

DK 666.762.1:666.762.453:66.042.886.46:666.1.031.2:666.15

Über das Verhalten basischer Steine in den Regenerativkammern von Flachglaswannen*)

Von Franz Gebhardt, Aachen

(Mitteilung aus dem Zentrallabor der Vereinigten Glaswerke, Aachen)

(Eingegangen am 3. Oktober 1975)

Herrn Prof. Dr. Dr. Ludvik Žagar zum 65. Geburtstag gewidmet

Es wurde das Verhalten von Magnesitchrom-, tonerde-reichen und Hartschamotte-Steinen in den Regenerativkammern von öl- und erdgasbeheizten Wannen untersucht. Unter Berücksichtigung der in der Literatur bekanntgewordenen physikalisch-chemischen Überlegungen führen ergänzende Laborversuche zu einem besseren Verständnis der

Verschlackungsvorgänge sowie zur Auswahl verbesserter Steintypen. Durch den Einsatz eisenarmer Magnesitsteine konnte die Haltbarkeit der Gitterung oberhalb 900 °C wesentlich verbessert werden. Die Problemstellung verlagert sich damit auf den Kondensationsbereich der Alkalioxide und des Schwefeltrioxids in den Regenerativkammern.

On the behaviour of basic bricks in the regenerators of flat glass tanks

The behaviour of chrome magnesite, alumina-rich and hard grog bricks in the regenerators of oil and natural gas fired tanks has been investigated. Very extensive laboratory tests as well as physical and chemical considerations, known from literature, lead to a better understanding of slagging

processes and selection of improved types of refractories. The utilization of low iron magnesite bricks can considerably increase the life of the packing above 900 °C. The major problem then relates to the regions in which alkali oxides and sulphur trioxide condense in the chambers.

Comportement des briques basiques dans les chambres de régénération de bassins à verre plat

On étudie le comportement de briques de magnésie-chrome, de briques à teneur élevée en alumine et de briques de chamotte résistantes dans les chambres de régénération de bassins chauffés au mazout et au gaz naturel. Des essais complémentaires en laboratoire et des considérations physico-chimiques, connues de la littérature, permettent de mieux comprendre les processus de scorification et de sélectionner

des types réfractaires améliorés. L'utilisation de briques de magnésie pauvres en fer permet d'améliorer nettement la résistance de l'empilage au-dessus de 900 °C. Le problème se situe alors au niveau du domaine de condensation des oxydes alcalins et de l'anhydride sulfurique dans les chambres de régénération.

1. Stand der Erkenntnisse

In der Literatur findet man eine Vielzahl von Arbeiten, die über die Veränderungen der Kammersteine während einer Wannenreise berichten [1 und 2]. Diese Veränderungen werden durch verschiedene Faktoren hervorgerufen: einmal durch den herangetragenen Gemengestaub, zum anderen durch die dampfförmig angebotenen Stoffe — wie z. B. Schwefeldioxid, Vanadiumpentoxid und Nickeloxid als Verbrennungsprodukte der Energieträger sowie Natriumoxid, das aus der Schmelze verflüchtigt — und schließlich durch das Kornwachstum, die Umwandlung der Chromitkörner usw.

Routschka [3] behandelt die Zusammensetzung der Flugstäube, die bei den jeweiligen Produktionsprozessen auf den Regenerativkammern abgelagert werden. Schwiete und Majdič [4] untersuchen den Angriff des Flugstaubes eines Maschinenglasgemenges auf eisenreiche und eisenarme Magnesitsteine. Robijn [5] bohrt in Magnesitsteine einen zylindrischen Hohlraum, füllt diesen mit Soda und Natriumsulfat und verfolgt den Angriff dieser Alkaliverbindungen bei 1500 °C. Martin [6] berücksichtigt bei der Verschlackung basischer Steine die Feuchte des eingelegten Gemenges, während Gottardi und Bonetti [7] neben dem Angriff des Gemengestaubes auch den der Verbrennungsprodukte der Energieträger studieren. Konopicky u. a. [8] beschreiben den Angriff von Gemengestaub einer Flachglaswanne auf die oberen Lagen der Regenerativkammern, die in keramisch gebundenen Magnesitsteinen ausgeführt

waren. Barthel [9] sieht die Bedeutung der chemischen Fremdbeaufschlagung zumeist in einer Umbildung und damit in einer vorbereitenden Schwächung des Steingefüges, das durch die zyklischen Temperaturwechsel ermüdet.

Während sich die verstaubenden Stoffe auf den oberen Lagen der Regenerativkammern ablagern, kondensieren die verflüchtigten Komponenten und die Verbrennungsprodukte der Energieträger in den Poren der Gittersteine in tieferen Temperaturbereichen. So haben Harders und Kienow [10], Cholerton und Charlton [11] sowie Cini [12] die Reaktionen von Alkalioxiden und -sulfaten sowie von Vanadiumpentoxid mit tonerdereichen Steinen behandelt. Marevic [13], Schulte [14] sowie Busby [15] studieren die Umsetzungen von Natriumsulfat und Schwefeldioxid mit basischen Steinen. Evans und Cholerton [16] zeigen, daß das Vanadiumpentoxid die Bindephephase der basischen Steine durch die Umsetzung der Calciumsilicate in Calciumvanadate zerstört.

Die Änderung des Steingefüges durch ein Kristallwachstum während der Wannenreise beschreiben Skalla und Trojer [17] sowie Buist u. a. [18]. Dabei kann das Wachstum über eine Fehlstellendiffusion oder eine Sammelkristallisation erfolgen. Dieses Kristallwachstum bewirkt eine starke Veränderung der mechanischen Eigenschaften der feuerfesten Steine.

*) Auszug aus der von der Fakultät für Bergbau und Hüttenwesen der Technischen Hochschule Aachen angenommenen Habilitationsschrift des Autors, 1975.

