

К. т. н. Н. Н. Шустров¹, д. т. н. В. Г. Пузач¹, С. А. Безенков² (✉)

¹ ФГБУН «Объединенный институт высоких температур РАН», Москва, Россия

² АО «НПО Стеклопластик»,
пос. Андреевка Московской обл., Россия

УДК 666.762.42:666.1.031.5

ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ ХРОМОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СТЕКЛОВАРЕННЫХ ПЕЧАХ

Приведен опыт применения огнеупорных материалов на основе оксида хрома в электрических стекловаренных печах при производстве стекловолокна. Отмечена перспективность использования хромоксидных огнеупоров с точки зрения надежности эксплуатации и продолжительности кампании печей.

Ключевые слова: производство стекловолокна, электрическая стекловаренная печь, огнеупорные материалы, удельное электрическое сопротивление.

В России при производстве стекловолокна используют стекла с малым содержанием щелочей (от 0,5 до 2 %), в результате чего к огнеупорным материалам для стекловаренных печей предъявляются особые требования. Оценка стеклоустойчивости ряда огнеупорных материалов к различным составам стекол [1] является важной задачей.

В настоящей статье представлены результаты испытаний стеклоустойчивости ряда огнеупорных материалов, в том числе на основе оксида хрома (Cr_2O_3 96 %, TiO_2 4 %), при производстве стекловолокна в опытно-промышленных электрических печах. Применение хромоксидных огнеупоров диктуется необходимостью увеличения кампании печи и качеством выпускаемой продукции. Однако применение хромоксидных огнеупоров в электрических стекловаренных печах является непростой задачей из-за быстрой коррозии огнеупоров

и перераспределения потоков мощности по рабочему объему печи. В ряде зарубежных патентов показано, как решается эта задача. Например, представлена конструкция печи с токопроводящими стенами бассейна и боковыми электродами, которая применяется в производстве стекловолокна. Все электроды одной стены присоединяются к одной фазе, а электроды противоположной — к другой. На основании литературных данных и проводимых исследований были разработаны и испытаны различные конструкции электрических стекловаренных печей для варки стекла марки Е [2–7]. Установлено, что решающее значение для процесса варки имеет электропроводность стекломассы, которая определяет весь ход варки и зависит от различных факторов, основными из которых являются химический состав стекла и температура стекломассы. В табл. 1 приведен химический состав стекла марок Е и ВМ-1, используемых в

Таблица 1. Химический состав стекла марок Е и ВМ-1

Марка стекла	Массовая доля, %								
	SiO_2	Fe_2O_3	B_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	F_2	R_2O	TiO_2
Е	53,0	0,4	10,0	15,0	17,0	4,0	0,3	0,5	0,08
ВМ-1	56,0	–	–	25,0	–	15,0	–	2,0	2,00

Таблица 2. Физические свойства стекла марок Е и ВМ-1

Марка стекла	Плот- ность, г/см ³	Модуль упругости, 10 ⁷ МПа	Температура размягчения, °С, при вязкости, Па·с		Температура кристаллизации, °С		Темпе- ратура варки, °С	Вязкость при варке, Па·с	Электрические свойства при 20 °С	
			10 ^{6,6}	10 ¹²	min	max			tgδ, 10 ⁻⁴	ε
Е	2,54	8550	840	630	1130	1010	1560	–	15–30	5,95–6,30
ВМ-1	2,60	10000	871	653	1350	1000– 1250	1560– 1580	8	44–50	6,50–7,04



С. А. Безенков

E-mail: bezenkovsergej@yandex.ru

производстве стекловолокна, в табл. 2 — физические свойства стекол.

