия (ZETTRAL 65 G), кампания ООО RS-огнеупоры, Китай (RS-ЦК-65), ПАО «Красноармейский динасовый завод», Украина (ЦРС-1), и др. Известно также применение плавленных гранулированных цирконовых материалов марки ER 120, производимых фирмой SEPR Group. Сведения о получении материалов цирконового состава методом плавления и кристаллизации из расплава практически отсутствуют. Главные причины сложности получения плавленного материала из циркона — его повышенная вязкость в расплавленном состоянии из-за высокого содержания кремнезема и отсутствие плавильных установок с энергетическими возможностями, позволяющими

осуществить перегрев и слив расплава в литейную форму.

Создание модернизированной электродуговой установки ЭДП-600М [1] позволило приступить к экспериментальным работам по плавлению тугоплавких оксидных материалов, в том числе циркона. Плавление циркона проводили для технологической оценки режима плавления, возможности получения плавленных огнеупоров в виде отливок или гранул, а также для оценки основных свойств плавленных материалов и определения областей их применения. Плавленные продукты получали плавлением австралийского циркона фирмы Western Titanium, Ltd состава, мас. %: ZrO_2 66,5, SiO_2 33,0, Al_2O_3 0,2, TiO_2 0,17. Перед плавкой в печи ЭДП-600М был наплавлен гарнисаж из австралийского циркона. Розжиг печи проводили на наплавленной твердой подине с помощью графитовых пластин, удаляемых из печи после появления первых порций расплава. После расплавления всей загруженной в печь порции шихты (40–45 кг) расплав сливали в литейную форму, составленную из графитовых пластин. Получали также гранулированный материал по технологии диспергирования расплава воздухом при сливе его в металлический контейнер с водой.

Розжиг печи и плавка циркона без добавок (Ц-268, табл. 1) из-за высокой вязкости расплава, вызванной высоким содержанием кремнезема, характеризовались повышенной продолжительностью — до 3 ч. При розжиге с использованием графитовых пластин наблюдали интенсивное выделение из расплава белых ватообразных нитей, связанное с восстановлением кремнезема до SiO. После появления зеркала расплава процесс плавки стабилизировался, и порцию шихты



В. А. Соколов
E-mail: sokolov235@yandex.ru

расплавляли за 40 мин. При сливе расплава в литейные формы получали отливки размерами 145×200×300 мм, которые отжигали в формах в естественных условиях под слоем теплоизолирующей засыпки. Из рабочей зоны отливок вырезали образцы для определения физико-химических и эксплуатационных характеристик материала. Образцы плавного циркона Ц-268 обладали высокой кажущейся плотностью и низкой открытой пористостью (см. табл. 1).

Результаты рентгенофазового анализа образца Ц-268 на установке ДРОН-3М (Cu K α -излучение) показали присутствие только одной кристаллической фазы бадделеита — моноклинной модификации ZrO $_2$ с дифракционными максимумами 0,3164, 0,2844, 0,221 и 0,1817 нм. Это подтверждает также dilatометрическая кривая образца Ц-268 с характерным гистерезисом, указывающим на превращение моноклинной модификации ZrO $_2$ в тетрагональную (рис. 1). По данным петрографического анализа, в структуре образца Ц-268 бадделеит находится в виде кристаллов округлой формы размерами до 50–100 мкм и скелетных кристаллов длиной до 0,10–0,15 мм, разобленных стеклофазой, занимающей более 50 % объема образца (рис. 2, а). Поскольку кристаллическую часть структуры материала составляет только бадделеит, а кремнезем вместе с примесными оксидами (Al $_2$ O $_3$, TiO $_2$, Fe $_2$ O $_3$, CaO, MgO) формирует стеклофазу, полученный плавный огнеупор отнесен к группе бадделеитокремнеземистых материалов (БКМ). Таким образом, все эксплуатационные характеристики этих материалов будут определяться структурными составляющими — бадделеитом и кремнеземистой стеклофазой.

