

DK 666.762.16:666.762.45:666.1.031.29:66.042.886:539.43

Dauerstandsfestigkeit von feuerfesten Steinen bei hohen Temperaturen in Gewölben, Zwischenwandungen und im Kondensationsbereich von Regeneratoren

Von Albert Lajos Renkey, Lothar Schumacher und Sudhamay Chaudhuri, Oberhausen

(Vortrag vor dem Unterausschuß „Feuerfeste Baustoffe“ der DGG am 26. April 1977 in Frankfurt (Main))

(Mitteilung aus der Magnesital-Feuerfest GmbH, Oberhausen)

(Eingegangen am 30. März 1978)

In einigen Bereichen der Regenerativkammer von Glaswannen spielt, neben Korrosionsbeständigkeit und chemischer Zusammensetzung, auch die Druckfließbeständigkeit von basischen feuerfesten

Steinen eine wichtige Rolle. Flußmittelarme Steine mit einer direkten Bindung erweitern den Einsatzbereich solcher Qualitäten in der Gitterung, im Gewölbe und in der Zwischenwand der Kammer.

Life of refractories at high temperatures in furnace crowns, shadow walls and the condensation region of regenerators

The corrosion resistance, chemical composition and refractoriness under load of basic refractories are very important in several regions of the regenerator chambers of glass tank furnaces. Directly

bonded blocks with low flux content enlarge the application of such qualities in the charging end, crown, regenerator packing and shadow wall of the furnace.

Tenue de réfractaires aux hautes températures dans les voûtes, séparations et zones de condensation des régénérateurs

Dans certaines zones de la chambre de régénération des fours à bassin, la résistance à l'affaissement sous charge des réfractaires basiques joue un rôle important à côté de la résistance à la corrosion et la

composition chimique. Les réfractaires pauvres en fondants à liaison directe permettent d'élargir le domaine d'utilisation des réfractaires de ce type dans l'empilage, la voûte et la séparation de la chambre.

Bis vor einigen Jahren hat man den Heißfestigkeitseigenschaften von feuerfesten Produkten, wie Dauerstandsfestigkeit, Druckfließen, Druck- und Biegefestigkeit bei hohen Temperaturen, nur wenig Aufmerksamkeit geschenkt. Die Testmethoden und Spezifikationen, ob nach dem europäischen DIN- oder dem amerikanischen ASTM-System, waren auf Prüfung von Eigenschaften an kalten Probekörpern ausgelegt, die zuvor auf eine bestimmte Temperatur aufgeheizt worden waren. Diese Tatsache hat dann auch zu Schwierigkeiten geführt, besonders in solchen Anwendungsbereichen, in denen das Feuerfestprodukt entweder von mehreren Seiten den hohen

Temperaturen ausgesetzt oder auf der kalten Seite stark isoliert und dadurch nur einem geringfügigen Temperaturgefälle ausgesetzt war.

Nachfolgend soll über diese Eigenschaften unter besonderer Berücksichtigung der Anwendung in Regeneratoren und Schmelzwannen für die Glasherstellung berichtet und einige relevante Erfahrungen und Entwicklungstendenzen aus der amerikanischen Praxis vorgestellt werden, die für den deutschen Glasproduzenten oder Feuerfesthersteller möglicherweise von Interesse sein könnten.

