

Д. т. н. **В. А. Соколов**¹ (✉), д. т. н. **М. Д. Гаспарян**²

¹ ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

² ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», Москва, Россия

УДК 666.762.4.046.512.002.2

ПЛАВЛЕНОЛИТЫЕ ХРОМСОДЕРЖАЩИЕ ОГНЕУПОРЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА

Приведены сведения о разных типах плавнелитых хромсодержащих огнеупоров — хромалюмоциркононовых и хромшпинелидных. Показано, что хромшпинелидные огнеупоры ХПЛ-85 и ХМГ в расплавах бесщелочного боросиликатного стекла Е, минеральной ваты, базальтового волокна и др. находятся по коррозионной стойкости на одном уровне с керамическим огнеупором из оксида хрома. Обсуждены проблемы присутствия и образования шестивалентного хрома в процессах производства хромсодержащих материалов. Показано, что получение плавнелитых хромсодержащих огнеупоров возможно только при создании безопасных условий производства. Отмечена необходимость создания промышленного производства плавнелитых хромсодержащих огнеупоров на основе отечественных разработок с учетом лучших зарубежных достижений.

Ключевые слова: плавнелитые хромсодержащие огнеупоры, хромалюмоциркононовый огнеупор, хромшпинелидный огнеупор, электродуговая печь, коррозия, стекло Е, минеральная вата, базальтовое волокно, шестивалентный хром, экологическая безопасность.

Важнейшим направлением в области огнеупоров для футеровки плавильных агрегатов, работающих в условиях высоких температур и воздействия агрессивных минеральных расплавов (шлаков, флюсов, стекол, ситаллов и др.), является создание высокорезистентных материалов на основе хромсодержащих оксидных систем. Высокая огнеупорность и химическая инертность оксида хрома послужили основанием для создания керамических хромоксидных материалов, содержащих до 96 % Cr_2O_3 и характеризующихся чрезвычайно высокой коррозионной стойкостью в высокоагрессивных минеральных расплавах. По этому показателю хромоксидные огнеупоры намного превосходят все известные и используемые на практике огнеупорные материалы.

Хромоксидные огнеупоры, производимые по керамической технологии, в достаточно широком ассортименте применяются за рубежом. Так, фирма SEPR GROUP (Франция) произво-

дит хромоксидные огнеупоры марок С 1215, С 1215 Z и С 1221, содержащие 91,2–94,2 % Cr_2O_3 , 3,8 % TiO_2 , 3,8 % ZrO_2 , для зон максимальных температур (до 1570 °С) при производстве высокоагрессивного бесщелочного алюмоборосиликатного стекла Е [1]. Огнеупорные материалы, производимые этой фирмой, с меньшим содержанием оксида хрома: Zirchrom 30 (30 % Cr_2O_3 , 42 % Al_2O_3 , 18 % ZrO_2), Zirchrom 50 (49 % Cr_2O_3 , 27 % Al_2O_3 , 13 % ZrO_2), Zirchrom 60 (62 % Cr_2O_3 , 17 % Al_2O_3 , 12 % ZrO_2), Zirchrom 85 (83,5 % Cr_2O_3 , 3 % Al_2O_3 , 8 % ZrO_2 , 3,8 % TiO_2) применяют в производстве минеральной ваты и базальтового стекловолокна. Фирма RHI (Австрия) производит огнеупоры с содержанием Cr_2O_3 от 30 до 70 %: Supral RK 30N (30,5 % Cr_2O_3 , 62,0 % Al_2O_3 , 2,4 % ZrO_2), Supral RK 50 (50 % Cr_2O_3 , 44 % Al_2O_3 , 1,5 % ZrO_2), Supral RK 70 (72,5 % Cr_2O_3 , 13,5 % Al_2O_3 , 6 % ZrO_2) [2].

Эти производители являются основными поставщиками хромсодержащих огнеупоров на предприятия СНГ: ООО «Ступинский завод стеклопластиков», ПАО «Новгородский завод стекловолокна», ОАО «Полоцк-Стекловолокно» и др. Отсутствие в России специализированного производства хромсодержащих огнеупоров приводит к зависимости отечественных предприятий от зарубежных поставок, что в условиях экономических кризисов небезопасно. Ши-



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

рокому применению хромоксидных огнеупоров зарубежного препятствует также их высокая стоимость, которая превышает 30 тыс. евро/т.

