



# Wasserstoff-Korrosion von unterschiedlichen Feuerbetonen und ihrer Bindematrix

**Th. Tonnesen, T. Leber, F. Matt, M. Scheller, D. Kenn, J. Gonzalez**

Lehrstuhl für Keramik, Institut für Gesteinshüttenkunde, RWTH Aachen

7. DGFS Fachtagung, Innovationen und Neuerungen im Feuerfest- und Schornsteinbau

---

Düsseldorf, 12.06.2023

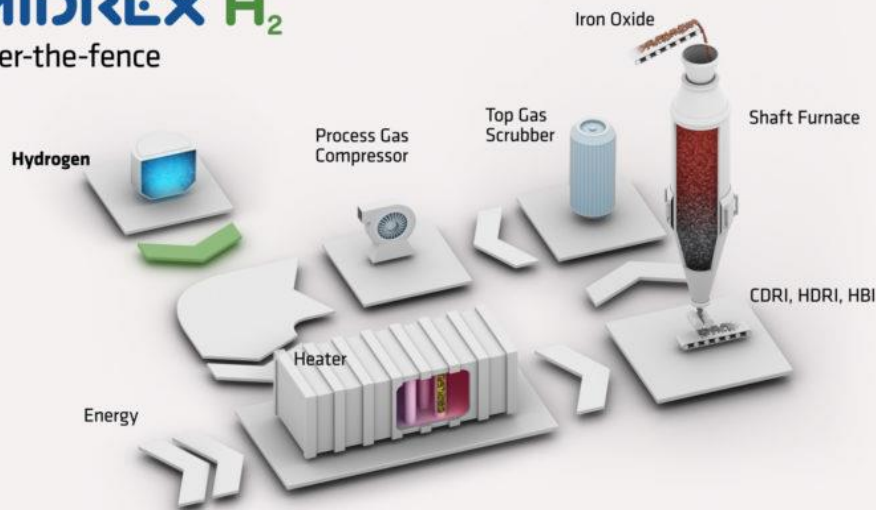


**RWTHAACHEN**  
UNIVERSITY

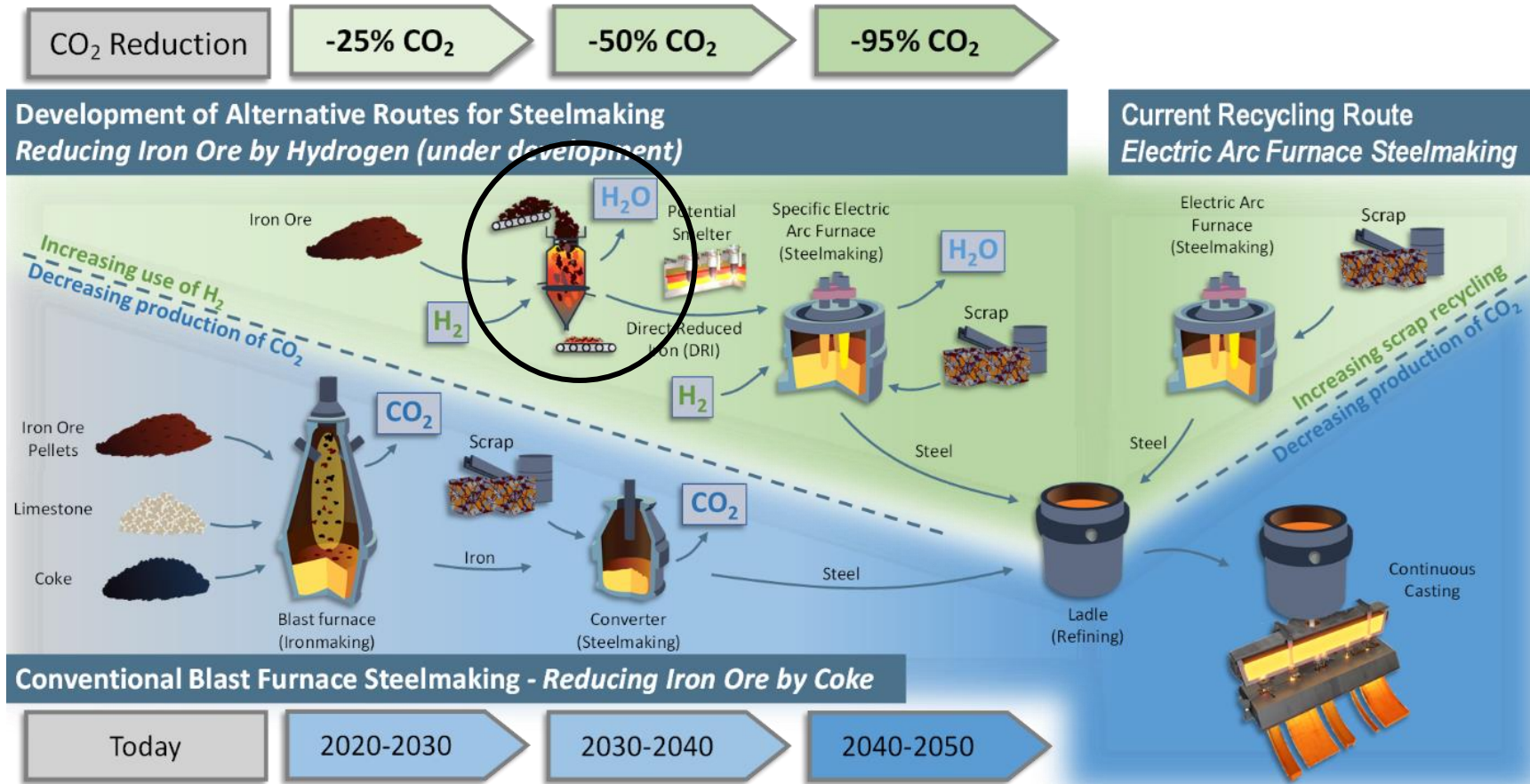
## Relevanz der Studie

- Minimierung der metallurgischen CO<sub>2</sub>-Emissionen, vorzugsweise in der Stahlindustrie (6 % der deutschen Gesamtemissionen)
- Schlüsseltechnologien basierend auf Wasserstoff (Reduktionsmittel, Wärmeerzeugung)

