

Entwicklung hochalkalibeständiger Feuerbetone für den Einsatz in Abfall-, Ersatzbrennstoff- und Biomasseverbrennungsanlagen

Markus Horn

1.	Mechanismen des Alkaliangriffs bei feuerfesten Werkstoffen	378
2.	Erfahrungen und Beobachtungen des Alkaliangriffs an monolithischen Auskleidungskonzepten	379
3.	Der Alkalitest	382
3.1.	Industriestandard	382
3.2.	J+G adaptierter anwendungsbezogener Alkalitest	383
4.	Entwicklung alkalibeständiger dichter Feuerbetone	384
4.1.	Testergebnisse und Versatzentwicklung	387
5.	Zusammenfassung und Ausblick	393
6.	Literatur	394

Seit dem in unserer Industriegesellschaft Hausabfall thermisch in entsprechenden Verbrennungsanlagen verwertet wird, bestand schon immer das Problem die Anlage vor den entsprechenden chemisch reaktiven Inhaltsstoffen des Mülls bzw. Abfalls zu schützen. Im Zuge der stetigen Steigerung der Umweltverträglichkeit der Abfallverbrennung und damit der Reinheit der Abgase einer solchen Anlage, stiegen auch die Anforderungen an die eingesetzten Materialien und Werkstoffe. Diese Entwicklung hat auch nicht beim Einsatz der Feuerfestauskleidung halt gemacht.

Gleiches gilt natürlich auch für die in der letzten Dekade mehr und mehr ausgebaute thermische Nutzung von Ersatzbrennstoffen (EBS) und Biomasse.

Somit sind auch die Anlagen, die zum Ersatz fossiler Energieträger EBS oder Biomasse zur thermischen Verwertung verwenden, vom chemischen Cocktail des Brennstoffs belastet.

Das Abfall und insbesondere Ersatzbrennstoffe, durch ihren hohen Anteil an Kunststofffraktionen stark bis stärker mit *Chemie* belastet sind, liegt auf der Hand. Beim Thema Biomasse und Holzhackschnitzel erwartet man dies nicht zwangsläufig. Grundsätzlich handelt es sich beim Überbegriff Biomasse oft um Altholzfraktionen bis Klasse IV und bei Holzhackschnitzel um Holz aus unterschiedlichsten Bereichen der Land- und Forstwirtschaft.

Somit ist es nicht ungewöhnlich, dass z.B. *Straßenbegleitgrün* auch schon den Weg in eine Biomasseverbrennung gefunden hat. Oft erfährt dadurch eine Verbrennungsanlage und insbesondere das Feuerfest eine recht intensive Belastung auch durch das Streusalz des letzten strengen Winters. Solch Einzelchargen hinterlassen dann oft deutliche Spuren an der feuerfesten Auskleidung, die insbesondere im Hinblick auf die zukünftige Haltbarkeit des Feuerfest keine allzu gute Prognose zu lassen. Oft ist eine möglichst zeitnahe Sanierung unumgänglich.

Dieses anschauliche Beispiel aus der Biomasseverbrennung zeigt deutlich, wie wichtig es ist, gerade für kurzzeitige Extrembelastungen, aber auch für die Dauerbelastung in der EBS- oder Abfallverbrennung, feuerfeste Materialien bereitzustellen, die in der Lage sind sich diesen spezifischen Anforderungen zu stellen bzw. standzuhalten.

Jünger+Gräter hat sich seit geraumer Zeit diesem Thema angenommen und neben den seit Jahren bewährten Plattensystemen nun auch innovative Lösungskonzepte für das Werkstoffsegment der ungeformten Feuerfestwerkstoffe (Feuerbetone und Massen) entwickelt. Dies insbesondere deshalb, weil der Einsatz von geformten Produkten, wie Platten und Steine, nicht überall möglich und praktikabel, geschweige denn wirtschaftlich ist.

Dies hat dazu geführt, dass wir im Rahmen unserer Eigenentwicklungen einen neuen Massentyp für hohe Beständigkeit gegen Abrieb und Alkaliangriff entwickelt haben. Des Weiteren lassen sich die Produkte der JUCAN-Linie sowohl gießen als auch spritzen, ohne das zwei unterschiedliche Rezepturen bzw. Produkte dafür notwendig sind.

1. Mechanismen des Alkaliangriffs bei feuerfesten Werkstoffen

Grundsätzlich reagieren Alkali- und die meisten Erdalkalimetalloxide bei Temperaturen oberhalb von 800 °C mit feuerfesten Werkstoffen [1]. Je nach Rohstoffzusammensetzung der feuerfesten Werkstoffe, als auch dem qualitativen und quantitativen Auftreten von Alkalien bzw. deren Salze führt dies im Werkstoff zu unterschiedlichen Reaktionen und Veränderungen. So können Alkalien in unterschiedlichen Formen wie z.B. als Alkalidämpfe oder auch als alkalireiche Schmelzen in das Feuerfest eindringen und dieses massiv schädigen.

Allgemein gilt für die Alumina-Silika-Werkstoffreihe, dass sich bei hohem Anteil von Siliziumoxid niedrigschmelzende Feldspäte und Feldspatvertreter (z.B. Nephelin, Leucit, Orthoklas, Nosean), in Verbindung mit Natrium und Kalium, bilden können. Je mehr sich das System zur Aluminiumoxid-Phase verschiebt, bildet sich aus der stabilen α -Korundkristallmodifikation die mit einem deutlichen Volumensprung versehene β -Korundmodifikation. Dieser Volumensprung kann theoretisch bis zu 15 Vol.-% des Ursprungsvolumens betragen.

Beide Mineralphasenreaktionen führen in ihrer Art zu einer entsprechenden Volumenvergrößerung des Gefüges und damit zwangsläufig zu einer Zerstörung. Diese wird im Fachjargon als *Alkalibursting* bezeichnet.

Da in vielen Anwendungen im Bereich der EBS-, Abfall- und Biomasseverbrennung Natrium und Kalium in hohen Konzentrationen auftreten können und es sich dabei um die reaktionsfreudigen Vertreter der Alkalimetalle handelt, können beide bei den oberhalb 800 °C operierenden Verbrennungsanlagen ihr Unwesen am Feuerfest vollends ausleben.

Trotzdem sind die Reaktionsmechanismen zwischen dem Alumosilikaten und der reinen Korundreaktion mit Alkalien unterschiedlich zu bewerten. So kann erst genannte Reaktion bereits bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen (>800 °C) deutliche Aktivität aufweisen. Während die β -Korundbildung thermodynamisch gesehen schon bei 800 °C aktiv ist, praktisch aber erst bei höheren Temperaturen ab etwa 1.000 °C signifikant Schädigungen hervorruft und eine relativ reine Al_2O_3 -Phase als Reaktionspartner benötigt.

Vom makroskopischen Schadensbild her sind die mineralogisch recht unterschiedlichen Reaktionsmechanismen schwer zu unterscheiden. Meist wölben sich beim Alkali-Bursting wenige Millimeter bis zu mehrere Zentimeter dicke Schalen der Feuerfestoberfläche auf oder lösen sich ab.

