

ФГБОУ ВПО «Московский государственный машиностроительный университет (МАМИ)»,
Москва, Россия

УДК 666.762.5.046.5:621.365.22

ПЛАВКА ЦИРКОНА В ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ ПЕЧИ — МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ И СЫРЬЕВЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ

Приведены данные по получению огнеупорных материалов и сырьевых полуфабрикатов плавлением циркона в модернизированной электродуговой печи ЭДП-600М. Получены плавнелитые и гранулированные материалы, а также материалы с пониженным содержанием кремнезема. По структуре все они являются бадделеитокремнеземистыми, так как состоят из бадделеита и стекловидной фазы.

Ключевые слова: циркон, электродуговая печь, плавнелитые огнеупоры, бадделеитокремнеземистые материалы (БКМ), стеклофаза.

Циркон — важнейший минерал циркония и основа цирконовых концентратов, содержащих до 99 % $ZrSiO_4$. Мировое производство цирконовых концентратов в последние 5 лет превышает 1 млн т/год; в 2013 г. оно составляло 1,2 млн т (www.cmmarket.ru). Цирконовые концентраты являются широко востребованным сырьем для огнеупорной и керамической промышленности, на долю которой в структуре мирового потребления концентрата приходится более 60 % [1]. Ведущие мировые производители огнеупоров по керамической технологии выпускают цирконовые огнеупоры марок ZPR, ZS 1300, ZS 835 и др. («SEPR Group», Франция), ZETTRAL 65GS («RHI Group», Австрия). Известны также материалы цирконового состава, производимые фирмой SEPR в виде гранул размерами от 0,4 до 2,5 мм (марка ER 120). Такие гранулы используются в качестве мелющих тел бисерных мельниц. Цирконовые огнеупоры, получаемые по керамической технологии и характеризующиеся высокими физико-химическими и коррозионными характеристиками, широко применяются в металлургии и стекловарении, особенно при варке малощелочных спецстекло и стекловолокна. О получении цирконовых материалов методом плавления и кристаллизации из расплава имеются крайне ограниченные сведения. Одной из причин трудности получения плавного циркона (в первую очередь это касается плавнелитых

материалов) является сложность плавления и литья высоковязких расплавов с повышенным содержанием кремнезема. Другая причина — отсутствие в России плавильных установок с высокими энергетическими возможностями, позволяющих осуществлять перегрев расплава и слив его в форму. Создание модернизированной электродуговой установки ЭДП-600М со сдвигающимися электродами [2] позволило приступить к экспериментальным работам по плавлению тугоплавких оксидных материалов, в том числе циркона. На первом этапе исследований определяли технологичность плавления цирконового концентрата и возможность получения плавных материалов в виде отливок или гранул. В качестве сырьевых материалов использовали цирконовый концентрат марки КЦЗ. Химический состав концентрата по ТУ У 14-10-015–98, %: 65,0 ZrO_2 , 32,5 SiO_2 , 1,8 Al_2O_3 , 0,4 TiO_2 , 0,15 Fe_2O_3 , 0,1 MgO , 0,1 CaO .

Экспериментальные работы показали, что большое содержание кремнезема в цирконовом концентрате требовало форсированного режима при его плавлении и значительного перегрева расплава, обеспечивающего слив его в литейную форму. Для увеличения электропроводности и снижения вязкости расплава отдельные плавки осуществляли с использованием шихты с добавкой 2 % кальцинированной соды. Полученный в печи расплав, температура которого составляла 1900–1950 °С, заливали в литейные графитовые формы размерами 145 × 200 × 300 мм. Образцы плавных материалов характеризовались высокой кажущейся плотностью (4,0 г/см³) и низкой открытой пористостью



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

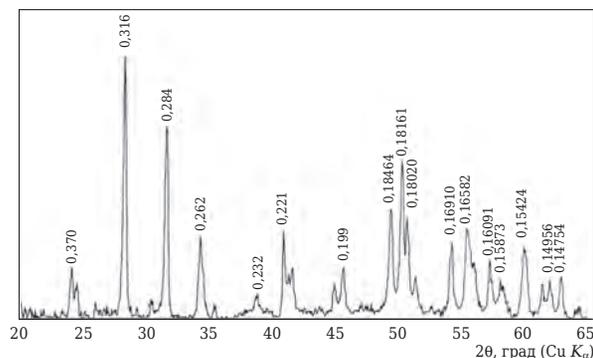


Рис. 1. Рентгенограмма плавного цирконового концентрата

(< 1 %). По результатам рентгенофазового анализа кристаллическая фаза синтезированных материалов представлена моноклинной модификацией ZrO_2 . Об этом свидетельствует характерная рентгенограмма плавного цирконового концентрата, на которой все характеристические пики принадлежат моноклинной модификации ZrO_2 — бадделеиту (рис. 1).