### MIDREX H<sub>2</sub><sup>™</sup> over-the-fence

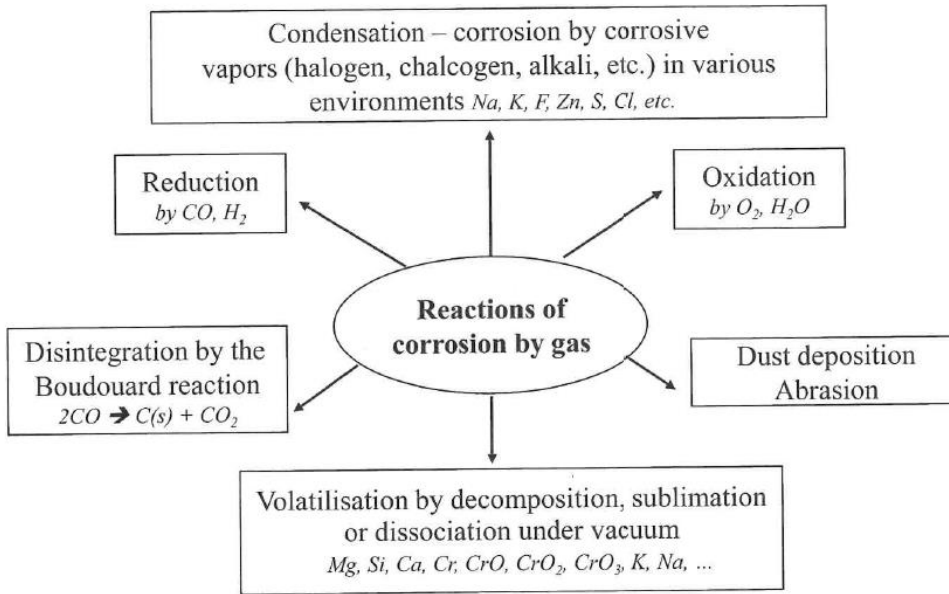


## Direktreduktion, Prozess



Quelle: CESAREF, Europ. Industrial Doctoral Network, [www.cesaref.eu](http://www.cesaref.eu)



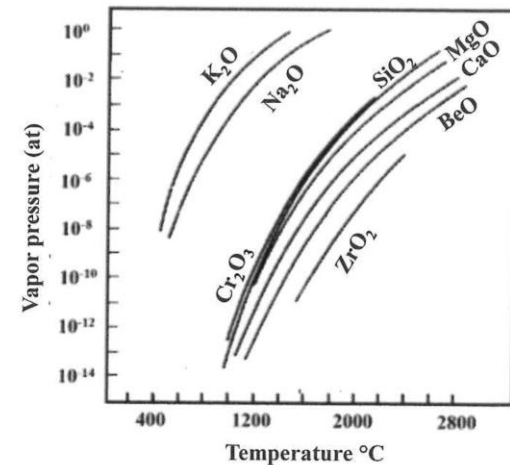


## Reaktionen mit Heißgasen, Dämpfen und Staub haben viele Ursachen:

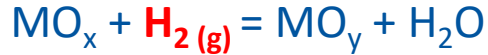
- Oxidierende oder reduzierende Umgebung
- Alkalihaltige Umgebung
- Halogene oder Chalcogene
- Vakuum
- $H_2O$  Dampf
- Verschiedene metall. Verdampfungsprodukte:  $H_2O, Zn, Pb, Si, Mg, etc.$

## Dampfdruck von Oxiden

Nach *Muan and Osborne: Phase Equilibria of Oxides, Am. Iron and Steel Inst.*



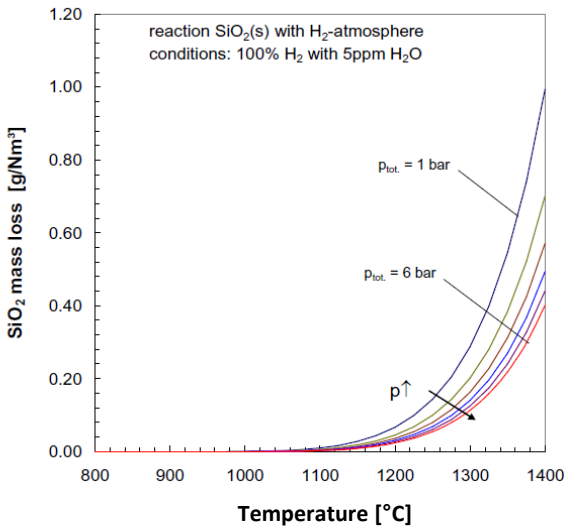
Berücksichtigung der Reaktion



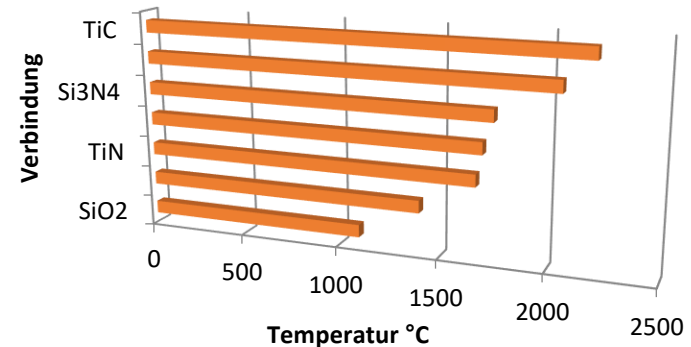
H<sub>2</sub> Korrosions-Mechanismen für Feuerfest mit SiO<sub>2</sub> Anteilen ist bekannt:



$$p(\text{SiO}) = K_{eq} \cdot \frac{a(\text{SiO}_2)p(\text{H}_2)}{p(\text{H}_2\text{O})}$$

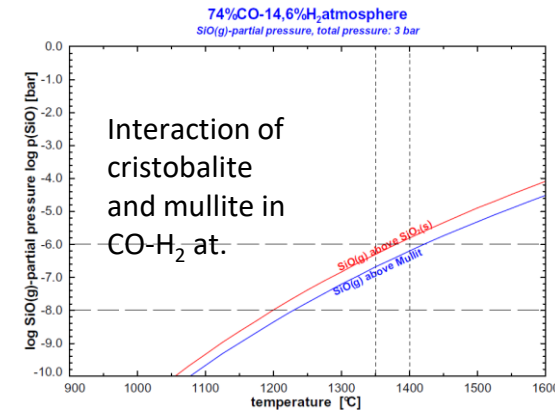


Temperatur der Reduktion durch H<sub>2</sub>



Korrosionsreaktion verlangsamt sich durch:

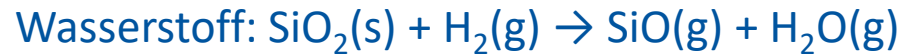
- Erhöhung des Partialdruckes P(H<sub>2</sub>O)
- Erhöhung des Gesamtdruckes P<sub>total</sub>
- Reduzierung der Temperatur T



## Direktreduktion, Prozess

- **Korrosion**

- Durch Gas



- Berücksichtigung von SiO und Taupunkt

- **Mechanische Belastung, Abrieb, Erosion**

- **Thermo-mechanische Belastung, vorrangig durch Thermoschock**



Source: P. v. Beurden: The new face of the steel industry & its effect on refractory management, FIRE School Aachen 2022

## Direktreduktion, Prozess

### ▪ Weiterer Anstieg des H<sub>2</sub> Anteils?

– Anstieg der Korrosion durch Wasserstoff:



– Thermo-mechanische Eigenschaften der FF-Werkstoffe sind betroffen

– Anstieg der Wärmeleitfähigkeit

- Energie Bilanz – Wärmeverluste steigen an
- Thermische Spannungen – Dehnungsverhalten ändert sich
- Prozess Kontrolle – Prozess Temperatur kann sich ändern
- Säure Korrosion – Weitere “Cold Spots” erwartbar

