

DK 66.043.52:666.762.453:66.042.886.4:666.1.031.2:666.112.4

Verhalten basischer Steine im Gitterwerk von Bleiglaswannen

Von GÜNTHER MÖRTL, WALTER ZEDNICEK, Radenthein (Österreich), ATSE ODDING
und SIMON CORNELIS RADEMAKER, Eindhoven (Holland)

(Vortrag auf dem XV. Internationalen Feuerfest-Kolloquium am 27. Oktober 1972 in Aachen)

(Mitteilung aus der Österreichisch-Amerikanischen Magnesit A.G., Radenthein (Österreich),
und den N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven (Holland))

(Eingegangen am 9. März 1973)

Die Beurteilung feuerfester basischer Gittersteine aus zwei kontinuierlich arbeitenden Bleiglaswannen ergab nach Auswertung von fünf Betriebsjahren eine durchschnittliche Standzeit von 15 Monaten gegenüber Gitterungen in vergleichbaren Kalk-Natron-Glaswannen mit 30 bis 36 Monaten. Der Hauptverschleiß trat zwischen der 18. und 28. Lage — von oben gerechnet — auf, wobei die Steine rissig wurden und ihre mechanische Standfestigkeit verloren. Auf Grund der weitgehenden Zerstörung entstanden im Gitterwerk Hohlräume, durch die auch die oberen Gittersteinlagen einstürzten. Die im Auswertungszeitraum eingesetzten Magnesitchromsteine sind chemisch-analytisch, mineralogisch und auch mit

Hilfe der Mikrosonde untersucht worden. Es konnte im gefährdeten Bereich eine verstärkte Aufnahme von Blei und anderen steinfremden Phasen nachgewiesen werden, die eine starke Verdichtung des Steingefüges bewirken. Die dabei auftretenden Bleioxide und Bleisulfate sowie Anhydrit lösen unter dem ständig einwirkenden Temperaturwechsel wiederholte Reaktionen von Verdampfen, Kondensieren, Auskristallisieren und Aufschmelzen aus, wodurch das Steingefüge stark aufgelockert wird und die Standfestigkeit der Steine verlorengeht. Mit einem praxisnahen Versuchsofen konnte im Labor die aus den Untersuchungen abgeleitete Theorie weitgehend untermauert werden.

The behaviour of basic bricks in the regenerators of lead glass tanks

Evaluation of the basic checker bricks from two lead glass tanks worked continuously for five years showed an average life of 15 months compared with 30 to 36 months in similar furnaces melting soda-lime-silica glass. The worst wear occurred between the 18th and 28th courses down from the top where the bricks cracked and disintegrated, the extensive destruction and formation of voids being responsible for collapse under the weight of the upper courses. The chrome-magnesite bricks at various stages were analysed chemically, mineralogically and with the help of

the microprobe. In the zone of worst attack there was a considerable enrichment in lead and other materials foreign to the original bricks which caused the excessive attack. The lead oxide, lead sulphate and anhydrite underwent, in the existing temperature-time conditions, repeated cycles of condensation, evaporation, recrystallization and melting which rapidly impair the mechanical properties of the bricks. The theory developed from these observations can be tested in a suitable laboratory furnace.

Comportement des réfractaires basiques dans l'empilage de fours à cuve pour la fusion de verre au plomb

Au terme de cinq ans d'exploitation, on constate que les briques basiques utilisées dans l'empilage de deux fours fondant du verre au plomb ont eu une durée de vie moyenne de 15 mois alors que les empilages de bassins comparables utilisés pour la fusion de verre sodo-calcique résistent de 30 à 36 mois. L'usure principale apparaît entre le 18e et le 28e tas — à partir du dessus — et provoque dans les briques des fissures qui ont pour effet d'annihiler la résistance mécanique. Cette destruction importante crée dans les briques des cavités et provoque l'effondrement des couches supérieures de l'empilage. Les réfractaires magnésie-chrome utilisés pendant la période d'observation sont étudiés par analyse chimique et minéralogique et à l'aide d'une microsonde. On

peut mettre en évidence une absorption plus accentuée de plomb dans les zones attaquées ainsi que des phases étrangères au réfractaire, qui sont à l'origine d'une forte densification de la texture de la brique. Les oxydes et sulfates de plomb apparaissant à cette occasion, de même que l'anhydrite, se dissolvent sous l'influence des réactions répétées, dues au changement constant de température, d'évaporation, de condensation, de cristallisation et de fusion qui affaiblissent fortement la texture de la brique et détruisent sa résistance. Un four expérimental proche de la pratique, permet d'étayer solidement en laboratoire la théorie tirée de ces études.

In letzter Zeit sind zahlreiche Veröffentlichungen erschienen, die sich mit den verschiedenen Verschleißbedingungen basischer Steine in Regeneratorgitterungen von Glaswannen beschäftigen. Der Großteil dieser Arbeiten befaßt sich mit Gitterungen von Kalk-Natron-Glaswannen. Einige Arbeiten behandeln auch spezielle Probleme, die in Regeneratoren von Borglaswannen auftreten. Alle diese Untersuchungen führten zur Weiterentwicklung von Steinqualitäten oder Änderungen der Einbauvorschlüge und damit zur Haltbarkeitserhöhung der Regeneratorsteine. Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, eine Untersuchung über den Verschleißmechanismus von basischen Gittersteinen in Bleiglaswannen mitzuteilen und aufzuzeigen, wie eine Haltbarkeitssteigerung in diesen Öfen erzielt werden könnte.

Die Verschleißvorgänge in Regeneratorgitterungen von Bleiglaswannen sind schwierig zu durchschauen, was durch die Tatsache bestätigt wird, daß bis heute die wesentlichsten chemischen und physikalischen Verschleißmechanismen unbekannt sind. Deshalb finden sich auch nur wenige Veröffentlichungen zu diesem Thema.

BUSBY [1] beschreibt Verschlackungsversuche mit rotem PbO. Stäbchenförmige Proben von Magnesit- und Magnesitchromsteinen verschiedener Feuerfesthersteller wurden bei 1400 °C mit PbO besprüht. Es wiesen zwar alle Proben danach Risse auf, manche waren auch gebrochen, eine chemische Reaktion zwischen PbO und den Steinbestandteilen konnte jedoch nicht nachgewiesen werden. JAMMERNEGG [2] beschreibt

Tabelle 1. Abmessungen der Schmelz- und Arbeitswanne sowie der Gitterkammern

	Schmelzwanne	Arbeitswanne	Regeneratoren	Bauart der Gitterung
Länge in mm	3750	1950	2615	Offener Glattschacht mit freiem Durchlaß von 170 mm
Breite in mm	2500	2500	1630	
Glasbadtiefe in mm	700	700		
Höhe des Gitterwerks in mm			6820	

Haltbarkeiten mit basischen Steinen von etwa 2 Jahren in einer mit Braunkohlenregeneratorgas befeuerten Bleiglaswanne, was der dreifachen Lebensdauer von vorher eingebauten Schamottesteinen entspricht. Der Verschleißvorgang wird als ziemlich komplex geschildert; es werden hervorgehoben: Aufnahme von PbO in die Poren, Bildung von $MgSO_4$ und Reaktionen mit Alkalimetallsulfaten sowie geringfügige Bleichromatbildung, die allerdings keinen Einfluß auf den Verschleiß hat. RÖDL [3] spricht von Regeneratorhaltbarkeiten mit basischen Steinen in Bleiglaswannen von 18 bis 24 Monaten. Der Verschleiß tritt hauptsächlich im unteren Gitterungsteil auf und erfolgt vielfach durch ein Ablösen von Steinschichten. In der Arbeit von BRUNNSTEINER [4] wird lediglich darauf hingewiesen, daß Magnesitsteine, die in Regeneratoren von Bleiglaswannen befriedigende Haltbarkeiten liefern, noch nicht existieren.

1. Haltbarkeitsergebnisse

Als Ausgangspunkt für die Beurteilung der Haltbarkeit basischer feuerfester Steine sind Regeneratorgitterungen zweier kontinuierlich arbeitender Bleiglasöfen ungefähr fünf Jahre lang beobachtet worden. Es ist dabei besonderes Augenmerk auf die jeweilige Haltbarkeitsdauer gelegt worden.