Grundsätzlich unterschiedlich ist jedoch der mineralogische Reaktionsmechanismus der zur Zerstörung führt. Das Ergebnis bleibt jedoch das Gleiche – zerstörtes Feuerfest.

2. Erfahrungen und Beobachtungen des Alkaliangriffs an monolithischen Auskleidungskonzepten

Die Erfahrung der Vergangenheit hat gezeigt, dass ein akzeptabler Schutz des Feuerfests gegen Alkaliangriff in einem Temperaturbereich von 800-1300 °C möglich ist. Dies gilt ausnahmslos für gebrannte Produkte, d.h. gepresste Feuerfeststeine, nicht jedoch für ungeformte Produkte bzw. Feuerbetone. Alkalibeständige, feuerfeste Massen auf Basis einer hydraulischen Bindung (Zementbindung) waren bis vor wenigen Jahren noch eher Exoten. Wurde damals eine Alkalibeständigkeit benötigt, ist die Wahl in der Regel auf plastische, tongebundene Massen gefallen oder auf Massen mit chemischer Bindung auf Basis von Aluminiumphosphat oder Wasserglas (wasserlösliche Alkali-, Erdalkalisilikate).

In den 80igern des letzten Jahrhunderts wurden bereits Feuerfestmassen in der Abfallverbrennung angewendet. Die Alkalibeständigkeit, in der Form wie sie heute in vielen Prozessen benötigt wird, war damals nur bedingt ein Thema. Mehr dem Zufall geschuldet wurden aber alkalibeständige Massen verwendet. Um eine gute Wärmeleitung zur Abfuhr der Wärme zu ermöglichen wurden konsequenter Weise plastische Siliziumkarbid-Massen (SiC-Massen) mit einem möglichst hohen SiC-Gehalt verwendet. Dieser hohe SiC-Gehalt (> 60 Gew. Prozent) konnte nur mit einer chemischen Bindung wie z.B. Aluminiumphosphat erreicht werden, da die Vielfältigkeit der hydraulischen Massen mit ihren unterschiedlichen Bindsystemen, wie sie heute bekannt sind, damals noch nicht in der Form wie heute vorhanden waren.

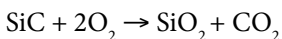
Auch heute werden die damals entwickelten SiC-Massen immer noch erfolgreich für die Abkleidung und den Schutz der Rohrwände eingesetzt, wenn keine allzu hohen Anforderungen an den Korrosionsschutz der Verankerung und der Rohrwände gestellt wird.

Nachteil dieser Massen ist früher wie heute die relativ geringe Festigkeit gegenüber mechanischen Einflüssen wie z.B. Abrieb. Es hat sich aber über die Jahre gezeigt, dass SiC als Grundwerkstoff sehr alkalibeständig ist.

Dem gegenüber sind die in der Vergangenheit eingesetzten feuerfesten Betone mit hydraulischer Zementbindung nicht sonderlich positiv im Falle eines Alkaliangriffs aufgefallen. Signifikante Entwicklungsschritte, für alkalibeständigere Feuerbetone mit Zementbindung auf Alumosilikaten, sind erst mit der Weiterentwicklung von zementarmen Feuerbetonen (LowCementCastables) entstanden [2]. Die große Schwierigkeit bei dieser Klasse an Feuerbeton war, neben einem wirklich alkalibeständigen hydraulischen Bindesystem aus Kalziumaluminat auch eine entsprechend beständige Fein- und Grobkornmatrix zu entwickeln.

Die deutlichsten Entwicklungsschritte hin zu beständigeren Sorten und Materialien wurden in der Zementindustrie erreicht. Durch die ständig gestiegene Mitverbrennung von EBS und anderen Ersatzbrennstoffen mit höheren Alkalifrachten im Vergleich zu fossilen Brennstoffen wurde die Haltbarkeit der verwendeten Betone deutlich reduziert. Dies hat zur Entwicklung von LC-Feuerbetonen mit einem SiC-Anteil von 15-30 Prozent Siliziumkarbid geführt. Diese Betone wiesen im Gegensatz zu ihren *älteren* Vorgängern eine deutlich höhere Beständigkeit und Haltbarkeit auf.

Der Schutzmechanismus der sich einstellt ist relativ einfach beschrieben. Durch die bei etwa 800 °C beginnende Oxidationsfähigkeit von Siliziumkarbid wird dieses gemäß der angegebenen Reaktionsgleichung oxidiert:



Diese durch die Oxidation von SiC gebildete Glasphase kann sich nun mit verfügbaren Alkalien z.B. zu niedrig viskosem Natriumsilikat umwandeln und die Alkalien so vor dem Eindringen in das Feuerfestgefüge hindern. Es ist dabei jedoch zu bedenken, dass es bei der Aufnahme von Alkalien in der Glasphase auch zu Sättigungseffekten kommt und bei weiterer Zufuhr eine Reaktion mit dem Feuerfestgrundwerkstoff erfolgen kann. Um dies zu verhindern, setzt man beim Einsatz von SiC – angereicherten LC-Betonen auf eine sogenannte *Verglasung*. Diese Verglasung der Oberfläche führt dazu, dass Alkalidämpfe nicht mehr so einfach in das poröse Feuerfest eindringen können. Um diese Art von Verglasung zu erreichen sollten jedoch Temperaturen oberhalb von 1.000 °C vorhanden sein. Im Bereich der Zementindustrie wird nahezu in jedem Anlagenteil diese Temperatur problemlos erreicht. Somit konnte eine nachhaltige Haltbarkeitssteigerung mit der Einführung entsprechender LC-Betone erreicht werden.

Anders stellt sich die Situation in der von uns betreuten Entsorgungs- und Kraftwerkindustrie dar. Bei Betriebstemperaturen die selten oberhalb von 1.000 °C sind, außer im Brennkammerbereich von Biomasse- und Abfallverbrennungsanlagen, funktionieren die beschriebenen Mechanismen des Alkalischutzes über SiC nur noch bedingt.



Bild 1: Betonabplatzung durch Alkaliangriff

Damit kann sowohl ein Angriff über die Volumenreaktion der Feldspäte als auch die über $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ erfolgen. Beide Schadensmechanismen können wie beschrieben zum Abplatzen von Feuerfest führen (Bild 1). Generell kommen diese Volumenreaktionen bei nicht gekühlten, d.h. bei Feuerfestauskleidungen die nicht direkt auf Verdampferrohrwänden installiert sind, häufiger vor. Bei Auskleidungen die durch Verdampferrohrwände gekühlt werden kann es trotzdem zu Schädigungen im Feuerfest kommen, in dem Salzdämpfe in das Feuerfest eindringen und dieses durch Kondensation infiltrieren.

Der entstehende Dichteunterschied zwischen salzkondensatfreiem und salzbeladenem Gefüge kann bei entsprechenden Temperaturzyklen ebenfalls zu Abplatzungen und Schädigungen der Auskleidung führen.

