

Научная статья
УДК 621.039.736
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.037

ИССЛЕДОВАНИЯ КОРРОЗИОННОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ В РАСПЛАВАХ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

Сергей Минуллович Шайдуллин¹, Павел Васильевич Козлов², Михаил Борисович Ремизов³

^{1, 2, 3}Федеральное государственное унитарное предприятие «ПО «Маяк»», Озерск, Россия

²Озерский технологический институт — филиал Национального исследовательского ядерного университета (Московского инженерно-физического института), Озерск, Россия

^{1, 2, 3}cpl@po-mayak.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1764-2491>

Аннотация

Срок службы печей остекловывания, как правило, лимитируется не общим неудовлетворительным состоянием всей огнеупорной кладки, а разрушением (часто аварийным) ограниченного числа конструктивных элементов варочного бассейна и газового пространства в зонах варки и максимальных температур. Боросиликатное стекло характеризуется более высокой температурой варки и обладает повышенной коррозионной активностью. В данной работе проведены испытания коррозионной стойкости огнеупорных материалов в расплавах боросиликатных стекол.

Ключевые слова:

боросиликатное стекло, огнеупорный материал, остекловывание, коррозионная стойкость

Для цитирования:

Шайдуллин С. М., Козлов П. В., Ремизов М. Б. Исследования коррозионной устойчивости огнеупорных материалов в расплавах боросиликатных стекол // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 4. С. 220–225. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.037

Original article

STUDY OF CORROSION RESISTANCE OF REFRACTORY MATERIALS IN BOROSILICATE GLASS MELTS

Sergey M. Shaydullin¹, Pavel V. Kozlov², Mikhail B. Remizov³

^{1, 2, 3}Federal State Unitary Enterprise Mayak Production Association, Ozyorsk, Russia

²Ozyorsk Institute of Technology, branch of National Research Nuclear University MEPhI, Ozyorsk, Russia

^{1, 2, 3}cpl@po-mayak.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1764-2491>

Abstract

The service life of vitrification furnaces is limited, as a rule, not by poor condition of the entire refractory brickwork but rather by damage (frequently accidental one) to a limited number of structural elements of the melting tank and gas plenum located in the melting zones and zones of maximum temperatures. Borosilicate glass is characterized by a higher melting temperature and increased corrosion activity. The paper presents the test results related to the study of corrosion activity of refractory materials in borosilicate glass melts.

Keywords:

borosilicate glass, refractory material, vitrification, corrosion resistance

For citation:

Shaydullin S. M., Kozlov P. V., Remizov M. B. Study of corrosion resistance of refractory materials in borosilicate glass melts // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 4. P. 220–225. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.037

Введение

На ПО «Маяк» несколько десятков лет функционирует радиохимическое производство по экстракционной переработке облученного ядерного топлива реакторов ВВЭР-440, БН-600, реакторов транспортных судовых установок и реакторов, предназначенных для научно-исследовательских целей. Наиболее опасным видом отходов, образующимся в ходе данного процесса, являются высокоактивные растворы, содержащие продукты деления топлива, его активации, а также конструкционные материалы.

Ориентировочно в 2028 г. должен быть запущен в работу новый комплекс остекловывания (НКО), на котором указанные отходы будут отверждаться в боросиликатное стекло. Метод остекловывания

обеспечивает перевод жидких ВАО в стеклообразное состояние для последующего безопасного длительного хранения. В настоящее время промышленные установки по остекловыванию ВАО работают в России, США, Франции, Великобритании, Германии и Японии. Функционируют они с применением двух технологий остекловывания – в электропечах прямого электрического нагрева и в индукционных печах. Наиболее распространенной, отработанной и производительной является первая технология. Согласно разработанной концепции нового комплекса остекловывания в его составе предполагается использование эвакуируемого малогабаритного плавителя прямого электрического нагрева с производительностью по упаренному раствору ВАО около 20 л/ч [1].

Плавитель предназначен для варки боросиликатного стекла, характеризующегося (по сравнению с алюмофосфатным стеклом) рядом преимуществ: значительно большей емкостью по отношению к продуктам деления, химической и радиационной стойкостью, устойчивостью к раскристаллизации [2]. В то же время боросиликатное стекло отличается более высокой температурой варки (от 1100 до 1200 °С).