Электропроводность стекла зависит в основном от содержания в нем щелочных оксидов: чем их больше в составе стекла, тем выше его

электропроводность. При этом наибольшее влияние оказывает оксид лития, наименьшее — оксид калия; оксид натрия имеет промежуточное значение. К оксидам, снижающим электропроводность, относятся SiO_2 и B_2O_3 . Особенности стекол, представленных в табл. 1, являются незначительное количество содержащихся в них щелочей (от 0,5 до 2 %) и высокая температура верхнего предела кристаллизации (от 1130 до 1450 °С). Исходя из этого, для продления кампании печи и повышения качества выпускаемой продукции особое внимание в конструкции печей уделяется огнеупорным материалам.

На рис. 1 показана зависимость удельного электрического сопротивления огнеупоров, содержащих оксид хрома, от температуры. Для сравнения представлены аналогичные зависимости для огнеупоров с высоким удельным сопротивлением (кривые 2, 3, 7) как для бесщелочного стекла марки Е (кривая 6), так и для щелочного стекла марки А (кривая 5). Анализ кривых показывает, что хромосодержащие огнеупорные материалы имеют более низкое удельное электрическое сопротивление, чем бесщелочное стекло, и практически находятся на одном уровне со щелочным стеклом. Это вызывает затруднение при использовании хромосодержащих огнеупоров в электрических стекловаренных печах и в печах с дополнительным электроподогревом при варке щелочного стекла. В табл. 3 приведены составы и основные свойства огнеупорных материалов, применяемых в стекловаренных печах как у нас в стране, так и за рубежом. Огнеупоры имеют различное содержание R_2O и, соответственно, разное удельное электрическое сопротивление.

На основании ранее проведенных исследований разработаны и испытаны два варианта

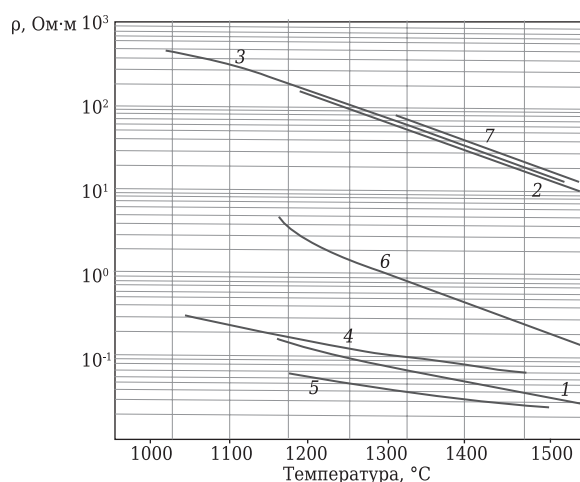


Рис. 1. Температурная зависимость удельного электрического сопротивления ρ разных огнеупоров и стекол: 1 — C1215; 2 — бакор-47; 3 — ZS-1300; 4 — ХЦ-45; 5 — стекло А; 6 — стекло Е; 7 — бакор-33

конструкции опытной электрической печи для варки алюмоборосиликатного стекла марки Е. На рис. 2, а показан первый вариант электрической стекловаренной печи. Печь имеет прямоугольную форму, донные электроды расположены по длине печи в три ряда, боковые внутренние стены выложены из токопроводящего хромоксидного огнеупора C1215 (фирмы SEPR) толщиной 75 мм, затем из цирконового ZS-1300 толщиной 75 мм. Для исключения прохождения тока по электропроводным стенам и, как следствие, преждевременного разрушения хромоксидного огнеупора вдоль боковых стен располагаются ряды электродов, присоединенные только к одной фазе. Торцевые стены бассейна, вдоль которых расположены электроды разных фаз, на

