

## HVG-Mitteilung Nr. 2089

### Bekämpfung von Zirkonschlieren – Stand der Technik

J. Größler, R. Sims  
Nikolaus Sorg GmbH & Co. KG, Lohr am Main

Vortrag auf der DGG-Jahrestagung am 25. Mai 2005 in Würzburg

Im kommenden Jahr könnte man gewissermaßen der Zirkonschliere (Bild 1) zu ihrem 50. Geburtstag gratulieren. Wenn nicht zu ihrer Entstehung, dann mindestens zu ihrer ersten wissenschaftlichen Erwähnung in einem Beitrag von *Knight*, der im Jahre 1956 veröffentlicht wurde. Jetzt, fast 50 Jahre später, ärgern wir uns noch immer mit Zirkonschlieren herum.

Inzwischen sind sich die Experten einigermaßen einig über die Hauptquelle der Schliere – das Feuerfest-Material der Schmelzwanne. Ein weiterer Punkt, über den Einigkeit herrscht und das bei einem Thema, das für die Meinungsverschiedenheiten berühmt ist, ist, dass an vielen Anlagen die Schlieren entfernt werden müssen, obwohl die Schliere keinerlei Einfluss auf die Eigenschaften des Glasproduktes ausübt – mit Ausnahme der Optik. Aber wie kann eine markante Zirkonschliere zuverlässig entfernt werden?



Bild 1: Zirkonschliere.

## 1. Möglichkeiten der Beseitigung von Zirkonschlieren

### 1.1 Schlieren nicht produzieren

Das Problem würde überhaupt nicht existieren, wenn es möglich wäre, die Produktion von mit Zirkon angereichertem Glas zu vermeiden oder mindestens eine Ansammlung des Glases zu unterbinden. Zirkon stellt eine der wichtigsten Komponenten gegen Glasangriff resistenter Feuerfest-Materialien dar. Leider gibt es derzeit keine realistische Alternative zu den schmelzgegossenen AZS-Materialien mit Zirkongehalten zwischen 32 und 41 %. Obwohl es einige Vorgänge gibt, die möglichst vermieden werden sollten, um die Häufigkeit von Zirkonschlieren zu reduzieren, herrscht allgemein Einigkeit, dass die Schlieren derzeit nicht komplett vermieden werden können. Etwas weniger Einigkeit herrscht dar-

über, ob die Ansammlung des Materials durch konstruktive oder operative Maßnahmen zumindest vermindert werden kann. Es ist lediglich festzustellen, dass das Erscheinungsbild der Schlieren sehr unterschiedlich und teilweise zeitlich verschieden sein kann.

## 1.2 Schlieren mit Rührern verteilen?

Zirkonschlieren werden oft „*Cat scratches*“ genannt, weil ein weit verbreitetes Erscheinungsbild der Schlieren dem Resultat einer Begegnung mit *felis catus* ähnelt, da es aus einer Vielzahl sehr feiner und parallel zueinander laufenden Streifen besteht. In der Tat besteht die Schliere aus mehreren dünnen und voneinander gewissermaßen unabhängigen Streifen. Allgemeine Erfahrungen mit Rührwerken, beispielsweise im Zusammenhang mit der Feederfärbung, haben gezeigt, dass Streifen mit einem entsprechend gestalteten Rührer verteilt werden können, wobei unwesentlich ist, ob die Streifen farbig oder zirkonhaltig sind. Es stellt sich deshalb die Frage, ob Zirkonschlieren auch mit einem Rührwerk entfernt oder wenigstens so weit verteilt werden können, dass sie nicht mehr wahrgenommen werden. Die theoretische Antwort auf die Frage fällt sicherlich positiv aus, aber die praktische Erfahrung, die inzwischen aus zahlreichen Versuchen vorliegt, zeigt ganz andere Ergebnisse, wie folgende Beobachtungen zeigen.

