

Über Eigenschaften und Verhalten basischer Gittersteine in Glasöfen

VON NORBERT SKALLA, Radenthein

(Vortrag auf dem HVG-Kolloquium über feuerfeste Baustoffe in der Glasindustrie am 23. Oktober 1959 in Frankfurt (Main))

(Eingegangen am 22. Februar 1960)

Die Zeit der praktischen Erprobung der basischen Gittersteine darf als abgeschlossen gelten; aus der Vielzahl der möglichen Steinzusammensetzungen und Herstellungsarten haben sich bestimmte Qualitäten für die Verwendung in der Glasindustrie als geeignet erwiesen. Diskutiert werden Vor- und Nachteile chemisch gebundener und gebrannter Steine, Einfluß des Chromerzgehaltes, Verschlackungsbeständigkeit, Silikat- und Alkaliburstring unter dem Einfluß der Gemengeverstaubung, Einfluß der Ofenatmosphäre, CO- und CH₄-Zerfall. Die Herstellung hydrationsbeständiger Steine ist als gelöst zu betrachten. Mit Hilfe des Prinzips der „abgewogenen Eigenschaften“ ist es möglich, das Gesamtbild der Eigenschaften der basischen Steine vor allem in dem noch sehr jungen Anwendungsgebiet der Glasindustrie noch weiter zu verbessern.

Die Bemühungen, Regeneratoren von Glas- und Stahlöfen basisch zu gittern, sind schon alt und reichen in die Zeit von 1930 zurück. Etwa um diese Zeit wurden erstmalig Magnesitspezialsteine auf den Markt gebracht und es war verständlich, daß versucht wurde, basische Zustellungen auch auf die Unteröfen auszudehnen. Die damaligen Versuche brachten zwar ermutigende Ergebnisse, doch waren nach den heutigen Erfahrungen erst die Leistungssteigerungen an diesen Öfen Anlaß dafür, daß die Haltbarkeit der üblichen Gitterungsmaterialien stark abnahm und der Wunsch allgemein wurde, diese den erhöhten Anforderungen anzupassen. H. JEBSEN-MARWEDEL hat bereits 1950 diese Ansicht geäußert [9]. Im Jahre 1951 wurden von uns bei Untersuchungen der Abgase [1] von gasgefeuerten Siemens-Martin-Öfen ein hoher Alkalianteil, insbesondere Kaliumverbindungen gefunden, und die starken Abschmelzerscheinungen der Schamottegittersteine in den Luftkammern sowie das Ablättern dieser Steine in den Gaskammern mit den bereits zahlreich vorliegenden Untersuchungen von D. S. BELIANKIN [2], F. H. CLEWS [3], H. INSLEY [4], F. KÖBERICH [5], E. C. PETRIE [6], C. L. THOMPSON [7] und anderen in Verbindung gebracht und auf die Möglichkeit, basisch zu gittern, erneut hingewiesen.

Etwa um dieselbe Zeit wurde in Amerika von R. G. ABBEY [8] über die erfolgreiche Zustellung der Gitterungen von Glasschmelzöfen mit chemisch gebundenen Magnesitchromsteinen berichtet und diese Arbeit 1952 im deutschsprachigen Raum veröffentlicht.

Von diesem Zeitpunkt an wurden in Europa ausgedehnte praktische Versuche durchgeführt. Die gewonnenen Erfahrungen im Verein mit eingehenden Untersuchungen führten zur Schaffung von Gittersteintypen, die den Anforderungen bzw. Verschleißkräften optimal Widerstand zu leisten imstande waren. Wie günstig diese Entwicklung war, geht aus den jährlichen Absatzmengen eines österreichischen Magnesitwerkes an basischen Gittersteinen hervor (Bild 1).

Nach einigen Kleinversuchen vor dem Jahre 1953 war man ab 1953 zur praktischen Erprobung geschritten. Diese Erprobungszeit zieht sich bis 1957 hin, worauf sich dann die Bewährung der basischen Gitterungen durch sprunghafte Produktionssteigerung deutlich abzeichnet. Für 1959 ist ebenfalls eine leichte Absatzsteigerung zu erwarten. Der Hinweis auf Absatzsteigerungen könnte im Rahmen eines technisch-wissenschaftlichen Kolloquiums als unzulässige Propaganda gewertet werden. In Wahrheit stellt sie aber ein Integral über sämtliche technischen Details, seien sie nun positiver oder negativer Natur, dar. Wie sehr die Absatzmengen

für die summarische Beurteilung von Wert sein können, geht z. B. aus dem Bedarf basischer Steine für Glaswannenböden und Seitenwände hervor. Obwohl noch 1950 JEBSEN-MARWEDEL [9] auf die Möglichkeit hingewiesen hat, basische Steine als Baustoff für Glaswannen selbst zu benutzen, ist der Absatz heute auf Null abgesunken, das heißt, daß basische Materialien für diesen Zweck ihrer Natur nach nicht geeignet sind.