Предварительные плавки показали, что только применение форсированных режимов плавления позволяет при значительном перегреве расплава цирконового состава сливать его в литейную форму, что приводит к значительному перерасходу электроэнергии. Поэтому для повышения технологичности плавки и литья за счет увеличения электропроводности и уменьшения вязкости расплава проведены плавки шихт с добавками кальцинированной соды, борной кислоты и глинозема. Получены огнеупоры с натрийсиликатной (Ц-269, Ц-270)

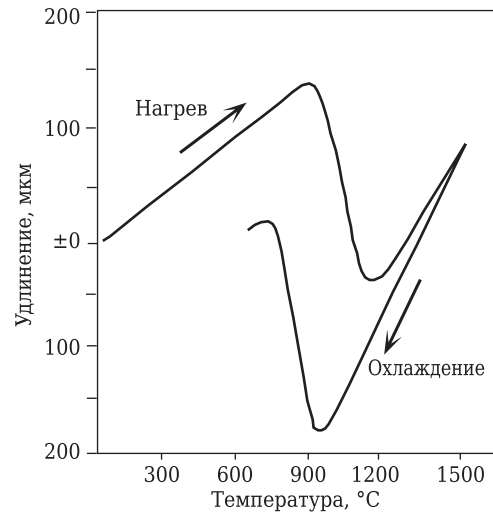


Рис. 1. Дилатометрическая кривая плавного материала Ц-268

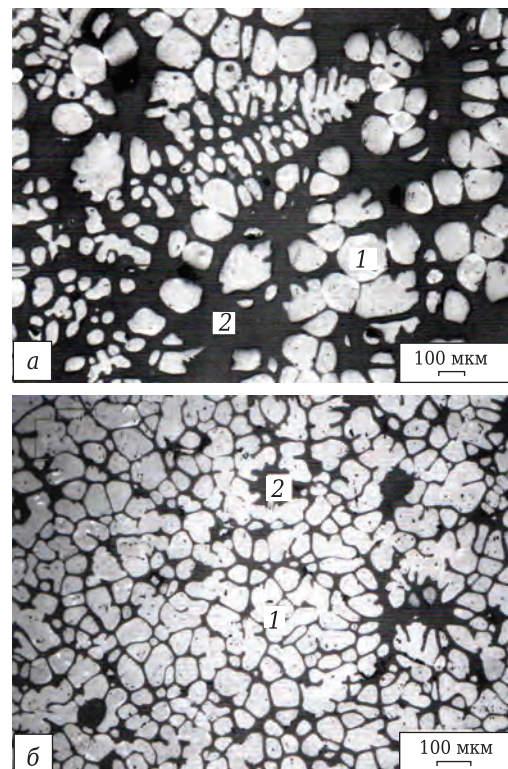


Рис. 2. Микроструктура плавных БКМ: а — Ц-268; б — Ц-218П; 1 — бадделеит; 2 — стеклофаза

Таблица 1. Состав и свойства плавных цирконовых материалов

Материал	Химический состав, %						Кажущаяся плотность, г/см 3	Открытая пористость, %	$T_{н.в.с}^{*2}$, °C
	ZrO $_2$	SiO $_2$	Al $_2$ O $_3$	Na $_2$ O	B $_2$ O $_3$	Me $_x$ O $_y$ ^{*1}			
Ц-268	66,65	32,54	0,20	—	—	0,61	4,05	1,2	1500
Ц-269	66,14	32,00	0,15	1,43	—	0,28	3,96	1,0	1500
Ц-270	65,50	30,86	0,15	2,75	—	0,74	3,94	1,1	1320
Ц-271	65,50	31,20	1,02	0,51	1,37	0,40	3,92	0,9	1480
Ц-273	64,00	29,50	1,77	0,84	3,55	0,34	3,79	0,9	1315
Ц-218П	85,90	10,90	2,34	—	—	0,86	4,32	1,3	—

^{*1} Примеси (TiO $_2$ + Fe $_2$ O $_3$ + CaO + MgO и др.).

^{*2} Температура начала выделения стеклофазы.

