

# ПЕРИКЛАЗОЦИРКОНОВЫЕ ОГНЕУПОРЫ ДЛЯ РЕГЕНЕРАТИВНЫХ СТЕКЛОВАРЕННЫХ ПЕЧЕЙ

О. Н. Пицик, И. Г. Беспалова, И. Г. Марясев,  
Группа Магнезит

Группой Магнезит освоено производство периклазоцирконовых изделий для насадок регенераторов стекловаренных печей. Новый вид продукции характеризуется высокими физико-химическими и теплофизическими показателями. Проведенные испытания по коррозионной устойчивости нового огнеупора показали его высокую сопротивляемость агрессивным реагентам.

**И**нтенсификация процессов стекловарения требует обоснованного подхода к рациональному выбору огнеупорных материалов для различных конструктивных элементов стекловаренных печей. Как свидетельствует практика, выполнение некоторых ответственных элементов без учета физико-химических и эксплуатационных характеристик применяемого огнеупора и особенностей его поведения в контакте с агрессивными средами нередко значительно сокращает срок службы всей печи в целом, снижая уровень ее технико-экономических показателей [Ферворнер О.,

Берндт К. Огнеупорные материалы для стекловаренных печей. – М.: Стройиздат, 1984].

Управление технологических разработок Группы Магнезит проводит системные изыскания в области создания и исследования новых высокоустойчивых видов продукции, предназначенной для специализированных тепловых агрегатов различных отраслей промышленности. Крупнейшим предприятием группы – Комбинатом Магнезит – освоено производство фасонных изделий марки ПЦСС-78 для насадок регенераторов стекловаренных печей (рис. 1).

Особенности конструкции испецифические условия службы насадки обуславливают определенную зональность футеровки теплового агрегата [Огнеупоры для промышленных агрегатов и топок: Справочник/Под ред. И. Д. Кащеева: Кн. вторая. Применение огнеупоров. – М.: Интермет Инжиниринг, 2000]. Для рациональной работы всей насадки в целом необходимо выполнять кладку различных зон насадки по высоте из соответствующих огнеупорных материалов, требования к которым и их характеристики приведены в табл. 1. В настоящее время в регенераторах все большее применение находят цирко-

Таблица 1. Технологические особенности зон насадок регенераторов стекловаренных печей

Зоны регенератора	Условия службы огнеупора	Температура: горячая/холодная сторона	Основные требования к футеровке	Применяемые огнеупоры
Верхняя зона (0,1–0,2) Н	1. Высокая температура 2. Значительный температурный градиент 3. Воздействие твердых компонентов шихты 4. Redox-эффекты	1550±1600 °С/ 1100±1300 °С	1. Масс. доля MgO → 98 % 2. Суммарное содержание CaO, SiO <sub>2</sub> < 1,5 % 3. P <sub>отк</sub> ~ 10±15 % 4. σ <sub>сж</sub> ~ 50 Н/мм <sup>2</sup> 5. Т нач. деформации под нагрузкой >1680 °С	Периклазовые повышенной чистоты, в том числе с добавкой ZrO <sub>2</sub>
Средняя зона (0,6–0,8) Н	1. Умеренная тепловая нагрузка 2. Коррозия щелочными летучими компонентами	800±1500 °С/ 500±1000 °С	1. Т нач. деформации под нагрузкой > 1550 °С. 2. P <sub>отк</sub> ~ 15–20 % 3. σ <sub>сж</sub> ~ 60–80 Н/мм <sup>2</sup>	Периклазовые и периклазоцирконовые
Разделительный слой	Разделительный слой – хромсодержащие			
Нижняя зона (0,1–0,2) Н	1. Градиент температур 2. Частичная коррозия конденсирующимися продуктами	600±700 °С/ 300±400 °С	1. Термостойкость 2. Механическая прочность	Алюмосиликатные



Примечание. P<sub>отк</sub> – пористость открытая; σ<sub>сж</sub> – прочность при сжатии.



Рис. 1. Фасонные огнеупоры марки ПЦСС-78

нийсодержащие огнеупоры с высоким содержанием оксида магния и лимитированным содержанием «примесных» оксидов железа, кальция и др.

