

Feststellung des Korrosionszustandes von Glasschmelzwannen

R. Bei, Aachen

Vortrag im Fachausschuss II der DGG am 16. Oktober 2003 in Würzburg

In den vergangenen 20 Jahren hat sich die Leistung von Glasschmelzwannen deutlich erhöht. Bei einer Wannenreise wird heute etwa die dreifache Menge Glas pro Quadratmeter Schmelzfläche produziert. Abgesehen davon, dass die Schmelzfläche von Glasschmelzwannen vergrößert wurde, wurden eine erhöhte spezifische Schmelzleistung (t/m^2 pro Tag) und eine deutliche längere Wannenreise als Ziele angestrebt. Als Folge dessen wurden die feuerfesten Materialien von Glasschmelzwannen stark beansprucht. Um eine längere Wannenreise dennoch zu erreichen, ist die Feststellung des Korrosionszustandes von Glasschmelzwannen von großer Bedeutung. In diesem Beitrag wird von den Erfahrungen bei LG.Philips Displays Glass berichtet.

1. Allgemeine Indikationen für eine fortgeschrittene Korrosion der feuerfesten Materialien

Während einer Wannenreise werden die feuerfesten Materialien korrodiert. Die Wanddicke wird geringer und es tauchen offene Fugen auf. Um die Korrosion zu vermindern, wird die Kühlung der feuerfesten Materialien mengenmäßig erhöht oder neu installiert. Das alles führt zu einem erhöhten Wärmeverlust. Im extremen Fall erhöht sich der spezifische Energieverbrauch (kJ/kg Glas) um 20% nach 6-jähriger Wannenreise (Bild1).

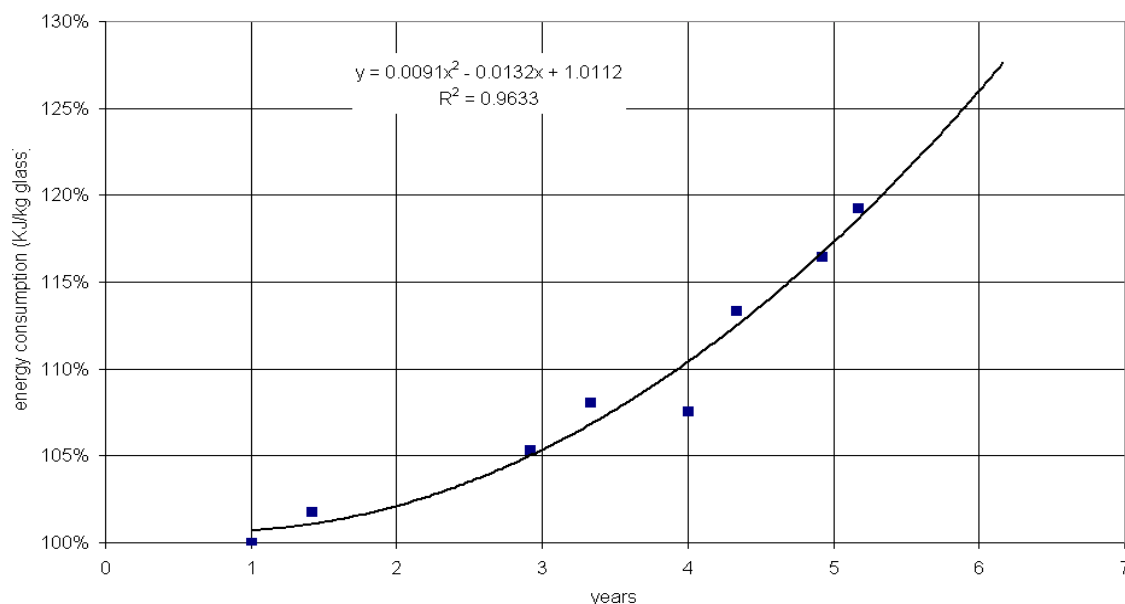


Bild 1: Die Entwicklung des spezifischen Energieverbrauchs einer TV Glasschmelzwanne.