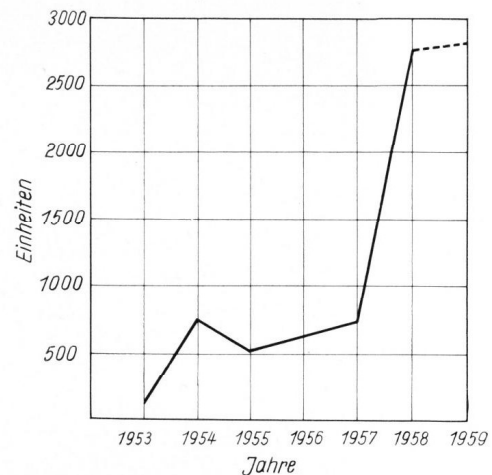


Bild 1. Entwicklung der Zustellung mit basischen Gittersteinen.

Es ist einzusehen, daß in der Frühzeit der Anwendung basischer Gitterungen für die Regeneratoren sämtliche bekannten Steintypen basischer Art versuchsweise als Gittersteine eingebaut wurden. Es handelt sich also, um das Gebiet basischer Erzeugnisse ganz kurz abzugrenzen, um reine Magnesitsteine, Magnesitspezialsteine, Chrommagnesit- und Magnesitchromsteine, gebrannt oder chemisch gebunden. Auch Forsterit oder Forsteritchromsteine können noch in das Gebiet basischer Erzeugnisse einbezogen werden. Reine Chromitsteine werden dagegen besser in die Klasse neutraler, feuerfester Erzeugnisse eingereiht.

Aus der Vielzahl der möglichen Steinzusammensetzungen und der Herstellungsart, — der gebrannten oder chemisch gebundenen Steine — konnten durch umfassende Untersuchungen und durch Erfahrungen die geeignetsten Steintypen ausgewählt werden, wobei danach getrachtet werden mußte, aus der Vielzahl der Verschleißkräfte die ursächlichsten herauszuschälen und diese zu bekämpfen. Von Bedeutung hierfür ist auch die Frage nach der Verwendung chemisch gebundener Steine oder gebrannter Steine, sie soll vorab diskutiert werden.

1. Chemisch gebundene und gebrannte Magnesitsteine

Basische Steine werden üblicherweise durch Zusatz von Magnesium-Sulfat chemisch gebunden. Es entsteht dabei ein Sulfat-Sorelzement. Diese chemische Bindung ist naturgemäß temperaturabhängig. Über einer gewissen Temperatur, die bei etwa 800—1000°C liegt, wird die Bindung, sei sie nun als eine richtige chemische Verbindung, wie etwa auf Basis des Magnesiumoxy-sulfates aufzufassen oder als Anlagerung physikalischer Art zu erklären versucht, geschwächt oder zerstört. Bei höheren Temperaturen setzt dann die keramische Bindung ein, die das feuerfeste Erzeugnis wieder verfestigt. Die Festigkeitskurven chemisch gebundener Steine durchlaufen also ein Minimum bei etwa 800—1000°C. Diese Erscheinungen treten selbstverständlich sowohl bei einseitig erhitzten Steinen als auch bei allseitig erhitzten Formkörpern auf, es wird dabei von einer Zwischenzonfestigkeit gesprochen. Die Schwächung der ursprünglichen Festigkeit ist außerdem zeitabhängig, so daß es auch unterhalb von 800°C zu einer Zermürbung kommen kann.

Bei chromerzhaltigen, chemisch gebundenen Steinen wird diese Schwächung der chemischen Bindung noch durch die Reaktion zwischen dem Chromit und dem Periklas, die unter einem Wachsen des geformten Erzeugnisses vor sich geht, unterstützt und dadurch eine starke Zermürbung hervorgerufen. Die zur Gitterung verwendeten Formkörper werden dann so krümelig, daß sie an den von den Abgasen bespülten Seitenflächen Erosionserscheinungen zeigen und beim Ausbau aus der Kammer zerbrechen, obwohl sie ihrem chemischen Verhalten nach als völlig intakt angesehen werden müßten.

