

博耐特（致密 CA6）的抗碱性和抗 CO 性

Dr. Gunter Büchel

Manager R&D Refractories, Ceramics, Polishing;

Dr. Andreas Buhr

Technical Director Refractories, Ceramics, Polishing Europe;

Dagmar Gierisch

Application & Market Development Engineer – Almatix GmbH, Frankfurt, Germany;

Raymond P. Racher

Application and Market Development Manager – Almatix Inc., Leetsdale, USA

摘要 博耐特 (Bonite) 作为一种基于六铝酸钙 CA_6 矿物相的新型合成致密耐火材料在 2004 年被引入，其主要性能是高纯度，高耐火度，良好的抗热震性和抗铝液侵蚀性。这篇文章是关于博耐特浇注料在水泥、玻璃和石化工业应用中的抗碱性，抗 CO 性和热导率的试验报告。

前言

合成氧化铝基原料是高性能耐火材料的骨料，板状刚玉 (T60/T64) 已经用了几十年，烧结富铝尖晶石 (AR78/AR90) 也是多年来众所周知的。它们和煅烧及活性氧化铝，铝酸钙水泥 (CAC)，分散性氧化铝等基质组分一起构成高性能耐火浇注料。近年来，博耐特作为一种基于六铝酸钙 CA_6 矿物相的新型合成致密原料被引入^[3]，文献中描述了它高纯致密、高耐火度、良好的抗热震性及低热导率的性能。博耐特的优势在炼铝工业中的多种应用中也有所证实。本文将对博耐特耐火材料在炼铝工业、水泥工业和石化工业中潜在的应用进行论述。

炼铝工业

铝电解槽的底部用碳块排列而成，同时作为电解槽的阴极。为了维持槽内的热平衡，阴极下面铺设具有低热导率的浇注料或者砖，这些材料应能防止铝液和冰晶石的渗透而保护着电解槽的钢壳，同时应具有抗氟化物的化学侵蚀，高的热稳定性和机械强度。在运包过程中，耐火材料应该防止能量流失，防止熔融金属的渗入而保护其下面的绝热材料，保护钢壳免于受高温和熔融金属的破坏。博耐特由于其低热导率和高耐磨性是一种潜在的安全衬材料和保温衬材料。

熔融炉用于熔融铝的废料或者回收铝，该设备能耗大，其炉顶温度超过 1100 °C。通常加入的 Na、K 的氯化物和氟化物碱金属盐作为溶剂。这些溶剂把铝废料的氧化物层和从废料中带入的杂质去除，并保护铝合金免于受到进一步氧化。

因此炉衬应能抵制这些成分以及来自废铝中油的化学侵蚀。在装料时，炉衬需要有高的机械强度和高的抗热震性。保温炉接收铝电解槽和熔融炉的熔融金属，其操作温度不超过900℃。

用于铝电解槽内衬的耐火材料通常要求原料有高的化学纯度，因为耐火材料中SiO₂、Fe₂O₃、TiO₂等杂质能被铝或者合金元素还原为单质，从而污染合金。在铝热还原反应期间，由于分子体积变化产生的巨大压力导致炉衬表面开裂^[4, 5]。此外，在熔融炉或者保温炉内衬上产生刚玉积层也是个很大的问题。

强化的抗铝液侵蚀试验结果表明^[3]，博耐特耐火材料比含有抗浸润剂BaSO₄的传统高铝耐火材料更具优势。在熔融铝或者拾包上的应用也表明，博耐特即使在1400℃仍具有低润湿性，然而在相同条件下，含有抗浸润剂BaSO₄的传统铝矾土丧失了其抗润湿性。本文讨论了关于炼铝工业用博耐特质耐火材料的抗碱侵蚀性的进一步试验。

