
PRACE

**Instytutu Szkła, Ceramiki
Materiałów Ogniotrwałych
i Budowlanych**

Scientific Works
of Institute of Glass, Ceramics
Refractory and Construction Materials

Nr 1

ISSN 1899-3230

Rok I

Warszawa–Opole 2008

HALINA WAŁĘGA-CHWASTEK*

TERESA WALĄ**

KINGA CZECHOWSKA***

Tendencje w stosowaniu materiałów ogniotrwałych w przemyśle szklarskim

W artykule opisano główne cele rozwoju konstrukcji pieców do wytopu szkła oraz wiodące kierunki w nowoczesnych konstrukcjach topliwych wanien szklarskich. Opisano tendencję w stosowaniu materiałów ogniotrwałych w piecach opalanych palnikami tlenowo-paliwowymi oraz scharakteryzowano czynniki decydujące o doborze materiałów ogniotrwałych na potrzeby przemysłu szklarskiego. Zaprezentowano również wyniki badań własnych dotyczących opracowania tworzyw spinelowych $MgO \cdot Al_2O_3$, charakteryzujących się lepszą odpornością korozyjną na działanie par sodu w stosunku do tworzyw krzemionkowych (materiałów obecnie stosowanych w strefach gorących wanien szklarskich szkła sodowych) i dobrymi własnościami mechanicznymi i termomechanicznymi.

1. Wstęp

Sytuacja rynkowa przemysłu szklarskiego jest bezpośrednim impulsem do poszukiwania nowych, bardziej efektywnych sposobów produkowania szkła przez producentów.

O technologii topienia szkła, doborze konstrukcji pieców, materiałów ogniotrwałych na obmurze decydują i decydować będą czynniki techniczne, ekologiczne i ekonomiczne.

Zasadniczymi celami rozwoju konstrukcji pieców do wytopu szkła jest zapewnienie oszczędnego i racjonalnego zużycia paliw i energii, wdrożenie najbardziej efektywnych rozwiązań techniczno-technologicznych, przy minimalnych nakładach inwestycyjnych, z uwzględnieniem specyficznych warunków techniczno-ekonomicznych dysponowanego nośnika energii, zapewnienie odpowiedniej

*Mgr inż., Instytut Szkła, Ceramiki, Materiałów Ogniotrwałych i Budowlanych w Warszawie, Oddział Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach.

** Mgr inż., Instytut Szkła, Ceramiki, Materiałów Ogniotrwałych i Budowlanych w Warszawie, Oddział Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach.

*** Mgr inż., Instytut Szkła, Ceramiki, Materiałów Ogniotrwałych i Budowlanych w Warszawie, Oddział Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach.

wielkości i jakości produkowanego szkła oraz, w maksymalnym stopniu, ochrony środowiska. W rozwoju konstrukcji topliwych wanieli szklarskich zaobserwować można dwa zasadnicze kierunki:

- doskonalenie konstrukcji basenów pieców wannowych;
 - poszukiwanie bardziej efektywnych rozwiązań konstrukcyjnych układów opalania.
- W ostatnim dziesięcioleciu procesy *oxy-fuel* zyskują coraz większą akceptację w przemyśle szklarskim. Procesy te polegają na zastosowaniu tlenu (zamiast powietrza) do opalania pieców szklarskich. Wykorzystanie tlenu w piecach *oxy-fuel* może być przewidywane na etapie projektowania pieca; można też włączyć wspomaganie opalania używając tlenu w trakcie trwania kampanii pieca, poprzez zastosowanie palników tlenowo-paliwowych tzw. *boosting* tlenowy.

Do najważniejszych korzyści zastosowania tlenu do opalania pieców szklarskich należą:

- podwyższenie jakości szkła;
- zwiększenie jednostkowej wydajności topienia nawet o 20%, umożliwiającej wzrost produkcji o ok. 20%;
- zmniejszenie wielkości emisji NO_x nawet o 90%, SO₂ i pyłów nawet ok. 50%;
- zwiększenie stabilności termicznej prowadzenia pieców regeneracyjnych poprzez eliminację różnic temperaturowych, występujących pomiędzy lewą a prawą stroną pieca;
- możliwość dalszej eksploatacji pieców w przypadku niedrożności wymienników cieplnych;
- możliwość zmniejszenia kosztów inwestycyjnych budowy pieców.

Główne niedogodności:

- w dalszym ciągu za wysokie koszty pozyskiwania tlenu;
- konieczność opracowania nowych materiałów ogniotrwałych, które umożliwią osiągnięcie odpowiednich trwałości obmurzy stref ogniowych pieców.

2. Czynniki decydujące o doborze i trwałości materiałów ogniotrwałych stosowanych w przemyśle szklarskim

Wybór materiałów ogniotrwałych jest jednym z istotnych czynników, który ma wpływ na jakość produkowanego szkła, tempo produkcji oraz długość kampanii wanieli szklarskich. W tym celu materiały ogniotrwałe muszą wyróżniać się następującymi własnościami:

- mechanizmy korozji materiałów ogniotrwałych nie mogą wywoływać reakcji, których wynikiem będą generowane wtrącenia trudno rozpuszczalne w szkle;

- kontakt pomiędzy szkłem a materiałem ogniotrwałym, w szczególności składniki materiału ogniotrwałego, nie może wywoływać zjawiska pęcherzykowania w szkłe;
- kinetyka procesu korozji w materiałach musi być związana z powolnymi procesami, co pozwoli na możliwie dłuższą kampanię wytopu szkła (w surowych warunkach operacyjnych);
- materiały muszą zachować stabilność strukturalną w danych warunkach temperaturowych i naprężeniowych;
- materiały muszą być inertne, stabilne termodynamicznie w kontakcie z gazowymi składnikami procesowymi lub o niskiej kinetyce degradacji, np. materiały zwarte lub na powierzchni których tworzy się warstwa pasywna (bariera kinetyczna).

