

HVG-Mitteilung Nr. 2109

Lösungen für den Kondensationsbereich von Regeneratoren bei reduzierenden Bedingungen

B. Schmalenbach, G. Gelbmann, A. Lynker, T. Weichert, RHI Glas GmbH, Wiesbaden

Vortrag im Fachausschuss II der DGG am 22. März 2006 in Niederdollendorf

1. Einleitung

Im Kondensationsbereich von Regeneratoren in Glasschmelzanlagen werden seit ca. 15 Jahren Magnesia-Zirkonsteine im Topfsteinformat mit sehr gutem Erfolg eingesetzt. Dabei wurden Laufzeiten von bis zu 12 Jahren und mehr erreicht. Daneben kommen überwiegend schmelzgegossene AZS-Steine im Kreuzgitterformat zum Einsatz. Durch den Druck zur Reduzierung des NO_x-Gehaltes im Abgas wird die Atmosphäre in zunehmendem Maße reduzierend.

Die Korrosionsmechanismen der feuerfesten Materialien im Kondensationsbereich von Regeneratoren verschieben sich vom Angriff von Alkalien, Sulfaten und SO₃ zum Angriff von Alkali-Oxiden. Dabei sind die bisher eingesetzten Materialien nicht mehr beständig. Dieser Beitrag beschreibt die Korrosionsmechanismen und stellt Lösungen für rein reduzierende und alternierende Atmosphären vor.

2. Korrosionsmechanismen

In Wannen zur Erzeugung von Flach- oder Hohlglas werden normalerweise Schwefelverbindungen wie Natrium- oder Calciumsulfat zur Läuterung eingesetzt. Daher ist im Abgas der meisten Wannen SO₂ als Verdampfungsprodukt aus dem Läuterungsmittel oder zusätzlich als Bestandteil des Schweröls vorhanden. Unter oxidierenden Verhältnissen im Abgas, d.h. bei einem Überschuss an O₂ wird SO₂ im Temperaturbereich < 1100°C zu SO₃ oxidiert. Dieses SO₃ reagiert mit Alkalien, die aus der Glasoberfläche verdampfen zu Sulfaten. Das Verhältnis von SO₃ zu Alkalien ist dabei in den meisten Fällen derartig, dass SO₃ im Überschuss vorhanden ist, die Alkali-Oxide reagieren komplett zu Sulfaten. Ist im Abgas bei reduzierender Atmosphäre wenig oder kein Sauerstoff vorhanden, so verschiebt sich das Gleichgewicht $SO_2 + \frac{1}{2} O_2 \leftrightarrow SO_3$ nach links. Im weiteren Verlauf bilden sich keine Sulfate. Die Alkali-Oxide sind „frei“ im Abgas vorhanden. Auf Grund ihres chemischen Charakters reagieren Alkalien mit sauren Oxiden, insbesondere mit SiO₂.

Um den Einfluss von Atmosphäre und Korrosiva auf verschiedene Feuerfest- Materialien zu erkennen, werden Glasgitter-Funktionstests durchgeführt. Bild 1 zeigt die Anordnung des Tests.

Die Probesteine im Innern des Rohres werden abwechselnd mit Abgas aus der Verbrennung von Erdgas und Luft bei einer vorgegebenen Temperatur beaufschlagt. Während der Abgasphase können Korrosiva wie Alkali-Sulfate oder Alkali-Oxide, SiO₂ oder Scherben in den Gasstrom eingedüst werden. Die Atmosphäre ist frei wählbar. Aus den Ergebnissen von verschiedenen Tests lassen sich Rückschlüsse auf das Verhalten verschiedener Materialien im Betrieb gewinnen.