В России хромоксидные огнеупоры не производятся, за исключением опытного производства НТЦ «Бакор», который является единственным в России производителем отдельных партий хромосодержащих огнеупоров зернистого строения [3, 4]. Однако объем производства и качественные характеристики этих огнеупоров не могут в полной мере удовлетворить требования многочисленных российских потребителей. Практически все потребители в России обеспечиваются поставками керамических хромосодержащих огнеупоров из-за рубежа. Следует отметить также, что производство хромооксидных огнеупоров по керамической технологии является достаточно сложным и включает специфические методы формования (изостатическое прессование или шликерное литье), высокие температуры и строго контролируруемую среду при спекании [5].

Альтернативой керамическим огнеупорам служат плавнелитые хромосодержащие материалы. Их основным преимуществом по сравнению с керамическими огнеупорами являются повышенная структурная плотность, высокая производительность плавильных установок, возможность изготовления крупногабаритных изделий массой до 300 кг и рециклинга лома хромосодержащих огнеупоров.

Ведущие зарубежные компании наряду с производством керамических хромоксидных огнеупоров производят также плавнелитые хромосодержащие материалы разных типов. Так, фирма SEPR GROUP, Франция, производит плавнелитые хромалюмоциркононовые огнеупоры ER 2161 (химический состав, %: Cr_2O_3 27,0, Al_2O_3 28,0, ZrO_2 27,0, SiO_2 14,5) [6]. Фирма RHI, Австрия, производит хромкорундовые огнеупоры Monofrax K-3 (химический состав, %: Cr_2O_3

28,0, Al_2O_3 58,0, MgO 6,0, FeO 6,0, SiO_2 2,0) и высокохромистые огнеупоры Monofrax E (химический состав, %: Cr_2O_3 75,0, Al_2O_3 8,5, MgO 8,5, FeO 6,0, SiO_2 2,0) [2]. Эти огнеупоры применяют при варке малощелочных и бесщелочных стекол главным образом для футеровки плавильных установок, производящих стекловолокно, минеральную вату, а также в установках для утилизации радиоактивных отходов.

Совместными исследованиями ГосНИИстекла, МГОУ (ВЗПИ), Щербинского завода электроплавильных огнеупоров (ЩЗЭПО) и МИСиС в России разработаны разные типы плавнелитых хромосодержащих огнеупоров для футеровки тепловых агрегатов варки агрессивных расплавов (табл. 1). Синтез плавнелитых хромосодержащих огнеупоров с получением промышленных образцов в виде отливок массой до 80 кг (рис. 1) осуществляли на электродуговых установках ЭДП-450 и ЭДП-600. Промышленные образцы в виде брусьев массой до 180 кг и промышлен-



Рис. 1. Промышленные брусья (600×400×250 мм) огнеупора ХПЛ-85

Таблица 1. Состав и свойства плавнелитых хромосодержащих огнеупоров

Показатели	ХАЦ-30	ХАЦ-26М	ХЦ-45	ХПЛ-85	ХМГ
Химический состав, %:					
Cr_2O_3	30,0	26,0	45,0	80,3	83,2
Al_2O_3	30,0	32,0	5,0	4,0	3,8
ZrO_2	26,0	26,0	32,5	0,9	1,1
SiO_2	13,0	12,5	16,0	11,2	6,6
MgO	—	2,2	—	2,1	4,2
Na_2O	1,2	1,0	1,5	1,2	0,4
Фазовый состав, об. %:					
твердый раствор $(\text{Cr,Al})_2\text{O}_3$	58,0	40,3	50,0	—	—
бадделлит	22,0	27,1	27,0	—	—
эсколаит	—	—	—	65,0	70,0
шпинель MgAlCrO_4	—	32,2	—	15,0	20,0
стеклофаза	20,0	15,0	23,0	20,0	10,0
Кажущаяся плотность, кг/дм ³	3,5–3,6	3,0–3,5	3,7–3,8	4,0	3,9–4,0
Открытая пористость, %	3–5	3–5	3–5	3–5	3–4
Стадия производства	Выпуск опытно-промышленных партий	Выпуск опытных образцов	Выпуск опытно-промышленных партий	Выпуск промышленных образцов	

ные партии огнеупоров ХАЦ-30 и ХЦ-45 общей массой около 150 т выпускали на промышленной электродуговой печи ДС-0,5. Особенностью производства плавнелитых хромосодержащих огнеупоров являлось литье расплава в графитовые литейные формы (рис. 2, а) с последующей их разборкой и помещением отливок для снятия термических напряжений в камеры с теплоизолирующим материалом.

