

## HVG-Mitteilung Nr. 2011

Quantifizierung der korrosiven Bedingungen im Oberofen von Glasschmelzwannen

A.-K. Glüsing, R. Conradt, Institut für Gesteinshüttenkunde der RWTH Aachen

Vortrag im Fachausschuss II der DGG am 19. März 2002 in Würzburg

### Einleitung

Die Standzeit des eingesetzten Feuerfestmaterials im Oberofen von Glasschmelzwannen ist abhängig von der chemischen Wechselwirkung der feuerfesten Werkstoffe mit Verdampfungs- und Kondensationsprodukten aus der Schmelze sowie dem aus dem Gemenge stammenden Staub. Neben einer ausreichenden Beständigkeit gegen hohe Temperaturen wird von den Werkstoffen Raumbeständigkeit, Formtreue auch unter Belastung und eine mechanische Festigkeit verlangt.

Voraussetzung für die Beurteilung des Korrosionsablaufs der feuerfesten Steine ist zum einen die Kenntnis der Korrosionsmechanismen (Reaktion mit Fremdbestandteilen, kapillare Beweglichkeit von Schmelzen im Temperaturgradienten, zonare Gefügeumwandlung, Infiltration und Auflösung in Abhängigkeit von der Porosität), zum anderen aber auch die der korrosiven Bedingungen in der Ofenatmosphäre. Ohne Kenntnis der zuletzt genannten Bedingungen lassen sich die Vorgänge bei der Feuerfestkorrosion nur qualitativ betrachten. Auch das Design geeigneter Korrosionsexperimente sollte sich auf quantifizierte Randbedingungen stützen.

Der Korrosionsangriff aggressiver Spezies läuft im Oberofen generell über die Gasphase, entweder auf dem Wege der Verdampfung (reaktiv oder direkt) oder der Verstaubung (sozusagen als Aerosol), ab. Im folgenden wird exemplarisch der Beitrag der Verdampfung diskutiert. Die in der Atmosphäre befindlichen Stoffe reagieren zunächst an der Oberfläche des Feuerfeststeins als adsorbierter Film oder als Kondensat. An der Gewölbeoberfläche haftet dann ein viskoser Film aus den Anhaftungs- und Verdampfungsprodukten an. Die Eigenschaften des Films steuern den Steinangriff, d. h. die Auflösung des Steins oder seine Verschlackung und Zerstörung durch Infiltration.

Die Eigenschaft der anhaftenden Schmelze, d. h.

- das chemische Potential ihrer reaktiven Komponenten, z. B.  $\mu(\text{Na}_2\text{O})$ ,

- ihre Temperatur  $T$ ,
- ihre Viskosität  $\eta$  und
- ihre Grenzflächenspannung zum Stein

bestimmen den Reaktionsverlauf an der Grenzfläche des Feuerfestmaterials.

### **Strategie der Quantifizierung**

Die Parameter, welche die Korrosion bestimmen, sind durch die Glasart und die Betriebsparameter der Wanne spezifiziert. Die aggressiven Verdampfungsprodukte sind je nach Glasart (Kalk-Natron-Glas, Borosilikatglas und Bleiglas) im wesentlichen Gasspezies der Komponenten  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  und  $\text{PbO}$ . Dabei spielt vor allem der  $\text{H}_2\text{O}$ -Partialdruck in der Oberofenatmosphäre eine dominierende Rolle.

Die Verfügbarkeit korrosiver Gase im Oberofen wird im wesentlichen durch zwei Faktoren bestimmt:

- durch ihren Dampfdruck und
- durch die im Oberofen herrschenden Stoffübergangsbedingungen.

Der Dampfdruck ist eine thermodynamische Funktion der Aktivitäten der Glasoxide, der Temperatur der Glasbadoberfläche  $T_{\text{OF}}$  sowie des  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehaltes im Oberofen. Das Problem der rechnerischen Dampfdruckbestimmung kann heute als weitgehend gelöst gelten, was bzgl. der Quantifizierung einen großen Fortschritt bedeutet. Der Stoffübergang wird bestimmt durch die Befeuerungsart und den Energiebedarf, d.h. die Abgasmenge, die je t Glas durch den Oberofen durchgesetzt wird.

Grundsätzlich sind zwei Parameter für den Angriff zu unterscheiden:

- die Verdampfungsrate; ihre Betrachtung ist wichtig bei der Beurteilung von Emissionen und Glasdefekten und
- die Konzentration von Verdampfungsprodukten im Oberofen; die Konzentration ist die Größe, die für die Korrosion ausschlaggebend ist.