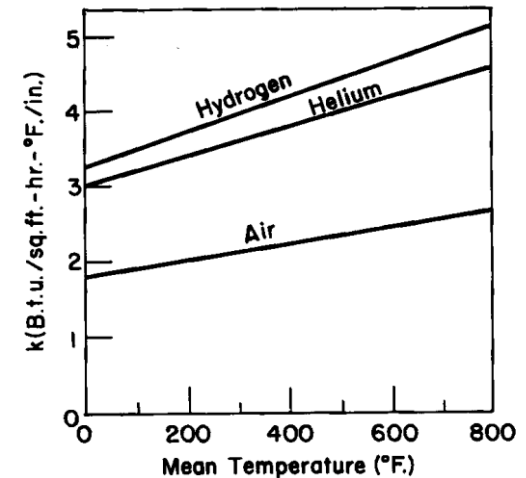
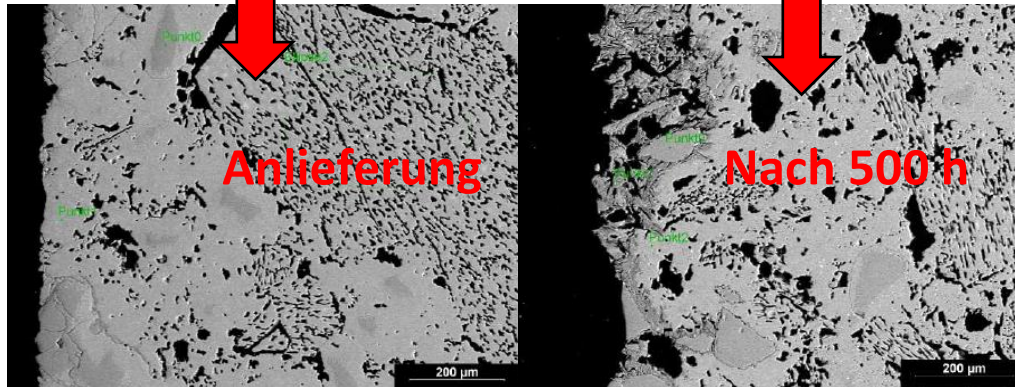
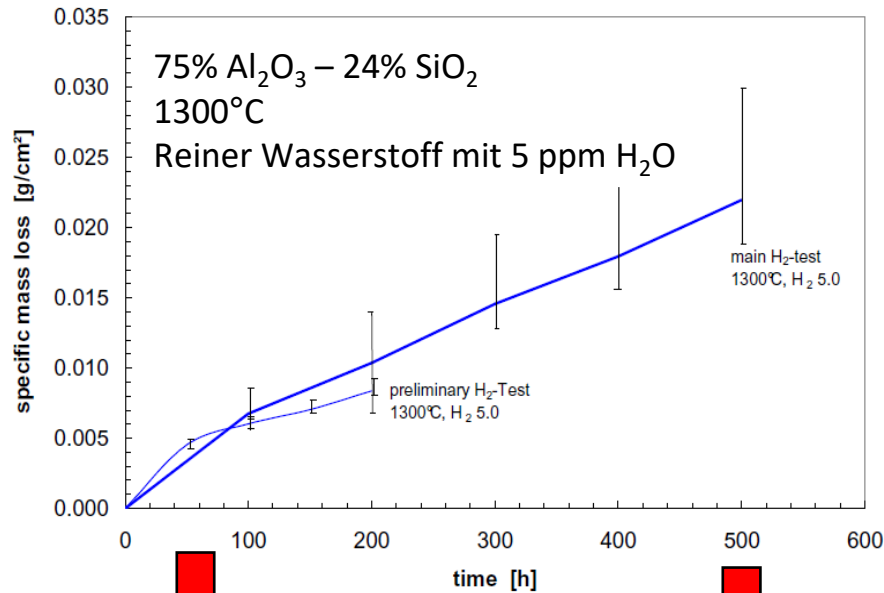


Fig. 6. Calculated thermal conductivities of experimental insulating concrete saturated with respective gases.

Source: P. v. Beurden: The new face of the steel industry & its effect on refractory management, FIRE School Aachen 2022



## Reduktion durch H<sub>2</sub>

Spezifischer Masseverlust mit zeitlicher Zunahme – Labortest

Temperatur 1000°C

Grenztemperatur, um Korrosion von SiO<sub>2</sub> durch H<sub>2</sub> zu vermeiden

Selektiver Angriff durch Verlust von SiO<sub>2</sub> in der Bindephase



## Phosphatbinder

- Aluminiumphosphate & Phosphorsäure
  - Tonerdegehalt > 60 Gew.%
- + Bessere Hochtemperaturbeständigkeit
  - Formung von Bindungen welche bei hohen Temperaturen ihre Struktur behalten
- System auf Säurebasis: toxische Eigenschaften

### Aluminiumoxid, Alumina




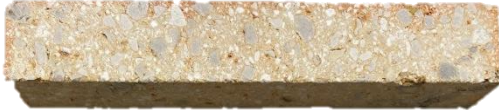
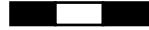
- Bildung von  $Al(H_2PO_4)_3$
- Ab 1600 °C:
  - $P_2O_5$  beginnt zu verdampfen
  - $Al_2O_3$  bleibt zurück