Die beiden Öfen wiesen gleiche Bauart auf. Die Produktionskapazität betrug etwa 700 kg 30%iges Bleiglas/h. Die wichtigsten Daten der Öfen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Es geht daraus einerseits hervor, welche Abmessungen die Schmelz- und die Arbeitswanne haben, andererseits welche Abmessungen bei den Gitterkammern vorliegen. Zum Ofentyp selbst ist zu sagen, daß es sich um stirnbeheizte Wannen, also U-Flammenwannen, handelt. Als Brennstoff wurde Heizöl verwendet, das einen Schwefelgehalt von 0,7% aufwies. Der Ölverbrauch betrug bei einer Schmelztempe-



Bild 1. Eingestürztes Gitterwerk im Bereich der 18. bis 28. Steinlage (von oben gerechnet).

ratur von 1465 °C ungefähr 210 l/h. Der Umschaltrhythmus der Gitterung lag zwischen 20 und 25 min. In der Gitterung selbst sind gebrannte Magnesitchromsteine in offener Glattschachtgitterung eingebaut worden, mit einem freien Durchlaß von 170 mm. Die Zustellung umfaßte 44 Lagen 3-76er Normalsteine.

Nach den Untersuchungen waren die Standzeiten der Steine in diesen Gitterungen wesentlich kürzer als etwa bei Kalk-Natron-Glasöfen mit vergleichbarer Konstruktion. Abgesehen von gewissen Schwankungen stand das Gitterwerk 12 bis 15 Monate. Da das übrige im Ofen verwendete feuerfeste Material durchschnittlich 36 Monate ohne Reparatur im Einsatz stehen kann, ist es notwendig, am Gitterwerk Zwischenreparaturen durchzuführen, was nicht unbedingt als wirtschaftlich anzusehen ist, insbesondere dann, wenn Vergleiche mit identischen Gitterungen von Kalk-Natron-Glasöfen angestellt werden.

Die Beobachtungen während einer Ofenreise ergaben als Ursache der verkürzten Haltbarkeit fast immer ein teilweises Zusammenstürzen des Gitterwerkes, während Verstopfungen, z. B. durch Ablagerungen von Bleiverbindungen, praktisch nicht verzeichnet wurden. Weiter konnte festgestellt werden, daß die Zerstörung der Steine auf bestimmte Bereiche beschränkt bleibt, und zwar etwa auf die 18. bis 28. Lage von oben gerechnet. Die Steine verlieren ihre Festigkeit und sind dann nicht mehr imstande, das Gewicht der darüberliegenden Steinlagen zu tragen (Bild 1).

Insgesamt betrachtet konnte also festgestellt werden:

1. Die Steine bis zur 18. Lage zeigten völlig einwandfreies Aussehen bei noch ursprünglicher Ausgangsdicke. Irgendwelche haltbarkeitsmindernde Reaktionen oder Staubablagerungen konnten nicht ermittelt werden.
2. Ähnlich können die Steine, die nach der 28. Lage eingebaut waren, beurteilt werden. Oberflächlich wurde allerdings ein mehr oder minder starker Anflug von Fremdstoffen festgestellt, der eine Verfärbung hervorrief. Dabei konnte von oben nach unten ein Farbübergang von rot über orange nach gelb und schließlich ganz unten nach weißgrau beobachtet werden.
3. Im Bereich der stark in Mitleidenschaft gezogenen Steine, also von etwa der 18. bis zur 28. Lage, zeigten die entnommenen Proben zahlreiche Risse, die fast durchweg in einer Tiefe von 10 bis 15 mm parallel zur Steinoberfläche verliefen. Die Rißbildungen reichten teilweise bis zur Steinmitte. Oberflächlich war stets ein feiner rötlicher Belag vorhanden, und auch im Steingefüge konnten ähnliche Verfärbungen nachgewiesen werden. Entlang von Rissen kam es außerdem zu weißen kristallinen Ausscheidungen. Die Steindicke selbst war meist geringer als die ursprüngliche Ausgangsdicke, wobei wohl auch anzunehmen ist, daß der Materialabbau überwiegend über die parallel zur Oberfläche verlaufenden Risse vor sich ging. Teilweise konnten Steine gefunden werden, bei denen nur mehr der innere Kern verblieben ist. Diese Erscheinungen sind in Regeneratorgitterungen von Kalk-Natron-Glasöfen bisher nicht beobachtet worden, woraus natürlich schon abgeleitet werden mußte, daß das zu schmelzende Glas hierbei eine entscheidende Rolle spielt.

Temperaturmessungen in der Gitterung haben über diese Beobachtung hinaus erkennen lassen, daß der auf-

Tabelle 2. Analyse gebrauchter Magnesitchromsteine aus einer Bleiglaswanne nach 11monatiger Betriebszeit

Lage von oben:	4	4	10	10	12	12	15	15	20	20	23	23	30	30	35	35	ungebr.
Bezeichnung:	A ¹⁾	K ²⁾	A	K	A	K	A	K	A	K	A	K	A	K	A	K	
Zusammensetzung in Gew.-%																	
PbO	0,52	0,46	0,14	0,25	0,43	0,39	0,33	0,35	2,39	2,77	7,48	9,29	19,65	17,60	0,85	5,49	—
SiO ₂	1,13	0,96	1,00	0,96	0,95	0,85	0,78	0,80	0,60	0,93	0,77	0,87	0,53	0,50	0,87	1,02	0,78
Fe ₂ O ₃	6,48	6,64	5,60	5,80	5,37	5,74	6,12	5,38	5,11	5,13	4,92	4,76	4,52	4,48	5,94	5,26	5,83
Al ₂ O ₃ + MnO	4,74	4,25	2,56	3,37	2,91	3,04	3,75	3,27	3,75	3,37	2,24	2,00	3,93	3,15	4,02	3,87	3,50
Cr ₂ O ₃	3,88	4,45	2,53	3,55	4,20	4,65	4,23	3,70	3,78	3,54	4,38	3,78	2,94	3,50	4,16	3,78	4,05
CaO	2,19	2,44	1,04	2,13	0,74	1,25	1,38	1,38	1,54	3,48	2,62	2,74	1,85	1,80	2,34	2,54	2,38
K ₂ O + Na ₂ O	0,04	0,02	1,31	1,29	1,90	1,20	1,15	1,29	1,95	1,34	1,27	1,48	0,81	0,57	0,06	0,94	—
SO ₃	0,19	0,02	2,52	2,04	2,73	2,65	3,21	2,55	4,10	6,29	6,65	7,97	6,17	5,66	0,41	3,22	—
Sb ₂ O ₃	0,10	0,05	0,50	0,10	0,20	0,05	0,25	0,10	0,45	0,05	0,10	0,10	0,05	0,05	0,10	0,10	—

1) A = Oberflächen-Probe,
2) K = Kern-Probe.

gezeigte Verschleißmechanismus auf ein relativ schmales Temperaturgebiet beschränkt sein muß, das etwa zwischen 800 und 1200 °C liegt. Es waren also bei den beobachteten Öfen die Steine der 18. bis 28. Lage solchen Temperaturen ausgesetzt. Dies bedeutet aber, daß je nach Ofenkonstruktion unterschiedliche Gitterlagen gefährdet sein werden, und zwar jene, die in das erwähnte Temperaturgebiet zu liegen kommen.

2. Chemische, mineralogische und Mikrosondenuntersuchungen

Um die in den Regeneratoren dieser Bleiglaswannen typischen Verschleißmechanismen festzustellen, ist wie folgt vorgegangen worden: Vor dem Abbruch wurden die Gitterungen lagenweise abgebaut und Steine für Untersuchungen entnommen, wobei die einzelnen Steine noch einmal nach oberflächennahen und Kernzonen getrennt wurden. Die genauen Werte der chemischen Analyse sind Tabelle 2 zu entnehmen.

Die auffallendsten Veränderungen wurden — wie aus den Analysen abgeleitet werden kann — für die Elemente Blei, Schwefel und Calcium gefunden. In Bild 2 ist der Konzentrationsverlauf für PbO und SO₃ in Abhängigkeit von der Steinlage wiedergegeben.

Es zeigt sich, daß bis zur 15. Lage von oben keine nennenswerte Aufnahme von PbO in den Stein festzustellen ist. In der 20. Lage von oben beträgt die PbO-Aufnahme schon 2,5%, in der 23. Lage 7 bis 9%, und in der 30. Lage wird der Maximalwert erreicht. Die SO₃-Konzentration steigt und fällt in den Steinen etwa in derselben Weise wie die von PbO.

