

К. Т. Н. М. Б. Ремизов¹, К. Т. Н. П. В. Козлов^{1,2} (✉), А. А. Казадаев¹,
К. Х. Н. В. П. Медведев², В. Л. Малинкович³

¹ ФГУП «ПО «Маяк», г. Озерск Челябинской обл., Россия

² Озерский технологический институт (филиал ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»),
г. Озерск Челябинской обл., Россия

³ Glass Furnace Solutions Co., Москва, Россия

УДК 666.762.45.017:620.193.4

КОРРОЗИОННЫЕ ИСПЫТАНИЯ БАДДЕЛЕИТОКОРУНДОВЫХ И ХРОМОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В РАСПЛАВАХ АЛЮМОФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ

Обоснована значимость вопроса коррозионной и эрозионной стойкости огнеупорных материалов в печах прямого электрического нагрева для остекловывания высокоактивных отходов (ВАО). Приведен алгоритм оценки их устойчивости к действию фосфатных расплавов в условиях работы электропечей. Проведены сравнительные коррозионные испытания огнеупорных материалов, превосходящих по своему качеству изделия Бк-33, в расплавах алюмофосфатных стекол с имитаторами ВАО. Результаты испытаний имеют ценность для выбора материала футеровки при проектировании стекловаренных электропечей типа ЭП-500 с пролонгированным сроком службы, а также удаляемых и малогабаритных плавителей следующего поколения.

Ключевые слова: коррозия, стеклоустойчивость, бадделеитокорундовые огнеупоры, хром-алюмоцирконовые огнеупоры, промышленные печи остекловывания, высокоактивные отходы (ВАО), алюмофосфатное стекло, термовискозиметрические характеристики.

ВВЕДЕНИЕ

Переработка облученного ядерного топлива атомных реакторов на радиохимическом производстве ПО «Маяк» сопровождается образованием значительного количества высокоактивных растворов, содержащих продукты деления топлива, его активации, а также конструкционные материалы. Отходы отверждаются в алюмофосфатное стекло в высокопроизводительных электропечах прямого электрического нагрева типа ЭП-500. Алюмофосфатное стекло в расплавленном состоянии обладает повышенной коррозионной активностью (в сравнении с силикатным стеклом), усиливающейся при включении ряда компонентов отходов, таких как сера, никель, железо, хром и некоторые другие.

Опыт эксплуатации стекловаренных печей свидетельствует, что срок их эксплуатации лимитируется, как правило, не общим неудовлетворительным состоянием всей огнеупорной кладки, а разрушением ограниченного числа конструктивных элементов варочного бассейна и газового пространства в зонах варки и максимальных температур [1]. Например, скорость

коррозии огнеупоров на уровне стекломассы может быть от 2 до 5 раз больше, чем на площади ниже зеркала стекломассы [2]. К таким элементам применительно к печам остекловывания ВАО типа ЭП-500 относятся верхний участок стен варочного бассейна, перегородка, переточная зона и порог. Существенный вклад вносит также межшовная коррозия, возникающая вследствие превышения нормативных зазоров в кладке.

В настоящее время на предприятии разрабатываются перспективные типы плавителей, имеющих принципиальные конструкционные и технологические отличия от печей типа ЭП-500 [3]. Для их создания требуется применение более коррозионно-устойчивых конструкционных материалов. На сегодняшний день в России и за рубежом проведены многочисленные лабораторные исследования стеклоустойчивости огнеупоров в целом. В то же время количество работ, направленных на изучение коррозионного воздействия расплавов стекол с включенными ВАО, специфичных для условий радиохимического производства ПО «Маяк», невелико.