2. Betriebsuntersuchungen

Aus der Literatur [19 bis 29] folgen aufschlußreiche Einzelergebnisse zu den Verschlackungsvorgängen in den Regenerativkammern. Erst die Ergebnisse der Praxis aber können einen umfassenden Überblick über den gesamten Vorgang vermitteln. Stellvertretend für die bis dahin untersuchten Regenerativkammern wurden die Längsschnitte von zwei Gitterungen nach fünfjähriger Wannenreise eingehend bearbeitet. Aus den Untersuchungsergebnissen der einzelnen Kammerlagen, die teilweise während des XV. Internationalen Feuerfest-Kolloquiums in Aachen 1972 vorgetragen wurden [30], ergaben sich dann entscheidende Hinweise für die in der betrieblichen Praxis und im Laboratorium durchzuführenden Experimente, die das Ziel hatten, solche Steinqualitäten für die Ausmauerung der Kammern zu finden, die der Haltbarkeit der in der Schmelzwanne eingesetzten Steine angepaßt sind. Untersucht wurden die Kammern I und III, da in Kammer I ein starker Gemengeanflug (Verstaubung) vorliegt und in Kammer III nur noch verflüchtigte Produkte (Verflüchtigung) aus der Dampfphase kondensieren. Die Schmelzbedingungen, wie die Gemengezusammensetzung, die Kornverteilung, der Ölverbrauch, die Ölanalyse, die Temperaturen im Herdraum und in den Kammern sowie die Flammgeschwindigkeiten, wurden eingehend beschrieben. Die Kammern selbst waren gleichartig von oben nach unten mit 23 Lagen Magnesitchromsteinen (Normalsteine), darunter als Übergangszone mit sechs Lagen tonerdereichen Steinen und anschließend

bis auf die Schlitzbögen mit Hartschamottesteinen aufgebaut (Tabellen 1 und 2).

3. Diskussion der Ergebnisse und Folgerungen

Die Untersuchungsergebnisse werden nachfolgend zusammengefaßt.

Die Verschlackung der keramisch gebundenen Magnesitchromsteine der oberen Lagen in den Kammern I und III erfolgte durch Austauschvorgänge auf Grund der hohen Temperaturen im Stein selbst, durch das verstaubende Gemenge und durch die verflüchtigten Komponenten der Rauhschmelze. Die ablaufenden Reaktionen mit den aus der Verstaubung und Verflüchtigung herangetragenen Oxiden des Calciums und Siliciums erfolgten durch Diffusion von der Steinoberfläche aus. Auf Grund der hohen Viskosität der gebildeten Schmelzen war die Tränkung der Steine gering. Die Mineralumwandlungen konnten mit Hilfe des Phasendiagrammes CaO-MgO-SiO₂ erklärt werden. Dabei waren die Kristallphasen, die durchlaufen wurden, stark von dem aus der Verstaubung angebotenen molaren Calciumoxid-Siliciumdioxid-Verhältnis abhängig. Dieses Verhältnis ist aber eine Funktion der Schmelzbedingungen. Ebenso konnten die Verarmung an Calciumoxid und Siliciumdioxid durch Abwandern in kühlere Stein zonen und die damit erfolgenden Umwandlungen an Hand des genannten Phasendiagrammes verfolgt werden.

Durch die Tränkung der offenen Steinporen mit den Oxiden des Vanadiums und anschließende Diffusion

Tabelle 1. Chemische und mineralogische Zusammensetzung der eingesetzten Steintypen

Steintyp	Chemische Zusammensetzung in %							Mineralphasen
	MgO	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	TiO ₂	
Magnesitchromstein	83	5,6	6,1	2,3	2,0	0,6		Periklas, Monticellit Merwinit, Magnesioferrit Magnesiochromit
tonerdereiche Steine			1,6	65	0,6	30	1,6	Mullit, Korund, Glasphase
Hartschamotte			1,6	45	0,4	51	1,5	Mullit, Quarz, Glasphase

Tabelle 2. Darstellung der effektiven Porosität von Magnesitchrom- und tonerdereichen Steinen

Steinprobe	Gesamtporosität in %	geschlossener Porenanteil in %	Porenanteil in %						Spezifische Gasdurchlässigkeit in n Pm ⁶)			Bemerkung
			Probenrichtung ³⁾		Probenrichtung ³⁾		Probenrichtung ³⁾		Probenrichtung ¹⁾	Probenrichtung ²⁾	Probenrichtung ³⁾	
			a ⁴⁾	b ⁵⁾	a ⁴⁾	b ⁵⁾	a ⁴⁾	b ⁵⁾				
Magnesitchrom	20,7 ¹⁾ 100,0 ²⁾	6,3 30,2	9,6 46,6	4,8 23,2	7,3 35,4	7,1 34,4	8,0 38,8	6,4 30,9	3,7	2,8	7,2	isotrop
tonerdereich	20,9 ¹⁾ 100,0 ²⁾	1,9 9,1	7,9 37,6	11,1 53,3	7,5 35,9	11,5 55,0	7,7 36,9	11,3 54,0	2,3	1,95	2,45	isotrop

1) Die Angaben sind auf das gesamte Probenvolumen bezogen.

2) Die Angaben sind auf die gesamte Porosität gleich 100% bezogen.

3) In einem senkrechten Koordinatensystem entsprechen Probenrichtung 1 der x-, Probenrichtung 2 der y- und Probenrichtung 3 der z-Richtung.

4) a: offen durchströmbarer Porenanteil in %.

5) b: offen und durchströmbarer Porenanteil in %.

6) 1 Perm (Pm): Definition nach Žagar [19].

bildeten sich durch die hohe Affinität des Calciumoxids zum Vanadiumpentoxid in den oberen Lagen Calciumvanadate, die Bestandteil einer schmelzflüssigen Phase waren. Durch Sammelkristallisation erfolgte nun ein starkes Wachsen der Periklaskristalle. Nach fünfjähriger Wannenreise betrug die mittlere Korngröße der Periklase in der obersten Lage etwa $400\ \mu\text{m}$ gegenüber dem ungebrauchten Stein mit einer mittleren Korngröße von etwa $100\ \mu\text{m}$. Dadurch nahm die Temperaturwechselbeständigkeit des Steines stark ab, und es kam zur Ausbildung von Rissen, in die der Gemengestaub eindringen konnte und die Periklase in einer Silicat-schmelze löste.