Срок службы печей, как правило, лимитируется не общим неудовлетворительным состоянием всей огнеупорной кладки, а разрушением (часто аварийным) ограниченного числа конструктивных элементов варочного бассейна и газового пространства в зонах варки и максимальных температур. Например, скорость коррозии огнеупоров на уровне стекломассы может быть от двух до пяти раз больше, чем на всей площади огнеупорной кладки ниже зеркала стекломассы [3]. К таким элементам, применительно к печам остекловывания ВАО, прежде всего относится верхний участок стен варочного бассейна. Существенный вклад также дает межшовная коррозия, возникающая вследствие превышения нормативных зазоров в кладке.

Цель настоящей работы состояла в поиске наиболее устойчивых в расплавах боросиликатных стекол огнеупорных материалов отечественного производства применительно к условиям отверждения ВАО. Для этого были проведены испытания образцов ряда современных материалов с несколькими стеклообразующими составами, включающими различное содержание коррозионно-активных компонентов, а также осуществлено сравнение испытанных образцов по показателям коррозионной стойкости (скорость, характер и степень коррозии) и сделан предварительный выбор огнеупоров с наилучшими показателями, перспективных для создания плавителей нового поколения.

Методика проведения исследований

Для проведения исследований коррозионных и эрозионных показателей были отобраны четыре различные марки огнеупорных материалов отечественного производства (АО «Подольские огнеупоры» и ООО НТЦ «Бакор»).

Перечень образцов и их характеристики приведены в табл. 1. Предоставленные материалы исследовались в виде брусков квадратного сечения со стороной от 10 до 15 мм, длиной от 50 до 120 мм.

Таблица 1

Перечень исследуемых образцов огнеупоров и их характеристики

Марка образца	Тип материала	Производитель	Химический состав
БК-41	Плавнелитой бадделеитокорундовый огнеупор	АО «Подольские огнеупоры»	Al ₂ O ₃ – 43,5 %; ZrO ₂ — 41,0 %; SiO ₂ — 13,0 %; Na ₂ O — 1,2 %
ХСМВУ	Хромоксидный виброналивной керамический огнеупор	ООО «НТЦ «Бакор»	Cr ₂ O ₃ , не менее 92,5 %
ХЛВУ	Хромоксидный литой керамический огнеупор		Cr ₂ O ₃ , не менее 92,5 %
ХКТ-30	Керамические хромалюмоциркононовые огнеупоры		Cr ₂ O ₃ , не менее 27,0 %

Для проведения испытаний огнеупорных материалов в качестве коррозионно-активных сред были выбраны два различных вида стекол, массовые составы которых в пересчете на оксиды представлены в табл. 2.

Различие в температурах испытаний существенно и может оказать заметное влияние на скорость коррозии, которая находится в экспоненциальной зависимости от температуры в соответствии с уравнением Аррениуса [4]. Условия коррозионных испытаний приведены в табл. 3.

Из таблицы 3 видно, что при температуре 1050 °С стекло № 1 имеет вязкость 15 дПа, а стекло № 2 — 60 дПа. Вязкость расплава является одним из главных факторов, определяющих его коррозионную активность по отношению к огнеупору. Вязкость стекол исследовали на лабораторном вибрационном вискозиметре, работа которого основана на зависимости амплитуды вынужденных колебаний стержня от вязкости жидкости, в которой эти колебания происходят.

Таблица 2

Состав стекол № 1 и 2, использованные
в качестве коррозионно-активных сред в испытаниях

Оксиды	Состав стекла № 1, %	Состав стекла № 2, %
SiO ₂ *	33,39	44,53
Al ₂ O ₃ *	2,93	3,90
Na ₂ O*	13,91	18,56
B ₂ O ₃ *	15,28	20,38
MgO*	0,42	0,56
CaO*	3,4	4,53
SiO ₂ (добавка)	13	6,13
Na ₂ O (добавка)	3,4	0,43
BAO:		—
SrO	1,63	—
ZrO ₂	2,27	—
MoO ₃	2,04	—
Cs ₂ O	1,04	—
La ₂ O ₃	0,61	—
CeO ₂	2,62	—
Nd ₂ O ₃	2,09	—
NiO	0,26	—
Cr ₂ O ₃	0,38	—
Fe ₂ O ₃	1,31	—

Примечание. * — компоненты фритты.

