

С. Н. Яицкий¹, д-р техн. наук Л. Л. Брагина², канд. техн. наук

Ю. О. Соболев², В. В. Машкин²

(¹ПАО Лисичанский стеклозавод «Пролетарий»,

г. Лисичанск, Украина;

²НТУ «Харьковский политехнический институт»,

г. Харьков, Украина)

Исследование коррозии бакоровых огнеупоров при службе в стекловаренной печи

Введение

Обеспечение оптимальных эксплуатационных условий работы стекловаренных печей в течение всей кампании определяет снижение энерго- и трудозатрат, увеличение съемов стекломассы.

Конструкция ваннных стекловаренных печей для производства листового стекла достаточно консервативна. На протяжении последних 130 лет эти печи Сименса по-прежнему остаются прямоточными регенеративными с поперечным направлением пламени и торцевой загрузкой шихты и стеклобоя. Вместе с тем, основные показатели их работы изменились весьма существенно: единичная мощность, удельный съем стекломассы с варочной части печи, длительность кампании возросли, удельный расход топлива снизился более чем в десятки раз, коэффициент использования стекломассы увеличился с 0,30—0,40 до 0,85—0,90 [1].

Первоочередная роль в решении этих вопросов отводится получению и внедрению новых огнеупорных материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками. Особое значение для обеспечения высокого качества стекольной продукции имеют состав, свойства и состояние огнеупоров, находящихся в непосредственном контакте с рабочими средами в стекловаренной печи (свод, стены, дно варочной части и т. д.). Наряду с огнеупорами, расположенными в зоне варки, большое влияние на качество стекла оказывают указанные изделия сложной конфигурации, находящиеся в выработочной части, к которым предъявляются высокие требования как по эксплуатационным характеристикам, так и по форме и размерам [2].

Наиболее важное из этих требований — значительная коррозионная стойкость к расплаву стекла, или стеклоустойчивость, характеризующаяся скоростью растворения огнеупора

в стекломассе. Она зависит от многих факторов: химического и минерального состава и структурных особенностей огнеупора, химического состава и вязкости стекломассы, величины ее поверхностного натяжения на границе с огнеупорной футеровкой и т. д. [3—5].

В процессе службы огнеупорные детали не только подвергаются интенсивному воздействию расплава стекла, но и испытывают значительные термические и механические нагрузки, что обуславливает повышенные требования к их термостойкости и прочности [6; 7]. Кроме того, используемые в стекловарении огнеупоры должны обеспечивать постоянно заданные параметры стекломассы и ее температурную однородность [8]. При взаимодействии огнеупора со стекломассой происходит образование контактного слоя, который характеризуется существенно большей вязкостью по сравнению с вязкостью расплава производимого стекла. В реальных условиях в стекловаренных печах стекольный расплав находится в постоянном движении, смывая продукты реакции стекломассы с огнеупором.

Цель настоящей работы — установление характера разрушения бадделеито-корундовых огнеупоров в стекловаренной печи при производстве листового флоат-стекла на основании результатов петрографических исследований.

Экспериментальная часть

Анализ состояния бадделеито-корундовых огнеупорных материалов кладки ванной печи, в которой осуществлялась варка флоат-стекла (химический состав см. в табл. 1), произведен после ее эксплуатации в течение 5,5 лет в цехе № 2 ПАО «Лисичанский стекольный завод «Пролетарий». При этом учитывали ее характеристики, параметры технологического режима и конкретные условия службы.

