

2009年中国玻璃行业年会暨技术研讨会

论文集

主编 张佰恒 郝向国



北京科学技术出版社

2009年中国玻璃行业年会暨技术研讨会

论文集

主编 张佰恒 郝向国

 北京科学技术出版社

图书在版编目(CIP)数据

2009年中国玻璃行业年会暨技术研讨会论文集/张佰恒,郝向国主编
—北京:北京科学技术出版社,2009.8

ISBN 978-7-5304-4226-5

I. 2… II. ①张…②郝… III. 玻璃—化学工业—中国—学术会议—文集
IV. TQ171-53

中国版本图书馆CIP数据核字(2009)第118098号

2009年中国玻璃行业年会暨技术研讨会论文集

主 编: 张佰恒 郝向国

责任编辑: 王 藏

特约编辑: 郝向国

封面设计: 林 兵

出 版 人: 张敬德

出版发行: 北京科学技术出版社

社 址: 北京西直门南大街16号

邮政编码: 100035

电话传真: 0086-10-66161952(发行部传真) 66113227(发行部)

0086-10-66161951(总编室)

电子邮箱: bjkjpress@163.com

网 址: www.bkjpress.com

经 销: 新华书店

印 刷: 廊坊市海翔印刷有限公司

开 本: 889mm×1194mm

字 数: 820 千

印 张: 26.25

版 次: 2009年8月第1版

印 次: 2009年8月第1次印刷

ISBN 978-7-5304-4226-5/T·591

定 价: 100.00 元



京科版图书, 版权所有, 侵权必究。
京科版图书, 印装差错, 负责退换。

2009 年中国玻璃行业年会暨技术研讨会

组 委 会

顾 问：张景焄

主 任：张佰恒

副主任：许武毅 杨建军 石新勇 张晓莉

执行副主任：周志武 李 会

成 员：张彦铮 乔 驰 张大伟 文 忠 刘 明 张 鑫

李步春 刘昂峰 金 城 高新元 宋 丽 施玉安

陈 洁 韩 松 陆万顺 周军山 王新春 张立君

刘 军 杨家茂 郝向国 赵占庶 杨玉海

2009 年中国玻璃行业年会暨技术研讨会

《论文集》编委会

主 编：张佰恒 郝向国

副主编：张景焄 周志武 李 会

编 委：石新勇 杨建军 许武毅 陈世龙

王铁华 刘 军 王新春 李 勇

序

金秋九月，硕果累累。在 2009 年中国玻璃行业年会暨技术研讨会隆重召开之际，《2009 年中国玻璃行业年会暨技术研讨会论文集》又与大家如约而至了。

今年的论文集不仅有平板玻璃篇、加工玻璃篇、综合篇等传统章节，还特别增加了建筑光伏篇，以适应新能源产业发展的需要。这个篇章虽然略显简单，研究成果不够丰富，但是对于提高我国玻璃行业的整体水平、了解建筑光伏产业的发展趋势、指导行业的发展具有积极意义。全书四个章节 73 篇、80 多万字的专业论文，涵盖了行业动态、发展趋势、玻璃生产工艺、技术与装备、玻璃熔窑及耐火材料、玻璃新品种新工艺、玻璃性能与检测、加工玻璃与技术、节能与环保等内容，可以说基本上全面反映了我国玻璃行业近年来的发展现状、趋势和水平，全方位、多角度地分析、探讨了目前我国玻璃行业发展中存在的问题及解决的对策，为玻璃行业企业提供了相互学习交流的平台，是玻璃企业技术发展的指导性资料。论文集包含了我国玻璃行业广大科技工作者、专家学者近年来的研究和实践成果，全面体现了我国玻璃行业在各个方面取得的最新成就，凝聚着行业进步的点点滴滴。

当前，我国大力发展新能源产业，持续推行节能减排和建筑节能，给我国玻璃行业的发展带来了新的机遇。把握机遇，实现我国玻璃行业又好又快发展，加大产业结构调整 and 升级，加快技术创新步伐，成为玻璃产业跃上新台阶的必由之路。希望大家从这些成果中吸取宝贵经验，更好地指导企业的发展，并积极探索和开发玻璃行业的新工艺、新技术、新产品，为提升我国玻璃行业的整体水平作出更大贡献。

A stylized handwritten signature in black ink, likely belonging to Ma Wei, the author of the preface.

2009 年 8 月

前 言

由中国建筑玻璃与工业玻璃协会主办,中国南玻集团股份有限公司、信义集团(玻璃)有限公司、中国建筑材料检验认证中心(中国安全玻璃认证中心)和浙江凌志精细化工有限公司共同承办,广州新展有机硅有限公司、广州市白云化工实业有限公司、杭州之江有机硅化工有限公司、北京卓越中空玻璃(材料)有限公司、成都硅宝科技实业有限责任公司、淄博绿能化工有限公司、北京韩江自动化玻璃机械设备有限公司、郑州中原应用技术研究开发有限公司、道康宁(上海)管理有限公司、北京格林京丰防火玻璃有限公司、上海北玻镀膜技术工业有限公司、国家玻璃质量监督检验中心、国家安全玻璃及石英玻璃质量监督检验中心、佛山市索奥斯玻璃技术有限公司、北京中玻新创科技有限公司等单位协办的“2009年中国玻璃行业年会暨技术研讨会”于2009年9月6~7日在广州举行。

年会的目的,是促使全国玻璃行业充分了解当前国内外浮法玻璃及深加工玻璃行业的现状、发展趋势及水平,加强市场预测与新产品研发及行业的横向沟通,为业界同行提供产、学、研相互交流展示的平台,推动行业的技术进步和产业发展,促进学科的人才成长。

因年会时间有限,为了便于行业专业人士交流科研结果,特编辑了年会论文集。年会论文征集共收到80余篇论文,经年会组委会、论文集编委会专家审稿,论文集收录论文73篇,82万余字。这些论文反映了我国近年来浮法玻璃与深加工玻璃研究的新技术、新成果,同时也介绍了行业一线生产实践中取得的一些宝贵经验。论文涵盖行业动态及发展趋势,玻璃生产工艺、技术与装备,玻璃熔窑及耐火材料,玻璃新品种、新工艺,玻璃性能与检测,加工玻璃技术,节能与环保等内容,论文集分为平板玻璃篇、加工玻璃篇、建筑光伏篇和综合篇。

中国建筑材料联合会会长中国建筑玻璃与工业玻璃协会会长张人为先生特为本论文集的出版作序。

本论文集的出版,是有关方面积极配合和各位作者积极参与的结果,年会组委会在此表示衷心的感谢!