水泥工业

最近的报道中，Klischat 综述了不同的水泥回转窑内衬^[6]。他陈述了用于水泥回转窑内衬的砖或者浇注料有粘土、高铝制品或者碱性材料，主要根据各部位所使用的条件。含有 10%~45%Al₂O₃ 和 50%~80%SiO₂ 的粘土制品有低的耐火度，但有高的抗碱侵蚀性。由于采用所谓的二次燃料或替代燃料的逐渐增加，抗碱侵蚀性很重要。对于不同的水泥生产厂家，二次燃料可能是木材、纸、有机纤维，也可能是轮胎、污水污泥或者用后的油。与粘土砖相反，含有 45%~55% Al₂O₃ 的高铝制品有高的耐火度，但抗碱侵蚀性很差。矾土质或者多铝红柱石质(>70% Al₂O₃)耐火制品仅可用在需要高磨损部位。

根据所使用部位的碱性和温度，用在安全区域的富铝粘土砖通常含有添加物，例如添加碳化硅提高抗碱侵蚀性。窑口用具有高耐磨性和高热态强度的矾土砖砌筑。在热负荷大和磨损严重的情况下，推荐使用 Al₂O₃ 含量大约 95%的高铝浇注料。由于对耐磨性的要求，窑门罩和烧嘴管砖用富铝的耐火粘土或者红柱石砌筑。高铝耐火材料抗碱侵蚀性的提高通过添加碳化硅来实现。目前在水泥工业的应用有很好发展前景的是具有高抗碱侵蚀性和高耐火度的新品种博耐特质耐火材料。

镁质或者白云石质碱性耐火材料用于热负荷大和化学侵蚀严重的部位。含有

氧化镁的砖和煅烧生料时形成的水泥熟料是兼容的。然而，碱性内衬热膨胀(TE)大，抗热震性(TSR)差，热传导率(TC)大的缺点使其应用受到局限。为了克服这些缺点，尖晶石和新材料博耐特被应用。博耐特和尖晶石结合后，抗热震性和粘附能力提高，热膨胀性减小。这些材料被用在过渡带上部，烧结带，过渡带下部。

博耐特因为其良好的抗碱侵蚀性，高抗热震性，高耐磨损性和低热传导性等重要性能在水泥窑内衬的应用受到高度关注。目前已有博耐特在水泥窑不同部位的试验，例如文献[7]在窑口和烧嘴作为碱性砖中镁铝尖晶石的替代试验。

石化工业

在石化应用方面，耐火材料与工艺气氛直接接触的是加氢重整气化装置，该装置是在含有氢气和一氧化碳的还原气氛下工作的，其工艺操作条件为：压力约25 bar，温度950~1100℃。此外，催化裂化（流化床催化裂化装置）、乙烯裂解炉、加压流化床锅炉和传输线也是需要用到耐火材料的^[8]。

石化应用方面的主要要求是耐火材料氧化物的抗还原性、耐火材料的抗CO侵蚀性以及对容器内含催化剂的高速气流的抗磨损性。像SiO₂这类稳定性较低的氧化物能够被工艺气体还原成SiO，随后沉积在热交换器上（“结垢”），降低热交换器的换热效率。由于SiO₂的分解，耐火材料衬的强度降低，气孔率增大。氢对耐火材料的侵蚀被Tassot等^[8]进行了更详细的论述。

根据反应 $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$ ，CO能够在大约500℃分解，导致碳在耐火材料结构内部沉积，从里面破坏耐火材料。铁或铁氧化物杂质是这一反应的催化剂，因此有必要使耐火材料无铁（或铁氧化物杂质）化。这一现象，包括碳沉积引起的压力增大的校准以及碳沉积反应与温度、气氛组成和压力之间的关系，被Bartha、Kohne等^[9]以及Tassot等^[8]详细论述过。目前，DIFK（波恩）正在伙同几个工业合作伙伴对耐火材料的抗CO侵蚀性进行研究。