Цель настоящей работы состояла в поиске наиболее устойчивых в расплавах алюмофосфатных стекол огнеупорных материалов отечественного и зарубежного производства, превосходящих по своему качеству плавнелитой бадделеитокорундовый огнеупор Бк-33 приме-



П. В. Козлов
E-mail: kozlov_pavel@inbox.ru

нительно к условиям отверждения ВАО. Работа была разделена на следующие этапы:

- испытание образцов ряда современных материалов с несколькими стеклообразующими составами, включающими различное содержание коррозионно-активных компонентов;
- сравнение испытанных образцов по показателям коррозионной стойкости (скорость, характер и степень коррозии);
- предварительный выбор огнеупоров с наилучшими показателями, перспективных для создания плавителей нового поколения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Для проведения исследований коррозионных и эрозионных показателей были отобраны 5 различных марок огнеупорных материалов, характеристики образцов приведены в табл. 1. Образцы представляли собой бруски квадратного сечения со стороной от 7 до 10 мм, длиной от 30 до 70 мм. Кажущуюся плотность образцов определяли объемным методом. В качестве исходной «точки отсчета» использовали плавнелитой бадделеитокорундовый огнеупор марки Бк-33 производства Щербинского завода огнеупоров, традиционно использовавшийся для футеровки печей типа ЭП-500. В качестве перспективных материалов рассматривали образцы плавнелитых бадделеитокорундовых огнеупоров марок AZS-33, AZS-36 и AZS-41 производства совместной бельгийско-китайской фирмы [4], которые по содержанию бадделеита являются аналогами отечественных огнеупоров марок Бк-33, Бк-37 и Бк-41, а также образец хромалюмоцирконового материала марки AZCS-30B того же производства с содержанием Cr_2O_3 не менее 30 %.

В качестве коррозионно-активных сред были выбраны четыре различных вида стекол, составы которых в пересчете на оксиды приведены в табл. 2. Каждый из составов стекла был приготовлен в количестве 250 г готовой стекломассы. Решение исследовать коррозию на четырех различных составах стекол преследовало двоякую цель: получить дополнительные данные о сравнительной коррозионной активности различных компонентов, содержащихся в стекломассах в неодинаковых количествах, а также выявить возможную специфическую стойкость либо уязвимость тех или иных огнеупорных образцов по отношению к определенным коррозионно-активным компонентам.

Таблица 1. Состав и свойства образцов огнеупорных материалов

Образец материала марки	Химический состав, %						Кажущаяся плотность, г/см ³
	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Cr ₂ O ₃	Na ₂ O	другие оксиды	
Бк-33	33,5	51,5	13,3	–	1,2	0,4	3,59
AZS-33	32–36	47,6–50,0	≤16	–	≤1,5	≤2,5	3,85
AZS-36	35–40	44,5–50,5	≤14	–	≤1,6	≤2,5	3,92
AZS-41	40–44	44–48	≤13	–	≤1,3	≤2,5	4,01
AZCS-30B	16±1	40±1	–	≥30	–	–	3,45

Следует упомянуть один из главных факторов, определяющих коррозионную активность расплава по отношению к огнеупору, — вязкость расплава. Из-за влияния этого фактора при исследованиях стеклоустойчивости материалов с использованием расплавов, обладающих различными характеристиками зависимости вязкости от температуры (термовискозиметрическими характеристиками), возможно ошибочное заключение о коррозионной активности некоторых компонентов стекла, в действительности влияющих на вязкость расплава и лишь опосредованно на скорость коррозии в данном расплаве. Чтобы избежать подобных ошибок, разность между вязкостью расплавов необходимо учитывать. Для исключения влияния различия вязкости разных составов стекол на скорость коррозии в них подбирали такие рабочие температуры испытаний для каждого из составов, при которых их вязкость была одинакова и составляла 6,0 Па·с (оптимальна для реализации технологического процесса на действующих печах типа ЭП-500). Рабочие температуры испытаний для каждого из составов стекол приведены ниже:

Состав стекла.....	1	2	3	4
Температура, °С.....	1100	970	875	925
Длительность испытаний, ч.....	100	100	100	100

Вязкость стекол исследовали на лабораторном вибрационном вискозиметре, работа

Таблица 2. Составы стекол, использованных в качестве коррозионно-активных сред при испытаниях