由于我们的水平有限,不妥之处,敬请赐教!

编 者

2009年8月

目 录

平板玻璃篇

平板玻璃工业用耐火材料的发展.....	冯中起 王杰曾 陈 龙	(1)
全氧燃烧玻璃熔窑耐火材料的研制.....	武丽华 陈 福 赵恩录 张文玲	(7)
浮法玻璃熔窑全氧燃烧技术应用的关键问题.....	陈 福 赵恩录 张文玲 李军明 等	(13)
超薄浮法玻璃关键技术的开发及应用.....	谢 军 宋建明 倪植森	(19)
超薄浮法玻璃生产控制技术的开发及应用.....	宋建明 谢 军 倪植森	(26)
玻璃的化学成分与霉变的关系及防霉隔离粉的适用性研究.....	朱 虹 程道远 孟庆华 等	(31)
太阳能玻璃专用防霉隔离粉研究.....	李 勇 朱 虹 程道远 孟庆华	(36)
浅谈浮法玻璃质量的控制.....	李金瑞	(42)
浅议浮法玻璃的成型.....	李金瑞	(45)
窑炉后期夹杂物的控制与解决.....	解丽丽	(48)
原料运输成本的分析与机械化装卸的发展.....	陈兰武	(51)
平板玻璃包装技术的发展与包装价值的分析.....	陈兰武	(57)
如何提高和稳定滤筒式除尘器除尘效率.....	姚秀华	(63)
压延玻璃的发展与市场——太阳能低铁超白压延玻璃最新发展动态.....	郝向国 徐美君	(66)
零膨胀锂铝硅透明微晶玻璃的研究进展.....	武丽华 陈 福 郭志敏 王 宙	(82)
建筑装饰用微晶玻璃板材制备方法的对比分析.....	陈 福 赵恩录 李军明	(87)

加工玻璃篇

建筑中空玻璃破裂原因探析与规避.....	林胜武 高建森	(92)
蜂窝装饰板中空玻璃.....	朱俊杰	(97)
打造完美的节能中空玻璃——论暖边的应用优势.....	彭春雷	(105)
浅析干燥剂对中空玻璃性能的影响.....	陈 君 魏柏顺	(112)
中空玻璃干燥剂对中空玻璃寿命的影响.....	刘昂峰	(119)
中空玻璃二道密封胶的选择与使用.....	张冠琦	(126)
影响双道密封中空玻璃使用寿命的设计及材料选择因素.....	王文开	(130)
中空玻璃胶中白矿油检测方法的探讨.....	周福维 黄俊聪	(141)
中空玻璃密封胶固化后产生气泡的原因分析.....	武庆民 钟志红	(145)
中空玻璃双组分硅酮结构密封胶的质量控制.....	王 巍	(156)
硅酮胶中空玻璃双道密封条件下如何提高惰性气体的保持能力.....	王铁华	(161)
Low-E 镀膜技术工艺进展.....	张金发	(166)
交流中频溅射电源和平面双阴极技术在 Low-E 玻璃生产中的应用.....	杨沐芳	(172)
掺杂氧化锌铝对可钢化 Low-E 玻璃的性能改善.....	岳志峰	(176)
溶胶-凝胶法制备有机-无机复合增透膜的性能.....	许 杰 冯海兵 张保军 马眷荣	(180)
溶胶-凝胶法制备减反射镀膜玻璃.....	庞世红 鲁大学 路佩吉	(186)
超白玻璃增透(凝胶)技术探讨.....	周 禾 刘 力 辛崇飞 黄石娟	(190)
喷涂法生产自清洁玻璃的喷涂工艺分析.....	王德标 夏卫文 赵建杨	(198)
建筑玻璃防雾涂层的技术发展.....	冯海兵 欧迎春	(202)

节能环保形势下 Solar-X 热反射汽车玻璃的应用优势.....	辛崇飞 杨建军 吴 坚 何志宁	(206)
新型汽车用热反射陶瓷油墨的开发与研究.....	辛崇飞 黄华义 周 禾 黄石娟	(211)
SGP 中间膜夹层玻璃的工艺及加工方法.....	王 烁 崔玉明 李 彬	(216)
SGP 夹层玻璃的辊压生产工艺.....		王政阅 (219)
十字交叉法评价夹层玻璃中 PVB 胶与玻璃的界面力学性能.....	万德田 田 莉	包亦望 (224)
高压釜的能量交替式利用.....	黄华义	辛崇飞 (230)
汽车钢化玻璃的自爆与边部应力的关系.....	王联委 许 莉 石震峰	仝志强 (234)
如何规范钢化玻璃的均质过程.....	王 冬 肖鹏军	王精精 (238)
平板玻璃的无氟化学蒙砂.....	王承遇 南雪景	庞世红 (245)
玻璃研磨与其影响玻璃质量因素分析.....		佟德微 (249)
工程应力分布玻璃特性及其应用.....	许 杰 张保军	马眷荣 (252)
预应力真空玻璃及其可靠性.....	包亦望 刘小根 吕学良 邱 岩	万德田 (257)
浅谈建筑、家具用彩釉玻璃油墨的选型.....	王德标 夏卫文	赵建杨 (264)
浅谈提高玻璃强度的方法.....		王 蕾 (267)
电加温玻璃的特性分析.....		王晓燕 (270)

