DK 666.1.031.211:621.181.27:66.042.94:546.33'22:536.423.4:536.421.4:666.123.35

Ablagerungen zwischen Glasschmelzofen und Abhitzekessel[1])

Von Birgit Geyer, Hamburg; Karl-Heinz Klaska, Hamburg;
Rainer Matz, Rinteln, und Robert Rath, Hamburg

(Mitteilung aus der Gebrüder Stoevesandt AG, Rinteln, und aus dem Mineralogisch-Petrographischen Institut der Universität Hamburg)

(Eingegangen am 23. April 1982)

Es wird über Untersuchungen an Ablagerungen im Verbindungskanal zwischen einem Unit-Melter und dem nachgeschalteten Abhitzekessel berichtet. Die Ablagerungen, die jahrelang aus fast reinem Na_2SO_4 bestanden, das bei den herrschenden Temperaturen flüssig ist, gingen allmählich in den festen Zustand über. Die Untersuchungen zeigen, daß sich Mineralien der Sodalith-Gruppe gebildet hatten. Das Auftreten von Melilith und insbesondere des magnesiumreichen Endglieds Åkermanit der Melilith-Reihe läßt auf das Vorhandensein einer basischen, CaO-reichen Schmelze mit ausgeprägtem MgO-Anteil schließen. Als Ursache für die beobachteten Änderungen ist die Erhöhung des Dolomit-Anteils im Gemenge zu sehen.

Deposits formed between glass melting furnace and waste heat boiler

Deposits occurring in the flue between a unit melter and its waste heat boiler have been investigated. The deposits which, over the course of many years, were almost pure Na_2SO_4 which is liquid at the temperatures concerned, gradually transformed into solids. The investigations show that minerals of the sodalite group were formed. The occurrence of melilite and especially the MgO-rich akermanite of the melilite group depends on a basic CaO-rich melt with an appreciable proportion of MgO. The reason for these changes is presumed to be the increased proportion of dolomite in the batch.

Dépôts entre les fours de fusion du verre et la chaudière de récupération

On étudie les dépôts qui se forment dans le carneau de raccordement entre un four Unit-Melter et la chaudière de récupération attenante. Les dépôts de Na_2SO_4 presque pur (liquide aux températures qui règnent dans le carneau) formés au fil des ans passaient peu à peu à l'état solide. Les études montrent que des minéraux du groupe de la sodalite étaient formés. L'apparition de mélilite et spécialement d'akermanite du groupe de la mélilite permet de conclure à l'existence d'une fonte basique riche en CaO avec une forte teneur en MgO. Les changements survenus sont dus à l'augmentation de la teneur en dolomie dans le mélange vitrifiable.

Die Abgase des Glasschmelzofens strömen durch einen waagerechten Verbindungskanal (Bild 1) zum Abhitzekessel. Ihre Temperatur beträgt an der bezeichneten Stelle 1300 bis 1400 °C. Am Boden des Kanals bildeten sich jahrelang flüssige, während der letzten Wannenreise jedoch feste Ablagerungen. Die Flüssigkeit bestand aus Natriumsulfat. Es dringt in die Fugen der Wannenausmauerung und führt zur Korrosion des feuerfesten Materials. Die festen, 8 bis 12 cm dicken Ablagerungen sind dagegen viel weniger korrosiv; das aggressive Na_2SO_4 wird durch Verbindungsbildung passiviert. Es war deshalb von Interesse, die Zusammensetzung und die Entstehungsursachen zu ermitteln, um den Prozeß entsprechend beeinflussen zu können.

In die Untersuchung wurden fünf parallelgeschichtete Proben einbezogen, davon vier aus dem Boden und zum Vergleich ein verschlackter Sillimanitstein aus dem Gewölbe des Kanals.