Таблица 1

Химический состав флоат-стекла, мас. %

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	SO ₃
71,9	0,9	0,06	8,8	4,05	13,9	0,39
± 0,3	± 0,15	± 0,01	± 0,2	± 0,2	± 0,2	± 0,01

Тип печи — регенеративная, с поперечным направлением пламени; производительность — 350 т стекломассы в сутки; топливо — природный газ; коэффициент избытка воздуха

$\alpha = 1,02 \div 1,05$ в зоне 1-й и 2-й пары горелок, $\alpha = 1,2 \div 1,6$ в зоне 4-й пары горелок; удельный съем стекломассы с 1 м^2 отапливаемой части печи — $1950\text{—}2000 \text{ кг/м}^2$; максимальная температура — $1595\text{—}1600 \text{ }^\circ\text{C}$. Материал стен варочного бассейна — плавнелитые бафделейтовые огнеупоры: бакор 33, бакор 36 и бакор 41. Материал подвесных стен бассейна — бакор и динас, свода — динас, насадок регенератора — циркон, периклаз и хромомagnesит. Интенсивность воздушного обдува наружных стен варочного бассейна — $0,9\text{—}1,0 \text{ м}^3/\text{с}$ на 1 м кладки [9].

Для исследования были выбраны образцы бакоровых огнеупоров из трех разных зон стен варочного бассейна печи (рис. 1). Их химический состав и маркировка приведены в табл. 2.

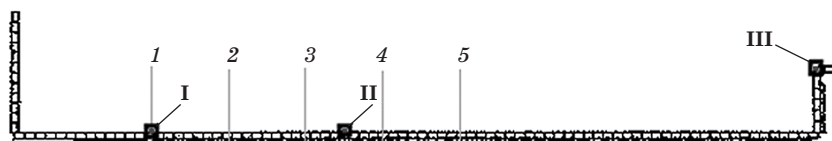


Рис. 1. Схема отбора проб футеровки варочного бассейна:

1, 2, 3, 4, 5 — оси порталов горелок; I, II, III — места отбора проб

Таблица 2

Химический состав исследованных бакоровых огнеупорных изделий

Маркировка образца	Содержание компонентов, мас. %				
	ZrO ₂ (не менее)	SiO ₂ (не более)	Al ₂ O ₃ (не более)	TiO ₂ /Fe ₂ O ₃ (не более)	TiO ₂ /Na ₂ O (не более)
AZS-33 (I)	33	15	50,45	0,25	1,3
AZS-36 (II)	37	14	47,35	0,25	1,4
AZS-41 (III)	41	12	45,75	0,25	1,0

Исходные размеры бакорового бруса (Д × Ш × Т) $1220 \times 450 \times 250 \text{ мм}$. Первый образец AZS-33 (I) (рис. 1) был взят из так называемой окружки бассейна по оси первого портала горелки. Особенности службы бакора на данном участке бассейна являются: восстановительная среда пламени, протекание твердофазных реакций с образованием расплава на границе газ—расплав—шихта, интенсивные конвекционные потоки стекломассы. Температура пламенного пространства составляла $1480 \text{ }^\circ\text{C}$, температура стекломассы по дну — $1245 \text{ }^\circ\text{C}$. В портале первой горелки также имеет место активный унос и испарение легких фракций шихты, которые, оседая на конструктивных элементах огнеупорной футеровки, подвергают ее коррозии.

Второй образец AZS-36 (II) был выбран между 3 и 4 горелками в зоне квельпункта, характеризующейся максимальными температурами в стекловаренной печи. Разрушение огнеупора на данном участке печи вызвано очень низкой вязкостью стеклорасплава ($10\text{--}10^2$ Па·с). Здесь же сильно выражены конвекционные потоки стекломассы как прямые и обратные (продольные), так и поперечные. Температура газового пространства составляла $1595\text{--}1600^\circ\text{C}$, температура стекломассы по дну печи — 1220°C .

Третий образец AZS-41 (III) взят из углового бруса пережима стекловаренной печи (рис. 1). Его коррозия связана в большей степени с динамической нагрузкой и многократным усилением потока стекломассы, которая, выходя из варочной части (ширина 8400 мм) и проходя в пережим стекловаренной печи (ширина 3700 мм) и далее к выработочному каналу, вымывала данный огнеупор. Температура газового пространства составляла 1410°C , температура стекломассы по дну печи — 1190°C .