Unter normalen Einbaubedingungen lassen sich die Zirkonschlieren überhaupt nicht von einem Rührwerk beeinflussen. Eine Änderung der Situation tritt auch nicht ein, wenn der Rührer tiefer gesetzt wird, bis nur noch 10 mm Abstand zwischen unterer Fläche des Rührers und dem Kanalboden bestehen. Erst wenn dieser ohnehin geringe Abstand noch weiter reduziert wurde, zeigte sich eine Reduzierung der Schliere. Der Grund dafür liegt nicht in der fehlenden Rührbarkeit des mit Zirkon kontaminierten Materials, sondern einfach darin, dass das Material in den meisten Fällen für einen Rührer unerreichbar ist.

Es gibt mindestens drei klare Hinweise dafür, dass das kontaminierte Material im Vorherd am Kanalboden entlang fließt:

- Zirkonschlieren sind sehr oft an der Oberfläche des produzierten Artikels zu spüren. Unabhängig davon haben Untersuchungen des Glasflusses im Vorherdkanal und Becken gezeigt, dass Bodenglas vom Kanal an der Außenseite der Glastropfen und daher auf der Außenseite des Glasartikels endet. Rückwärts schließend können wir mutmaßen, dass das, was auf der Außenseite einer Flasche erscheint, mit hoher Wahrscheinlichkeit aus der Gegend des Kanalbodens stammt.
- Bei Doppeltropfen-Anlagen mit Scherenwinkel von ca.  $0^\circ$  sind die zwei Tropfen hintereinander auf der Hauptachse des Kanals. An solchen Anlagen wurde mehrmals beobachtet, dass die meisten Schlieren, manchmal sogar die einzige Schliere, in dem hinteren Tropfen (d.h. der Tropfen in Richtung Schmelzwanne) erscheinen. Glas aus der Kanalmitte unterliegt dem Einfluss des Drehrohrs, wird im Becken verteilt und erscheint in beiden Tropfen. Lediglich Bodenglas fließt weitgehend ohne Einfluss des drehenden Rohrs weiter und erscheint im hinteren Tropfen.
- An zahlreichen Installationen wurden die Zirkonschlieren durch eine Bodendrainage im Vorherdkanal erfolgreich eliminiert (siehe unten). Da aber die Drainage ausschließlich Glas aus dem absolut untersten Bereich des Glasbades ablässt, muss das kontaminierte Glas auch ganz unten zu finden sein.

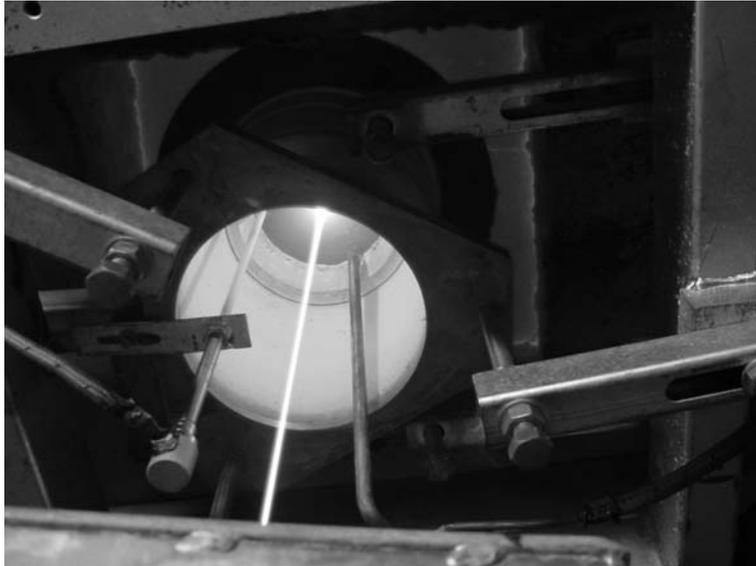


Bild 2: Drainagesystem mit Glasauslauf von unten.

