

Б. А. БРЯНЦЕВ, Л. В. КОЗЛОВСКИЙ, М. Е. КОНОНОВ,
Г. С. ПОПОВА, А. Н. СОКОЛОВ

**БАДДЕЛЕИТОВЫЙ КОНЦЕНТРАТ КОВДОРСКОГО
ГОРНО-ОБОГАТИТЕЛЬНОГО КОМБИНАТА — НОВОЕ СЫРЬЕ
ДЛЯ ОГНЕУПОРОВ**

(Представлено академиком И. В. Талановым 18 X 1974)

Развитие техники высоких температур и новых металлургических процессов (непрерывная разливка стали, вакуумирование стали, электромагнитный транспорт металлов и др.) связано с использованием высококачественных огнеупоров. Перспективными являются огнеупорные материалы на основе ряда окислов и соединений некоторых металлов с высокой энергией образования, в частности, на основе двуокиси циркония.

Ценное сочетание свойств двуокиси циркония — несмачиваемость расплавами металлов и шлаков, низкая теплопроводность, устойчивость в вакууме, высокая огнеупорность и электропроводность при высоких температурах — обеспечивают широкую возможность применения двуокиси циркония в различных областях техники (¹⁻⁶). Вместе с тем сырье для циркониевых огнеупоров — двуокись циркония, является дорогостоящим материалом, что в значительной степени сдерживает ее применение для производства новых огнеупоров.

С целью снижения стоимости огнеупоров на основе двуокиси циркония опробовано новое сырье — бадделейтовый концентрат, получаемый наряду с концентратами магнетита и апатита при обогащении железных руд Ковдорского месторождения на Кольском полуострове.

Ранее проводилось изучение химико-минералогического состава и некоторых физико-технических свойств бадделейтового концентрата (⁷).

Исходным сырьем для исследований является бадделейтовый концентрат с содержанием двуокиси циркония около 94%, для стабилизации которого электроплавкой применяли известняк Угловского месторождения в количестве 13 мол. % в пересчете на окись кальция. Химический состав этих материалов представлен в табл. 1.

Стабилизацию бадделейта осуществляли электроплавкой шихты, состоящей из бадделейтового концентрата и известняка в электродуговой печи ВНО. Плавку проводили на блок, с полуоткрытой дугой. Некоторые параметры электроплавки представлены в табл. 2.

Полученный плавленный материал, микрофотография которого представлена на рис. 1, имел следующий химический состав (в вес. %): 89,20 ZrO₂, 6,70 CaO, 0,30 MgO, 0,68 Al₂O₃, 1,30 SiO₂, 0,2 P₂O₅, 0,46 Fe₂O₃ (рис. 1 и 3, см. вклейку к стр. 1121).

Рентгенограмма плавленного материала в сравнении с исходным концентратом представлена на рис. 2.

Результаты определения межплоскостных расстояний плавленного материала соответствуют эталону (⁸⁻¹⁰). Рентгенограммы исходного бадделейтового концентрата и полученного плавленного материала свидетельствуют (рис. 3), что основная слагающая фаза бадделейтового концентрата представлена двуокисью циркония моноклинной модификации; плавленный материал полностью стабилизирован; основной слагающей фазой (рентгенограмма 2) является кубический твердый раствор окиси кальция и двуокиси циркония; все линии на рентгенограмме 2 совпадают с соответствующими эталона (⁸⁻¹⁰).

Таблица 1

Химический состав исходных материалов (вес.%)

ZrO ₂ + +HfO ₂ *	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	P ₂ O ₅	П.п.п.	Сумма
Бадделевитовый концентрат									
93,98	0,35	1,00	0,30	3,60	—	0,03	0,30	0,52	100,08
Известняк Угловского месторождения									
—	0,09	2,42	0,48	53,49	0,81	—	—	42,72	100,01

* Содержание двуокиси гафния в бадделевитовом концентрате составляет по данным спектрального анализа на приборе СП 0,36 вес.%.