| | rechnerisch (nach Temperatur- Messung) | gemessen (nach dem Abtempern) |
|-------------|---|----------------------------------|
| Situation A | 325 mm T auf der Außenoberfläche = 315 °C T auf der Innenoberfläche = 1550 °C | 320 mm |
| Situation B | 45 mm T auf der Außenoberfläche = 650 °C T auf der Innenoberfläche = 1550 °C | 300 - 350 mm |

Tabelle 1: Die berechnete und die gemessene Dicke des Silikagewölbes.



Bild 2: Silikagewölbe mit lokaler Korrosion (Fall B in Tabelle 1).

2. Feststellung von Restdicke des Silikagewölbes

Um die Restdicke des Silikagewölbes von Glasschmelzwannen zu bestimmen, wurde die Temperatur auf der Außen- und Innenoberfläche ermittelt. Unter Berücksichtigung der Wärmeübertragung durch Konvektion, Strahlung und Leitung wird die Dicke des Gewölbes berechnet (Tabelle 1). In den meisten Fällen (wie Fall A in Tabelle 1) stimmt der berechnete Wert mit dem gemessenen Wert überein.

Das Ergebnis ist in manchen Fällen (wie Fall B in Tabelle 1) abweichend von der realen Dicke des Gewölbes. Der Grund liegt darin, dass dieses Gewölbe an vielen Stellen lokal korrodiert ist (Bild 2). Das Silikagewölbe kann in diesem Fall nicht als eine unendlich breite Platte, die überall eine einheitliche Dicke hat, angenommen werden. Die lokale Korrosion, die eine Landschaft wie ein Schweizer Käse verursacht, kann nur unzureichend mathematisch beschrieben werden, da die lokale Korrosion keine Regelmäßigkeit aufweist und von Glaswanne zu Glaswanne auch deutlich unterschiedlich ist.

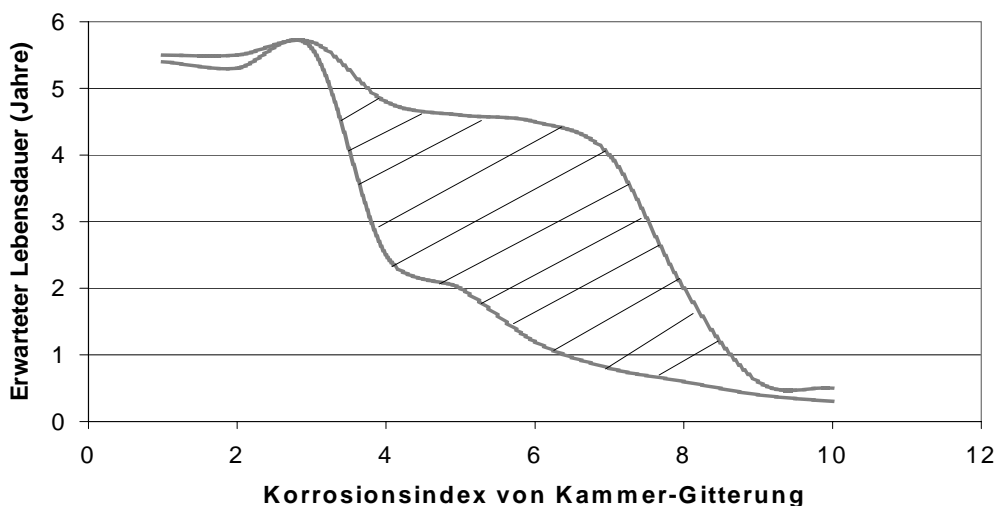


Bild 3: Mit dem Korrosionsindex der Kammer-Gitterung wird die Rest-Lebensdauer abgeschätzt.

