



Д. Г.-М. Н. В. А. Перепелицын¹ (✉), А. М. Гороховский²,
А. В. Федоровцева², К. Г.-М. Н. Л. П. Яковлева²

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

² ОАО «Первоуральский динасовый завод», г. Первоуральск
Свердловской обл., Россия

УДК 666.762.5.046.5:621.365.22

ПРОИЗВОДСТВО ПЛАВЛЕНОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ В ОАО «ПЕРВОУРАЛЬСКИЙ ДИНАСОВЫЙ ЗАВОД»^{*1}

Выполнен теоретический расчет относительной износостойчивости в службе огнеупоров различного химико-минерального состава. На основании величины термозергоплотности установлено, что среди всех оксидов высшей огнеупорности (температура плавления $>2500^\circ\text{C}$) диоксид циркония находится на первом месте. Среди доступных тугоплавких минералов (соединений) других химических классов ZrO_2 по относительной износостойкости уступает только графиту и карбиду кремния ($\alpha\text{-SiC}$). На основании исследований разработан технологический регламент, спроектирована, построена технологическая линия и освоено промышленное производство плавленного частично стабилизированного диоксида циркония (ЧСДЦ). С использованием ЧСДЦ осуществляется производство цирконистографитовых погружаемых стаканов для МНЛЗ.

Ключевые слова: частично стабилизированный диоксид циркония (ЧСДЦ), кларк химического элемента, высшая огнеупорность, термозергоплотность, относительная износостойчивость огнеупоров.

Главными направлениями непрерывного технологического развития ОАО «Первоуральский динасовый завод» являются разработка и внедрение новой эффективной продукции, совершенствование технологии, улучшение качества серийных изделий и неформованных огнеупоров, расширение ассортимента и объема производства качественного синтетического сырья, импортозамещение (особенно в решении сырьевых проблем).

Общеизвестно, что примерно 60–70 % футеровок в службе разрушаются в результате химического взаимодействия с жидкими, газообразными и твердыми веществами — активными корродиентами тепловых агрегатов. Так как скорость растворения, испарения и химических реакций огнеупоров с агрессивными средами обратно пропорциональна размерам кристаллов слагающих их минералов, максимальной химической коррозионной устойчивостью обладают плотные крупнокристаллические плавленные материалы. На основании многочисленных сравнительных промышленных испытаний в службе

установлено, что относительная коррозионная стойкость плавленных материалов на 30–60 % выше, чем спеченных идентичного химико-минерального состава.

В ОАО «Динур» постоянно расширяется ассортимент и увеличивается объем выпуска современной огнеупорной продукции с использованием плавленных сырьевых материалов собственного производства [1]. В течение последних 15–20 лет в Инженерном центре завода разработаны физико-химические основы и организовано промышленное производство плавленных материалов: магнезиальноглиноземистой шпинели MgAl_2O_4 , белого электрокорунда, легированных разновидностей корунда $(\text{Al,Ti})_2\text{O}_3$, $(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$, корундомуллита $(\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2)$. Все эти материалы имеют температуру плавления в интервале $1713\text{--}2200^\circ\text{C}$, что уже недостаточно для ряда современных и новых технологических высокотемпературных процессов в электротермии, космической, атомной и других отраслях. Для применения в экстремальных высокотемпературных условиях в окислительных средах необходимы огнеупоры высшей огнеупорности с температурой плавления выше 2500°C .

Согласно инновационной программе расширения ассортимента продукции на заводе выбор сырьевых материалов для промышленного производства новых высокостойких огнеупоров осуществляется на основе комплексной оценки максимальной износостойчивости с учетом материаловедческих, геохимических, экологических, технологических и экономиче-

^{*1} По материалам Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (7–8 апреля 2016 г., Москва).



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

ских факторов. При этом немаловажное значение имеют экономические параметры производства и применения продукции [2]. Главными геохимическими факторами всех технологий с использованием минерального сырья являются кларк химического элемента и наличие его промышленных концентраций (месторождений) в земной коре. Износоустойчивость огнеупоров находится в сложной функциональной зависимости от теплофизических и кристаллохимических свойств составляющих их минералов или неорганических соединений. Первостепенное значение имеет максимальный резерв огнеупорности (превышение температуры плавления над температурой службы) футеровки.