3. Hochtemperaturbereich 1550 – 1300°C

Unter reduzierenden Bedingungen und starkem Angriff von SiO_2 und CaO werden alle Materialien, welche bis heute eingesetzt werden, mehr oder weniger stark korrodiert:

- Silica: Tendiert sehr stark zum Ablaufen.
- Schmelzgegossenes AZS: starker Angriff von Alkalien auf die Glasphase, wobei diese in starkem Maße ausgeschwitzt wird. Die Steine beginnen zu erweichen, wobei sich außerdem Nephelin bildet.
- Schmelzgegossene β''' - Tonerde: Bildung von α - Tonerde unter leichter Rissbildung.
- Magnesia: Korrosion des Periklas (MgO) durch SiO_2 und der Calcium-haltigen Bindephase durch V_2O_5 bei Beheizung mit Erdgas. Die Steine reißen einerseits und verlieren andererseits ihre Bindephase und zerbröseln.
- Magnesia-Zirkon: Korrosion der forsteritischen Bindephase durch CaO und Alkalien, die Steine zerbröseln.

Unter dem kombinierten Angriff aller beschriebenen Komponenten in reduzierender Atmosphäre kann der Einsatz von keramisch gebundenen, hoch gebrannten Korundsteinen eine Lösung darstellen.

4. Mittlerer Kammerbereich 1100 – 700°C

Unter normalen (oxidierenden) Bedingungen ist in diesem Bereich überwiegend mit chemischem Angriff durch SO_3 und Natrium-Sulfat zu rechnen. Dabei wird in Magnesiasteinen der Periklas unter Bildung von Na-Mg-Sulfaten korrodiert. Seit ca. 15 Jahren werden in diesem Bereich Magnesia-Zirkon-Steine im Topfsteinformat erfolgreich eingesetzt. Diese Steine der Sorte RUBINAL EZ sind dadurch gekennzeichnet, dass

- beim Brand, d.h. „in situ“ Forsterit und Zirkonoxid aus Zirkonsilicat und Periklas gebildet werden,
- eine starke Bindephase aus Zirkonoxid und Forsterit vorhanden ist,
- die Periklas-Kristalle durch einen Saum aus Zirkonoxid und Forsterit geschützt werden.

Bild 2 zeigt die Mikrostruktur der Magnesia-Zirkon-Steine. Deutlich erkennbar ist die Bindephase, in der sich nur noch minimale Reste an freier Magnesia befinden und den Saum um die groben Periklas-Kristalle.

Neben der hohen Korrosionsbeständigkeit besitzen Magnesia-Zirkon-Steine eine gute Temperaturwechsel-Beständigkeit (TWB), so dass sie bis zum Schlitzbogen eingesetzt werden können. Nachteilig ist aktuell der starke Preisanstieg des Rohstoffes Zirkon-Silicat und die Frage der Verfügbarkeit dieses Rohstoffes in der Zukunft. Daher sollte ein Material ohne Zirkon bereitgestellt werden, welches die gleichen guten Eigenschaften besitzt wie die bisher eingesetzten Materialien.