Z rozwojem zatem pieców szklarskich z palnikami tlenowo-paliwowymi – przy przedłużonych kampaniach pieców, zwiększających się wymaganiach niezawodności eksploatacyjnej i podwyższonych temperaturach procesów – szybko rośnie zapotrzebowanie na nowe wysokojakościowe materiały ogniotrwałe.

Tradycyjne krzemionkowe wyłożenia sklepień i ścian pieców szklarskich z palnikami tlenowo-paliwowymi ulegają szybkiej korozji. Mniejszy przepływ gazów w przestrzeni pieców prowadzi do zwiększonych stężeń szkodliwych par tlenków alkalicznych. W rezultacie krzemionka zmienia się w łatwo topliwą fazę alkaliczno-krzemionkową, spada jej zawartość i zmniejsza się trwałość wyłożenia pieca.

Według danych m.in. firm Corning (USA), Sorg GmbH, Utah Refractories może być stosowana krzemionka wysokogatunkowa, o bardzo małych zawartościach kwarcu resztkowego i dobrych własnościach fizycznych. Wyroby powinny być szlifowane, jakość robót murarskich bardzo dokładna i staranna. Przez cały czas kampanii pieca obmurze musi być idealnie szczelne i należy je zaizolować. Izolację od sklepienia krzemionkowego powinna oddzielać szczelna warstwa zaprawy nieprzepuszczająca gazów.

Niemniej, oprócz możliwości stosowania wysokojakościowych wyrobów krzemionkowych, zagraniczne doświadczenie praktyczne wykazuje, że najlepszymi materiałami na strefy ogniowe pieców w procesie tlenowo-paliwowym są:

- α i β Al_2O_3 , przy czym udział α Al_2O_3 w sumarycznej zawartości α Al_2O_3 + β Al_2O_3 wynosi 30–70% mas;
- spinelowe spiekane;
- AZS o niskiej zawartości fazy szklistej.

W przypadku wanien opalanych w 100% tlenem w obmurchach ścian, jak i w sklepieniach powinny być stosowane materiały topione. W tym przypadku pieców odpada koszt budowy i eksploatacji regeneratorów i rekuperatorów.

Do nowych propozycji, rozwiązań konstrukcyjnych, a zarazem rozwiązań w zakresie zużycia ciepła należy wybór optymalnej metody izolacji cieplnej wyłożeń

ogniotrwałych. Wobec wzrostu cen gazu ziemnego bardzo duże rezerwy dla ograniczenia zużycia ciepła w piecach szklarskich kryje ograniczenie strat ciepłych poprzez ich wymurówkę. Odpowiednia izolacja, właściwie zastosowana, może dać oszczędności ok. 53%.

Istnieją jednak jeszcze poważne możliwości znaczącego zmniejszenia zużycia energii poprzez opracowanie nowych szkieł, o różnych temperaturach topienia, lepsze przygotowanie wsadów do produkcji szkła i zwiększenie efektywności przekazywania ciepła do kąpiel szklanej.

Perspektywy nowych rozwiązań konstrukcyjnych pieców, technologii topienia, stosowanie nowych systemów opalania pieców szklarskich niewątpliwie stanowią konieczność opracowywania i stosowania nowych lub zmodyfikowanych wyrobów ogniotrwałych, o możliwie najwyższej odporności na wszelkiego rodzaju procesy korozyjne.

3. Badania nad otrzymywaniem materiałów spinelowych do celów szklarskich

W ramach prac prowadzonych w Oddziale Materiałów Ogniotrwałych m.in. prowadzono badania nad otrzymaniem ogniotrwałych materiałów na bazie spinelu MA ($MgO \cdot Al_2O_3$) o zawartości $> 99\%$ wag., z przeznaczeniem do pracy w gorących strefach pieców szklarskich, w których stosuje się opalanie tlenem. Materiały te mogłyby być alternatywą między materiałami krzemionkowymi a materiałami topionymi.

Aby otrzymać takie tworzywa, korzystano z mieszanek surowców ziarnistych, w skład których wchodziły ziarna topione i spiekane. Do formowania prób ($d = h = 50$ mm) wykorzystano prasę hydrauliczną z naciskiem jednoosiowym ($p = 100$ lub 130 MPa). Surowce spiekano w piecu gazowym w temperaturze $1720^\circ C/4h$. Otrzymane próby tworzyw poddawano badaniom celem określenia podstawowych własności, tj. porowatości otwartej, gęstości pozornej, wytrzymałości na ściskanie. W przypadku uzyskania zadowalających wyników próby poddawano dalszym badaniom, oznaczano: gazoprzepuszczalność, ogniotrwałość pod obciążeniem, po czym próby poddawano testom korozyjnym na działanie par sodu w warunkach laboratoryjnych.

W tabeli 1 przedstawiono własności przykładowych tworzyw spinelowych MA: 33, 34, 22, 23 oraz własności tworzywa krzemionkowego – produktu handlowego, który jest stosowany w strefach gorących pieców szklarskich szkieł sodowych.