Im zweiten Diagramm (Bild 3) sind die Änderungen der CaO-Gehalte erfaßt. Die Null-Linie entspricht dabei dem Ausgangswert der ungebrauchten Steine mit 2,38% CaO. Im Bereich der 10. bis 15. Lage wird eine deutliche

Abnahme, in der 20. bis 30. Lage eine Zunahme von CaO registriert.

Alkalimetalloxid Aufnahme kann im Bereich der 10. bis 30. Lage von oben nachgewiesen werden. Die Werte sind jedoch praktisch konstant.

Wie aus den Analysen zu entnehmen ist, kommt es in den feuerfesten Steinen zu Zu- und Abwanderungen bestimmter Phasen, die eine Veränderung der Mineralvergesellschaftung erwarten ließen. Dieses Resultat wurde zusätzlich durch entsprechende Mikrosondenuntersuchungen bestätigt.

Da gerade für die Beurteilung von Verschleißvorgängen die Veränderungen im Mineralbestand eines Steines ausschlaggebend sind, war es naheliegend, daß die Gittersteine auch einer eingehenden mineralogischen Untersuchung unterzogen wurden. Dafür wurden zwei Steinreststücke aus der 12. bzw. 20. Lage ausgewählt.

An Hand makroskopischer Beurteilung wurde bereits festgestellt, daß die Steinproben der 12. Lage weitgehend erhalten waren. Nachfolgend sollen daher hauptsächlich die Untersuchungsergebnisse aus der 20. Lage besprochen werden, da diese den wesentlichen Verschleiß aufzeigen.

Die Untersuchungen wurden mikroskopisch sowohl im Auflicht als auch im Durchlicht vorgenommen, letztere schon deshalb, weil die zu erwartenden Sulfatphasen auf diesem Wege leichter zu bestimmen sind. Die Sulfateinlagerungen erschwerten selbstverständlich die Herstellung der Anschliffe, da sich diese während der Politur leicht lösen.

Im Gegensatz zu den kaum beanspruchten Steinen aus der 12. Gitterlage zeigen jene aus der 20. Gitterlage zum großen Teil ein andersartiges Aussehen. Im Stein der 12. Gitterlage konnten keine Hinweise auf einge-

Bild 2. Konzentrationsverlauf für PbO und SO₃ in Abhängigkeit von der Steinlage.

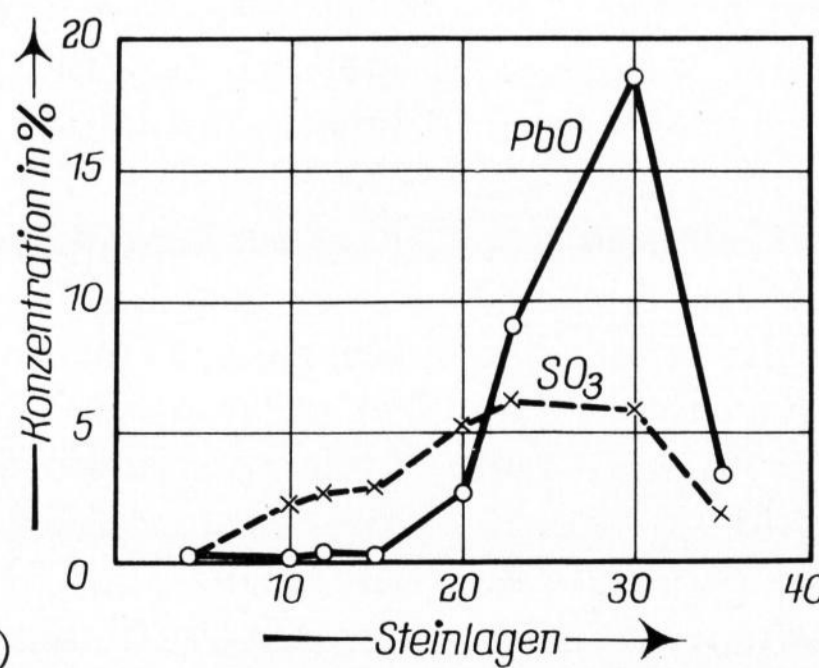
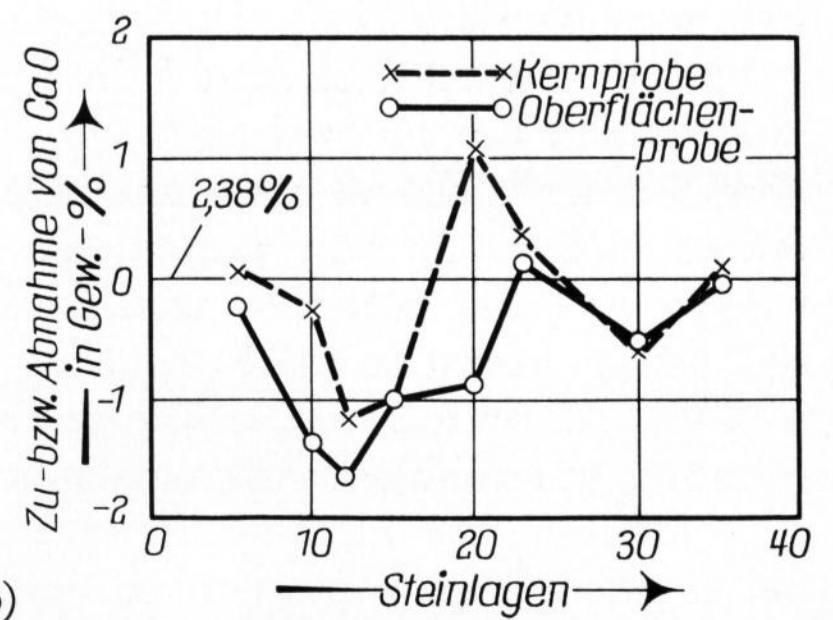
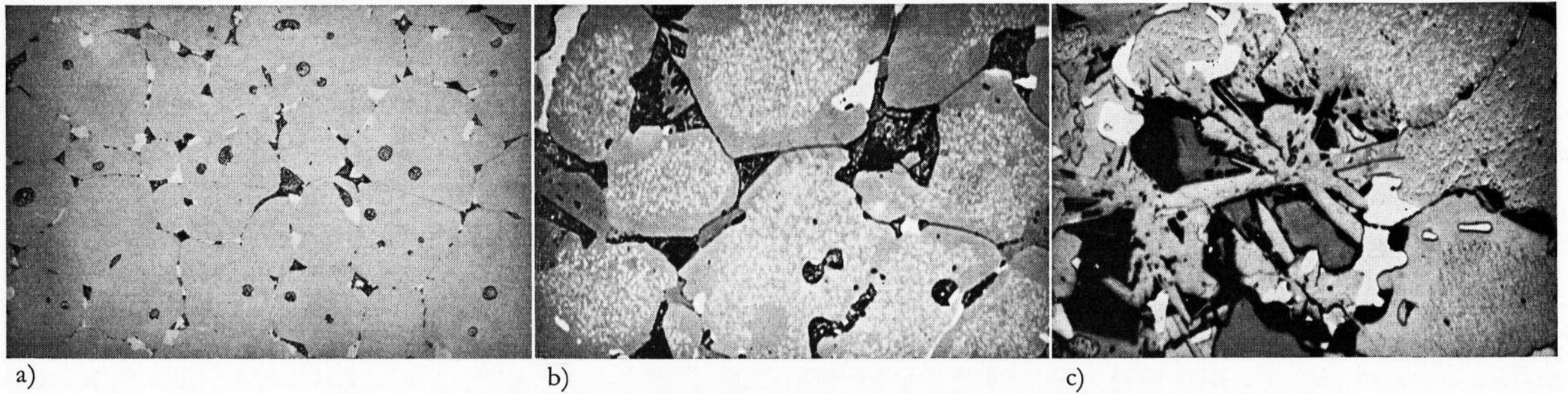
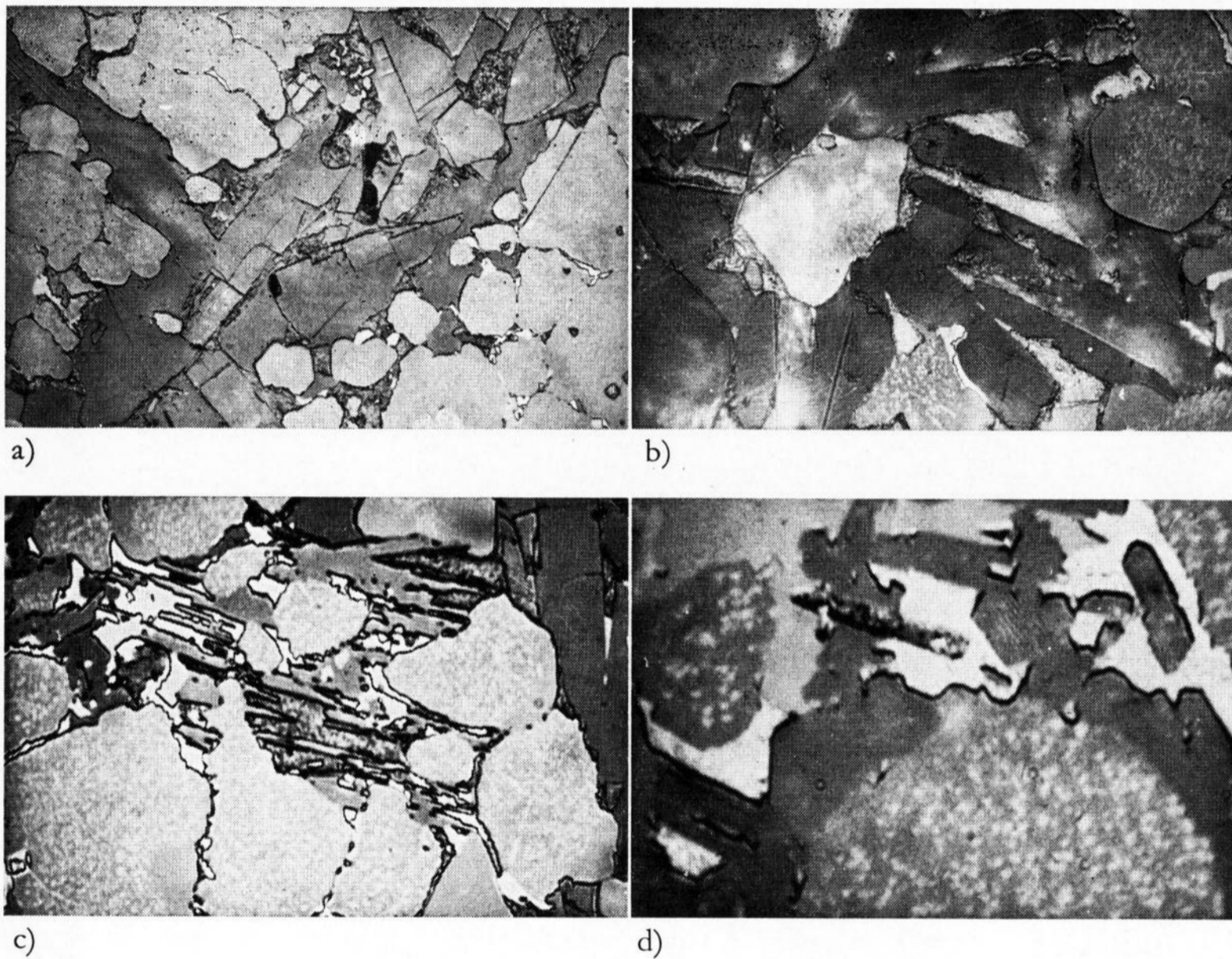