Es wäre allerdings völlig verfehlt, aus den Zermürbungserscheinungen ein Todesurteil für chemisch gebundene Steine abzuleiten. Es hat sich gezeigt, daß sich chemisch gebundene, chromerzfreie, basische Gittersteine in den oberen Lagen von Gitterungen sehr gut bewähren, insbesondere dann, wenn man — wie z. B. durch stehende Glattschachtgitterung (basket weave) — die mechanischen Beanspruchungen herabsetzt. Die Temperaturwechselbeständigkeit chemisch gebundener, chromerzfreier Gittersteine ist besser als die gebrannter Steine gleicher Zusammensetzung und gleichen Kornaufbaues. Interessanterweise erweisen sich chemisch gebundene Steine aus noch nicht ganz geklärter Ursache bei Verschlackungsprüfungen beständiger als gebrannte Steine gleichen Kornaufbaues und gleicher Zusammensetzung. Als bedeutender Vorteil ist die Hydratationsbeständigkeit chemisch gebundener Steine zu werten. Auf die Gefahren der Hydratation basischer Steine und ihre Verhinderung soll später eingegangen werden. In Parenthese kann hinzugefügt werden, daß chemisch gebundene Steine hinsichtlich ihres Preises günstiger liegen als gebrannte.

Zusammenfassend kann über das Problem „chemisch gebunden“ oder „gebrannt“ gesagt werden, daß ein negatives Urteil über chemisch gebundene Steine keineswegs zu Recht besteht. Eine vorbehaltlose Diskussion darüber wäre zweifelsohne zu begrüßen.

Von den gebrannten Steinen haben sich reine Magnesitsteine mit ausgewähltem Körnungsaufbau und Magnesitchromsteine mit geringen Chromerzzusätzen bewährt. Sowohl Körnungsaufbau als auch Chromerz-

zusätze sind durch die Notwendigkeit bedingt, den Gittersteinen eine gewisse Temperaturwechselbeständigkeit zu verleihen, wozu betont werden soll, daß die Temperaturwechselbeanspruchungen in den Kammern nicht sehr erheblich sind.

Bei geringen Chromerzzusätzen und gebrannten Steinen treten die durch das Chromerz bedingten Alterungserscheinungen bei niedrigen Temperaturen nur noch in unbedeutendem Ausmaß und nach sehr langen Betriebszeiten auf, da die Reaktion Chromit-Periklas schon durch den Brand in hohem Maße vorweggenommen wurde. Mit diesen gebrannten Steinen kann beliebig bis herab zu den Tragsteinen gegittert werden.

Bisher wurde nur der Einfluß der Temperatur auf die Festigkeit von Gittersteinen besprochen. Hinzu kommen die Verschleißerscheinungen durch Korrosion, also durch den an die Temperatur gebundenen chemischen Angriff, die sich, wie im folgenden beschrieben, äußern.

2. Reaktion der Magnesitsteine mit silikatischen Schmelzen und Flugstaub

Normalerweise oder besser gesagt in althergebrachter Weise werden die Gewölbe oder Decken der Unteröfen sauer zugestellt. Dabei kann es auch bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen in der Kammer bzw. an ihrem Gewölbe unter dem Einfluß der Alkalien und des Flugstaubes zum Abtropfen silikatischer Schmelzen auf das basische Gitterwerk kommen. Wenn z. B. basische Gittersteine in der obersten Lage Lochfraß aufweisen oder wenn sie partiell glasiert sind, so kann mit Sicherheit auf Abtropfen von Silikaten geschlossen werden. Theoretisch ist diese Verschleißerscheinung durch die Anwendung basischer Gewölbe bzw. Decken und basischer Verblendung des Seitenmauerwerkes leicht vermeidbar, praktisch spielt in diesen Fällen die Kostenfrage eine wesentliche Rolle, wobei aber zu bedenken ist, daß die ursprünglichen Mehrkosten durch längere Lebensdauer meist kompensiert werden.

Als Hauptursache für den Verschleiß basischer Steine in den Kammern kann zweifellos der Flugstaub bezeichnet werden. Wenn auch durch betriebliche Maßnahmen, wie z. B. Brikettierung oder Vorsinterung des Gemenges, die Höhe der Staubbelastung der Abgase erheblich niedriger gehalten werden könnte, so ist doch auch mit Gemengebestandteilen in Dampfphase zu rechnen. Aus den sehr schönen rechnerischen Überlegungen von G. EYBER [10] geht hervor, daß der Begriff Alkalidämpfe enger gefaßt werden kann, und daß es sich vornehmlich um undissoziierte Alkalisalze, überwiegend Alkalisulfat in Dampfphase handelt.