Durch Diffusionsvorgänge, die zwischen Chromerzkörnern und den Periklaskristallen abliefen, wurden die Chromite zerstört. In oxidierender Atmosphäre und besonders in Gegenwart von Natriumoxid bildete sich Natriumchromat (Schmelzpunkt $780\ ^\circ\text{C}$), das in die unteren Kammerlagen abfloß. Die Magnesitsteine der oberen Lage hatten über 50% des im Anlieferungszustand vorhandenen Chrom(III)-oxids verloren.

Die basischen Steine, die in einem Temperaturbereich von 1200 bis $1000\ ^\circ\text{C}$ (Temperaturen des Heißblasens) eingesetzt waren, nahmen durch Tränkung über die Gasphase mit fallenden Temperaturen steigende Mengen an Natriumoxid und abnehmende Mengen an Vanadinpentoxid auf. Da in diesen Steinlagen keine Schmelze auftrat, mußten die bereits beschriebenen Umsetzungen als Festkörperreaktionen viel langsamer ablaufen. So war dieser Bereich der Gitterung auch nach fünfjähriger Betriebszeit gut erhalten. Der mittlere Korndurchmesser war von 100 auf $150\ \mu\text{m}$ angestiegen. Unterhalb $1000\ ^\circ\text{C}$ traten die Umsetzungen von Schwefeltrioxid und den Erdalkaliverbindungen der Steine in den Vordergrund. Besonders stark wurden die Steinlagen zerstört, die während des Heiß- und Kaltblasens wechselweise thermochemisch im Zerfalls- und Bildungsbereich der Erdalkalisulfate lagen. Die Verschlackungsreaktionen in diesem Teil der Gitterung im einzelnen zu verfolgen, erwies sich als schwierig, da neben den Erdalkalisulfaten und -vanadaten auch Erdalkalisilicate, Alkalichromate und -vanadate sowie große Anteile von Natriumsulfat vorlagen.

Diese Salzgemische bildeten niedrigviskose Schmelzen, die in den Bereich der tonerdereichen Steine abflossen. Dadurch wurden einmal die Kontaktreaktion zwischen den basischen und den tonerdereichen Steinen und zum anderen auch der Verschlackungsvorgang durch die Alkaliverbindungen in dem tonerdereichen Gitterbereich selbst gefördert.

Da die Tränkung der tonerdereichen Steine mit Alkaliverbindungen über die Gasphase und — wie vorher dargelegt — über die Flüssigphase erfolgte, setzte der Verschlackungsvorgang sowohl von der inneren als auch von der äußeren Oberfläche ein. Die experimentellen Ergebnisse bestätigen die thermodynamischen Berechnungen und die an Hand des Phasendiagrammes $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ermittelten Mineralumwandlungen. Der Grad der Verschlackung war im Vergleich zu den keramisch gebundenen Magnesitchromsteinen weitaus stärker abhängig von der Zusammensetzung des zu erschmelzenden Gemenges und der Schmelztemperatur (Energieträger). Durch das Alkalibursting platzten Steinschichten ab. Diese wieder-

um wurden von den dort vorliegenden Schmelzen zum Teil festgehalten und setzten die Schächte der Gitterung langsam zu. So fand man während der Reinigung der Kammern am Kammerfuß stark angereichert solche Verbindungen, die aus Umsetzungen innerhalb der Lagen der tonerdereichen Steine stammen. Stillgelegte Kammern zeigten, daß der gesamte Übergangsbereich häufig zu einem Steinblock zusammengeschmolzen war.

Die Kristallumwandlungen im Bereich der Hartschamottesteine waren ebenfalls eine Folge der Alkalioxidaufnahme. Sie ließen sich gleichfalls an Hand des Phasendiagrammes $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ verfolgen. Da die kieselsäurereichen Steine größere Mengen an Alkalioxiden gegenüber den tonerdereichen Steinen aufnehmen können und der Temperaturbereich, in dem diese eingesetzt wurden, unter $400\ ^\circ\text{C}$ lag, zeigten die Hartschamottesteine kein Alkalibursting.

Aus der vorstehenden Diskussion der Untersuchungen an stillgelegten Regenerativkammern kann eine Reihe von Hinweisen und Folgerungen abgeleitet werden, nach welchen Gesichtspunkten das basische und tonerdereiche Steinmaterial auszuwählen ist, um eine an die Haltbarkeit der Schmelzwanne angepaßte Lebensdauer der Gitterung zu erreichen. Die theoretischen Überlegungen und die Praxis zeigen, daß der Temperaturbereich oberhalb $1000\ ^\circ\text{C}$ nur in basischen Steinen ausgeführt werden kann. Um aber über die Textur und die mineralogische Zusammensetzung der zu wählenden Steine eine Aussage zu machen, muß zuerst geklärt werden, in welcher Form das Calciumoxid und das Chrom(III)oxid im Temperaturbereich zwischen 1000 und $1400\ ^\circ\text{C}$ die Chrommagnesitsteine verlassen; denn gerade die Calciumsilicate bilden die Bindephase zwischen den Periklaskristallen.

Die Praxis hat eindeutig gezeigt, daß der Verlust dieser beiden Oxide nicht über eine abfließende Schmelze erfolgt, zumal die Bildung von Natriumchromat in diesem Temperaturbereich thermodynamisch nicht begünstigt ist. Auf der anderen Seite ist die Kondensation von Natriumoxid in den oberen Steinlagen gering.

Die basischen Steine selbst müssen hochgebrannt sein, um ein starkes Wachsen der Periklaskristalle zu vermeiden. Die offen durchströmbare Porosität soll gering sein, damit die Tränkung der Steine mit den Oxiden des Vanadiums bei einer Ölfeuerung gering bleibt.