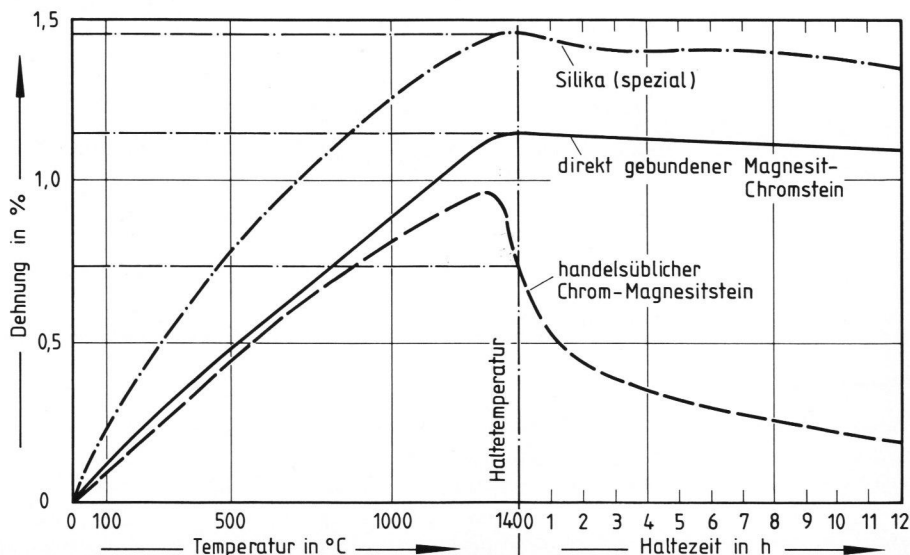
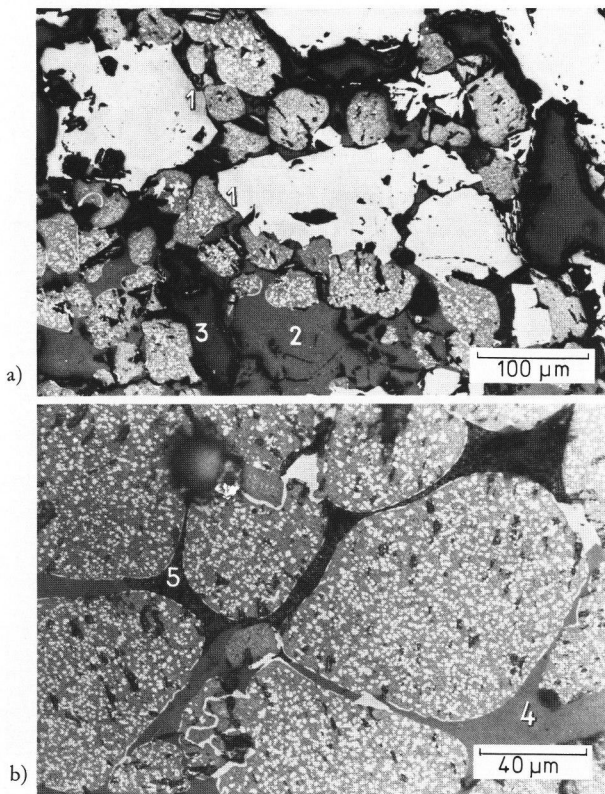


Bild 1. Druckfließen bei konstanter Temperatur und konstantem Druck von drei Steinqualitäten.

Tabelle 1. Wärmeverlust durch Regenerativkammergewölbe. Handelsüblicher Chrom-Magnesitstein

Gewölbedicke in mm	Isolierung	Innentemperatur in °C	Zwischentemperatur in °C	Außentemperatur in °C	Wärmeverlust in J/m ² h							
a) 305	keine	1 430		300	27 846							
		1 480		305	28 959							
		1 540		310	30 009							
b) 305	25-mm-Block	1 430	910	190	12 054							
		1 480	930	195	12 684							
		1 540	950	200	13 356							
c) { 305	65 mm 1FB26 65 mm 1FB23 50-mm-Block	1 430	1 225	105	4 473							
						305	65 mm 1FB26 65 mm 1FB23 50-mm-Block	1 480	1 270	110	4 767	
												305