3. Feststellung des Korrosionszustandes am Regenerator-Gitterwerk

Von den in Betrieb befindlichen Regeneratoren wurden die feuerfesten Steine aus dem Gitterwerk als Muster herausgenommen. Die Muster wurden chemisch, physikalisch und mineralogisch untersucht. Den Steinen wurde ein Korrosionsindex zwischen 1 und 10 zugeordnet (Bild 3). Einen Korrosionsindex von 1-2 erhalten die Steine, die eine oberflächliche Korrosion aufweisen. Nach Erfahrung ist noch eine lange Restlebensdauer zu erwarten (z.B.: 5.5 Jahre in Bild 3). Bei einem Korrosionsindex von größer als 8 handelt sich um die Steine, die bis zum Kern korrodiert sind. Für solche Steine ist die Restlebensdauer bekanntlich sehr kurz (z.B.: 0.5 Jahre in Bild 3). Für die Steine, die einen mittleren Korrosionsindex aufweisen, ist eine Voraussage über die Restlebensdauer schwieriger.

4. Feststellung der Restdicke der Palisadensteine

Eine Reihe von Tests, wie Ultraschall-Messungen oder radioaktive Messungen, wurden an den in Betrieb befindlichen Glaschmelzwannen bei LG.Philips vorgenommen, um die Restdicke der Palisadensteine zu ermitteln. Es hat sich herausgestellt, dass die rechnerischen Daten mit der Praxis bestens übereinstimmen.

Die Korrosion der Spülkante wird durch die erzwungene Dichte- und Grenzflächenkonvektion verursacht. Aus der Literatur ist es bekannt, dass die Korrosionsgeschwindigkeit von AZS Palisadensteinen eine Funktion der treibenden Kraft, Geometrie, Kinetik und Löslichkeit von $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2$ ist. Diese Relationen wurden von uns berücksichtigt und vereinfacht. Mehrere Gruppen von Glasschmelzwannen wurden gebildet. In jeder Gruppe wurden die Glasschmelzwannen mit den gleichen feuerfesten Materialien als Palisadensteine und mit den gleichen Glaskompositionen zusammengefasst.

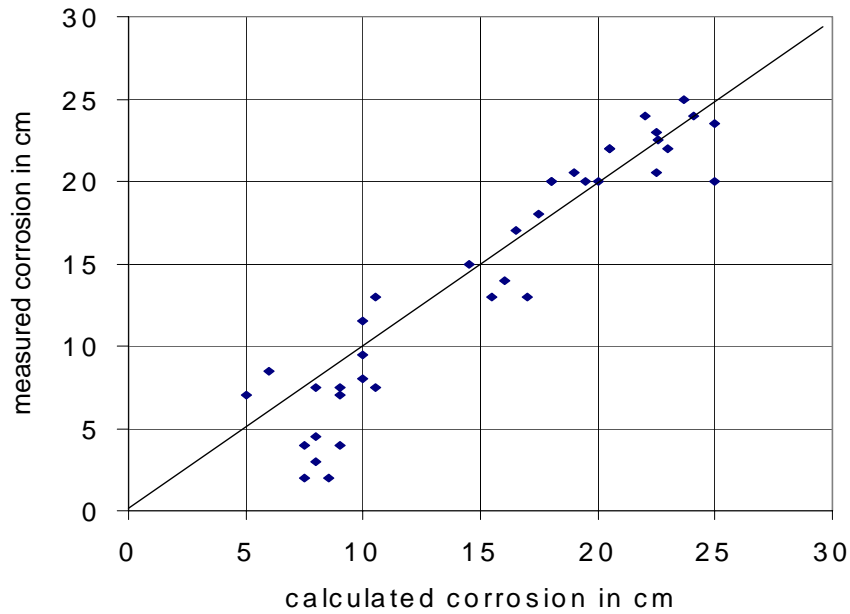


Bild 4: Die gemessene Spülkantenkorrosion an AZS Palisadensteinen nach dem Abtempern der Glasschmelzwannen und die vorher berechnete Spülkantenkorrosion.