建筑光伏篇

时代潮流呼唤下的智能建筑玻璃.....	辛崇飞 姜 杰	(273)
建筑玻璃空气声隔声性能评价与结构参数化分析.....	刘正权 彭 超 董人文	刘海波 (280)
夏热冬冷地区门窗热工性能的冬夏季累积评价法.....		王新春 (286)
选择可视角玻璃的机理介绍及其应用优势.....	黄华义	曾凡新 (295)
不同配置中空玻璃对 SC 的影响.....	杨学东 张浩运 吴 洁	(301)
Low-E 中空玻璃在建筑节能上的优势和应用.....	谢 军 杨真理 杨忠红	陈 功 (306)
建筑节能玻璃类型及其特性.....		佟德微 (311)
防火玻璃系统、技术及挑战.....	李引擎 宋 丽	王安春 (318)
太阳能电池玻璃的应用技术分析.....	曹 阳	鲁大学 (325)
太阳能电池减反膜的理化性能评估.....		曾小绵 (330)
高效能薄膜太阳电池用 AZO 玻璃.....	黄华义	赵凤刚 (336)
金融危机之后的光伏玻璃发展趋势.....	陈小飞	鲁大学 (343)
光伏玻璃陷光结构的光学特性研究.....	鲁大学 曹 阳	(348)

综合篇

中空玻璃节能认证介绍.....	石新勇 庞 堃 王文彪 韩 松	(353)
均质钢化玻璃的标准、认证和检查.....	石新勇 肖鹏军 王 睿	左辉霞 (357)
建筑节能玻璃失效在线检测技术.....	刘小根 包亦望 邱 岩 万德田	王秀芳 (364)
各种结构测试方法及其在玻璃中的应用.....		万军鹏 (373)
超白压花玻璃透射性能分析与检测.....	王 威 黄达泉	王秀芹 (378)
低辐射镀膜玻璃生产综合检测技术.....	王 威	王秀芹 (383)
测量镀膜中空玻璃颜色值推断单片镀膜玻璃颜色值的方法.....	王秀丽	郭 明 (388)
关于深加工玻璃原片质量管理的探究.....		秦顾军 (393)
开展清洁生产, 促进玻璃深加工企业节能降耗减污增效.....		李红双 (399)
集中行业专家优势, 打造高端节能玻璃生产链.....		龙霖星 (407)

平板玻璃篇

平板玻璃工业用耐火材料的发展

The Development of Refractory Materials for Flat Glass Industry

冯中起 王杰曾 陈 龙

瑞泰科技股份有限公司 北京 100024

摘 要 本文简述了中国平板玻璃工业的快速发展对耐火材料的需求,分析了国产玻璃窑用耐火材料的历史和趋势,论述了在熔铸、碱性及硅质耐火材料技术方面获得的进展,提出了优化窑衬配套,针对不同的发展客户提供差异化、个性化服务的设想。

Abstract The requirements on refractory materials for Flat Glass Industry rapid improvement are introduced briefly. The history and trends of refractory materials development for glass furnaces in China are analyzed and the technical progress on Fused Cast Refractory materials, Basic Refractory materials, Silica Refractory materials are discussed. Optimized the lining materials design and selection for glass furnace, offer differential and individual service for different customers are conceived by author.

关键词 平板玻璃 耐火材料 发展

Key words flat glass refractory materials development

1 引言

近年来,中国平板玻璃工业得到了较快发展,尤其是浮法玻璃,无论是玻璃质量、工艺装备还是窑炉设计与选材都逐步迈上了新的台阶。中国浮法玻璃产量已经连续 20 年居世界第一,2008 年,全国平板玻璃产量 5.5 亿重量箱,浮法玻璃的比例达 83%^[1]。尤其是具有自主知识产权并全面达到国际先进水平的新一代浮法玻璃技术,使得中国浮法玻璃质量、技术大幅度提升,并逐步赶超国际先进水平^[2]。此外,随着国家节能减排、环保要求的进一步升级,平板玻璃工业窑炉已由原来的高能耗、低效率的传统窑炉向高效、节能、长寿命、无污染的现代窑炉发展,窑炉结构向大型化发展。这一趋势对与窑炉密不可分的耐火材料提出了更高的要求,特别是与新型玻璃熔窑设计相配套的熔铸耐火材料、碱性耐火材料及硅质耐火材料。这些材料的技术进步与创新都直接影响着玻璃熔窑技术的快速发展和中国平板玻璃工业的技术进步。

2 玻璃窑用耐火材料工业的发展

2.1 玻璃窑用耐火材料行业的历史

中国独立自主地发展了熔铸耐火材料,迄今为止已建成了世界上规模最大的玻璃窑用熔铸耐火材料工业。

1955 年,中国建筑材料科学研究院就成功研制了熔铸莫来石砖,并在沈阳耐火材料厂投入生产。1958 年,沈阳耐火材料厂开始生产熔铸锆莫来石砖。1965 年,沈阳耐火材料厂开始生产熔铸锆刚玉砖,填补了我国熔耐火材料的空白。

改革开放以后,新型耐火材料得到了国家科技攻关经费的支持,发展速度大为加快。1984 年,中国建筑材料科学研究院开展了氧化熔融工艺技术的研究,成功制造了氧化法熔铸 33#、36# 和 41

#AZS 耐火材料。1985 年，中国建筑材料科学研究院成功开发了熔铸 $\alpha-\beta$ 氧化铝耐火材料。1991 年，中国建筑材料科学研究院又成功开发了熔铸 β 氧化铝耐火材料。同时，一系列新型耐火材料：优质硅砖、蜂窝状硅砖、锆英石砖、烧结锆刚玉砖、锡槽底用黏土大砖、蓄热室用高纯镁砖和直接结合镁铬砖等也相继被开发出来。1993 年，在国家建材局组织完成了通辽浮法玻璃窑用耐火材料的配套，获得了达 5.5 年的窑衬寿命。由此，奠定了中国现代玻璃工业耐火材料的基础。

20 世纪 90 年代初，外资开始尝试性地进入中国。20 世纪 90 年代末，外资决意大规模地进入中国。至今，发达国家的跨国公司都在中国开办了各种各样的耐火材料企业。另一方面，中资知名耐火材料企业也都把自己的产品推向了国际市场，甚至在发达国家获得了大量订单，建立了海外销售网络。应该看到，外资的进入引起了竞争，促进了中资耐火企业的进步，从而显著加快了中国耐火材料工业的现代化进程。

