

Systematische Untersuchungen über das Verhalten von löslichen Salzen beim Brennen in Tonen, ein Beitrag zur Frage der Ausblühungen¹⁾.

4. Mitteilung: Über die Entstehungbedingungen von ausblühfähigen Sulfaten in keramischen Massen.

Von A. SIMON und K. SCHMIDER,

Laboratorium f. anorg. Chemie u. anorg.-chemische Technologie an der Techn. Hochschule Stuttgart.

(Eingeg. 16. Januar 1930.)

1. Einleitung und Problemstellung.

Kohle enthält bekanntlich wechselnde Mengen von Schwefel, der beim Verbrennen der Kohle zu Schwefeldioxyd oxydiert wird, das als solches in die Brenngase gelangt. Für die keramische Industrie spielt dieser Schwefeldioxydgehalt insofern eine wichtige Rolle, als das zu brennende Gut, vor allem, wenn es kohlensauren Kalk enthält, mit dem Schwefligsäureanhydrid reagiert und Sulfate bildet, die von einer gewissen Konzentration an sogenannte Ausblühungen hervorrufen. Letztere treten hauptsächlich in der Baukeramik bei der Ziegel- und Backsteinherstellung auf, machen sich aber auch in der Steingutindustrie recht unliebsam bemerkbar. In der Baukeramik ist vor allem die Eigenschaft solcher Ausblühungen hervorrunder Substanzen störend, sich unter der Wechselwirkung von Sonne und Regen in Wasser lösliche und mit Wasser kristallisierende Formen umzulagern, die dann infolge größerer Raumbeanspruchung im gebrannten Gut treiben, d. h. das Material zerstören, sprengen und schließlich gänzlich zerstören.

Wenn die Baukeramik also die Ausblühungen in größerem Umfange wegen der zerstörenden Wirkung unbedingt vermeiden muß, eventuell Verfärbungen aber in Kauf nehmen kann, so sind bei der Steingutindustrie selbst schon die durch Ausblühungen in geringem Maßstabe hervorgerufenen Verfärbungen, die das Gut unansehnlich machen, unzulässig, da hier das Aussehen für den Wert des Materials ausschlaggebend ist. Von den verschiedenen Arten von Ausblühungen²⁾ sollen hier nur die interessieren, die durch die Bildung von Sulfaten während des Brennens im Ofen durch den Schwefelgehalt der Brennstoffe hervorgerufen werden. Im speziellen sollten durch die vorliegenden Untersuchungen folgende Fragen geklärt werden:

1. Inwieweit ist verschiedener Schwefeldioxydgehalt der Brenngase für die Menge der gebildeten ausblühfähigen Sulfate maßgebend?

2. Inwieweit spielt bei gleichem Schwefeldioxydgehalt der Gase die Menge der im Ausgangsmaterial vorhandenen Calcium- und Magnesiumkalksalze für die Bildung von Sulfaten eine Rolle?

3. In welchem Temperaturintervall geht unter den Bedingungen nach 1 und 2 hauptsächlich Sulfatbildung vor sich?

4. Von welcher Temperatur ab wird kein Schwefeldioxyd mehr aus den Rauchgasen von den Kalken aufgenommen und zu Sulfat umgesetzt?

¹⁾ 1. Mitteilung, Ber. Dtsch. keram. Ges. 1930, Heft 1. 2. Mitteilung, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 186, 225 [1930]. Die 3. Mitteilung befindet sich in den Ber. Dtsch. keram. Ges. im Druck.

²⁾ Palmer, Ber. Dtsch. keram. Ges. 1928, Heft 9, S. 534; Hirsch hat zur Frage 2 Untersuchungen angestellt, Tonind.-Ztg. 1927, Heft 59.

2. Versuchsmethodik und Apparatur.

Als Ausgangsmaterial diente Steingutmasse, die mit wachsenden Mengen Kalk in Form von dolomitischen Mergel und reinem Calciumcarbonat versetzt war. Die aus diesen Massen geformten Probekörper von den Dimensionen 10,5 · 4,5 · 1,5 cm wurden in einem elektrisch geheizten Silitstabmuffelofen immer 5 Stunden lang bei 1000° gebrannt, indem man vom Anheizen ab während der ganzen Brennperiode ein Schwefeldioxyd-Luftgemisch einleitete. Der Prozentgehalt der schwefligen Säure betrug einmal 0,5%, und das andere Mal 2,0%;