Über die chemische Zusammensetzung von Flugstäuben von Fall zu Fall ist leider noch verhältnismäßig wenig bekannt. In Analogie zu den Flugstäuben, die in SM-Öfen auftreten ist ihre chemische Zusammensetzung aber stark von dem Ort der Probenahme abhängig [19]. Während wir in Ansätzen an basischen Steinen der obersten Lage auch hohe Gehalte an Kieselsäure fanden und die Steine der obersten Lage in ihrer Gesamtheit weit größere Gehalte an SiO₂ aufwiesen als vor dem Einbau, sind die Flugstäube aus den Essenkanälen oder Ansätze an den unteren Lagen in den Kammern arm an Kieselsäure und sehr reich an Alkali- und Erdalkalisulfaten. Die Zusammensetzung ist weitgehend von den Betriebsbedingungen und damit davon abhängig, ob es sich um

Gemengestaub und fraktioniert mitgeführte Bestandteile des Gemenges oder um aus der Dampfphase kondensierte Alkalisulfate handelt. Die Kenntnis über die wahre chemische Zusammensetzung von Flugstäuben wird noch dadurch erschwert, daß bei „saurer“ Gitterung kaum Ansätze, sondern nur Reaktionsprodukte mit den Steinen analysiert werden konnten. An basischen Steinen werden die Ansätze durch Abtropfen von „saurer“ Decken manchmal so verändert, daß es zu geradezu „chaotischen“ Analysenbefunden kommt. Jedenfalls ist bei der Korrosion durch Flugstäube nicht nur mit Alkalien, sondern auch mit Silikaten zu rechnen [19].

Während saure Gitterungsmaterialien, wobei die Bezeichnung „sauer“ den magnesitischen Erzeugnissen gegenüber auch für tonerreichere Materialien Anwendung finden soll, auch aus der Dampfphase begierig Alkalien aufnehmen, reagiert MgO mit Alkalien nicht. Wohl aber reagieren die silikatischen Bestandteile basischer Steine mit den Alkalien. F. TROJER [20] gelang es, laboratoriumsmäßig durch Einwirkung von Alkalien an basischen Steinen Risse gleichartig dem Eisenoxydbursting an Chrommagnetsteinen zu erzeugen, er hat diese Erscheinung als „Alkalibursting“ bezeichnet. Die in basisch zugestellten Zementdrehöfen von KÖBERICH [5] beschriebene Rissebildung durch Alkalisalze ist aber eher Kristallisationsvorgängen entlang eines Temperaturgefälles als einer chemischen Reaktion zuzuschreiben. Ein Hinweis, daß diese Erscheinung auch in basischen Gitterungen auftritt, konnte bisher nicht gefunden werden.

Der basischen Natur des Magnesiumoxydes entsprechend ist naturgemäß dem Anteil der Kieselsäure im Flugstaub die größte Bedeutung zuzumessen. Es kommt, insbesondere in den obersten Lagen der Gitterungen zu Rissebildungen. Die Risse verlaufen in der Längs- und Querrichtung des Steines oder auch netzförmig. Der Stein erscheint in Würfel, Quader oder Rhomboeder aufgespalten, die nicht an Kaltdruckfestigkeit eingebüßt haben, also hart sind. TROJER hat diese Erscheinung eingehend untersucht und vorerst als „Silikatbursting“ bezeichnet. Die Erscheinung ist aller Wahrscheinlichkeit nach mit der Bildung von Forsterit zu erklären. Versuche, ein „Silikatbursting“ im Laboratorium zu reproduzieren, schlugen trotz größter Bemühungen fehl. Es ist anzunehmen, daß es sich dabei um einen sehr langsam verlaufenden Kristallisationsprozeß handelt, also die Zeit nicht in der Größenordnung von Stunden, sondern von Monaten und Jahren liegt.

Die starke Korrosion der Gittersteine durch Flugstäube, die Bor- oder Fluorverbindungen enthalten, ist bekannt, und es ist bisher noch nicht gelungen einen basischen Gitterstein zu finden, der diesen Beanspruchungen standhält.

Werden die Ausdrücke „Alkalibursting“ bzw. „Silikatbursting“ für Zerstörungserscheinungen an basischen Gittersteinen gebraucht, so ist zur Zeit das Erscheinungsbild damit klar umrissen. Der Reaktionsmechanismus scheint aber noch nicht eindeutig geklärt zu sein. In der Zeitabhängigkeit der Reaktion liegt andererseits das Positivum für basische Steine, so daß wohl von einer langfristig bedingten Verschleißerscheinung, nicht aber von einer gefährlichen, nach kurzer Zeit erfolgenden Zerstörung von Gittersteinen durch die Flugstäube der Glasschmelzöfen gesprochen werden kann.

Wenn wir auch leider zur Zeit noch keine klare Darlegung über den Reaktionsverlauf bei der Rissebildung in den obersten Lagen von Gitterungen geben können, so muß doch festgestellt werden, daß dieses Erscheinungsbild eindeutig durch den Flugstaub, nicht aber durch die Atmosphäre des Ofens bzw. die Atmosphäre in den Kammern bestimmt ist. Wir dürfen hier auch Analogieschlüsse anwenden, die auf Erfahrungen an basischen Gitterungen von SM-Öfen basieren. „Trockene“ Flugstäube, also solche, die bei gegebenen Temperaturen möglichst wenig flüssige Phase enthalten, ergeben das geringste „Silikatbursting“. Auch ist rein analytisch bei starkem „Silikatbursting“ die größte Zuwanderung von SiO₂ feststellbar.