Оксид	Массовая доля оксида в стекле, %, состава			
	1	2	3	4
P ₂ O ₅	54	48	54	48
B ₂ O ₃	–	6	–	6
Na ₂ O	23	23	23	23
Al ₂ O ₃	14	14	10,87	10,87
SrO	0,09	0,09	–	–
Y ₂ O ₃	0,06	0,06	–	–
ZrO ₂	0,51	0,51	–	–
MoO ₃	1,44	1,44	–	–
CaO	0,34	0,34	–	–
BaO	0,20	0,20	–	–
La ₂ O ₃	0,44	0,44	–	–
Ce ₂ O ₃	0,79	0,79	–	–
MgO	1,34	1,34	–	–
Cr ₂ O ₃	0,40	0,40	0,80	0,80
MnO	0,10	0,10	–	–
Fe ₂ O ₃	1,56	1,56	4,15	4,15
NiO	0,33	0,33	3,18	3,18
CaO	1,00	1,00	1,00	1,00
SO ₃	0,41	0,41	3,00	3,00

которого основана на зависимости амплитуды вынужденных колебаний стержня от вязкости жидкости, в которой эти колебания происходят [5]. За основу была взята методика, разработанная в Государственном институте стекла и заключающаяся в определении потери массы или объема материала в единицу времени контакта огнеупора с расплавом стекла [5, 6]. Детальную характеристику стеклоустойчивости огнеупорных материалов можно получить только при ее комплексном определении в статических и динамических условиях [7].

Испытания проводили в статических условиях путем выдержки частично погруженных в расплав стекла на глубину около 10 мм образцов в алундовых тиглях. В статическом режиме были испытаны выбранные огнеупорные материалы со всеми составами стекломасс. Испытания в динамических условиях проводили при вращении вокруг продольной вертикальной оси образцов, погруженных на глубину около 20 мм в расплав стекломассы в тигле. Частота вращения образцов, равная 60 об/мин, соответствовала скорости движения стекломассы в печи ЭП-500 (2,8 м/мин). В динамическом режиме были испытаны три образца (марок AZS-41, Бк-33 и AZCS-30B) в составе 2, содержащем оксид бора и макрокомпоненты в концентрациях, не превышающих регламентные ограничения, и которому соответствуют температурные условия, близкие к производственным.

При проведении статических испытаний определяли линейную скорость коррозии на уровне стекломассы (v_k , мм/сут) по формуле

$$v_k = (d_{cp} - d'_{cp}) \cdot 24/2\tau, \quad (1)$$

где d_{cp} — средняя толщина образца на уровне стекломассы до испытаний, мм; d'_{cp} — средняя

толщина образца на уровне стекломассы после испытаний, мм; τ — продолжительность испытаний, ч; 2 — коэффициент, учитывающий разъедание образца с двух сторон.

Величину объемной степени эрозии огнеупоров в динамических условиях (ΔV , об. %) определяли по изменению в процессе испытаний объема погруженной в расплав стекломассы части образца:

$$\Delta V = \frac{V - V'}{V} \cdot 100, \quad (2)$$

где V — объем погруженной части образца до испытаний, см³; V' — объем погруженной части образца после испытаний, см³;

$$V = a \cdot b \cdot h, \quad (3)$$

где a , b — стороны образца огнеупора прямоугольного сечения до испытаний, см; h — глубина погружения образца огнеупора в стекломассу, см;

$$V' = V - \frac{M_0 - M}{\rho_0}, \quad (4)$$

где M_0 — масса образца до испытаний, г; M — масса образца огнеупора после испытаний, г; ρ_0 — плотность образца огнеупора до испытаний, г/см³.