В настоящее время и в обозримом будущем наибольшую практическую ценность для службы в экстремальных условиях в окислительной среде при 2000 °С и выше имеют высокоогнеупорные оксиды с температурой плавления выше 2500 °С (табл. 1). Однако число таких термостабильных соединений весьма мало, их всего восемь (в скобках указаны температура плавления, °С, и название аналога — природного минерала): ThO₂ (3300, ториянит), MgO (2800, периклаз), HfO₂ (2780), UO₂ (2750, уранинит), CeO₂ (2727), ZrO₂ (2700, бадделеит), CaO (2625, известь), BeO (2570, бромеллит). Среди перечисленных восьми оксидов пять невозможно использовать в массовом производстве вследствие радиоактивности

(ThO₂, UO₂) и токсичности (BeO), а также весьма низкого кларка (содержание в земной коре в 1000 раз меньше, чем CaO и MgO).

Среди трех доступных оксидных сырьевых материалов ZrO₂ обладает уникальным сочетанием физико-химических свойств для повышения износоустойчивости огнеупоров, а также является эффективным веществом для легирования и модифицирования большинства огнеупорных материалов. Реальная практика службы и теоретические расчеты показали, что относительная износоустойчивость этих трех высокоогнеупоров резко различается и сильно снижается в ряду ZrO₂, MgO, CaO.

Ранее было установлено, что наиболее достоверным количественным оценочным критерием для прогнозирования относительной износоустойчивости огнеупоров является термоэнергоплотность T_d вещества [2–5]:

$$T_d = ET_{пл} = (\Delta G/V)T_{пл} = (\Delta G\rho/M)T_{пл}, \text{ кДж}\cdot\text{град}/\text{см}^3,$$

где ΔG — изобарно-изотермический потенциал (энергия Гиббса) для оксидов или энергия атомизации для элементов и бескислородных соединений, кДж/моль или кДж/атом соответственно; V — молярный или атомный объем, см³/моль или см³/атом; $T_{пл}$ — температура плавления, °С; ρ — истинная плотность, г/см³; M — молярная или атомная масса, г/моль или г/атом.

Формула термоэнергоплотности включает в краткой форме весь комплекс главных теплофизических, термодинамических и кристаллохимических свойств тугоплавких минералов (соединений). Расчетные значения термоэнергоплотности приведены в табл. 2 и показаны на рис. 1. От наиболее износоустойчивого минерала графита к менее устойчивому кварцу T_d снижается почти в 8 раз. Диоксид циркония — бадделеит среди доступных сырьевых материалов по относительной износоустойчивости находится на третьем месте после графита и карбида кремния, что подтверждается практикой их эксплуатации в экстремальных условиях. Среди доступных высокоогнеупорных оксидов ZrO₂ занимает лидирующую позицию.

До 2016 г. на заводе при производстве изделий для МНЛЗ несколько лет использовали импортный плавный ZrO₂. Для импортозаме-