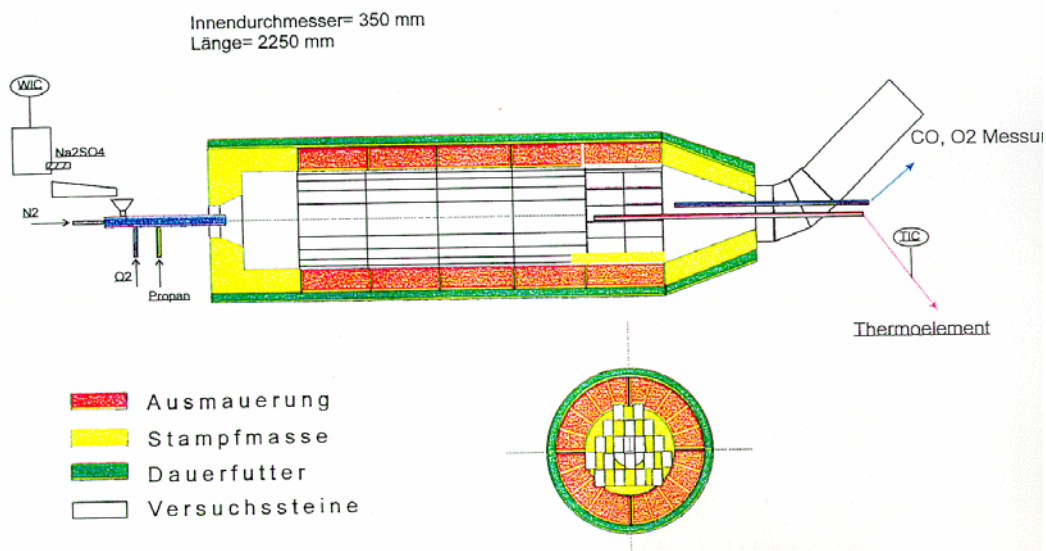


Bild 1: Versuchsanordnung des Glasgitter-Funktionstests.

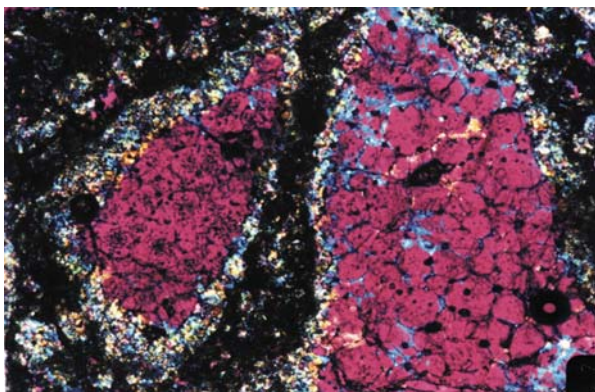


Bild 2: Mikrostruktur von Rubinal EZ.

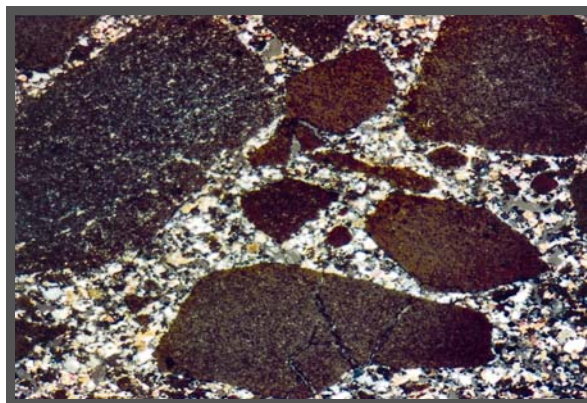


Bild 3: Mikrostruktur von Anker DGF.

Vorläufer des RUBINAL EZ war die Sorte RUBINAL EF, ein Magnesiastein mit starker forsteritischer Bindephease. Der Stein besaß ebenfalls einen guten Korrosionswiderstand gegen SO_3 und Sulfate, sowie eine hohe TWB. Er wurde erfolgreich in ca. 10 Hohlglaswannen eingesetzt, wobei Laufzeiten von bis zu 10 Jahren erreicht wurden.

Die Steinsorte RUBINAL EF wurde nochmals dahingehend verbessert, dass sich ein Teil des Forsterit „in situ“ aus Magnesia und SiO_2 bildet. Dadurch wird gewährleistet, dass sich in der Bindematrix ein höchstmöglicher Anteil von Forsterit befindet. Außerdem wird die Porosität der Steine vermindert, da die Bildung von Forsterit mit einer starken Volumendecknung verbunden ist. Ein Teil dieser Decknung wird durch das Steingefüge unter Füllung des Porenraumes kompensiert. Bild 3 zeigt die Mikrostruktur des neuen Steines Anker DGF. Es ist erkennbar, dass die groben Periklas-Kristalle in einer Matrix aus Forsterit „schwimmen“.