Таблица 2

Основные параметры электроплавки

Наименование показателей	Величина	Наименование показателей	Величина
Общий расход электроэнергии	470 квт.ч.	Средняя мощность	113 квт
Продолжительность процесса плавки	4,5 час.	Рабочий ток	1,3—20 ка
Расход шихты	300 кг	Напряжение	88 в
Выход плавленного материала	160 кг	Удельный расход электроэнергии	2900 квтч./т
		Удельный расход материала	1,7 кг шихты на 1 кг горного продукта

Результаты петрографического исследования плавленного материала подтверждают вышесказанное и выявляют дополнительные данные. Установлено, что образец представляет собой кристаллический сросток стабилизированной (оптически изотропной) двуокиси циркония и лишь небольшие неправильной формы промежутки между кристаллами двуокиси

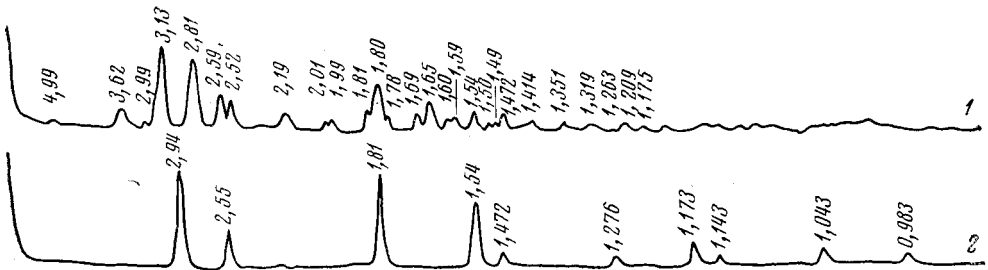


Рис. 2. Рентгенограммы бадделевитового концентрата (1) и плавленного материала (2)

циркония являются фазами с более низкой отражательной способностью, присущей силикатным фазам. В них изредка наблюдаются точечные выделения окиси титана. Поры редкие, трещиновидные. Свойства плавленного материала представлены ниже:

Кажущаяся плотность, г/см ³	5,50—5,70
Открытая пористость, %	1,0—2,0
Предел прочности при сжатии, кг/см ²	1100—1450
Огнеупорность, °С	2450—2550

Сравнительный анализ полученного плавленного материала и применяемых в отечественной огнеупорной промышленности и за рубежом показал их идентичность (3, 11, 12).

Таблица 3

№ шихты	Плавленный материал, фракций, %			Вибромолотый материал (мельче 0,09 мм)	
	3—1 мм	1—0,5 мм	0,5—0 мм	плавленный	концентрат
1	40	20	20	20	—
2	40	20	20	—	20
3	40	20	20	10	10
4	20	20	20	40	—
5	20	40	—	40	—
6	20	40	—	20	20
7	—	—	80	—	20

Таблица 4

Свойства	Образцы из масс						
	1	2	3	4	5	6	7
Объемный вес сырца, г/см ³	4,86	4,89	4,88	4,72	4,70	4,72	4,78
Усадка линейная, %	0,3	0,5	0,3	0,4	0,5	0,5	0,5
Кажущаяся плотность, г/см ³	4,71	4,82	4,79	4,68	4,64	4,71	4,76
Открытая пористость, %	15,5	14,8	15,0	16,4	17,1	16,9	15,0
Предел прочности при сжатии, кг/см ²	1070	1150	1450	1097	858	830	1460
Коэффициент газопроницаемости л·м/м ² ·ч·мм вод. ст.	1,10	0,63	0,65	0,78	1,10	0,79	0,70
Т-ра деформации под нагрузкой 2 кг/см ²	Свыше	Свыше	Свыше	Свыше	Свыше	Свыше	Свыше
Начало размягчения, °С	1750	1750	1750	1750	1750	1750	1750
Термостойкость по режиму 1300° — вода, теплосмен	1	3	1	1	1	2	2

При выборе вещественного и гранулометрического составов лабораторных шихт учитывали необходимость введения в них добавки нестабилизированной двуокиси циркония (в нашем случае — исходного концентрата) как технологический прием, обеспечивающий изделиям повышенную термическую стойкость и плотность⁽¹³⁻¹⁵⁾. Зерновой и вещественный составы лабораторных масс представлены в табл. 3.

Образцы — цилиндры диаметром 40×40 мм и другие прессовали из порошковых шихт, увлажненных раствором сульфит-спиртовой барды плотностью 1,24 г/см³ при влажности 2,5% и удельном давлении 100 кг/см².