2.2 玻璃窑用耐火材料行业的趋势

中国加入 WTO 前后，跨国公司大规模进入中国。登陆后，这些公司带来了大量的先进技术装备，但同时也降低了制造成本。由此，这些企业对海内外市场产生了全面而深刻的冲击。为了适应形势，中国耐火材料企业不得不改进技术、更新装备、改善管理和提高产品质量。

2001 年，中国建筑材料科学研究所耐火材料研究所和湘潭中间实验所改制组成瑞泰科技股份有限公司。瑞泰科技于 2006 年成功上市，并于 2009 年再次融资成功。目前，瑞泰科技是国内规模最大的玻璃窑用熔铸耐火材料生产厂家和知名的玻璃窑用碱性烧结耐火材料厂商。其中，瑞泰湘潭分公司和都江堰瑞泰子公司能够批量生产熔铸锆刚玉和熔铸氧化铝两大系列熔铸材料。河南瑞泰能够批量生产玻璃、水泥、有色、炉外精炼用系列烧结碱性耐火材料。

一系列生产基地的建成解决了长期未能解决的科研和生产脱节的问题，创造了把科研成果转化成生产力的条件，为瑞泰科技的发展注入了强大动力。

2004 年，瑞泰科技突破 3 批量制造熔铸 $\alpha-\beta$ 氧化铝耐火材料、熔铸 β 氧化铝耐火材料的技术。2007~2008 年，瑞泰科技又研制了大型程控电弧炉，成功开发了节能熔炼、高效除尘以及新型铸造等一系列先进工艺，显著降低了生产成本，大幅提高了熔铸耐火材料的质量。同时，瑞泰通过承担国家重大科技支撑项目“玻璃熔窑全氧燃烧技术”的子项“特种耐火材料研究开发”在熔铸材料和烧结材料都获得了可喜的进展。

3 玻璃窑用耐火材料技术的发展

3.1 熔铸耐火材料

目前，中资一类熔铸耐火材料企业生产的熔铸 33 #AZS 耐火材料的性能和外资企业的产品已相当接近。2007 年，国内某权威耐火材料机构对其 2002~2006 年所作的数十组检测结果进行了统计，中资和外资企业所生产的 33 #AZS 熔铸耐火材料性能的统计结果如表 1 所示：

表 1 33 #AZS 熔铸材料主要性能对比

		外资企业	中资一类企业	中资二类企业
玻璃相渗出量	均值	2.04	2.15	3.78
	方差	0.82	1.28	3.36
抗侵蚀 mm	均值	1.38	1.44	1.46
	方差	0.12	0.12	0.09
初析温度℃	均值	1395	1405	1393
	方差	15.6	7.1	21.9

图 1 是放大 400 倍后，中资企业所产氧化法熔铸 33 #AZS 耐火材料显微组织的背散射电子图像（物相亮度和平均原子序数成正比）。图 1 中，一次斜锆石 Z 显白色。铝锆共析体 E 为由暗灰色刚玉包裹白色氧化锆枝晶。玻璃相 G 的主要成分是 SiO_2 和 Na_2O ，因而显灰色。原子序数最低的刚玉 C 显

暗灰色。孔隙极少产生反射电子信号，因而显纯黑色。

瑞泰科技的计算机分析结果表明：熔铸 AZS 材料的性能受到玻璃相数量、玻璃相粘度，铝锆共析体数量，一次氧化锆的数量和分布等因素的影响。所以，不能只是片面强调其中某一点。例如，国外近年研制的 ER2001SLX 耐火材料的 SiO_2 含量为 13.0%， Na_2O 含量更高达 1.7%。但是，该砖基质中大量含有一次斜锆石粒子。这些粒子起限制玻璃相流出的作用，从而使材料具有很低的玻璃相渗出量。该产品适合用于玻璃窑上部结构^[3]。

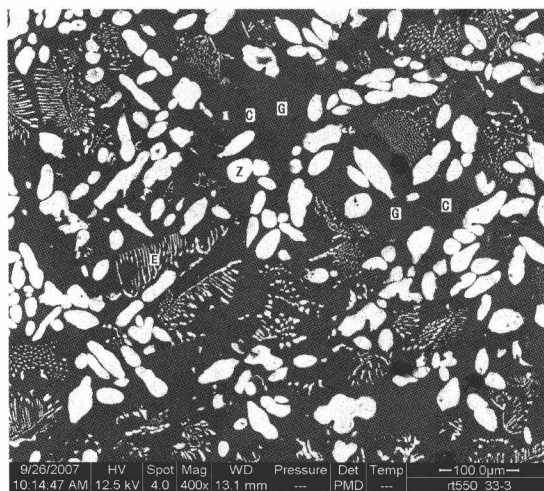


图1 熔铸 33#AZS 耐火材料显微组织的背散射电子像

3.2 碱性耐火材料

烧结碱性耐火材料主要用于蓄热室格子体。蓄热室起回收废气携带的热量、预热助燃空气、强化燃烧和节省燃料的作用。蓄热室的热交换材料对玻璃熔窑的节能增效具有十分重要的作用。

石油焦是一种很有潜力的替代燃料。石油焦的热值约 30~36MJ/kg，灰分为 0.1%~0.3%，挥发分 $\approx 10\%$ ，碳含量 $\approx 90\%$ 。目前，燃料级石油焦的价格仅为重油的 1/4~1/3。近年，国内石油焦产量增长很快，2002 年，全国石油焦总产量 452 万吨；2005 年，全国石油焦总产量达到了 964 万 t。其中，石油焦中的近 75% 为含硫量较高的燃料级石油焦。如采用石油焦完全替代重油，一台 900t/d 的玻璃熔窑可降低燃料成本约 60%，每年产生直接经济效益 6500 万元以上。即使考虑增加的处理污染费用，仍可以取得节约生产成本 30% 以上的效益^[4]。不过，使用石油焦需要解决该物质的细磨、助燃、脱硫以及蓄热室耐火材料寿命等技术问题。