### Silika

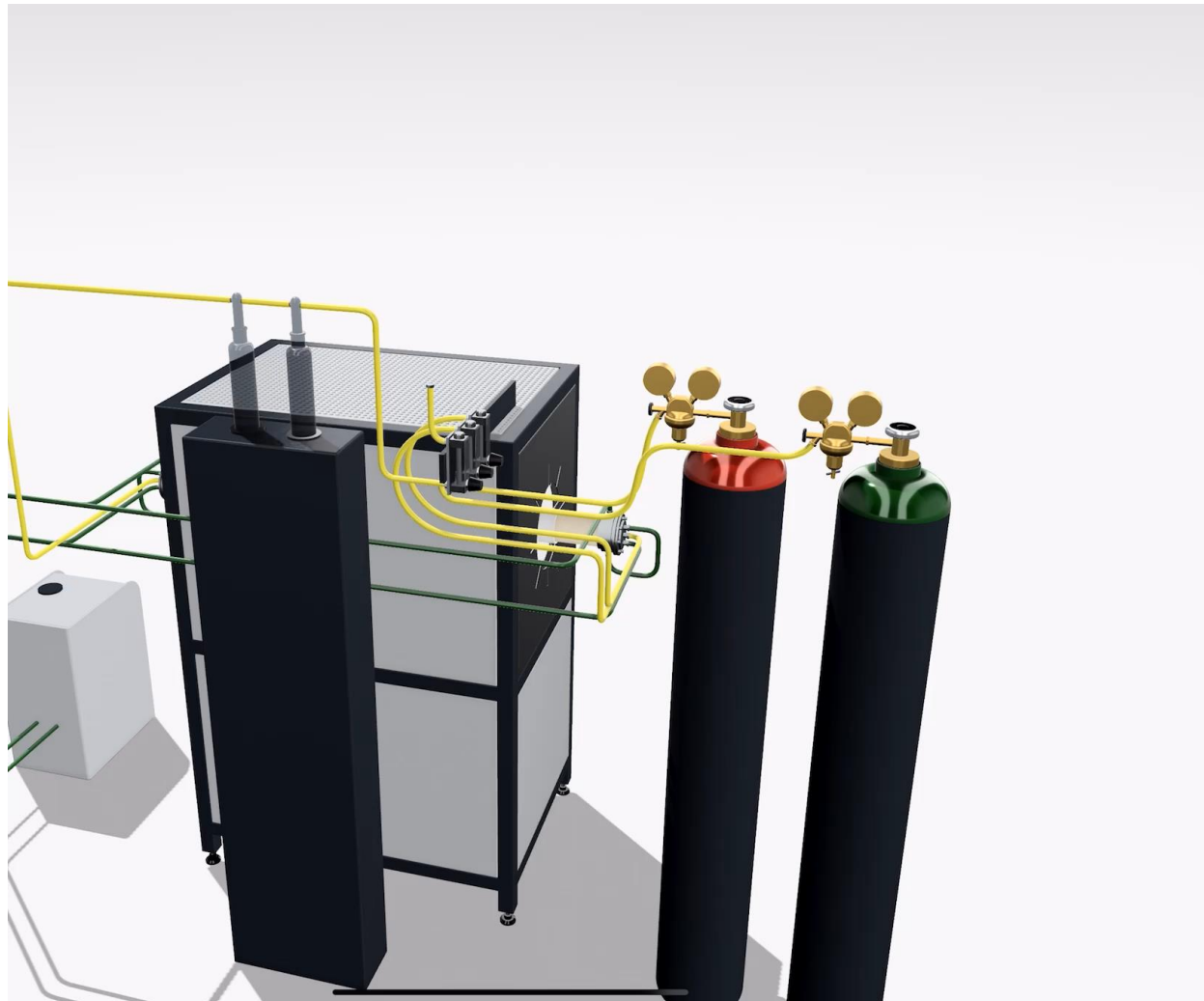
- 1100-1300°C
  - $SiO_2 \cdot P_2O_5$
  - $2 \cdot SiO_2 \cdot P_2O_5$
  - Schmelzflüssige Phasen:  
Geringere Festigkeit

### Magnesia, Magnesiumhydroxid

- 1160-1380°C
  - $MgO \cdot P_2O_5$
  - Niedrig schmelzende Verbindung:  
Geringere Festigkeit

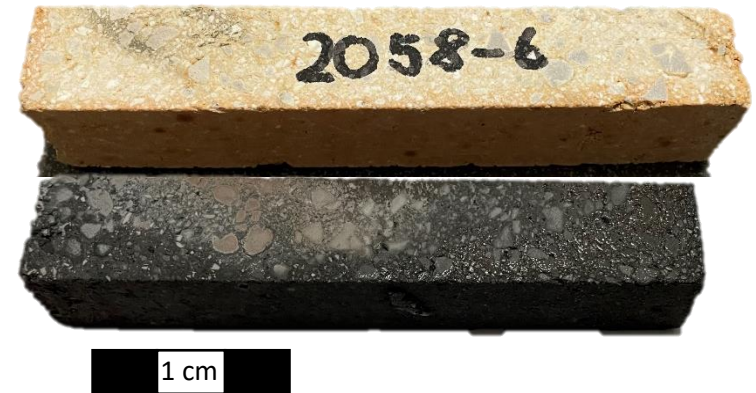
| Material   |  |   |
|--|--|---|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>Schamotte mit Phosphatbinder</li> <li>Sintermagnesia mit Natriumpolyphosphatbinder</li> <li>Hochtonerde Material (High Alumina) mit Phosphatbinder</li> </ul> | <p>2109</p>  | <p>2059</p>  |
|  | <p>2108</p>  | <p>2058</p>  |
|  |  <p>1 cm</p> |   |

| RFA Analyse                    |                               |                         |                          |                   |
|--------------------------------|-------------------------------|-------------------------|--------------------------|-------------------|
| Gew. %                         | 2058-0<br>Schamotte/Andalusit | 2059-0<br>Korund/Bauxit | 2108-0<br>Sintermagnesia | 2109-0<br>Alumina |
| SiO <sub>2</sub>               | 33,31                         | 24,20                   | 3,45                     | 0,19              |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 63,12                         | 72,74                   | 0,33                     | 94,25             |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,75                          | 0,63                    | 0,87                     | 0,04              |
| MgO                            | 0,0                           | 0,0                     | 89,10                    | 0,23              |
| Na <sub>2</sub> O              | 0,14                          | 0,17                    | 1,69                     | 0,14              |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 1,13                          | 1,05                    | 3,11                     | 5,13              |

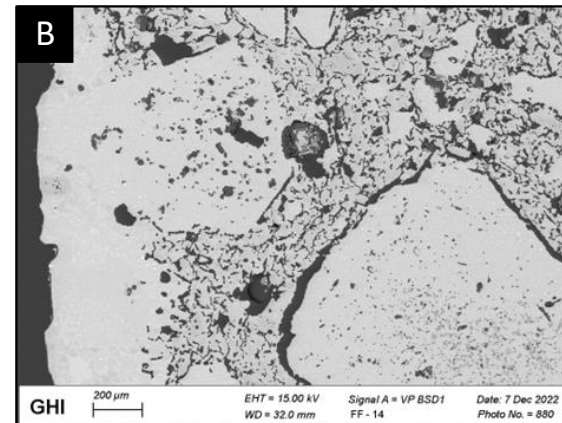
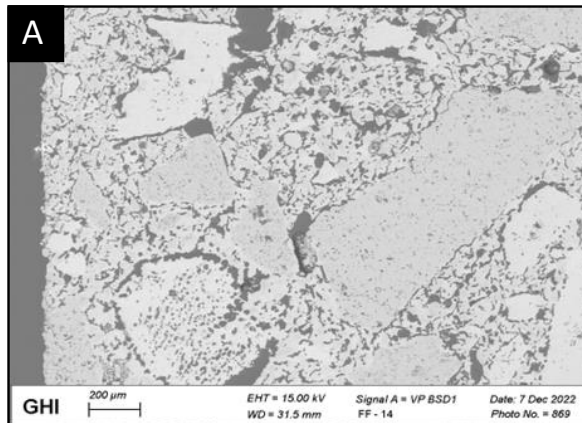