T a b e l a 1

Własności tworzyw

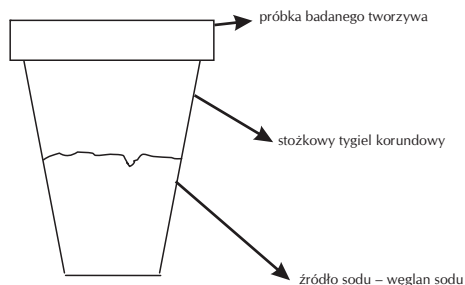
Masy – skład ogólny		Tworzywo krzemion- kowe	MA 33	MA 34	MA 22	MA 23
Spinel topiony		–	43	43	75	75
Spinel spiekany	I	–	27	42	–	–
	II	–	–	–	–	–
MgO + Al ₂ O ₃	I	–	15	–	15	5
	II	–	15	15	10	20
Własności po wypaleniu						
Gęstość pozorna [g/cm ³]		1,8	2,88	2,85	2,93	2,89
Porowatość otwarta [%]		21,5	18,9	20,0	18,2	19,1
Wytrzymałość na ściskanie [MPa]		30	41,9	45,0	34,8	38,8
Gazoprzepuszczalność nperm [*10 ⁻¹³ m ²]		10,6	1,80	1,95	0,87	–
Ogniotrwałość pod obciążeniem [°C]		T0,6=1670 –	T0,5=1628 T1=1700	T0,6=1569 T1=1649	– –	T0,5=1610 T1=1685

3.1. Badania odporności korozyjnej tworzyw na działanie par sodu

Przed przystąpieniem do przeprowadzenia testu odporności korozyjnej przygotowano próbki w postaci krążków o średnicy ok. 50 mm i wysokości 20 mm. Następnie do tygielków z Al₂O₃ (ryc. 1) odważano odpowiednią naważkę węgla sodu jako źródło par sodu. Kiedy test korozyjny prowadzony był przez 12 h, stosowano naważkę 4 g, a w przypadku 24-godzinnego testu stosowano naważkę 8 g.

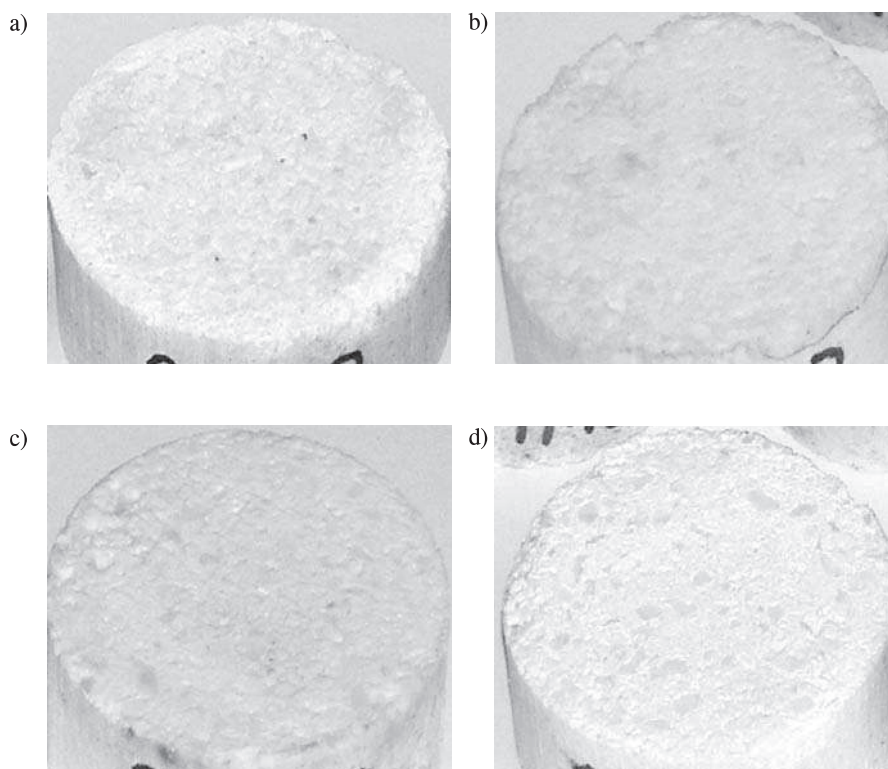
Na tygielkach z przygotowaną naważką umieszczano próbki danego tworzywa, by przykrywały zawartość tygielków. Następnie tygielki z próbką umieszczano w muflach wysokoglinowych z podsypką korundową. Całość umieszczano w piecu gazowym i podgrzewano do temperatury 1370°C. Czas przetrzymania w tej temperaturze wynosił 12 lub 24 h. Rycina 2 przedstawia powierzchnie próbek tworzyw spinelowych po 12 h korozyjnego oddziaływania par sodu, po czym przecinano próbki piłą diamentową, prostopadle do powierzchni formowania, aby zbadać zasięg korozji.

Na rycinach 3–4 zaprezentowano fotografie przekroju próbek tworzywa krzemionkowego i tworzyw spinelowych po 12- i 24-godzinnym teście korozyjnym. Jak widać ze zdjęć, na przekrojach próbka z tworzywa krzemionkowego charak-

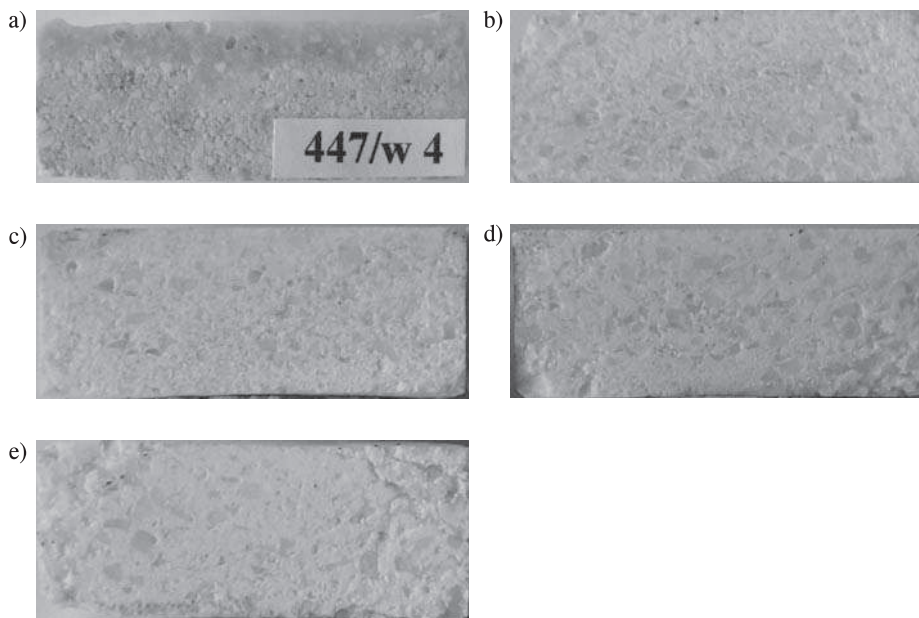


Ryc. 1. Zestaw laboratoryjny do badań odporności korozyjnej tworzyw na działanie par sodu