Таблица 3

Условия коррозионных испытаний со стеклами составов 1–2

Условия	Состав стекла №			
	1	1	2	2
Температура, °С	1050	940	1150	1050
Вязкость, дПа	15	60	15	60
Время испытаний, ч	100	100	100	100

Для проведения испытаний была взята за основу методика, разработанная в Государственном институте стекла и заключающаяся в определении потери массы или объема материала в единицу времени контакта огнеупора с расплавом стекла.

Детальную характеристику стеклоустойчивости огнеупорных материалов можно получить только при ее комплексном определении в статических и динамических условиях [4].

В статических условиях образцы огнеупоров подвергаются максимальной коррозии по уровню расплава, что определяет характер разъедания при эксплуатации огнеупоров в промышленных стекловаренных печах. Проведение испытаний в статических условиях осуществлялось путем выдержки в течение 100 ч частично погруженных в расплав стекла на глубину около 10 мм образцов огнеупоров в алундовых тиглях. В настоящей работе в статическом режиме были испытаны огнеупорные материалы всех четырех марок (см. табл. 1), со всеми составами стекломасс (см. табл. 2).

Испытания в динамических условиях проводились при вращении вокруг продольной вертикальной оси образцов огнеупоров, погруженных на глубину около 20 мм в расплав стекломассы в тигле в течение 100 ч. Скорость вращения образцов, равная 60 об/мин, соответствовала скорости движения стекломассы в печи ЭП-500 2,8 м/мин [5].

При проведении коррозионных испытаний определяли линейную скорость разъедания на уровне стекломассы (мм/сут). Кроме того, проводили замеры сечения образцов примерно по середине глубины погружения.

Определяли убыль массы (Δm) для всех исследованных образцов и рассчитывали: исходную площадь контакта образцов с расплавом стекла; объем части образца, погруженной в расплав; величину убыли этого объема.

По значениям этих данных рассчитывали потерю массы образцами, отнесенную к величине поверхности контакта образца с расплавом — $\Delta M / S$ (мг/см²), и величину относительной убыли объема в процентах. Масса образцов в граммах определялась взвешиванием на технических весах с точностью до третьего знака. Площадь контакта рассчитывалась по результатам линейных замеров образцов с точностью до 0,1 мм.

Результаты

Линейная скорость коррозии и удельная потеря массы для испытанных в статическом режиме материалов с составами № 1, 2 представлены на рис. 1.

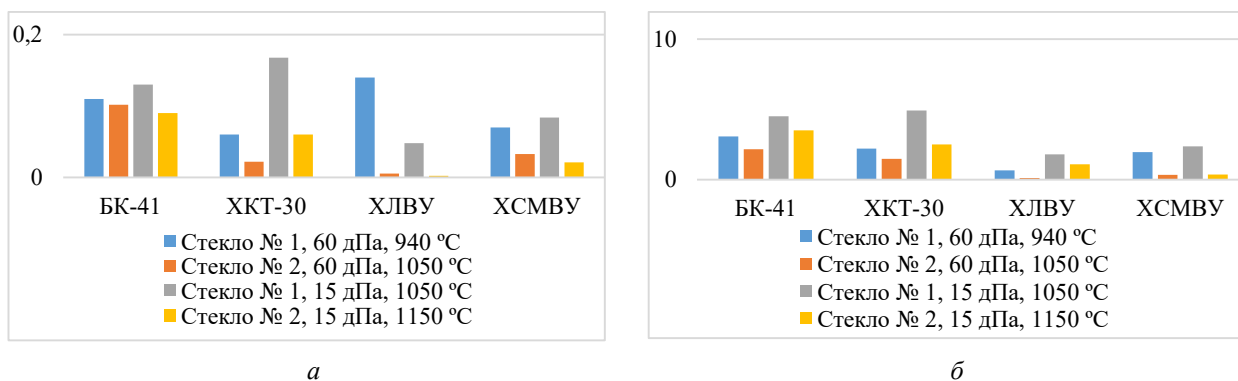


Рис. 1. Линейная скорость коррозии огнеупоров, мм/сут (а); удельная потеря массы огнеупорами, мг/см² (б)

Однозначную картину из представленных результатов по влиянию состава стекла и температуры его испытаний на величину коррозионного разрушения материалов получить не удалось вследствие большого разнообразия изученных огнеупоров. В то же время некоторые частные выводы могут быть сделаны. Так, более высокую активность расплава в случае с составом № 1 можно объяснить большим содержанием коррозионно-активных компонентов. В целом можно заключить, что возрастание концентраций оксидов серы, железа, хрома и никеля в стекле при одинаковой вязкости расплавов и повышают скорость коррозии огнеупорных материалов. Заметного влияния повышенное содержание оксида бора и оксида натрия на коррозионную активность стекол не обнаружено.