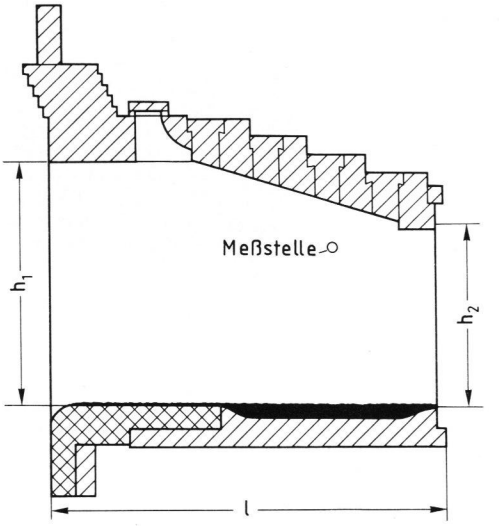


Bild 1. Längsschnitt durch den Verbindungskanal. Schraffiert: schmelzgegossenes Korund-Zirkoniumoxid (Zusammensetzung (Massengehalt in %): 50,6 Al_2O_3; 32,5 ZrO_2; 15,7 SiO_2); kreuzschraffiert: Sillimanit 93 (Zusammensetzung (Massengehalt in %): 63 Al_2O_3; 35 SiO_2); schwarz: Ablagerungen. Abmessungen des Kanals: h_1 = 160 cm, h_2 = 120 cm, l = 195 cm. In der Breite erweitert er sich in Längsrichtung von 80 auf 245 cm.

1. Chemische Analysen

Die Röntgenfluoreszenzanalyse ergab für die einzelnen Proben die in Tabelle 1 aufgeführten wichtigsten Bestandteile.

Zur Herkunft der einzelnen Bestandteile lassen sich folgende Angaben machen: Aluminium stammt

[1]) Auszug aus der Diplomarbeit von B. Geyer „Mineralogische Untersuchung von Ablagerungen im Verbindungskanal zwischen Glasschmelzofen und Abhitzekessel", Mineralogisch-Petrographisches Institut, Universität Hamburg.

Tabelle 1. Massengehalt (in %) der Hauptelemente als Oxide ohne Berücksichtigung der Spuren und Glühverluste

Oxid	Probe Nr.				
	1	2	3	4	5
Na_2O	7,95	6,60	6,85	5,80	2,72
MgO	10,57	9,35	8,11	7,52	13,22
Al_2O_3	17,95	23,75	24,56	22,74	49,09
SiO_2	30,55	26,92	30,00	31,31	20,71
P_2O_5	0,65	0,86	0,88	0,86	0,20
SO_3	0,28	–	–	0,02	–
K_2O	0,14	0,16	0,19	0,20	0,13
CaO	18,19	20,41	21,62	23,10	13,32
TiO_2	0,48	0,55	0,61	0,56	0,43
Fe_2O_3	2,19	2,34	1,76	1,63	1,62
Summe	88,95	90,94	94,58	93,74	101,44

Tabelle 2. Zusammensetzung der als Melilith bestimmten Körner an Hand der chemischen Elemente (Stoffmengengehalt in %). Schwefel, Chlor, Chrom und Mangan wurden nicht gefunden. Korn 1 ließ zwei Phasen a und b erkennen, wobei 1a das aluminiumreiche Endglied Gehlenit, 1b das magnesiumreiche Åkermanit der Melilith-Mischungsreihe repräsentieren. Die Körner 2 und 5 zeigten mindestens eine weitere Phase, die jedoch wegen zu geringer Ausdehnung nicht untersucht werden konnte

Element	Melilith-Probe Nr.						
	1a	2	3	4	5	6	1b
Na	5	2,5	2,5	–	2,5	2,5	–
Mg	1,5	3	5,5	6	6	5,5	15
Al	9	9	10,5	6	6	5,5	1
Si	20	29	37	41	41	38,25	34
P	5	–	–	–	–	2,5	–
K	5	–	–	–	–	–	–
Ca	13,5	46,5	42	45	44,5	38,25	41
Ti	3	–	–	2	–	–	–
V	25	2,5	–	–	–	2,5	1
Fe	3	2,5	2,5	–	–	2,5	–
Ni	–	2,5	–	–	–	2,5	6
Cu	1,5	2,5	–	–	–	–	2
Al/Si	0,45	0,31	0,28	0,15	0,15	0,14	0,03

nicht nur aus dem eingesetzten Nephelinsyenit, sondern auch aus der Kanalwand. Phosphor könnte aus den Zwischenkornbereichen der Stampfmasse Diaplast über die Dampfphase in die Schmelze gelangt sein. Titan wird durch den Syenit und den Sand eingeschleppt. Der Schwefelgehalt ist auf den Einsatz von 500 bis 600 kg Gips bzw. Anhydrit pro Tag und von 25 t schweren Heizöls pro Tag zurückzuführen, das bis zu 2 % Schwefel aufweist. Eisenlieferanten sind Sand und Chromit, Cr_2FeO_4, in geringerem Maße auch mit der Schmelze in Berührung gebrachte Werkzeuge.