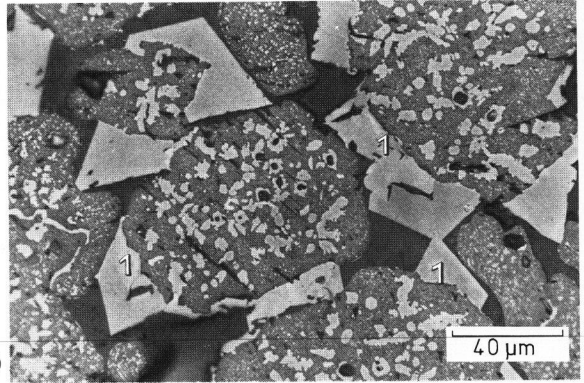
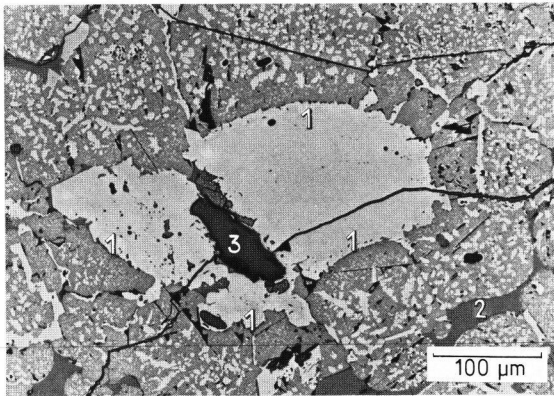
Bilder 2a und b. Gefügebau eines handelsüblichen Chrom-Magnesitsteines bei unterschiedlichen Vergrößerungen.

1. Regenerator-Gewölbe

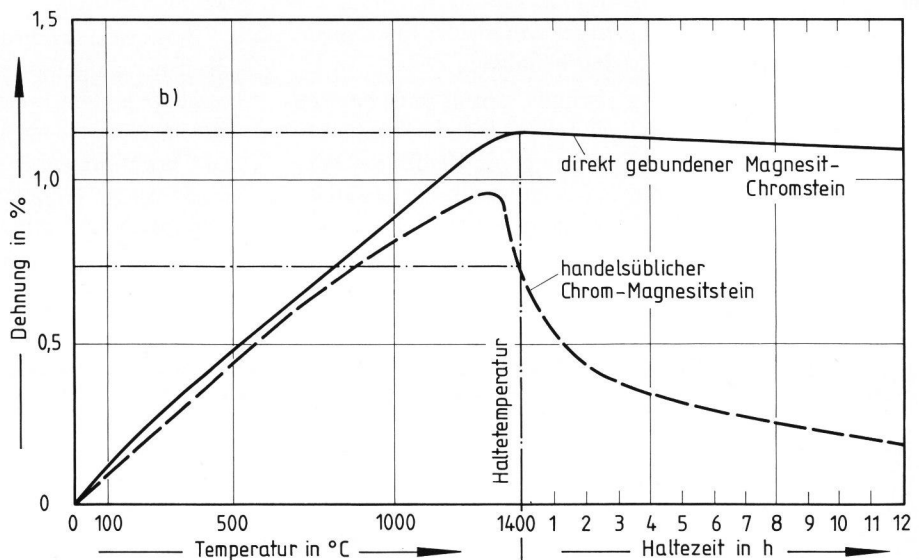
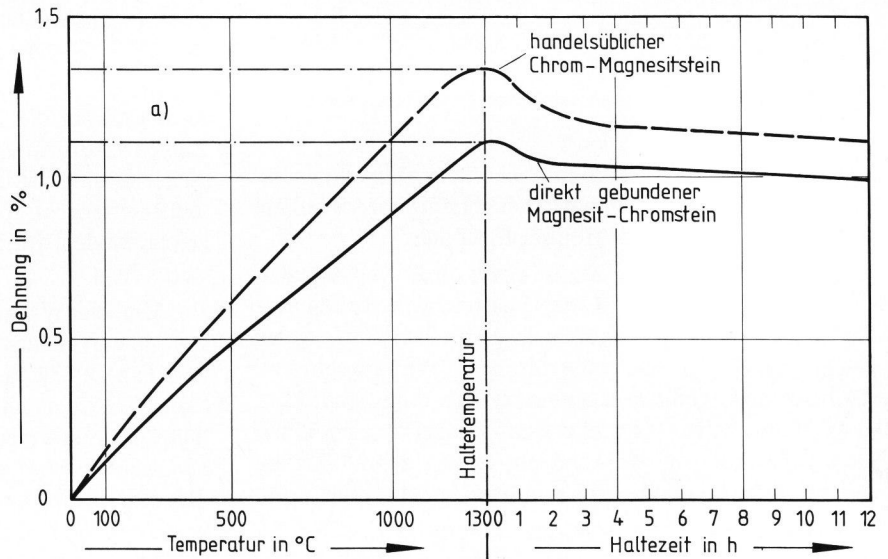
Viele Jahre lang – und in manchen Wannen auch noch heute – wurde das Gewölbe von Regeneratoren mit Silikasteinen zugestellt. Mit steigenden Temperaturen traten Korrosionserscheinungen in den obersten, magnesisch zugestellten Lagen der Gitterung durch das Abtropfen der sauren Gewölbe auf. Dies führte mehr und mehr dazu, das Gewölbe mit basischem Feuerfestmaterial zu-