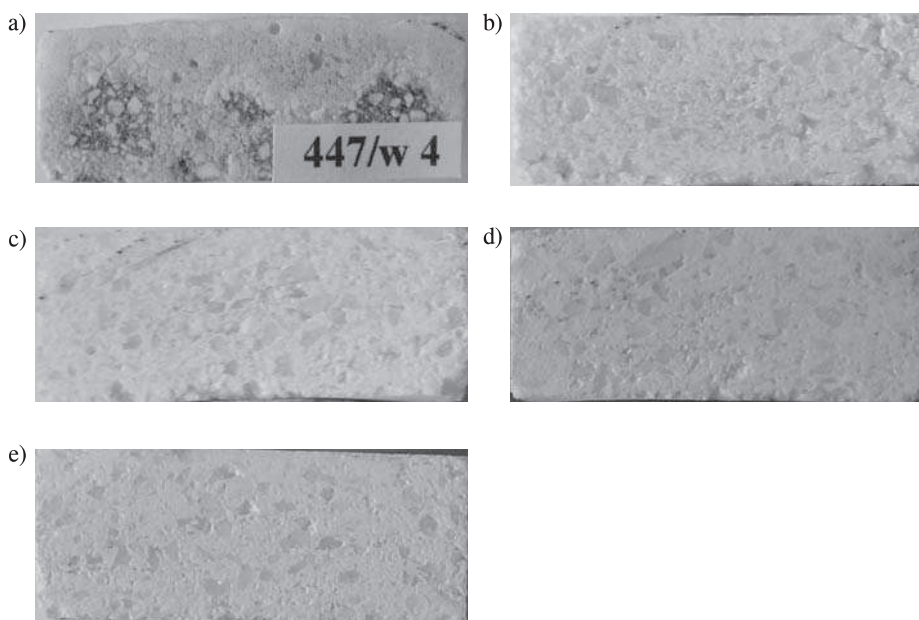
teryzuje się wyraźną warstwą reakcyjną w postaci nadtopionego tworzywa (przy 24-godzinnym teście warstwa charakteryzowała się większym zasięgiem). Dla tworzyw spinelowych, w ujęciu makroskopowym, nie stwierdzono powstania wyraźnie zaznaczającej się warstwy, lecz gdzieś można było zaobserwować rozluźnienie w strukturze materiału. Próbki tworzyw spinelowych przekazano dalej do badań – pod kątem ujęcia zmian w mikrostrukturze.



Ryc. 2. Powierzchnie próbek po 12-godzinnym teście korozyjnym:
a) próbka MA 22, b) próbka MA 23, c) próbka MA 33, d) próbka MA 34



Ryc. 3. Przekroje próbek po 12-godzinnym teście korozyjnym w temperaturze 1370°C:
a) tworzywo krzemionkowe, b) tworzywo spinelowe MA 22, c) tworzywo spinelowe MA 23,
d) tworzywo spinelowe MA 33, e) tworzywo spinelowe MA 34.



Ryc. 4. Przekroje próbek po 24-godzinnym teście korozyjnym w temperaturze 1370°C :
a) tworzywo krzemionkowe, b) tworzywo spinelowe MA 22, c) tworzywo spinelowe MA 23,
d) tworzywo spinelowe MA 33, e) tworzywo spinelowe MA 34.

3.2. Analiza mikroskopowa zmian pokorozyjnych dla tworzyw spinelowych

Analizę mikroskopową zmian pokorozyjnych tworzyw spinelowych wykonano przy użyciu mikroskopu optycznego (MeF2 REICHER, w świetle odbitym na zglądach polerowanych uzyskanych z powierzchni prostopadłych do przebiegu korozji). Zmiany w mikrostrukturze tworzyw polegały na powstaniu budowy strefowej. Na podstawie obserwacji mikroskopowych wyróżniono trzy strefy: zewnętrzną o najbardziej zmienionej pierwotnej mikrostrukturze tworzywa, przejściową oraz wewnętrzną z najmniej zmienioną mikrostrukturą tworzywa.

T a b e l a 2

Zmiany mikrostruktury tworzyw spinelowych MA po korozji parami sodu

Symbol próbki, czas korozji pa- rowej [h]	Grubość stref w [mm]			Maksymalny zasięg zmian	
	zewnętrzna:		przejściowa	[mm]	[%]
	narost	reakcyjna			
MA 22/12	0–0,01	1,0–2,3	3,0–5,0	5,0	25
MA 22/24	0,01	1,5–2,5	10,0–12,0	15,0	75
	* peryklaz – MgO, diaoyudaoit – NaAl ₁₁ O ₁₇ , natryt – Na ₂ CO ₃ , spinel – MA				
MA 23/12	0,01–0,04	0,5–0,7	ok. 2,0	2,7	13,5
MA 23/24	0,04	0,5–1,5	ok. 2,5	4,0	20
	* peryklaz – MgO, portlandyt – Ca(OH) ₂ , natryt – Na ₂ CO ₃ , gibbsyt – γ-Al(OH) ₃ , bajeryt – Al(OH) ₃ , faza niezidentyfikowana, spinel MA				
MA 33/12	0,01–0,06	0,5–1,2	ok. 2,5	3,7	18,5
MA 33/24	0,02–0,07	0,5–1,2	ok. 3,0	4,2	21
	* peryklaz – MgO, bajeryt – Al(OH) ₃ , faza niezidentyfikowana, spinel MA				
MA 34/12	0,02	0,5–0,8	ok. 5,0	5,8	29
	* peryklaz – MgO, brucyt – Mg(OH) ₂ , bajeryt – Al(OH) ₃ , gibbsyt – γ-Al(OH) ₃ , natryt – Na ₂ CO ₃ , spinel MA				
MA 34/24	0,02	0,3–1,2	ok. 6,0	7,2	36
	* bajeryt – Al(OH) ₃ , gibbsyt – γ-Al(OH) ₃ , natryt – Na ₂ CO ₃ , faza niezidentyfikowana, spinel MA				