Для производства новых огнеупоров марки ПЦСС-78 используется крупнокристаллический периклаз с содержанием MgO не менее 97,5 масс.%, цирконийсодержащий компонент и другие составляющие определенного зернового и минерального состава (табл. 2). В процессе высокотемпературного обжига формируется защитная пленка вокруг зерен периклаза, в основе которой – форстерит и двуокись циркония. Формируется структура огнеупора, которая обеспечивает термостойкость и высокотемпературную прочность, а также высокую коррозионную устойчивость.

Периклазоциркононовые огнеупоры характеризуются высокими термодинамическими показателями свойств: температурой начала деформации под нагрузкой около 1700 °С, термостойкостью и прочностью при изгибе при высокой температуре.

Согласно результатам комплексного исследования огнеупора методами электронной и оптической микроскопии, в нем сформирована зернистопленочная микроструктура. Огнеупоры характеризуются мелкопористой структурой. В материале доминируют изолированные поры размером 10–50 мкм. Микроструктура мате-

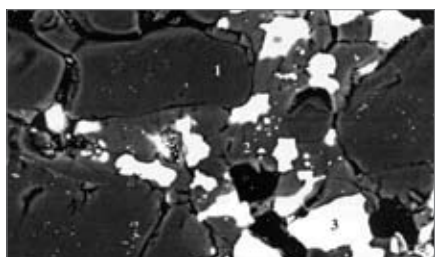


Рис. 2. Микроструктура образца изделия марки ПЦСС. Свет отраженный. Увеличение × 500. 1 – периклаз; 2 – форстерит; 3 – бадделеит

Таблица 2. Физико-химические свойства периклазоциркононовых изделий марки ПЦСС-78 в сравнении с продукцией других изготовителей

Показатель	ПЦСС-78 (типичные значения*)	Российский производитель**		Зарубежный производитель**
		Норма	Факт	
Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	3,19	≥3,20	3,26	3,19
Открытая пористость, %	13,1	≤12,0	10,4	11,0
Предел прочности при сжатии, Н/мм <sup>2</sup>	128,9	≥90	100,7	130,0
Температура деформации под нагрузкой, °С:				
по ГОСТ4070-2000	>1690	≥1570	1600	–
по ИСО 1893-89	>1700	–	–	>1670
Термостойкость, количество теплосмен (950 °С – воздух)	15	–	–	15
Дополнительная линейная усадка (1650 °С), %	–0,1	≤1,0	–0,7	–
Массовая доля, %:				
MgO	80,9	≥75,0	77,5	78,0
SiO <sub>2</sub>	5,69	≤8,0	7,1	8,0
CaO	0,43	≤1,0	0,71	0,6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,53	≤1,0	0,60	0,4
ZrO <sub>2</sub>	11,2	12–14	13,1	12,5
Теплопроводность, Вт/(м × К), при:				
400 °С	5,96	–	–	2,7 (500 °С)
800 °С	4,69	–	3,77	2,6 (750 °С)
1300 °С	3,94	–	3,64 (1000 °С)	2,7 (1000 °С)
Предел прочности при изгибе, Н/мм <sup>2</sup> , при:				
20 °С	19,0	–	17,9	–
900 °С	21,3	–	–	–
1200 °С	14,8	–	13,6 (1300 °С)	–
Линейное расширение, %, в интервале 20–1400 °С	1,7	–	–	1,8

\* Все значения физико-химических показателей определены в сертифицированной лаборатории Комбината Магнезит.

\*\* Приведены данные рекламных проспектов ОАО «БКО» и фирмы RHI.

риала состоит из зерен монокристаллов периклаза размерами до 1500 мкм, погруженных в форстеритовые пленки, заполняющие межкристаллическое пространство, в котором присутствует в виде отдельных частиц диоксид циркония (рис. 2).

В отличие от периклазовых в структуре периклазоцирконового огнеупора нельзя выделить преобладающую связь между зернами периклаза. В нем помимо связи «периклаз – периклаз» присутствуют также связи «периклаз – форстерит» и «периклаз – бадделеит». Количественное соотношение вышеперечисленных связей представлено на рис. 3.