zustellen. Bei geringer Isolierung traten damit auch keine Schwierigkeiten auf, da die kalte Hälfte des Steines dem statischen Druck der Gewölbe standhielt. Da der Energieverlust größer und, besonders seit der Energiekrise von 1973, die damit verbundenen Kosten erheblich sind, hat man basische Gewölbe stärker isoliert, was umgehend, je nach Steinqualität, zu Schwierigkeiten führte. Diese Schwierigkeiten hängen eng mit den Werten für Dauerstandsfestigkeit und Druckfließverhalten zusammen, die bei basischen Steinen und Silikasteinen unterschiedlich sind. Wie Bild 1 zeigt, bleibt ein Silikastein von guter Qualität bei einer Temperatur von 1400 °C über 12 h Haltezeit praktisch unverändert, während ein handelsüblicher Chrom-Magnesitstein, der oft in Regeneratorwände von Glasschmelzöfen eingebaut wird, bedeutendes Druckfließen zeigt. Diese durch Druck und Temperatur verursachte Schwindung führt zu einem Absacken und eventuellem Einsturz der Gewölbe.

In praktischen Großversuchen wurde festgestellt, daß ein Gewölbe so lange betriebssicher ist, wie die einzelnen Steine zu etwa 50% unterhalb der Druckfließtemperatur liegen. Das zuvor geschilderte Problem wäre also dadurch leicht zu lösen, daß man die Isolierung des Gewölbes reduziert. Eine solche Maßnahme würde aber zu einer untragbaren Steigerung der Energiekosten führen. Zur Illustration wurden die Wärmeverluste von einigen unterschiedlich isolierten Gewölben berechnet. Tabelle 1 zeigt, daß man bei gut isolierten Gewölben mit Wärmeverlusten in der Größenordnung von 5040 J/h · m² eine gute Energiewirtschaftlichkeit erzielt, aber mit handelsüblichen Chrom-Magnesitsteinen keine Betriebssicherheit gewährleisten kann. Bedenkt man, daß mit einer guten Isolierung (Tabelle 1, c)) gegenüber der minimalen Isolierung (Tabelle 1, b)) ungefähr 60% Energiekosten eingespart werden können, so ist die Bedeutung offensichtlich, die einem Stein mit verbessertem Druckfließverhalten und höherer Dauerstandsfestigkeit zukommt.



Bilder 3a und b. Gefügebautbau eines direktgebundenen Magnesit-Chromsteins bei unterschiedlichen Vergrößerungen.



Bilder 4a und b. Druckfließen eines handelsüblichen Chrom-Magnesit- und eines direktgebundenen Magnesit-Chromsteins bei a) 1300 und b) 1400 °C.

In den letzten Jahren sind verschiedene direkt gebundene Magnesit-Chromsteine entwickelt worden, deren Druckfließverhalten durch die direkte („solid phase – crystalline“) Bindung und einen niedrigen Flußmittelgehalt mit Sicherheit um 100 bis 150 °C höher liegt als bei zuvor verfügbaren basischen Steinqualitäten. Vergleicht man das Steingefüge von handelsüblichen Steinen mit

direkt gebundenen, so sind die Unterschiede in der Matrix und in der Bindungsart leicht erkennbar.