Das gesamte Bild über den möglichen Einfluss eines Rührers wird durch Informationen über das Verhalten des Glases in der Nähe des Rührers komplettiert. Natürlich können die Bewegungen des Glases im Glasbad selber nicht verfolgt werden, aber heutzutage können solche Probleme ohne großen Zeitaufwand in einem mathematischen Modell untersucht werden. Wir stellten in einem derartigen Modell fest, dass das unterhalb der unteren Fläche des Rührers liegende Glas gar nicht von der Bewegung des Rührers beeinflusst wird, wenn der Abstand zu groß wird. Als der Rührer nach unten bewegt wurde, gelangte das Bodenglas schließlich in den Einflussbereich des Rührers, jedoch nur insofern, als dass das Glas von der Drehbewegung des Rührers mitgenommen wurde. Eine vertikale Komponente, mit der das Bodenglas in das Glasbad hineingezogen wird, konnte nicht festgestellt werden. Erst als der Rührer fast den Boden berührte, wirkte die von den Flügeln der Rührer kreierte Aufwärtsströmung auf das Bodenglas, das teilweise nach oben gezogen wurde.

Der dauerhafte Betrieb eines Rührers in der unmittelbaren Nähe des Kanalbodens verursacht allerdings einen hohen Verschleiß, sowohl am Rührer selbst als auch am Kanalboden. Ein Verschleiß am Rührer bedeutet, dass die Funktion des Rührers nicht konstant bzw. reproduzierbar sein wird. Ein Verschleiß am Kanalboden verursacht Qualitätsprobleme und verkürzt die Lebensdauer des Kanals.

### 1.3 Kontaminiertes Glas ablassen - Drainage

Bereits im Jahre 1998 wurde eine kleine elektrisch beheizte Drainage in einem Vorherd eingebaut, um mit Zirkon angereichertes Glas kontrolliert abzulassen und dadurch Zirkonschlurien zu vermeiden. Die Installation wurde ein voller Erfolg. Seit damals wurden mehr als 70 weitere Exemplare des Systems ausgeliefert. Eine Darstellung des Glasauslaufs ist in Bild 2, eine schematische Darstellung des Systems ist in Bild 3 dargestellt.

Mehrere Faktoren sind für den Erfolg des Systems maßgebend. Um erfolgreich zu sein, muss eine Drainage langsam und kontrolliert drainieren. Mit dem Vorherd-CONTI-DRAIN<sup>®</sup>-System können Drainagemengen zwischen ca. 130 und 1800 kg pro 24 Stunden drainiert werden. Eine automatische Temperaturregelung sorgt für die stabile Auslaufmenge.

Zu einer erfolgreichen Anlage gehört allerdings mehr als das Drainagesystem. Wie bereits beschrieben, befindet sich das angereicherte Glas auf dem Kanalboden. Es gilt aber keineswegs als sicher, dass es mittig im Kanal anzutreffen ist. Deshalb wurde ein besonderer Drainagestein entwickelt, der dafür sorgt, dass das zirkonhaltige Glas auch abgezogen wird, wenn es sich nicht in der Kanalmitte befindet.

### **2. Position einer Drainage**

Das CONTI-DRAIN<sup>®</sup>-System wurde ursprünglich für den Einsatz in Schmelzwannen entwickelt, wo es problemlos in dieser Umgebung betrieben werden kann. Die häufigsten Einsatzpositionen waren entweder am Anfang oder am Ende des Durchlasses. Die Erfahrung hat aber gezeigt, dass hier in bezug auf Schlieren nur teilweise Abhilfe geschaffen werden konnte. Heute wird das System zur Schlierenbekämpfung fast ausschließlich in Vorherdkanälen angewendet. Bislang wurde in fast allen Fällen die Drainage im vorderen Teil des Vorherds eingebaut (Bild 4).

### **3. Das abgelassene Glas**

Es stellte sich heraus, dass das CONTI-DRAIN<sup>®</sup>-System ständig laufen muss, um die Produktion schlierenfrei zu halten. Eine gelegentliche Drainage reicht nicht aus. Die drainierte Glasmenge ist unterschiedlich, jedoch ohne dass ein klares Bild zu erkennen ist. Drainagemengen, die sich als notwendig erwiesen haben, um die Schlierenfreiheit zu erreichen, liegen zwischen 300 und 1400 kg/24 h. Die Glastemperatur im Bereich des Auslaufs liegt zwischen 1050 und 1300 °C. Bei mehreren Analysen von abgelassenem Glas wurde immer ein relativ niedriger Zirkongehalt festgestellt (siehe unten). An fast allen Anlagen wird das Glas wieder als Scherben in die Wanne eingelegt, da die darin enthaltene Zirkonmenge sehr gering ist und sich die Schlieren bei der hohen Temperatur im Einschmelz- und Homogenisierungsprozess auflösen.