Bild 3. Zu- bzw. Abnahme von CaO (Null-Linie entspricht 2,38 Gew.-%) in Abhängigkeit von den Steinlagen.





Bilder 4a bis c. Mikroaufnahmen vom Steinmaterial der 12. Gitterlage;
 a) dichter Periklasverband. Periklase mit feinen Magnesioferrit-Entmischungen
 (Vergr. ≈ 110 fach);
 b) Neuwachstum der Periklase mit polygonaler Ausbildung
 (Vergr. ≈ 225 fach);
 c) Forsterit in strahligen Aggregaten
 (Vergr. ≈ 230 fach).



Bilder 5a bis d. Mikroaufnahmen vom Steinmaterial der 20. Gitterlage;

- a) Anhydritkristalle als Hohraumfüllung
 (Vergr. ≈ 110 fach);
 b) Anhydrit in strahligen Aggregaten
 (Vergr. ≈ 250 fach);
 c) stengel- bis plattenförmig ausgebildete Forsteritkristalle
 (Vergr. ≈ 225 fach);
 d) „Verwachsungen“ von Forsterit- und Periklaskristallen
 (Vergr. ≈ 930 fach).

wanderte Bleiverbindungen oder einen Sulfatangriff gefunden werden. Der Periklasverband der steineigenen Sinterkörner ist noch sehr dicht (Bild 4a), und die Periklase selbst zeigen feinste Magnesioferrit-Entmischungen (MF). Auffallend ist aber, daß die Oberflächen der Periklaskristalle Neuwachstum zeigen, wobei polygonale Ausbildung resultiert (Bild 4b).

Die im Steinverband ebenfalls vorliegenden Chromitkörner sind nur geringfügig in Mitleidenschaft gezogen, was durch Haarrisse an der Kornoberfläche und den peripher heller reflektierenden Saum zum Ausdruck kommt. Zwickelfüllend zwischen den Periklasen können Spinelle und vorwiegend wasserlösliche Substanzen, die während des Poliervorganges herausgelöst wurden, vorgefunden werden.

Bei den wasserlöslichen Substanzen handelt es sich vorwiegend um Doppelsalze, die selbst im Durchlicht nicht immer leicht zu bestimmen sind; so konnten u. a. Arkanit (K_2SO_4) und Langbeinit ($K_2SO_4 \cdot 2 MgSO_4$) nachgewiesen werden. Als weitere zwickelfüllende Phasen waren Forsterit (M_2S) und als akzessorischer Gemengeteil Monticellit (CMS) vorzufinden. Forsterit tritt mitunter in strahligen Aggregaten auf (Bild 4c).

Die Steine aus der 20. Gitterlage zeigen dagegen eine beträchtliche Aufnahme von größeren Anteilen an Blei-

verbindungen und anderen steinfremden Phasen. Die Fremdphaseneinwanderung bewirkt vor allem eine starke Verdichtung des Steingefüges, wobei insbesondere bleihaltige Verbindungen, wie die Bleioxide Massicot (α -PbO), Litharge (β -PbO), Minium (Pb_3O_4) und basische Bleisulfate mehr die kleineren Porenräume ausfüllen, während größere Hohlräume und durchziehende Sprünge von Anhydrit (β -CaSO₄, optische Daten: $n_\alpha \approx 1,57$, $n_\beta = 1,57_6$, $n_\gamma = 1,61_4$, + 2 V etwa 40°) ausgefüllt sind. Der Anhydrit liegt meist in relativ großen Kristallen vor (Bild 5a). Die Ausbildungsart läßt auf spontane Kristallisation schließen, was sicherlich zur Lockerung des Gesamtgefüges beigetragen hat. Zum Teil treten die Anhydritkristalle auch in strahligen Aggregaten auf (Bild 5b), und zwar so, daß sie der strahligen Ausbildung von Forsteritausscheidungen sehr ähnlich sehen. Die Unterscheidung ist jedoch im Auflicht auf Grund der Polierhärte nicht schwierig.

Zwickelfüllend zwischen den Periklasen, die hier ähnlich wie in der 12. Lage Neuwachstum zeigen, das zu polygonaler Ausbildung der Einzelperiklase führt, findet man neben den bereits erwähnten Bleioxidverbindungen stengel- bzw. plattenförmig ausgebildete Forsteritkristalle (Bild 5c). Diese scheinen mitunter förmlich aus den Periklasen herauszuwachsen (Bild 5d).

Die bei den Periklasen beobachtete neugewachsene, oft zu polygonaler Ausbildung neigende Oberfläche ist durchweg frei von MF-Entmischungen, und der Übergang vom ehemaligen Periklaskorn mit seinen globularen bis dendritischen Entmischungen ist durch Feinerwerden derselben gekennzeichnet (Bild 6). Der magnesiumferritfreie Periklasanteil ist nach den Lichtbrechungsbestimmungen reiner Periklas ($n = 1,73_6$). Dies drückt sich auch im Reflexionswert aus, da die sehr häufig aufgewachsenen Forsterittafeln im Reflexionsvermögen sehr ähnlich sind. Diese markante Ausbildung von Periklasoberflächen bei gebrauchten Steinen scheint für Reaktionen in Bleiglaswannen typisch zu sein, worauf schon TROJER [5] hingewiesen hat.