Die Bilder 2a und b geben eine handelsübliche Chrom-Magnesitqualität wieder. In Bild 2a zeigt Zone 1 eine begrenzte direkte Bindung, Zone 2 die reichlich vorhandene Silicatphase und Zone 3 die immer vorhandenen Zwischenräume. In der stärkeren Vergrößerung (Bild 2b)

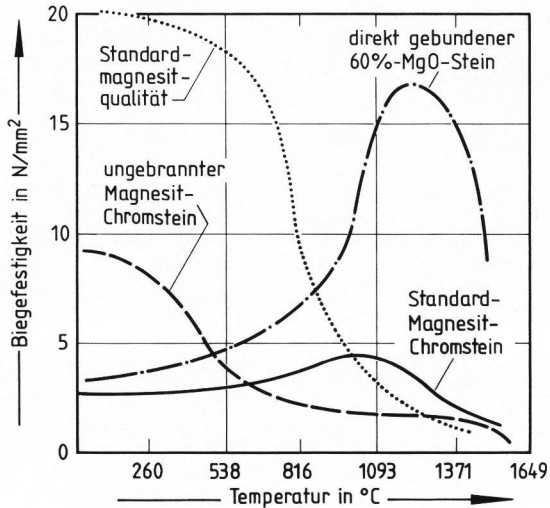


Bild 5. Heißbiegefestigkeit verschiedener basischer Steine.

kann man den Gefügeaufbau noch viel besser erkennen; direkte Bindung ist kaum vorhanden, dafür aber reichlich Forsterit (Zone 4) und Monticellit (Zone 5).

Die Bilder 3a und b zeigen einen direkt gebundenen Stein. Direkte Bindung (Zone 1) ist reichlich vorhanden. Zwischenräume sind ungefähr in demselben Umfang zu sehen (Zone 3), die silicatischen Bindungsphasen (Zone 2) sind aber weitgehend reduziert. Ein solcher Magnesit-Chromstein, von Harbison-Walker in den USA entwickelt, hat sich während der letzten zehn Jahre in diesem Anwendungsbereich ausgezeichnet bewährt.

Bild 4a zeigt, daß ein geringer Unterschied im Druckfließverhalten zwischen handelsüblichen und Spitzenqualitäten bei 1300 °C vorhanden ist, aber in Bild 4b ist die Überlegenheit des direkt gebundenen Steines mit steigender Temperatur schon klar erkennbar.

Wie in der Einleitung erwähnt, gibt es verschiedene Arten der Heißfestigkeit und entsprechende Testmethoden, um diese zu prüfen. Bild 5 zeigt die Heißbiegefestigkeit (hot modulus of rupture) von einigen basischen Steinqualitäten, Bild 6 die Dauerstandsfestigkeit (hot load

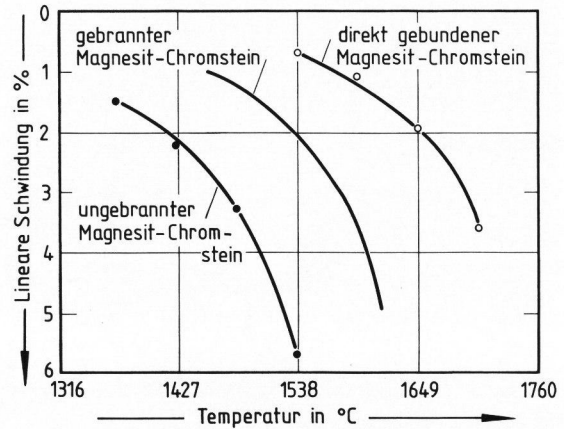


Bild 6. Dauerstandsfestigkeit verschiedener basischer Gewölbesteine. Belastung: 0,2 N/mm²; Haltezeit: 5 h.

test). Obwohl die Eigenschaften, die diese Werte und Zahlen ausdrücken, unterschiedlich und nicht direkt vergleichbar sind, ist leicht zu erkennen, daß ein Stein mit verbesserter, bei hohen Temperaturen nicht aufschmelzender Bindephase, allgemein verbesserte Heißfestigkeitswerte zeigt.