Таблица 3. Состав и свойства огнеупоров

Огнеупор	Химический состав, мас. %									Плотность, г/см³	Открытая пористость, %	Теплопроводность, Вт/(м·К)
	SiO_2	Al_2O_3	ZrO_2	TiO_2	Fe_3O_4	CaO	MgO	Cr_2O_3	R_2O			
Из плавленного кварца	99,00	0,14	—	—	0,02	0,18	0,02	—	0,28	2,2	5–6	2,09
Бакор-33	13,76	48,87	33,68	0,12	0,12	1,04	0,14	—	1,87	3,80–3,90	1–3	2,33–2,91
Бакор-41, бакор-45	12–13	41–42	41–45	0,40	0,20	0,20	0,10	—	0,80–1,00	4,00–4,13	1–2	4,07
Цирконовый: высокоплотный 1	31,2	1,08	66,20	0,36	0,16	—	—	—	—	4,60–4,64	0,6–9,2	3,37
плотный 2	30,4	0,88	64,84	0,33	0,50	—	—	—	—	4,59–4,61	10,6	2,50–3,02
Цирконовый ZS-1300	34,4	0,40	64,90	1,20	0,12	0,10	0,18	—	0,10	4,54	0,5	3,31
Хромоксидный: C1215	0,50–2,16	0,37–1,51	—	3,21–4,90	0,43–0,72	0,40–0,50	0,18–0,45	90,8–92,5	0,05–0,21	5,07	16	5,91
ХСУ	0,48–0,59	0,79–0,88	—	3,47–4,20	0,42–0,76	0,12–0,20	0,10–0,20	92,8–94,5	0,05–0,20	—	17–18	2,56–2,79
Хромосодержащий: ХАЦ-30	16	28	24	—	—	—	—	30	1,0	3,30	—	—
ХЦ-45	16	5,0	32	—	—	—	—	45	1,0	3,50	2,3	—

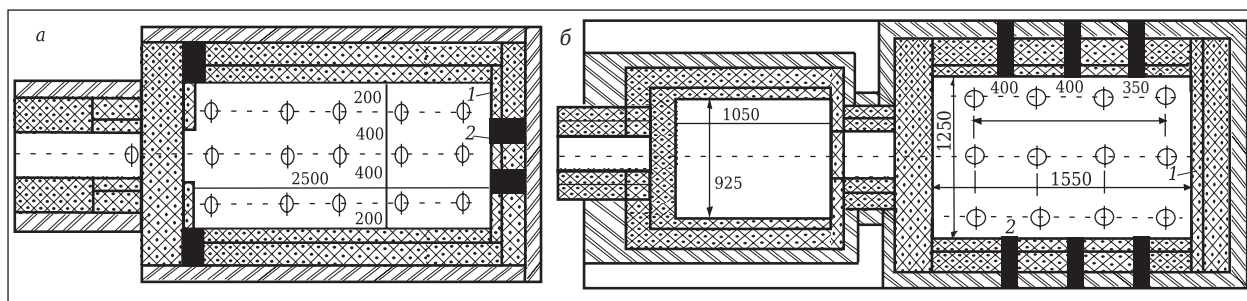


Рис. 2. Электрическая стекловаренная печь с продольным (а) и поперечным (б) направлением силовых линий: 1 — огнеупор С1215; 2 — электроизоляционные вставки из огнеупора ZS-1300

участках между электродами разделены электроизоляционным огнеупором по высоте. Вторым вариантом конструкции печи (рис. 2, б) имеет некоторые принципиальные отличия. Если в первом варианте использовано поперечное направление силовых линий тока, то во втором варианте силовые линии располагаются вдоль боковых стен. Конструкция требует установки на дне печи большого количества электроизоляционных вставок из цирконового огнеупора.

Опытные варки стекла были проведены в электрических печах двух вариантов конструкции. После проведения опытных варок и получения партии стеклошариков печи были остановлены, из них была слита стекломасса для исследования состояния огнеупорной кладки

варочных бассейнов. Установлено, что после 10 мес эксплуатации печи с продольным направлением силовых линий разъединение хромоксидного огнеупора незначительно и равномерно по всей боковой поверхности (рис. 3). Состояние огнеупорной кладки печи с поперечным направлением силовых линий показано на рис. 4. Боковые стены разрушены равномерно, причем заметно, что разрушение хромоксидного огнеупора в зоне максимальных температур невелико. Вставки из цирконового огнеупора имеют более выраженные глубокие следы разрушения.