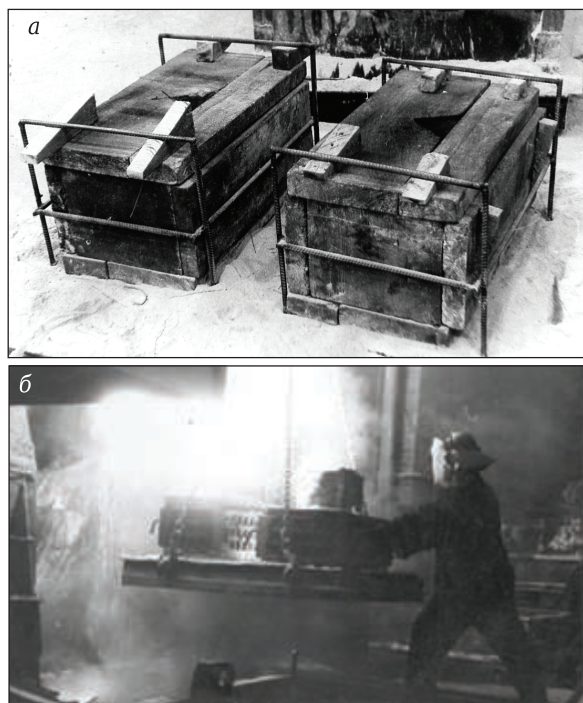


Рис. 2. Литье хромосодержащего расплава из печи ДС-0,5: а — литейные графитовые формы; б — заливка литейных форм, установленных на поддоне, расплавом огнеупора ХМГ

Хромалюмоциркононовые огнеупоры, разработанные как альтернатива керамическим хромосодержащим материалам, предназначались в первую очередь для футеровки зон максимальных температур печей, производящих бесщелочное боросиликатное стекло Е. Основу структуры этих огнеупоров составляют твердый раствор ($\text{Cr, Al}_2\text{O}_3$), бадделлит и стеклофаза (рис. 3). Коррозионная стойкость огнеупоров в расплавах многощелочных и бесщелочных стекол определяется содержанием Cr_2O_3 , точнее, его концентрацией в твердом растворе. По данным [11], коррозионная стойкость огнеупора ХЦ-45 в расплаве стекла Е при 1550 °С выше, чем у огнеупоров ХАЦ-30 и Бк-33, в 2–2,5 раза. Огнеупоры ХАЦ-30 и ХЦ-45 начали производиться первыми в промышленных масштабах, при том что огнеупор ХАЦ-30 был рекомендован для стекловаренных печей тарного стекла, а огнеупор ХЦ-45 — для печей производства стекла Е.

Результаты сравнительных испытаний коррозионной стойкости разработанных плавнелитых хромосодержащих огнеупоров в разных минеральных расплавах (табл. 2) приведены в табл. 3. Основу структуры хромшпинелидных огнеупоров ХПЛ-85 и ХМГ-5 составляют шпинель MgAlCrO_4 и эсколаит (рис. 4, 5), благодаря которым эти огнеупоры характеризуются исключительно высокой коррозионной стойкостью к большинству агрессивных расплавов. Испытания огнеупора ХПЛ-85 показали его равную коррозионную стойкость с керамическим огнеупором из оксида хрома в расплаве бесщелочного боросиликатного стекла Е при 1500 °С и в расплаве минеральной ваты при 1450 °С (см. табл. 3, рис. 6, 7).