Минеральный состав разработанного огнеупора включает следующие высокотемпературные фазы: 80–82% – периклаз, 4–5% – форстерит и 10–12% – бадделеит. Их наличие обеспечивает значительное увеличение физико-механических показателей по сравнению с традиционно применяемой продукцией.

Одной из служебных характеристик огнеупоров для теплообменных

агрегатов является коэффициент теплопроводности, характеризующий его теплопередающую способность. Чем выше теплопроводность, тем быстрее и эффективнее осуществляется теплообмен футеровки с газовой средой. Как видно из приведенных в табл. 3 данных, наивысшим показателем теплопроводности, превышающим показатели периклазовых изделий примерно в 1,5 раза, характеризуется разработанный периклазоциркононовый огнеупор.

Помимо вышеперечисленных характеристик существенную роль в протекании теплообменных процессов играют такие показатели

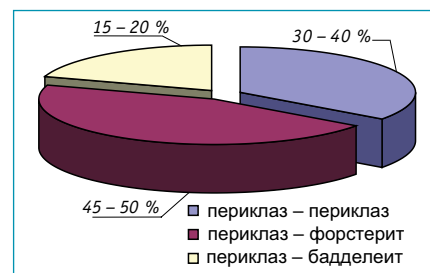


Рис. 3. Количественное соотношение связей в периклазоцирконовом огнеупоре

**Таблица 3.** Теплофизические свойства огнеупоров (при 1000 °С)

Тип огнеупора	Теплопроводность, Вт/(м×К)	Теплоемкость, кДж/(кг×К)	Температуропроводность, м²/с
Шамотный*	1,51	1,08	0,70
Периклазовый *	3,50	1,08	1,25
Периклазоцирконовый марки ПЦСС-78	4,32	1,01	1,34

\*Справочные данные: [Кащеев И.Д. Свойства и применение огнеупоров: Справочное издание. – М.: Теплотехник, 2004]

свойств, как теплоемкость и температуропроводность. Если первая величина характеризует аккумулирующую способность огнеупора, то вторая – скорость распространения температуры.

Высокие теплофизические характеристики, присущие разработанному огнеупорному материалу, способствуют интенсификации теплообменных процессов в регенераторах.

Определение теплопроводности периклазоцирконового огнеупора проводили в специализированной лаборатории материаловедения Управления технологических разра-

боток Группы Магнезит в соответствии с ГОСТ 12170-85. Показатели теплоемкости и температуропроводности были определены расчетными методами по формулам:

$$C = \sum_{i=1}^N C_i X_i, \quad (1)$$

где  $C_i$  и  $X_i$  – теплоемкость и концентрация фаз;

$$\alpha = \lambda / (\rho_{\text{каж}} \cdot c), \quad (2)$$

где  $\alpha$  – температуропроводность;  $\lambda$  – теплопроводность материала, Вт/(м×К);  $\rho_{\text{каж}}$  – кажущаяся плотность образца, г/см³;  $c$  – теплоемкость, Дж/(кг×К).

Износ огнеупоров – сложный физико-химический процесс, обусловленный воздействием ряда факторов: химического взаимодействия с корродиентами (химическими реагентами, вызывающими коррозию огнеупора. – Прим. ред.), возникающего в результате отложений или объемных изменений впитавшихся веществ, продуктов взаимодействия этих веществ с материалом огнеупора; рекристаллизации огнеупорных материалов под воздействием темпе-

ратуры, градиента температур и термических напряжений и т.д. [Кащеев И.Д. Свойства и применение огнеупоров: Справочное издание. – М.: Теплотехник, 2004].

Одним из показателей, характеризующих устойчивость огнеупоров для стекловаренных печей к химическим реагентам, является щелочустойчивость, так как щелочные оксиды являются составляющими стекол. Однако, поскольку основной компонент стекловой шихты SiO<sub>2</sub> – кислотный оксид, щелочустойчивость недостаточно полно отражает особенности химического взаимодействия огнеупоров с продуктами пылеуноса в регенераторах стекловаренных печей. На этом основании авторами разработана методика стеклоустойчивости, основанная на статическом (тигельном) методе, где в качестве химических корродиентов используются бой стекла различного состава и продукты пылеуноса. Такой метод испытаний является более «жестким» по сравнению с реальными условиями службы, но позволяет смоделировать предельно критическую обстановку прямого контакта огнеупора с корродиентом.