Unterhalb $1000\ ^\circ\text{C}$ erfolgt über die offenen Poren die Aufnahme von Schwefeltrioxid. Die Bildung der Erdalkalisulfate aus ihren Oxiden, Silicaten und Chromiten ist thermodynamisch begünstigt. Es konnte in Laborversuchen gezeigt werden, daß nicht nur Chrom(III)-oxid, Eisen(III)oxid und Vanadium(V)oxid, sondern viel stärker auch die aus den Magnesitchromsteinen herauspräparierten Chromerzkörner die Bildung von Schwefeltrioxid aus Schwefeldioxid und Sauerstoff als Katalysator beschleunigen [30].

Bei einer Ölfeuerung ist mit einer starken Gemengeverstaubung und den aufgezeigten Vanadat- und Sulfatreaktionen zu rechnen. Demgegenüber verbrennt das praktisch vanadin- und schwefeldfreie Erdgas mit geringeren Flammgeschwindigkeiten bei höheren Temperaturen. Dadurch nimmt die Verstaubung des Gemenges stark ab, aber die Verflüchtigung aus der Rau-

schmelze zu. Da in erster Linie Alkaliverbindungen verflüchtigen, werden die tonerdereichen Steine in den mittleren Lagen der Gitterung noch stärker belastet. Sowohl bei einer Ölfeuerung als auch bei einer Erdgasfeuerung kommt es zur Bildung von Natriumsulfat in den unteren Lagen der basischen Steine sowie in dem gesamten Gitterbereich der tonerdereichen Steine. Es stellt sich die Frage, ob das Natriumsulfat mit den Komponenten der tonerdereichen Steine reagiert oder lediglich mit den Erdalkalisulfaten und -vanadaten sowie mit dem Natriumchromat niedrigschmelzende Gemische bildet, die die Reaktion zwischen den Alkali-oxiden und dem Mullit beschleunigen.

4. Verflüchtigungsversuche

Die Untersuchungen von basischen Steinen der Regenerativkammern ölgefeuerter Schmelzwannen zeigten im Temperaturbereich oberhalb 1000 °C einen Verlust an Chrom(III)oxid und Calciumoxid. Diese Abnahme des Calciumoxidgehaltes von 2 auf 0,5% sowie des Chrom(III)oxidgehaltes von 6 auf weniger als 3% erfolgte nicht über Schmelzflüsse. Damit mußte eine Verflüchtigung beider Oxide unter dem Einfluß der Verbrennungsprodukte des Schweröls angenommen werden. Da das Calciumsulfat bei Temperaturen oberhalb 1000 °C thermodynamisch instabil ist, wurde das Verhalten der in den Steinen identifizierten Calciumvanadate in oxidierender und reduzierender Atmosphäre untersucht. Eine oxidierende Atmosphäre liegt immer während des Kaltblasens der Kammern vor. Mit einer schwach reduzierenden Atmosphäre muß im Bereich hoher Temperaturen während der Aufheizperiode gerechnet werden. Die Untersuchungen von Sachsse und Bartholomé [31] sowie eigene Berechnungen von Simultangleichgewichten, von Verbrennungsreaktionen als Funktion der Temperatur nach der Methode von Damköhler und Edse [32] bestätigen diese Annahme.

Regenerativkammern, die in ihrer Gitterung Magnesitchromsteine enthalten, weisen an ihren Seitenwänden und an ihrem Fuß grüngefärbte, chromoxidhaltige Ablagerungen auf. Die Brennermäuler und -hälse, die in β -tonerdehaltigen Steinen aufgebaut sind, sind durch das verflüchtigte Chromoxid rubinrot gefärbt. Somit durfte man annehmen, daß nicht das reine Chromoxid, sondern auch die Magnesitchromit-spinelle in Gegenwart von Sauerstoff und Wasserdampf sich zersetzen und das Chromoxid verflüchtigt [33 bis 35]. Daher wurde die Verflüchtigung von Chrom(III)oxid sowohl aus chemisch reinen Substanzen definierter Korngröße als auch aus Proben von Magnesitchromsteinen untersucht. Die Versuche wurden in einem Rohrofen in Luft sowie in mit Wasserdampf gesättigter Luft bei 1400 bis 1450 °C durchgeführt. Die Reaktionszeit betrug jeweils 6 h und die Strömungsgeschwindigkeit der Luft 4,4 cm/s. Die Verflüchtigung erfolgte aus einem Platinschiff mit einer Bodenfläche von 3,36 cm². Die Verflüchtigungsprodukte wurden in einer Vorlage aufgefangen. Um den Einfluß des Magnesiumoxids auf die Verflüchtigung von Chrom(III)oxid zu untersuchen, gab man homogene Gemische bestimmter Molverhältnisse in das Platinschiff. Mit steigendem Molverhältnis von Magnesiumoxid zu Chrom(III)oxid nimmt die Verflüchtigung von Chrom(III)oxid zu. In weiteren Untersuchungen konnte der Autor nachweisen, daß Magnesiumoxid die Verflüchtigung von Chrom(III)oxid

als Chrom(VI)oxid begünstigt. Die in feuchter Luft erhaltenen Werte liegen etwa 20 bis 25% über denjenigen von trockener Luft. Die eingesetzten Chrommagnetsteine zeigen einen geringeren Gewichtsverlust als die entsprechenden Mischungen aus Magnesiumoxid und Chrom(III)oxid. Dies wird darauf zurückzuführen sein, daß die in den ungebrauchten Chrommagnetsteinen vorliegenden Magnesiochromite gegenüber dem Angriff von Wasserdampf und Luft beständiger sind als reines Chrom(III)oxid. Erhöht man den Anteil an Wasserdampf in dem Reaktionsgemisch, so steigt die Ausbeute an verflüchtigtem Chrom(III)oxid an. Weiterhin können bei Anwesenheit von Wasserdampf und den gegebenen Versuchstemperaturen 90% des verflüchtigten Chrom(III)oxids in einer mit verdünnter Natronlauge gefüllten Vorlage als Chromsäure aufgefangen werden. In trockener Luft scheidet sich an kühleren Stellen des Reaktionsgefäßes wieder Chrom(III)oxid ab. Die Verflüchtigung von reinem Chrom(III)oxid in Luft, Luft-Wasserdampf-Gemischen sowie in reinem Stickstoff wurde auch nach der bereits veröffentlichten Methode [36] in einem hochfrequenten Plasma durchgeführt.