На основании полученных данных рассчитывали индексы относительной устойчивости материала.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Макрофотографии с 10-кратным увеличением некоторых образцов, испытанных в течение 100 ч при статических условиях в составах 1–4, имеющих наибольшие коррозионные повреждения, показаны на рис. 1. Линейные скорости корро-

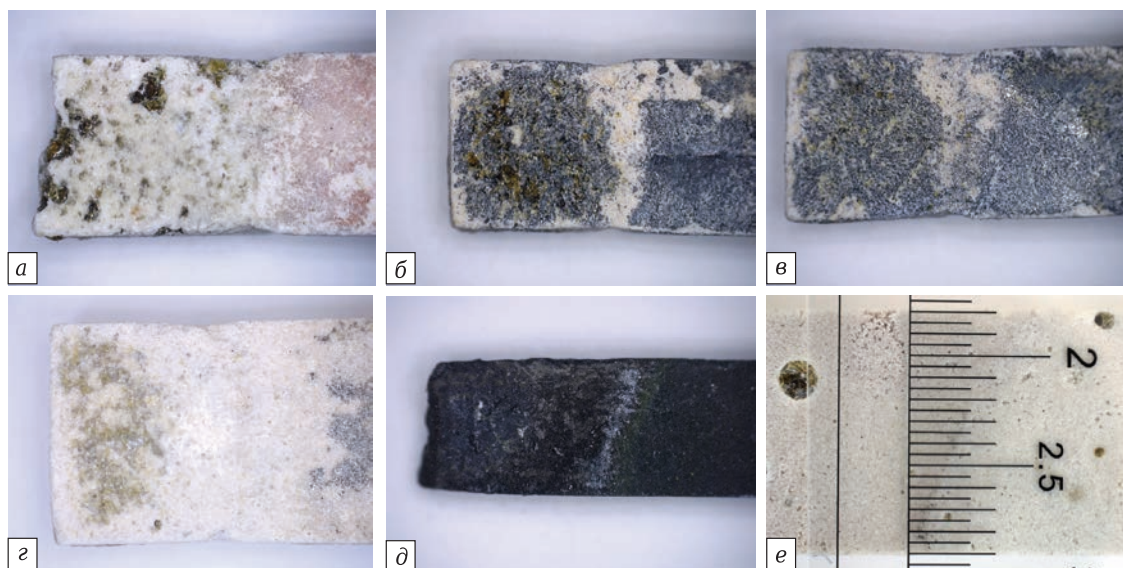


Рис. 1. Макрофотографии образцов огнеупоров после испытаний: а — Бк-33 в составе 2; б — AZS-36 в составе 4; в — AZS-41 в составе 4; г — AZS-33 в составе 2; д — AZCS-30B в составе 2; е — масштаб макрофотографий (цена деления линейки 0,5 мм)

зии, рассчитанные на основании средних толщин образца, измеренных до и после испытаний, для каждого материала, испытанного в статическом режиме в составах 1–4, а также индексы стеклоустойчивости относительно бакора-33 приведены в табл. 3. Для лучшего представления данные табл. 3 по линейной скорости коррозии показаны в виде гистограммы на рис. 2.

Из гистограммы (см. рис. 2) и табл. 3 видно, что наибольшую коррозионную устойчивость (скорость коррозии от 1,4 до 15,0 раза меньше, чем у Бк-33) проявил огнеупор AZCS-30B, наименьшую — огнеупор Бк-33. Зарубежные бадделеитокорундовые образцы заняли промежуточное положение по коррозионной стойкости и расположились в ряд в соответствии с содержа-

нием ZrO_2 . В целом в порядке возрастания средней линейной скорости коррозии исследованные материалы расположились в следующем ряду: $AZCS-30B < AZS-41 < AZS-36 < AZS-33 < Бк-33$. Таким образом, наибольшей коррозионной стойкостью обладают хромалюмоцирконовые огнеупоры с содержанием Cr_2O_3 от 30 %.