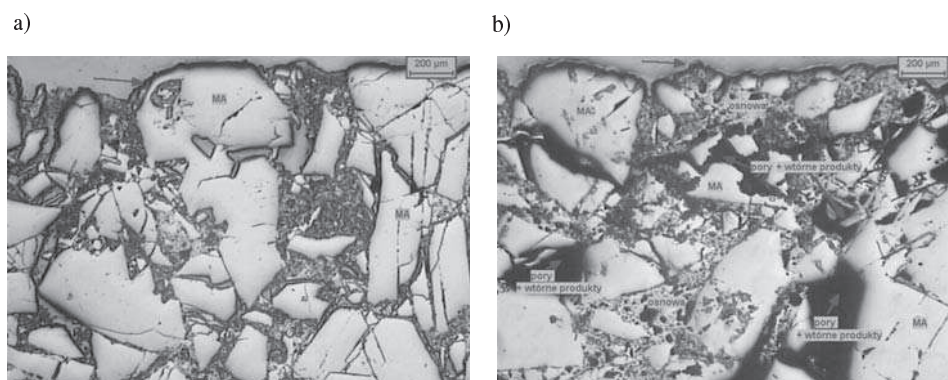
* Badanie składu fazowego metodą XRD przeprowadzono z powierzchni korodowanej – próbka lita.

Strefa zewnętrzna zbudowana była z warstwy narostu i warstwy reakcyjnej powstałych w wyniku bezpośredniego oddziaływania medium korozyjnego z powierzchnią tworzywa. Dla każdej badanej próbki mierzono grubość tych stref w mm. Dodatkowo dla próbek po 24-godzinym teście korozyjnym zbadano skład fazowy metodą dyfrakcji rentgenowskiej strefy zewnętrznej (tab. 2). Na rycinach 5–12 zaprezentowano mikrostruktury wybranych tworzyw MA 22 i MA 33, ilustrujące charakterystyczne strefy.

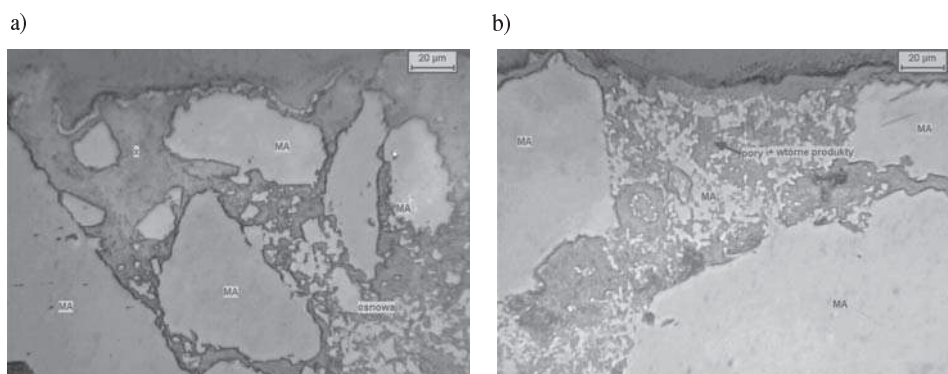
3.3. Omówienie wyników analizy mikroskopowej

Na przykładzie próbek tworzywa MA 22 i MA 33 po 12- i 24-godzinnej korozji parami sodu omówiono zmiany mikrostruktury najmniej i najbardziej skorodowanego tworzywa, której wynikiem było powstawanie produktów korozji i nieciągłości (pęknięć). Badania składu fazowego powierzchni skorodowanej potwierdziły występowanie wtórnych produktów powstałych reakcyjnie. W przypadku tworzywa MA 22 obserwowano zmienioną pierwotną mikrostrukturę do głębokości od ok. 1 do 2,5 mm. Na powierzchni próbki po 12-godzinym teście występowała jasna, nieciągła warstewka narostu o grubości 0–10 μm (ryc. 5a, 6a).

Na powierzchni próbki po 24-godzinym teście występowała lokalnie zwarta, ciemna warstewka narostu o grubości do ok. 10 μm . Warstwa reakcyjna w obu przypadkach (po 12 i 24 h) charakteryzowała się skorodowanymi, spękanymi ziarnami spinelu topionego MA (ryc. 5). Na ziarnach spinelu MA obserwowano charakterystyczne obwódki reakcyjne zmiennej grubości ok. 0–15 μm . Duże ziarna spinelu MA były słabo związane drobnoziarnistą osnową spinelową z udziałem fazy międzykrystalicznej (x) powstałej reakcyjnie. Rentgenograficznie zidentyfikowano w strefie narostu i reakcyjnej: peryklaz – MgO , diaoyudaoit – $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$, natryt – Na_2CO_3 , spinel – MA (ryc. 5–6).