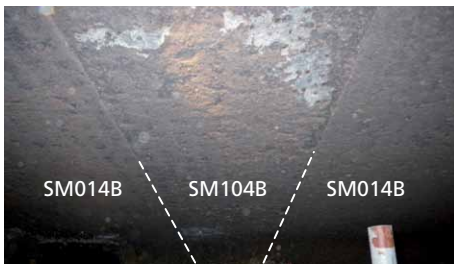


Bild 2: Unterschiedlicher Angriff durch Alkaliangriff an SiC-Betonen

Auch wir mussten die leidvolle Erfahrung machen, dass der SiC-Gehalt nicht unbedingt ein Garant für die Alkalibeständigkeit bei Temperaturen $< 1.000\text{ °C}$ ist. Bei der Zustellung einer Brennkammerdecke in einer EBS-Verbrennung wurden zwei SiC-reiche Spritzbetone eingebaut. Der Grund für den Einbau von zwei unterschiedlichen Massen lag am überdurchschnittlich hohen Spritzverlust der ursprünglich vorgesehenen Spritzmasse JUGUN SM014B (SiC-Gehalt = 31,5 Gew Prozent). Leider war das idente Material zeitnah nicht zur unterbrechungsfreien Weiterführung der Baustelle lieferbar. Daraufhin wurde uns vom Hersteller ein vermeintlich höherwertiges Ersatzmaterial JUGUN SM104B (SiC-Gehalt = 52,0 Gew Prozent) empfohlen. Das Resultat dieser

Empfehlung, war eine Leckage im Dampferzeuger, trotz eines deutlich höheren SiC-Gehalt. Während das von uns ausgewählte Material eine gute Performance aufwies, war das andere nicht im selben Maße den Bedingungen im Ofen gewachsen (Bild 2.). Dieses Beispiel zeigt deutlich, wie trügerisch der Glaube an die reine chemische Zusammensetzung und der SiC-Gehalt als Kriterium für eine Alkalibeständigkeit zu sehen ist. Im Zweifel sollte immer der zur Anwendung und den Bedingungen passende vergleichende Labortest zu Rate gezogen werden.

3. Der Alkalitest

Als geeigneter Test für die Alkalibeständigkeit von feuerfesten Betonen hat sich der s.g. Tiegeltest bewährt. Grundsätzlich ist anzumerken, dass es sich bei diesem Test nur um ein vergleichendes Verfahren handelt. Es wird somit immer nur eine Aussage möglich sein, ob ein Feuerfestmaterial für den angestrebten Einsatz potentiell eignet ist oder nicht. Diese Eignung lässt sich meist nur über den Vergleich mit anderen in der Praxis bewährten Materialien herbeiführen.

3.1. Industriestandard

Die geeignete DIN-Norm nennt sich Korrosionsbeständigkeit (Tiegelverfahren) nach DIN 51069 Blatt 2. Hierzu wird aus dem Feuerfestmaterial, welches einem Korrosionstest bzw. Alkalitest unterzogen werden soll, ein genormter Probekörper (Tiegel) hergestellt. Die äußeren Abmessungen des Tiegels betragen 100 x 100 x 100 mm. Die

zylindrische Öffnung, in welche die Salze oder die Schlacken eingefüllt werden, besitzt einen Durchmesser von 50 mm und eine Tiefe von 60 mm (Bild 2). Damit die Salzschnmelzen während des Tests nicht verdampfen und im Tiegel verbleiben, wird der Prüftiegel mit einem Deckel versehen. In der Regel wird der Deckel aus dem gleichen Werkstoff hergestellt wie der Tiegel selbst. Das Verschließen erfolgt mit einem geeigneten feuerfesten Kitt. Neben dem Ziel, den Reaktionsraum atmosphärisch zu verschließen, besitzt der Deckel auch noch die Möglichkeit das Reaktionsverhalten der Dämpfe der Salzschnmelze mit dem des Feuerfests zu überprüfen.

Neben den exakten Abmessungen des Prüfkörpers, liefert die Norm zusätzlich noch die Angabe über die Haltedauer des Prüfkörpers im Ofen. Diese liegt gemäß Norm bei 24 Stunden. Weitere Angaben, wie die Zusammensetzung des Korrosionsmediums, der Prüftemperatur oder andere Angaben liefert die Norm nicht.

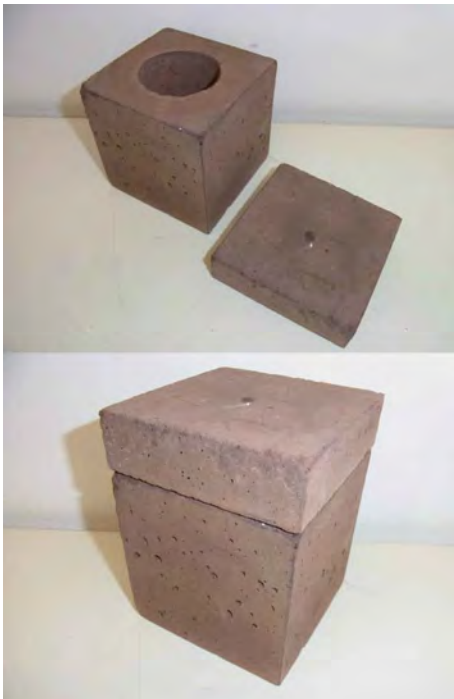


Bild 3: Tiegel zum Test der Korrosions- bzw. Alkalibeständigkeit

Als industrieller Standard haben sich in der Feuerfestindustrie zum Testen der Alkalibeständigkeit von Steinen und Massen über die letzten Jahre folgende Testparameter etabliert.

Prüftemperatur:	1.100 °C
Salzzusammensetzung:	Kaliumcarbonat

Diese Parameter sind vor allem an die Bedingungen der Hochtemperaturanwendungen in der Stahl-, der Nichteisen- und Zementindustrie angelehnt. Die meisten Anwendungen in diesen Industrien werden oberhalb von 1100 °C betrieben. Des Weiteren besitzen alle Alkalireaktionen mit dem Feuerfest bei dieser Temperatur eine hohe thermodynamische Aktivität. Wichtig für das Salz ist letztendlich nur, dass es bei der gewählten Prüftemperatur in Schmelze und Dampf geht. Mit einer Schmelztemperatur von 891 °C erfüllt Kaliumcarbonat diese Bedingung, um einen Alkalitest bei 1.100 °C durchzuführen.

Dieser, von der Feuerfestindustrie so zu sagen als *Industriestandard* etablierte Alkalitest, birgt aber einen entscheidenden Schwachpunkt. Beim Testen eines Alkaliangriff < 900 °C an ungebrannten feuerfesten Werkstoffen wird das Kaliumcarbonat nicht oder nur unvollständig aufgeschmolzen, so dass es zu keinem ausreichenden Angriff am Tiegel innerhalb der 24 h kommt.

3.2. J+G adaptierter anwendungsbezogener Alkalitest

Diesem Thema hat sich Jünger+Gräter gewidmet und einen adaptierten Alkalitest entwickelt, welcher die real existierenden Bedingungen in EBS-, Abfall-, Wirbelschicht- und Biomasseverbrennungsanlagen besser widerspiegelt.