и алюмоборосиликатной стеклофазой (Ц-271, Ц-273). Предполагалось, что алюмоборосиликатная стеклофаза с повышенной термостойкостью будет способствовать отжигу отливок. Опытные плавки показали, что отливки огнеупоров с измененным составом стеклофазы после отжига в естественных условиях не имели трещин и сколов и характеризовались плотной структурой и низкой открытой пористостью (см. табл. 1). Результаты рентгенофазового анализа БКМ с измененной стеклофазой подтвердили, что аналогично материалу Ц-268 их структура является двухфазной и состоит из моноклинной модификации ZrO_2 и стеклофазы. По данным петрографического анализа, все синтезированные образцы имели характерную структуру образца Ц-268 с тенденцией увеличения количества стеклофазы по мере повышения содержания оксидов ($Na_2O + B_2O_3$) в их составе.

Предварительные испытания эксплуатационных свойств полученных материалов показали их зависимость от характеристики стеклофазы. Так, $T_{н.в.с}$ (см. табл. 1) при нагревании снижается от 1500 °С (образец Ц-269 с 1,43 % Na_2O) до 1320 °С (образец Ц-270 с 2,75 % Na_2O). К основным показателям эксплуатационных характеристик огнеупоров относятся коррозионная стойкость, термостойкость и минимальное загрязнение продуктами разрушения огнеупоров контактного с ними расплава. Результаты коррозионных испытаний в расплавах бесще-

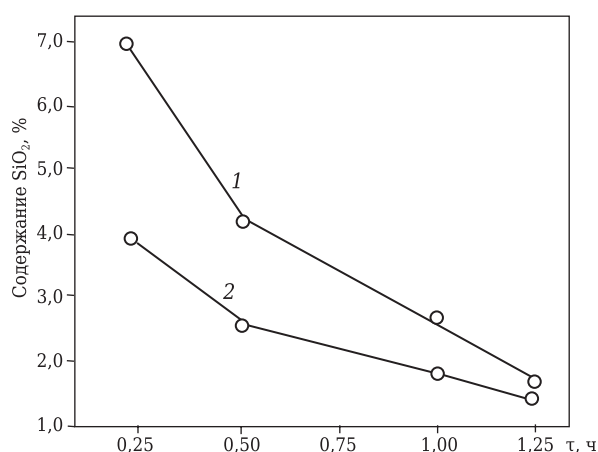


Рис. 3. Зависимость содержания SiO_2 в материале Ц-270 от продолжительности t обработки раствором 10 %-ной HF при температурах 20 (1) и 50 °С (2)

лочного боросиликатного стекла Е (состав, мас. %: SiO_2 54,0, B_2O_3 9,0, Al_2O_3 15,0, CaO 17,0, MgO 5,0), электровакуумного стекла С52-1 (состав, мас. %: SiO_2 68,09, B_2O_3 18,9, Al_2O_3 3,55, Na_2O 4,5, K_2O 4,5), алюминиевого литейного сплава АК12М2 (состав, мас. %: Al 85, Si 12, Cu 2), алюминиевого деформируемого сплава Д16 (состав, мас. %: Al 93, Cu 4,5, Mg 1,5, Mn 0,5), проведенных в статических условиях, приведены в табл. 2.

Анализируя свойства полученных материалов, следует отметить, что при контакте с агрессивными минеральными расплавами (стекло С52-1 и Е) их коррозия является значительной и препятствует использованию в производстве боросиликатных стекол. Однако высокий показатель $T_{н.в.с}$ огнеупоров Ц-268 и Ц-269 свидетельствует о тугоплавкости их стеклофазы и вероятной возможности их использования в производстве качественных стекол. Испытания образцов плавленного материала Ц-269 в расплавах алюминиевых сплавов показали, что они характеризуются нулевой смачиваемостью и минимальной коррозией. Очевидно, что такие БКМ (Ц-268, Ц-269) могут быть использованы в футеровке плавильных и рафинировочных агрегатов алюминиевого производства.