В работе использовали бой различных стекол: оконного, тарных зеленого и коричневого, а также продукты пылеуноса, отобранные в разное время от регенераторов на предприятии «Саратовстройстекло». В табл. 4 приведен химический состав применяемых корродиентов.

С использованием современных методов анализа были определены минеральный и фазовый составы продуктов пылеуноса, которые представляли собой смесь полевых шпатов, кварца, сульфатов кальция,

**Таблица 4.** Химический состав корродирующих реагентов

Массовая доля, % (на прокаленное вещество)	Стекло			Пыль	
	бесцветное	зеленое	коричневое	Состав 1	Состав 2
MgO	10,58	9,77	9,49	8,14	5,08
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,77	3,47	3,62	16,85	6,74
SiO <sub>2</sub>	74,6	72,8	72,4	26,94	16,4
CaO	0,50	0,49	0,41	4,54	11,4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,66	1,17	0,75	1,32	1,10
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	0,18	0,18	1,48	–
Na <sub>2</sub> O	9,23	11,44	11,95	25,00	56,2
K <sub>2</sub> O	0,43	0,59	0,86	0,92	0,62

**Таблица 5.** Характеристика периклазоцирконовых образцов после определения стеклоустойчивости

Стекло	Минерально-фазовый состав, об. %										Глубина пропитки образца*, мм	
	Холодная зона					Зона пропитки					стенка	дно
	Периклаз	Бадалейт	Первичные силикаты	Вторичные силикаты	Стекло	Периклаз	Бадалейт	Первичные силикаты	Вторичные силикаты	Стекло		
Оконное	78–80	10–15	8–12	–	–	63–65	10–15	8–11	2–3	10–14	6,5–8	7,5–9
Коричневое тарное						62–64	10–15	8–10	2–3	12–14	6–8	9,5–11,5
Зеленое тарное						64–65	10–15	8–12	1–3	10–12	3–5	2,5–4,5
Пыль (состав 1)						68–70	10–14	7–10	1–2	8–10	1–2,5	1–3
Пыль (состав 2)						67–69	10–14	7–10	1–2	8–12	1,5–3	2,5–4

\* Приведены преобладающие значения.



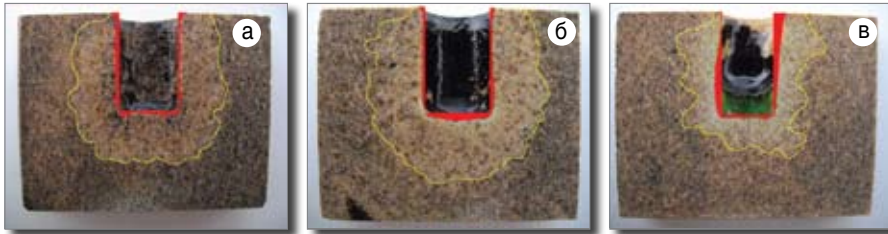


Рис. 4. Внешний вид тиглей ПЦСС-состава в разрезе (корродиент – стекло). Площадь пропитки ограничена желтой линией, площадь коррозии выделена красным цветом. В качестве реагентов использовались: а – прозрачное стекло; б – коричневое стекло; в – зеленое стекло

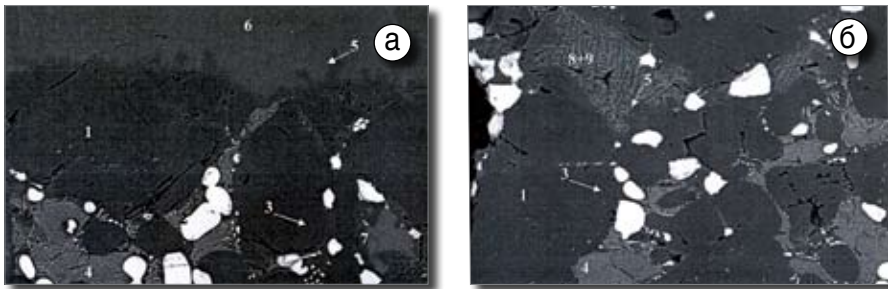


Рис. 5. Микроструктура зон контакта и пропитки образцов ПЦСС-состава: а – реагент – коричневое тарное стекло; б – пыль (состав 1). 1 – периклаз; 2 – бадделейт; 3 – первичный форстерит; 4 – форстерит+бадделейт; 5 – вторичный форстерит; 6, 7 – силикаты; 8, 9 – алюмосиликаты

калия и натрия в различном соотношении.