Die zwanglose Zuordnung der Haupt- (sowie auch der Spuren-)elemente reduziert die Betrachtung auf die der eingesetzten Rohstoffmengen (sowie die Prozeßparameter, die jedoch gleich geblieben waren).

2. Pulveraufnahmen

Um festzustellen, aus welchen kristallinen Verbindungen die Ablagerungen bestehen, wurden Röntgendiffraktometer-, Guinier- und Gandolfi-Aufnahmen gemacht.

Die röntgenografische Phasenanalyse hatte folgende Ergebnisse: Die Proben Nr. 1, 2 und 4 sind Gemische von Hauyn, $(Na, Ca)_{8-4}[(SO_4)_{2-1}|(AlSiO_4)_6]$ und Melilith, $(Ca,Na)_2(Al, Mg)[Si, Al)_2O_7]$. Probe Nr. 3 besteht aus Tridymit, SiO_2 und Melilith, Probe Nr. 5 aus Spinell, Al_2MgO_4. Hierzu ist zu bemerken: Hauyn gehört zur Sodalith-Gruppe, deren Mineralien selten als reine Typen auftreten, wodurch die Auswertung erschwert wird. So wurde zunächst vermutet, daß dem Hauyn Lasurit $(Na,Ca)_8[(SO_4,S,Cl)_2|(AlSiO_4)_6]$, beigemengt ist. Zur Identifizierung von Lasurit dient der charakteristische Reflex bei 0,287 nm, der relativ intensiv ist und mit keinem Hauyn-Peak zusammenfällt; er stimmt aber

Tabelle 3. Zusammensetzung der als Hauyn bestimmten Körner an Hand der chemischen Elemente (Stoffmengengehalt in %). Chrom und Mangan wurden nicht gefunden. Korn 1 bestand aus zwei Phasen a und b. Die Körner 2 bis 6 enthielten mindestens eine zusätzliche Phase unterhalb der untersuchbaren Größe. Während Korn 1a als Lasurit angesprochen werden kann, dürften die Körner 2, 4, 5 und 6 mit diesem Mineral vermischt sein

Element	Hauyn-Probe Nr.										
	1a	2	3	4	1b	5	6	7	8	9	10
Na	2,5	2,5	2,5	8	6,5	4,5	7	5	6	6	5
Mg	5,5	5	28	2	3,5	2,5	2	1,5	2,5	–	3,5
Al	6,5	5	8	21,5	27,5	20	22	25	21	22	25
Si	36,5	31	40	25,5	27,5	29,5	27	27	25	22	20,5
P	2,5	–	–	1	–	–	1	–	–	–	–
S	2,5	2,5	4	13	11	9	14	11	13,5	14	12,5
Cl	2,5	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
K	–	–	–	1	3,5	–	1	1,5	1	1,5	1
Ca	39	49	7,5	20	17	29,5	19	20	23	25	23,5
Ti	–	–	2,5	1	–	–	1	1,5	1	1,5	–
V	–	–	2,5	4	3,5	2,5	1,5	3,5	2,5	2,5	2,5
Fe	2,5	2,5	–	1	–	2,5	1,5	1,5	2,5	1,5	2,5
Ni	–	–	2,5	1	–	–	1,5	1	1	1,5	2,5
Cu	–	2,5	–	1	–	–	1,5	1,5	1	2,5	1
Na/S	1	1	0,62	0,62	0,59	0,5	0,5	0,45	0,44	0,43	0,4

Tabelle 4. Mineralbestand der schichtparallelen Dünnschliffe Nr.1 bis 5, vom Kanalinneren beginnend numeriert