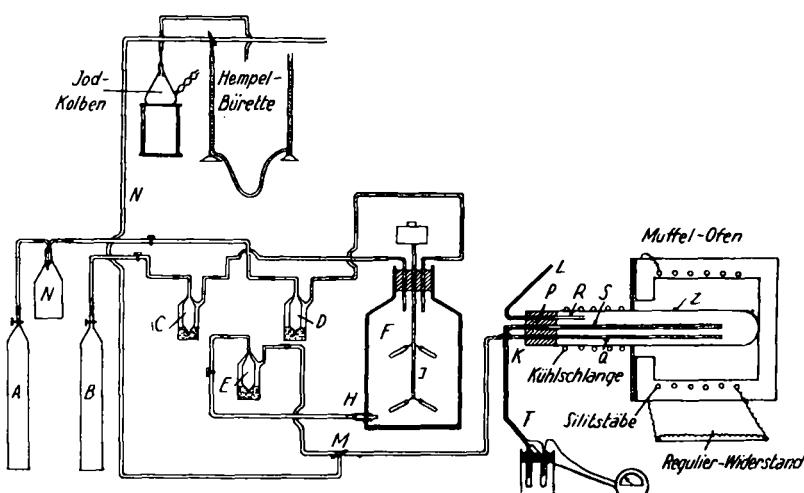


Abb. 1.

während der Abkühlperiode des Ofens stellte man die Gaszufuhr ab. Die verwandte Apparatur ist in Abb. 1 dargestellt. A und B sind zwei mit Preßluft bzw. SO₂ gefüllte Bomben. Diese stehen je mit einem Tropfenzähler C und D in Verbindung, mit deren Hilfe man die Menge des durchströmenden Gases kontrollieren und einregulieren kann. Von den Tropfenzählern aus gelangen die Gase in eine Mischflasche F, in der sie mittels des Rührers J stark durcheinander gewirbelt werden. Gut durchgemischt verlassen sie bei H die Flasche, passieren den Tropfenzähler E, um bei K in das eigentliche Brennrohr Z aus Porzellan einzutreten, welches in seinem vorderen Teil durch eine Bleischlaufe gekühlt wird. Den Verschluß der Röhre bildet ein Gummistopfen P. Mittels eines Porzellanrohres Q, das bis an das Ende des Verbrennungsraumes reichte, konnten die Gase in die Röhre Z eingeleitet und durch R wieder abgeführt werden. Durch die Schutzhülse S aus Quarzgut wurde ein Thermoelement T aus Platin/Platin-Rhodium zur genauen Temperaturmessung eingeführt. M ist ein Dreiehrgähn, durch den man das SO₂-Luftgemisch nach N umleiten und auf seinen SO₂-Gehalt untersuchen kann³⁾. Der Gehalt der Brenngase an Schwefeldioxyd schwankte zwischen 0,47 und 0,54% bzw. 1,8 und 2,2% als äußeren Grenzen. Die Anheizperiode des Ofens betrug drei Stunden. Wenn die Temperatur von 1000° erreicht war, wurde sie fünf Stunden lang konstant gehalten. Nach dem Brände wurde der Ofen zur Abkühlung sich selbst überlassen.

3. Die verwandten Ton-Kalkgemische.

Die Zusammensetzung der Ausgangsmassen zeigt Tabelle 1.

³⁾ Die Zusammensetzung des Gasgemisches wurde alle 30 Minuten jodometrisch ermittelt (s. Abb. 1).

Tabelle 1.

	Quarzsand von Frechen b. Köln in %	Löthainer Ton Rühle, Meißen in %	Dolomit. Mergel in %	Ton von Luther, Meißen in %	Heidesheimer geschlämpter Ton in %	Calc. carbon. chemisch rein in %	Gesamtkalkgehalt Ca + MgCO ₃ in %
1	42,0	37,0	—	8,0	8,0	5,0	5,0
2	32,0	28,0	28,0	6,0	6,0	5,0	27,0
3	32,0	28,0	28,0	6,0	6,0	10,0	32,0
4	32,0	28,0	28,0	6,0	6,0	15,0	37,0
5	32,0	28,0	28,0	6,0	6,0	20,0	42,0

Die einzelnen Tone haben die in Tabelle 2 angegebene Zusammensetzung:

Tabelle 2.