Наряду с получением плавленных огнеупорных материалов исследовали также возможные варианты использования продуктов плавления циркона для получения сырьевых материалов с высоким содержанием диоксида циркония [2]. При этом основной задачей исследования являлось максимальное снижение содержания кремнезема в плавленных продуктах относительно его содержания (31–32 %) в исходном цирконе. Первым вариантом являлась гидрометаллургическая обработка продуктов плавления циркона с целью их обескремнивания. Так, при обработке измельченного материала Ц-270 растворами 10 %-ной HF при 50 °С в течение 1,25 ч содержание SiO_2 в плавленном продукте составляло 1,5 % (рис. 3). Показано также, что при выщелачивании измельченного гранулированного материала достигается большая степень обескремнивания.

Вторым вариантом обескремнивания циркона являлась его карботермическая плавка с углеродистым восстановителем. Так, плавкой цирконового концентрата с углеродистым восстановителем получен материал Ц-218П с со-

Таблица 2. Коррозионная стойкость плавнелитых цирконовых материалов

Условия испытаний			Скорость коррозии, мм/сут
расплав	температура, °С	продолжительность, ч	
Огнеупор Ц-268			
Стекло Е	1450	12	0,9
Стекло С52-1	1450	24	0,8
Сплав АК12М2	800	12	0,1
Огнеупор Ц-269			
Сплав П16	750	12	0,1

держанием SiO_2 10,9 %, т. е. достигнуто почти трехкратное снижение содержания кремнезема. Структурно материал Ц-218П представлен крупными кристаллами бадделеита, который присутствует в виде скелетных кристаллов и зерен овальной и округлой формы размерами до 0,1 мм со средним размером 0,05–0,06 мм (см. рис. 2, б). Хотя такие материалы могут быть использованы в производстве плавнелитых бадделеитокорундовых огнеупоров, широкое применение диоксида циркония (спеченные огнеупоры, ке-

рамика, абразивы, производство стекла, ферросплавов) требует снижения содержания кремнезема до 1–2 %. Это может быть достигнуто комплексом пирометаллургических процессов (карботермическая плавка) и дополнительным выщелачиванием плавленных продуктов фторидными растворами. Учитывая пилотный характер карботермических плавов, последующая корректировка технологии должна осуществляться в части повышения эффективности восстановителя, компактирования шихты и др.

Библиографический список

1. **Гаспарян, М. Д.** Опытнo-промышленная установка ЭДП-600М для плавки тугоплавких оксидных материалов / М. Д. Гаспарян, В. А. Соколов // Энергосберегающие технологии в промышленности. Печные агрегаты. Экология : сб. науч. тр. Междунар. конф. (15–20 октября 2012 г.). — М. : Изд-во ООО «ИТЕП», НИТУ МИСИС». — 2012. — С. 117, 118.

2. **Соколов, В. А.** Разработка экологически безопасного получения диоксида циркония из цирконового концентрата / В. А. Соколов, С. В. Махов, Е. В. Бога-

тырева // Мат-лы междунар. науч.-практ. конф. «Интенсификация гидрометаллургических процессов переработки природного и техногенного сырья. Технологии и оборудование». Санкт-Петербург, 28 мая – 1 июня 2018 г. — С. 302–304. ■

Получено 25.03.19

© В. А. Соколов, М. Д. Гаспарян,
Е. В. Богатырева, 2019 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



UNITECR 2019

Refractories for the Future:
Collaboration among Customers, Manufactures and
Academia in Pursuit of Further High-Temperature Technology

Дата 13–16 октября 2019 г.

Место Pacifico Yokohama
г. Йокогама, Япония

Темы:

- Огнеупоры для производства:
 - железа и стали
 - стекла
 - цемента
- Огнеупоры для цветной металлургии
- Огнеупоры для нефтехимических процессов
- Огнеупоры для сжигания отходов
- Сырье
- Экологическая устойчивость и переработка сырья
- Достижения в области производства и оборудования
- Огнеупорные инженерные системы и дизайн
- Новые разработки
- Базовая наука
- Энергосбережение и теплоизоляция
- Тестирование огнеупоров
- Образование
- Промышленное применение огнеупоров
- Высокотемпературная инженерная керамика
- Сотрудничество между клиентами, производствами и научными организациями

Hosted by TARJ. Technical Association of Refractories, Japan

<http://unitecr2019.org/index.html>