Die im Steinverband vorliegenden Chromitkörner sind durchwegs noch gut erhalten und zeigen nur an der Oberfläche Rekristallisationserscheinungen (Bild 7a). Einige wenige Chromerzkörner wiesen eine würfelige Zerlegung auf (Bild 7b), wie dies bei Steinen aus Glaswannengitterungen allgemein bekannt ist. Die Zwischenräume sind häufig mit Massicot gefüllt. Eine Reaktion zwischen Bleiverbindung und Chromit ist kaum zu beobachten.

Spinellneubildungen, die zwischen den Periklasen anzutreffen sind, zeigen — im Gegensatz zu den Chromerzkörnern — Reaktionswirkungen. So ist die Oberfläche dieser Spinelle häufig durch helleres Reflexionsvermögen gekennzeichnet (Bild 7c). Es dürfte sich bei dieser Reaktionszone aller Wahrscheinlichkeit nach um Plumboferrite handeln ($Pb_2 \cdot (Fe, Cr, Al)_2O_5$), weil die Spinellneubildungen bei dem verwendeten eisenreichen Sinter sicherlich auf der eisenreichen Seite liegen.

Nach den Analysen war außerdem noch zu vermuten, daß der Stein zusätzlich einem gewissen SO_3 -Angriff unter Bildung von $MgSO_4$ ausgesetzt war, was sich auch tatsächlich bei etlichen Periklasen nachweisen ließ. Der-

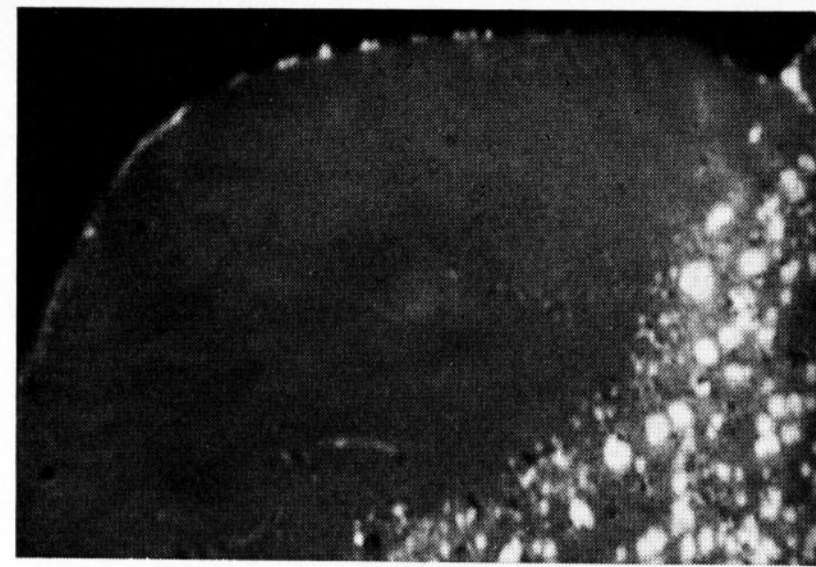


Bild 6. Übergang vom ehemaligen Periklaskorn (mit globularen bis dendritischen MF-Entmischungen) zum polygonal ausgebildeten Periklas (frei von MF-Entmischungen) im Stein der 20. Gitterlage (Vergr. ≈ 1575 fach).

artig beanspruchte Periklase zeigen oberflächlich $MgSO_4$ -Saumbildung (Bild 8a), jedoch wurde während des Betriebes ein Teil durch Bleiverbindungen verdrängt (Bild 8b). Wie stets bei solchen Reaktionsbildern, so zeigt sich auch hier die Widerstandsfähigkeit der MF-Entmischungen, die zum Teil noch in den neu eingelagerten Phasen beobachtet werden können.

Ähnlich wie in den Steinen der 12. Lage, so findet man auch in jenen der 20. Lage in den Poren wasserlösliche Mineralverbindungen, wobei wiederum Arkanit und Langbeinit festgestellt werden konnten. Die Menge war jedoch unvergleichlich geringer als in den oberen Gittersteinlagen.

Gerade die Ausbildung der Anhydritkristalle in einer nicht zu unterschätzenden Menge in Gittersteinen, die während des Betriebes einem Temperaturwechsel ausgesetzt waren, ließ auf ungünstige Auswirkung bezüglich der Steinhaltbarkeit schließen, weil unter Umständen ein entsprechender Rhythmus von teilweisem Auskristallisieren und Aufschmelzen stattfinden kann. Zur Überprüfung dieser Überlegungen wurden Unter-