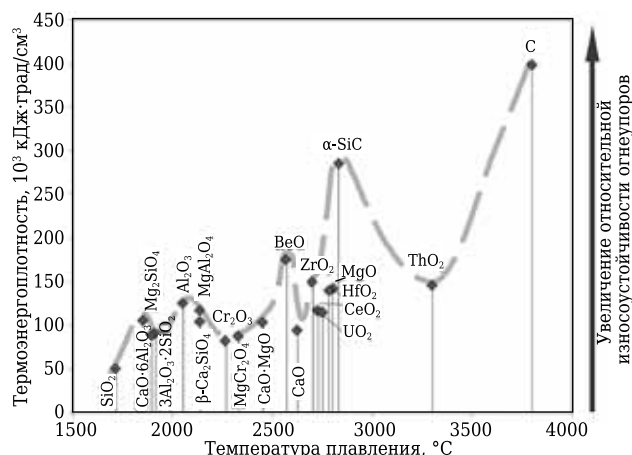


Рис. 1. Термоэнергетические параметры огнеупорных минералов

Таблица 1. Оксиды высшей огнеупорности

Соединение	Температура плавления, °С	Природный минерал	Кларк*, мас. %	Примечание
BeO	2570	Бромеллит	$3,8 \cdot 10^{-4}$	Токсичный, низкий кларк в земной коре
MgO	2800	Периклаз	1,87	Доступность
CaO	2625	Известь	2,96	»
ZrO ₂	2700	Бадделеит	$17 \cdot 10^{-3}$	—
CeO ₂	2727	Церианит	$7 \cdot 10^{-3}$	Низкий кларк в земной коре
HfO ₂	2780	—	$1,0 \cdot 10^{-4}$	» » » » »
ThO ₂	3300	Ториянит	$1,3 \cdot 10^{-3}$	Радиоактивный
UO ₂	2750	Уранинит	$2,5 \cdot 10^{-4}$	Радиоактивная урановая руда

* Указан кларк оксидообразующего химического элемента.

шения разработан технологический регламент, спроектирована, построена и в 2015 г. введена в эксплуатацию технологическая линия по производству плавного ZrO_2 . В структуре себестоимости производства цирконийсодержащих материалов более 60 % составляют расходы на сырье. Особенно дорогим является технически чистый ZrO_2 , получаемый сложной химико-термической переработкой $ZrSiO_4$ (содержит ~72 % ZrO_2). По суммарному количеству балансовых запасов циркониевых руд Россия занимает третье место в мире после Австралии и ЮАР [6]. Госбалансом учтено 13 месторождений (12 циркона и одно бадделеита). Однако ни одно месторождение циркона пока не разрабатывается; осуществляется подготовка к освоению на двух из них. По данным Всероссийского научно-исследовательского института минерального сырья (ВИМС) в настоящее время Россия — единственный в мире производитель бадделеитового концентрата, получаемого в качестве ценного дополнительного продукта из комплексных руд Ковдорского железорудного месторождения (Мурманская обл.) [6]. К сожалению, до 90 % получаемого концентрата экспортируется. В то же время наша страна импортирует до 30 тыс. т в год цирконового концентрата, в основном из Украины. В природе ZrO_2 моноклинной модификации (бадделеит) известен с 1893 г. В 1969 г. в Сибири найден природный твердый раствор на основе ZrO_2 кубической системы (Zr , Ti , Ca) O_2 , названный тажеранитом. Минерал весьма редкий, представляет только научный интерес [7].

В качестве основного сырьевого компонента для производства ZrO_2 выбран бадделеитовый концентрат Ковдорского месторождения. Для стабилизации ZrO_2 в кубической кристаллохимической модификации ZrO_2 (мон.) используют природный карбонат кальция. Химический состав исходных природных сырьевых материалов приведен в табл. 3. Обе разновидности минерального сырья имеют высокое содержание основного оксида (>98,0 %). Минеральный состав бадделеитового концентрата представлен изоморфной смесью $ZrO_2 + HfO_2$ моноклинной модификации (98–99 %). В виде примесей встречается незначительное количество апатита $Ca_5(PO_4)_3(OH,F)$, сфена $CaTiSiO_5$, форстерита Mg_2SiO_4 и магнетита. Ми-

Таблица 2. Взаимосвязь температуры плавления и термоэнергетичности огнеупорных соединений

Минерал, соединение	Химическая формула	Температура плавления, °C	Термоэнергетичность, 10^3 кДж·град/см 3
Графит	C	3800	397,9
Карбид кремния	α -SiC	2830	285,3
Бромеллит	BeO	2570	176,1
Бадделеит	ZrO_2	2700	150,1
Торианит	ThO_2	3300	146,2
Периклаз	MgO	2800	142,3
Оксид гафния	HfO $_2$	2780	140,7
Корунд	Al $_2$ O $_3$	2050	125,9
Церианит	CeO $_2$	2727	117,8
Шпинель	MgAl $_2$ O $_4$	2135	117,6
Уранинит	UO $_2$	2750	115,2
Бонит	CaO·6Al $_2$ O $_3$	1850	106,6
Ларнит	β -Ca $_2$ SiO $_4$	2135	104,8
«Доломит»	CaO·MgO	2450	104,1
Известь	CaO	2625	94,7
Муллит	3Al $_2$ O $_3$ ·2SiO $_2$	1910	91,0
Форстерит	Mg $_2$ SiO $_4$	1890	88,6
Магнохромит	MgCr $_2$ O $_4$	2330	87,8
Эсколаит	Cr $_2$ O $_3$	2265	82,5
Кварц	SiO $_2$	1713	50,7