Ähnliche Wärmeverlustrechnungen wie in Tabelle 1 wurden nun mit dem direkt gebundenen Stein ausgeführt. Aus Tabelle 2 ist zu ersehen, daß natürlich im nicht isolierten Gewölbe, hauptsächlich wegen der direkten Bindung, die Wärmeverluste noch etwas höher liegen als bei handelsüblichen Qualitäten. Es ist aber auch zu erkennen, daß eine solche Qualität betriebssicher so isoliert werden kann, daß die Energieverluste auf ein durchaus akzeptables Niveau gesenkt werden, auch bei relativ hohen Kamertemperaturen.

Praktische Erfahrungen in den USA haben die Richtigkeit der aufgeführten theoretischen Betrachtung voll bestätigt. Kammergewölbe bei Temperaturen um und über 1500 °C, die mit konventionell keramisch gebundenen Chrom-Magnesit- oder Magnesit-Chromsteinen zugestellt waren, zeigten ein fortschreitendes Absinken der Gewölbe, das nur durch Entfernen der Isolierung gestoppt

Tabelle 2. Wärmeverlust durch Regenerativkammergewölbe. Direktgebundener Magnesit-Chromstein

Gewölbedicke in mm	Isolierung	Innentemperatur in °C	Zwischentemperatur in °C	Außentemperatur in °C	Wärmeverlust in J/m ² h
305	keine	1 430		335	33 852
305	65 mm 1FB26 65 mm 1FB23	1 430	1 150	145	7 560
305	65 mm 1FB26 65 mm 1FB23 25-mm-Block	1 430	1 215	120	5 607
305	keine	1 540		345	36 183
305	65 mm 1FB26 65 mm 1FB23	1 540	1 220	157	8 421
305	65 mm 1FB26 65 mm 1FB23 25-mm-Block	1 540	1 300	130	6 342

oder stabilisiert werden konnte. Bei Gewölben, die mit direkt gebundenen Qualitäten zugestellt sind, hat man bis heute, auch bei Isolierung von insgesamt bis zu 150 bis 180 mm und bei hohen Gewölbetemperaturen, keine Schwierigkeiten feststellen können.

2. Gitterung

Wie im Gewölbe, so spielt auch in einigen Bereichen der Gitterung die mechanische Belastbarkeit der Gittersteine eine wichtige Rolle, die durch das Druckfließverhalten der Steine wesentlich beeinflusst wird. Hierzu kommen in diesen Bereichen auch Einflüsse, die mit der chemischen Zusammensetzung des Steines und dessen Korrosionsbeständigkeit gegen Gemengestaub und Flußmittel in flüchtiger Form, wie Schwefeldioxid, Alkalien und bei ölbeheizten Wannen Vanadiumpentoxid, zusammenhängen. Da der chemische Korrosionseinfluß im Gitterbereich bedeutend größer ist als im Gewölbe oder in der Kammerwand, ist bei der Auswahl der Gittersteinqualitäten vor allem deren chemische Zusammensetzung und Korrosionsbeständigkeit zu berücksichtigen. In einigen Gitterbereichen ist es dann aber auch unerlässlich, die Steinsorte so auszuwählen, daß sie bei den entsprechenden Temperaturen die erforderliche Druckfließbeständigkeit aufweist. Bild 7 zeigt eine normale Gitterkammer mit den auf verschiedenen Ebenen herrschenden Temperaturen und Belastungen.

Auf der Grundlage von zahlreichen ausgezeichneten technischen und betrieblichen Versuchen, die in Deutschland ausgeführt wurden, und auf Grund praktischer Erfahrungen stellt man heute die obere Hälfte der Gitterung mit Magnesitsteinen unterschiedlicher Qualität zu. In den obersten Lagen, wo die mechanische Belastung nur gering ist, werden wegen der Temperatur und Korrosion meistens sehr hochwertige Dicalciumsilicat- und/oder direkt gebundene Magnesitsteine eingesetzt. Oft werden aber auch aus Wirtschaftlichkeitsgründen unter einige Lagen hochwertiger Steine billigere Qualitäten gesetzt. Wenn man in den oberen Gitterbereichen von einer kritischen Zone sprechen kann, dann ist es eben diese Zone, in der zwar noch hohe Temperaturen herrschen, aber auch die mechanische statische Belastung auftritt. Den herrschenden Temperaturen entsprechend, kann man natürlich etwas für die Wirtschaftlichkeit tun, aber das Druckfließverhalten dieser Steine im Temperaturbereich von 1200 bis 1400 °C sollte unbedingt in Betracht gezogen werden. Flußmittelreiche Magnesitsteine zu hoch gezogen, haben hier oft zu Verformung und eventuellem Einsturz der Gitterung geführt.