Для всех образцов огнеупоров в легкоплавком стекле наблюдаются более высокие показатели коррозии, нежели в тугоплавком, несмотря на меньшую температуру испытаний. При испытаниях в расплаве тугоплавкого стекла в образцах ХЛВУ и ХСМВУ заметных следов коррозии даже на границе расплава не обнаружено. Высокую коррозионную стойкость в обоих расплавах показал и образец ХКТ-30.

Согласно данным, представленным на рис. 1, удельная потеря массы огнеупорами не превысила 5 мг/см², наибольшую коррозионную активность продемонстрировали расплавы состава № 1.

Представленные гистограммы показывают, что наибольшую коррозионную устойчивость проявили огнеупоры марки ХЛВУ. Несколько меньшую коррозионную стойкость продемонстрировали огнеупоры марки ХСМВУ. Остальные материалы показали меньшую коррозионную стойкость по сравнению с указанными выше огнеупорами.

Из сказанного выше можно сделать частный вывод о превосходстве материалов ХЛВУ и ХСМВУ в отношении коррозионной стойкости.

На рисунке 2 приведены результаты коррозионных испытаний в динамическом режиме.

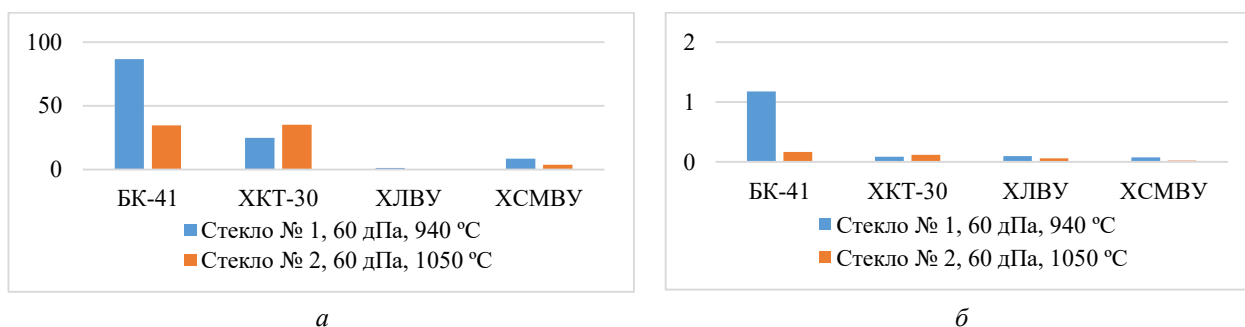


Рис. 2. Объемная степень коррозии огнеупоров в динамическом эксперименте, % (а); линейная скорость коррозии огнеупоров в динамическом эксперименте, мм/сут (б)

Объемная степень коррозии для рассмотренных материалов варьируется в диапазоне значений от 0,3 % (у ХЛВУ) до 87 % (у БК-41). Линейная скорость коррозии в динамике для рассмотренных материалов варьируется в диапазоне значений от 0,06 мм/сут (у ХЛВУ) до 1,18 мм/сут (у БК-41).

По данным эксперимента очевидно превосходство хромоксидных огнеупоров производства ООО НТЦ «Бакор» над БК-41 в части устойчивости к коррозионному воздействию расплавов стекол.

Проведенные исследования показали, что коррозионные характеристики образцов огнеупоров в значительной мере зависят от состава расплава стекла. Во всех экспериментах скорость коррозии в расплаве легкоплавкого стекла выше, чем в расплаве тугоплавкого стекла.

Сравнивая линейную скорость коррозии образцов в легкоплавком стекле, видно, что снижение его вязкости (увеличение температуры) практически для всех образцов привело к ее существенному увеличению. В то же время для тугоплавкого стекла снижение вязкости мало повлияло на линейную скорость коррозии.

Выводы

По результатам проведенных испытаний будет осуществлен выбор материала футеровки следующей электростекловаренной печи типа ЭП, а также удаляемого малогабаритного плавителя нового поколения. Учитывая результаты коррозионных испытаний материалов, а также другие их свойства и производственно-экономические факторы, рекомендуется для опытного малогабаритного плавителя выбрать материал ХКТ-30 производства НТЦ «Бакор». Для сооружения промышленной электропечи типа ЭП рекомендуется не отказываться от материала типа БК-41 как наиболее надежного и практически изученного огнеупора.