3. Einfluß der reduzierenden Ofenatmosphäre

Diese Feststellung scheint deshalb wichtig zu sein, weil in neuerer Zeit der Atmosphäre in den Kammern große Bedeutung zugemessen wird. Insbesondere hat R. GÜNTHER darauf hingewiesen, daß der Zerfall von Methan an eisenhaltigen basischen Steinen zu argen Zerstörungen führen kann, und die Verwendung von eisenarmen basischen Gittersteinen empfohlen. Vor einigen Jahren hat G. REINHARD [12] in Radenthein über die Einwirkung von CO und CH₄ auf basische Steine eingehende Untersuchungen durchgeführt und festgestellt, daß basische Steine durch Methanzerfall zerstört werden können, und diese Zerstörungen in Zusammenhang mit dem Eisengehalt stehen. Eine Gefahr durch CO bei hohen Kammertemperaturen besteht nicht, da ja bekanntlich die Kohlenstoffabscheidung bei CO, dem BOUDOUARDSchen Gleichgewicht entsprechend, bei niedrigen Temperaturen (um 500°C) liegt, und darüber hinaus sich auch eisenhaltige Magnesitsteine gegen den CO-Zerfall als nicht besonders anfällig erweisen. Bei den damaligen Versuchen gelang es, nur nach Durchleiten von CO Zerstörungen hervorzurufen, während beim Darüberleiten von CO die Steine intakt blieben. Als Charakteristikum für die Zerstörungen durch Methanzerfall kann ein Zerfall zu Pulver von den Oberflächen her angesehen werden. Der allfällige exakte Nachweis einer Zerstörung durch Methan gestaltet sich in der Praxis schwierig, da nach der Stilllegung des Ofens die sonst leicht und eindeutig zu erkennenden Kohlenstoffabscheidungen bereits wieder oxydiert sind und Zermürbungserscheinungen oder vielleicht auch Silikatbursting mit Methanzerfall als Zerstörungsursache verwechselt werden können.

Wenn Zerstörungen durch Methanzerfall, z. B. mit Nachverbrennungen in den Luftkammern in Zusammenhang gebracht werden, so ist einzuwenden, daß eine Nachverbrennung die Anwesenheit von Sauerstoff voraussetzt und es dann auch zu einer Verbrennung der Kohlenstoffabscheidungen kommen muß, bevor noch der in den Porenraum und an den Kristallgrenzflächen eingelagerte Kohlenstoff zu einer Zerstörung führen kann. Darüber hinaus muß festgestellt werden, daß eine Nachverbrennung bzw. ein Methangehalt in der Atmosphäre der Luftkammern keineswegs einem normalen Ofengang entspricht. Bei zahlreichen Zustellungen konnten wir bisher in keinem Fall eine Schädigung eisenhaltiger, basischer Steine durch Methan exakt nachweisen, nur in 2 Fällen liegt ein gewisser Verdacht vor. In diesen Fällen konnte ein flächenmäßig begrenztes „Verschwinden“ der Steine beobachtet werden, da die feinkörnigen

Degenerate der Steine durch die Abgase weggeführt wurden. Diese Erscheinung, die — wie erwähnt — nur in Ausnahmefällen auftritt und immer mit Verbrennungsschwierigkeiten oder unrichtiger Brennereinstellung zusammenhängt, darf nicht mit einem Absinken der Gitterung verwechselt werden. Ein Absinken der Gitterung ist immer mit zu wenig tief gehender basischer Gitterung erklärbar und zwar dadurch, daß durch den Einfluß von Alkalien die Grenzfestigkeit von Schamotte bei gegebener Temperatur überschritten wird und es zu einem Kriechen der Schamotte oder sogar zu einem Zusammenbruch einzelner Stellen im „sauren“ Teil der Gitterung kommt.

Wenn der Methanzerfall in Wirklichkeit die Hauptursache des Verschleißes von basischen Gitterungen wäre, müßte sich die Beheizung mit Erdgas, das etwa 94% Methan enthält, als besonders gefährlich für die Gitterung mit eisenhaltigen basischen Steinen erweisen. Ergebnisse aus der Praxis zeigen, daß in einem erdgasgefeuerten modernen Ofen nach 15 Monaten Betrieb die Gitterung einwandfrei ist und der Ofen ohne Störung weiterläuft. Dem Methanzerfall ist somit nur die Rolle eines „Unfalles“, nicht aber das Kennzeichen einer ständig wirkenden Verschleißkraft zuzuordnen. Wohl aber liegen bei Gitterungen von Gaskammern Verhältnisse vor, die eine Gitterung mit eisenarmen Steinen empfehlenswert erscheinen lassen.