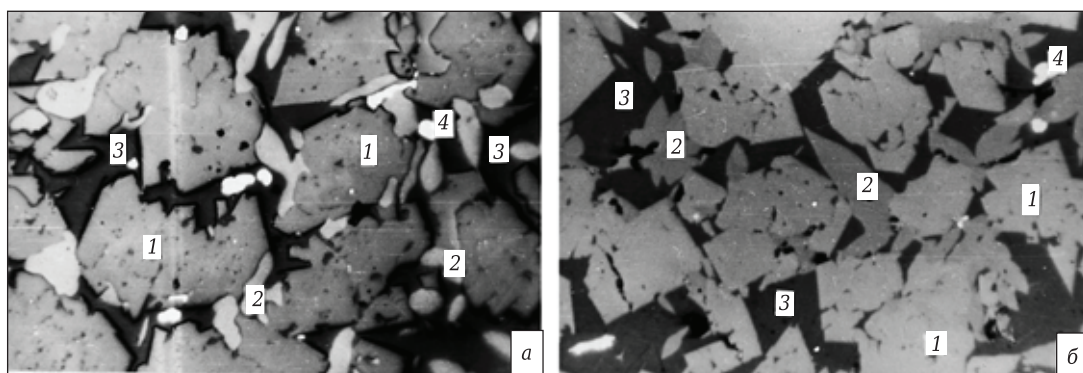


Рис. 3. Микроструктура хромалюмоциркононовых огнеупоров ХАЦ-30 (а) и ХЦ-45 (б): 1 — твердый раствор ($\text{Cr, Al}_2\text{O}_3$); 2 — бадделлит; 3 — стеклофаза; 4 — поры. $\times 300$. Свет отраженный

Таблица 2. Химический состав минеральных расплавов, %

Вид расплава	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	FeO	Fe_2O_3	Na_2O	Другие
Стекло Е	54,0	9,0	15,0	17,0	5,0	—	—	—	—
Базальтовое волокно	49,0	—	16,0	9,5	6,5	6,5	5,5	5,5	—
Минеральная вата	48,1	—	5,1	37,5	6,2	0,8	—	1,0	—
Алюмофосфатное стекло РАО	—	—	15,0	3,0	—	—	5,0	23,0	P_2O_5 45,0, SO_3 6,0, Cl 3,0

Таблица 3. Скорость коррозии огнеупоров в минеральных расплавах, мм/сут

Огнеупор (производитель)	Стекло Е (1500 °С)	Базальтовое во- локно (1450 °С)	Минеральная вата (1450 °С)	Алюмофосфатное стекло (1150 °С)	Сикондовое стекло (1440 °С)
Бк-33 (ЩЗЭПО)	> 4,5*	—	>4,5	0,35	—
ER 1711 (SEPR)	>4,5	3,9	>4,5	—	4,5
ER 1681 (SEPR)	>4,5	—	—	—	—
ХАЦ-30 (ЩЗЭПО)	—	—	1,35	—	—
ХАЦ-26М	—	—	—	0,24	—
ХЦ-45 (ЩЗЭПО)	0,45	—	1,20	—	1,0
Керамический цирконовый ZS 1300 (SEPR)	1,60	—	>4,5	—	>4,5
Керамический хромок- сидный С 1215 (SEPR)	0,10	0,10	0,5	—	0,15
Плавнелитой хромспи- нелидный (ПЗЦМ):					
ХПЛ-85	0,10	0,10	0,8	0,01	0,20
ХПГ	0,15	0,10	0,7	0,01	0,20

* Образцы при испытании разрушились.

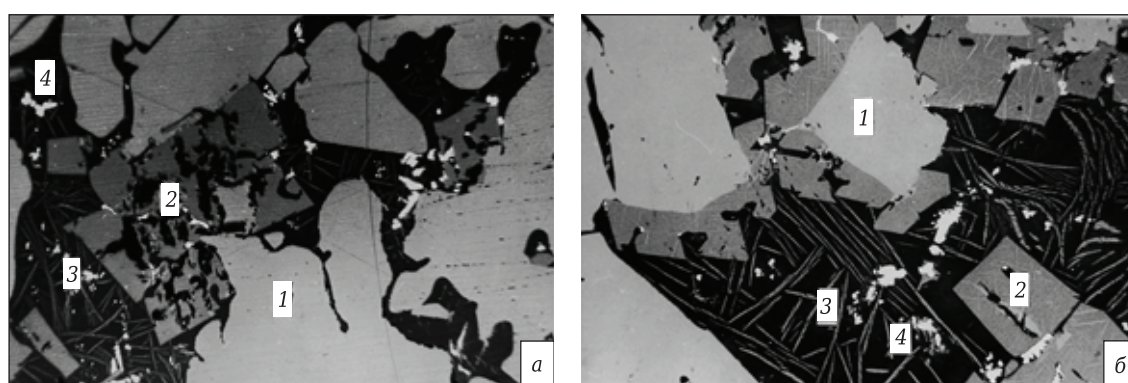


Рис. 4. Микроструктура хромшпинелидного огнеупора ХПЛ-85 (а) и участка с кристаллизованной стеклофазой (б): 1 — эсколаит; 2 — шпинель; 3 — стеклофаза с игольчатыми кристаллами Cr_2O_3 ; 4 — бадделлит. $\times 100$ (а) и 250 (б). Свет отраженный

Высокую коррозионную стойкость хромшпинелидные огнеупоры ХПЛ-85 и ХМГ показали также в расплавах алюмофосфатного стекла РАО и свинцовонобиевого стекла СНМ-1000 (см. табл. 3).