Ryc. 5. Strefa zewnętrzna tworzywa spinelowego MA 22 po teście korozyjnym parami sodu: a) test 12 h, b) test 24 h (czarne skupienia – faza higroskopijna)



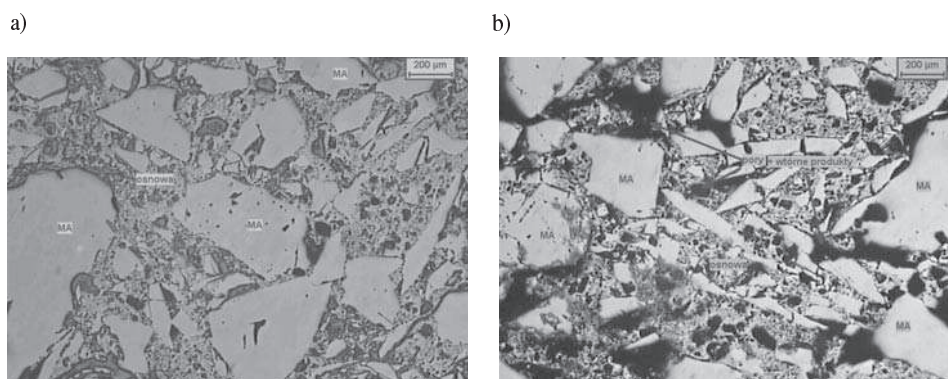
Ryc. 6. Powiększenie mikrostruktury z ryc. 5. Strefa zewnętrzna (osnowa) tworzywa spinelowego MA 22 po teście korozyjnym parami sodu: a) test 12 h, b) test 24 h

Strefa przejściowa tworzywa MA 22 po 12-godzinnym teście korozyjnym (ryc. 7a, 8a) wyróżniała się większym stopniem spiecenia ziarn spinelu MA i drobnokrystalicznej osnowy niż strefa zewnętrzna. Grubość strefy wahała się od 3 do 5 mm. Budowały ją spękaną ziarna spinelu topionego MA i zmieniona osnowa pierwotna z wtórnymi produktami w postaci listewkowych struktur charakterystycznych dla diaoyudaoitu – $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) – i fazy higroskopijnej o wielkości skupień do $10\ \mu\text{m}$ (ryc. 7a i 8a).

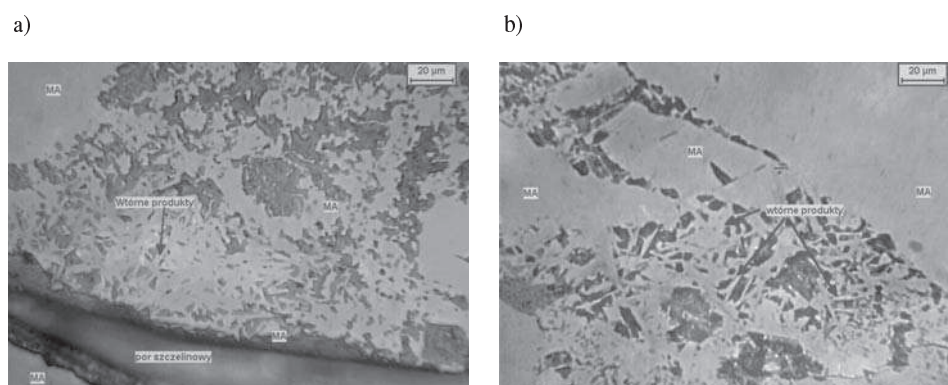
Szczególny dla tej części materiału był wzrost udziału nieciągłości mikrostruktury w postaci porów kanalikowych o średnicach najczęściej od 1 do $3\ \mu\text{m}$ oraz porów szczelinowych i pęknięć o średnicy do $15\ \mu\text{m}$.

Po 24-godzinnym teście grubość strefy reakcyjnej (ryc. 7b, 8b) wahała się od 10 do 12 mm i charakteryzowała się stopniowym przejściem pomiędzy kontaktującymi ze sobą strefami.

Różnice w wykształceniu mikrostruktury w stosunku do strefy tworzywa mniej zmienionego dotyczyły rekrytalizacji w osnowie listewkowych struktur krystalicznych do $25\ \mu\text{m}$ długości i do $2\ \mu\text{m}$ szerokości oraz większych skupień wtórnych produktów, ulegających hydratacji (czarne obszary) – ryc. 8a, b. Maksymalny zasięg zmian mikrostruktury pod wpływem korozji wynosił 5 i 15 mm, odpowiednio po 12 i 24 h testu.

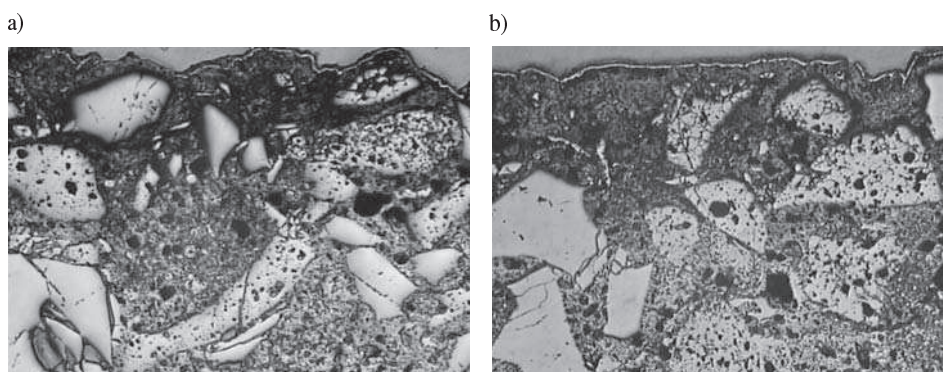


Ryc. 7. Strefa przejściowa (ziarna) tworzywa spinelowego MA 22 po o teście korozyjnym parami sodu: a) test 12 h, b) test 24 h.