5. Einfluss reduzierender Atmosphäre

Unter reduzierenden Bedingungen erfolgt in allen Regeneratoren ein Angriff durch SO_2 und Alkali-Oxide, vor allem durch Natriumoxid. Im Glasgitter-Funktionstest soll das am

besten geeignete Material bestimmt werden. Dabei zeigen sich die folgenden wesentlichen Ergebnisse:

- Schamotte, Sillimanit und Mullit: Es bilden sich Glasphasen, die den Erweichungspunkt der Materialien um bis zu 150 K absenken. Bild 4 zeigt einen Schamottestein. Unter oxidierender Atmosphäre treten die Abschmelzerscheinungen nicht auf. Beim Einsatz von Schamotte und Sillimanit ist der reduzierten Einsatz- Grenztemperatur Rechnung zu tragen. Außerdem kann sich insbesondere bei Mullit Nephelin bilden, der zu Abschalungen führt.
- Forsteritisch gebundene Magnesia und Magnesia-Zirkon-Steine: Der Angriff erfolgt auf die Bindephase, die zerstört wird. Die Steine verlieren ihre Struktur und zerbröseln. Bild 5 zeigt einen Magnesia-Zirkon-Stein des Typs Rubinal EZ.
- Schmelzgegossenes AZS: Es kommt zur Bildung von Nephelin an der sehr dichten Oberfläche. Auf Grund unterschiedlicher Dehnung der Oberfläche und des Kerns bilden sich Schalen, die abplatzen können. Im weiteren Verlauf dringen die Alkalien in den porösen Steinkern und bilden weiteren Nephelin, welches schließlich wegen des damit verbundenen starken Wachstums zur Zerstörung des Steines führt. Bild 6 zeigt einen Stein dieses Typs nach dem Simulationstest.

Wegen des beschriebenen Angriffs der Alkali-Oxide auf SiO_2 dürfen bei reduzierender Atmosphäre nur Steine eingesetzt werden mit einem SiO_2 -Gehalt $< 1\%$. Es werden reine Magnesia-Steine des Typs Rubinal VS oder Anker DG1 empfohlen. Bild 7 zeigt einen Stein nach dem Simulationstest bei reduzierender Atmosphäre. Es sind keinerlei Korrosionserscheinungen erkennbar. Diese Steintypen können allerdings bei reduzierender Atmosphäre nicht eingesetzt werden, da der Periklas durch SO_3 angegriffen wird wie oben beschrieben. Bis heute existiert kein Material, welches sowohl unter oxidierenden als auch unter reduzierenden Bedingungen arbeiten kann.

6. Materialien für wechselnde Atmosphären

Aus den geschilderten Gründen musste ein Material entwickelt werden, welches am Anfang einer Ofenreise eingesetzt werden kann, wenn der Regenerator oxidierend betrieben wird, aber auch zu einem späteren Zeitpunkt unter reduzierender Atmosphäre beständig ist. Dieses Material sollte auf Basis von Periklaskristallen aufgebaut sein, die durch eine korrosionsresistente Matrix geschützt werden.

Vor ca. 3 Jahren wurde ein Material vorgestellt, in dem die Bindematrix aus Zirkonoxid besteht. Die Steinsorte Rubinal PZ ist sowohl bei reduzierender als auch bei oxidierender Atmosphäre beständig. Bild 8 zeigt Steinmuster nach einem Regenerator-Simulationstest unter reduzierender Atmosphäre im Vergleich zu Magnesia-Zirkonsteinen Rubinal EZ.

Da der Stein aus einer Kombination der Rohstoffe Magnesia und Zirkonoxid besteht, und der Preis für Zirkonoxid in den letzten Jahren stark angestiegen ist, ist der Einsatz von Rubinal PZ in vielen Fällen wirtschaftlich nicht interessant. Daher befindet sich momentan in der Entwicklung ein neuer Stein in einer Kombination aus Magnesia (Periklas) und Spinell, der ebenfalls in jeder denkbaren Atmosphäre beständig ist und darüber hinaus einen hohen Korrosionswiderstand gegenüber dem Angriff von Boraten besitzt. Dieser Stein wird in Kürze vorgestellt werden.