Die Ergebnisse bestätigen die Auffassung, daß das Chrom(III)oxid als Chromsäureanhydrid (CrO₃) verdampft. Diese Verbindung ist aber bei den Versuchstemperaturen instabil. Chrom(VI)oxid zerfällt bekanntlich oberhalb seines Schmelzpunktes (198 °C) zum größten Anteil in Chrom(III)oxid und Sauerstoff. Der Wasserdampf überführt das Chromsäureanhydrid in freie Chromsäure, die in alkalischen Lösungen Chromate bildet.

Wegen der relativ starken Verdampfung von Platin bei 1400 °C und der Korrosion der keramischen Gefäße bei diesen Temperaturen durch die Calciumvanadatschmelzen (3 CaO · V₂O₅, Schmelzpunkt 1350 °C) wurde die Verflüchtigung von Calcium(V)vanadat und Calcium(IV)vanadat mit Hilfe der Plasmaanregung [36] in oxidierender und leicht reduzierender Atmosphäre untersucht. Die Versuchsergebnisse kann man wie folgt zusammenfassen:

In oxidierender Atmosphäre verflüchtigen ausgehend von Calcium(V)vanadat nur Vanadiumoxide, und im Rückstand reichert sich an der Probenoberfläche Calciumoxid an. Mit steigendem Sauerstoffpartialdruck über der Probe nimmt die Verflüchtigungsgeschwindigkeit ab. In leicht reduzierender Atmosphäre wird das Calcium(V)vanadat zu Calcium(IV)vanadat reduziert, und diese Verbindung zeigt einen gleichzeitigen Abbau von Calcium und Vanadium während der gesamten Versuchszeit. Die Rückstandsanalyse weist keine Anreicherungen von Calcium und Vanadium in der Probe auf. Analog verhält sich das Calcium(IV)vanadat. In oxidierender Atmosphäre wird diese Verbindung zu Calcium(V)vanadat oxidiert, und es verflüchtigen lediglich Vanadiumoxide. In schwach reduzierender Atmosphäre erfolgt wieder ein gleichzeitiger Abbau von Calcium und Vanadium. Die Versuche wurden bei Temperaturen von etwa 1800 °C durchgeführt, um in relativ kurzen Zeiten zu meßbaren Ergebnissen zu kommen. Sie zeigen aber, daß bei der Anwendung von schwerem Heizöl als Energieträger ein Verlust an Calciumoxid der basischen Steine in leicht reduzierender Atmosphäre — wie sie am Kammerkopf während des Heißblasens vorliegt — über die Gasphase möglich ist.

5. Korrosion durch Natriumsulfat

In der Praxis erfolgt die Alkalioxid- sowie die Schwefeltrioxidaufnahme der tonerreicheren Steine der mittleren Lagen der Regenerativkammern über die offenen Poren, in denen es dann zur Natriumsulfat-ablagerung kommt. Versuche zur Umsetzung von Quarz, Mullit und Korund mit Soda und Natriumhydroxid zeigten im Temperaturbereich von 700 bis 1000 °C eine sehr schnell ablaufende Reaktion. Die als Funktion der Natriumoxidaufnahme auftretenden Reaktionsprodukte ließen sich an Hand des Phasendiagramms $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ verfolgen.

In Laborversuchen sollte festgestellt werden, ob das Natriumsulfat mit Quarz, Mullit oder Korund — nämlich den Oxiden, die die Hartschamottesteine und tonerreicheren Steine aufbauen — reagiert. Die Versuche wurden wieder in einem Rohrofen durchgeführt. Das bei den Reaktionstemperaturen von 800 bis 1200 °C freiwerdende Schwefeltrioxid absorbierte man in einer mit verdünnter Natronlauge beschickten Vorlage. Als Spülgas diente nachgereinigter, trockener Stickstoff. Die Strömungsgeschwindigkeit betrug $5,3 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$. In Vorversuchen wurde festgestellt, daß im Temperaturbereich von 800 bis 1200 °C das Natriumsulfat weder verdampft noch mit dem Pythagorasschiff reagierte. Da Natriumsulfat bei 980 °C schmilzt, verlaufen Umsetzungen unterhalb dieser Temperatur als Festkörperreaktionen sehr langsam. Im Temperaturbereich von 1000 bis 1200 °C verlaufen die Reaktionen anfänglich sehr schnell und dann langsamer. Dabei ist der pro Zeiteinheit erreichte Umsatz von Quarz der größte und der von Korund der geringste. Das Abklingen der Reaktionsgeschwindigkeit erscheint als Folge von Mineralneubildungen mit Schmelzpunkten, die teilweise oberhalb der Reaktionstemperaturen liegen.

Führt man die Reaktionen nicht an reinen Mineralien, sondern an feuerfesten Steinen durch, so findet man ein analoges Verhalten. Jedoch zeigen die Steine den größten Umsatz, die auch den größten Teil an Glasphase aufweisen. An ausgebauten Steinen läßt sich gut erkennen, daß zuerst unter dem Alkaliangriff eine Schmelze entstand, aus der dann eine Mineralneubildung erfolgte. Die freiwerdenden Gase aus Schwefeltrioxid bzw. Schwefeldioxid blähen die Schmelze auf.

Die Korrosion der mittleren Lagen der Regenerativkammern erfolgt in erster Linie durch die verdampften Alkalioxide bzw. die verstaubenden Alkalicarbonate. Das ebenfalls in den Poren der Steine aufgenommene Natriumsulfat erniedrigt den Fließpunkt der gebildeten Schmelze und begünstigt so die Korrosionsreaktionen, an denen es auch selbst teilnimmt.