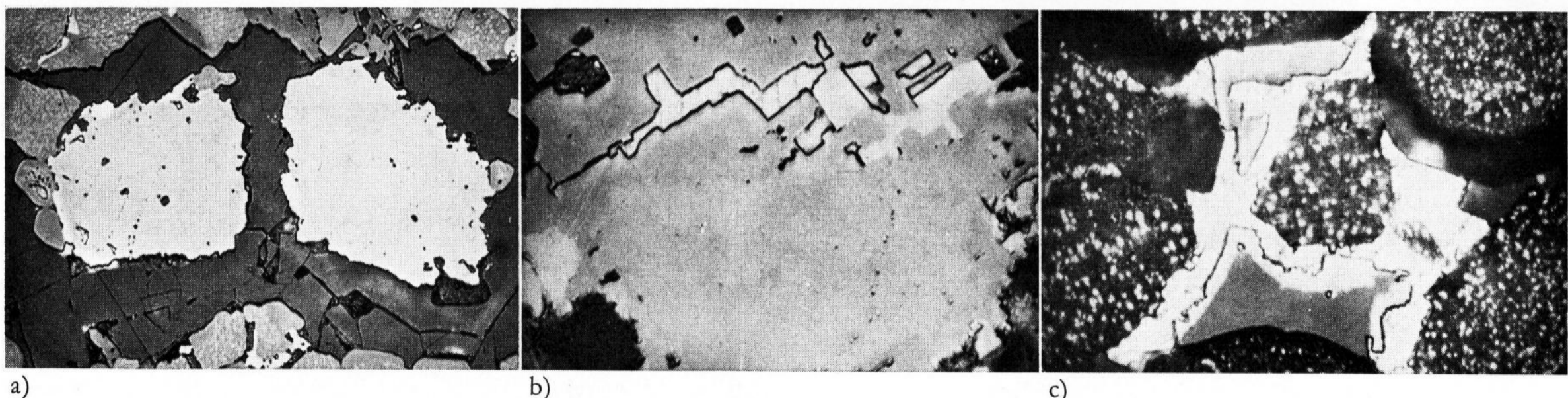
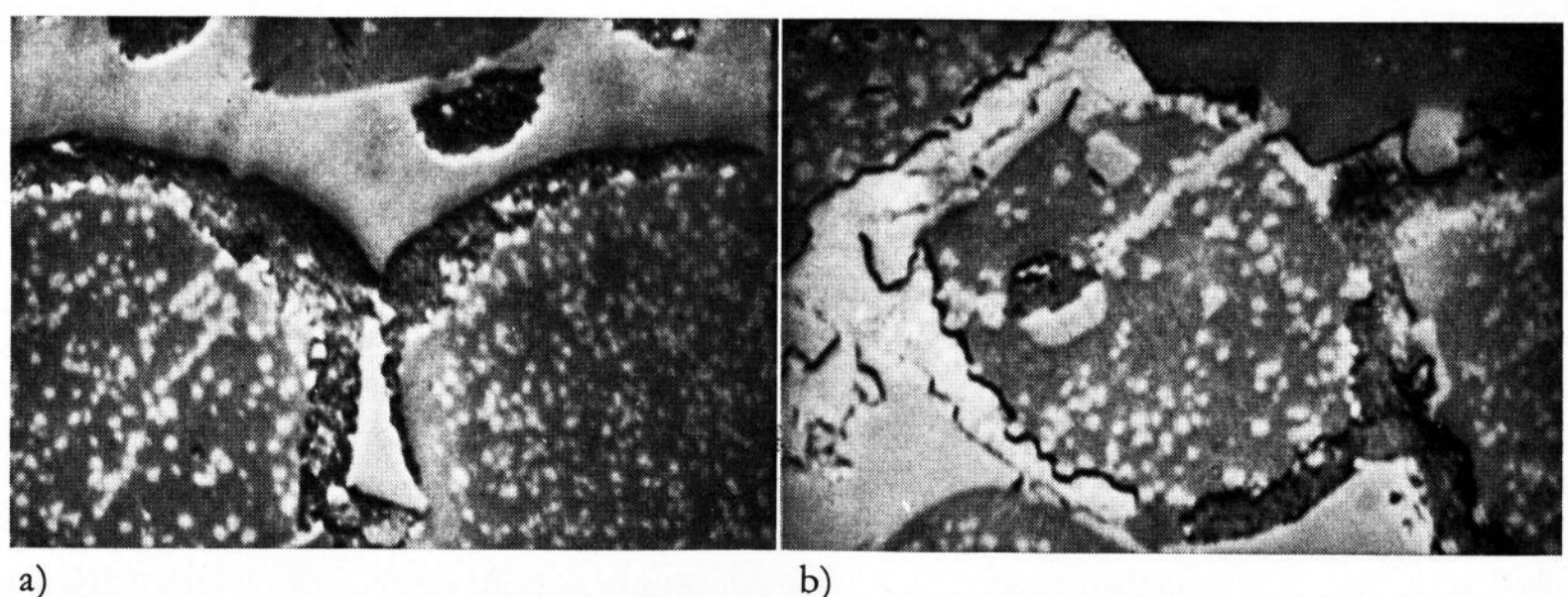
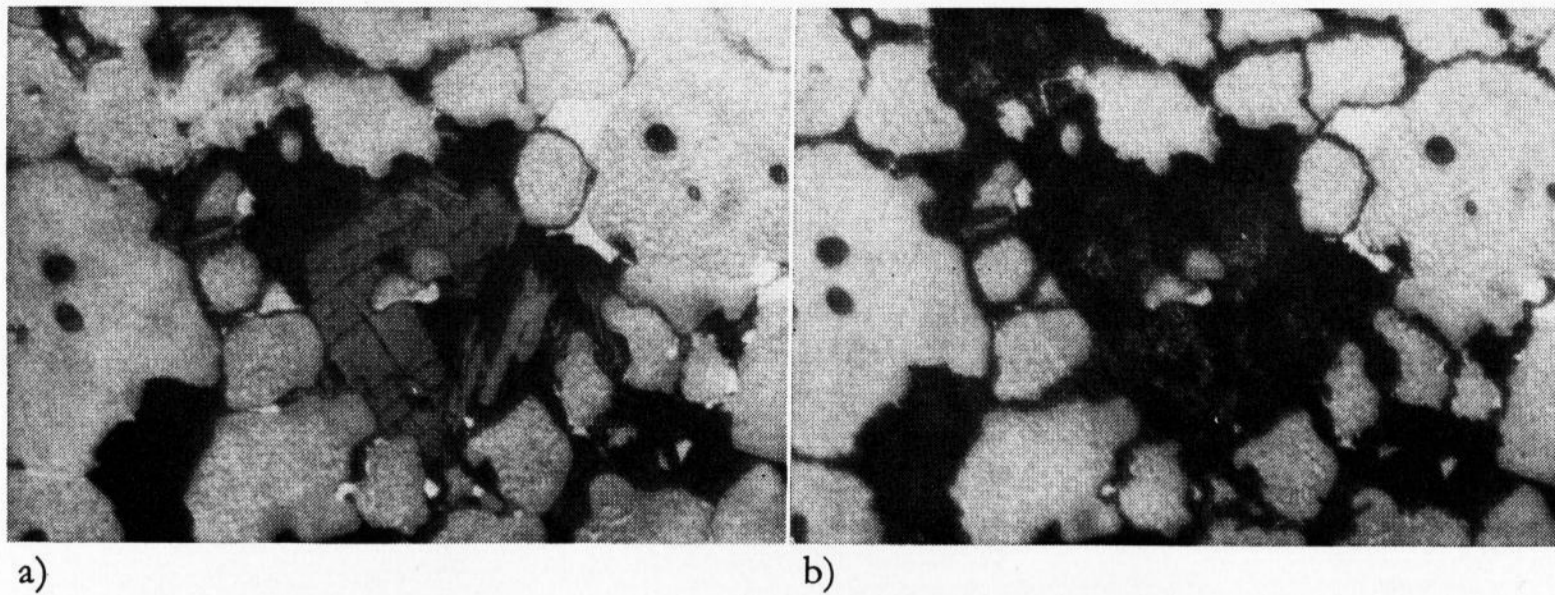


Bild 7a bis c. Mikroaufnahmen vom Steinmaterial der 20. Gitterlage;
 a) Rekristallisationserscheinungen an der Oberfläche der Chromitkörner (Vergr. ≈ 140 fach);
 b) würfelige Ausbildung des Chromits mit Massicot einlagerung. (Vergr. ≈ 435 fach);
 c) helle Reaktionszone bei den Spinellneubildungen (Vergr. ≈ 695 fach).

Bilder 8a und b. Mikroaufnahmen vom Steinmaterial der 20. Gitterlage;

- a) Periklas mit $MgSO_4$ -Saum (Vergr. ≈ 780 fach);
- b) $MgSO_4$ zum Teil durch Bleiverbindungen verdrängt (Vergr. ≈ 930 fach).