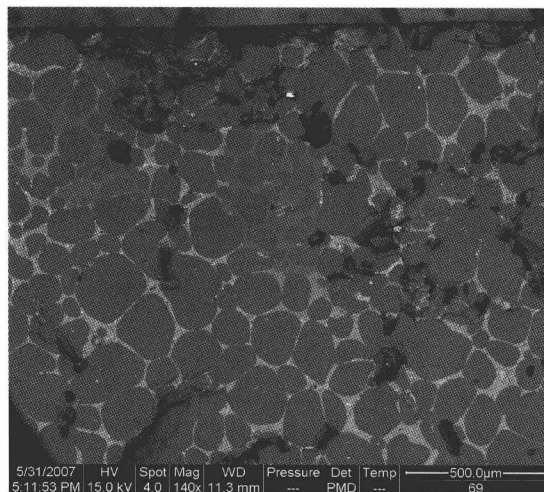


图2 熔铸 33#AZS 耐火材料显微组织的背散射电子像

使用石油焦后,国内某大型浮法玻璃窑蓄热室的寿命从5年减至1年左右。经瑞泰科技协助进行分析,找到了损毁原因。替换了品质较差的95镁砖后,将蓄热室寿命延长到了3年。使用石油焦的实验取得了初步成功。图2是95镁砖用后的显微结构。

图2中:灰色圆形颗粒为方镁石、暗灰色基质为镁橄榄石 M_2S 、亮灰色基质为钙镁橄榄石 CMS、黑色部分为气孔。由图3可知镁质格子砖的损毁机理是:大量 SiO_2 和 CaO 侵入了镁质耐火材料,从而致使格子体软化,并随后发生垮塌。

石油焦较难燃烧,杂质含量又高。这将影响蓄热室格子体的寿命。石油焦着火难,且燃烧速度慢。使用石油焦后,玻璃窑内的燃烧空间就显得不足。一部分未能燃净的物质随烟气进入蓄热室,在蓄热室中继续燃烧。从而提高了蓄热室温度,加速了格子砖的损毁。石油焦含较多的有害物质,特别是 V_2O_5 会生成 CMS—CPV 系低熔物,致使镁质格子砖快速损毁。

为进一步提高蓄热室格子砖的寿命,满足玻璃工业使用替代燃料的需求,可以使用适应氧化—还原气氛变化和抵抗 V_2O_5 侵蚀性能较好的高纯镁铝尖晶石耐火材料,以及镁铝尖晶石结合镁质耐火材料^[5]。熔融再结合高纯镁铝尖晶石砖的抗蠕变性和抗碱蒸汽侵蚀性,此技术还可以用于全氧燃烧玻璃熔窑。

3.3 硅质耐火材料

高级硅砖能够满足砌筑常规玻璃窑碓顶的要求,但在全氧燃烧玻璃窑中寿命从5~10年减为2~3年,成为窑炉中的最薄弱环节。熔蚀和鼠洞是其主要破坏形式。

如果把硅质材料中 CaO 含量降低至0.8%,就可以明显提高硅砖材料抗侵蚀的能力,延长碓顶寿命。从图3可知,抗侵蚀试验中低钙硅砖的侵蚀量只相当高级硅砖的50%甚至更少^[6]。

溶解的 SiO_2 /原始的 SiO_2

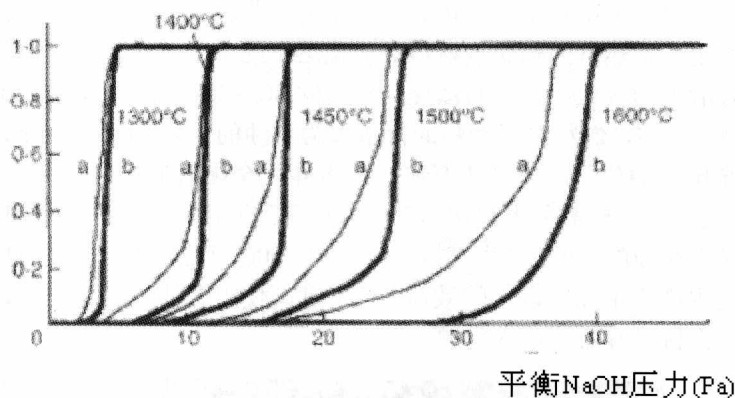


图3 高级硅砖和低钙硅砖抵抗碱蒸汽化学侵蚀试验的结果

第二个办法,就是在碓顶加敷密封层和保温层。加保温层后,954~788℃碱蒸汽的凝聚温度范围落入到硅砖背后不定型密封材料中,避免了砖缝中碱的冷凝,有效减少了形成的鼠洞,就可以显著提高碓顶寿命^[7]。近来,瑞泰科技详细研究了减水剂、结合剂对 $Ca(OH)_2$ / C_3S -硅石-硅灰混合物的分散、凝结、硬化行为的影响,运用计算机辅助技术优化了硅质耐火材料的配方,确定了正确的烧成制度,开发了低 CaO 、低 Fe_2O_3 , SiO_2 含量高达98%和低气孔率(16%~18%)的特优质耐火材料。不久,就可以把低钙低气孔硅砖投放市场。

4 讨论

我国不同玻璃企业具有不同需求。对不同的需求,就要采用不同的解决方案。瑞泰科技推荐给普通玻璃厂家和优质玻璃厂家的配套方案见表2和表3。

从表2~3可知:优质浮法玻璃窑在冷却部和熔化部大量使用熔铸 $\alpha-\beta Al_2O_3$ 、 $\alpha-\beta Al_2O_3$ 砖替

代了熔铸 AZS 砖、烧结 AZS 砖和硅砖。同时，在熔化部池底也用熔铸 AZS 砖取代了烧结 AZS 砖。这一配置可以大幅减少由耐火材料引起的结石、条纹、气泡等缺陷，十分有利于生产优质玻璃。