Петрографические исследования¹ образцов проводились на полированных шлифах в отраженном свете на универсальном микроскопе NU-2E (Карл Цейс Йена, ГДР) при увеличениях $30\text{--}320\times$ и в проходящем поляризованном свете на микроскопе МИН-8 в иммерсионных препаратах при увеличениях $100\text{--}320\times$.

Результаты и их обсуждение

Петрографические исследования показали, что в образцах бадделеито-корундовых огнеупоров в процессе службы образовались зоны: наименее измененная, рабочая (реакционная) и корочка из стекла на поверхности образцов (табл. 3).

Наименее измененная зона образца AZS-33 (I) состоит из таблитчатых, лентовидных, часто субпараллельных выделений совместной кристаллизации (застывший эвтектический расплав) корунда и бадделеита различной длины и ширины, а также стеклофазы в промежутках между бадделеито-корундовыми выделениями.

Бадделеит наблюдается в виде зерен (кристаллов) изометричной (округлой), вытянутой (овальной) и неправильной формы, распределенных среди коротко-призматических и изометричных кристаллов корунда. Стеклофаза бесцветная с по-

¹ Исследования выполнены кандидатом геологических наук Н. Г. Приваловой.

Количественное соотношение фаз в образцах

Образец	Зона	Мощность, мм	Содержание, об. %				
			Бадделлит	Корунд	Нефелин + стекло	Стеклофаза	Прочие фазы
AZS-33 (I)	Наименее измененная	> 3	30—35	45—50	—	15—25	
	Рабочая	0,2—1	25—35	1—2	60—70	—	
	Корочка	2—7	—	—	—	100	
AZS-36 (II)	Наименее измененная	2,5—3	30—35	45—50	—	15—25	
	Рабочая	0,03—0,1	25—35	25—35	30—50	—	
	Корочка	1—2	—	—	—	100	
AZS-41 (III)	Наименее измененная	0,5—1,5	38—40	40—45	—	15—20	Муллит — 3—5
	Рабочая	0,02—0,1	30—35	20—25	30—50	—	Муллит — следы
	Корочка	5—15	—	—	—	100	

казателем светопреломления $N \approx 1,500 \div 1,510$ также имеет вид удлиненных лентовидных выделений.

Поры в наименее измененной зоне изометричные и неправильной формы в стеклофазе и в выделениях совместной кристаллизации (в несколько меньшем количестве). Контакты всех фаз плотные, лишь изредка на контакте стеклофаза — бадделлит + корунд отмечаются трещины.

Образцы AZS-36 (II) и AZS-41 (III) в наименее измененной зоне отличаются несколько более мелкой кристаллизацией как выделений совместной кристаллизации, так и самих кристаллов корунда и бадделлита в этих выделениях, а также стеклофазы (табл. 4). В образце AZS-41 (III) бадделлит изредка наблюдается в виде отдельных зерен и сростков, а в стеклофазе на контакте с корундом встречаются игольчатые кристаллы муллита ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) до 0,02—0,04 мм в длину.

В образце AZS-36 (II) отмечается несколько меньшее количество пор и трещин, а в образце AZS-41 (III) преобладают поры округлой формы, размер их значительно больший (табл. 4).

Структура исследованных образцов представлена на рис. 2.

Таблица 4

Характеристика структуры бадделито-корундовых образцов в наименее измененной зоне

Образец	Преобладающие размеры, мм				Ширина выделений стеклофазы*, мм	Размеры, мм	
	Сростки совместной кристаллизации*		Кристаллы в сростках			Поры*	Трещины
	Длина	Ширина	Бадделит*	Корунд			
AZS-33 (I)	5—15 16	0,1—0,5 0,6	0,007—0,04 0,06	0,004—0,015	0,02—0,1 0,2	0,004—0,04 0,08	До 0,2—0,4
AZS-36 (II)	0,5—2 5	0,05—0,3 0,5	0,008—0,03 0,05	0,004—0,010	0,03—0,06 0,08	0,004—0,015	До 0,2
AZS-41 (III)	0,2—2 5	0,05—0,3 0,5	0,008—0,03 0,06	0,004—0,010	0,04—0,06 0,08	0,05—0,2 0,3	До 0,3

* В знаменателе указан максимальный размер.