## Auswertung

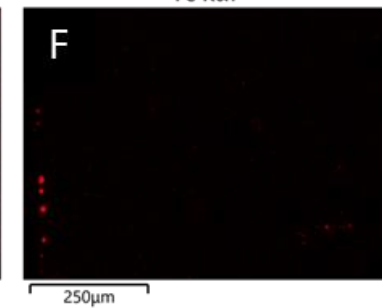
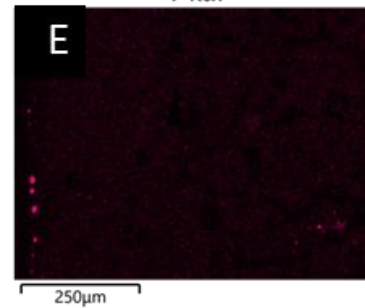
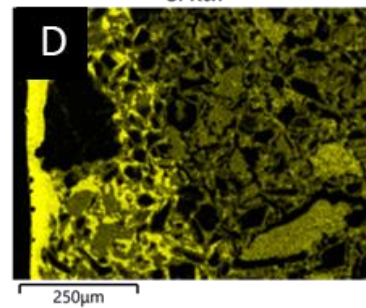
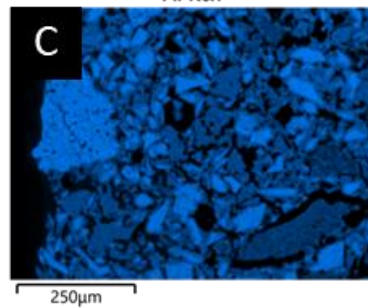
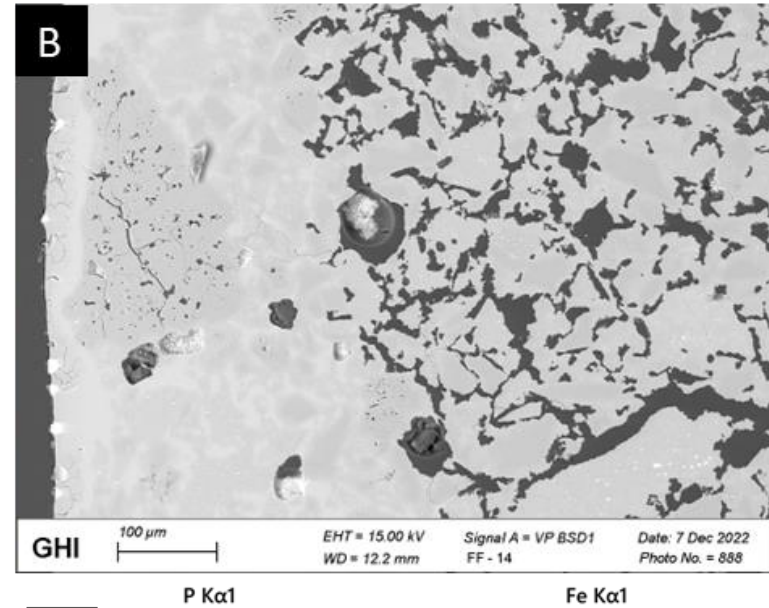
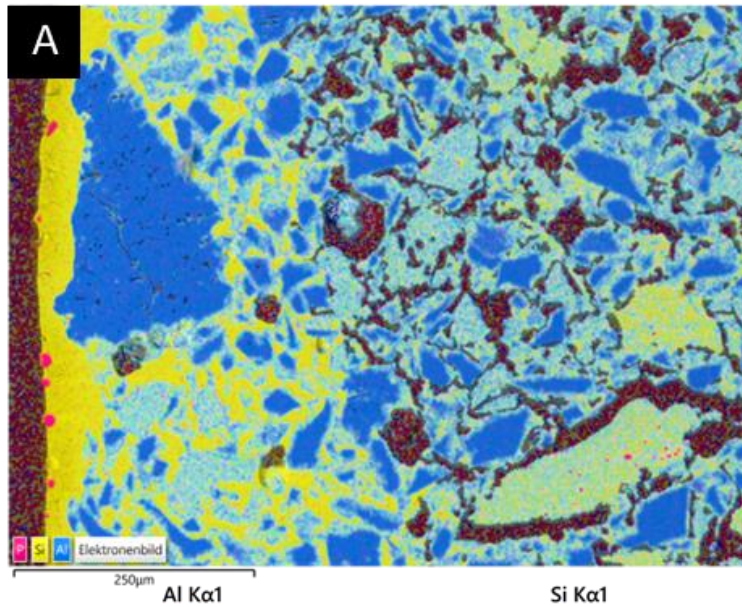
- Schamotte Probe
- Gewichtsabnahme von 0,58%
- Offene Porosität
  - Ausgangszustand 16,5 Vol.-%
  - Hauptversuch 18,0 Vol.-%



## Mikrostruktur



## EDX-Mapping





## Auswertung

- Sintermagnesia Probe
- Gewichtsabnahme von 4,6%
- Offene Porosität
  - Ausgangszustand 26,8 Vol.-%
  - Hauptversuch 30,0 Vol.-%

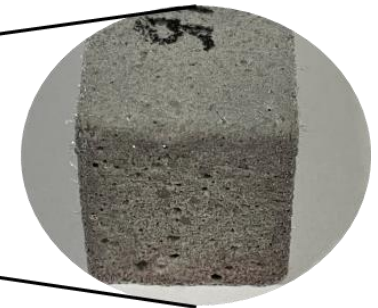
Vorher



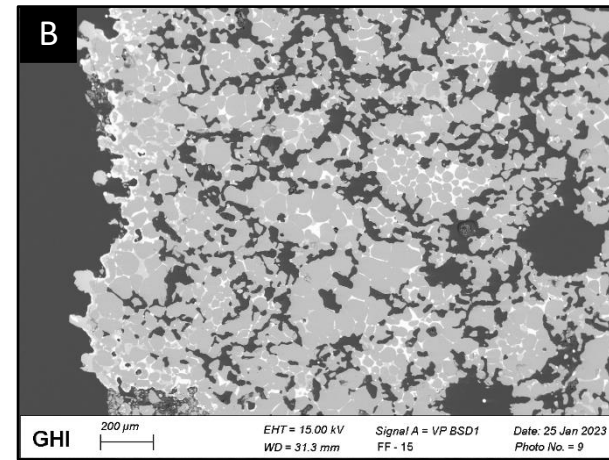
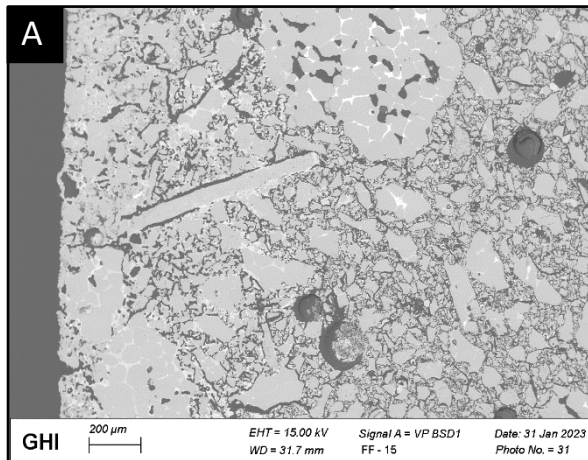
Nachher