↑ Увеличение относительной износоустойчивости огнеупоров

Таблица 3. Характеристика сырьевых материалов

Показатели	Требования НД	Результаты испытаний ОАО «Динур»
<i>Бадделеитовый концентрат</i>		
Химический состав, мас. %:		
$ZrO_2 + HfO_2$	Не менее 98,5	98,60
SiO $_2$	Не более 0,4	0,29
Fe $_2$ O $_3$	Не более 0,1	0,10
TiO $_2$	Не более 0,13	0,10
P $_2$ O $_5$	Не более 0,2	0,18
Влажность, %	Не более 0,5	0,02
Фазовый состав, %:		
ZrO_2 (мон.)		100
Зерновой состав, %, фракции, мм:		
>0,2		2,30
>0,1		31,40
<0,1		66,30
<i>Карбонат кальция (кальцит)</i>		
Химический состав, мас. %:		
CaO	Не менее 98,0	98,20
Fe $_2$ O $_3$	Не более 0,25	0,24
$m_{прк}$	–	43,40
Влажность, %	Не более 0,20	0,42

неральный состав карбоната кальция представлен практически полностью кальцитом CaCO $_3$ (содержание примесей <1,0 %).

Практикой производства и применения цирконисто-оксидных огнеупоров установлено, что наиболее оптимальное сочетание свойств и поведения в службе обеспечивает частично стабилизированный диоксид циркония (ЧСДЦ), в котором соотношение кубической и моноклинной модификаций находится в пределах 65–85 : 35–15 мас. % (среднее 75 : 25 %) [8]. В отличие от полностью стабилизированной кубической модификации ЧСДЦ обладает рядом положительных свойств, в частности заметно более вы-

Таблица 4. Химический и фазовый составы плавленного ЧСДЦ (готовый продукт фракции <0,5 мм)

ЧСДЦ	Химический состав, мас. %							Фазовый состав, %	
	ZrO ₂ +HfO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	m _{прк}	ZrO ₂ (куб.)	ZrO ₂ (мон.)
Номер партии:									
1	94,10	0,28	0,50	0,14	3,56	0,24	0,05	78,0	28,0
2	94,34	0,32	0,47	0,12	3,56	0,36	0,06	73,1	26,9
Норматив	>94,0	–	–	<0,2	3,3–4,5	–	–	65–85	–

сокими термостойкостью, механической прочностью и ударной вязкостью.

Подготовка шихты включает дозирование компонентов и тщательное смешение порошкообразной смеси фиксированного зернового состава. Шихту плавят в футерованной электродуговой печи оригинальной конструкции собственного изготовления при заданных электрических параметрах. В результате проведения серии опытных плавов удалось получить качественный плавленный ЧСДЦ, в котором содержание кубической модификации составляет 83–85 мас. % при суммарном содержании ZrO₂ не менее 94,0 мас. %. Химический и фазовый составы плавленного ЧСДЦ приведены в табл. 4. Характерная особенность минерального состава ЧСДЦ (табл. 5) — незначительное содержание примесей, представленных в основном стеклофазой сложного силикатного состава и ничтожным количеством единичных микровключений металлического железа, восстановленного из примесного магнетита при плавке в электропечах с графитовыми электродами.

Таблица 5. Характеристика ЧСДЦ

Минеральный состав, мас. %:	
ZrO ₂ (куб.)	71–72
ZrO ₂ (мон.)	18–19
стекло R ₂ O·RO·R ₂ O ₃ ·nSiO ₂	≤1
Fe _{мет}	<<0,01
Размер кристаллов (для идиоморфной структуры), мкм:	
пределы	80–600
преобладающий	160–250

чи с графитовыми электродами. Выплавленные слитки имеют зональное макростроение. В горизонтальном сечении блоков отчетливо видны плотная зона изометричных кристаллов с мелкой закрытой пористостью (рис. 2, а) и зона удлиненных столбчатых кристаллов, переходящая в поверхностную пористую корочку (рис. 2, б).