Более высокую коррозию огнеупора в составе 1 можно объяснить повышенной рабочей температурой испытаний, в составе 4 — большим содержанием коррозионно-активных компонентов. Состав стекла 3 проявил меньшую коррозионную активность по сравнению с составом 4, что может быть обусловлено также разницей рабочих температур — 50 °С. В целом можно заключить, что повышение температуры испытаний при одинаковой вязкости расплавов и возрастание концентраций оксидов серы, железа, хрома и никеля в стекле увеличивают скорость коррозии огнеупорных материалов. Заметного влияния оксида бора на коррозионную активность стекол не обнаружено. Эрозионное разрушение образцов после динамических испытаний в составе 2 показано на рис. 3.

В табл. 4 приведены измеренные и расчетные показатели эрозии образцов, испытанных в динамических условиях. По данным эксперимента очевидно превосходство огнеупоров AZCS-30B и AZS-41 по сравнению с огнеупором Бк-33 по степени и линейной скорости эрозионного разрушения в динамических условиях, моделирующих движение расплава в печи типа ЭП-500. В порядке возрастания объемной степени эрозии исследованные в динамическом режиме материалы расположились в следующем ряду: $AZS-41 < AZCS-30B \ll Бк-33$, а в порядке воз-

Таблица 3. Сравнительная коррозионная устойчивость образцов огнеупоров по экспериментальным данным в статических условиях

Образец огнеупора марки	Средняя толщина, мм		Линейная скорость, мм/сут	Индекс относительной стеклоустой- чивости
	до испытаний	после испытаний		
Состав 1, температура 1100 °C				
Бк-33	9,7	8,2	0,18	1,0
AZS-33	12,9	12,0	0,11	1,7
AZS-36	10,5	9,8	0,08	2,1
AZS-41	11,4	11,3	0,01	15,0
AZCS-30B	7,1	7,0	0,01	15,0
Состав 2, температура 970 °C				
Бк-33	11,1	10,0	0,13	1,0
AZS-33	10,0	9,2	0,10	1,4
AZS-36	13,3	12,8	0,06	2,2
AZS-41	11,5	11,1	0,05	2,8
AZCS-30B	8,4	8,3	0,01	11,0
Состав 3, температура 875 °C				
Бк-33	10,1	9,4	0,08	1,0
AZS-33	11,6	11,2	0,05	1,8
AZS-36	12,3	11,9	0,05	1,8
AZS-41	11,2	10,8	0,05	1,8
AZCS-30B	7,8	7,3	0,06	1,4
Состав 4, температура 925 °C				
Бк-33	11,0	9,7	0,16	1,0
AZS-33	13,9	12,4	0,18	0,9
AZS-36	10,7	9,6	0,13	1,2
AZS-41	10,5	9,7	0,10	1,6
AZCS-30B	8,2	8,2	0,00	—

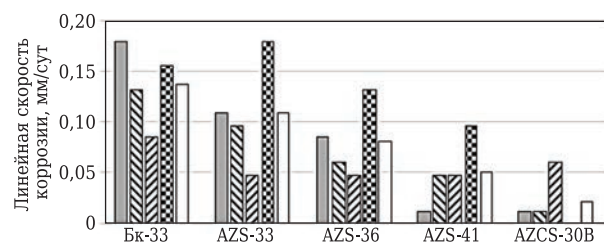


Рис. 2. Графическая интерпретация данных эксперимента по линейной скорости коррозии: ■ — состав 1, 1100 °С; ▨ — состав 2, 970 °С; ▩ — состав 3, 875 °С; ▪ — состав 4, 925 °С; □ — среднее значение



Рис. 3. Эрозия образцов огнеупоров Бк-33 (а), AZCS-30B (б) и AZS-41 (в), испытанных в динамических условиях в составе 2

Таблица 4. Сравнительная коррозионная и эрозионная устойчивость образцов огнеупоров в динамических условиях в составе 2 при температуре 970 °С