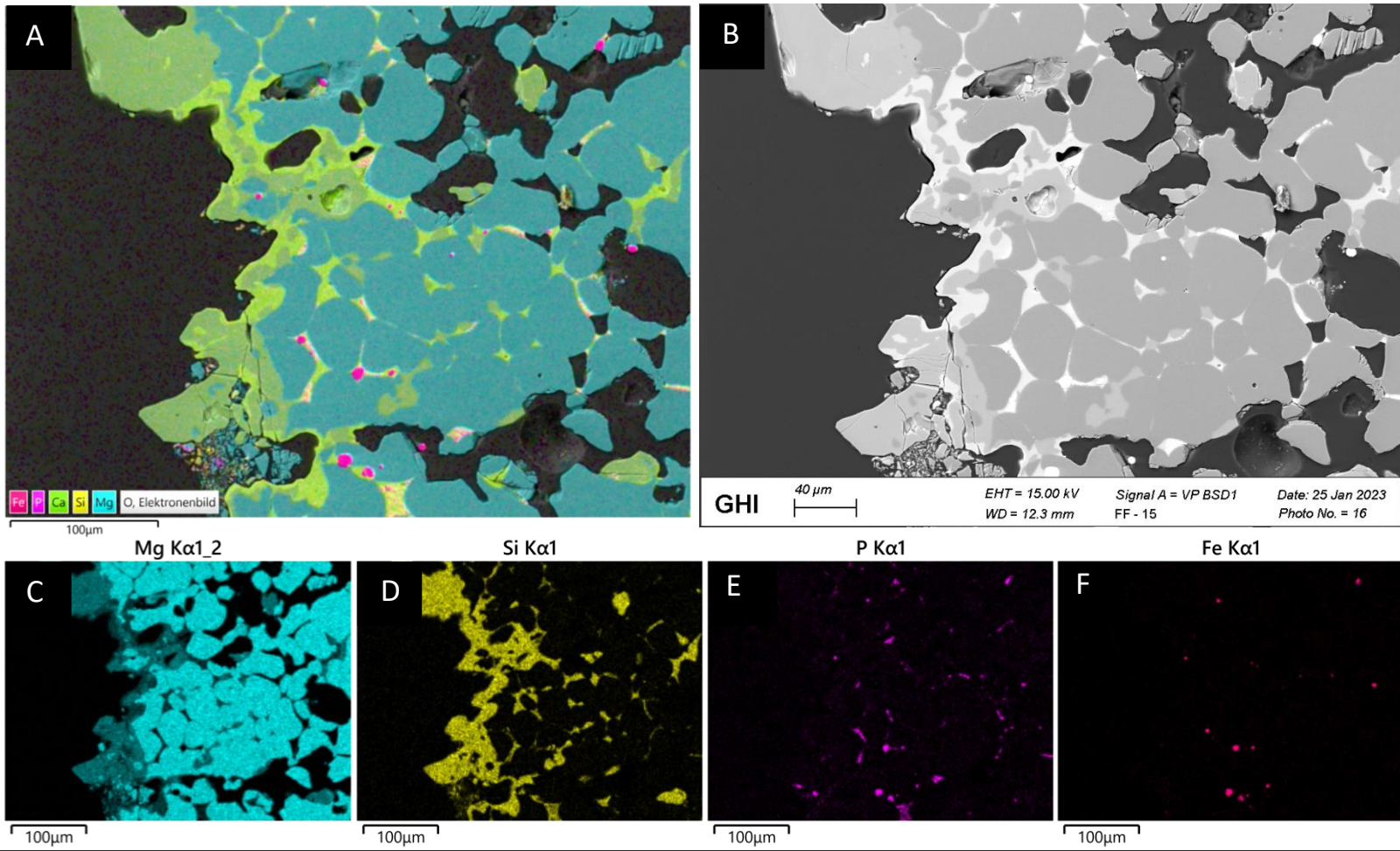
1 cm



## Mikrostruktur



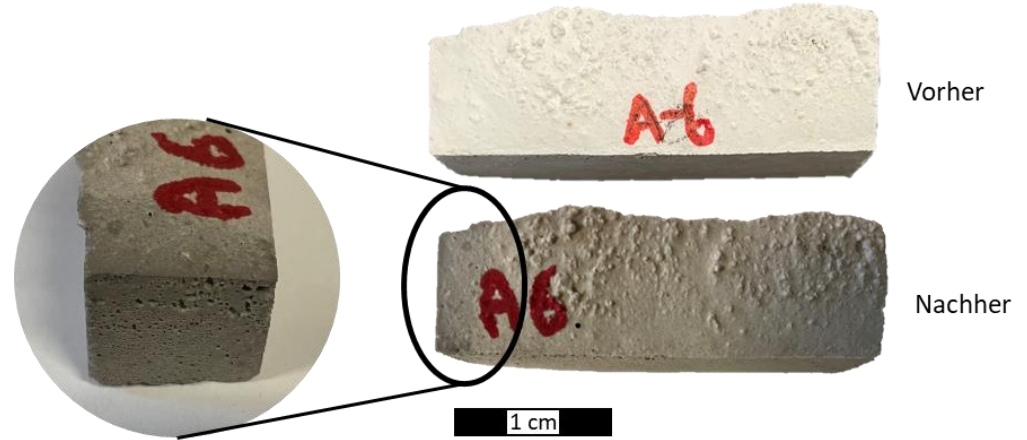
## EDX-Mapping



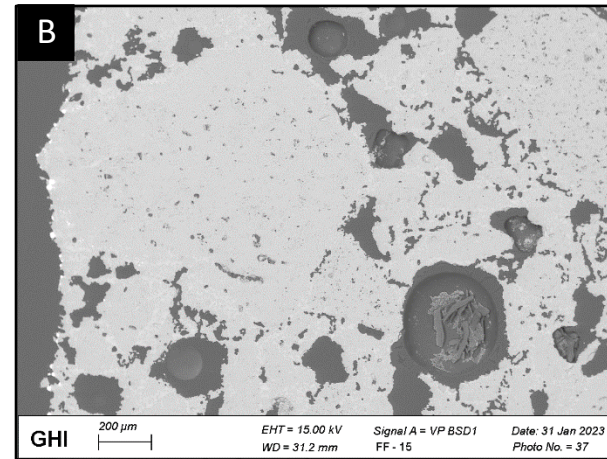
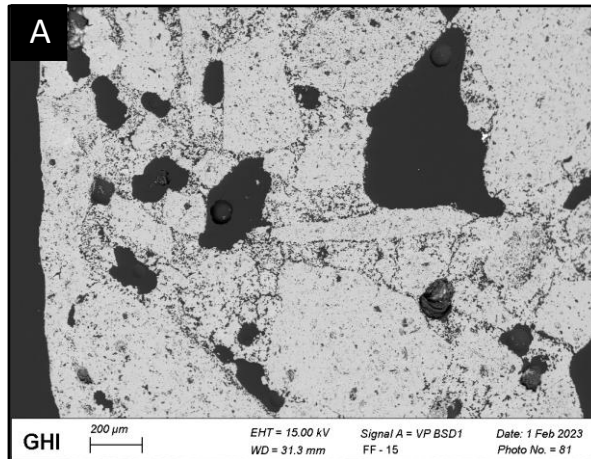