Als erstes ist dabei darauf zu achten, dass die Prüftemperatur in dem Temperaturfenster liegt, welches auch in den genannten Anlagen existiert. Somit wurde die von uns bevorzugte Prüftemperatur für unseren adaptierten Test auf 900 °C festgelegt.

Des Weiteren werden die Prüfkörper aus Feuerbeton (ungeformtes Produkt) in der Regel bei höheren Temperaturen > 1.000 °C vorgebrannt. Solch ein Vorbrand entspricht natürlich nicht unbedingt den realen Bedingungen im Verbrennungsofen. Denn normalerweise wird das Feuerfest im Ofen ja nicht höher gebrannt als die spätere Betriebstemperatur.

Bei gängigen Feuerfestbetonen tritt jedoch erst oberhalb von 1.000 °C eine Versinterung ein. Somit ist es immanent wichtig, keine vorgebrannten Prüfkörper für den Alkalitest zu verwenden, denn dies würde die realen Bedingungen in der Anwendung nicht richtig widerspiegeln. Eine thermische Vorbehandlung der Prüfkörper sollte demnach mindestens 100° unterhalb oder max. bei der Prüftemperatur liegen.

Zusätzlich wurde von uns noch das Salzgemisch geändert. Aufgrund der relativ hohen Schmelztemperatur von Kaliumcarbonat bei 891 °C ist diese Salz als Reinstoffsystem ungeeignet für unseren Test bei 900 °C. Des Weiteren wurde beobachtet, dass die meisten Alkalischäden stärker auf dem Unwesen von Natrium, als deutlich aktiveres Alkali-element beruhen. Aus diesem Grund haben wir für unsere Tests ein Gemisch aus 50 Gew Prozent Natrium- und 50 Gew Prozent Kaliumcarbonat gewählt. Mit dieser Versuchsführung werden die realen Bedingungen in weiten Bereich der gefährdeten

Anlagenbereich deutlich besser beschrieben als mit dem *herkömmlichen* Alkalitest. Dem zufolge ist es wichtig, exakt zu Hinterfragen auf welchen Testbedingungen die Wahl des Feuerfestprodukts durch den Lieferanten erfolgt ist.

4. Entwicklung alkalibeständiger dichter Feuerbetone

Wie bereits in der Einleitung beschrieben, war es unser Ziel einen hoch alkalibeständigen dichten Feuerbeton für den Einsatz in EBS-Verbrennungsanlagen zu entwickeln. Die große Herausforderung hierbei war letztendlich in der Tatsache zu suchen, dass ein Großteil dieser Anlagen eine vergleichsweise niedrige Verbrennungstemperatur von $< 1.000\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufweisen. Jeder Keramiker weiß jedoch, dass ohne die Zuhilfenahme von Sinterhilfsmitteln eine keramische Bindung oder sonstige mineralogische Sinterprozesse auf diesem Niveau fast nicht stattfinden. Wie in Kapitel 2 beschrieben, korrespondiert somit die Sintertemperatur nicht mit der Starttemperatur bei der eine Feuerfestauskleidung einen Alkaliangriff erfahren kann. Demnach sind naturgegeben alle ungeformten, ungebrannten Feuerfestprodukte unterhalb von $1.000\text{ }^{\circ}\text{C}$ stets chemisch/mineralogisch aktiv und noch nicht im sprichwörtlichen Sinne *totgesintert*. Erst bei höherer Temperatur und dem Einsetzen keramischer Bindungen ähneln Feuerbetone mehr und mehr gebrannten Feuerfestprodukten. Aus diesem Grund wurden in der Vergangenheit bei zu erwartendem Alkaliangriff meist gebrannte feuerfeste Steine bevorzugt.

Es wäre jedoch ein Fehler nun zu glauben, dass alle gebrannten Steine automatische eine Alkalibeständigkeit *per se* mitbringen. Auch bei einem gebrannten Produkt müssen der Aufbau und die Rohstoffe so gewählt sein, dass eine Beständigkeit gegen Alkalien erzielt wird. In der Tabelle 1 sind Feuerfestrohstoffe nach ihrer qualitativen Alkalibeständigkeit klassifiziert.

Tabelle 1: Klassifikation der Alkalibeständigkeit feuerfester Rohstoffe

Rohstoffbezeichnung	Chemische Zusammensetzung	Alkalibeständigkeit	Einsatzbereich $^{\circ}\text{C}$
Magnesia	MgO	hoch	800-1.800
Magnesia-Alumina-Spinelle	MgAl_2O_4	hoch - gut	800-1.800
Chromkorund	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$	hoch - gut	800-1.500
Mullit	$3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	mäßig	< 1.300
Siliziumkarbid	SiC	mäßig	< 1.150
Korund	Al_2O_3	keine	800-1.500
Bauxit	Al_2O_3 (80-86%)	keine	800-1.400
Andalusit	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	gering	800-1.400
Schamotte $< 45\% \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$	mäßig	< 1.200
Saure Schamotte $< 30\% \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$	gut	< 1.000
Kalziumaluminat	$\text{CaO} \cdot 6 \text{Al}_2\text{O}_3$	hoch	800-1.500

Erneuerbare Energien



Erneuerbare Energien, Band 1

Herausgeber: Karl J. Thomé-Kozmiensky
ISBN: 978-3-935317-44-3
Erscheinung: 2009
Gebundene Ausgabe: 329 Seiten
mit farbigen Abbildungen
Preis: 30.00 EUR

Erneuerbare Energien, Band 2

Herausgeber: Karl J. Thomé-Kozmiensky
Michael Beckmann
ISBN: 978-3-935317-43-6
Erscheinung: 2009
Gebundene Ausgabe: 713 Seiten
mit farbigen Abbildungen
Preis: 40.00 EUR

Erneuerbare Energien, Band 3

Herausgeber: Karl J. Thomé-Kozmiensky
ISBN: 978-3-935317-54-2
Erscheinung: 2010
Gebundene Ausgabe: 366 Seiten
mit farbigen Abbildungen
Preis: 40.00 EUR

Erneuerbare Energien, Band 4

Herausgeber: Karl J. Thomé-Kozmiensky
Michael Beckmann
ISBN: 978-3-935317-55-9
Erscheinung: 2010
Gebundene Ausgabe: 393 Seiten
mit farbigen Abbildungen
Preis: 40.00 EUR

Erneuerbare Energien, Band 5

Herausgeber: Karl J. Thomé-Kozmiensky
ISBN: 978-3-935317-64-1
Erscheinung: 2011
Gebundene Ausgabe: 353 Seiten
mit farbigen Abbildungen
Preis: 40.00 EUR

Erneuerbare Energien, Band 6

Herausgeber: Karl J. Thomé-Kozmiensky
Michael Beckmann
ISBN: 978-3-935317-65-8
Erscheinung: 2011
Gebundene Ausgabe: 417 Seiten
mit farbigen Abbildungen
Preis: 40.00 EUR