	Tonsubstanz %	Quarz %	Feldspat %
Ton von Rühle, Meißen	89,04	6,20	4,76
Ton von Luther, Meißen	82,24	13,98	3,78
Geschlämpter Ton, Heidesheim	86,86	8,06	5,08
Quarzsand von Frechen	1,50	97,54	0,96

während der dolomitische Mergel folgende Bestandteile aufwies: kohlensaurer Kalk 50,23%, kohlensaure Magnesia 30,67%, Tonsubstanz 14,8%, Quarz 2,94%, Feldspat 1,36%. Obige Versätze wurden je nach Beifügungen von Wasser und Flintsteinen in einer Porzellankugelmühle 24 Stunden lang gemahlen. Nachdem die zur Verformung nötige Konsistenz erreicht war, stellte man die Probekörper in Gipsformen her und trocknete die ersten bei 110° im Trockenschrank. Die so vorbereiteten Probekörper wurden nun dem Brand unterworfen.

4. Die Versuchsergebnisse.

Zur Feststellung der gebildeten Menge Sulfat wurden die gebrannten Körper ganz zerkleinert, fein pulverisiert und durch Schütteln in Pulverfläschchen homogenisiert⁴⁾. Dann laugte man je 5 g der gebrannten Scherben in einem Soxhletapparat 24 Stunden lang mit 250 cm³ Wasser aus. In der Extraktionsflüssigkeit wurden die löslichen Sulfate nach der Raschig'schen Benzidinmethode bestimmt. Sowohl der im Soxhlet absetzende, wie auch der in der Extraktionshülse verbleibende Rückstand gab stets negative Heparprobe.

Die Resultate der Brennversuche mit 5 Tonmassen sind in Tabelle 3 zusammengestellt und in Abb. 2 und 3 graphisch veranschaulicht.

Tabelle 3.

% SO ₂ im Brenngas	Aufgenommene Menge SO ₂ in Prozent				
	Masse 1	Masse 2	Masse 3	Masse 4	Masse 5
0,5	0,46	0,77	0,81	0,88	0,93
2,0	2,13	3,32	3,43	3,51	3,82
berechnete Werte	0,53	0,83	0,85	0,88	0,95

Wie Abb. 2 zeigt, wird mit wachsendem Schwefeldioxydgehalt bei gleichem Kalkgehalt die Menge des gebildeten Sulfats größer. Aus den beiden Kurven folgt, daß der Zuwachs der aufgenommenen SO₂-Menge direkt proportional ist der Ausgangskonzentration. Vergleicht

⁴⁾ Über die Notwendigkeit, die ganzen Probekörper zu untersuchen, siehe die 1. und 2. Mitteilung von Simon und Vetter, Ber. Dtsch. keram. Ges. 1930, Heft 1, und Ztschr. anorgan. allg. Chem. 186, 225 [1930].

man so z. B. die Zahlen der Tabelle 3 miteinander unter Berücksichtigung der Tatsache, daß bei den Versuchen in der 2. Horizontalreihe die im Brennraum vorhandene Schwefeldioxydmenge viermal so groß war wie in der ersten, so läßt sich leicht ausrechnen, daß die Zahlen der Reihe 2 innerhalb der Fehlergrenzen immer das Vierfache der von 1 darstellen. (Zum Vergleich sind die aus Reihe 2, Tabelle 3, durch Division mit 4 errechneten Zahlen in der 3. Horizontalreihe eingetragen.)

Natürlich wird diese Gesetzmäßigkeit nur solange gelten, als Kalk im Überschuß vorhanden ist. Andererseits wird auch von einer gewissen Schwefeldioxyd-

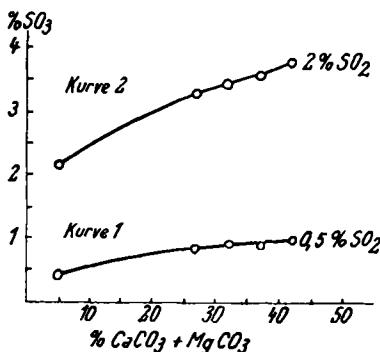


Abb. 2.

konzentration ab eine weitere prozentuale Steigerung derselben kaum noch Einfluß haben. Wichtig ist aber, daß unter den in der Praxis in Frage kommenden Bedingungen, d. h. einer maximalen Schwefelsäureanhydridkonzentration von 0,5% die oben gefundenen Gesetzmäßigkeiten bei normalkalkhaltigem Ausgangsgut durchaus Gültigkeit haben. Es ist also entgegen verschiedenen Angaben in der Literatur⁵⁾ nicht richtig, daß der Schwefelgehalt in einer Kohle an sich nur eine untergeordnete Rolle spielt, und es nur darauf ankommt, ob eine Kohle überhaupt schwefelhaltig ist oder nicht. Es läßt sich vielmehr aus diesen Versuchen ableiten, daß bei geringem Schwefelgehalt der Kohle die Menge der gebildeten Sulfate schließlich so klein wird, daß letztere kaum noch schädlich wirken, da nach Untersuchungen des Tonindustrielaboratoriums⁶⁾ durch die Hygroskopizität der Sulfate stets so viel Wasser festgehalten wird, daß bei kleinen Mengen Sulfat an Ausblühungen wie auch an Treibarbeit nicht gedacht werden kann.

