

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

М. Г. МАНВЕЛЯН, К. А. КОСТАНЫАН и Е. А. ЕРЗНКЯН

ПЕРЕХОД ОГНЕУПОРА СТЕКЛОВАРЕННОЙ ПЕЧИ В  
СТЕКЛОМАССУ ПРИ ЭЛЕКТРОВАРКЕ СТЕКЛА

Исследование шамотного огнеупора при электротоварке электроколбочного стекла выявило образование ряда слоев на контакте стекломассы с шамотным огнеупором [1]. Эти контактные слои, образовавшиеся вследствие взаимодействия расплавленного стекла с шамотным огнеупором при длительном воздействии высоких температур, играют определенную роль в защите шамотного огнеупора от разъедающего действия расплавленной стекломассы. В указанном исследовании такая защитная роль приписывалась шамотному стеклу, которое задерживало взаимодействие многощелочного электроколбочного стекла с шамотным огнеупором.

Исследование контактных слоев дает возможность предупредить образование огнеупорных камней и предопределяет мероприятия, ведущие к увеличению сроков службы огнеупорного стеклоприпаса [2]. Закономерность образования контактных слоев и разъедание огнеупора в стекловаренных электрических печах зависит от состава варившегося стекла и вида огнеупора.

В настоящем сообщении приводятся результаты исследования разъедания каолинового огнеупора в электрических стекловаренных печах при варке двух различных по составу стекол: электроколбочного (стекло № 2) и боросиликатного (стекло 3С—5К). Это исследование вместе с предыдущим [1] дает возможность определить зависимость разъедания от вида огнеупора (шамот, каолин) при варке многощелочного стекла и одновременно сравнительную оценку службы каолинового огнеупора в многощелочном и боросиликатном стеклах.

Исследованию подвергался каолиновый огнеупор из двух печей: стекловаренной электропечи № 3 Ереванского электролампового завода, где вырабатывалось электроколбочное стекло на автомате ВК-24 [3], и опытной стекловаренной электропечи № 5 Научно-исследовательского института химии, где варилось боросиликатное стекло 3С—5К с ручной выработкой [4].

Стекловаренная электрическая печь № 3 Ереванского электролампового завода состояла из двух частей: варочно-осветлительной и выработочной, разделенных протоком. Варочная и выработочная части подвергались дополнительному пламенному обогреву. Температура на поверхности стекла осветлительной части — 1450°C. Подсводовое пространство освет-

лительной части отделялось экраном от варочной. В печи применялись пристенные железные, охлаждаемые воздухом электроды, расположенные в варочно-осветлительной части печи. Стены варочной и осветлительной частей печи были выложены из каолиновых брусьев, под и выработочная часть — из шамота, а проток — из высокоглиноземистого огнеупора. Производительность печи была 5,7 тонны в сутки, длительность кампании — 11,5 месяца. Боковые стены варочно-осветлительной части печи не были изолированы и работали в условиях естественного охлаждения.

После остановки печи осмотр огнеупора в варочно-осветлительной части показал значительное разъедание каолиновых брусьев расплавленной стекломассой [3]. В изломе брус имел следующие слои:

1. Основной каолиновый брус с внешне неизменной структурой, имеющий значительную толщину.

2. Фарфоровидный белый плотный слой со слегка кремовым оттенком. Толщина этого слоя доходит до 10 см. По своей структуре этот слой неоднородный: ближе к паружным частям — зернистый, а в сторону стекломассы — более плотный и однородный. Химическому анализу подвергался фарфоровидный слой в непосредственной близости со следующим эмалеподобным слоем.

3. Эмалеподобный слой толщиной 0,3—1,0 мм. Иногда переход от фарфоровидного слоя в эмалеподобный происходит плавно, без резких границ.

4. Слой коричневого стекла (каолиновое стекло) толщиной до 1 мм. Этот слой легко отщепляется от контактирующего стекла, но плотно прижимается к эмалеподобному слою. Попытка отщепить каолиновое стекло от эмалеподобного слоя не дала положительных результатов. Для анализа каолинового стекла эмалеподобный слой был удален шлифовкой.

5. Контактующее стекло. Толщина этого слоя, оставшегося на огнеупоре после опорожнения печи, в зависимости от формы и месторасположения огнеупора различна и доходит до 0,5 см. Количество контактирующих слоев, их характер и расположение напоминают слои, образовавшиеся на шамотном огнеупоре при варке стекла того же состава [1].

В таблице 1 приведены результаты химического анализа вышеотмеченных слоев.