Зарубежная практика и исследования отечественных авторов [13] показывают, что плавные хромсодержащие огнеупоры могут эффективно использоваться для печей остекловывания радиоактивных отходов. Так, для длительного (до 10 лет) ресурса эксплуатации электрической печи утилизации радиоактивных отходов ее элементы, подверженные интенсивному износу (участки варочного бассейна на уровне стекломассы, перегородка, переточная зона и порог), рекомендуется выполнять с высоким содержанием Cr_2O_3 [12]. Выбор конкретной марки огнеупора зависит от ряда факторов (доступности, цены и др.). Одновременно для достижения планируемого длительного срока эксплуатации печи бакоровая кладка других элементов может быть заменена на плавнелитой огнеупор с низким содержанием Cr_2O_3 (25–30 %) типа ХАЦ-26М (см. табл. 1).

Учитывая возможность организации производства плавнелитых хромсодержащих огнеупоров,

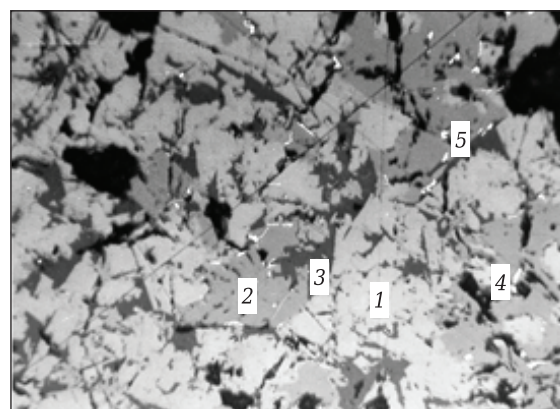


Рис. 5. Микроструктура хромшпинелидного огнеупора ХМГ-5: 1 — эсколаит; 2 — шпинель; 3 — стеклофаза; 4 — бадделлит; 5 — поры. $\times 70$. Свет отраженный

поров, в публикациях [16, 17] дана экологическая оценка безопасности использования хромсодержащего сырья, его поведения в составе шихты при плавлении в электродуговой печи, дальнейшего использования огнеупоров в промышленных установках и возможности рециклинга хрома. В первую очередь это связано с возможно-

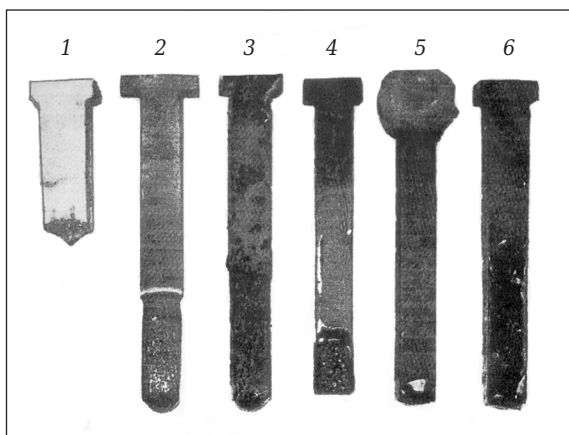


Рис. 6. Образцы огнеупоров после коррозионных испытаний в расплаве боросиликатного стекла Е при 1500 °С в течение 24 ч: 1 — Бк-33; 2 — ZS 1300; 3 — ХЦ-45; 4 — С 1215; 5 — ХПГ; 6 — ХПЛ-85