Was Frage 2 anbetrifft, so läßt sich an Hand von Abb. 2 auch hier feststellen, daß bei gleichem Schwefeldioxydgehalt mit steigendem Kalkgehalt die Menge der gebildeten Sulfate zunimmt. Jedoch ist der Anstieg der Sulfatbildung keineswegs so stark wie der der Kalkmenge. Für Kurve 1 z. B. steht einer Zunahme des Kalkes um etwas mehr als 500% (von 5% auf 27%) nur eine Zunahme des gebundenen Schwefeldioxyds um etwa

⁵⁾ Günther, Diss., Güstrow, Opitz-Verlag.

⁶⁾ Tonind.-Ztg. 1912, Heft 84, S. 1149. Darnach bleiben stets Gesamtsalzmengen von 0,34—0,68 g pro Ziegel an Magnesiumsulfat, Magnesiumchlorid, Calciumsulfat, Calciumchlorid in Lösung.

70% gegenüber⁷⁾). Insgesamt beträgt die Zunahme an gebundenem Schwefigsäureanhydrid bei einer Steigerung des Kalkes um beinahe 900% nur wenig mehr als 100%, während sie bei einem Gehalt von 2% SO₂ im Brenngas nicht einmal diese Sätze erreicht, sondern etwa 80% insgesamt ausmacht.

Andererseits zeigt das Auseinanderstreben der Kurvenschar (Abb. 3) nach höheren Sulfatwerten mit

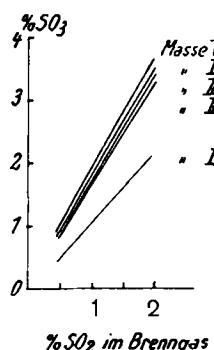


Abb. 3.

wachsendem Kalk- und SO₂-Gehalt, wie schädlich die Kalkkomponente im Ton ist.

Zur Festlegung des Temperaturintervalls, innerhalb dessen das Schwefeldioxyd vom Brenngut aufgenommen wird, erhitzte man die Probekörper in reiner Luft nacheinander auf 400°, 600°, 700° und 750°, und erst, wenn je diese Temperaturen erreicht waren, leitete man das Schwefeldioxydluftgemisch ein und ließ es 5 Stunden lang bei der jeweiligen Temperatur einwirken. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in Tabelle 4 zu-

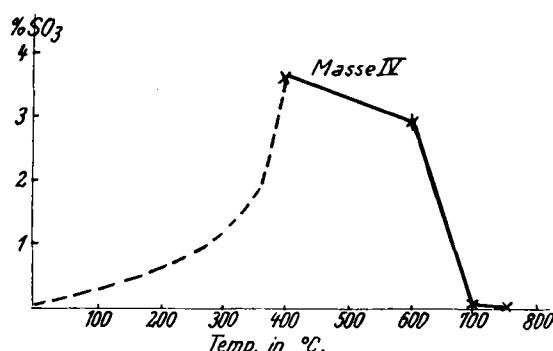


Abb. 4.

sammengestellt und in Abb. 4 graphisch veranschaulicht. Die Ausgangsmasse enthält 15% CaCO₃, das Brenngas 2% SO₂.

Tabelle 4.