Die unterhalb dieses Bereiches liegende Zone mit Temperaturen von etwa 1200 bis 900 °C ist relativ problemlos; es gibt eine Anzahl basischer Qualitäten, die die notwendige Korrosionsbeständigkeit aufweisen und unterhalb 1200 °C auch bei hoher statischer Belastung keine Schwierigkeiten verursachen.

Die vielleicht kritischste Zone in der ganzen Gitterung ist der folgende Bereich zwischen 900 und 700 °C. Die

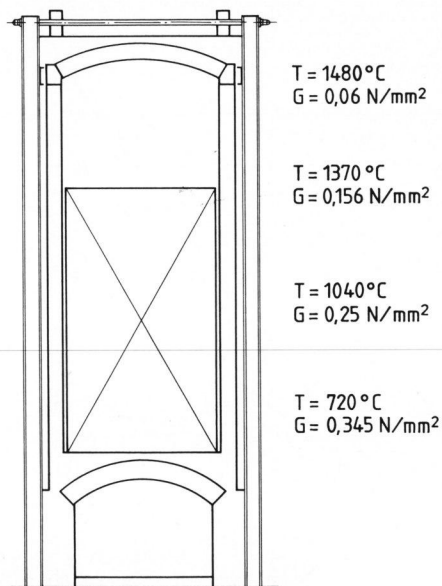


Bild 7. Temperaturen und Belastungen in einer Regenerativkammer.

Belastung kann, je nach Gitterungsart, 0,2 bis 0,8 N/mm² betragen, und hier kondensieren die flüchtigen Flußmittel. Der Wechsel zwischen Kondensation und Verflüchtigung kann schon alleine gefügezerstörend wirken; hierzu kommt noch, daß sich diese gefährliche Zone durch betrieblich bedingte Verstopfungen nach oben oder unten verlagern kann.

Magnesit, Forsterit und Schamotte sind die in dieser Zone am meisten eingebauten Qualitäten.

Bei Schamotte ist die Alkalikondensation die größte Gefahr. Die Aufnahme von einigen Prozent Alkalien macht diese Steine oberhalb von 700 °C pyroplastisch; sie verformen sich unter dem statischen Druck und führen zum Einsturz der darüberliegenden Gitterung. Magnesit- und Forsteritsteine werden wegen der weit offenen Porenstruktur von den sich wechselweise kondensierenden und verflüchtigenden Salzen in ihrer Struktur angegriffen und, unter der hohen statischen Belastung, zerstört. Dazu kommt – unter 900 °C – eine durch Vanadiumpentoxid und Alkalisulfate verursachte Korrosion, die hauptsächlich die Bindung der Steine angreift.

Eine eindeutige Verbesserung des Problems würde die Entwicklung eines Schamottesteines mit wesentlich besserer Dauerstandsfestigkeit, niedrigerer Porosität und geringerem Alkaligehalt bei gleichzeitiger Erhaltung der sonst guten Temperaturwechselbeständigkeit (TWB) bedeuten. Wie allgemein bekannt, haben die USA im Vergleich zu Westeuropa von Natur aus den Vorteil, sehr hochwertige Kaolin- und Schamotte-Lagerstätten zu besitzen. Harbison-Walker ist es gelungen, aus einer dieser Kaolinqualitäten einen dichten Schamottestein mit einer Porosität von etwa 11% und einem Gesamt-Alkaligehalt von nur 0,2% zu entwickeln, der praktisch kein Druckfließen unter 1400 °C und gute TWB aufweist. Der Stein hat sich im Vergleich zu anderen hochwertigen und hart ge-