为了达到所需的抗CO侵蚀性和抗氢侵蚀性，必须选择合适的耐火材料。低SiO₂和金属铁含量的原料将导致高的抗CO侵蚀性^[10,11]。例如博耐特，由于其骨料的化学纯度高，仅含有低含量的SiO₂（0.9%）和铁（一般为10~15 ppm，最大为200 ppm），因此适合在石化工业应用。博耐特基耐火材料在整个温度范围内具有高的强度：常温耐压强度为89 MPa（110℃）和233 MPa（1500℃）；常温抗折强度为15 MPa（110℃）和47 MPa（1500℃）；博耐特基耐火材料具有高的抗热震

性^[3]。

博耐特原料的性能

博耐特是采用烧结工艺生产的一种致密的颗粒材料，它含有大约 90%的六铝酸钙(CA₆)、少量的刚玉和微量的二铝酸钙(CA₂)。博耐特含有大约 90%Al₂O₃，8.5% CaO，少于 0.9% 的 SiO₂ 和微量的如金属铁 (<0.02%) 等其他杂质（见表 1）。博耐特的体积密度是 3.0 g·cm⁻³（大约 CA₆ 理论密度的 90%），低的显气孔率（8.5%）和吸水率（2.7%），其热膨胀系数（8.0×10⁻⁶°C⁻¹，20~1000 °C）与 Al₂O₃ 相似^[12]。博耐特原料的性能和对铝液的低润湿性在文献[3]已有详细的介绍。

表 1 博耐特原料的性能

化学组成 (w) /%					物理性能		
Al ₂ O ₃ ¹⁾	CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	磁性 Fe	体积密度/(g·cm ⁻³)	显气孔率 /%	吸水率 /%
90	8.5	0.09	0.9	0.01	3.0	8.5	2.7

1) 差减法(100%-杂质%)。

博耐特耐火材料的性能

博耐特耐火材料的性能通过其振动浇注料（BON）和板状刚玉振动浇注料（TAB）、红柱石质浇注料（AND）的对比来验证。这些浇注料的组成见表2。

表 2 浇注料的化学组成 (w) %

组分	类型	博耐特	板状刚玉	红柱石
		BON1	TAB	AND
骨料 (0.5~6mm)	博耐特	55	-	-
	板状刚玉 T60/T64	-	56	-
	红柱石	-	-	58

细粉 (0~0.5 mm)	博耐特	15	-	-
	板状刚玉 T60/T64	-	17	-
	博耐特 0~0.045 mm	5	-	-
	博耐特 0~0.020 mm	7	-	-
	板状刚玉 T60/T64 0~0.020 mm	-	7	-
	红柱石 Kerphalite 0~0.016 mm	-	-	17 7
活性氧化铝	CL 370	13	-	13
水泥	CA-14M	5	-	5
	CA-25C	-	20	-
分散氧化铝	ADS 3	0.75	-	0.75
	ADW 1	0.25	-	0.25
水		7.0~7.5	7.5	5.4~5.6

浇注料的振动流动度使用流动锥来测定（底面直径 100mm，上口直径 70mm，高 50mm，震动时间：30s，振幅为 0.5mm）。对所有试样，根据欧洲 EVN 1402 “不定形耐火制品” 第五部分和第六部分进行各项物理性能检测，其中高温性能（HMOR）、体积密度、显气孔率和热导率由德国波恩 DIFK 检测。关于样品制备，更详细的内容见文献[13]。

为了抗碱侵蚀试验的可比性，博耐特和板状刚玉质浇注料的显气孔率大致相当（见表 3）。低水泥红柱石浇注料试验需水量少，因此其 1000℃ 烧后的显气孔率低。博耐特质浇注料的放热反应（EXO），也是其工作时间的放映，大约 2 小时左右，可以通过分散氧化铝 ADS 3 和 ADW 1 的质量比，很容易在大的范围内进行调整^[13]。