	Temperatur			
	400°	600°	700°	750°
aufgenommene % SO ₂	3,53	2,98	0,04	0,0

Wie aus Abb. 4 abzulesen ist, beträgt die Schwefeldioxydaufnahme bei 600° noch 2,89% gegenüber 3,32% bei der normalen Versuchsreihe, wo das SO₂-Luftgemisch schon während der Anheizperiode zutrat. Die Abszisse 600° liegt also schon auf dem absteigenden Ast der Kurve. Zwischen 600° und 700° ist die Schwefel-

⁷⁾ In den Abgasen war stets noch genügend SO₂ nachweisbar.

dioxydaufnahme nur noch sehr gering, wie der Steilabfall des Diagramms kundtut. Erwartungsgemäß erfolgte bei 750° überhaupt keine Aufnahme mehr. Da frühere Versuche⁸⁾ schon geklärt hatten, daß die Aufnahme von schwefliger Säure aus den Brenngasen zwischen 20 und 300° verhältnismäßig gering ist, so läßt sich feststellen, daß das Temperaturintervall zwischen 300° und 600° das für die Aufnahme günstigste darstellt. Im speziellen dürfte zwischen 400° und 500° das Aufnahmemaximum zu suchen sein. Für die Industrie ergibt sich daraus der Hinweis, daß die Temperatur zwischen 300 und 600° so rasch, als es mit den übrigen Brennbedingungen in Einklang gebracht werden kann, zu durchschreiten ist, andererseits, daß eine schwefelhaltige Kohle von 750° ab nicht mehr schädlich wirkt.

Die Tatsache, daß oberhalb 750° keine Schwefeldioxydaufnahme aus den Brenngasen mehr erfolgt, steht scheinbar in Widerspruch mit den in Tabelle 3 mitgeteilten Ergebnissen, insofern als bei 1000° gebrannte Probekörper noch großen Sulfatgehalt aufweisen⁹⁾. Untersuchungen von Mitscherlich¹⁰⁾, Zulkowski¹¹⁾, Greeng¹²⁾, Glasenapp¹³⁾, Rohland¹⁴⁾ und Marchal¹⁵⁾ zeigen, daß das System CaSO₄ + SiO₂ etwa bei 800° zu zerfallen beginnt, während Grube¹⁶⁾ feststellte, daß der Zersetzungindruck von Calciumsulfat allein bei 1000° noch sehr gering ist. Man sollte also erwarten, daß das bis 600° gebildete Calciumsulfat bei Gegenwart von Kieselsäure bei 1000° wieder zersetzt sein würde, da bereits bei 750° unter den vorliegenden Bedingungen sein Gleichgewichtszersetzungindruck erreicht ist. Wir wissen aber aus Untersuchungen an Oxyden¹⁷⁾, daß zur Einleitung der Zersetzung einer Verbindung es notwendig ist, ihre Gleichgewichtszersetzungstemperatur um ein Beträchtliches zu überschreiten; ist dann die Zersetzung richtig eingeleitet, so geht sie häufig auch bei niedriger Temperatur weiter. So wird auch hier bei 750° zwar die Bildung verhindert, während zur Zersetzung wesentlich höhere Energien verwandt werden müssen. Es ist also anzustreben, das Trocknen und Vorheizen möglichst in SO₂-freier Atmosphäre zu vollziehen, während zum Scharfbrand auch schwefelhaltige Kohle ohne Schaden verwandt werden kann. Wie obige Versuche zeigen, ist zur Verhinderung der Bildung von Sulfaten wesentlich geringere Energie notwendig als zu deren Zersetzung. Ein Zusatz von Kohle zur Steingutmasse, um die Temperatur, bei der keine SO₂-Aufnahme mehr erfolgt, noch weiter herabzusetzen, erwies sich als schädlich insofern, als der Schwefelgehalt der Kohle in der Vorheizperiode Bildung von CaSO₄ veranlaßt, und zu dessen Zersetzung dann wieder höhere Temperaturen erforderlich sind.

[A. 13.]

⁸⁾ Simon und Vetter, s. die 1. Mitteilung Ber. Dtsch. keram. Ges. 1930, Heft 1.

⁹⁾ Es ist hier von der Erörterung der Möglichkeit, daß bei der Bildung zuerst CaSO₃ ebenfalls entstehen kann, abgesehen worden.

¹⁰⁾ Mitscherlich, Journ. prakt. Chem. 83, 485.

¹¹⁾ Zulkowski, Chemische Ind. 22, 343.

¹²⁾ Greeng, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 90, 327 [1915].

¹³⁾ Glasenapp, Tonind.-Ztg. 1908, s. die 3. Mitteilung.

¹⁴⁾ Rohland, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 35, 194, 201 [1903].

¹⁵⁾ Marchal, Compt. rend. Acad. Sciences 177, 1300 [1923].

¹⁶⁾ Grube, Persönliche Mitteilung.

¹⁷⁾ Simon u. Mitarbeiter, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 153, 191 [1926]; 161, 113, 143 [1927]; 162, 253 [1927]; 178, 177 [1929].