В рабочей (реакционной) зоне образца AZS-33 (I) наблюдается аналогичная структура, однако в сростках (выделениях) совместной кристаллизации сохраняется только бадделит (рис. 3), который свободно погружен в бесцветную стеклофазу с показателем светопреломления $N \approx 1,510 \pm 0,005$ и с кристаллизацией в ней призматических слабодвуупреломляющих кристаллов нефелина ($\beta\text{-Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), реже — карнегиита ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) длиной до 0,03 мм, иногда субпараллельно ориентированных.

В образце из рабочей зоны поры практически отсутствуют.

В образцах AZS-36 (II) и AZS-41 (III) корунд в выделениях совместной кристаллизации сохраняется, хотя и в меньшем количестве (табл. 4), а на его месте отмечается стеклофаза с кристаллами нефелина размером 0,004—0,008 мм.

Корочка различной мощности наблюдается на рабочей поверхности всех образцов и представлена бесцветной стеклофазой с показателем светопреломления $N \approx 1,520 \div 1,525$, близким к показателю светопреломления флоат-стекла.

Контакты рабочей зоны с огнеупором и стеклянной

корочкой неровные, извилистые, с проникновением стекла по порам и трещинам.

Таким образом, установлено, что расплав стекла, проникая по порам и трещинам в огнеупор, взаимодействует с компонентами последнего, в первую очередь со стеклофазой бакура и корундом. В результате этого взаимодействия расплав стекла, судя по показателю преломления ($N \approx 1,510$), близкий по составу к нефелину, а также кристаллизуется нефелин или карнегиит. Происходит постепенное замещение компонентов огнеупора на более легкоплавкие соединения и оплавление и/или смывание интенсивно измененного слоя.

Данные проведенного анализа подтверждают, что коррозия огнеупоров марок AZS-33, AZS-36, AZS-41 в различных участках стекловаренной печи имеет сходный характер, но при этом есть определенные особенности, связанные с конкретными условиями их службы.

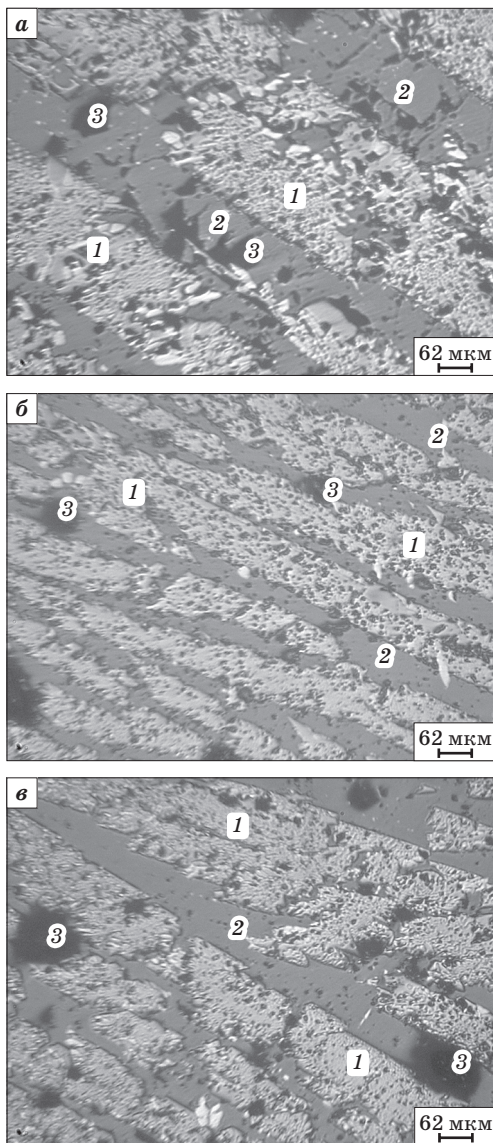


Рис. 2. Общая структура наименее измененной зоны бадделейто-корундовых образцов: а — AZS-33 (I); б — AZS-36 (II); в — AZS-41 (III); 1 — корунд + бадделейт, 2 — стеклофаза, 3 — поры и трещины