Таблица 1

Слой	Оксиды						R <sub>2</sub> O (по разности)
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO		
1. Основной огнеупор . . . . .	55,80	41,09	1,27	0,95	сл.	0,89	
2. Фарфоровидный слой . . . . .	57,52	36,36	1,16	0,72	0,47	3,77	
3. Эмалеподобный слой . . . . .	56,23	34,80	0,85	0,93	0,18	7,00	
4. Каолиновое стекло . . . . .	53,85	30,40	1,27	0,96	0,12	15,40	
5. Контактующее стекло . . . . .	69,34	4,84	0,31	6,25	1,39	17,87	
6. Вырабатываемое стекло . . . . .	70,9	4,93	0,20	6,60	2,50	17,97	

Из таблицы 1 видно, что химические составы контактных слоев каолинового огнеупора сходны с таковыми, образующимися на шамотном ог-

неупоре [1]. При варке электроколбочного стекла основным защитным слоем является шамотное стекло, отличающееся высоким содержанием окиси алюминия (25%) и щелочных окислов (15%)\*. Из данных таблицы следует, что при каолиновом огнеупоре защитная роль принадлежит слою каолинового стекла, образовавшегося между эмалеподобным слоем и контактирующим стеклом. Как и шамотное стекло, каолиновый стеклослой отличается высоким содержанием глинозема (30%) и щелочных окислов. Каолиновый стеклослой возникает в результате растворения каолина в основной стекломассе, чем и объясняется высокое содержание этих двух окислов в нем.

Благодаря высокой вязкости этого стеклослоя скорость дальнейшего взаимодействия расплавленного стекла с каолиновым огнеупором чрезвычайно замедляется. Эмалеподобный слой возникает в результате этого взаимодействия: наличие стеклофазы создает благоприятные условия для выделения муллита из фарфоровидного слоя. Скорость растворения муллита в каолиновом стекле в основном и лимитирует скорость разъедания огнеупора расплавленной стекломассой. Скорость взаимодействия других слоев огнеупора определяется, по-видимому, скоростью диффузии ионов натрия вглубь огнеупора.

Как показывают данные таблицы 1, каолиновый стеклослой является некоторым барьером, препятствующим переходу иона натрия вглубь, и, с другой стороны, задерживает растворение каолина в основной стекломассе. Сравнительно высокое содержание окиси натрия в фарфоровидном слое обусловлено, по-видимому, диффузией ионов натрия из каолинового стеклослоя вглубь огнеупора.

На рис. 1 приведена микрофотография контактирующих с огнеупором слоев: фарфоровидного (темный слой), эмалеподобного (слой с кристаллическими образованиями) и соседнего с ним слоя каолинового стекла. В фарфоровидном слое встречается совсем прозрачное стекло в виде неправильных мелких участков. Кристаллические образования в эмалеподобном слое являются муллитом. Он представлен широкопризматическими кристаллами, размером до

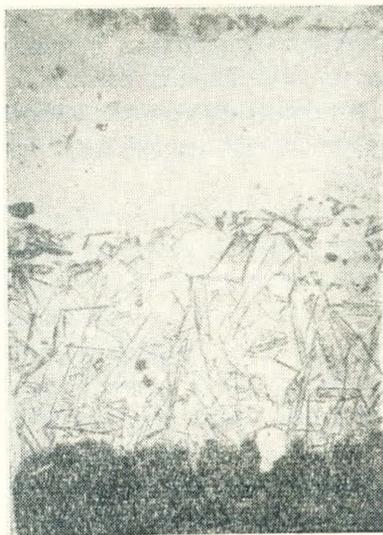


Рис. 1. Микрофото контактных слоев на границе каолин-стекломасса (щелочное стекло), свет проходящий, ув. 55×—

\* При определении защитной роли отдельных контактных слоев в рассматриваемом случае нет надобности прибегнуть к выражению состава слоев в атомных количествах. Как было показано Четвериковым [1], основные выводы при этом совпадают с заключениями, сделанными на основании данных химического анализа.

0,6 мм в длину, а также в виде поперечных, очень характерных для муллита ромбических сечений и тонкопризматических кристаллов. На микрофотографии видны также пузыри, образовавшиеся в результате разъедания фарфоровидного слоя. Наличие муллита было отмечено также и в эмалеподобном слое [5], образованном на шамоте.

Сравнение данных по исследованию образования контактных слоев на шамотном [1, 5] и каолиновом огнеупоре показывает идентичность механизмов разъедания щелочным стеклом каолинового и шамотного огнеупоров. Вместе с тем существует и некоторая количественная разница в составах шамотного и каолинового стекол: каолиновое стекло более вязкое вследствие большего содержания глинозема в нем, чем и объясняется более высокая стеклоустойчивость каолиновых огнеупоров по сравнению с шамотным.

Приведенные выше соображения относятся к взаимодействию огнеупора и стекла со сравнительно высоким содержанием щелочных окислов, так как в образовании вышеуказанных слоев, и в особенности защитного стеклового слоя, решающая роль, по-видимому, принадлежит концентрации ионов натрия. Подтверждением этого могут служить данные, полученные при исследовании каолиновых брусьев в крупнолабораторной печи № 5 ИИИХимии [4].