6. Zum Einsatz eisenreicher und eisenarmer Magnesitsteine

Wie vorstehend ausgeführt haben sich eisenarme und hochgebrannte Magnesitsteine (0,6% Fe_2O_3) in dem oberen Bereich der Regenerativkammern sowohl bei erdgas- als auch bei ölbeheizten Schmelzwannen bewährt. Aus Gründen der Rohstoffbeschaffung und Aufbereitung war es interessant, Magnesitsteine mit einem Eisen(III)oxidgehalt von etwa 2% in den oberen Kammerlagen zu testen. Dazu wurden diese Steine sechs Monate in die Kammern I und IV von öl- und erdgasbeheizten Wannen neben eisenarmen Magnesit-

steinen eingesetzt. Nach Abschluß der Versuche zeigte sich, daß der eisenreichere Stein sich nur in Kammer I der ölgefeuerten Wanne bewährt hat, da hier Temperaturen oberhalb 1250 °C nie erreicht werden. In den Steinen stellt sich in Abhängigkeit von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck ein bestimmtes $\text{Fe}^{+++}/\text{Fe}^{++}$ -Verhältnis ein. Dieses Verhältnis konnte auch bei eisenarmen Magnesitsteinen festgestellt werden. Auf Grund des geringen Gesamteisengehaltes aber ist es praktisch ohne Bedeutung. Die Abgase einer Erdgasfeuerung wirken gegenüber denjenigen einer Ölfeuerung reduzierend. Dadurch sowie durch die Tatsache, daß oberhalb 1350 °C das Eisen(III)oxid in Eisen(II)oxid übergeht, findet man in den Kammersteinen der Regenerativkammern einer erdgasbeheizten Schmelzwanne eine höhere Eisen(II)ionenkonzentration als in den Kammersteinen einer ölgefeuerten Schmelzwanne. Das Eisen(II)-ion wandert in den Periklas und bildet Magnesiowüstit. In den Kammersteinen der ölgefeuerten Wanne aber tritt — aus den genannten Gründen — bevorzugt Magnesioferrit auf [37]. Beide Vorgänge führen zu einem Wachsen der Periklase. Ferner wird durch die Aufnahme von Eisenoxiden in der Silicatphase deren Schmelzpunkt so weit herabgesetzt, daß das Periklaswachstum auch über die Sammelkristallisation erfolgt.

Auf Grund dieser Reaktionen steigt der mittlere Kristalldurchmesser des eisenreicheren Magnesitsteines während der 6monatigen Versuchszeit in den Kammern I und IV der mit Erdgas beheizten Wannen von 85 auf 110 μm an (maximale Temperatur 1470 °C). Bei der ölgefeuerten Wanne wachsen die Periklaskristalle der Steinprobe in Kammer I ebenfalls von einem mittleren Durchmesser von 85 auf 100 μm . Ganz anders ist das Verhalten der Steine in Kammer IV. Nach Ablauf der Versuchszeit beträgt der mittlere Durchmesser 160 μm , d. h. daß der Durchmesser um das Zweifache steigt, während das Volumen der Periklaskristalle unter Annahme einer Kugelform um das Achtfache zunimmt. Dieses starke Kristallwachstum muß auf die Vanadin(V)-oxid- und Nickeloxidaufnahme (0,7% V_2O_5 ; 0,35% NiO) zurückgeführt werden. In Kammer I liegen die entsprechenden Oxidkonzentrationen für V_2O_5 bei 0,06 und für NiO bei 0,03%. Die durch den Gemengeanflug gebildete Silicatschmelze schützt den Stein vor dem Eindringen dieser Oxide.

Das starke Wachsen der Periklaskristalle in der Regenerativkammer IV der ölgefeuerten Wanne stützt die Erkenntnis, daß durch die Aufnahme geringer Mengen von bestimmten Fremdoxiden die Wachstumstemperatur wesentlich erniedrigt wird.

Auf Grund dieser Versuchsergebnisse können eisenreichere (etwa 2% Fe_2O_3) Magnesitsteine nicht zum Einsatz in den obersten Lagen der Regenerativkammern herangezogen werden.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit behandelt die Verschlackungsvorgänge in den Regenerativkammern von Flachglaswannen. Dabei konnte gezeigt werden, wie in den letzten Jahrzehnten sich die Ausmauerungen der Regenerativkammern geändert haben. Den Anstoß dazu gab der Einsatz neuer Energieträger. Mit dem Übergang von Generatorgas zu schwerem Heizöl und neuerdings zu Erdgas und der damit verbundenen höheren Schmelz-

leistung war die Industrie der feuerfesten Baustoffe bemüht, neue Steinqualitäten zu entwickeln, die diesen Anforderungen gerecht werden. Verfolgt man diese Entwicklung an Hand der Literatur, so findet man eine Reihe von widersprüchlichen Aussagen. Dieses kann auf zwei wesentliche Tatsachen zurückgeführt werden. Erstens war es den Verfassern anscheinend nur möglich, Teilbereiche von stillgelegten Regenerativkammern zu untersuchen, und die durchgeführten Laborversuche entsprechen kaum den Bedingungen der industriellen Praxis. Zweitens lassen sich die unterschiedlichen Schmelzbedingungen, die bei den einzelnen Öfen vorliegen, nicht miteinander vergleichen. Diese Tatsache wird fast nie berücksichtigt.

