

Д. т. н. В. А. Соколов^{1,2} (✉), д. т. н. М. Д. Гаспарян², к. т. н. С. В. Махов¹¹ ФГАОУ ВО «НИТУ «МИСИС», Москва, Россия² ООО ЦИТ «СПЕЦКЕРОКОМ», г. Подольск Московской обл., Россия

УДК 666.76.046.512.001.8:515.6

ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ПРОИЗВОДСТВА ПЛАВЛЕНОЛИТЫХ ОГНЕУПОРОВ В РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Анализ современного состояния производства плавнелитых огнеупоров в России показал, что отечественные производители обеспечивают лишь минимум потребности российских стекольных заводов в плавнелитых бадделеитокорундовых огнеупорах среднего качества. Плавнелитые высокоглиноземистые огнеупоры для стекольной промышленности и хромсодержащие для химической промышленности полностью закупаются по импорту. Отмечена необходимость создания отечественного производства плавнелитых огнеупоров с учетом лучших зарубежных достижений, практического опыта действующих российских предприятий и результатов отечественных научных разработок.

Ключевые слова: плавнелитые бадделеитокорундовые огнеупоры, окислительная плавка, хромсодержащие огнеупоры, электродуговая печь, коррозионная стойкость, боросиликатное стекло, стекловаренная печь.

Объем производства плавнелитых огнеупоров в России по сравнению с производством формованных огнеупоров не превышает 2 %. Однако вследствие уникальных свойств — отсутствия проницаемой пористости и исключительно высокой коррозионной стойкости к действию минеральных расплавов эти огнеупоры эффективно используют в футеровке высокотемпературных печей и установок. Особое место они занимают в стекловарении (производство листового и тарного стекла, сортовой посуды и др.) — доля плавнелитых огнеупоров в общем расходе огнеупоров в стекловаренных печах в зависимости от конструкции от 40 до 80 %. Плавнелитые огнеупоры эффективно используются также в производстве стеклопластиков, базальтового волокна, минеральной ваты, ситаллов и флюсов, а также в установках по утилизации радиоактивных отходов.

В последнее 20-летие в дополнение к крупнейшим традиционным производителям плавнелитых огнеупоров (США, Франции, Японии, Венгрии) были организованы новые производства таких огнеупоров в Бельгии, Австралии, Индии, а также в Китае. Зарубежные фирмы по сравнению с российскими предприятиями производят значительно больший ассортимент плавнелитых огнеупоров: бадделеитокорундовые (5 марок), высокоглиноземистые (3 марки), хромсодержащие (3 марки) и высокоциркониевые (1 марка).

За прошедшее 20-летие производство плавнелитых огнеупоров в России уменьшилось более чем в 3 раза, в настоящее время этот вид огнеупоров выпускают три предприятия: Щербинский завод электроплавящих огнеупоров (ЩЗЭПО), РХИ Подольские огнеупоры (РХИ ПО) и Домодедовский завод электроплавящих изделий (ДЗЭПИ). Эти предприятия, расположенные на территории Москвы и Московской области, являются маломасштабными и неперспективными в части расширения производственных мощностей. В то же время основное технологическое оборудование этих предприятий требует коренной модернизации. Ассортимент продукции представлен только двумя типами огнеупоров: бадделеитокорундовыми (3 марки) и корундовыми (2 марки).

Таким образом, отечественные производители плавнелитых огнеупоров в настоящее время ни по объему производства, ни по ассортименту и качеству изделий не могут удовлетворить требования российского потребителя. При этом существует полная зависимость большинства предприятий, имеющих важное государственное значение, от импортных поставок. Это свидетельствует о необходимости создания отечественного производства плавнелитых огнеупоров с учетом лучших зарубежных достижений, практического опыта действующих российских предприятий и результатов научных разработок в области плавнелитых огнеупоров. При этом главными объектами при создании производства необходимо считать три типа огнеупоров: бадделеитокорундовые, высокоглиноземистые и хромсодержащие.

Бадделеитокорундовые огнеупоры. Являются единственным типом плавнелитых огнеупоров.