Список источников

1. Шайдуллин С. М., Ремизов М. Б., Козлов П. В., Мелентьев А. Б., Вербицкий К. В., Бендасов Д. И., Ребрин М. А. Новый вакуируемый малогабаритный плавитель с донным сливом дизайна ФГУП «ПО «Маяк»» для отверждения ВАО в боросиликатное стекло // Вестник Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ». М.: ООО МАИК «Наука/Интерпериодика», 2021. Т. 10, № 2. С. 183–190.
2. Алой А. С., Трофименко А. В., Кольцова Т. И., Никандрова М. В. Физико-химические характеристики остеклованных модельных ВАО ОДЦ ГХК // Радиоактивные отходы. 2018. № 4(5). С.67–75.
3. Станек Я. Электрическая варка стекла / под ред. Ю. А. Гулюяна; перев. с чешского Б. С. Андрияшина. М.: Легкая индустрия, 1979. С. 248.
4. Попов С. А. Коррозия и служба огнеупорных материалов в ваннах стекловаренных печах при высокотемпературной варке стекла: обзор // ВНИИЭСМ. М., 1974.
5. Ремизов М. Б., Казадаев А. А., Козлов П. В., Гаспарян М. Д., Соколов В. А. Коррозионные испытания плавленолигитных огнеупорных материалов в расплавах алюмофосфатных стекол // Огнеупоры и техническая керамика. 2015. № 6. С. 3–8.

References

1. Shaydullin S. M., Remizov M. B., Kozlov P. V., Melent'ev A. B., Verbitskiy K. V., Bendasov D. I., Rebrin M. A. Novyi evakuiromy malogabaritnyi plavitel' s donnym slivom dizayna FGUP "PO "Mayak" dlya otverzhdeniya

- VAO v borosilikatnoye steklo [New removable small-scale melter with bottom drain designed by Mayak for HLW immobilization in borosilicate glass]. *Vestnik Natsional'nogo Issledovatel'skogo Yadernogo Universiteta "MIFI"* [Bulletin of National Research Nuclear University MEPhI], Moscow, MAIK "Nauka/Interperiodika", 2021, vol. 10, no. 2. pp. 183–190. (In Russ.).
2. Aloy A. S., Trofimenko A. V., Kol'tsova T. I., Nikandrova M. V. Fiziko-khimicheskie kharakteristiki osteklovannykh model'nykh otkhodov VAO ODTs GKKhK [Physical and chemical characteristics of the vitrified simulated HLW at EDC of MCC]. *Radioaktivnye otkhody* [Radioactive waste], 2018, no. 4 (5), pp. 67–75. (In Russ.).
 3. Stanek Ya. *Electricheskaya varka stekla* [Electric glass melting]. Moscow, Legkaya industriya, 1979, 248 p. (In Russ.).
 4. Popov S. A. *Korroziya i sluzhba ogneupornykh materialov v vannyykh steklovarenykh pechakh pri vysokotemperaturnoy varke stekla: Obzor/ VNIIESM* [Corrosion and service life of refractory materials in bath-type glass melting furnaces at high-temperature glass melting: Review. All-Union Scientific Research Institute for Scientific and Technical Information and Economics of Construction Materials Industry]. Moscow, 1974. (In Russ.).
 5. Remizov M. B., Kazadaev A. A., Kozlov P. V., Gasparyan M. D., Sokolov V. A. Korroziionnye ispytaniya plavnolitykh ogneupornykh materialov v rasplavakh alyumofosfatnykh styokol [Corrosion tests of melt-molded aluminophosphate glasses]. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika* [Refractories and technical ceramics], 2015, no. 6, pp. 3–8. (In Russ.).

Информация об авторах

С. М. Шайдуллин — аспирант, инженер-технолог;

П. В. Козлов — кандидат технических наук, начальник исследовательской лаборатории;

М. Б. Ремизов — кандидат технических наук, ведущий инженер.

Information about the authors

S. M. Shaydullin — Graduate Student, Process Engineer;

P. V. Kozlov — PhD (Technical Sciences), Head of the Research Laboratory;

M. B. Remizov — PhD (Technical Sciences), Lead Engineer.

Статья поступила в редакцию 29.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 29.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.