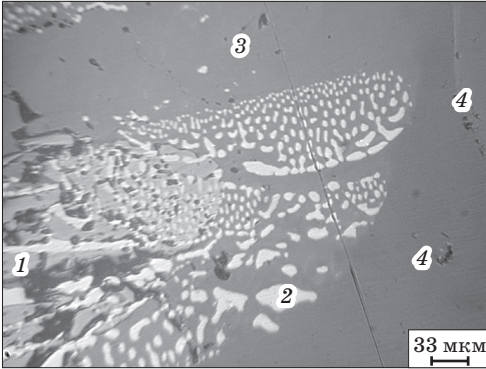


Рис. 3. Структура рабочей (реакционной) зоны бадделито-корундового образца AZS-33 (1):

- 1 — корунд, 2 — бадделлит,
3 — стеклофаза, 4 — поры и трещины

качественных огнеупоров, которые бы содержали по минимуму стеклофазу. Кроме того, при строительстве стекловаренной печи следует уменьшить количество швов, не допуская соприкосновения огнеупоров, дающих между собой и при взаимодействии с расплавом легкоплавкие маловязкие эвтектики, и образования мелких трещин при выводке стекловаренной печи.

Библиографический список

1. Попов О. Н. Тенденция развития ванн печей в производстве листового стекла / О. Н. Попов, В. Д. Токарев, С. С. Игнатьев // Стекло и керамика. — 2008. — №3. — С. 3—5.
2. Коррозионная стойкость огнеупорных изделий из низкоцементных бетонов для стекольного производства / Г. С. Россихина, В. В. Подколюзин, В. А. Дороганов [и др.] // Стекло и керамика. — 2006. — № 11. — С. 24—27.
3. Le Bourhis E. Glass: Mechanics and Technology / E. Le Bourhis. — Weinheim: WILEY-VCH GmbH&Co., 2008. — 366 p.
4. Шаеффер Н. А. Технология стекла: [учебник] / Н. А. Шаеффер, К. Х. Хойзер. — Кишинев: STI-Print, 1998. — 280 с.
5. Гулоян Ю. А. Основные направления повышения эффективности стекловарения / Ю. А. Гулоян // Стекло мира. — 2001. — № 3. — С. 39—44.
6. Яцишин Й. М. Технологія скла: [у 3 ч.] / Й. М. Яцишин. — Львів : Бескид Біт, 2004. — Ч. 2: Основи технології скляної маси. — 2004. — 250 с.
7. Гулоян Ю. А. Физико-химические основы технологии стекла: [учебн. пособ.] / Ю. А. Гулоян. — Владимир : Транзит-ИКС, 2008. — 736 с.
8. Панкова Н. А. Теория и практика промышленного стекловарения: [учебн. пособ.] / Н. А. Панкова, Н. Ю. Михайленко. — М. : РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2003. — 102 с.
9. Яицкий С. Н. Особенности разрушения огнеупорной футеровки стекловаренных печей при производстве листового стекла / С. Н. Яицкий, Л. Л. Брагина, Н. С. Яицкий // Вісник Нац. техн. ун-ту «Харків. політехн. ін-т». — Х. : НТУ «ХП», 2012. — № 32. — С. 72—76.

Рецензент Тишина Т. Г.

Заключение

На основании полученных результатов петрографического исследования бакоровых огнеупоров марок 33, 36 и 41 после их эксплуатации в стекловаренной печи для производства флоат-стекла, а также с учетом их относительно продолжительной работы (5,5 лет) можно сделать вывод о необходимости выбора и использования более