стью присутствия в технологических процессах шестивалентного хрома. Следует отметить, что эти проблемы не являются новыми ни для отечественной промышленности, ни для зарубежных предприятий, использующих хромосодержащее сырье, его высокотемпературную переработку и получение продукции, содержащей хром в виде оксида или металла. К таким предприятиям с многолетней практикой высокотемпературной переработки хромосодержащего сырья и выпуска десятков тысяч тонн продукции относятся отечественные производства периклазохромитовых огнеупоров, а также металлического хрома и ферросплавов. Учитывая также зарубежный опыт производства хрома и ферросплавов, керамических хромосодержащих, а также плавнелитых огнеупоров в США [2] и Франции [1], следует

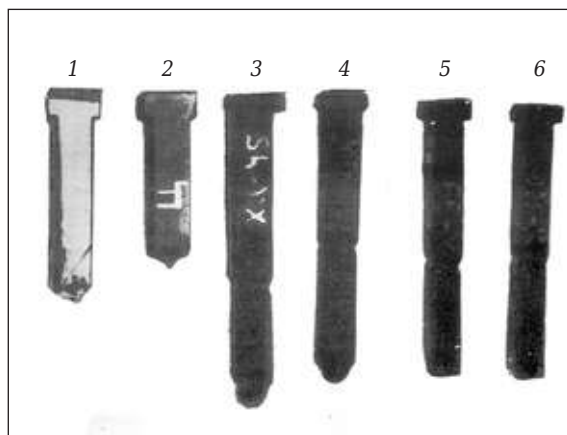


Рис. 7. Образцы огнеупоров после коррозионных испытаний в расплаве минеральной ваты при 1450 °С в течение 24 ч: 1 — ER 1711; 2 — ZS 1300; 3 — ХЦ-45; 4 — ХПЛ-85; 5 — ХПГ; 6 — С 1215

отметить, что эта проблема решается созданием безопасных условий производства согласно действующим стандартам и существующего оборудования для очистки пылегазовых выбросов.

В настоящее время в России имеется достаточный объем научно-технологической документации, конструкторских разработок и опыт опытно-промышленного производства плавнелитых хромосодержащих огнеупоров. Все это является основой для создания отечественного производства плавнелитых хромосодержащих огнеупоров, не уступающих по своим качественным показателям зарубежным аналогам, и необходимых для печных агрегатов отечественных предприятий при варке стекла Е, минеральной ваты, ситаллов, остекловывании радиоактивных отходов и др.

Библиографический список

1. Проспект SEPR GROUP «Bonded Refractories Products for Glass Furnace. Bonded Refractories». — 104 p.
2. Проспект фирмы RHI «Огнеупорные материалы для стекольной промышленности». — 35 с.
3. **Красный, Б. Л.** Хромосодержащие огнеупоры зернистого строения — свойства и применение / Б. Л. Красный, В. П. Тарасовский, А. Б. Красный [и др.] // Новые огнеупоры. — 2008. — № 1. — С. 55–61.
4. **Красный, Б. Л.** Коррозионная стойкость огнеупоров зернистого строения в расплаве для получения базальтового волокна / Б. Л. Красный, В. П. Тарасовский, А. Л. Кутейникова // Стекло и керамика. — 2006. — № 8. — С. 33, 34.
5. **Кайнарский, И. С.** Свойства хромоксидных огнеупоров / И. С. Кайнарский, Э. В. Дегтярева // Огнеупоры. — 1977. — № 3. — С. 36–41.
6. Проспект SEPR Group «Refractories Products for Glass Furnace. Fused cast refractories». — 64 p.
7. **Попов, О. Н.** Плавнелитые хромалюмоциркононовые огнеупоры для стекловаренных печей / О. Н. По-

пов, В. А. Соколов, В. П. Фролова // Огнеупоры. — 1989. — № 2. — С. 43–48.

8. **Соколов, В. А.** Синтез и коррозионная стойкость высокохромистых огнеупоров на основе $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--MgO--Al}_2\text{O}_3$ / В. А. Соколов, С. В. Руденко, П. П. Мамочкин // Огнеупоры. — 1990. — № 7. — С. 24–28.

9. **Sokolov, V. A.** Fusion-cast high-chrome refractories synthesized in the $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--MgO--SiO}_2$ system // V. A. Sokolov // Refract. Ind. Ceram. — 2005. — Vol. 46, № 5. — P. 338–343.

Соколов, В. А. Плавнелитые высокохромистые огнеупоры, синтезированные в системе $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--MgO--SiO}_2$ / В. А. Соколов // Новые огнеупоры. — 2005. — № 10. — С. 45–52.