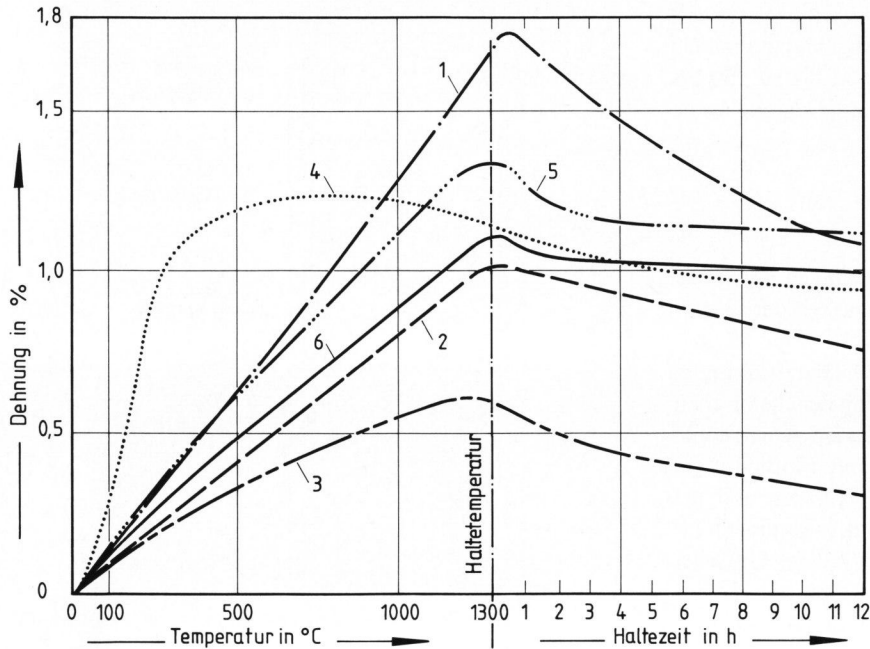


Bild 8. Druckfließverhalten verschiedener Gewölbesteinqualitäten. 1: eisenreicher Spezial-Magnesit, 2: Forsterit, 3: AO-Schamotte, 4: Silika (normal), 5: handelsüblicher Chrom-Magnesitstein, 6: direktgebundener Magnesit-Chromstein.

brannten Schamottequalitäten in der unteren Gitterung von Glaswanne regeneratoren ausgezeichnet bewährt.

Eine noch bedeutendere Verbesserung hinsichtlich der Betriebssicherheit wurde durch den Einsatz von direkt gebundenen Magnesit-Chromsteinen in der unteren Gitterungshälfte erreicht. Auf Grund umfangreicher Korrosionsversuche wie auch praktischer Erfahrung scheint eine solche Qualität gegen kombinierte Alkalisulfat-Kondensation und Temperaturcycling widerstandsfähiger zu sein und auch bei Verlagerung der Kondensationszone größere Betriebssicherheit zu bieten. Im Vergleich zu anderen Chrom-Magnesit- oder Magnesit-Chromsteinen zeigt diese Neuentwicklung gegen Temperaturwechsel und abwechselnd oxidierende und reduzierende Atmosphäre gute Beständigkeit, ohne Rißbildung und Zermürbungserscheinungen. Gute Betriebsergebnisse von etwa 8

bis 9 Jahren in gas-, alternativ gas- und öl- sowie ölbeheizten Wannen liegen vor.

Ein weiterer Ofenteil, für den die Dauerstandsfestigkeit der feuerfesten Steine von Bedeutung ist, ist die Zwischenwand in sogenannten „end port tanks“. Hier gelten ähnliche Gesichtspunkte wie in der Gitterung mit der Ausnahme, daß hier die Steine der Atmosphäre nur begrenzt ausgesetzt sind und daher chemische und Korrosionsbetrachtungen nur eine unwesentliche Rolle spielen.

Bild 8 zeigt das Druckfließverhalten einiger häufig eingesetzter Steintypen. Außer Silika sind direkt gebundene basische Steine für den oberen und die erwähnten Schamotte-Spitzenqualitäten für den unteren Zwischenwandbereich besonders zu empfehlen.

78R1342