В. А. Соколов

E-mail: sokolov235@yandex.ru

поров (марок Бк-33, Бк-37 и Бк-41), выпускаемых ШЗЭПО и ДЗЭПИ, и основным для предприятия РХИ ПО (которое в небольшом количестве производит также корундовые огнеупоры). Эти огнеупоры по химическому составу (от 33 до 41 % ZrO_2) аналогичны зарубежным аналогам. Следует отметить, что отечественные литейные технологии позволяют производить огнеупоры большинства типоразмеров для стекловаренных печей. Основной эксплуатационной характеристикой этих огнеупоров является коррозионная стойкость, определяющая срок службы стекловаренных печей, которая по испытаниям образцов плотной зоны отечественных и зарубежных материалов находится на одном уровне. Важным показателем качества плавнелитых огнеупоров является их склонность к выделению газовых включений (пузыря, мошки, шлира) при контакте с расплавленной стекломассой. Этот показатель имеет первостепенное значение при производстве листового стекла, сортовой посуды и особенно стекол ответственного назначения (оптических, медицинских, электровакуумных и др.). Главным отличием всех выпускаемых в России бадделеитокорундовых огнеупоров от аналогичных материалов ведущих зарубежных фирм (SEPR, RHI и др.) является их высокая склонность к выделению пороков в стекломассу. Однако бадделеитокорундовые огнеупоры, поступающие в Россию от некоторых китайских фирм, также характеризуются повышенной склонностью к выделению пороков в стекломассу. Напротив, огнеупорная продукция китайских фирм, рабо-

тающих по лицензионным технологиям таких производителей, как SEPR и «Monofrax», лишена этого недостатка. Высокое качество зарубежных бадделеитокорундовых огнеупоров объясняется тем, что их получают по технологии окислительной плавки в электродуговых печах. Основы этой технологии, разработанные в ГосНИИстекла, были реализованы на промышленных печах ОКБ 2130 и ДС-0,5 ШЗЭПО и ОКБ 2160 завода «Подольскогнеупор» [1]. Более высокое качество огнеупоров БК-33Б, полученных по этой технологии (рис. 1), подтверждается более низким индексом пузыреобразования ($K_n = 2,1$), чем у огнеупора, полученного традиционной восстановительной плавкой ($K_n = 23$). Индекс пузыреобразования является количественным показателем склонности огнеупоров к выделению газовых включений и определяется средним количеством пузырей, приходящихся на 1 cm^2 поверхности стекла, контактирующего с огнеупором. В соответствии со шкалой эталонов огнеупор БК-33Б отнесен к материалу высокого качества [2].

Основное условие технологии окислительной плавки — реализация дугового режима плавки, для обеспечения которого требуются конструктивные изменения печи и повышенная мощность печного трансформатора. В качестве аналога такой печи может быть выбрана печь ДСПМ-1,5 [1]. Технология окислительной плавки прошла промышленную проверку на ШЗЭПО с выпуском более 1000 т огнеупоров Бк-33, которые были поставлены на стекольные заводы по производству листового и оптического стекла. В 1990-е годы в связи с изменением экономической обстановки все работы по технологии окислительного плавления были остановлены.

Высокоглиноземистые огнеупоры. Этот тип плавнелитых огнеупоров по масштабам мирового производства и применения занимает второе место после бадделеитокорундовых. Использование огнеупорных материалов ведущих зарубежных производителей в стекловаренных печах, благодаря минимальной склонности к выделению в стекломассу, гарантирует высокое качество продукции. Единственным производителем плавнелитых корундовых огнеупоров марок КЭЛ-93 и КЭЛ-95 в России является РХИ ПО. Эти огнеупоры успешно применяют для футеровки подины нагревательных печей при термообработке стальных слитков и заготовок, однако из-за повышенной склонности к выделению пороков в стекломассу их применение в стекольной промышленности ограничено. Небольшой ассортимент типоразмеров корундовых огнеупоров, объясняемый большими технологическими сложностями при изготовлении крупногабаритных и сложнофасонных изделий,