10. **Sokolov, V. A.** Corrosion resistance of chromium-containing refractories in molten alkali-free borosilicate glass E / V. A. Sokolov, M. D. Gasparyan, S. V. Mahov // Refract. Ind. Ceram. — 2016. — Vol. 57, № 1. — P. 50–52.

Соколов, В. А. Коррозионная стойкость хромосодержащих огнеупоров в расплавах бесщелочного боросиликатного стекла Е / В. А. Соколов, М. Д. Гаспарян, С. В. Махов // Новые огнеупоры. — 2016. — № 1. — С. 47–49.

11. **Sokolov, V. A.** Fusion-cast chromium-bearing refractories — the most durable materials in aggressive melts / V. A. Sokolov, M. D. Gasparyan // *Refract. Ind. Ceram.* — 2011. — Vol. 52, № 2. — P. 146–150.

Соколов, В. А. Плавнелитые хромсодержащие огнеупоры — наиболее стойкие материалы в агрессивных средах / В. А. Соколов, М. Д. Гаспарян // *Новые огнеупоры.* — 2011. — № 3. — С. 150–154.

12. **Sokolov, V. A.** Selection of refractory materials for electric furnaces used for radioactive waste / V. A. Sokolov, M. D. Gasparyan, M. B. Remizov [et al.] // *Refract. Ind. Ceram.* — 2019. — Vol. 59, № 6. — P. 612–615.

Соколов, В. А. Выбор огнеупорных материалов для электрических печей остекловывания радиоактивных отходов / В. А. Соколов, М. Д. Гаспарян, М. Б. Ремизов [и др.] // *Новые огнеупоры.* — 2018. — № 11. — С. 53–56.

13. **Sokolov, V. A.** Corrosion resistance of refractories in melts of glasses used to immobilize radioactive wastes / V. A. Sokolov, M. D. Gasparyan, M. B. Remizov [et al.] // *Refract. Ind. Ceram.* — 2016. — Vol. 57, № 2. — P. 160–163.

Соколов, В. А. Коррозионная стойкость огнеупоров в расплавах стекол при иммобилизации радиоактивных отходов / В. А. Соколов, М. Д. Гаспарян, М. Б. Ремизов [и др.] // *Новые огнеупоры.* — 2016. — № 3. — С. 149–152.

14. **Sokolov, V. A.** Refractory corrosion resistance in molten lead-niobium glass / V. A. Sokolov, M. D.

Gasparyan // *Refract. Ind. Ceram.* — 2018. — Vol. 5, № 2. — P. 223–226.

Соколов, В. А. Коррозионная стойкость огнеупоров в расплаве свинцово-ниобиевого стекла / В. А. Соколов, М. Д. Гаспарян // *Новые огнеупоры.* — 2018. — № 4. — С. 141–144.

15. **Соколов, В. А.** Структура и коррозионные свойства плавнелитых высокохромистых огнеупоров / В. А. Соколов, Т. Я. Малышева // *Новые огнеупоры.* — 2006. — № 6. — С. 37–41.

16. **Sokolov, V. A.** Problem of hexavalent chromium in the production of fusion-cast chromium-containing refractories / V. A. Sokolov // *Refract. Ind. Ceram.* — 2012. — Vol. 53, № 2. — P. 112–114.

Соколов, В. А. О проблеме шестивалентного хрома при производстве плавнелитых хромсодержащих огнеупоров / В. А. Соколов // *Новые огнеупоры.* — 2012. — № 3. — С. 157–159.

17. **Соколов, В. А.** Проблемы экологической безопасности при производстве плавнелитых хромсодержащих огнеупоров / В. А. Соколов // *Вестник Московского государственного открытого университета. Серия «Техника и технология».* — 2012. — № 2 (8). — С. 54–58. ■

Получено 02.04.21

© В. А. Соколов, М. Д. Гаспарян, 2021 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



NN21 — 18-я Международная конференция по наноматериалам и нанотехнологиям
6–9 июля 2021 г., г. Салоники, Греция
www.nanotextnology.com



The International Nanotech & Nanoscience Conference & Exhibition
NANOTECH FRANCE 2021
23 - 25 June 2021 | Paris, France
Nanotechnology for a better world

NANOTECH FRANCE 2021 — Международная конференция и выставка по наноматериалам и нанотехнологиям
23–25 июня 2021 г. Париж, Франция
www.setcor.org