Полученный плавленный материал имеет следующие характеристики: содержание (ZrO₂ + HfO₂) 94,3–94,8 мас. %; открытая пористость фракции 3–6 мм 8,8–11,6 %; кажущаяся плотность фракции 3–6 мм 5,11–5,27 г/см³; термостойкость данной монофракции 97,8 / 2,2 %*² (на уровне термостойкости табулярного глинозема фирмы «Алматис»). Петрографическим исследованием установлена неоднородная по размеру кристаллов и пор микроструктура различных зон слитка. Плотная зона имеет преимущественно равновесную форму кристаллов ZrO₂ + HfO₂ гексагонального габитуса в сечении. Кристаллы образуют плотный и прочный трехмерный сросток с прямыми связями (рис. 3). При большом увеличении микроскопа видны прерывистые выделения стеклофазы, локализованные на поверхности 3–4 контактирующих кристаллов главного минерала. Малое содержание и локальное пространственное расположение стеклофазы не оказывает заметного отрицательного влияния на термopочность и расплавоустойчивость плавленного материала (рис. 4).

С использованием плавленного ЧСДЦ собственного производства и импортных аналогов изготовлены погружаемые стаканы для МНЛЗ и другая продукция. Сравнительные испытания опытных партий изделий при службе в анало-

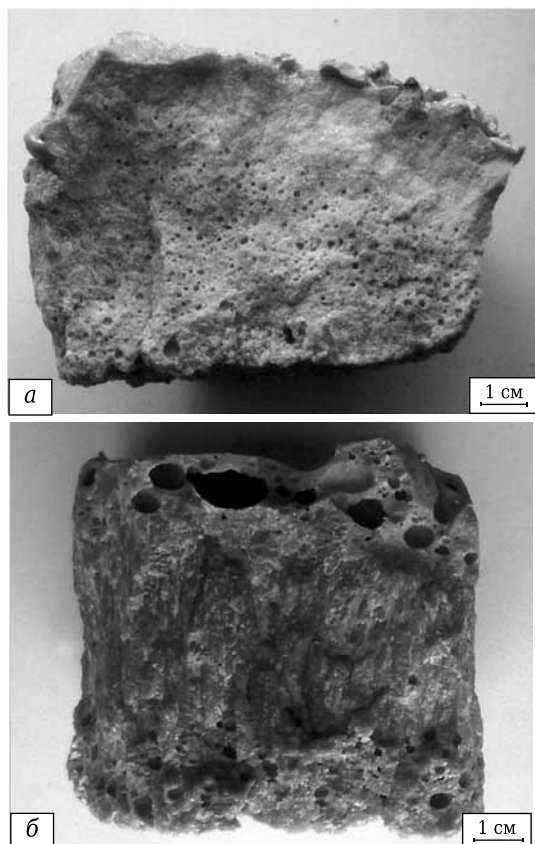


Рис. 2. Макростроение плотной зоны (а) и зоны столбчатых кристаллов (б) плавленного ЧСДЦ

*² В числителе — количество нерастрескавшихся зерен, в знаменателе — то же, но подвергнутых разрушению на фрагменты размерами менее 3,0 мм в результате термоциклов.