Для проведения испытаний были изготовлены образцы – «тигли» размером 50×50×40 мм с отверстием глубиной 20 мм и диаметром 10 мм. Тигли заполняли измельченными веществами – корродиентами. Подготовленные таким образом образцы обжигали в лабораторной печи при максимальной температуре 1350 °С

с выдержкой 2 ч. После проведения испытаний тигли распиливали пополам, готовили аншлифы и определяли глубину и площадь пропитки огнеупора расплавом. Анализ микроструктуры испытанных образцов показал наличие двух зон: неизменной и зоны пропитки. Неизменная зона по минеральному и фазовому составу представляет собой первичный огнеупор с исходной струк-

турой. Плотная микроструктура зоны пропитки с общей пористостью 3–6 %, основой которой являются сложные щелочноземельные силикаты переменного состава, характеризуется незначительным участком коррозии (рис. 4).

Наблюдаемые в образцах остатки стеклорасплава и глубина пропитки (табл. 5) иллюстрируют преобладающую агрессивность коричневого тарного стекла. В зоне контакта огнеупора со стеклом наблюдается вторичный форстерит в виде кристаллов, окаймляющих зерна и частицы периклаза (рис. 5), образование которого усиливает защиту от агрессивного воздействия реагентов.

Пробы пыли от регенераторов отличались от стекол прежде всего повышенным содержанием  $Al_2O_3$  и  $Na_2O$  (см. табл. 4). С помощью системы анализа изображения на оптическом микроскопе оценены глубина пропитки и площади пропитки и коррозии огнеупоров. Максимальная глубина проникновения силикатной пропитки (13–14 мм) отмечена в образце с использованием коричневого тарного стекла, а минимальная (около 5 мм) – в образцах с использованием пыли от регенераторов (рис. 6). Необходимо отметить, что использование в качестве корродиента продуктов пылеуноса в применяемой методике

# Glasmaschinenbau Freital GmbH



Машина У8М/3 на заводе «СВЕТ» (г. Можга)

**Мы предлагаем недорогие альтернативы для производства узкогорлой стеклотары**

**У Вас есть запас стекломассы в печи?**  
 Наши машины решат эту проблему:

- работа при сьеме стекломассы от 5 до 50 т/сутки;
- производительность до 100 000 бутылок в сутки, объемом от 5 до 2000 мл;
- низкие производственные расходы;
- высота капельного кольца от 2 до 6 м;
- простые и недорогие формокомплекты;
- выдувание в чистой форме;
- охлаждение форм типа Верти Фло.

**Маленькое количество стеклотары выгодно!**  
**Оборудование и манипуляторы для производства:**

- сортовой посуды;
- ламповых колб;
- боросиликатного стекла;
- пеностекла (блоков и щебня).

**МИР СТЕКЛА 2010 (07.-10.06.2010)**  
 г. Москва, павильон Форум

Моб. тел.: + 49 172 36 48 663  
 Факс: + 49 351 64 91 706  
 E-Mail: gmf-gmbh@gmx.de  
 Ген. дир. Александер Нестлер



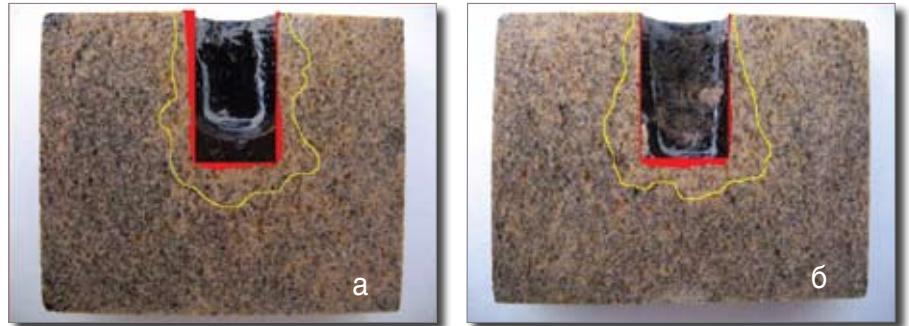
**Таблица 6.** Индекс стеклоустойчивости периклазоцирконового огнеупора