## Auswertung

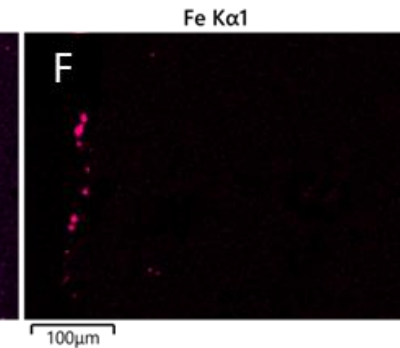
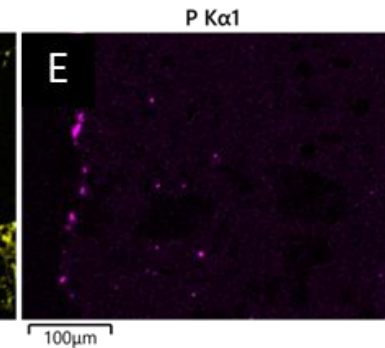
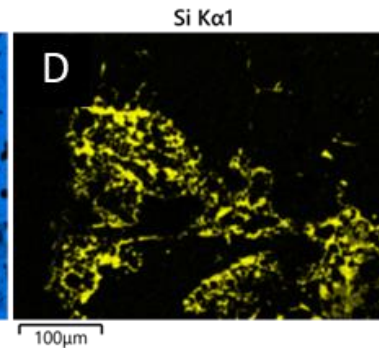
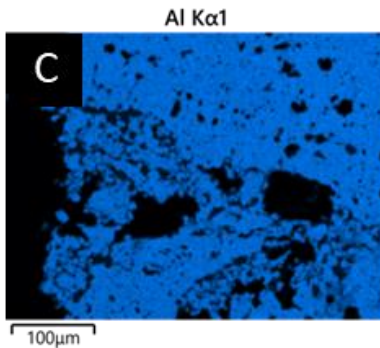
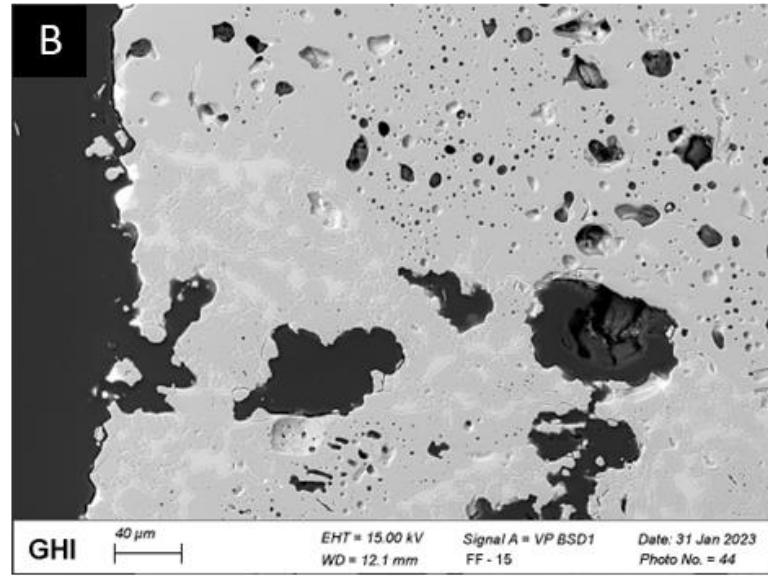
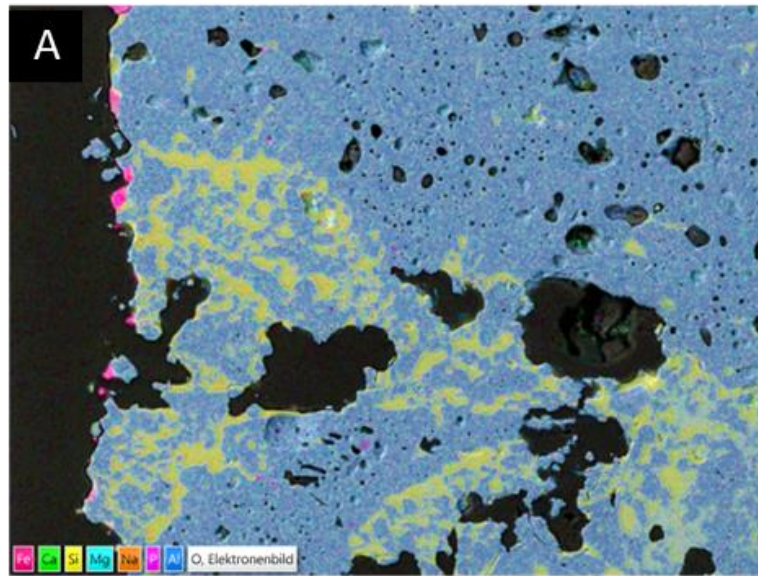
- High Alumina Probe
- Gewichtsabnahme von 4,9 %
- Offene Porosität
  - Ausgangszustand 26,4 Vol.-%
  - Hauptversuch 34,9 Vol.-%



## Mikrostruktur



## EDX-Mapping



## Thermodynamik

- Definiert den angestrebten Gleichgewichtszustand
- Treibende Kraft: Minimierung der freien Gibbs Enthalpie

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

## FactSage

- Thermodynamisches Simulationstool
- Modularer Aufbau
- Equilib-Modul: Berechnung des chemischen Gleichgewichts anhand der Gibb-Minimierungs-Methode