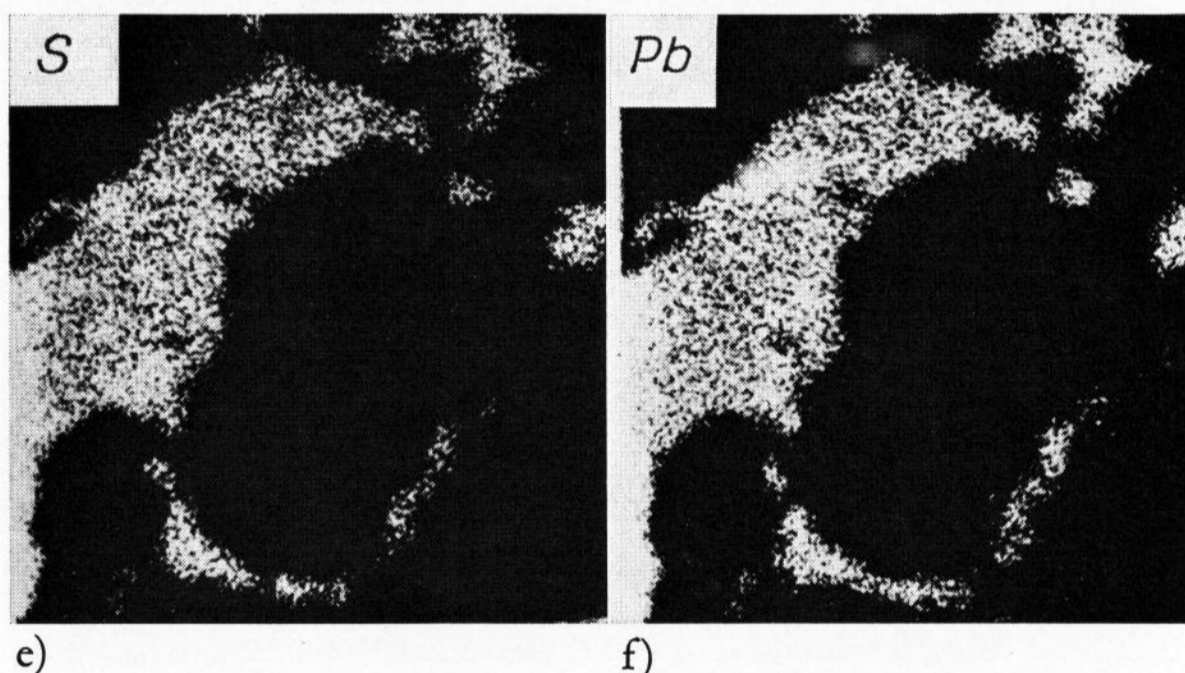
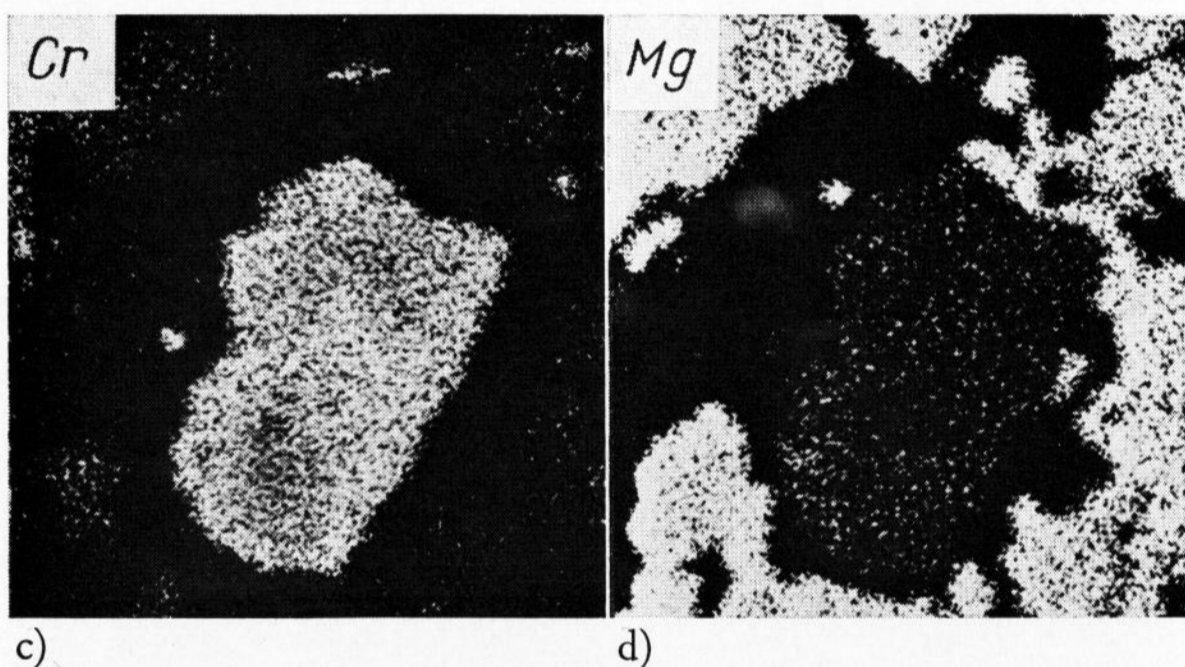
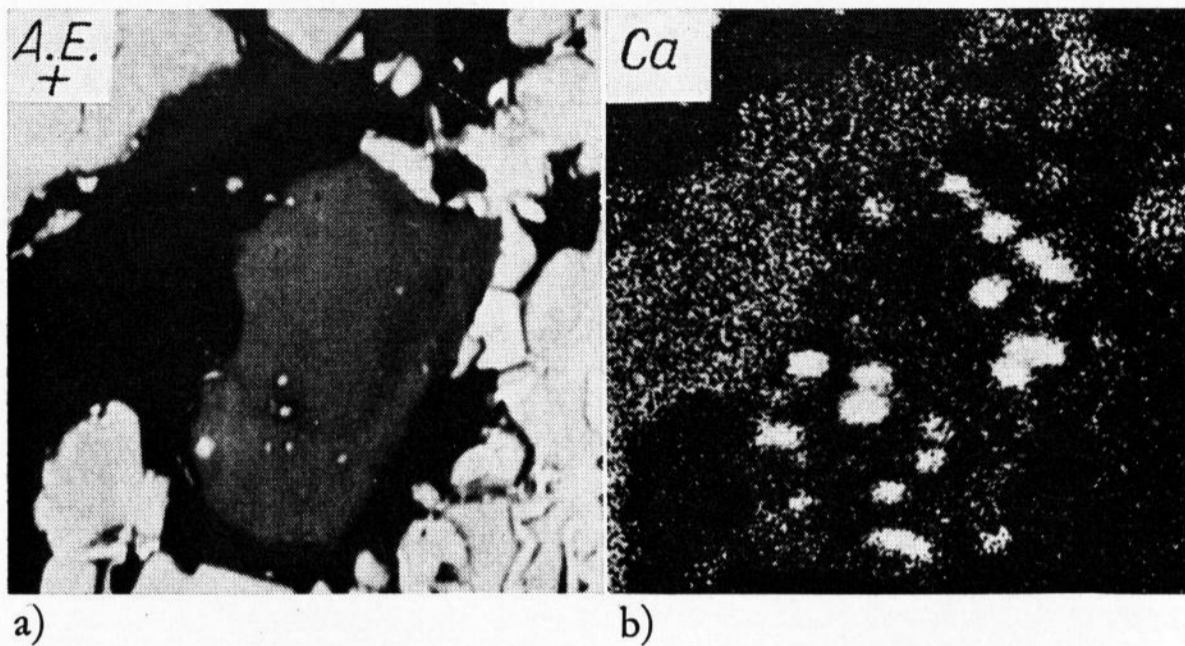




Bilder 9a und b. Mikroaufnahmen von Untersuchungen mit dem Hoch-Temperaturmikroskop;

a) Anhydritkristalle (Spaltbarkeit)
(Vergr. ≈ 120 fach);

b) durch die Schmelz- und Dampfphase angegriffene Periklase
(Vergr. ≈ 120 fach).



Bilder 10a bis f. Mikrosondenaufnahmen (Bildgröße $200 \times 200 \mu\text{m}$) eines gebrauchten Magnesitchromsteins;

a) Probenstrombild;

b) bis f) Konzentrationsverteilung für die Elemente Ca, Cr, Mg, S, Pb.

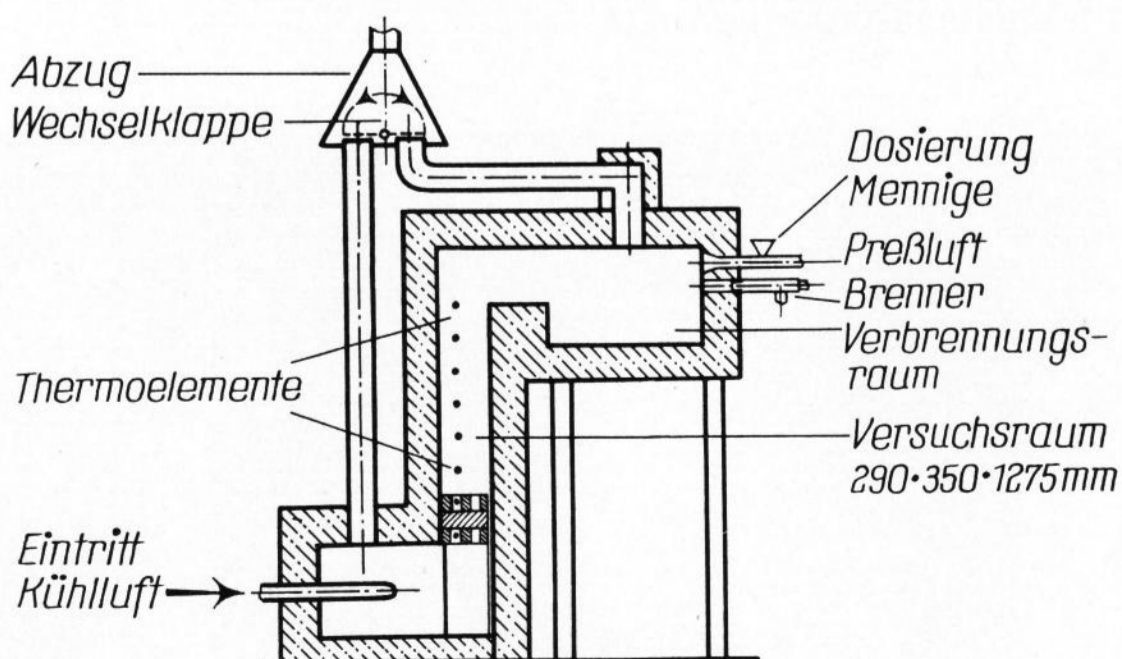


Bild 11. Schematischer Aufbau des Versuchsofens.

suchungen mit dem Hochtemperaturmikroskop durchgeführt. Dabei stellte sich heraus, daß schon ab 750°C bei der gegebenen Mineralvergesellschaftung Schmelzerscheinungen auftreten, durch die das Steingefüge an Festigkeit verliert. Die Anhydritkristalle, die auf Grund ihrer Spaltbarkeit während eines derartigen Versuches gut zu beobachten sind (Bild 9a), sind bei 950°C nicht mehr zu erkennen. Die während des Aufheizvorganges entstehenden Schmelz- und Dampfphasen greifen außerdem die Periklasoberflächen an (Bild 9b).