表 2 国内普通浮法窑熔铸耐火材料配置

	结构部位	选用材料品种规格
熔 化 部	投料口 L 型吊墙	33 [#] AZS
	胸墙	33 [#] AZS
	池壁	33 [#] AZS、41 [#] AZS
	小炉底板	33 [#] AZS
	斜碓、侧墙	33 [#] AZS
	池底	33 [#] AZS 、烧结 AZS
冷 却 部	胸墙	BG-96 硅砖
	池壁	33 [#] AZS、粘土砖
	池底	33 [#] AZS 、烧结 AZS
	入口平碓	BG-96 硅砖
流 道	闸板	熔融石英砖
	流道	33 [#] AZS
	流槽	$\alpha - \beta \text{ Al}_2\text{O}_3$ 唇砖

表 3 国内优质浮法窑熔铸耐火材料配置

	结构部位	选用材料品种规格
熔 化 部	投料口 L 型吊墙	33 [#] AZS
	熔化区胸墙	33 [#] AZS
	澄清区胸墙	优质硅砖、 $\beta - \text{Al}_2\text{O}_3$
	池壁	33 [#] AZS、41 [#] AZS
	斜碓、侧墙	33 [#] AZS
	小炉底板、	33 [#] AZS
	池底	33 [#] AZS
冷 却 部	胸墙	优质硅砖
	池壁	$\alpha - \beta \text{ Al}_2\text{O}_3$
	池底	$\alpha - \beta \text{ Al}_2\text{O}_3$
	入口平碓	$\beta - \text{Al}_2\text{O}_3$
流 道	闸板	熔融石英砖
	流道	$\alpha - \beta \text{ Al}_2\text{O}_3$
	流槽	$\alpha - \beta \text{ Al}_2\text{O}_3$ 唇砖

近年来，国内知名耐火材料企业添置了一系列先进的技术装备，建设了具有相当水准的生产线，逐步具备了配套供应耐火材料的能力，能够及时跟踪世界耐火材料的变化，迅速研发出新型耐火材料产品。甚至，有些产品处于世界领先水平。随着技术进步，中资耐火材料企业将向各玻璃厂家供应更多物美价廉的耐火材料，提供更好的技术咨询和售后服务，为中国平板玻璃工业的发展作出更大的贡献。

5 结语

(1) 中国的平板玻璃企业迫切需要尽快解决节能减排、提高效益和生产优质新型玻璃产品的

问题。

(2) 中国耐火材料行业发展很快。采用国产熔铸耐火材料可以优化窑衬配套、降低运行成本。同时, 实现确保产品的质量和窑衬寿命的目标。

(3) 最新开发的新型耐火材料有上部结构用低玻璃相渗出熔铸 AZS 砖、蓄热室和全氧窑用镁铝尖晶石砖、以及低钙低气孔硅砖。

(4) 对不同客户提供差异化、个性化服务。高端客户需要顶级产品, 产品质量要达到国际先进水平, 窑衬寿命要达到 8~10 年。一般客户需要优质产品, 产品质量要达到国内良好水平, 窑衬寿命达到 6~8 年。

致谢: 本文得到国家十一五科技支撑重大项目“绿色制造工艺与装备”的资助(子课题编号: 2006BAF02A26)。

参考文献

- [1] 王 文. 我国建材工业去年完成工业增加值 5240 亿元[N]. 建筑时报. 2009-4-6.
- [2] 彭 寿. 中国浮法玻璃技术的现状与前景展望[J]. 国外建材科技. 2008, 29(6): 2~6.
- [3] M. Gaubil, I. Cabodi, C. Morand, and B. Escaravage. ER2001 SLX: Very Low Excdation AZS Product for Glass Furnace Superstructure[J]. Ceramic Engineering and Science Proceedings. 2006, 28(1): 195~200.
- [4] 曾小军, 赵黛青, 汪小慈. 石油焦粉在玻璃熔窑直接燃烧代替重油的适用性分析[J]. 玻璃与搪瓷 2008, 36(3): 23~27.
- [5] G. Heilemann, B. Schmalenbach, T. Weichert, and S. Postrach, etc. New Solution for Checkers Working under Oxidizing and Reducing Conditions[J]. Ceramic Engineering and Science Proceedings. 2007, 29(1): 183~193.
- [6] R. G. C. Beerkens, O. S. Verheijin. Reaction of alkali vapours with silica based refractory in glass furnace, thermodynamics and mass transfer[J]. Glass Technol. 2005, 46(6): 317~382.
- [7] L H Kotacska & T J Cooper. How Alkali Vapor Affects Superstructure Refractories[J]. Glass Industry 1997, (11): 13~15.

作者简介

冯中起, 1959 年生, 男, 中共党员, 大学学历, 高级工程师。1985 年参加工作, 先后担任中国建筑材料科学研究院耐火材料研究所办公室主任、瑞泰科技股份有限公司(简称: 瑞泰科技)总经理助理, 副总经理。现任瑞泰科技总经理, 都江堰瑞泰科技有限公司董事长, 全面负责公司日常科研生产经营管理工作。工作期间主持完成多项国家科技攻关项目。工作单位: 瑞泰科技股份有限公司。通讯地址: 北京朝阳区管庄建材研究院主楼 4 层, 邮政编码: 100024。

全氧燃烧玻璃熔窑耐火材料的研制

Study on Refractory for Oxy-Fuel Combustion

Glass Melting Furnaces

武丽华¹ 陈福² 赵恩录² 张文玲²

1 河北建材职业技术学院 河北秦皇岛 066004

2 秦皇岛玻璃工业研究设计院 河北秦皇岛 066004

摘 要 全氧燃烧熔窑可节约燃料、减少 NO_x 排放、降低对环境的污染,并能提高玻璃质量、提高火焰温度、熔窑熔化能力及熔窑产量,还能适当降低熔窑建设费用,提高熔窑使用寿命。优质浮法玻璃和高附加值特种玻璃也要求采用更为先进的燃烧工艺和玻璃熔制工艺。分析了全氧窑内大量碱蒸气和水蒸气的增加对胸墙、池壁、大碓等关键部位耐火材料的侵蚀及全氧熔窑耐火材料选材,对 600 吨/日浮法玻璃熔窑耐火材料使用进行对比分析,并对全氧玻璃熔窑耐火材料现状及前景进行展望。