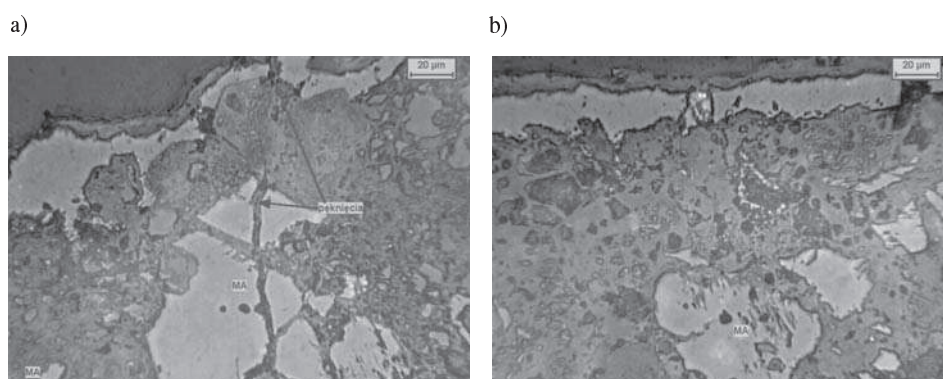
Ryc. 8. Powiększenie mikrostruktury z ryc. 7. Strefa przejściowa (osnowa) tworzywa spinelowego MA 22 po teście korozyjnym parami sodu: a) test 12 h, b) test 24 h

W przypadku tworzywa spinelowego MA 33 obserwowano odmiennie wykształconą mikrostrukturę do głębokości ok. 1,2 mm, w porównaniu do próbki MA 22. Na powierzchniach zewnętrznych próbek po 12- i 24-godzinnym teście korozyjnym widoczny był narost, zbudowany z dwóch warstw – ciemniejszej (strona zewnętrzna) i jaśniejszej (strona wewnętrzna). Grubość narostu była zmienna, maksymalnie dochodziła do 60 µm po 12 h, a do 70 µm po 24 h (ryc. 9–10).



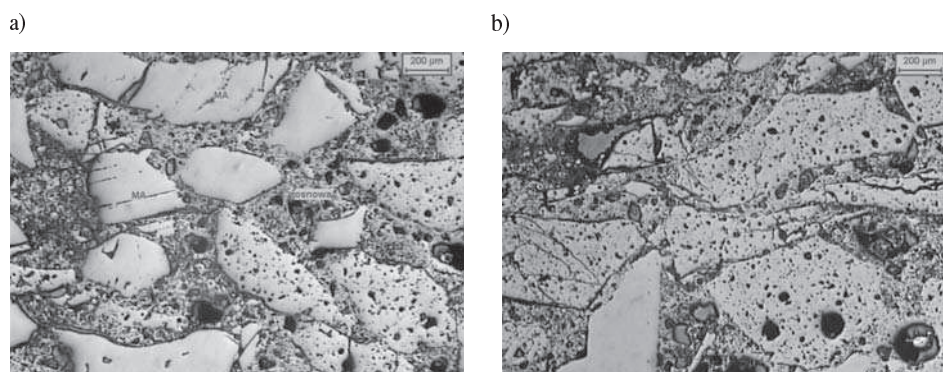
Ryc. 9. Strefa zewnętrzna tworzywa spinelowego MA 33 po teście korozyjnym parami sodu: a) test 12h, b) test 24 h

Strefa reakcyjna tworzywa MA 33 po 12- i 24-godzinnym teście charakteryzowała się spękanymi i skorodowanymi ziarnami spiekane spinelu MA, osadzonymi w przeobrażonej osnowie spinelowej. Metodą XRD zidentyfikowano peryklaz (MgO), spinel MA, bajeryt $Al(OH)_3$ – ryc.10.

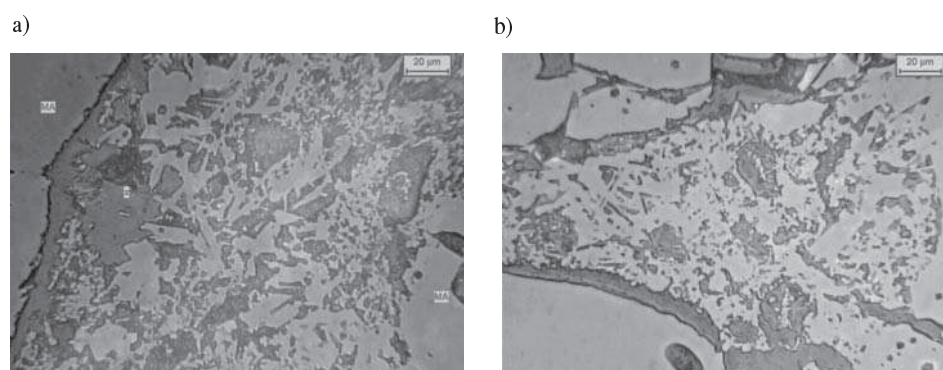


Ryc. 10. Powiększenie mikrostruktury z ryc. 9. Strefa zewnętrzna (osnowa) tworzywa spinelowego MA 33 po teście korozyjnym parami sodu: a) test 12 h, b) test 24 h

Strefa przejściowa tworzywa MA 33 po 12 i 24 h posiadała zasięg ok. 3 mm i charakteryzowała się obecnością defektów w postaci porów otwartych i kanalikowych w osnowie oraz obecnością krystalicznych struktur słupkowych lub płytkowych (β - Al_2O_3), obok rekrytalizowanych spineli MA (ryc. 11–12).



Ryc. 11. Strefa przejściowa (ziarna) tworzywa spinelowego MA 33 po teście korozyjnym parami sodu: a) test 12 h, b) test 24 h



Ryc. 12. Strefa przejściowa (osnowa) tworzywa spinelowego MA 33 po teście korozyjnym parami sodu: a) test 12 h, b) test 24 h

Maksymalny zasięg zmian mikrostruktury próbki MA 33 wyniósł 3,7 mm po 12 h i 4,2 mm po 24 h.