Paketpreis

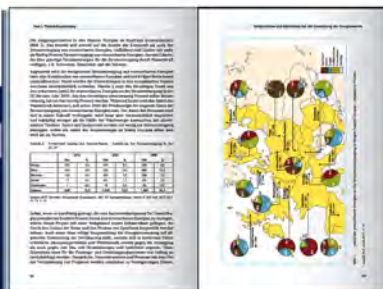
Erneuerbare Energien, Band 1 • Erneuerbare Energien, Band 2 • Erneuerbare Energien, Band 3
Erneuerbare Energien, Band 4 • Erneuerbare Energien, Band 5 • Erneuerbare Energien, Band 6

115.00 EUR
statt 230.00 EUR

Bestellungen unter www.vivis.de
oder

vivis
TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky

Dorfstraße 51
D-16816 Nietwerder-Neuruppin
Tel. +49.3391-45.45-0 • Fax +49.3391-45.45-10
E-Mail: tkverlag@vivis.de



**They are
extremely
tough.**

800-2000°C

oxidation
abrasion
corrosion



**So that
you don't need
to be!**

To keep our environment safe we require innovative technology. It is our material that makes Saint-Gobain refractory products so extraordinary. Applied in Waste-to-Energy plants, in Chemical and Petrochemical processes, in Heat Treatment and Wear Resistant Technologies, they provide the highest levels of efficiency and safety.



Saint-Gobain Ceramic Materials
energysystems@saint-gobain.com
www.refractories.saint-gobain.com


SAINT-GOBAIN

Wie aus der Tabelle ersichtlich, gibt es hoch alkalibeständige Feuerfestrohstoffe. So besitzen insbesondere magnesium- und kalziumhaltige Rohstoffe eine hervorragende Beständigkeit gegen Alkalien. Nachteil dieser Rohstoffe ist jedoch ihre extrem hohe Neigung zur Hydratation. Aus diesem Grund scheiden diese Werkstoffe in der Regel für die Anwendung im periodischen Warm-Kaltbetrieb aus. Denn diese Rohstoffe müssen immer oberhalb ihrer individuellen Hydratationstemperatur gehalten werden, damit sie nicht geschädigt werden. Wer den Betrieb und die Revision von z.B. Abfallverbrennungsanlagen kennt, weiß dass dies während eines Wartungsstillstandes nicht realistisch ist.

Feuerfestprodukte auf Basis von Chromkorund wären sicherlich eine gute Alternative und werden auch zum Teil in Zonen eines extremen Schlackeangriffs verwendet. Nachteil des Produkts ist jedoch einerseits der hohe Preis aber auch bei der Anwendung als Beton (ungebranntes Produkt) die latente Gefahr einer Chromat-Bildung insbesondere beim Einfluss von Alkalien. Somit bleiben schlussendlich für den Einsatz in Anlagen der Dampferzeuger- und Kraftwerksindustrie nur bevorzugt die Rohstoffe des System Al_2O_3 - SiO_2 . Dies auch aufgrund seiner guten thermomechanischen Eigenschaften, der guten Verfügbarkeit und der Wirtschaftlichkeit im Vergleich mit anderen feuerfesten Rohstoffen. Leider sind die Rohstoffe dieser Mischphase, wie die Tabelle 1 zeigt, nur bedingt alkalibeständig und in ihrem Temperatureinsatzbereich begrenzt. Kalziumaluminat ist noch ein weiterer geeigneter Rohstoff, der eine hohe Alkalibeständigkeit besitzt. Nachteil ist hier jedoch der hohe Preis sowie die schwache Haltbarkeit in saurer Atmosphäre und bei sauren Schlacken.

In den letzten Jahren hat sich, wie bereits beschreiben, beim Einsatz von alumosilikatbasierten Feuerbetonen unterschiedlicher Rohstoffklassen ein Zusatz von Siliziumkarbid bewährt. In der Regel liegt dieser SiC-Zusatz in den feuerfesten Massen bei 10-30 Gew Prozent. Erfolge bei der Erhöhung der Alkalibeständigkeit sind bei Temperaturen oberhalb 1.000 °C durchaus vorhanden. Unterhalb von 1.000 °C und bei entsprechender Alkalibeladung sind diese Betone jedoch nur bedingt empfehlenswert. Dies hat zur Folge, dass bei solch einem Temperatureniveau oft zu einem deutlich höheren SiC-Gehalt geraten wird. Leider hat dies zur Folge, dass sich die Kosten der Produkte enorm erhöhen und zusätzlich, wegen der guten Wärmeleitfähigkeit des SiC's, auch noch die Kosten zur Isolierung der Ofenwand. Somit wirkt sich die Erhöhung des SiC-Gehalts wirtschaftlich gesehen doppelt negativ aus.

4.1. Testergebnisse und Versatzentwicklung

Um ein möglichst umfassendes Bild und Verständnis der Grundlagen der Alkalibeständigkeit von Feuerbetonen für unsere Entwicklung zu erhalten, haben wir unterschiedlich Versatzvarianten bei den von uns in Kap. 4.2. beschriebenen Testbedingungen vergleichend untersucht.

Da unser Entwicklungsfokus auf die Bedürfnisse in Wirbelschichtanlagen mit EBS-Verbrennung gelegt wurde, haben wir uns bei der Wahl des Grobkorns auf die Rohstoffe Bauxit, Schamotte, Andalusit und Siliziumkarbid konzentriert. Dies insbesondere wegen der guten Eigenschaften in Bezug auf Abrieb und Temperaturwechsel. Als Binde- bzw. Zementphase haben wir unsere Standard JUCAN-Bindung verwendet, welche sowohl das Gießen als auch das Spritzen des Betons mit dem JUCAN Additiv zulässt. Von diesem Bindesystem wissen wir aufgrund vorhergehender Versuche und Erfahrungen, dass eine Alkalibeständigkeit gegeben ist.