Nachstehend wird der Korrosionseinfluss durch die Konzentration der Gasspezies vergleichend für eine konventionelle gas-luftbefeuerte und eine gas-sauerstoffbefeuerte (oxy-fuel) Wanne dargestellt.

Zu erwarten ist bei einer sauerstoffbefeuerter Glaswanne, im Gegensatz zu einer konventionellen Wanne, eine deutliche Verringerung der Gasgeschwindigkeit und eine bis zu 60-%ige Erhöhung des Wasserdampfgehaltes. Der geringe Impuls der Ofenatmosphäre auf die Schmelze setzt die Verstaubung herab und verringert den Stoffübergang. Andererseits fördert Wasserdampf die reaktive Verdampfung z.B. der Alkalioxide. Beide Effekte kompensieren sich in diesem Fall weitgehend derart, dass die flächenbezogenen Verdampfungsraten sich nur unwesentlich erhöhen. Durch den niedrigen Abgasvolumenstrom in Oxy-fuel-Wannen jedoch reichern sich Verdampfungsprodukte im Oberofen an. Diese Aufkonzentration der verdampften Spezies ist als eigentliche Ursache des verstärkten Korrosionsangriffes bei Oxy-Wannen zu sehen.

Eine rasche Abschätzung veranschaulicht den Sachverhalt. Die Verdampfungsrate ist bei einer Kalk-Natronglasschmelze näherungsweise der Wurzel des Abgasvolumenstroms  $\dot{V}$  und des  $H_2O$ -Partialdruckes  $p_{H_2O}$  proportional:

$$r \approx \sqrt{\dot{V} \cdot p_{H_2O}} \quad \text{Gl. 1}$$

$$\dot{V}(\text{oxy}) / \dot{V}(\text{air}) \approx 3/10 \quad \text{Gl. 2}$$

$$p_{H_2O}(\text{oxy}) / p_{H_2O}(\text{air}) \approx 3/1 \quad \text{Gl. 3}$$

So bleibt  $r_{\text{oxy}} / r_{\text{air}} = \sqrt{9/10} \approx \text{const.}$ . Die Konzentration  $c$  dagegen ergibt sich aus dem Quotienten von Rate und Abgasstrom, was zu einer Abhängigkeit  $c \approx \sqrt{p_{H_2O} / \dot{V}}$  führt. Eine Erhöhung von  $c$  um etwa den Faktor 3 bei Oxyfuel-Bedingungen ist die Folge.

Bild 1 illustriert die lokalen Gleichgewichte und den Stoffübergang im Oberofen einer Glasschmelzwanne.

Die Reaktion des Feuerfestmaterials mit dem Film ist abhängig von der Viskosität, der  $\text{SiO}_2$ -Konzentration und der Oberflächenspannung. Unter stationären Bedingungen des Stoffübergangs ist die Ausbildung eines korrosiven Flusses an den Grenzflächen durch Gl. 4 gegeben

$$a_{\text{Na}_2\text{O}}(\text{Glasschmelze}) \approx a_{\text{Na}_2\text{O}}(\text{Gewölbe}), \quad \text{Gl. 4}$$

d. h. die Verdampfung aus der Glasschmelze und die Kondensation bzw. Adsorption am Gewölbe stehen in einem stationären „Gleichgewicht“. Bild 2 zeigt die Umsetzung der Gl. 4.

Aus Bild 2 ergeben sich interessante, in der Praxis wohlbekannte, Konsequenzen. Eine heiße Silikaoberfläche ( $1650\text{ °C}$ ), die einer moderat heißen Schmelze ( $1350\text{ °C}$ ) gegenübersteht, bildet einen silicatreichen, sehr viskosen Film ( $\eta < 10^5\text{ dPa}\cdot\text{s}$ ) mit über 95 Mass.-%  $\text{SiO}_2$  aus; ggf. ist sogar die Liquidustemperatur des Films unterschritten.

Die Emission einer heißen Schmelze ( $1450\text{ °C}$ ) an eine kältere Gewölbezone ( $1550\text{ °C}$ ) dagegen bildet einen sehr niedrigviskosen, natriumoxidreichen Film ( $\eta < 0,1\text{ dPa}\cdot\text{s}$ ,  $< 85\text{ Mass.-% SiO}_2$ ) aus, der die Steine rasch anlöst und zum Abtropfen führt.

Der aus der Kenntnis der Aktivitäten abgeleitete Korrosionsablauf stimmt mit den Beobachtungen der Praxis überein, dass kalte Stellen des Gewölbes besonders anfällig für Zerstörung sind.