Neben der Gegebenheit eines Methanzerfalles ist in Gaskammern auch mit einem Wechsel von stark reduzierender zu schwach oxydierender Atmosphäre zu rechnen. Alle Oxyde oder Spinelle, die verhältnismäßig leicht oxydierbar bzw. reduzierbar sind, verursachen bei oftmaligem Wechsel der Atmosphäre Festigkeitsverminderungen an geformten basischen Erzeugnissen bei etwa 1300°C. Betrachtet man diese Festigkeitsverminderungen quantitativ, so ergibt sich, daß dem Eisenoxyd bzw. dessen Verbindungen oder festen Lösungen mit MgO bei weitem nicht ein ebensolcher, die Festigkeit vermindender Einfluß zuzuschreiben ist, wie etwa dem Eisenchrom-Spinell. Diese Überlegung spricht für die Verwendung chromerzfreier, basischer Gittersteine und darüber hinaus für den Einbau chromerzfreier, eisenarmer, basischer Gittersteine in Gaskammern.

4. Verschlackungs-Beständigkeit

Wägt man alle einen Verschleiß bewirkenden Kräfte ab, so muß man zum Schluß kommen, daß dem „Alkali- bzw. Silikatbursting“ die größte Wichtigkeit beizumessen ist, und in weiterer Ableitung den Gittersteinen eine möglichst große Schlackenbeständigkeit zukommen muß. Wir sind uns über den Wert und Unwert der Verschlackungs-Beständigkeitsprüfungen, wie etwa nach DIN 1069, im klaren, das heißt, wir wissen, daß diese Prüfmethode wohl Hinweise geben können, aber keine dogmatischen Aussagen zulassen. Trotzdem haben wir eisenhaltige und eisenarme Gittersteine dieser Prüfung unterworfen. Als Schlacke wurde vorerst normales Fensterglas mit einem Zusatz von 5% Soda verwendet. Die Prüfung wurde bei 1100, 1200 und 1300°C durchgeführt. Wie aus den Aufnahmen (Bild 2) hervorgeht, sind — unter den bereits geäußerten Vorbehalten — der eisenhaltigen Type gewisse Vorzüge einzuräumen.

Zu erwähnen wäre, daß die Ergebnisse der Versuche reproduzierbar waren und immer den gleichen Gang aufwiesen.

5. Hydratations-Beständigkeit

Bei der Einführung und Empfehlung, die Regeneratoren basisch auszugittern, wurden insbesondere von Verbraucherseite schlimmste Befürchtungen dahingehend ausgesprochen, daß die basischen Gitterungen während der langen Temperzeit bei neuerbauten Glasöfen durch Hydratation Schaden leiden oder gar zerstört werden könnten.

Auch die Steinerzeuger schlossen sich diesen Befürchtungen an und suchten durch manchmal die Arbeit sehr erschwerende Einbauvorschriften die Gefahren einer Hydratation auf ein Minimum herabzusetzen. Durch einen glücklichen Zufall gelang es vor etwa 8 Jahren P. LANSER und N. SKALLA [13] Wege zu finden, die eine Hydratationsgefahr für basische Steine in der Praxis ausschließen. Ein sehr lang gelagerter Magnesitspezialstein

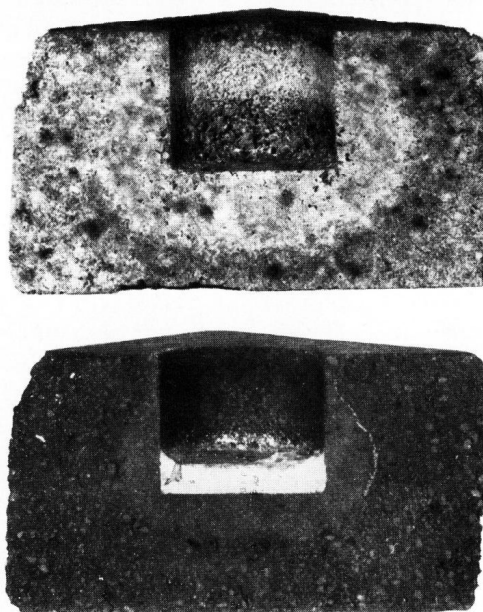


Bild 2. Verschlackungsversuch nach DIN 1069 bei 1200°C, 3 Stunden. Oben eisenarmer Stein, im eisenreichen Stein unten ist noch ein Rest des eingelegten Gemisches (95% Fensterglas + 5% Soda) sichtbar.