表 3 试验结果

浇注料类型		博耐特	板状刚玉	红柱石
		BON	TAB	AND
振动流动值/cm	10 min	20.5	20.8	17.8
	30 min	20.6	20.0	17.8
	60 min	20.5	18.8	17.6

体积密度/ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	110 °C 24 h	2.87	2.95	2.67
	1000 °C 5 h	2.82	2.82	2.65
	1500 °C 5 h	2.74	2.80	2.58
显气孔率/%	1000°C 5h	21.5	23.7	18.7
抗折强度/MPa	110 °C 24 h	15	11	6
	400 °C 5 h	10	13	5
	1000 °C 5 h	9	13	2
	1500 °C 5 h	47	18	16
耐压强度/MPa	110 °C 24 h	89	70	24
	400 °C 5 h	103	78	35
	1000 °C 5 h	55	73	24
	1500 °C 5 h	233	58	126
永久线变化/%	110 °C 24 h	-0.02	0	0
	400 °C 5 h	-0.02	0.10	0.06
	1000 °C 5 h	-0.03	-0.02	0.25
	1500 °C 5 h	0.82	-0.10	1.00
高温抗折强度/MPa	800 °C	9	未测	未测
	1200 °C	6	未测	未测

博耐特质浇注料在所有温度范围内均被认为具有足够的强度。例如：1000 °C时，耐压强度（CCS）55MPa，抗折强度 9MPa。浇注料在 1000 °C烧后的体积密度为 $2.82\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ，显气孔率为 21.5%。博耐特质浇注料在 1500 °C烧后的永久线膨胀不大。

抗碱侵蚀性试验

博耐特在炼铝和水泥两种工业上的抗碱侵蚀性试验如下：

炼铝工业的抗碱侵蚀性试验

在铝的熔融炉和抬包内，Na 和 K 的氯化物或氟化物和内衬互相反应。为了模拟这种环境，用试验材料制成 $80\text{mm} \times 80\text{mm} \times 80\text{mm}$ ，孔洞为 $\phi 54\text{mm} \times 45\text{mm}$ 的带

有盖子的坩埚，并于 1000℃ 烧成。坩埚内装满覆盖有 45% NaCl、45% KCl 和 10% NaF 混合盐的 AZ8GU 铝合金（含有 Mg/Zn），试验热处理条件 950℃ × 72h。

试验结果表明，博耐特材料内既没有铝液的渗透，也没和铝液反应，同时也没有和混合盐的明显反应（见图1）。尽管检测到一些铝液的渗透（见图2），但这些渗透没有在坩埚内形成裂纹，也没有使坩埚受到破坏。试验证明了文献[3]的结论，博耐特有良好的抗铝液侵蚀性，另外证明了在炼铝工业中所具有的高抗碱性。