Реагент	Коэффициент стеклоустойчивости, отн. ед.
Бесцветное стекло	0,24
Зеленое стекло	0,33
Коричневое стекло	0,16
Пыль (состав 1)	0,90
Пыль (состав 2)	1,00

моделирует условия, наиболее приближенные к реальным условиям службы огнеупоров.

Алюмосиликатный состав проб пыли от насадок регенераторов предполагает более высокие температуры плавления реагента, чем на простых силикатных стеклах. Соответственно образование расплава происходит только после достижения критических температур, при большей вязкости и меньшей текучести расплава.

Минимальные значения площади пропитки (2,58 и 2,33 % от общей площади) зафиксированы в образцах с применением пылевых реагентов, а максимальное значение (14,17 %) – в образце с коричневым стеклом. Коррозионный размыв стенок и дна отверстий во всех образцах, независимо от состава корродиента, незначителен и составляет менее 1 %, что подтверждает высокую устойчивость разработанного огнеупора.



**Рис. 6.** Внешний вид тиглей ПЦСС-состава в продольном разрезе (корродиент – пыль). Площадь пропитки ограничена желтой линией, площадь коррозии выделена красным цветом: а – пыль (состав 1); б – пыль (состав 2)

По результатам испытаний был рассчитан относительный индекс стеклоустойчивости по формуле [Стрелов К. К., Кащеев И. Д. *Технический контроль производства огнеупоров.* – М.: *Металлургия*, 1986]:

$$J = \frac{V_2}{V_1}, \quad (3)$$

где  $J$  – индекс стеклоустойчивости, отн. ед.;

$V_1, V_2$  – оценка устойчивости до и после воздействия фактора.

При расчете за 1,0 был принят индекс стеклоустойчивости состава с наименьшей пропиткой.

Результаты расчета, приведенные в табл. 6, позволяют установить сравнительный критерий коррозионной устойчивости огнеупора и в дальнейшем исследовать различные образцы огнеупоров с применением разработанной методики.

В результате проведенной работы экспериментально подтверждена высокая устойчивость разработанного периклазоцирконового огнеупора к химической коррозии, обусловленная формированием в процессе высокотемпературного обжига плотной структуры «периклазофорстеритоцирконовая матрица – высококачественный периклазовый наполнитель».

Применение изделий марки ПЦСС-78 в регенераторах стекловаренных печей улучшит их технико-экономические показатели и повысит ресурс работы тепловых агрегатов.

Первая партия огнеупоров марки ПЦСС-78 третий год эксплуатируется на одном из стекольных заводов без замечаний. В 2008 г. периклазоцирконовые изделия были поставлены еще трем предприятиям отрасли.

## КЛАССИФАЙД



### ОАО «РАМЕНСКИЙ ГОК»

Производство и поставка высококачественных кварцевых песков железнодорожным и автотранспортом. Мы закончили строительство цеха по помолу кварцевого песка. Теперь мы можем предложить Вам кварцевую муку различных фракций. За подробной информацией обращайтесь по тел. (495)232-51-49, e-mail: marketing@rgok.com



### ООО «РИТСТЕКЛО»

Предлагаем поставку накладок для контакта с горячим стеклом (на пушер, угловой переставитель, стакер) или заготовок из углеродного композита российского производства. Предотвращает образование посечки, снижает процент брака. Успешно заменяет импортные углеродные материалы. Выпускается серийно для авиационной промышленности. Обращаться в ООО «Ритстекло», тел.: (495)771-6844, www.ritsteklo.ru



### КВАРЦТРАНС

### ООО «КВАРЦ-ТРАНС»

Доставка материалов для стекольной промышленности автомобильным транспортом по европейской части РФ.  
www.quartz-trans.com  
Тел.: 8-499-618-04-38, 8-916-432-74-37, e-mail: f33@yandex.ru