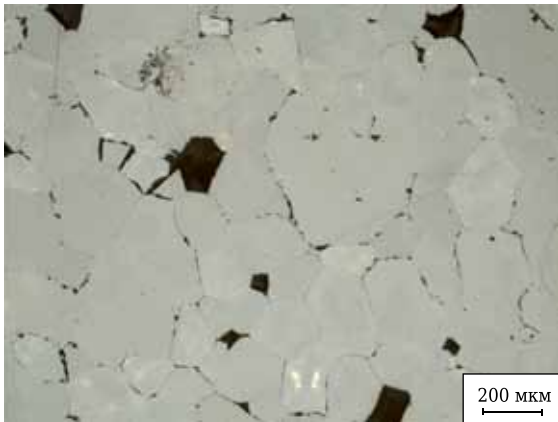


Рис. 3. Микроструктура плавленого ZrO_2 . Свет отраженный

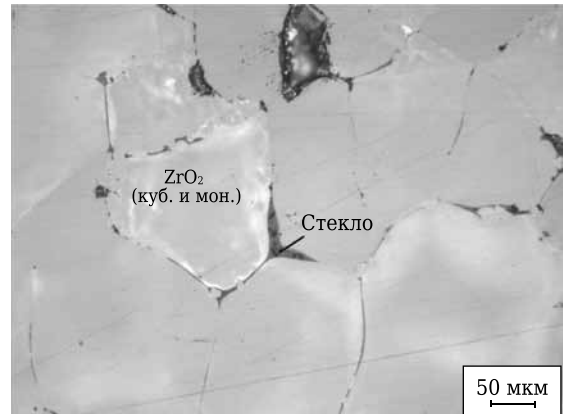


Рис. 4. Стеклофаза сложного состава в плавленом ZrO_2

гичных условиях показали одинаковую износостойкость. В настоящее время продолжают работы по оптимизации всех технологических параметров производства цирконисто-оксидной продукции и анализу стойкости в МНЛЗ в сравнении с аналогичными импортными огнеупорами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Теоретическими расчетами и многолетней практикой производства и применения огнеупоров различного вещественного состава установлен иерархический ряд относительной износостойчивости тугоплавких минералов (соединений) различных химических классов (элементы, карбиды, простые и сложные оксиды, силикаты).

2. На основании расчетов термоэнергоплотности выявлено, что среди доступных оксидов высшей огнеупорности (температура плавления

$>2500\text{ }^{\circ}\text{C}$) диоксид циркония находится на первом месте, а по относительной износостойкости уступает только графиту и карбиду кремния ($\alpha\text{-SiC}$).

3. На основании исследований разработан технологический регламент, спроектирована и построена технологическая линия, осваивается промышленное производство плавленого ЧСДЦ, уточняются технологические параметры.

4. Сравнительные испытания цирконисто-графитовых погружаемых стаканов, изготовленных из ЧСДЦ собственного и импортного производства, показали одинаковую износостойкость при службе на МНЛЗ.

5. Освоенное производство ЧСДЦ позволяет не только обеспечивать потребности в сырье для собственных технологий, но и при необходимости производить материал для отгрузки сторонним потребителям (свойства по требованию заказчика).

Библиографический список

1. **Гороховский, А. М.** Производство плавленых огнеупорных материалов в ОАО «Динур» / А. М. Гороховский, Л. А. Карпец, В. А. Перепелицын [и др.] // Новые огнеупоры. — 2007. — № 3. — С. 95–98.
2. **Перепелицын, В. А.** Теоретические и прикладные аспекты прогнозирования огнеупоров будущего / В. А. Перепелицын, Ф. Л. Капустин, О. Ю. Шешуков [и др.] // Новые огнеупоры. — 2016. — № 3. — С. 116–122.
3. **Перепелицын, В. А.** Энергоплотность и энергопрочность силикатов и оксидов / В. А. Перепелицын // Высокотемпературная химия силикатов и оксидов : тезисы докладов 6-го Всесоюз. совещ. — Л. : Наука, 1989. — С. 13, 14.
4. **Перепелицын, В. А.** Минералого-петрографические основы технологии новых основных огнеупоров : дис. ... докт. геол.-минер. наук / Владимир Алексеевич Перепелицын. — Л. : ЛГИ, 1989. — 48 с.

5. **Перепелицын, В. А.** Сырьевая база для производства высокоизносостойчивых огнеупоров / В. А. Перепелицын // Огнеупоры на рубеже веков (XX–XXI) : сб. науч. тр. ВостИО. — Екатеринбург, 1991. — С. 21, 22.
6. **Быховский, Л. З.** О минерально-сырьевой базе металлов для производства ферросплавов в России / Л. З. Быховский, Л. П. Тигунов // Сталь. — 2007. — № 1. — С. 42–45.
7. **Перепелицын, В. А.** Основы технической минералогии и петрографии : уч. пособие для вузов / В. А. Перепелицын. — М. : Недра, 1987. — 255 с.
8. **Рутман, Д. С.** Высокоогнеупорные материалы из диоксида циркония / Д. С. Рутман, Ю. С. Торопов, С. Ю. Плинер [и др.]. — М. : Металлургия, 1985. — 136 с. ■

Получено 19.04.16

© В. А. Перепелицын, А. М. Гороховский,
А. В. Федоровцева, Л. П. Яковлева, 2016 г.