Für jede Gruppe wurde folgende Formel benutzt:

$$\text{Korrosionstiefe an Spülkante (mm)} = \int A_o \cdot \exp(-E_{\text{act}} / (R \cdot T_i)) dt$$

A_o : Korrosionsfaktor (mm/Tag), abhängig von Sorten von feuerfesten Materialien und Glaskompositionen

E_{act} : Aktivierungsenergie (J/mol), abhängig von Sorten von feuerfesten Materialien und Glaskompositionen

R : Gaskonstante (=8.314 J/mol.K)

T_i : Temperatur an der Grenzfläche (Kelvin)

dt : Zeitintervall (Tag)

Es wurden zahlreiche Daten von Korrosionstests benutzt, um den Korrosionsfaktor A_o und die Aktivierungsenergie E_{act} für die jeweilige Gruppe von Glasschmelzwannen zu ermitteln. Die daraus berechnete Spülkantenkorrosion stimmt gut mit der Praxis überein (Bild 4).

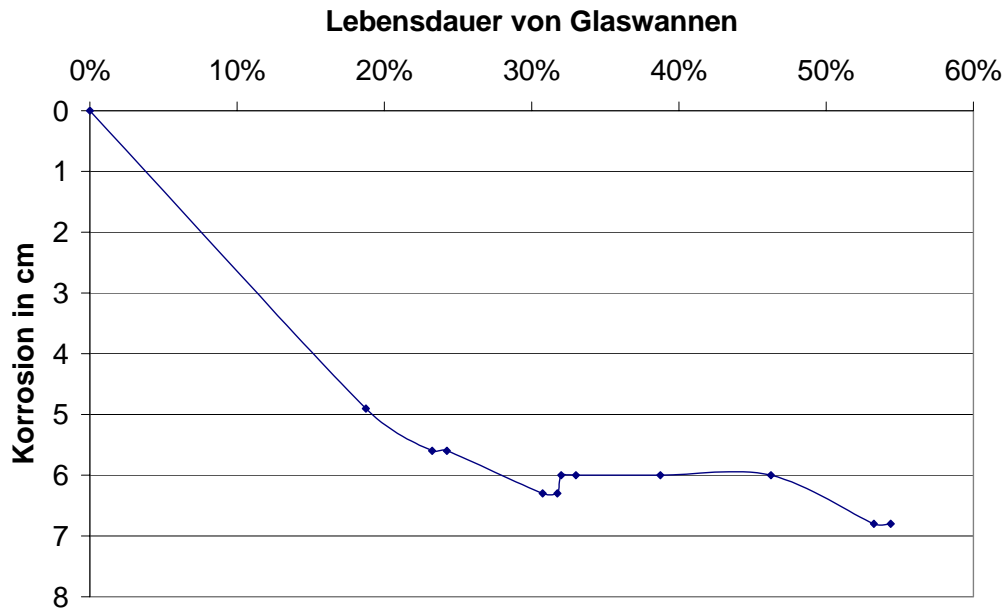


Bild 5: Bodenkorrosion der Glasschmelzwannen mit Sensoren gemessen.

5. Bestimmung der Bodendicke der Glasschmelzwannen

Die Bodenkorrosion der Glasschmelzwannen wird mit Sensoren gemessen (Bild 5). Obwohl diese Messungen nur eine Auskunft über die jeweiligen Messpositionen geben, ist es eine wichtige Stichprobe für den gesamten Bodenbereich. Andere Hilfsmessungen, wie Infrarotmessung von außen im Bodenbereich, wurden ebenfalls durchgeführt, um lokale Hot Spots zu entdecken.

6. Zusammenfassung

Der Korrosionszustand von Glasschmelzwannen lässt sich in bestimmtem Umfang feststellen. In diesem Beitrag sind die Methoden dokumentiert, die in der Praxis funktionieren.

Der Autor bedankt sich bei der LG.Philips Display Glass, die dieser Veröffentlichung zugestimmt hat.