Auch die Mikrosondenanalysen bestätigten weitgehend die mikroskopischen Untersuchungen (Bilder 10a bis f). Zwischen den Periklaskristallen und Chromitindividuen des feuerfesten Materials wurden beträchtliche Konzentrationen an Blei und Schwefel gefunden. In den größeren Poren kommt außerdem noch Calcium dazu.

Es scheint also der in diesen Gitterlagen herrschende Temperaturwechsel ein ständiges Verdampfen, Kondensieren, Auskristallisieren und Aufschmelzen von hauptsächlich basischen Bleisulfaten zu bewirken. Dadurch und insbesondere durch den Wechsel des Bleioxidzustandes sowie durch die Reaktion mit SO_3 wird eine entsprechende Gefügelockerung wirksam. Mit der Erhöhung des Schmelzphasenanteiles wird außerdem die Standfestigkeit herabgesetzt. Diese Erkenntnisse zwingen zu dem Schluß, daß die Porosität der Steine beim Verschleiß einen entsprechenden Einfluß ausübt, was in Versuchen mit der nachfolgend beschriebenen Versuchseinrichtung nachgewiesen werden konnte.

3. Ergänzende Laborprüfungen

Um die Erkenntnisse, die aus Untersuchungen an gebrauchten Steinen gewonnen wurden, zu erhärten, war es notwendig, ein Laborprüfverfahren auszuarbeiten, mit dem man in die Lage versetzt wird, unter praxisnahen Bedingungen für Regeneratoren entwickelte Steine zu untersuchen. Die Anforderungen, die an eine solche Versuchsanlage gestellt werden, sind: 1. die Möglichkeit zu schaffen, feuerfeste Baustoffe in Form eines Gitterwerkes einzusetzen; 2. einen entsprechenden Temperaturwechsel zu gewährleisten, indem man durch Verbrennungsgase eine Temperatursteigerung und im Gegenstrom durch Luftkühlung einen Temperaturabfall herbeiführt. Darüber hinaus soll 3. eine genaue Temperaturmessung möglich sein, und 4. muß zusätzlich eine Einrichtung installiert werden, die das Einbringen von Sulfaten und Bleiverbindungen gestattet.

Die ganze Anlage ist nur dann sinnvoll einzusetzen, wenn man eine weitgehende Automatisierung erreicht. Alle diese Anforderungen haben zur Konstruktion eines Versuchsofens geführt, dessen prinzipieller Aufbau aus Bild 11 entnommen werden kann.

Wie daraus ersichtlich ist, umfaßt die Anlage einen Verbrennungsraum, eine senkrechte Kammer zum Einbau der Gittersteine sowie zwei Kanäle für die Ableitung der Verbrennungsgase bzw. Zufuhr von Kühlluft. Gearbeitet wird mit zwei Gasbrennern, die Zufuhr fester Bleiverbindungen erfolgt über eine Vibrationsrinne.

Die in der Gitterung dieses Versuchsofens verwendeten Steinproben hatten besondere Abmessungen, und zwar 20 mm Breite, 75 mm Höhe und 250 bis 300 mm Länge. Die Herstellung dieses Formates erfolgte durch Heraussägen aus angelieferten feuerfesten Steinen.

Die Erkenntnisse, die bereits aus den Untersuchungen an gebrauchten Steinen gewonnen wurden, hatten gezeigt, daß die kritische Temperatur im Bereich von 800 bis 1200 °C liegen mußte. Daher wurden die Versuche auf die dafür notwendigen Versuchsbedingungen abgestimmt. Selbstverständlich konnte die Versuchsdauer nicht den Bedingungen der Praxis angepaßt werden, weshalb die Aussagen auch nur annäherungsweise vergleichbar sind.

Trotzdem konnte bei einer Gesamtversuchszeit von ungefähr 3 Wochen nachgewiesen werden, daß prinzipiell gleiche Veränderungen des Steingefüges auftraten, wie sie auch in den Gitterungen der beiden Bleiglaswannen festgestellt wurden. Natürlich war die Zerstörung der Steine infolge der kurzen Versuchsdauer bei weitem nicht so weit fortgeschritten, wie dies bei den ausgebauten Gittersteinen der Fall war; so kam es z. B. zu keiner Anhydritbildung.

Mit dem Regeneratorfunktionstest steht aber ein Prüfverfahren zur Verfügung, das verschiedene Versuchsqualitäten relativ praxisnah zu prüfen erlaubt, wobei die erarbeiteten Ergebnisse durchaus für die Praxis brauchbar erscheinen. Prüfergebnisse sollen jedoch stets durch Erprobung in der Praxis bestätigt werden.

Aus allen Untersuchungen, sowohl an gebrauchten Steinen als auch vom Funktionstest war es möglich, sich ein Bild über die Reaktionsvorgänge in stark der Zerstörung ausgesetzten Gittersteinlagen zu machen. Daraus konnte der wahrscheinlichste Verschleißvorgang in Bleiglaswannengitterungen, wie nachfolgend zusammengefaßt, erarbeitet werden.

4. Beschreibung des wahrscheinlichen Verschleißvorganges und Hinweise auf die Praxis

Werden Bleiglaswannengitterungen mit Magnesit-chromsteinen mit einem C/S-Verhältnis $> 1,87$ zuge stellt, führen offensichtlich folgende Verschleißvorgänge zur Zerstörung:

1. Der Bereich der Gitterung, der eine Temperatur von 950 °C aufweist, läßt eine Abnahme von CaO erkennen. Dies bedeutet, daß die ursprünglich als C_2S vorhandenen, zwickelfüllenden Silicate im Laufe der Ofenreise in Merwinit, Monticellit und schließlich Forsterit umgewandelt werden. Dabei dürfte in diesem oberen Bereich die Auflockerung des Steingefüges in erster Linie durch den Kristallisationsdruck des Forsterit zustande kommen. Das CaO, das im ungebrauchten Stein eventuell an Eisenoxid gebunden ist, wird ebenfalls abgebaut und wandert ab. Dabei bildet sich zusätzlich Magnesiumferrit, das im Periklas aufgenommen wird.

2. Im Bereich über 800 und unter 1000 °C wird eine starke Aufnahme von Bleioxid festgestellt. Die von der Verbrennung des Heizöls herrührenden SO_2 und SO_3 reagieren mit PbO unter Bildung von verschiedenen basischen Bleisulfaten. Zusätzlich wird in diesem Bereich die Bildung von Anhydrit festgestellt. Die Maxima der Anhydrit- und der PbO-Aufnahme fallen weitgehend zusammen. Eine Auflockerung in diesem Bereich wird durch Phasenumwandlung der Bleioxide und abwechselndes Schmelzen und Erstarren der basischen Bleisulfate sowie durch die Anhydritbildung verursacht.

Aus diesen beschriebenen Verschleißmechanismen ergeben sich folgende Schlußfolgerungen für die Praxis der Zustellung von Regeneratoren für Bleiglaswannen mit basischen Steinen:

- Es sollten nur Steine mit sehr wenig monticellitisch-forsteritischer Matrix eingebaut werden, wobei niedrige CaO- und SiO_2 -Werte anzustreben sind.
- Es kommen für den Einbau magnesit- oder chromerzarme Magnesitchromsteine aus Gründen der notwendigen Temperaturwechselbeständigkeit in Frage. Dies ist auch im Temperaturbereich um 1000 °C möglich, da wegen der $PbSO_4/CaSO_4$ -Bildung dem klassischen SO_3 -Angriff auf die Periklase in Bleiglaswannengitterungen keine gravierende Bedeutung zukommt.
- Die Porosität der Steine soll möglichst niedrig sein.

5. Literatur

- BUSBY, T. S.: The selection of basic bricks for glass tank regenerators. *Glastechn. Ber.* **32K** (1959) S. IV/12 bis IV/19.
- JAMMERNEGG, H.: Der Magnesitsteineinbau in Glasschmelzöfen vom Brenner bis zur Kammer; basische Gitterung in einer Bleiglaswanne. *Glastechn. Ber.* **39** (1966) S. 403–409.
- RÖDL, W.: Latest developments in the use of basic bricks in glass melting furnaces and associated questions of furnace construction. *Glass* **43** (1966) S. 308–312, 315 bis 316. [Ref. *Glastechn. Ber.* **40** (1967) S. 363.]
- BRUNNSTEINER, F.: Auswahl basischer Steine für die Regeneratoren von Glasschmelzwannen. *Glastechn. Ber.* **33** (1960) S. 165–168.
- TROJER, F. (Leoben): Persönl. Mitt.

73R0803