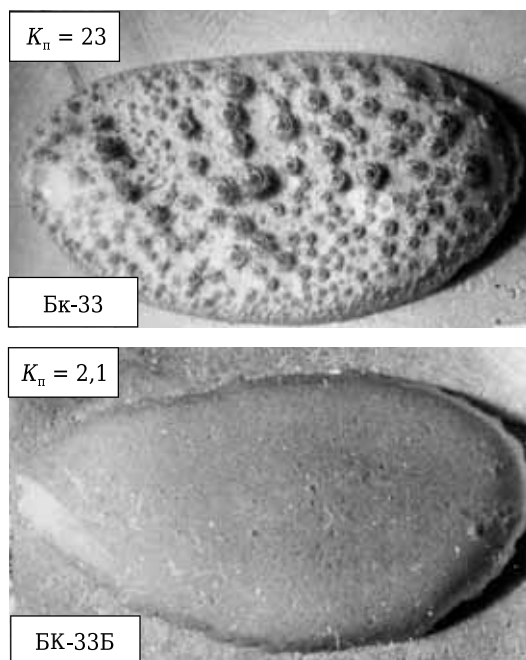


Рис. 1. Капли электровакуумного стекла С52-1 после испытаний на пузыреобразование в контакте с огнеупорами Бк-33 и БК-33Б

также ограничивает их применение в стекловаренных печах. Поэтому острой потребностью производителей стекла, особенно оптического, светотехнического и медицинского, в плавляемых глиноземистых огнеупорах удовлетворяют зарубежные фирмы. Следует отметить, что отечественная промышленность уже имеет опыт производства плавляемых высокоглиноземистых огнеупоров. Так, в ГосНИИстекла, МГОУ (ВЗПИ) и МИСиС были разработаны три марки этих огнеупоров, а также их технология (табл. 1), которая явилась базой для выпуска опытно-промышленных партий на ЦЗЭПО [3].

Глиноземистый огнеупор МК-1 по структуре состоит примерно из равных количеств кристаллов корунда и β -глиноземистой фазы (соединение $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$), а также содержит около 2 об. % стеклофазы. По результатам испытаний коррозионной стойкости и склонности к пузыреобразованию огнеупор МК-1 рекомендован для футеровки варочных и выработочных бассейнов стекловаренных печей в производстве электровакуумного боросиликатного С52-1, оптического ТК-14 и ситаллизирующегося СО-33М стекол. Опытные брусья огнеупора МК-1 размерами $600 \times 300 \times 250$ и $500 \times 300 \times 250$ мм (рис. 2) успешно прошли испытания в газозлектрической ванной печи при варке ситаллизирующегося стекла СО-33М (температура варки 1580°C). Для промышленного производства огнеупора МК-1 разработаны ТУ 1594-006-549103-2004 «Изделия плавляемые высокоглиноземистые для стекловаренных печей».

Высокоглиноземистый корундошпинелидный огнеупор МК-4 содержит (об. %) корунд (90), шпинель MgAl_2O_4 (8) и стеклофазу (2). Высокая коррозионная стойкость и низкая склонность к пузыреобразованию позволили рекомендовать его в первую очередь для варки промышленного свинцовосиликатного стекла марки ВС-92 для волоконной оптики. Огнеупор также следует считать перспективным для варки лазерных фосфатных стекол марок ГЛС-25 и ОПС-117.

Таблица 1. Состав и свойства плавляемых высокоглиноземистых огнеупоров

Показатели	МК-1	МК-4	МК-13
Химический состав, %:			
Al_2O_3	93,8	93,7	87,3
Na_2O	3,3	0,4	0,7
MgO	—	5,5	3,0
SiO_2	0,9	0,4	3,0
ZrO_2	1,5	—	5,0
B_2O_3	0,5	—	—
Фазовый состав, об. % :			
корунд	44	90	85
β -глинозем	53	—	—
шпинель (MgAl_2O_4)	—	8	5
бадделейт	1	—	5
стеклофаза	2	2	5
Кажущаяся плотность, г/см ³	3,3	3,5	3,6
Открытая пористость, %	1–3	1–4	1–3

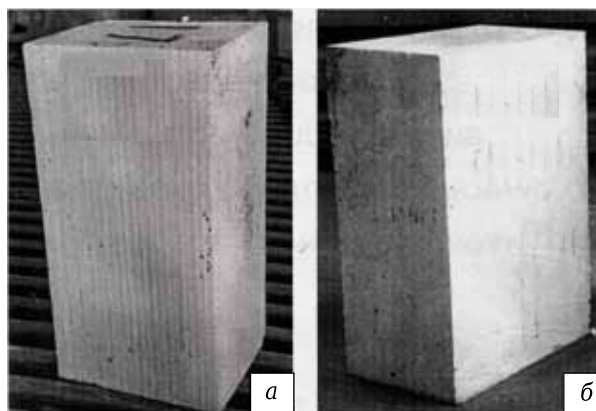


Рис. 2. Промышленные плавляемые высокоглиноземистые брусья МК-1 (а) и МК-4 (б)