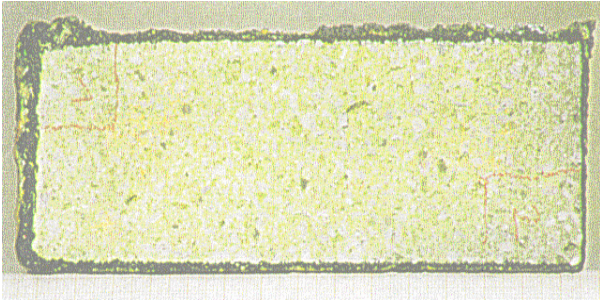


Bild 4: Schamotte nach Glasgitter-Funktionstest (GGFT).

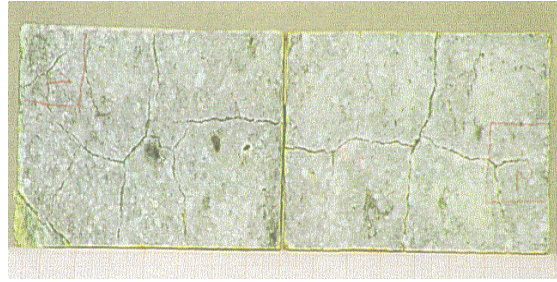


Bild 5: Magnesia- Zirkonstein nach (GGFT).

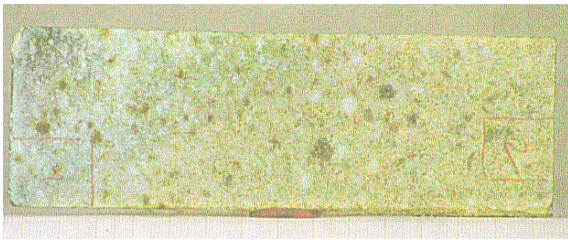


Bild 6: Schmelzgegossenes AZS nach (GGFT).

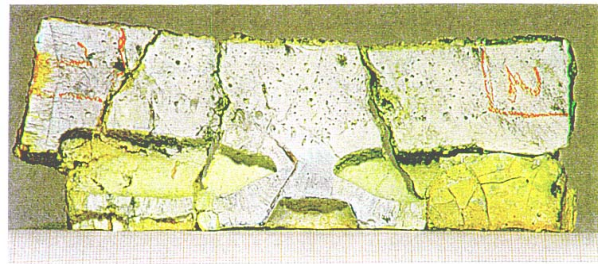


Bild 7: Magnesiastein mit 96% MgO nach (GGFT).

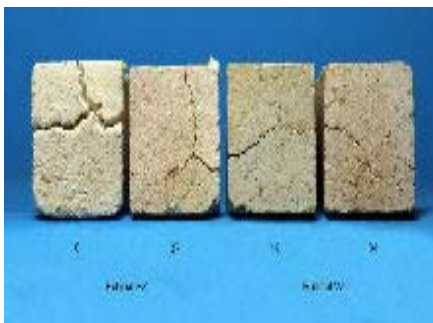


Bild 8: Vergleich von Magnesia-Zirkon (links) und Magnesia-Zirkonoxid (rechts) nach GGFT.

7. Zusammenfassung

Die Korrosionsmechanismen, die durch den Einfluss reduzierender Atmosphäre auf die Steinmaterialien einwirken, die bisher im Kondensationsbereich von Regeneratoren eingesetzt werden, wurden diskutiert. Alle bisher eingesetzten Materialien werden entweder unter oxidierender oder unter reduzierender Atmosphäre korrodiert. Vorgestellt wurde ein neuer Stein auf Basis Magnesia und Zirkonoxid, der unter allen denkbaren Atmosphären korrosionsfest ist.