	Melilith	Hauyn	Tridymit	andere
1	sehr viele kleine Melilithe, vereinzelt idiomorph, z. T. korrodierte große	vereinzelt	–	auch größere Bereiche aus dunkelbraunem Glas
2	viele kleine Kristalle, dunkler, wohl wegen höheren Eisengehalts, stärker angegriffen, z. T. nur noch Fragmente, randlich anisotrop	vermehrt, mit Cristobalithaut, die hier und dort gerissen ist und den Hauyn freilegt (Bild 2)	maximal 100 µm große, stark korrodierte Tridymitkristalle und -zwillinge	farnartige Sphärolithe als Hinweis auf Entglasung in der unterkühlten Schmelze
3	nur noch geringe Mengen sehr kleiner isotroper Melilithe mit aufgewachsenen Gehlenit-Neubildungen	Zunahme von Hauyn	–	–
4	ähnlich Dünnschliff-Nr. 3, gelegentlich mit deutlichem Zonarbau, z. T. Perowskite, $CaTiO_3$, einschließend	weitere Zunahme von Hauyn	hier und dort winzige Tridymit-Zwickelfüllungen	–
5	verstärktes Auftreten von Melilith, auch in größeren Kristallen wie in Dünnschliff Nr. 1, meist isotrop mit randlichen Veränderungen	meistens vom Rand ausgehend löcherartiges Aufreißen der Cristobalithaut (Bilder 3a und b), Verdrängung des Hauyns durch Melilith	geringfügige Zunahme des Tridymits	Cyclowollastonit, $Ca_3[Si_3O_9]$ (> 1126°), in kleinen, stengeligen Kristallen dort, wo die Cristobalithaut der Hauyne platzt und sich Melilithe neu bilden

mit einem starken Melilith-Reflex überein. Die gemessene Gitterkonstante von 0,913 nm zeigt aber, daß kein Lasurit (a_0 = 0,908 nm) vorliegt, sondern nur Hauyn (a_0 = 0,912 nm).

Die Gandolfi-Aufnahmen ausgesuchter Einkristalle ergaben Gehlenit, Ga_2Al $[(Si,Al)_2O_7]$, das aluminiumreiche Endglied der Melilith-Reihe, ferner Forsterit, Mg_2 $[SiO_4]$, d. h. magnesiumreichen Olivin, und Hauyn.

3. Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen, EDAX

Aus der Probe Nr. 1 wurden 200 bis 400 µm große Kristalle isoliert, ferner Anschliffe von Kristallaggregaten hergestellt und jeweils nach Goldbesputterung untersucht. Das Gold verursacht Peaks, die die anderen Elemente überlagern und dadurch unter Umständen Fehler in den Ergebnissen des dem REM angeschlossenen EDAX-Geräts bewirken. Die Tabellen 2 und 3 enthalten die auf einen Stoffmengengehalt von 100 % berechneten Resultate.

4. Polarisationsmikroskopische Untersuchungen

Die Mikroskopie parallel und senkrecht zu den Schichten der Probe Nr. 4 hergestellter Dünnschliffe lieferte die in Tabelle 4 zusammengestellten Informationen. Die Porengröße war in den Präparaten Nr. 3 und 4 am geringsten.