Tabelle 2: Versatzvarianten und Testergebnisse Alkalietiegeltest

Tiegel ID	Materialtyp	Vorbrand	Alkalibeständigkeit
5	JUCAN-Versatz, gespritzt Grobkorn: Bauxit Feinkorn: Tonerde	800 °C 12 h	sehr starke Rissbildung vollständig infiltrierte
7	UCAN-Versatz, gegossen Grobkorn: Bauxit Feinkorn: Tonerde	800 °C 12 h	sehr starke Rissbildung vollständig infiltrierte
9	JUCAN-Versatz, gegossen Grobkorn: Standard Feuerfestschamotte Feinkorn: Tonerde	800 °C 12 h	sehr starke Rissbildung vollständig infiltrierte
11	JUCAN-Versatz, gegossen Grobkorn: normal Feuerfestschamotte + SiC Feinkorn: Schamotte + SiC 30 % SiC-Gehalt gesamt	800 °C 12 h	leichte Rissbildung vollständig infiltrierte
13	JUCAN-Versatz, gegossen Grobkorn: Bauxit Feinkorn: Tonerde + 7% SiC	800 °C 12 h	starke Rissbildung vollständig infiltrierte
14	JUCAN-Versatz, gegossen Grobkorn: Bauxit Feinkorn: Tonerde + 7% SiC	1.000 °C 12 h	starke Rissbildung vollständig infiltrierte
A	JUCAN-Versatz, gegossen Grobkorn: Hochwert-Sinterschamotte Feinkorn: Tonerde	900 °C 12 h	starke Rissbildung vollständig infiltrierte
B	JUCAN-Versatz, gegossen Grobkorn: Hochwert-Sinterschamotte Feinkorn: 50% Tonerde + 50% Sinterschamotte	900 °C 12 h	Rissbildung vollständig infiltrierte
C	JUCAN-Versatz, gegossen Grobkorn: Hochwert-Sinterschamotte Feinkorn: 100% Sinterschamotte	900 °C 12 h	Leichte Rissbildung vollständig infiltrierte
D	JUCAN-Versatz, gegossen Grobkorn: Hochwert-Sinterschamotte Feinkorn: SiC	900 °C 12 h	keine Rissbildung teilweise infiltrierte
D1	JUCAN-Versatz, gegossen Grobkorn: Hochwert-Sinterschamotte Feinkorn: Sinterschamotte + 7,5% J+G Alkaliresistenz-Mischung	900 °C 12 h	keine Rissbildung nicht infiltrierte
E	JUCAN-Versatz, gegossen Grobkorn: Hochwert-Sinterschamotte Feinkorn: ZAC-Mehl + SiC	900 °C 12 h	keine Rissbildung teilweise infiltrierte

Auf Grundlage dieser im Vorfeld der Versuche getätigten Überlegungen wurden verschiedene Versatzvarianten dem J+G Alkalitest unterzogen. Die Zusammensetzung der Grob- und Feinkornmatrix sowie spezielle Zusätze der einzelnen Testversätze sind in Tabelle 2 dargestellt. Ebenfalls angegeben ist die makroskopische Bewertung der Testergebnisse.

Alle Prüftiegel wurden grundsätzlich einem Vorbrand von 800° und 900 °C über 12h ausgesetzt, außer Tiegel 14. Dieser wurden bewusst bei 1.000 °C vorgebrannt. Ziel des Vorbrands war zu prüfen, in wie weit eine erhöhte Versinterung des Tiegels die Alkalibeständigkeit erhöhen kann. Insbesondere wenn SiC im Feinkorn beigemischt wird ist diese eine wichtige Aussage zum Verständnis der temperaturabhängigen Reaktionsfähigkeit von SiC.

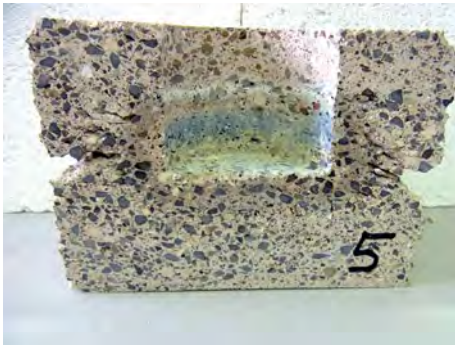
Es hat sich auch gezeigt, dass ein Produkt mit Bauxit und Tonerde im Feinanteil, weder gespritzt noch gegossen eine Alkalibeständigkeit aufweist (Tiegel 5/7). Dabei ist nicht so sehr das Bauxitgrobkorn als Übeltäter zu sehen, als vielmehr die feine Tonerde. Dies lässt sich beim Vergleich der Tiegel 9, B und C recht gut feststellen. Bei einem Versatz mit Schamotte im Grobkorn wurde die Tonerde beginnend mit 100 Prozent im Feinkorn, erst auf 50 Prozent und dann vollständig durch Mehl der Sinterschamotte ersetzt. Beim Vergleich der Tiegeln zeigt sich eindrucksvoll wie der Ersatz der Tonerde die Alkalibeständigkeit des Prüfkörpers erhöht.

Beim Versatz der Tiegel 13 und 14 wurde zur Verbesserung der Beständigkeit 7 Prozent Tonerde durch feines SiC ersetzt. Hier zeigt sich schön, dass selbst der höher gebrannte Tiegel keine signifikant bessere Performance zeigt. Die reine Zugabe von SiC scheint demnach auch nicht ein Garant für eine bessere Beständigkeit zu sein, wenn der Rest der Matrix keine ausreichende Alkaliresistenz aufweist. Quintessenz dieser Feststellung sollte sein, niemals aufgrund der reinen Anwesenheit von SiC in einem Versatz auf eine quasi gegebene Alkalibeständigkeit zu schließen. Dies zeigt sich auch bei Tiegel 11, der selbst mit einem 30 Prozent SiC-Gehalt noch leichte Risse und damit eine Alkalisensitivität bei unseren Versuchsbedingungen aufweist. Es ist aber auch davon auszugehen, dass dieser Beton bei Bedingungen deutlich oberhalb von 1.000 °C durch die bessere Aktivierung des SiC dann doch eine eindeutige Beständigkeit aufweist.

Mit der gewonnen Erkenntnis wurden noch weitere Versätze entwickelt, die keine tonerdehaltigen Feinanteile besaßen und im Grobkorn zu 100 Prozent auf Schamotte basierten. Es wurden noch unterschiedliche Feinkornvarianten getestet. So wurde zum Beispiel auch ein sogenanntes ZAC-Mehl verwendet, welches hohe Anteile an Zirkon enthält sowie unterschiedliche Beimengungen von verschiedenen SiC-Körnungen und Qualitäten. Ein Teil dieser Tiegeln sind mit den Tiegeln D und E repräsentiert. Es hat sich gezeigt, dass diese Versatzvarianten Alkalibeständig sind und keine Rissbildung aufweisen. Eine Infiltration der dünnflüssigen Salzschnmelz konnte keiner der Versätze verhindern (Tiegel D + E).

Einziger in der Versuchsreihe nicht infiltrierter Tiegel war Tiegel D1, welchem 7,5 Prozent einer speziellen von J+G entwickelten Feinkornmischung beigefügt wurde.

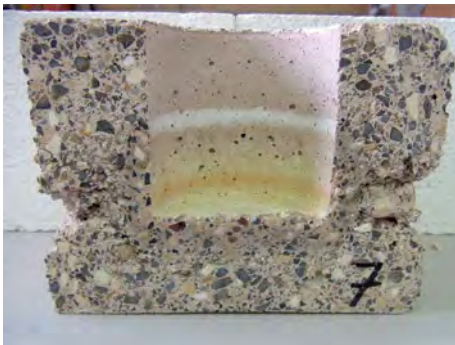
Wir waren selbst sehr positiv überrascht, dass diese *Alkali-resistenzmischung* solch einen enormen Effekt auf die Alkalibeständigkeit und vor allem auf die Infiltrationsbeständigkeit der Salzschlacke aufgewiesen hat. Mit unserer Mischung ist es uns folglich gelungen, bei einem nur bei 900 °C vorbehandelten Beton eine bisher nicht gekannte Versiegelung schon ab 900 °C zu erhalten.