Состав варившегося в этой печи стекла приведен в таблице 2. Как видно из приведенных данных, стекло содержит до 20% борного ангидрида и, по-видимому, это обстоятельство, в свою очередь, оказывает большое влияние на механизм разъедания каолинового бруса расплавленным стеклом.

Кампания печи № 5 длилась 7,5 месяца, каолиновые брусья были изолированы легковесными шамотными кирпичами. За указанный промежуток времени в целом имело место сравнительно меньше разъедания каолинового огнеупора, несмотря на теплоизоляцию легковесным шамотом.

Макроскопически каолиновые брусья при изломе показывают три слоя: 1. наружный белый неизменный, 2. средний желтоватый и 3. прилегающий к стекломассе плотный белый. Отличие последнего слоя от первых двух заключается в отсутствии в нем отдельных темных частиц. Не удалось обнаружить какие-либо заметные на глаз следы образования контактных слоев на огнеупоре или прилипшего к огнеупору стекла.

В таблице 2 приведены химические составы указанных слоев каолинового огнеупора, контактного стекла и вырабатываемого стекла. Анализы огнеупора и контактного стекла были произведены для брусьев, отобранных из варочной, осветлительной и выработочной частей печи № 5. Во всех случаях анализы как огнеупора, так и контактного стекла почти повторяют данные, приведенные в таблице 2. Микроснимок огнеупора и прилипшего стекла (рис. 2) также показывает отсутствие контактных слоев. Как и в предыдущем случае, в стекле заметны пузыри, образовавшиеся вследствие растворения огнеупора [6]. Отсутствие контактных слоев в рассматриваемом случае говорит о том, что лимитирующим процессом в скорости разъедания каолинового огнеупора в боросиликатном стекле сле-

дует полагать скорость процесса растворения самого огнеупора. Скорость же растворения образовавшегося контактного стекла в основной стекломассе в этом случае, по-видимому, очень высокая, и таким образом это стекло не может служить в качестве защитного стеклослоя.

Сравнением составов фарфоровидного слоя (таблица 1) и слоя 3 (таблица 2), то есть двух крайних слоев огнеупора, соприкасающихся со стеклофазой, можно отметить следующие особенности: сравнительно высокое содержание щелочных окислов и низкое содержание глинозема в фарфоровидном слое, отсутствие следов бора в слое 3. Если в фарфоровидном слое имеет место некоторая диффузия щелочных ионов и избирательное выделение муллита, в результате которого и происходит отмеченное повышение щелочей и снижение окиси алюминия в фарфоровидном слое, то протекание такого процесса в слое 3 при варке боросиликатного стекла совершенно исключено. Это обстоятельство обусловлено составом стекла и, в первую очередь присутствием борного ангидрида в стекле 3С—5К.

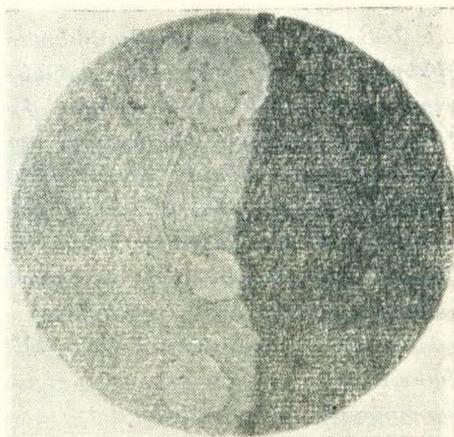


Рис. 2. Микрофото контакта каолин-стекломасса (боросиликатное стекло) свет проходящий, ув. 55х —

Таблица 2

Слой	Окислы						Na <sub>2</sub> O (по разности)
	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO		
Слой 1 . . . . .	55,30	—	40,92	1,31	0,70	1,34	
Слой 2 . . . . .	55,80	—	41,29	0,99	0,62	1,30	
Слой 3 . . . . .	54,70	—	41,50	1,30	0,55	1,85	
Контактное стекло . . . . .	64,91	19,79	4,54	0,26	0,59	9,91	
Выработанное стекло . . . . .	65,2	19,90	4,40	0,21	0,57	9,70	

Известно, что бор и натрий оказывают противоположное влияние на процесс образования муллита [7]. Различный характер разъедания каолинового бруса в щелочном и боросиликатном стеклах, по-видимому, связан с влиянием состава стекла на процесс муллитизации на контакте огнеупора со стекломассой, а именно с наличием в стекле 3С—5К бора.

Таким образом, изменение состава стекла может привести к качественным изменениям в механизме разъедания огнеупора расплавленной стекломассой, которое в целом определяет стеклостойчивость данного огнеупора.