### **4. Glasanalysen**

Der stabile Einfluss der kontinuierlich betriebenen Drainage kann anhand von Analysewerten des drainierten Glases dargestellt werden. Die Resultate sind unerwartet ähnlich, obwohl die Ergebnisse von völlig anderen Anlagen stammen, mit verschiedenen Produkten und sogar unterschiedlichen Glasfarben. Sofort nach der Inbetriebnahme des CONTI-DRAIN<sup>®</sup>-Systems wurde ein relativ hoher Zirkongehalt festgestellt, mit Werten bis 0,14 % ZrO<sub>2</sub>. Nach der Inbetriebnahme des CONTI-DRAIN<sup>®</sup>-Systems reduzierte sich dieser Wert schnell, bis ein Niveau von etwa dem drei- oder vierfachen Zirkongehalt des Basisglases erreicht wurde, das dann über mehrere Monate in etwa stabil blieb. Eine Absenkung auf Werte, die dem Grundzirkongehalt des Basisglases entsprechen, wurde nicht beobachtet. Dies stimmt mit den weiteren Beobachtungen überein, dass eine kontinuierliche Drainage notwendig ist, um die Schlierenfreiheit beizubehalten.

### **5. Allgemeine Erfahrungen**

Heutzutage werden die meisten Vorherde mit Rinnensteinen aus keramisch gebundenem Zirkonmullit oder Tonerde oder schmelzgegossenem AZS oder Tonerde ausgestattet. CONTI-DRAIN<sup>®</sup>-Systeme wurden bereits erfolgreich in Rinnensteine aus all diesen Materialien installiert. Obwohl die Mehrzahl der Drainagesysteme an Produktionslinien für Kalk-Natron-Glas installiert sind, laufen auch Systeme für Fluoropal- und Borosilicatglas ( $\alpha = 33 \cdot 10^{-7}$ ).

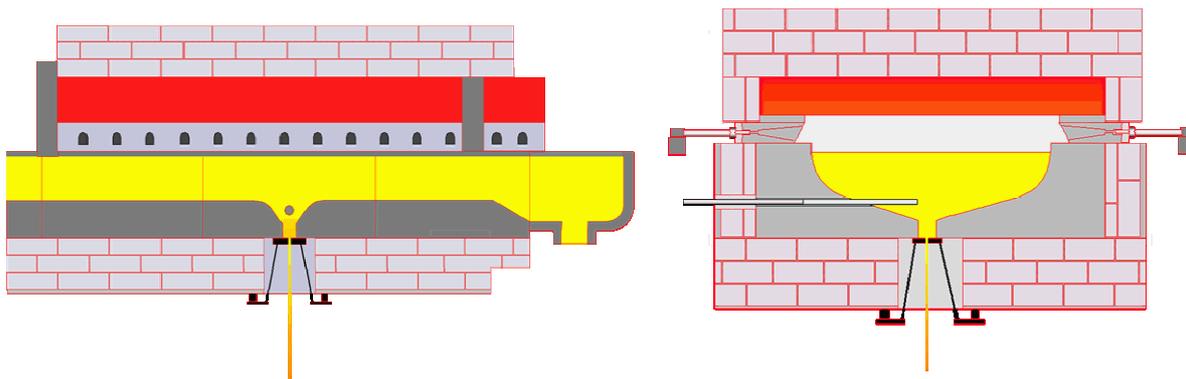


Bild 3: schematische Darstellung des CONTI-DRAIN®-Systems.