erwies sich bei der Prüfung auf Hydratation überraschend hydrationsbeständig, während frisch gebrannte Erzeugnisse dieser Art recht hydrationsempfindlich waren. Es konnte sich dabei nur um eine Einwirkung von Bestandteilen der Atmosphäre, also um Wasser oder CO₂ auf den Stein handeln. Dabei war zu vermuten, daß insbesondere aktive Stellen der inneren Oberfläche der Steine die Ausgangspunkte für eine Hydratation darstellen. Werden diese durch Anlagerung blockiert, dann wird der Vorgang der Hydratation gehemmt und bei den Bedingungen, die in der Praxis auftreten, also etwa Atmosphärendruck, verhindert. Diese Erkenntnis erwies sich als ausgesprochen fruchtbar. Es konnte eine Reihe von Verbindungen gefunden werden, die hydrationshemmend wirken. Durch Tauchen von basischen Steinen in solche Lösungen und nachheriges Trocknen können hydrationsbeständige Steine hergestellt werden, so daß sich sämtliche Vorsichtsmaßnahmen beim Einbau erübrigen. Durch geeignete Tränkungsmitel oder auch Zusätze können Steine erzeugt werden, deren Hydrationsbeständigkeit auch nach einem Nachbrennen bis etwa 1550°C erhalten bleibt. Die an sich vorhandene Hydrationsbeständigkeit chemisch gebundener Steine läßt sich zwanglos

durch den für die Bindung notwendigen Zusatz von Magnesiumsalzen erklären.

Die oft sehr geringen chemischen Veränderungen im Stein bei Behandlung mit z. B. Kohlendioxyd, wobei die CO₂-Aufnahme etwa 0,1 bis 0,4 Gewichtsprozent beträgt und wobei eine einwandfreie Hydratationsbeständigkeit erzielt wird, lassen die Annahme einer Schutzschichtenbildung nicht zu. Werden Schutzschichten auf magnesitische Steine zur Erzielung einer Hydratationsbeständigkeit aufgebracht, dann liegt die wahre Ursache des Erfolges nicht in der Schutzschicht selbst, sondern in blockierend wirkenden Bestandteilen der Schutzschicht. Dies gilt natürlich nicht für dolomitische Erzeugnisse [14].

6. Prinzip der „abgewogenen Eigenschaften“

Zusammenfassend könnte noch das Prinzip der „abgewogenen Eigenschaften“ Erwähnung finden. Es

ist sinnlos, eine Eigenschaft eines ff. Erzeugnisses besonders herauszuzüchten, da dies in den seltensten Fällen ohne Beeinträchtigung anderer Eigenschaften möglich ist. In der Praxis ist weitgehend mit einer Vielzahl von Verschleißkräften zu rechnen und nur ganz selten ist eine einzige Ursache für den Verschleiß vorherrschend. Auf Grund dieses Prinzips ist es möglich, durch Kleinarbeit, die aber viel Erfahrung voraussetzt, ständig das Gesamtbild der Eigenschaften eines feuerfesten Erzeugnisses zu verbessern und auch neuen erhöhten Anforderungen gerecht zu werden. Dieses Prinzip hat für basische Gittersteine von Glasöfen besondere Bedeutung und zwar deshalb, weil es sich dabei um ein verhältnismäßig junges Anwendungsgebiet handelt.

Wir hoffen, mit dieser gedrängten Zusammenstellung eine Übersicht über den derzeitigen Stand der Technik gegeben zu haben, und würden uns freuen, über Details diskutieren zu dürfen.