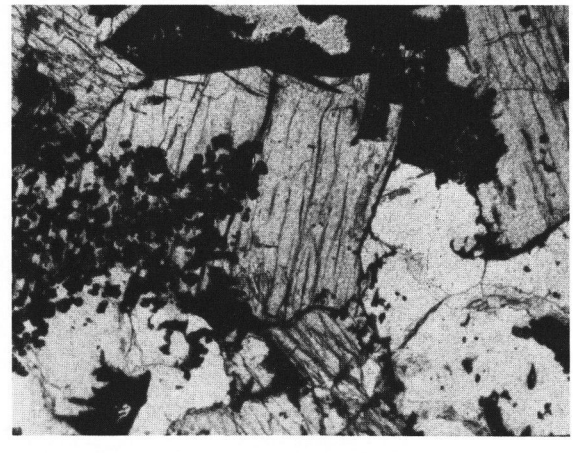
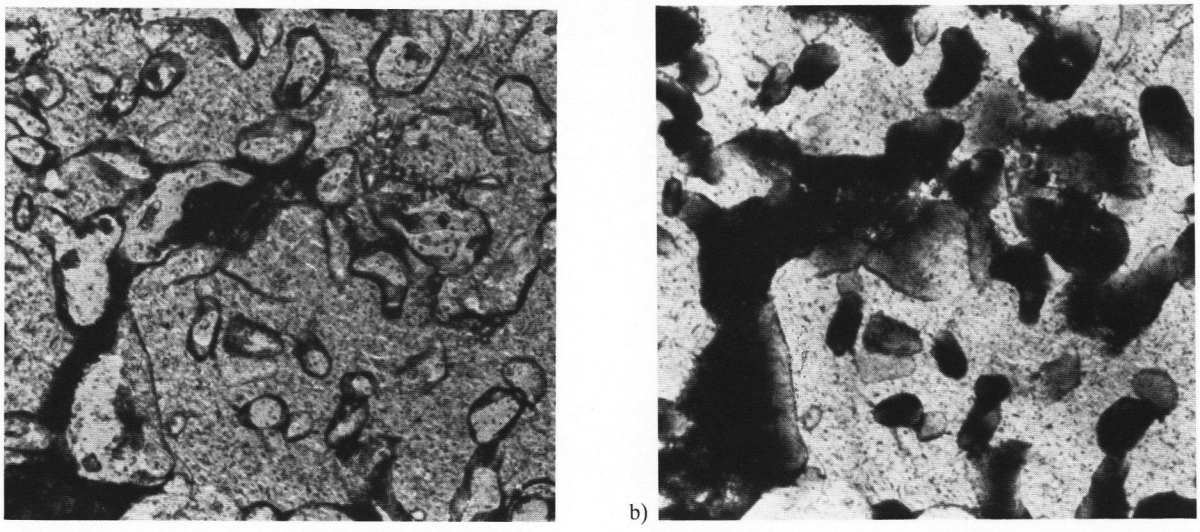


Bild 2. Melilithe (klein, am oberen Bildrand) und Hauyne (groß, hell). Kristalle mit Cristobalithaut erscheinen rissig (Bildmitte), solche ohne Cristobalithaut glatt (linker Bildrand, oben und unten).

5. Schlußbemerkung

Die Zusammensetzung der festen Ablagerungen zeigt, daß das im Normalbetrieb schmelzflüssige Natriumsulfat zur Bildung von Mineralien der Sodalith-Gruppe verbraucht wurde, die ein SiO_2-Defizit voraussetzt. Das Auftreten von Melilith weist auf eine basische, CaO-reiche Schmelze hin. Bei hohem Aluminiumgehalt ist vorzugsweise Gehlenit, bei ausgeprägtem Magnesiumanteil in erster Linie Åkermanit zu erwarten. Da während der letzten zur



a) b)

Bilder 3a und b. Hauyn mit löchrig aufreißender Cristobalithaut; a) einfach polarisiertes Licht, b) nach Einschieben des Analysators erscheinen die unter den Löchern liegenden Partien des Hauyns, da er isotrop ist, dunkel.

Diskussion stehenden Wannenreise weder die Ausmauerung erneuert, noch die Art der Rohstoffe verändert worden war, konnte die Ursache für die Bildung der festen Ablagerungen nur in der zugeführten Rohstoffmenge liegen. Eine Überprüfung ergab, daß die Dolomitmenge stark erhöht worden war. Dolomit begünstigt nicht nur durch das Magnesiumoxid die Läuterung des Glases, sondern zugleich werden die Verhältnisse im Abgas durch Verstauben so verschoben, daß sich statt des bereits bei 887 °C, d. h. weit unterhalb der Abgastemperatur, unzersetzt schmelzenden Natriumsulfats Mineralien mit Schmelzpunkten über 1400 °C bilden konnten, gleichbedeutend mit der Entstehung fester Ablagerungen. Nach Brun [1] schmilzt Hauyn bei 1450 °C; Harders und Kienow [2] ermittelten als Schmelzpunkte für Gehlenit 1590 und für Åkermanit 1458 °C.

6. Literatur

[1] Brun, A.: Etude sur le point de fusion des minéraux et sur les conséquences pétrographiques et synthétiques qui en résultent. Arch. Sci. phys. nat., Genève, pér. 4, tome 13, **107** (1902) S. 352–374, bes. S. 358.

[2] Harders, F. und Kienow, S.: Feuerfestkunde. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1960. S. 691 u. 696.

82R2431