По данным петрографического анализа структура плавного циркона является двухфазной и состоит из кристаллов бадделеита со средними размерами 30–50 мкм и стекловидной фазы, занимающей около 40 об. % (рис. 2, а). Испытания образцов плавного циркона в расплавах алюминия и его сплавов при 800–850 °С показали, что образцы характеризуются нулевыми значениями смачиваемости и разъедания в расплаве. Однако в расплавах хрустального и боросиликатного стекла Е степень коррозии синтезированных материалов при 1450 °С находится на уровне 0,8 мм/сут, что является значительным и препятствует использованию их при производстве исследуемых расплавов стекол.

Использование для плавления шихт на основе цирконового концентрата с добавками 3–5 % соды позволило значительно повысить технологичность электроплавки и литья расплава с получением плавных бадделеитокремнеземистых материалов (БКМ). По данным петрографического анализа структура плавного циркона с повышенным содержанием Na_2O состоит из кристаллов бадделеита округлой формы (рис. 2, в) и дендритов размерами до 50 мкм (рис. 2, г), разобщенных стеклофазой. Структурные особенности БКМ с повышенным содержанием Na_2O послужили основанием для получения технического ZrO_2 для производства огнеупоров методами гравитационного обогащения и гидрометаллургии. Кроме того, исследовали гранулированные материалы, применяемые за рубежом в качестве

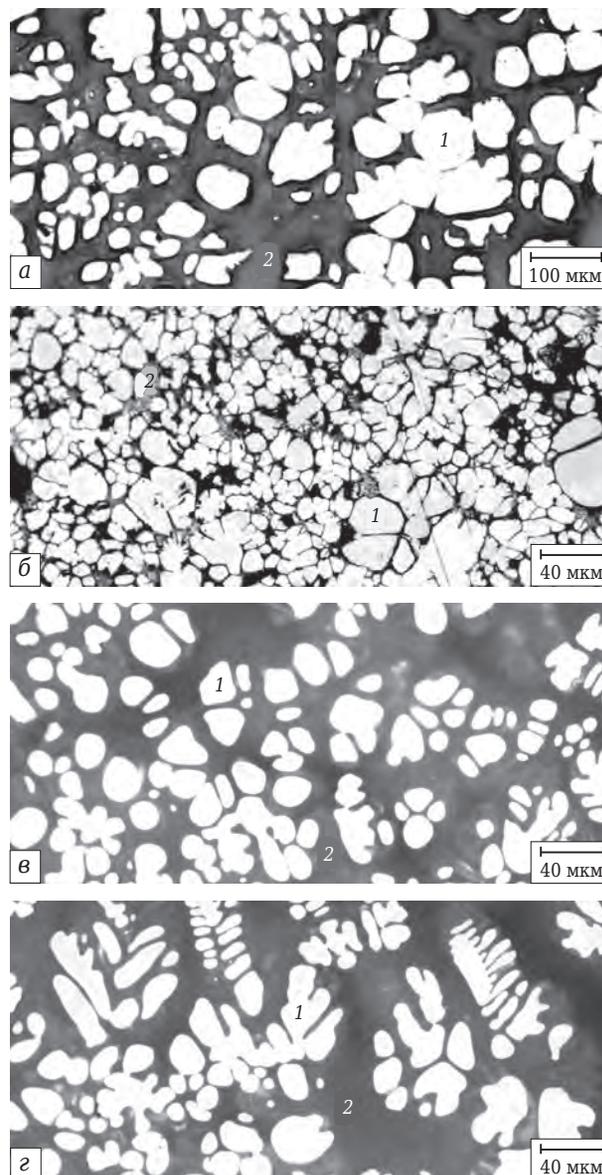


Рис. 2. Структура: а — плавный цирконовый концентрат; б — БКМ (85 % ZrO_2 , 10 % SiO_2); в, г — БКМ (60 % ZrO_2 , 30 % SiO_2 , 4 % Na_2O): 1 — бадделеит; 2 — стеклофаза

теплоизоляции для печных агрегатов. Гранулированный материал получали по технологии диспергирования цирконового расплава воздухом со сливом его в металлический контейнер с водой. При этом выход гранул мелких фракций (< 1,6 мм) составил 75 %, внешний вид гранул показан на рис. 3, а. Структура плавных материалов представлена мелкими кристаллами бадделеита в виде зерен и дендритов размерами 1–3 мкм, разобщенных стеклофазой.