В табл. 4 приведены основные технологические параметры работы печей, в табл. 5 — выходные свойства стеклошариков, изготовленных в этих печах. Сравнительный анализ

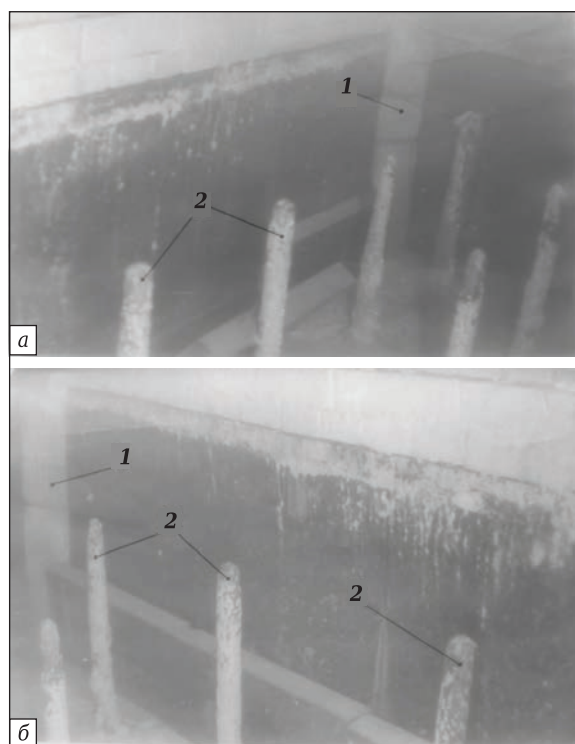


Рис. 3. Состояние огнеупорной кладки печи с продольным направлением силовых линий: а и б — соответственно левая и правая боковые стены; 1 — электроизоляционные вставки из цирконового огнеупора; 2 — молибденовые электроды

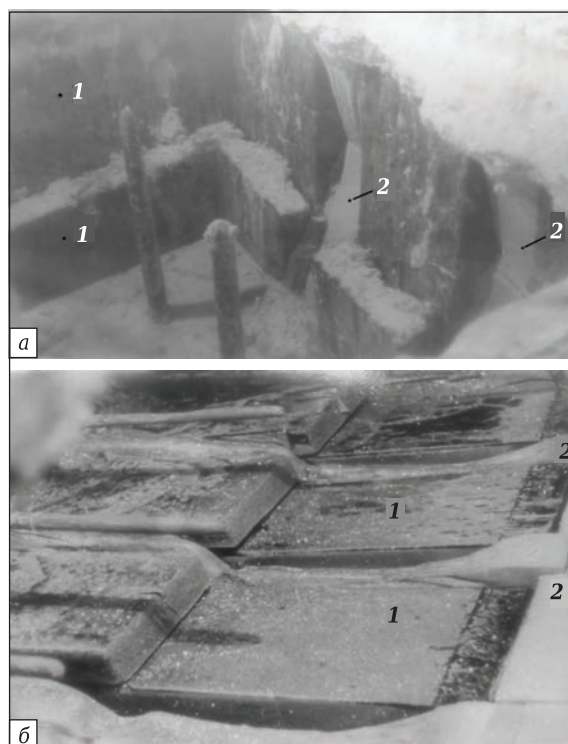


Рис. 4. Состояние огнеупорной кладки печи с поперечным направлением силовых линий: а — угол печи; б — боковая стена; 1 — хромоксидный огнеупор; 2 — электроизоляционные вставки из цирконового огнеупора