Показатели испытания	Образец огнеупора марки		
	Бк-33	AZCS-30B	AZS-41
Сечение образца до испытаний, см:			
a_0	0,99	0,83	1,07
b_0	0,90	0,83	0,90
Толщина образца после испытаний a , мм	8,5	7,5	9,8
Глубина погружения образца h , см	2,9	1,6	2,5
Масса образца, г:			
до испытаний M_0	19,79	11,18	28,97
после испытаний M	16,81	10,78	28,02
Плотность образца огнеупора до испытаний ρ_0 , г/см ³	3,59	3,45	4,01
Объемная степень эрозии огнеупора ΔV , об. %	32,1	10,3	9,8
Линейная скорость эрозии огнеупора v_s , мм/сут	0,168	0,096	0,108
Индекс относительной стеклоустойчивости:			
по ΔV	1	3,12	3,28
по v_s	1	1,75	1,56

растания линейной скорости коррозии — в ряду: AZCS-30B < AZS-41 << Бк-33. Результаты по эрозионному динамическому разрушению согласуются с данными по скорости статической коррозии, полученными в ходе предыдущего эксперимента.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По итогам проведенной работы можно сделать следующие выводы.

1. Наибольшую коррозионную устойчивость проявил образец огнеупора марки AZCS-30B, что позволяет рассматривать хромалюмоцирконовые огнеупоры с содержанием Cr_2O_3 30 % и более в качестве перспективных для футеровки наиболее ответственных участков плавителей следующего поколения.

2. Огнеупоры марок AZS-33, AZS-36 и AZS-41 — аналоги отечественных бакоров — занимают

промежуточное положение по стеклоустойчивости и могут быть использованы для умеренно нагруженных участков печей.

3. Показано, что применение Бк-33, как наименее коррозионно-стойкого материала, нежелательно и возможно только для наименее ответственных элементов печей остекловывания.

4. Повышение температуры испытаний при одинаковой вязкости расплавов и возрастание концентраций оксидов серы, железа, хрома и никеля в стекле повышают скорость коррозии огнеупорных материалов.

Результаты проведенных испытаний могут иметь ценность при выборе материала футеровки при проектировании стекловаренных электропечей типа ЭП-500 с пролонгированным сроком службы, а также удаляемых и малогабаритных плавителей нового поколения.

Библиографический список

1. Токарев, В. Д. Анализ службы огнеупорных материалов в ваннах стекловаренных печах / В. Д. Токарев, С. С. Игнатъев, О. Н. Попов // Стекло и керамика. — 2006. — № 5. — С. 19–22.
2. Станек, Я. Электрическая варка стекла / Я. Станек ; под ред. Ю. А. Гулюяна ; пер. с чешского Б. С. Андрияшина. — М. : Легкая индустрия, 1979. — 248 с.
3. Ремизов, М. Б. Концептуальные и технические решения по созданию на ПО «Маяк» установок остекловывания текущих и накопленных жидких ВАО / М. Б. Ремизов, П. В. Козлов, М. В. Логунов [и др.] // Вопросы радиационной безопасности. — 2014. — № 3. — С. 17–25.
4. Проспект фирмы Zhengzhou Yuandong Refractory Co., Ltd / Wulibao Industrial Zone, Dawei, Xinmi, Henan, China.
5. Ремизов, М. Б. Коррозионные испытания плавленитых огнеупорных материалов в расплавах алюмо-

фосфатных стекол / М. Б. Ремизов, А. А. Казадаев, П. В. Козлов [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2015. — № 6. — С. 3–8.

6. Ремизов, М. Б. Исследование коррозионной устойчивости бадделеито-корундовых и хромалюмоцирконовых огнеупорных материалов отечественного и импортного производства в расплавах алюмоборфосфатных стекол / М. Б. Ремизов, А. А. Казадаев, П. В. Козлов [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2016. — № 4/5. — С. 3–7.

7. Попов, С. А. Коррозия и служба огнеупорных материалов в ваннах стекловаренных печах при высокотемпературной варке стекла : обзор / С. А. Попов. — М. : ВНИИЭСМ, 1974. ■

Получено 26.09.17

© М. Б. Ремизов, П. В. Козлов, А. А. Казадаев, В. П. Медведев, В. Л. Малинкович, 2018 г.