Для производства цирконистых огнеупоров (цирконовых, бадделеитовых, плавнелитых бадделеитокорундовых) используют два вида дефицитного сырья — циркон и диоксид циркония. При этом высокая цена диоксида цир-

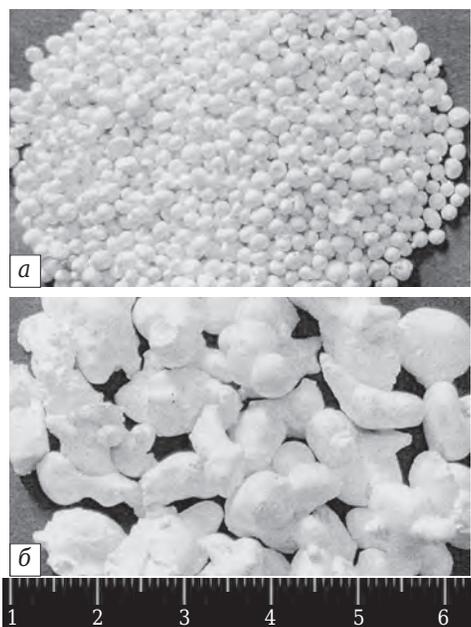


Рис. 3. Гранулы плавленного циркония (а) и агломераты БКМ (85 % ZrO_2 , 10 % SiO_2) (б)

кония, обусловленная степенью его чистоты (99,0 % ZrO_2), ограничивает ассортимент огнеупорной продукции на его основе. В ряде случаев экономически целесообразным является выпуск огнеупорных материалов из сырья, содержащего 85–95 % ZrO_2 и 3–10 % SiO_2 [3, 4].

Плавка циркония с различными восстановителями в электродуговой печи позволяет сни-

зить в нем содержание SiO_2 более чем в 2 раза и получить сырьевые полуфабрикаты типа БКМ, содержащие более 80 % ZrO_2 . При использовании углеродистого восстановителя (литейный кокс состава, %: 94,3 углерод, 0,8 зола, 4,8 летучие) были получены БКМ с содержанием SiO_2 10%; продукт в виде агломератов размерами 10–15 мм показан на рис. 3, б. Значительное снижение количества стеклофазы в результате обескремнивания циркония наглядно видно по структуре плавного материала (см. рис. 2, б). В структуре этого материала бадделейт присутствует в виде скелетных кристаллов и зерен овальной и округлой формы размерами до 80 мкм; средний размер 20–30 мкм. При регулировании содержания восстановителя в шихте возможно получение плавных БКМ с содержанием SiO_2 до 5%. Продукт может быть использован также в качестве сырья вместо диоксида циркония в производстве плавнелитых огнеупоров БК-37 и БК-41 [5]. Задача следующего этапа исследований — разработка технологии получения технического диоксида циркония с содержанием ZrO_2 не менее 95%, предназначенного для использования в производстве плавнелитых и спеченных огнеупоров, абразивов и ферросплавов. Для получения диоксида циркония с содержанием 99% ZrO_2 плавный технический диоксид циркония предложено подвергать дополнительной гидротермической обработке.

Библиографический список

1. **Быховский, Л. З.** Цирконий и гафний России: современное состояние, перспективы освоения 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. **Гаспарян, М. Д.** Опыт-промышленная установка ЭДП-600М для плавки тугоплавких оксидных материалов : сб. научных трудов VI международной научно-практической конференции «Энергосберегающие технологии в промышленности. Печные агрегаты. Экология» / М. Д. Гаспарян, В. А. Соколов. — М. : ИТЕП, НИТУ МИСиС, 2006. — С. 117, 118.
3. **Thorpe, M. L.** Electric-arc furnace turns zircon sand to zirconia / M. L. Thorpe, P. H. Wilks // Chemical Engineering. — 1971. — Vol. 78, № 26. — P. 117–119.
4. **Wilks P. H.** Arc-plasma dissociation of zircon / P. H. Wilks // Chemical Engineering. — 1975. — Vol. 82, № 24. — P. 56, 57.
5. **Соколов, В. А.** Карботермическое разложение циркония в дуговой печи / В. А. Соколов // Новые огнеупоры. — 2005. — № 4. — С. 78–81.

Sokolov V. A. Arc furnace assisted carbothermal decomposition of zircon / V. A. Sokolov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2005. — Vol. 46, № 3. — P. 208–211. ■

Получено 06.04.14
© В. А. Соколов,
2014 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

<p>MINERALS METALS METALLURGY & MATERIALS 10th International Exhibition + Conference Thu 4th - Sun 7th September 2014 Pragati Maidan, New Delhi, India www.mmm-m-e-x-p-o-s-o-m</p>	<p>10-я международная выставка-конференция «Minerals, Metals, Metallurgy & Materials» — MMM-2014 4–7 сентября 2014 г. г. Нью-Дели, Индия http://ural-cci.ru/activities/</p>
--	---