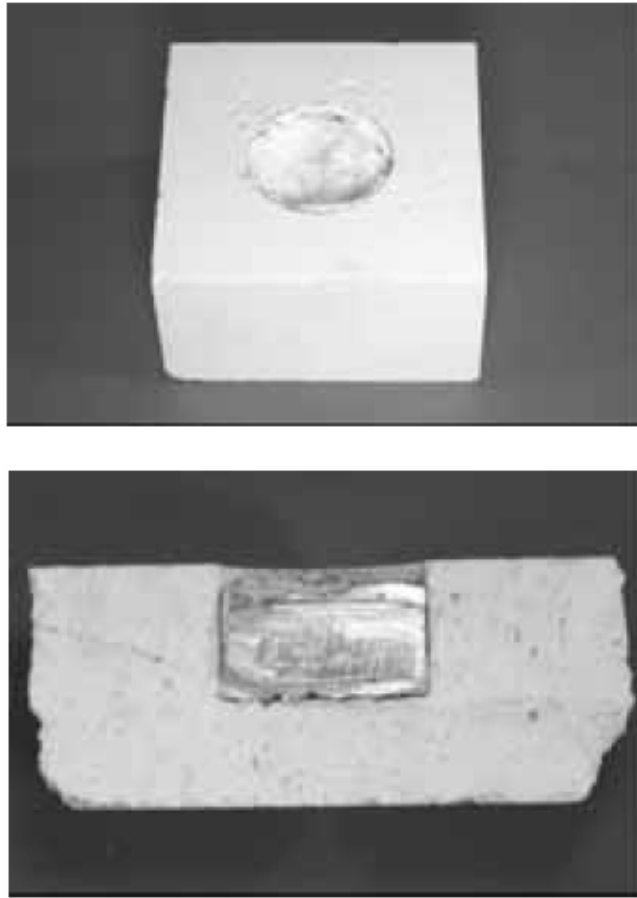


图1 博耐特在炼铝工业的抗碱侵蚀性试验（铝合金AZ8GU，45% NaCl、45% KCl 和10% NaF）

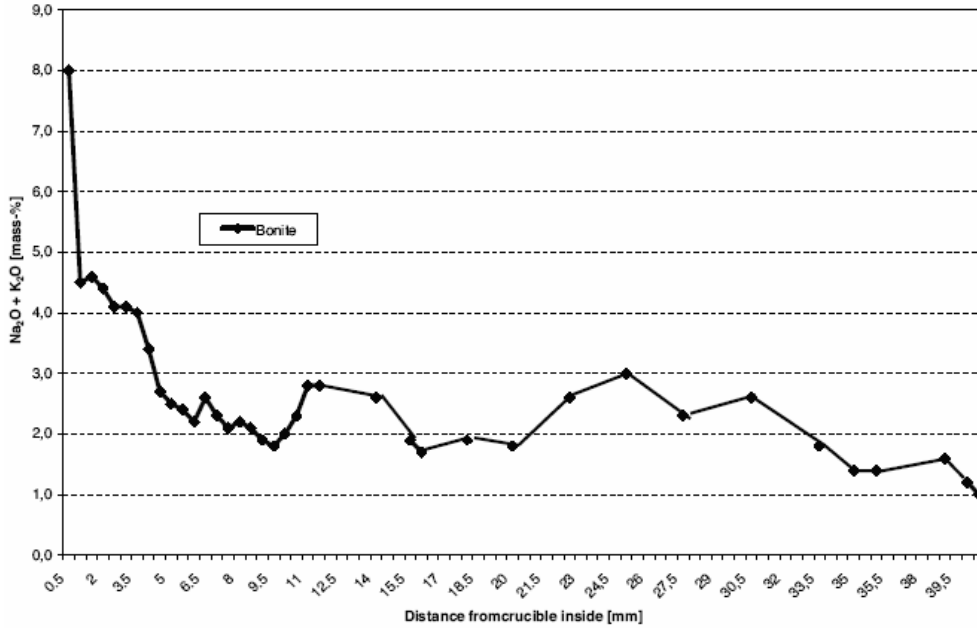
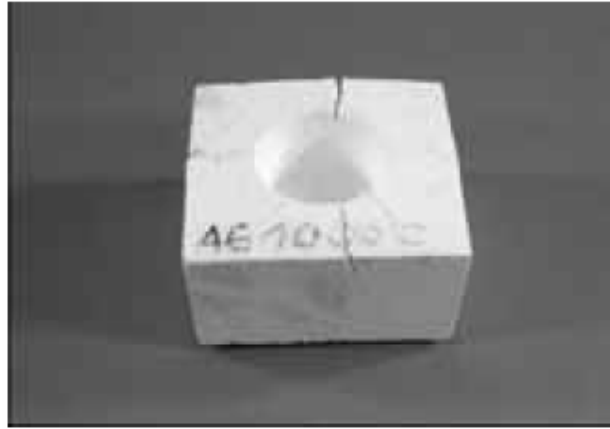