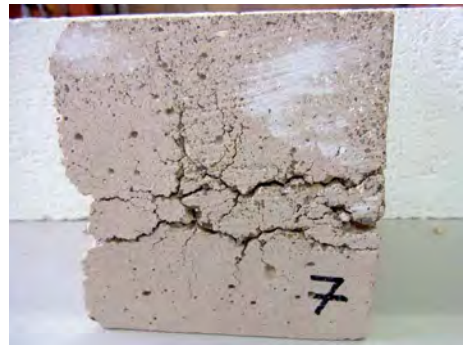
Tiegel 5: Innenseite



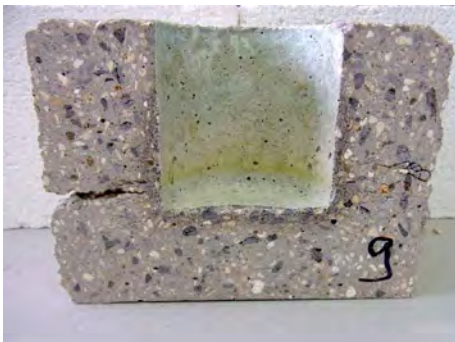
Tiegel 5: Außenseite



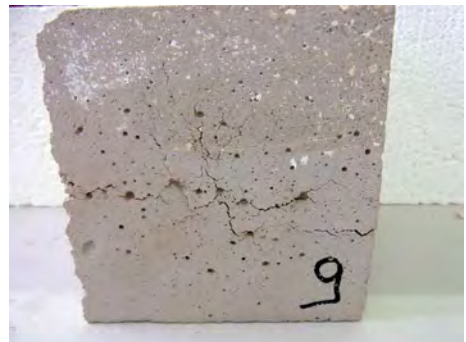
Tiegel 7: Innenseite



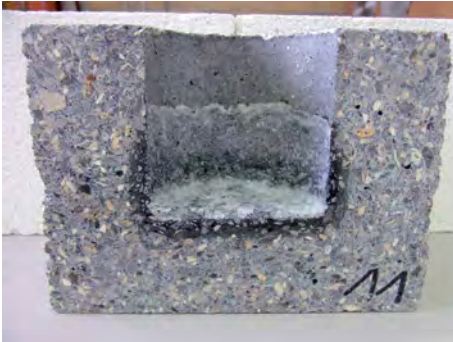
Tiegel 7: Außenseite



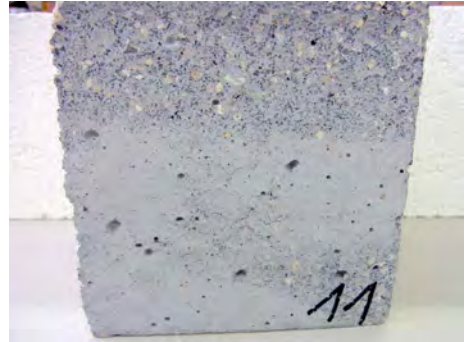
Tiegel 9: Innenseite



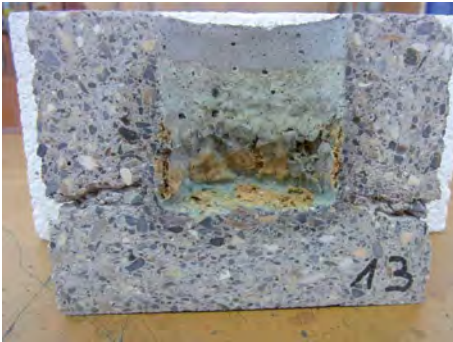
Tiegel 9: Außenseite



Tiegel 11: Innenseite



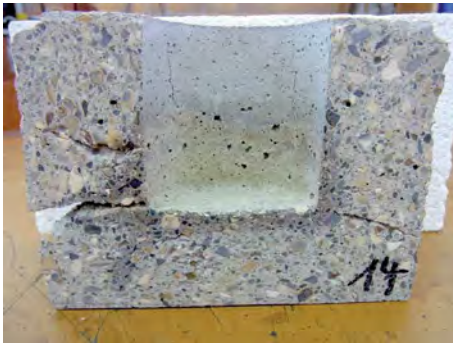
Tiegel 11: Außenseite



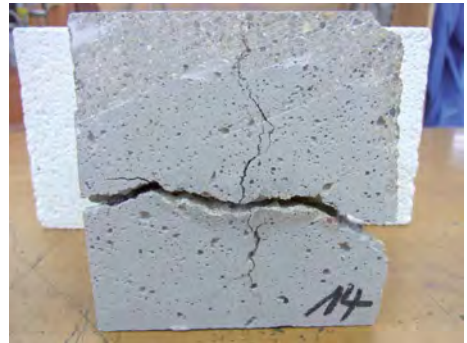
Tiegel 13: Innenseite



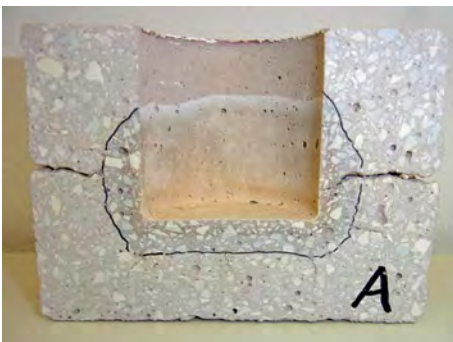
Tiegel 13: Außenseite



Tiegel 14: Innenseite



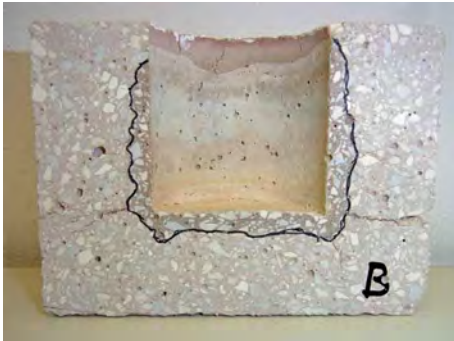
Tiegel 14: Außenseite



Tiegel A: Innenseite (markierte Infiltrationszone)



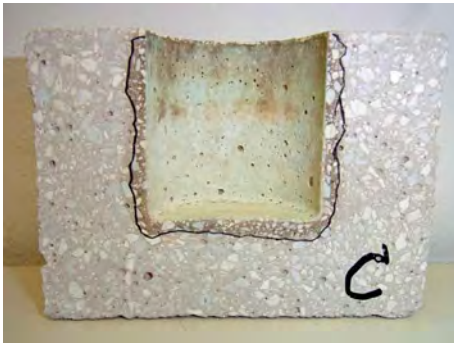
Tiegel A: Außenseite



Tiegel B: Innenseite (markierte Infiltrationszone)



Tiegel B: Außenseite



Tiegel C: Innenseite (markierte Infiltrationszone)



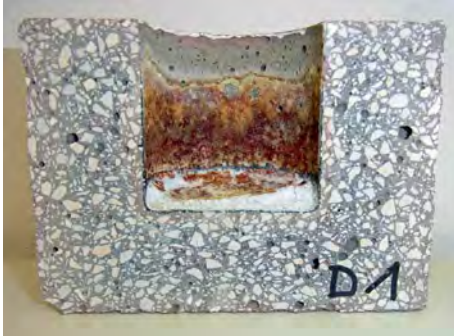
Tiegel C: Außenseite



Tiegel D: Innenseite (markierte Infiltrationszone)