Обжиг осуществлялся в печи периодического действия при максимальной температуре 1750°С с изотермической выдержкой 6 час., подъем температуры — 50° в час. Свойства образцов представлены в табл. 4.

Рассматривая физико-технические свойства образцов из выбранных шихт можно сделать вывод, что на основе концентрата, стабилизированного электрошлавкой, могут быть получены высококачественные изделия высокой механической прочности (до 1450 кг/см²), с низкой открытой пористостью (15—17%) и высокой температурой деформации под нагрузкой 2 кг/см², температура начала размягчения для образцов из опробованных шихт — выше 1750°.

Оптимальными по комплексу свойств следует считать образцы из шихты 2 с добавкой 20% исходного концентрата и из шихты 7, предназна-

ченной для изготовления шибберных затворов, термостойкость которых достаточно высокая, а газопроницаемость минимальная.

Можно ожидать, что при дальнейших исследованиях свойства огнеупоров могут быть улучшены за счет увеличения добавки исходного концентрата, тем более, что дополнительно проведенное рентгенструктурное изучение лабораторных образцов показало, что моноклинная добавка в обжиге в значительной степени переходит в кубический твердый раствор.

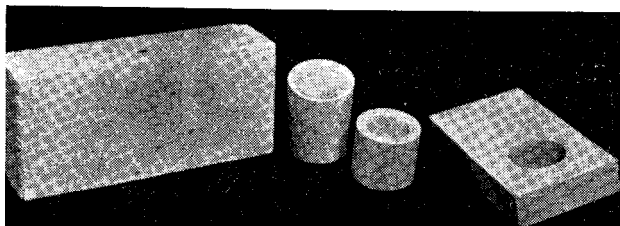


Рис. 4. Изделия на основе концентрата

Для испытания в службе из шихт 2 и 7 были изготовлены огнеупорные изделия — прямой кирпич и вставки для бесстопорной разливки, представленные на рис. 4. Свойства этих изделий совпадают со свойствами лабораторных образцов.

Таким образом, результаты исследований позволяют сделать вывод о пригодности бадделейтового концентрата для изготовления высококачественных огнеупорных изделий.

В заключение авторы приносят благодарность С. З. Косе и С. П. Шмитт-Фогелевичу за помощь в исследованиях.

Поступило
15 X 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Г. Караулов, И. Н. Рудяк и др., Огнеупоры, № 3, 32 (1971). ² Н. В. Соломин, Н. М. Галдина, Стекло и керамика, № 1, 1 (1956). ³ M. Richard, J. Fulrich, J. Am. Ceram. Soc., v. 15, № 4, 41 (1962). ⁴ А. Н. Зеликман, Г. В. Самсонов, Р. Г. Крейн, Металлургия редких элементов, М., 1954. ⁵ А. А. Пирогов, В. П. Рекина, Огнеупоры, № 4, 145 (1960). ⁶ Под ред. П. П. Будшикова, Технология керамики и огнеупоров, М., 1962. ⁷ Б. А. Брянцев, Л. В. Козловский, М. Е. Кононов, Сб.: Физико-химия и технология переработки силикатного сырья, «Наука», 1974, стр. 13. ⁸ P. Duwez, F. Odell, F. Brown, J. Am. Ceram. Soc., v. 35, № 5, 107 (1952). ⁹ А. Н. Комиссарова, Т. М. Спиридонов, В. И. Спицын, ДАН, т. 181, 881 (1968). ¹⁰ К. Нарита, Кристаллическая структура неметаллических включений в стали, М., 1969. ¹¹ А. Г. Караулов, Огнеупоры, № 1, 43 (1974). ¹² О. Н. Маргулис и др., Сб. научных тр. Укр. н.-и. инст. огнеупоров, № 3, 56 (1966). ¹³ А. Г. Караулов, И. Ф. Устинов, Огнеупоры, № 10, 436 (1964). ¹⁴ А. Г. Караулов, А. А. Гребенюк, И. Н. Рудяк, Огнеупоры, № 1, 50 (1967). ¹⁵ П. С. Мамыкин, Огнеупорные изделия, М., 1955.