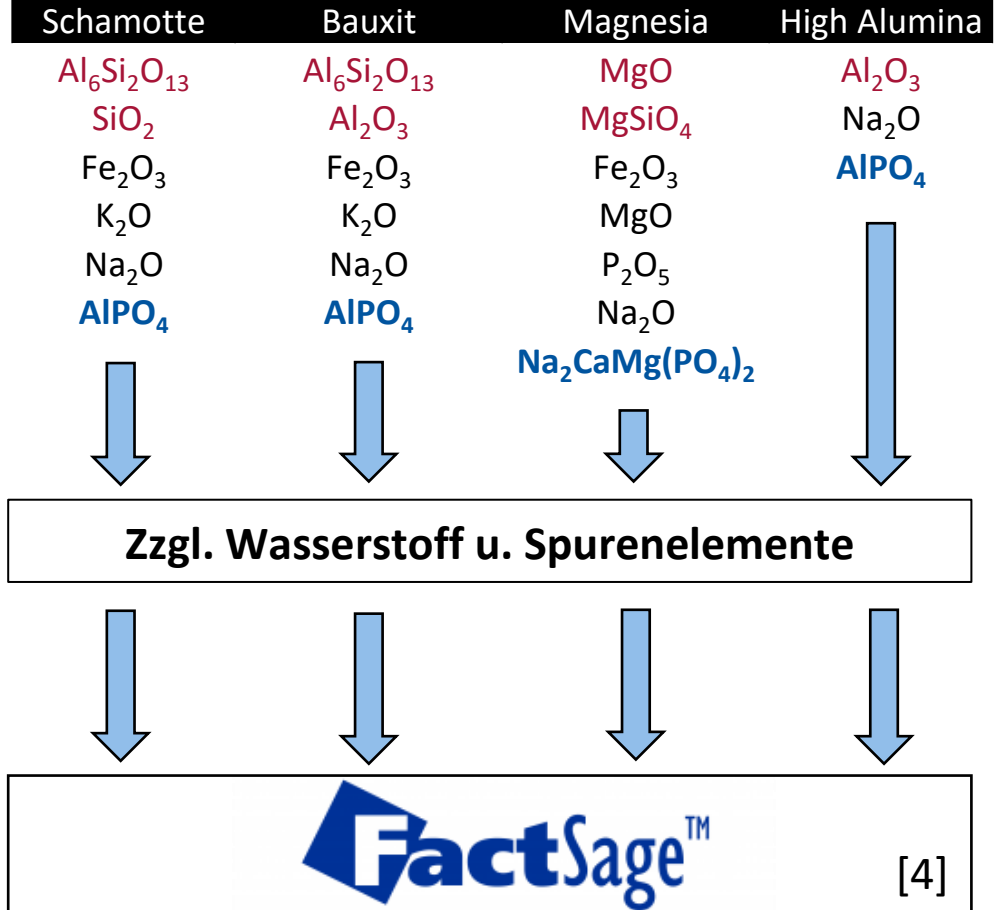
## Annahmen

- Detektierte Stoffspezies nach den RBA-Ergebnissen
- Restliche Elemente als Oxide mit der gängigsten Oxidationsstufe

## Rechnungen

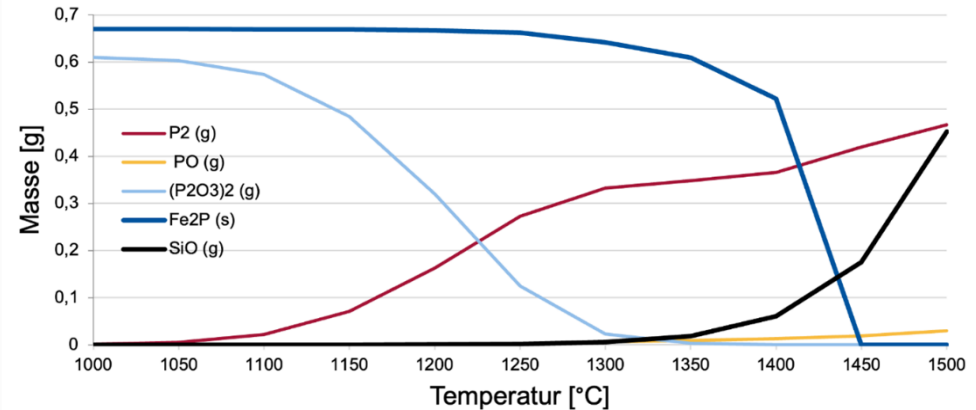
- Version: FactSage 8.0
- Systemdruck auf 1 bar festgesetzt
- Temperaturbereich: 1000 – 1500 °C
- Modul: Equilib
- Datenbanken: FactPS, FToxid

## Betrachtete Haupt-Stoffspezies



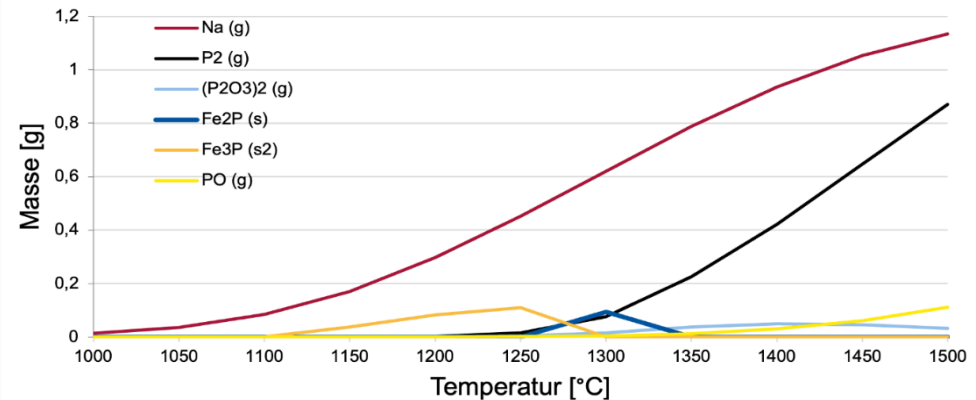
## Schamotte (2058) (72 h)

- Feststoffphase: Mullite, Eisen-Phosphor etc.
- Geringfügige flüssige Schlackenphase ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ )
- Dominierende phosphorhaltige Gasspezies:  $\text{P}_2$ ,  $\text{PO}$ ,  $(\text{P}_2\text{O}_3)_2$



## Magnesia (2108) (72 h)

- Feststoffphasen: Olivine, Eisen-Phosphor etc.
- Geringfügige flüssige Schlackenphase ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ )
- Dominierende phosphorhaltige Gasspezies:  $\text{P}_2$ ,  $\text{PO}$



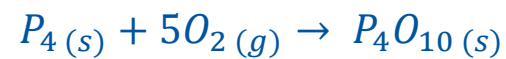
## Reaktionsmodell



- **Kondensation von Phosphor**



- **Phosphorabbrand**



## Studie

- Hauptaugenmerk Verflüchtigung von Bestandteilen und deren Auswirkungen auf die Mikrostruktur/Porosität
- Verdampfungsprozesse können zu ungewünschten Folgereaktionen führen
- Minimierung der Lebensdauer von Zustellungen

## Ausblick

- Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften
- Erhöhte Wasserstoffpartialdrücke und Temperaturen
- Identifikation der ofenbedingten Auswirkungen auf die Ergebnisse
- Betrachtung von anderen Bindern





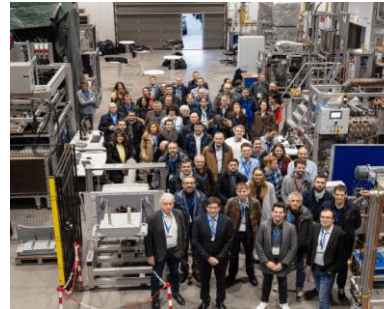
**CESAREF**  
Concerted European action  
on Sustainable Applications  
of REfractories



Use of Metallurgical Residues as Potential Raw Materials for High Performance Refractory Castables

Corrosion and Changes of Microstructure and Thermal Properties of Refractory Castables in H<sub>2</sub> Combustion Atmospheres

**HyInHeat:** Hydrogen technologies for decarbonization of industrial heating processes  
- Steel Case  
- Aluminium Case



**TWINGHY**

**TWINGHY:** Digital Twins for Hydrogen Fired Reheat Furnaces

Motivation

Theorie

Versuche

Ergebnisse

FactSage

Fazit





---

Vielen Dank für Ihre  
Aufmerksamkeit

[tonnesen@ghi.rwth-aachen.de](mailto:tonnesen@ghi.rwth-aachen.de)



**RWTH**AACHEN  
UNIVERSITY