Abstract Oxy-fuel combustion furnaces have popular industrial applications because of their important advantages which would save lots of fuel, decrease the letting of NO_x , reduce the pollution, improve the quality of glass, increase the temperature of the flame, melting ability and output of the furnace, duly reduce the cost to build a furnace and prolong the life of it. They are though to be the promising candidates for the production of high quality float glass and special glass with high added value which require advanced combustion and melting technology. In this paper, we analyzed the effects of lots of alkali vapor and the increasing of water vapor in oxy-fuel combustion glass melting furnace on the corrosion of the key parts of refractory materials such as breast wall, pool wall and crown. The selection of the refractory materials in oxy-fuel furnace was also discussed. In addition, the applications of refractory materials in 600t/d float glass melting furnace were analyzed. At last, the prospective of refractory materials in oxy-fuel combustion glass melting furnaces was performed.

关键词 全氧燃烧 耐火材料 碱蒸气侵蚀 熔窑大碓

Key words oxy-fuel combustion refractory materials alkali vapor corrosion crown

1 引言

我国正面临着日益严峻的能源供应短缺和环境污染防治形势,玻璃工业既是能耗大户,也是 NO_x 等有害气体排放的大户,同时高质量优质浮法玻璃也要求采用更为先进的燃烧工艺和玻璃熔制工艺。全氧燃烧玻璃熔窑不仅适用于生产高附加值特种玻璃,而且适用于生产优质浮法平板玻璃,相比之下,具有更好的技术优势 and 经济效益。全氧燃烧熔窑技术的成熟和推广应用必将为玻璃生产行业带来可观的经济效益及社会效益^[1]。

全氧燃烧熔窑可节约燃料,减少 NO_x 排放,降低对环境的污染,提高玻璃质量,提高火焰温度、熔窑熔化能力及熔窑产量,适当降低熔窑建设费用,提高熔窑使用寿命。此外全氧燃烧熔窑可为利用废气余热预热玻璃配合料提供最佳的应用条件。玻璃熔窑全氧燃烧技术将为绿色环保、节能降耗和生产优质玻璃开辟新的途径。然而,实施全氧技术后,耐火材料(特别是上部结构材料)受到严重的侵蚀,窑炉寿命从 10 年锐减为 2~3 年。因此,全氧窑炉耐火材料及其配置研究对推广应用全氧燃烧技术有十分重要的意义。

2 玻璃熔窑的全氧燃烧技术

在玻璃熔制过程中所需要的热量主要是通过燃料和氧气在高温下进行燃烧反应而获得的,下面反应是甲烷在空气和全氧中的燃烧反应。

空气-燃料:



氧气-燃料:



由(1)式和(2)式可知,空气燃烧时,每千焦热需标准状态下空气 0.47m^3 ;全氧燃烧时,几乎纯氧用来燃烧,每千焦热需标准状态下氧气 0.05m^3 ,产生的废气主要是 CO_2 和 H_2O ,火焰温度比空气燃烧时高^[2],并且烟气体积仅为空气燃烧时的约 30%,而燃料消耗仅约为空气燃烧时的 60%。

传统的空气助燃,需要通过定时换火进行烟气与助燃空气的热交换,回收部分热能。但是,换火过程窑内瞬间失去火焰,玻璃液必然失去热源,导致窑温波动,受到换火过程的冲击,窑压瞬间波动也是必然的结果。表 1 为空气燃烧和全氧燃烧传热过程差异。

表 1 “空气 + 燃料”和“氧气 + 燃料”传热过程差异

	空气 + 燃料	氧气 + 燃料
1	辐射气体 (H_2O 、 CO_2) 浓度低, 气体热辐射系数低。	辐射气体浓度高, 气体辐射系数高
2	气体停留时间短, 火焰轴向 (横火焰) 仅为 $\leq 1\text{s}$, 平均炉窑容积约 8s	气体停留时间长, 平均窑容积约 30s
3	废热烟道口位置受到限制, 传热好的关键在于大量明亮火焰及玻璃熔体表面的良好覆盖	燃烧器可以放至任何需要热量的位置, 不论烧嘴类型都可达到优良的总体传热, 局部热源仍取决于烧嘴类型与配置
4	需换火, 间断燃烧, 空气蓄热	不需换火, 连续燃烧、燃烧稳定

3 全氧燃烧玻璃熔窑耐火材料选用

根据熔窑设计对耐火材质同步损耗的要求, 窑期结束时熔窑各部位的蚀损情况应基本相近, 以达到经济、合理的效果。大碓、池壁、胸墙被列为全氧燃烧玻璃熔窑的关键部位。其选材的优劣, 直接影响到熔窑的寿命及玻璃企业的整体利益。本文将从如下方面分析耐火材料的选择。

3.1 池窑胸墙

通常全氧熔窑胸墙选用电熔 AZS 砖, 窑中火焰的冲刷使胸墙砖产生机械磨损, 同时, 由于热气流的冲击, 引起大量的碱性粉料飞扬, 使部分的 Na_2O 和 K_2O 粘附于胸墙表面, 不断与胸墙砖的某些组分发生反应, 引起化学侵蚀。此外, 火焰空间的碱蒸气直接从砖缝及开口气孔进入砖的内部, 发生化学侵蚀。就砖体自身而言, 闭口气孔和砖中残余的碳氧化形成的气体, 在高温下体积急剧膨胀将砖中的液相挤出。这个过程与温度和碱蒸气的共同作用有关, 使得大量液相渗出砖外, 加剧了砖体的剥落。Mackintosh 等^[3]在研究玻璃相渗出和侵蚀的相互关系时指出: AZS 砖的蚀损作用主要是玻璃液中的一价和二价离子 R^+ , R^{2+} 向砖内基质的扩散, 砖中玻璃相会为这种扩展提供通道。高含碱的液相促进刚玉的溶解; 而液相中 Al^{3+} 浓度的提高能降低 ZrO_2 的溶解度。因此, 在全氧燃烧玻璃熔窑中, 胸墙部位的熔铸 AZS 砖同样也要进行必要的改进, 主要为降低玻璃相含量, 使得在用于上部结构时玻璃相的渗出量更少; 同时提高其抗蠕变性能, 把正常的使用温度从 1600°C 提高到 1650°C 。