Таблица 4. Технологические параметры работы печей разных конструкций

Технологические параметры	Расчетный параметр	Электрическая печь		Газовая печь
		вариант 1	вариант 2	
Удельный съем стекломассы, кг/(м·сут)	1250	1070	1090	500
Расход электроэнергии, кВт·ч	281,25	256,31	261,40	–
Удельный расход электроэнергии, кВт·ч/кг	2,25	2,06	2,08	–
Температура стекломассы, °С	1550	1560	1560	1510–1530
Напряжение, В:				
зоны № 1	–	135	138	–
зоны № 2	–	110	112	–
Ток, А:				
зоны № 1	–	600	594	–
зоны № 2	–	425	430	–

состояния огнеупорной кладки двух опытных печей позволяет сделать вывод, что применение хромоксидных огнеупоров совместно с цирконовым (который играет роль токонепроводящих вставок в торцевых стенах печи) вполне оправдано для варки стекла марки Е. Следует отметить, что бадделеитокорундовые огнеупоры в процессе работы могут оказывать негативное влияние на выработочные свойства стекловолокна, загрязняя стекломассу продуктами коррозии огнеупора.

На основании опыта эксплуатации экспериментальных печей и освоения технологии электроварки стекла Е была спроектирована и построена опытно-промышленная электрическая печь производительностью 6 т/сут. Однако проверить

Библиографический список

1. Манвелян, М. Г. Электроварка стекла / М. Г. Манвелян, А. Ф. Мелик-Ахназарян, К. А. Костанян [и др.]. — Ереван : Армянское изд., 1962. — 391 с.
2. Станек, Я. Электрическая варка стекла / Я. Станек. — М. : Легкая индустрия, 1979. — 247 с.
3. Технология стекла. — М. : Изд-во лит-ры по стр-ву, 1967. — 564 с.
4. Трунова, Т. К. Расчет удельного сопротивления расплавов стекол / Т. К. Трунова, Л. А. Бахвалов // Стекло и керамика. — 1981. — № 1. — С. 11, 12.
5. Jarosik, V. Elektrické rody in Skarské melt aggregates / V. Jarosik // Glass and Ceramics. — 1972. — Vol. 22, № 8. — P. 203–205.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Таблица 5. Выработочные свойства стеклошариков из стекла Е

Показатель выработки стекловолокна	Стеклошарики, полученные в печи		
	электрической		газовой
	вариант 1	вариант 2	
Обрывы стекловолокон, отнесенные на: 1 кг годного стекловолокна	0,114	0,119	0,276
1 бобину	0,084	0,115	0,165
Количество бобин, %:			
переведенных без обрыва	36,41	33,01	74,66
Средняя производительность стекловолокна, кг/сут	94,38	91,87	84,94
Удельный расход стеклошариков, кг/кг стекловолокна	126,15	120,74	112,56
Удельный расход	1,170	1,280	1,208

долговечность работы огнеупорной кладки не представилось возможным из-за преждевременной остановки печи по техническим причинам.

В целом по результатам проведенных работ можно сделать следующие выводы:

- применение токопроводящих хромоксидных огнеупоров дало положительный эффект с точки зрения надежности эксплуатации и продолжительности кампании печей при варке бесщелочного стекла марки Е;
- коррозионная стойкость хромоксидных огнеупоров значительно выше, чем у бадделеитокорундовых и цирконовых;
- удельный съем стекломассы в электрических печах в 2 раза больше, чем в газовых.

6. Penberty, L. Recent history of electric melting of glass / L. Penberty // The Glass Industry. — 1973. — Vol. 54, № 6. — P. 18, 19.

7. Nemecek, M. Similarity criteria temperature and electric keno / M. Nemecek // Glass and Ceramics. — 1978. — Vol. 28. — P. 297–301. ■

Получено 09.07.18
© Н. Н. Шустров, В. Г. Пузач,
С. А. Безенков, 2018 г.

6-я МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫМ, ГИБРИДНЫМ И НАНОМАТЕРИАЛАМ

Sixth International Conference on

Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials

11–15 марта 2019 г. г. Ситжес, Испания

www.elsevier.com/events/conferences/international-conference-on-multifunctional-hybrid-and-nanomaterials