图2 EDX分析在炼铝工业的抗碱（铝合金AZ8GU，45% NaCl、45% KCl和10% NaF）侵蚀性试验后博耐特坩埚试样中的K₂O+Na₂O含量

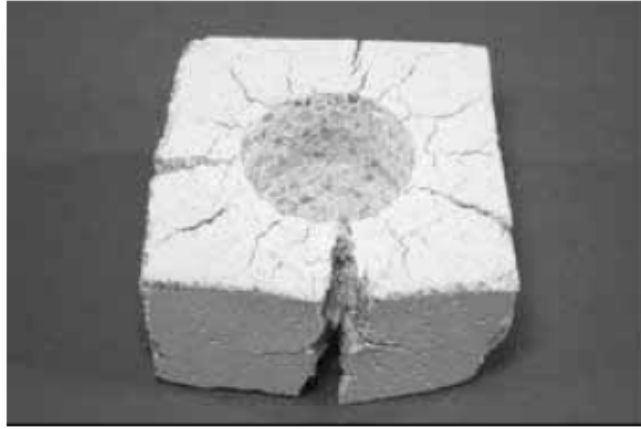
在水泥工业的抗碱侵蚀性试验

水泥回转窑的耐火材料内衬暴露于碱的高化学侵蚀环境中，根据内衬各部位的温度、磨损侵蚀，要求抗碱侵蚀性（碱性材料）、耐火度和抗磨损性（刚玉材料）综合性能优越的材料。为了试验博耐特在水泥回转窑的应用，博耐特、板状刚玉和红柱石三种材质不同的浇注料进行了对比。用试验材料制成 70mm×70mm×70mm，孔洞为 φ50mm×45mm 的带有盖子的坩埚，并于 1000℃烧成。坩埚内装满 K₂CO₃，试验热处理条件 1100℃×5h。

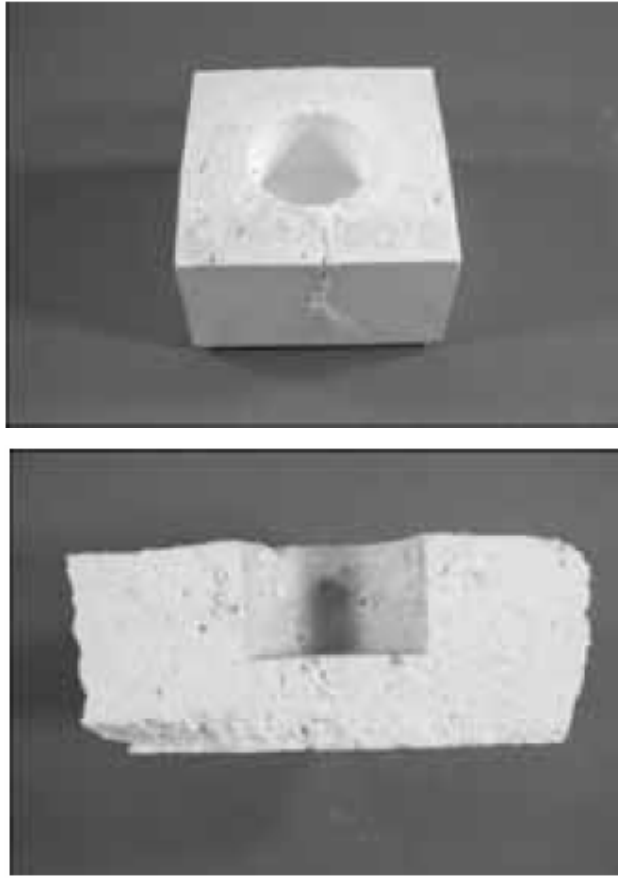
图 3a~图 3c 是各种材质的坩埚与 K₂CO₃ 试验后的照片。板状刚玉质坩埚有明显裂纹且钾盐有 11~12mm 的渗透，红柱石质坩埚则完全渗透(>20mm)并遭破坏，博耐特质坩埚没有明显渗透(4~5mm)，这些说明了博耐特有良好的抗碱侵蚀性。通过 SEMEDX 半定量分析碱的渗透结果见图 4，从图 4 可知：板状刚玉试样内的 K₂O 含量在 11~12mm 处急剧下降，从 20%减少到<1%；红柱石试样被钾盐完全渗透，K₂O 的浓度在 >20mm 后才有所回落，从 50%减少到 3%；博耐特试样在渗透 4.5mm，K₂O 含量从 50%下降到<1%。