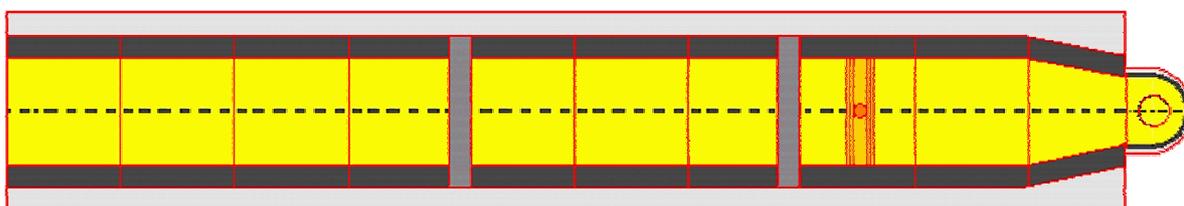


Bild 4: Einbauort des Drainagesystems.

Die meisten Vorherd-CONTI-DRAIN®-Systeme laufen kontinuierlich. Lediglich die Drainagedüse gilt als Verschleißteil, wobei Laufzeiten von bis zu 12 Monaten für eine Düse bei Kalk-Natron-Glas erreicht werden. Über die Haltbarkeit des Auslaufsteins gibt es noch wenige Informationen, da die ersten Systeme (1998 eingebaut) noch laufen. In einem Fall ist es aber gelungen, einen Auslaufstein nach einer Laufzeit von 3 Jahren während des Betriebs zu fotografieren. Der Auslaufstein ist noch scharfkantig.

## 6. Neueste Entwicklung

Obwohl die mechanischen Teile (Drainagedüse plus Halterung sowie Gegenelektrode) an fast jeder Anlage auch nachträglich installiert werden konnten, stellte der ebenfalls zum System gehörende spezielle Drainagestein ein Problem dar. Die ersten Vorherd-CONTI-DRAIN®-Systeme wurden an bestehenden Vorherden installiert. Die Linie musste abgetempert und ein Rinnenstein ausgetauscht werden, um die Drainagesteine in Position zu bringen; danach musste der Vorherd wieder aufgetempert werden. Der Gesamtzeitaufwand für die komplette Aktion betrug 6-7 Tage – ein großer Produktionsverlust. Trotzdem war auch dieser Aufwand an mancher Linie, die ganz besonders schwere Schlieren produzierte, gerechtfertigt, um die lästigen Schlieren loszuwerden. Es wurde aber nach einer alternativen Lösung gesucht, die den Einbau des CONTI-DRAIN®-Systems an einer bestehenden Linie ermöglicht, jedoch mit erheblich reduzierter Ausfallzeit bei der Installation.

Schließlich wurde die Erfahrung der Kollegen der Service-Abteilung in Anspruch genommen, die es durch Bohren von außerhalb des Vorherds ermöglichten, einen bestehenden Rinnenstein, der sich noch in seiner Position in der Rinne befand, in einen geeigneten Drainagestein umzuwandeln. Inzwischen wurde das Verfahren siebenmal erfolgreich angewendet. Die erforderlichen Bohrarbeiten können an einem Tag erledigt werden, so dass sich die Ausfallzeit von 6 - 7 Tagen auf einen Tag reduziert hat.

## **7. Fazit**

Es lässt sich leider nicht voraussagen, ob eine bestimmte Wanne oder Linie eine starke Schliere oder nur eine schwache oder eventuell sogar gar keine Schliere aufweisen wird. Deshalb empfiehlt es sich bei Reparaturen, einen speziellen Drainagestein zumindest an den Linien zu installieren, an denen empfindliche Produkte hergestellt werden sollen. Mehrere solche „schlafenden“ Anlagen wurden bereits installiert, und bisher sind keine Beeinträchtigungen aufgetreten. Deshalb kann der Einbau des Drainagesteins als eine Art „Versicherung“ gegen mögliche zukünftige Probleme bezeichnet werden.

Inzwischen wurde das Vorherd-CONTI-DRAIN<sup>®</sup>-System für mehr als 70 Anlagen geliefert. Es wird zur Herstellung von Behältern, Tableware, Rohren, Linsen, Laborgläsern, Glasbausteinen und Ornamentglas eingesetzt. Bei allen Installationen wurde bislang eine wesentliche Verbesserung der Glasqualität in Bezug auf die Schlieren erreicht - bis hin zur völligen Beseitigung der Schlieren, je nach abgezogener Glasmenge.