Մ. Գ. ՄԱՆՎԵԼՅԱՆ, Կ. Ա. ԿՈՍՏՅԱՆՅԱՆ ԵՎ Ե. Է. ԵՐԶՆԿՅԱՆ  
 ՀՐԱԿԱՅՈՒՆ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ՔԱՅՔԱՅՈՒՄԸ ԱՊԱԿՈՒ ԵՓՄԱՆ  
 ԷԼԵԿՏՐՈԿԱՆ ՎԱԹԱՐԱՆՆԵՐՈՒՄ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Նախորդ հետազոտություններում ցույց է տրված, որ բարձրաճիմք ապակիների (ապակի № 2) էլեկտրական ելիման ժամանակ, ապակու և շամոոչա հրակայունի միջև տեղի ունեցող փոխազդեցության շնորհիվ առաջ են գալիս մի շարք կոնտակտային շերտեր, որոնցից շամոոչային ապակու շերտը վճռական դեր է կատարում հրակայունին քայքայումից պահպանելու գործում: Բարձրաճիմք ապակու և բորոսիլիկատային ապակիների (ՅՇ—5Ք) ելիմանը կառլինային հրակայունով երեսայտոված վառարաններում, որը կատարվել է Երևանի էլեկտրաշամոյերի գործարանի № 3 փորձնական էլեկտրական վառարանում (ապակի № 2) և Քիմիայի գիտահետազոտական ինստիտուտի № 5 էլեկտրական վառարանում (ՅՇ—5Ք) հնարավորություն է ապլիս որոշ կապ հաստատել այդ կոնտակտային շերտերի ստացալման, հրակայունի և ապակու բաղադրությունների միջև: Յուց է տրված, որ բարձրաճիմք ապակու և կառլինային հրակայունի քայքայման ժամանակ առաջ են գալիս գրեթե նույն շերտերը, որոնք ստանում են շամոոչա հրակայունի գեպրում: Այդ շերտերի բաղադրությունները ցույց է տրված № 1 աղյուսակում: Այստեղ առաջ եկած կառլինային ապակու պահպանիչ շերտը շամոոչային ապակու շերտից զանազանվում է ալյումինի օքսիդի ալելի բարձր պարունակովյամք, որը մեծացնում է այդ շերտի հրակայունությունը: 1 նկարում բերված է ճենադակյա, էմալենման և կառլինային ապակու կոնտակտային շերտերի միկրոդուսանկարը, որում երևում է, որ էմալենման շերտում հիմնական բյուրեղական ֆազը մոլլիտն է:

Կառլինային հրակայունում բորոսիլիկատային ապակու ելիման ժամանակ կոնտակտային շերտեր առաջ չեն գալիս (տե՛ս 2 աղյուսակը և 2 նկարը):

Բացատրվում է այդ նրանով, որ երկրորդ գեպրում կառլինային հրակայունի քայքայման պրոցեսի ամենազանգաղ ստադիան հենց հրակայունի լուծումն է հալված ապակում, մինչդեռ կառլինի և բարձրաճիմք ապակու փոխազդեցության արագությունը պայմանավորված է կառլինային ապակու և էմալենման շերտերի լուծմամբ: Կոնտակտային շերտերի ստացալման համար, րատ երևույթին, վճռական նշանակություն ունի բորի պարունակությունը հիմնական ապակում, որը կարող է մոլլիտացման պրոցեսի վրա բացասական ազդեցություն ունենալ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

- 1 Մանվելյան Մ. Գ., Մելիկ-Ախնազարյան Ա. Փ., Կոստանյան Կ. Ա., Ուլաճաճյան Ս. Օ., Երզնկյան Ե. Ա. և Օգանեսյան Ս. Ե. «Известия АН Армянской ССР», (сер. техн. наук), т. XI, № 4, 1958.
- 2 Безбородов М. А. «Амни и свили в стекле. М., 1953.
- 3 Մանվելյան Մ. Գ., Մելիկ-Ախնազարյան Ա. Փ., Կոստանյան Կ. Ա., Ուլաճաճյան Ս. Օ., Տաթևոսյան Կ. Մ. «Известия АН Армянской ССР» (сер. техн. науки) (в печати).
- 4 Մանվելյան Մ. Գ., Մելիկ-Ախնազարյան Ա. Փ., Կոստանյան Կ. Ա., Երզնկյան Ե. Ա., Ուլաճաճյան Ս. Օ. և Տաթևոսյան Կ. Մ. «Стекло и керамика», № 2, 1960.
- 5 Մանվելյան Մ. Գ. և Մալխասյան Զ. Գ. «Известия АН Армянской ССР» (сер. техн. наук), т. XIII, № 1, 1960.
- 6 Славянский Т. В. Газы в стекле. Оборонгиз, 1958.
- 7 Августинник А. И. Физическая химия силикатов. М., 1948.