4. Wnioski

1. W toku realizacji prowadzonej pracy udało się otrzymać przynajmniej dwa tworzywa na bazie spinelu $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (99% wag.), charakteryzujące się dobrą odpornością korozyjną na działanie par sodu (zmierzoną w teście w skali laboratoryjnej). Otrzymane tworzywa cechowały się: gęstością pozorną ok. $2,9 \text{ g/cm}^3$, porowatością otwartą ok. 19%, wytrzymałością na ściskanie ok. 40 MPa, a szybkość pełzania w temperaturze $1520\text{--}1555^\circ\text{C}$ wynosiła ok. $0,04\%/h$.
2. Testy korozyjne na działanie par sodu i badania mikrostruktury nowo opracowanych tworzyw po korozji wykazały, że najmniejsze zmiany pokorozyjne, za-

równy po 12, jak i po 24 h przetrzymania cechuje tworzywo spinelowe MA 33. Zasięg zmian w mikrostrukturze po 12 h wynosił 3,7 mm, a po 24 h – 4,2 mm. Największy zasięg zmian stwierdzono w mikrostrukturze tworzywa MA 22; po 12 h wynosił 5 mm, po 24 h – 15 mm.

3. Z rozwojem pieców szklarskich z palnikami tlenowo-paliwowymi, przy przedłużonych kampaniach pieców, zwiększających się wymaganiach niezawodności eksploatacyjnej i podwyższonych temperaturach procesów, szybko rośnie zapotrzebowanie na nowe wysokojakościowe materiały ogniotrwałe. Tradycyjne krzemionkowe wyłożenia sklepień i ścian pieców szklarskich przy zastosowaniu palników tlenowo-paliwowych ulegają szybkiej korozji. Opracowane tworzywa spinelowe mogą być alternatywą między materiałami krzemionkowymi a materiałami topionymi do zastosowań w gorących strefach pieców szklarskich do wytopu szkła wysokosodowych. Przed tym należy uzyskać pozytywne wyniki testów korozyjnych, przeprowadzonych w warunkach przemysłowych.

Literatura

- [1] Bulga Z., Maczek R., Bulga Ł., *Technologiczne aspekty projektowania i budowy pieców szklarskich*, „Szkło i Ceramika” 2007, nr 6, s. 14–19.
- [2] Bulga Z., Maczek R., Bulga Ł., *Korose dinasove klenby kislykovych peci*, „Sklar a Keramik” 2001, nr 10, s. 287–289.
- [3] Galewicz M., *Współczesne kierunki w budowie pieców szklarskich. Intensyfikacja topienia poprzez stosowanie opalania tlenowo-paliwowego (cz. 2)*, „Szkło i Ceramika” 2002, nr 4, s. 16–21.
- [4] Galewicz M., *Współczesne kierunki w budowie pieców szklarskich (cz. 3)*, „Szkło i Ceramika” 2002, nr 6, s. 15–21.
- [5] Beerkens R. G. C., *Silica Loss in Crowns by Reactions with Glass Melt Vapours*, [w:] *Ceramic Engineering and Science Proceedings (66th Conference on Glass Problems)* 2006, No 1, s. 69–80.
- [6] Greenman M., *New Refractory Offers Economy Endurance*, „American Ceramic Society Bulletin” 2007, vol. 86, No 7, s. 37.
- [7] Inoue K., Morimoto K., *Silicon nitride porous body and method of manufacturing the same*. Patent USA 6869902, „Referativnyj Zurnal. Chimija. Technologija Silikatnych i Tugoplavklich Nemetalliceskich Materialov” 2006, No 11, s. 12.
- [8] Cabodi I., Gabil M., *Produits AZS a exsudation reduite*, Patent Francja 0409914, „Referativnyj Zurnal. Chimija. Technologija Silikatnych i Tugoplavklich Nemetalliceskich Materialov” 2006, vol. 21, s. 11.
- [9] Bradley B., *Weighing Your Insulation Options*, „Ceramic Industry” 2006, vol. 156, No 2, s. 26–27.
- [10] Prokhorenko O. A., *Energy-Saving Glassmelting*, „American Ceramic Society Bulletin” 2006, vol. 85, No 10, s. 29–34.
- [11] Czechowska K., Pawetek A., Czechowski J., Wala T., *Sprawozdanie Nr 3460/100257/ BT/ 2005 Badania nad spiekanyimi tworzywami z układów Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2 , Al_2O_3 - Na_2O i Al_2O_3 - MgO przeznaczonych do pracy w środowisku par alkalicznych*, Gliwice, IMO, 2005.

- [12] Czechowska K., Pawelek A., Czechowski J., Wala T., Śliwa A., Jedynak L., Sprawozdanie Nr 3538/100296/ BT/ 2006 Badania nad nowymi materiałami na bazie spinelu MA dla potrzeb przemysłu szklarskiego, Gliwice, IMO, 2006.

*HALINA WAŁĘGA-CHWASTEK
TERESA WALA
KINGA CZECHOWSKA*

TENDENCIES IN THE APPLICATION OF REFRACTORY MATERIALS IN GLASS INDUSTRY

The main objectives of the melting glass construction furnaces development and main directions of the glass melting baths evolution have been presented. The tendencies in the usage of refractory materials in melting furnaces heated with oxygen - fuel burners were described. Decisive factors influencing the selection of refractory materials for glass industry were characterized. Authors presented also own investigations ref. elaborations of spinel ($MgO \cdot Al_2O_3$) refractory materials. The obtained materials characterized good corrosive resistance on the activity of the sodium steams with relation to of silica refractory material (material at present applied in hot zones of baths of soda glass furnaces), and good mechanical and thermomechanical properties.