### **Zusammenfassung**

Der vorliegende Beitrag zeigt auf, dass bei Kenntnis der Zusammensetzung der Glasschmelze sowie der Betriebsparameter einer Wanne die korrosiven Bedingungen im Oberofen quantifiziert werden können. Insbesondere lassen sich die Eigenschaften, des an der Oberfläche der Feuerfestensteine anhaftenden Films abschätzen. Das Vorgehen lässt sich insgesamt – wenn auch weniger stringent – auf das Phänomen der Verstaubung anwenden.

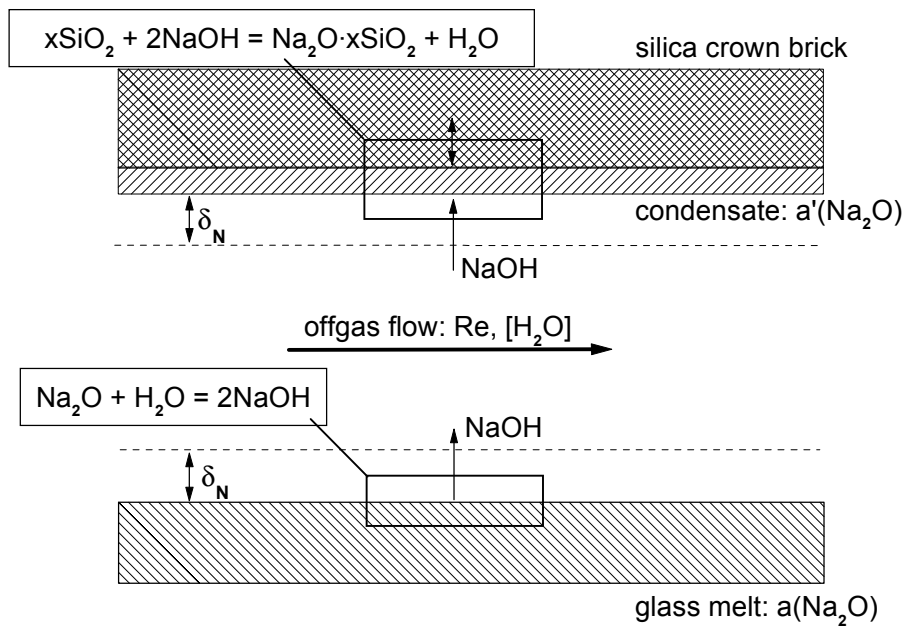


Bild 1: Illustration von Verdampfung, Stoffübergang und Kondensation bzw. Adsorption am Beispiel einer  $\text{Na}_2\text{O}$ -haltigen Glasschmelze

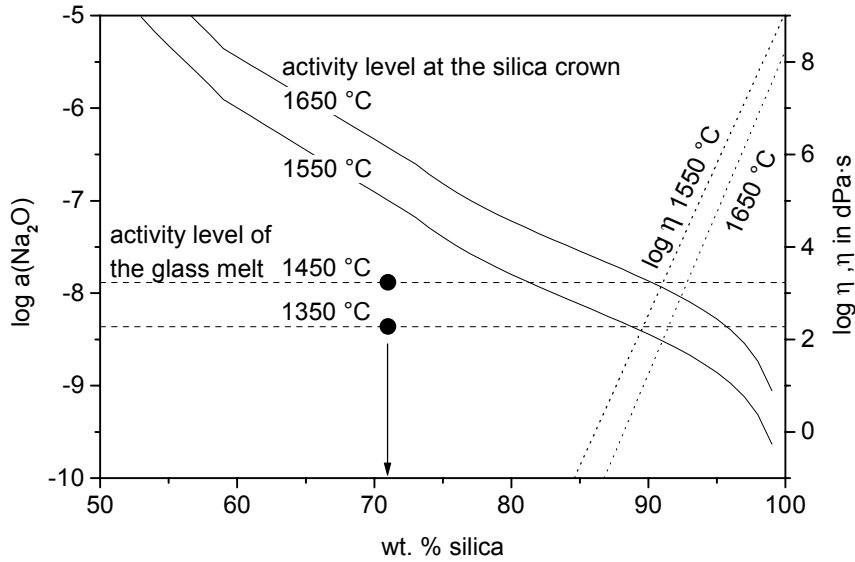


Bild 2.  $\text{Na}_2\text{O}$ -Aktivitäten eines  $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{SiO}_2$ -Films, der an der Oberfläche eines Silikagewölbes bei 1550 und 1650 °C reaktiv kondensiert (Linien) und die korrespondierenden Viskositäten (Strichlinien) dargestellt als Funktion des  $\text{SiO}_2$ -Gehaltes; die gepunkteten Linien kennzeichnen die  $\text{Na}_2\text{O}$ -Aktivität der Glasschmelze bei 1350 und 1450 °C.