Корундошпинелидный огнеупор МК-13 содержит (об. %) корунд (85), шпинель MgAl_2O_4 (5), бадделейт (5) и стеклофазу (5). Рекомендован для варки натрийкальцийсиликатного стекла и электровакуумного боросиликатного стекла С52-1. Общий выпуск огнеупора МК-13 на промышленных печах ЦЗЭПО составил более 80 т.

Хромсодержащие огнеупоры. Этот тип огнеупоров относится к наиболее стойким в минеральных расплавах при высоких температурах. Потребителями таких огнеупоров являются предприятия, производящие стекловолокно, базальтовое волокно и минеральную вату. Из зарубежных марок керамических хромсодержащих огнеупоров наиболее стойкими признаны хромоксидные материалы с содержанием Cr_2O_3 90,0–95,7 %. В России хромсодержащие огнеупоры не производятся, за исключением опытного производства НТЦ «Бакор», который выпускает в небольшом количестве хромсодержащие огнеупоры зернистого строения [4]. Практически все потребители в России обеспечиваются поставками хромсодержащих огнеупоров из-за рубежа. Альтернативой керамическим огнеупорам являются плавляемые хромсодержащие материалы, основным преимуществом которых по сравнению с керамическими являются их повышенная структурная плотность, а также высокая производительность плавильных установок и возможность изготовления крупногабаритных изделий массой до 300 кг. Выпуск плавляемых хромсодержащих огнеупоров организован ведущими зарубежными компаниями SEPR (ER 2161, Cr_2O_3 27 %) и RHI (Monofrax K-3, Cr_2O_3 28 % и Monofrax E, Cr_2O_3 75 %). Отечественная промышленность имеет опыт производства на ЦЗЭПО плавляемых хромсодержащих огнеупоров ХАЦ-30 и ХЦ-45 [4]. Эти огнеупоры по коррозионной стойкости в расплаве бесщелочного боросиликатного стекла Е уступали лучшим образцам зарубежных хромоксидных ог-

неупоров, поэтому по требованиям потребителя были разработаны высокохромистые плавнелитые огнеупоры ХПЛ-85 и ХМГ (табл. 2) [4]. По результатам испытаний в расплавах бесщелочного боросиликатного стекла Е, минеральной ваты и базальтового волокна образцы огнеупора ХПЛ-85 показали коррозионную стойкость на

Таблица 2. Состав и свойства плавнелитых высокохромистых огнеупоров

Показатели	ХПЛ-85	ХМГ
Химический состав, %:		
Cr ₂ O ₃	80,3	83,2
SiO ₂	11,2	6,6
MgO	2,1	4,2
Al ₂ O ₃	4,0	3,8
Na ₂ O	1,2	0,4
ZrO ₂	0,9	1,1
Фазовый состав, об. % :		
эсколаит	65	70
шпинель	15	20
стеклофаза	20	10
Кажущаяся плотность, г/см ³	4,0	3,9–4,0
Открытая пористость, %	3–5	3–4



Рис. 3. Промышленные стеновые брусья ХПЛ-85 размерами 450(300)×250×250 мм (а) и ХМГ (б)

одном уровне с керамическим хромоксидным огнеупором. Огнеупор ХМГ рекомендован для футеровки печного агрегата при производстве свинцово-ниобиевого стекла СНМ-1000, варка которого из-за высокой агрессивности расплава осуществляется в платиновых тиглях. Для опытно-промышленного получения огнеупоров ХПЛ-85 и ХМГ разработана технологическая и конструкторская документация, которая может послужить основой для создания отечественного производства плавнелитых высокохромистых огнеупоров. При проведении опытно-промышленных плавов высокохромистых огнеупоров в печах ДС-05 (ЩЗЭПО) и ЭДП-600 (Подольский завод цветных металлов) были изготовлены стеновые брусья ХПЛ-85 и ХМГ промышленных размеров (рис. 3).