Mit Hilfe von physikalisch-chemischen Betrachtungen können allgemeine wichtige Aussagen über den Verlauf der Verschlackungsreaktionen gemacht werden. Die Kenntnis der Textur der in der Praxis eingesetzten Steintypen ist von Bedeutung, da die Tränkung der offen durchströmbaren und offen undurchströmbaren Poren mit Fremdstoffen in erster Linie über die Gasphase erfolgt. Die Tränkung durch die Aufnahme von Flüssigphasen durch die offenen Poren schreitet wegen der hohen Viskosität der gebildeten Schmelzen bei den betrachteten Temperaturen nur langsam voran. Nach der Tränkung erfolgt der Stoffaustausch durch Diffusionsvorgänge. Die in den oberen Lagen der Magnesit-chromsteine und der tonerdereichen Steine auftretenden Mineralumwandlungen konnten an Hand von Gehalts-schnitten in den Phasendiagrammen der Systeme $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ und $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ verfolgt werden. Ihre Ergebnisse stehen weitgehend mit den Ergebnissen, die bei der Untersuchung der in der Praxis eingesetzten Steinqualitäten gefunden wurden, in Übereinstimmung. Durch die thermodynamischen Berechnungen konnten die erhaltenen Ergebnisse gesichert und ergänzt werden. Da die Tränkung der Steine über die offenen Poren erfolgt, stellt sich die Frage, in welcher Form sich die einzelnen Komponenten aus der Glasschmelze und aus den feuerfesten Baustoffen verflüchtigen.

In einer früheren Veröffentlichung wurden die Untersuchungsergebnisse an stillgelegten Regenerativ-

kammern vorgestellt. Hier kam klar zum Ausdruck, wie sehr der Ablauf der Verschlackungsreaktionen von den jeweiligen Schmelzbedingungen abhängig ist. Ferner wurden die Reaktionen zur Sulfatbildung unter Berücksichtigung der katalytischen Wirkung der Chromspinelle studiert.

Der Verlust des Chrom(III)oxids in den Magnesit-chromsteinen erfolgt über das Chrom(VI)oxid. Das Calciumion, das in den Zwickelfüllungen silicatisch gebunden vorliegt, reagiert mit den Oxiden des Vanadiums, die bei der Verbrennung des Heizöles entstehen, zu Calciumvanadaten. Die durchgeführten Verflüchtigungsversuche zeigen, daß das sich bildende Calcium-(IV)vanadat anscheinend molekular verdampft.

Auf Grund der Ergebnisse, die sich aus den Untersuchungen stillgelegter Regenerativkammern, von Betriebs- und Laborversuchen ergaben, wurden in dem basischen Gitterbereich eisenarme Magnesitsteine mit einem geringen Anteil an Calciumsilicaten und einem hohen Anteil an Direktbindung eingesetzt. Bei der für eine gute Temperaturwechselbeständigkeit erforderlichen Gesamtporosität war der Gehalt an offen durchströmbaren Poren gering. Um die Bildung von Calciumvanadaten völlig auszuschalten, können teilweise Magnesitsteine mit einer forsteritischen Bindung eingesetzt werden.

Mit dem Abschluß der Arbeiten zur Gitterung der Kammern oberhalb 900 °C verlagert sich die Problemstellung auf den tonerdereichen Bereich. Die Verschlackung, die hauptsächlich durch kondensierende Alkaliverbindungen hervorgerufen wird, wurde beschrieben. Diesen Steinlagen muß insofern eine besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden, als ihre Verschlackung während der Betriebszeit nur schwer zu verfolgen ist. Zum anderen aber tragen diese Steine die gesamte Last der darüberliegenden basischen Gitterung. Man findet häufig nach Wannestilllegungen, daß der Bereich der tonerdereichen Steine auf Grund der nachlassenden Heißfestigkeiten gestaucht ist. So wurden bereits erfolgversprechende Versuche durchgeführt, verbesserte Steinqualitäten in diesem Bereich der Gitterung einzusetzen.

8. Literatur

- [1] Kröger, C.: Gemengereaktionen und Glasschmelze. Köln und Opladen: Westdt. Verl. 1956.
- [2] Glaser, W. und Simon, G.: Beitrag zur Bestimmung des Gitterwerkes von stehenden Regeneratoren für Glasschmelzöfen. Sprechsaal **100** (1967) S. 834 – 835, 837 bis 841. [Ref. Glastechn. Ber. **41** (1968) S. 302.]
- [3] Routschka, G. und Majdič, A.: Feuerfeste Baustoffe für die Glasindustrie im Spiegel der Literatur. Glas-Email-Keramo-Techn. **23** (1972) S. 349 – 356, 389 – 399, 430 bis 442. [Ref. Glastechn. Ber. **47** (1974) 74R1271.]
- [4] Schwiete, H.-E.; Ehrcke, U. und Majdič, A.: Über das Verhalten von Magnesitsteinen in Industrieöfen, insbesondere in Regenerativgitterwerken von Glasschmelzwannenöfen. Glastechn. Ber. **35** (1962) S. 227 – 233.
- [5] Robijn, P.: Alkaliangriff bei basischen Steinen. Silikat-techn. **19** (1968) S. 284 – 288. [Ref. Glastechn. Ber. **43** (1970) S. 295.]
- [6] Martin, V.: Examen de briques usagées provenant des régénérateurs de verrerie. Silic. ind. **35** (1970) S. 123 bis 129. [Ref. Glastechn. Ber. **45** (1972) R72-1545.]
- [7] Gottardi, V. und Bonetti, G.: Aspects de la corrosion de réfractaires magnésiques employés dans les empilages des chambres de régénération des fours de verrerie. Silic. ind. **29** (1964) S. 129 – 137. [Ref. Glastechn. Ber. **39** (1966) S. 66.]
- [8] Konopicky, K.; Lindley, H.; Gebhardt, F. und Baum, M.: Störungen in Glaswannen durch Chromerzeinschlüsse. Glastechn. Ber. **42** (1969) S. 368 – 374.
- [9] Barthel, H.: Über den Verschleiß von Magnesitsteinen in Gitterungen von Glasschmelzöfen. Glastechn. Ber. **46** (1973) S. 134 – 140.
- [10] Harders, F. und Kienow, S.: Feuerfestkunde. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1960. S. 514 – 515.
- [11] Cholerton, J. F. E. und Charlton, W.: Selection of refractory materials for glass tank regenerators. Proc. Brit. ceram. Soc. 1969, Nr. 14, S. 59 – 78.
- [12] Cini, L.: Die Korrosion eines Mullitsteines — 70/72 % Al_2O_3 — durch Ölaschenangriff. (Orig. ital.) Silic. ind. **33** (1968) S. 33 – 38. [Ref. Glastechn. Ber. **43** (1970) S. 295.]
- [13] Marevic, N. J.: Die Einwirkung eines schwefelhaltigen Gases auf magnesiahaltige feuerfeste Stoffe. (Orig. russ.) Trudy Vostočnogo Inst. Ogneuporov **7** (1968) S. 229 bis 237.
- [14] Schulte, K.: Über die Korrosion von Magnesitgittersteinen durch Alkalisulfate und SO_3 . Glastechn. Ber. **38** (1965) S. 457 – 461.
- [15] Busby, T. S.: The selection of basic bricks for glass tank regenerators. Glastechn. Ber. **32 K** (1959) S. IV/12 bis IV/19.