3.2 熔窑大碓碓顶

传统上, 大碓使用的主要是硅砖。Winder 等^[4]以“短期”实验室模拟试验和“长期”砌体实际试验样品的两种方式研究了数种熔铸制品和硅砖的侵蚀, 并进行了扩散理论分析。硅砖的荷重软化

温度高, 价格比较便宜, 硅砖作为大碓使用时, 在碱性组分作用下, 砖体表面被熔蚀, 形成富含 SiO_2 的新玻璃相。由于其粘度高, 不仅堵塞了气孔, 而且阻碍了碱性组分向砖内进一步扩散, 只有当砖表面的高粘度玻璃相流失时, 砖体才进一步受到侵蚀。另外, 由于温度的变化产生的多晶转变伴随着体积变化, 使砖体松懈。由于全氧燃烧窑内, 窑顶内表面的温度比空气阻燃时降低了 $25^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$ 。但碱蒸气浓度却相应高了 4~5 倍, 且气流冲量很大。这些都大大地加速了窑顶硅砖的蚀损。侵蚀的化学反应如式 (4): $2\text{ROH}(\text{g}) + \text{SiO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{R}_2\text{SiO}_3(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 。低熔点的硅酸盐玻璃相富集在硅的

表面, 在重力及环境条件变化的影响下, 尤其是碱蒸气浓度较高且气流冲力较大的情况下, 硅砖表面反应物以融滴的形式滴下, 碱蒸气趁机向硅砖内部扩散, 加速硅砖的侵蚀^[5]。同时, 由于硅砖的熔蚀损坏后, 还会使硅砖下的熔铸 AZS 砖产生“硅流蚀损”现象, 从而使熔窑使用寿命缩短, 并给玻璃液带来耐火材料结石, 使玻璃的成品率下降。因此, 硅砖并不适合长窑龄熔窑的大碓材质。

采用电熔 AZS 砖作为碓顶, 通常评价常规电熔 AZS 砖质量的重要指标是玻璃相的渗出; 电熔 AZS 砖表面附近的高粘度液相的屏障作用是进一步保证其寿命的关键。然而, AZS 材料含有大量 SiO_2 ^[6], 高的碱蒸气浓度将导致高的碱物质侵入量, 降低砖中玻璃相的粘度, 导致严重的渗出。因此, 如果采用电熔 AZS 砖作为碓顶材料, 必须作很大改进。Moore 等^[7]对比分析了空气-燃料和氧-燃料两种燃烧方式对碓顶采用硅砖和 AZS 砖的侵蚀行为, 可惜未做试验剖析。

日本旭硝子公司^[8]通过模拟试验得出, $\alpha\beta$ -刚玉砖和低玻璃相渗出的电熔锆刚玉砖比较适用于全氧燃烧熔窑。采用 $\alpha\beta$ -刚玉砖作为碓顶材料, 则要注意其组装质量, 对尺寸的要求也非常严格, 同时密封材料也要随之配套开发。此外, 相对较为昂贵的价格也使得其仅局限用于生产高档次玻璃的全氧燃烧玻璃熔窑。采用低玻璃相渗出的电熔锆刚玉砖作为碓顶材料, 其胀缝的处理、密封及尺寸的规格、材质的搭配、成本方面也同样是一个很大难题。另外, $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 砖也是抗碱蒸气侵蚀较好的耐火材料^[9], 但其耐压强度和抗飞料侵蚀性都较差^[10]。

同时英国科学家认为, 硅砖的优点是价廉体轻, 如果在组织结构和玻璃相组成上给予改进, 就可以继续应用。经多次试验后得到了一种改良硅砖, 其结构致密, 玻璃相为 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, 其熔融温度达 1520°C , 能够耐高浓碱蒸气的侵蚀。美国则认为采用电熔锆刚玉砖, 可能会有碓滴下落, 更倾向于用电熔氧化铝砖 ($\alpha\text{-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$), $\alpha\text{-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 约含 45% 的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相和 55% $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相, 杂质相约为 1%, 气孔 2%, 在空气燃烧和全氧燃烧 (无粉尘) 时, 其表面都形成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 层和气孔^[11]; 从 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中失纳生成 NaOH 并伴随着 17% 的体积减小和生成细分散的孔隙。 $\alpha\text{-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 砖适用于大多数场合^[12], 如果因 $\alpha\text{-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 砖价格昂贵, 难以承担时, 则从热点到桥墙一段必须采用 $\alpha\text{-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 砖。表 2^[13]列出了美国在全氧窑中使用 $\alpha\text{-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 砖的几个窑期。

表 2 美国 $\alpha\text{-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 砖在全氧窑的使用情况

熔化玻璃品种	窑跨/m	已使用年数 (统计到 2001 年)	窑顶内表面温度/ $^\circ\text{C}$
浮法玻璃	~10	1.5	1670~1682
瓶罐玻璃	4	8	1650
TV 玻璃 (锥)	6.6	3	1610
TV 玻璃 (屏)	11	2.5	1680
照明玻璃	6	4	1700~1750
特种玻璃	5.5	1.5	1610~1620

表 3^[14]列出当前全氧燃烧条件下选用的几种耐火材料。

3.3 熔窑池壁

通常全氧燃烧窑中池壁也选用电熔 AZS 砖, Gupta 等^[15]曾研究了 3 个熔窑用后 AZS 池壁砖液面的蚀损变化。电熔 AZS 砖中玻璃相较多, 这种玻璃相的熔点低, 它在高温下向砖外渗出, 由于全氧燃烧产生了大量的水蒸气, 占整个烟气量的 67%, 同时, 使得玻璃液中的 OH^- 浓度提高, 降低了玻璃