Анализ опытного производства плавнелитых хромосодержащих огнеупоров свидетельствует, что существует проблема, связанная с использованием хромосодержащего сырья при его термической переработке. Однако с учетом многолетнего отечественного и зарубежного опыта производства хрома и ферросплавов, керамических хромосодержащих, а также плавнелитых хромосодержащих огнеупоров в США и Франции эта проблема решается при обеспечении безопасных условий производства по существующим стандартам и оборудования очистки пылегазовых выбросов [5].

Исходя из проведенного анализа видно, что отечественные производители обеспечивают лишь минимум потребности российских стекольных заводов в плавнелитых бадделеитокорундовых огнеупорах среднего качества. Бадделеитокорундовые огнеупоры, полученные окислительной плавкой, на российские стекольные заводы полностью поставляются зарубежными фирмами. Плавнелитые высокоглиноземистые огнеупоры для стекольной промышленности и хромосодержащие для химической промышленности (производство минерального волокна) также полностью закупаются по импорту. Острая необходимость в этих огнеупорах требует создания отечественных производств по их выпуску. Технология производства большинства таких огнеупоров разработана отечественными исследователями, но возможно и использование зарубежного опыта. В части оптимальной организации крупномасштабного производства бадделеитокорундовых и высокоглиноземистых огнеупоров имеет смысл его размещение на крупнейших огнеупорных заводах в европейской части России.

Что касается хромосодержащих огнеупоров, то при потребности порядка 1000 т в год достаточно использования одной электродуговой печи типа ДС-05. С учетом цены 1 т зарубежного хромоксидного огнеупора более 25 тыс. евро рентабельность производства плавнелитых

хромсодержащих огнеупоров в России представляется достаточно привлекательной.

Библиографический список

1. **Соколов, В. А.** Дуговые плавильные установки для синтеза и производства плавнелитых огнеупоров / В. А. Соколов, М. Д. Гаспарян, П. П. Мамочкин // Новые огнеупоры. — 2009. — № 6. — С. 15–18.

Sokolov, V. A. Arc melting plant for synthesizing and producing fusion-cast / V. A. Sokolov, M. D. Gasparyan, P. P. Mamochkin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2009. — Vol. 50, № 3. — P. 185–188.

2. **Орлов, Д. Л.** Сравнительная оценка качества плавнелитых огнеупоров / Д. Л. Орлов, О. Н. Попов, В. В. Кирюхин [и др.] // Стекло и керамика. — 1986. — № 4. — С. 12, 13.

3. **Соколов, В. А.** Новые типы плавнелитых высокоглиноземистых огнеупоров : тез. докл. на Междунар. конф. огнеупорщиков и металлургов (20–21 апреля 2006 г., Москва) / В. А. Соколов, М. Д. Гаспарян // Новые огнеупоры. — 2006. — № 4. — С. 55.

4. **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.

Sokolov, V. A. Fusion-cast chromium-bearing refractories — the most durable materials in aggressive

melts / V. A. Sokolov, M. D. Gasparyan // Refractories and Industrial Ceramics. — 2011. — Vol. 52, № 2. — P. 146–150.

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

Sokolov, V. A. Corrosion resistance of chromium-containing refractories in molten alkali-free borosilicate glass E / V. A. Sokolov, M. D. Gasparyan, S. V. Makhov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2016. — Vol. 57, № 1. — P. 50–52.

6. **Соколов, В. А.** О проблеме шестивалентного хрома при производстве хромсодержащих огнеупоров / В. А. Соколов // Новые огнеупоры. — 2012. — № 3. — С. 157–160.

Sokolov, V. A. Problem of hexavalent chromium in the production of fusion-cast chromium-containing refractories / V. A. Sokolov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2012. — Vol. 53, № 2. — P. 112–114. ■

Получено 30.01.17

© В. А. Соколов, М. Д. Гаспарян,
С. В. Махов, 2017 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



ICR — Международный коллоквиум по огнеупорам

18–19 октября 2017 г.
г. Аахен, Германия

Темы:

- Сырье
- Технология переработки
- Энергия
- Логистика
- Огнеупоры службы футеровки
- Защита окружающей среды
- Ответственность производителя
- Управление качеством

WWW.ic-refractories.eu