- [16] Evans, G. und Cholerton, J. F. E.: Mechanism of attack on upper course checker bricks in glass tank regenerators. *Glass Technol.* **13** (1972) S. 117 – 121. [Ref. *Glastechn. Ber.* **47** (1974) 74R0056.]
- [17] Skalla, N. und Trojer, F.: Über die Beziehungen zwischen keramischen Grundvorgängen und dem Verschleiß von basischem Mauerwerk. *Radex-Rdsch.* 1955, S. 506 – 517. [Ref. *Glastechn. Ber.* **30** (1957) S. 21.]
- [18] Buist, D. S.; Jackson, B.; Stephenson, I. M. u. a.: The kinetics of grain growth in two-phase (solid-liquid) systems. *Trans. Brit. ceram. Soc.* **64** (1965) S. 173 – 209.
- [19] Žagar, L.: Über die physikalischen Vorgänge bei der Einwirkung von Silicatschmelzen auf feuerfeste Baustoffe. Rhein.-Westf. Techn. Hochschule Aachen, Fak. Bergbau u. Hüttenwes., Habil.-Schrift 1958.
- [20] Alper, A. M.: High temperature oxides. Vol. 5, Part 1. New York, London: Acad. Press 1970. S. 65 – 70, 145 – 149.
- [21] Bouvier, G. und Barthel, H.: Wechselwirkung von Sintermagnetit und Chromerz in Abhängigkeit von der Temperatur. *Ber. Dt. keram. Ges.* **46** (1969) S. 357 – 365.
- [22] Jackson, B.; Ford, W. F. und White, J.: The influence of Cr_2O_3 and Fe_2O_3 on the wetting of periclase grains by liquid silicate. *Trans. Brit. ceram. Soc.* **62** (1963) S. 577 bis 601. [Ref. *Glastechn. Ber.* **38** (1965) S. 70.]
- [23] Harders, F. und Kienow, S.: *Feuerfestkunde*. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1960. S. 462 – 463.
- [24] Gijn, G. van: Quelques aspects physico-chimiques de la corrosion des produits réfractaires. 2 parties. *Silic. ind.* **23** (1958) S. 63 – 66, 137 – 139. [Ref. *Glastechn. Ber.* **32** (1959) S. 35.]
- [25] Levin, E. M.; Robbins, C. R. und McMurdie, H. F.: Phase diagrams for ceramists. Columbus (Ohio): Amer. ceram. Soc. 1964. S. 210 – 213.
- [26] Machin, J. S.; Yee, T. B. und Hanna, D. L.: Viscosity studies of system $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$: III, 35, 45 and 50% SiO_2 . *J. Amer. ceram. Soc.* **35** (1952) S. 322 – 325. [Ref. *Glastechn. Ber.* **27** (1954) S. 257.]
- [27] Gultjai, I. I.: Einfluß von Aluminiumoxid auf die Viskosität von Schlacken des Systems Calciumoxid-Magnesiumoxid-Siliciumdioxid. (Orig. russ.) *Doklady Akad. Nauk SSSR, Ser. techn. Wiss., Metallurgie u. Brennstoffe* 1962, Nr. 5, S. 52 – 65.
- [28] Schairer, J. F. und Bowen, N. L.: The system $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. *Amer. J. Sci.* **254** (1956) S. 129 – 195.
- [29] Pablo-Galan, L. de und Foster, W. R.: Investigation of role of beta alumina in the system $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. *J. Amer. ceram. Soc.* **42** (1959) S. 491 – 498.
- [30] Gebhardt, F. und Horn, H.: Über das Verhalten keramisch gebundener Magnesitchromsteine in den Regenerativkammern von Flachglaswannen. *Glastechn. Ber.* **46** (1973) S. 129 – 133.
- [31] Sachsse, H. und Bartholomé, E.: Beiträge zur Frage der Flammengeschwindigkeit. *Z. Elektrochem. angew. phys. Chem.* **53** (1949) S. 183 – 190.
- [32] Damköhler, G. und Edse, R.: Zusammensetzung dissoziierender Verbrennungsgase und die Berechnung simultaner Gleichgewichte. *Z. Elektrochem.* **49** (1943) S. 178 – 186.
- [33] Flörke, O. W.: Reaktion von TiO_2 mit Cr_2O_3 . Vergleich mit anderen Oxydpaaren. *Ber. Dt. keram. Ges.* **38** (1961) S. 133 – 149.
- [34] Caplan, D. und Cohen, M.: Volatilization of chromium oxide. *J. electrochem. Soc.* **108** (1961) S. 438 – 442.
- [35] Graham, H. C. und Davis, H. H.: Oxidation/vaporization kinetics of Cr_2O_3 . *J. Amer. ceram. Soc.* **54** (1971) S. 80 – 93.
- [36] Kessler, W.; Jantsch, W.; Majdič, A. und Gebhardt, F.: Verdampfungsuntersuchungen am System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ mit einem HF-Plasmabrenner. *Glastechn. Ber.* **48** (1975) Nr. 4, S. 57 – 62.
- [37] Keyser, W. L. de: Studies on the solid state reactions between SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , CaO , Fe_2O_3 , ZrO_2 . In: Tamas, F. (Hrsg.): Proceedings of the eighth conference on the silicate industry. Budapest: Akad. Kiado 1966. S. 133 – 147.

76R0297