7. Schrifttum

- [1] SKALLA, N.: Über den Einfluß von Alkalien auf die Gitterung von S.-M.-Öfen. Radex-Rdsch. 1951, S. 25—28.
- [2] BELANKIN, D. S. und BESBORODOW, M. A.: Action of the dust from the batch on the checker brick of glass furnace regenerators. J. Amer. ceram. Soc. 13 (1930) S. 346—353.
- [3] CLEWS, F. H., RICHARDSON, H. M. und GREEN, A. T.: The action of alkalis on refractory materials. Part V. Further observations on the action of potassium chloride vapour on refractory materials at 1000°C. Trans. Brit. ceram. Soc. 39 (1940) S. 136—146.
- [4] INSLEY, H.: Some observations of surface deposits formed in glass furnace regenerators. J. Amer. ceram. Soc. 9 (1926) S. 635—638.
- [5] KÖBERICH, F.: Über Futterzerstörungen durch Alkalien in Zementdrehöfen. Zement 30 (1941) S. 439—443, 454—458.
- [6] PETRIE, E. C. und BROWN, D. P.: Observation on the shelling of checker-brick. J. Amer. ceram. Soc. 31 (1948) S. 14—20. [Ref. Glastechn. Ber. 27 (1954) S. 21.]
- [7] THOMPSON, C. L. und REXFORD, E. P.: A study of an aluminasilica checker brick from the regenerator of a glass tank. J. Amer. ceram. Soc. 21 (1938) S. 55—59. [Ref. Glastechn. Ber. 16 (1938) S. 412.]
- [8] ABBEY, R. G.: Basische feuerfeste Materialien in der Glasindustrie. Radex-Rdsch. 1952, S. 275—282. [Ref. Glastechn. Ber. 26 (1953) S. 123.]
- [9] JEBSEN-MARWEDEL, H.: Verschlackung feuerfester Steine in Glasschmelzwannen. Radex-Rdsch. 1950, S. 180—188. [Ref. Glastechn. Ber. 26 (1953) S. 123.]
- [10] EYBER, G.: Thermodynamische Betrachtung über Korrosionsvorgänge in Glasschmelzöfen. Vortrag 33. Glastechnische Tagung Hamburg, März 1959.
- [11] TROJER, F.: Bericht der Österreich-Amerikanischen Magnesit A-G., Radentheim.
- [12] REINHARD, G.: Diplomarbeit, Bergakademie Clausthal 1956.
- [13] LANSER, P. und SKALLA, N.: Hydratationsbeständige Magnesitsteine. Radex-Rdsch. 1953, S. 40—43.
- [14] Verfahren zur Verminderung des Zerfalls von Ausmauerungs- und Besatzsteinen für Regeneratoren. Deutsche Patentanmeldung v. 24. 3. 1955. Az. D 20107. Erf.: Dr. E. STEINHOFF. Anm.: Didier-Werke AG., Wiesbaden.
- [15] STEINHOFF, E.: Untersuchungen über die Ursachen der Zerstörung von Kammergittersteinen in Glasschmelzöfen. Glastechn. Ber. 28 (1955) S. 265—272. Ferner abgedruckt in Sammelheft 5: Korrosion von feuerfestem Material durch die Glasschmelze. Verlag der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft, Frankfurt (Main) 1958, S. 34—42.
- [16] BUSBY, B. T. S.: The selection of basic bricks for glass tank regenerators. Glastechn. Ber. 32 K (1959) S. IV/12 bis IV/19.
- [17] WEBBER, J. J.: Correlating glass furnace operation and basic refractories. Amer. ceram. Soc. Bull. 36 (1957) S. 243—246. [Ref. Glastechn. Ber. 31 (1958) S. 205.]
- [18] ROBERTSON, L. F., HALVONIK, F. V. und McMACKIN, J. I.: Regenerator efficiency and basic brick in a glass furnace. Amer. ceram. Soc. Bull. 36 (1957) S. 381—384. [Ref. Glastechn. Ber. 31 (1958) S. 404.]
- [19] ZSCHACKE, F. H.: Über die Niederschläge in den Wärmespeichern und Abgaskanälen der Glasschmelzöfen. Sprechsaal 63 (1930) S. 192—194, 210—212, 225—227, 247—250.
- [20] WEISS, R.: Diplomarbeit 1957. Montanistische Hochschule Leoben. Durchgeführt in der Versuchsanstalt der Österreich-Amerikanischen Magnesit A-G., Radentheim. (33757)

DK 666.763.42:66.042.886.4

Über das Verhalten eisenarmer Magnesitsteine in den Regenerativkammern von Glasschmelzwannen

VON WOLFGANG BAUMGART, Mannheim-Waldhof

(Vortrag auf dem HVG-Kolloquium über feuerfeste Baustoffe in der Glasindustrie am 23. Oktober 1959 in Frankfurt (Main))

(Eingegangen am 8. März 1960)

Die stärkere Beanspruchung der Glaswannen erfordert feuerfeste Baustoffe, die unter dem Einfluß höherer Temperatur chemisch noch beständiger und in ihren physikalischen Eigenschaften gleichbleibend sein sollen. Diesen Anforderungen unterliegen auch die Steine für die Gitterkammern. Die Lebensdauer von Schamotte-, Silika- und hochtonerdhaltigen Gittersteinen reicht nicht mehr aus, an deren Stelle treten Magnesit-Spezialsteine. Mit Hilfe der Torsionsprüfung lassen sich Angaben über das plastische und elastische Verhalten von Kammergittersteinen aus Schamotte, eisenarmem und eisenreichem Sintermagnesit machen. Auf den Einfluß eines zyklischen Atmosphärenwechsels und auf die Vorteile eisenarmer Magnesit-Spezialsteine wird hingewiesen. Es bestehen keine Anzeichen für eine Reaktion zwischen Vanadiumpentoxyd und den Magnesit-Gittersteinen. Über das Verhalten von Schamotte- und Magnesitsteinen als Wärmeaustauscher wurden Versuche in einem ölbeheizten Kammerofen durchgeführt, die eine deutliche Überlegenheit der Magnesitsteine ergeben.

Seitdem schmelzflüssig gegossene Steine in immer größeren Mengen in Glasschmelzwannen verwendet werden und damit die Lebensdauer solcher Wannen erheblich gesteigert wurde, konnten in den Regenerativ-