

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

И. И. КИТАЙГОРОДСКИЙ

**ЦИРКОНОВЫЙ ВЫСОКООГНЕУПОР НА БАЗЕ  
МАРИУПОЛЬСКОГО ЦИРКОНОВОГО КОНЦЕНТРАТА**

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 23 XII 1945)

Свойства циркона — высокая огнеупорность, низкий коэффициент термического расширения, отсутствие в нем полиморфных превращений и высокая коррозионная стойкость по отношению к ряду расплавленных металлов, кислотным реагентам, расплавленным шлаком и стеклом, — открывают для цирконовых высокоогнеупоров большие потенциальные возможности.

Наши исследования, проведенные в 1945 г. в Московском химико-технологическом институте им. Менделеева, ставили себе целью

Таблица 1

Название сырых материалов	ZrO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	Редк. земли	П. п. п.
1. Цирконовый концентрат . . . . .	56,50	36,70	0,12	1,70	3,40	1,20	0,34	1,10	0,67
2. Обезжелезненный концентрат . . . . .	61,60	31,80	—	0,13	3,80	3,00	—	—	—
3. Двуокись циркония . . . . .	98,81	0,24	—	0,09	0,38	0,48	—	—	—

изучить возможность получения высокоогнеупоров из отечественного циркона методом стеклоцементного связывания.

В качестве сырья служили полученные от Главредмета цирконовый концентрат — продукт обогащения мариупольских нефелиновых сиенитов, тот же концентрат обезжелезненный и двуокись циркония.

В табл. 1 приведены химические анализы использованных сырых материалов.

Приведенные анализы свидетельствуют о недостаточной чистоте исходных материалов, намного уступающих даже техническому циркону, содержащему 96% минерала циркона. Характерным для образцов мариупольского цирконового концентрата является наличие в нем щелочей и глинозема. Не весь мариуполит удален, в концентрате его осталось около 10%.

Особенности цирконового сырья, имевшегося в нашем распоряжении, предопределили и направление нашей исследовательской работы.

Важно было сперва определить свойства концентрата (необогащенного и обезжелезненного), поведение его в процессе формования и обжига.

Мы постарались использовать примеси мариуполита в качестве стеклоцементной связки. В свое время достаточно подробно были

изучены горные породы и в том числе мариупольские нефелиновые сиениты как сырье для стекловарения<sup>(1)</sup>.

Поэтому, в отличие от обычно принятой в стеклоцементной керамике практики ввода специального стеклоцемента для связывания кристаллической фазы, мы в данном случае ограничились тем количеством нефелинового сиенита, который остался в цирконовом концентрате и который с избытком мог заменить стеклоцемент.

Предварительная подготовка материалов заключалась в том, что цирконовый концентрат размалывался в шаровой мельнице и просеивался через сита 200 меш.; двуокись циркония подвергалась предварительному обжигу на температуру 1450° С и просеивалась через

Таблица 2

Материал	Количество основного материала в %	Добавка в %	Усадка в %	Водопоглощение в %	Сопротивление сжатию кг/см <sup>2</sup>
1. Цирконовый концентрат . . . . .	100	—	8,5	3,07	1 700
2. То же . . . . .	97	MgCl <sub>2</sub> + BaO <sub>2</sub> 3%	4,5	9,10	2 700
3. Обезжелезненный концентрат . . . . .	100	—	3,0	7,50	2 000
4. То же . . . . .	97	Кварцевое стекло 3%	1,0	9,85	3 400
5. То же + муллит . . . . .	{ 90	—	4,5	0,00	2 160
	{ 10				
6. То же + двуокись циркония . . . . .	{ 50	—	4,0	4,70	2 400
	{ 50				

сита 200 меш. Обезжелезненный цирконовый концентрат вводился в шихту без предварительной подготовки. Основные фракции обезжелезненного циркона 200—325 меш.

В табл. 2 приведены составы и свойства цирконовых и цирконоциркониевых образцов, изготовленных путем прессования под давлением 1000 кг/см<sup>2</sup>. Обжиг образцов был проведен при температуре 1450° в керосиновой печи. Масса № 5 была обожжена на 1650°.

Кроме приведенных в табл. 2 свойств изучены также огнеупорность и деформация под нагрузкой. Все массы оказались высокоогнеупорными при температурах выше 1800°, никакого оплавления конусов не обнаружено. При испытании на деформацию под нагрузкой все образцы уцелели. Определить начало и конец деформации под нагрузкой в существующих печах не удалось.

Следует отметить, что образцы из обезжелезненного цирконового концентрата формовались лучше, чем из необогащенного концентрата. Масса была пластичнее. Точно так же и обжиг образцов прошел более удовлетворительно.

Итак, все изготовленные массы отличаются высокой механической прочностью, высокой огнеупорностью и высокими показателями деформации под нагрузкой.

В массу № 2 были введены в количестве 3% MgCl<sub>2</sub> + BaO<sub>2</sub> для удаления в процессе обжига части окислов железа из цирконового концентрата. Ввод этих добавок привел к резкому снижению водопоглощения до 0,10%.

Масса № 3 из обезжелезненного концентрата дает меньшую усадку, чем масса № 1 из необогащенного концентрата, и повышенное поглощение за счет уменьшения содержания окислов железа в материале. Добавка 3% кварцевого стекла в шихту № 4 резко сократила усадку и одновременно увеличила механическую прочность образца до 3400 кг/см<sup>2</sup>.

Особого интереса заслуживает масса № 5, в которую введено 10% другой кристаллической фазы — муллит. При дополнительном обжиге до 1650° образцы показали нулевую пористость.

Масса № 6 — цирконо-циркониевая, в которой содержание двуокиси циркония составляет свыше 80%, при низкой температуре обжига, 1450°, имеет водопоглощение лишь 4,7% и отличается особо высокими свойствами.

Помимо вышеуказанных лабораторных образцов, в институте были изготовлены из масс №№ 3 и 6 тигли, которые отлично формовались и обжигались. Кроме того, из масс №№ 1 и 3 были изготовлены фурмы для кислородного дутья высотой 170 мм и весом около 1 кг каждая. Фурмы испытывались на Кузнецком металлургическом заводе при кислородной плавке металла.

На основе проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Цирконовые концентраты, получаемые из мариуполитов, пригодны для изготовления огнеупоров и высокоогнеупоров без ввода каких-либо пластификаторов и цементирующих добавок.

2. Обезжелезненный концентрат отличается более высокой огнеупорностью, чем необогащенный.

Циркониево-цирконовые изделия с содержанием до 80% двуокиси циркония также можно изготовлять без ввода дополнительных пластификаторов и цементирующих добавок. Никаких деформаций в процессе обжига, обычных при изготовлении циркониевых изделий, в этом случае не наблюдается.

4. Необходимо добиваться получения кондиционного циркона с содержанием  $ZrO_2$  не ниже 96%.

Московский  
химико-технологический институт  
им. Д. И. Менделеева

Поступило  
23 XII 1946

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> И. И. Китайгородский и И. П. Карев, Керамика и стекло, 11, 422 (1929).