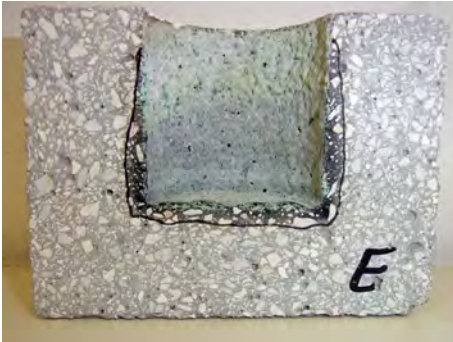
Tiegel D: Außenseite



Tiegel D1: Innenseite (markierte Infiltrationszone)



Tiegel D1: Außenseite



Tiegel E: Innenseite (markierte Infiltrationszone)



Tiegel E: Außenseite

5. Zusammenfassung und Ausblick

Mit unserer Entwicklung, welche unter dem Markennamen *JUCAN HP* vermarktet wird, ist es Jünger+Gräter gelungen einen Feuerbeton zu entwickeln, der bereits unterhalb 850 °C (Schmelztemperatur des Salzgemischs) seine volle Alkalibeständigkeit entwickelt. Er besitzt bzw. entwickelt somit eine *Quasi-Imprägnierung* die in dieser Form bisher nicht am Markt verfügbar ist. Hierdurch ist sichergestellt, dass bereits ab der theoretischen reaktionskinetischen Starttemperatur ab etwa 800 °C ein Schutz der Auskleidung vor etwaiger Schädigung durch Alkalien besteht. Die Versiegelung bzw. der Verschluss der Oberfläche bei derart niedrigen Temperaturen ist die eigentlich Innovation unserer Entwicklung und konnte ohne den Zusatz riesiger Mengen von SiC erreicht werden.

Durch die Imprägnierung infiltriert unser Feuerbeton nicht mit niedrigviskosen Salzschnmelzen und erfährt damit auch keine *Verdichtung* in der Oberfläche des Feuerfestes was bekanntermaßen zu Abplatzungen bei thermomechanischer Belastung und damit zu heftiger Schädigung der Auskleidung führt. Durch den zu vernachlässigbaren Anteil an SiC, besitzen unsere Betone gerade für die isolierende Auskleidung viel bessere Wärmedämmeigenschaften als die bisherig verwendeten alkalibeständigen Betone mit hohem SiC-Anteil. Konsequenterweise besitzt er natürlich dadurch auch noch einen Kostenvorteil, welcher für Betreiber immer interessant ist.

Wir konnten auch nachweisen, dass die Alkalibeständigkeit von Feuerbetonen auf einem feindefinierten Aufbau aus Grobkorn, Binde- und Feinkornmatrix sowie deren chemisch-mineralogischen Zusammensetzung basiert.

Auch wurde festgestellt, dass die Wahl und der Aufbau der Feinkornmatrix einen deutlich höheren Einfluss auf die Beständigkeit besitzen, als zum Beispiel das Grobkorn.

Grundsätzlich wird ein gute bis sehr gute Alkalibeständigkeit durch den Einsatz von SiC erreicht. Dabei ist es nicht so sehr relevant wie viel SiC verwendet wird sondern vielmehr in welchem Kornband und in welcher Korngröße es eingesetzt wird.

So konnten wir auch feststellen, dass der Einsatz von SiC im Grobkorn nicht wirklich zu einer Verstärkung der Alkalibeständigkeit geführt hat. Der einzige Nutzen aus dem Einsatz von SiC im Grobkorn ist eine höhere Wärmeleitfähigkeit und das der Käufer solcher Massen den Umsatz des Lieferanten erhöht.

Durch den Einsatz der von uns entwickelten speziellen hochreaktiven Feinkornmischung, in Kombination mit einem alkalibeständigen Grobkorn auf Schamottebasis, konnten wir nachweisen, dass es Alternativen zum Einsatz von SiC für alkalibeständige Feuerbetone gibt. Damit kann die bisherige Grundeinstellung der Industrie widerlegt werden, dass eine Alkalibeständigkeit stark von der Menge an SiC im Beton abhängig ist.

Unsere bisherige Entwicklung basiert auf der Verwendung von hochwertigen Sinterschamotten im Grobkorn. Unsere nächsten Entwicklungsschritte werden die Übertragung der Alkalibeständigkeit der Fein- und Bindematrix auf andere feuerfeste Rohstoffsysteme. Damit können wir z.B. die Erosionsfestigkeit oder auch die Temperaturwechselbeständigkeit in Kombination mit der Beständigkeit gegen Alkalien erhöhen. Grundsätzlich sind die Möglichkeiten unsere Entwicklung bei weitem noch nicht ausgereizt und sicherlich auch für andere Hochtemperaturanwendungen in anderen Industrien interessant.

6. Literatur

- [1] Routschka, G.; Wuthnow, H.: *Taschenbuch Feuerfeste Werkstoffe*. 4. Auflage, Essen: Vulkan-Verlag, 2007, S. 437-438
- [2] Tonnesen, T.; Simon, R.; Telle, R.: *Refractory corrosion mechanisms in biomass gasification and incineration processes*. In: 56th International Colloquium on Refractories 2013, RWTH Aachen, S. 112-116.

Die Deutsche Bibliothek – CIP-Einheitsaufnahme

Energie aus Abfall – Band 11

Karl J. Thomé-Kozmiensky, Michael Beckmann.

– Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2014

ISBN 978-3-944310-06-0

ISBN 978-3-944310-06-0 TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky

Copyright: Professor Dr.-Ing. habil. Dr. h. c. Karl J. Thomé-Kozmiensky
Alle Rechte vorbehalten

Verlag: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky • Neuruppin 2014

Redaktion und Lektorat: Professor Dr.-Ing. habil. Dr. h. c. Karl J. Thomé-Kozmiensky,

Dr.-Ing. Stephanie Thiel, M.Sc. Elisabeth Thomé-Kozmiensky

Erfassung und Layout: Ginette Teske, Fabian Thiel, Cordula Müller, Ina Böhme,

Janin Burbott

Druck: Mediengruppe Universal Grafische Betriebe München GmbH, München

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funksendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland vom 9. September 1965 in der jeweils geltenden Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtsgesetzes.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürfen.

Sollte in diesem Werk direkt oder indirekt auf Gesetze, Vorschriften oder Richtlinien, z.B. DIN, VDI, VDE, VGB Bezug genommen oder aus ihnen zitiert worden sein, so kann der Verlag keine Gewähr für Richtigkeit, Vollständigkeit oder Aktualität übernehmen. Es empfiehlt sich, gegebenenfalls für die eigenen Arbeiten die vollständigen Vorschriften oder Richtlinien in der jeweils gültigen Fassung hinzuzuziehen.