a 板状刚玉坩埚



b 红柱石坩埚



c 博耐特坩埚

图3 抗 K_2CO_3 侵蚀试验后的坩埚

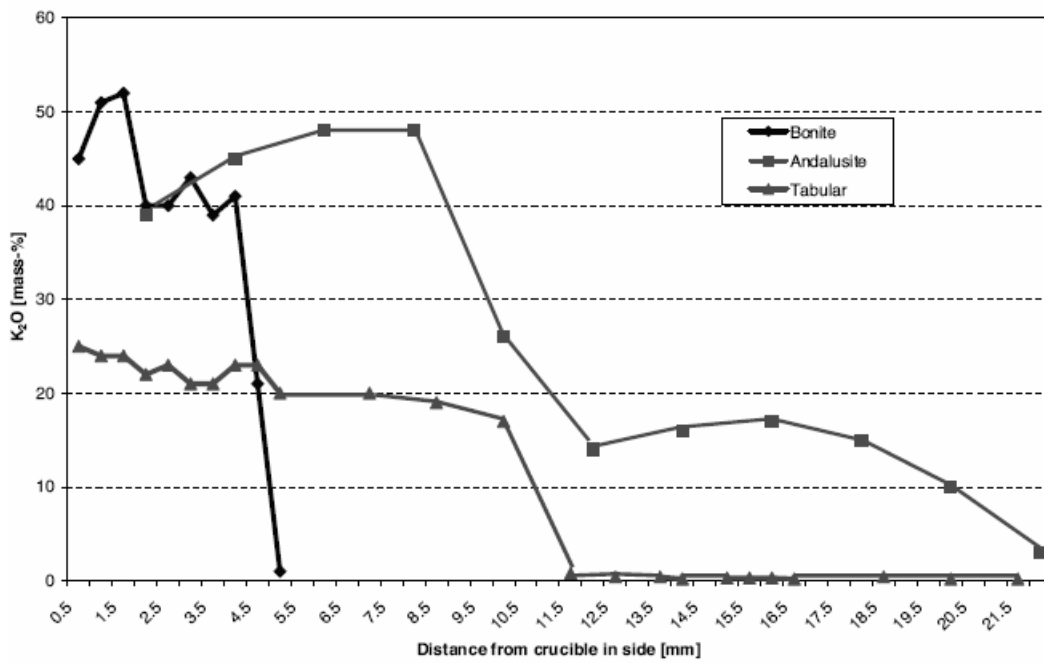


图4 K_2CO_3 侵蚀试验后试样中 K_2O 的含量

XRD衍射分析渗透物的相组成，主要反应形成相为钾的氧化物以及相对应的耐火原料组成：

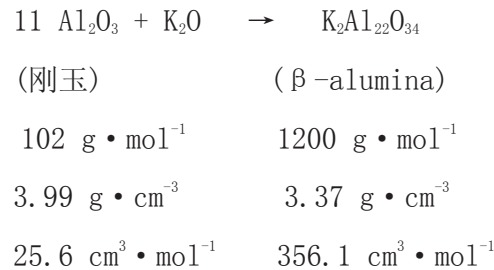
板状刚玉： $K_2Al_{22}O_{34}$ (KA_{11})、 $KAlO_2$ (KA)；

红柱石： $KAlSiO_4$ 和刚玉；

博耐特： $K_2Al_{22}O_{34}$ (KA_{11})。

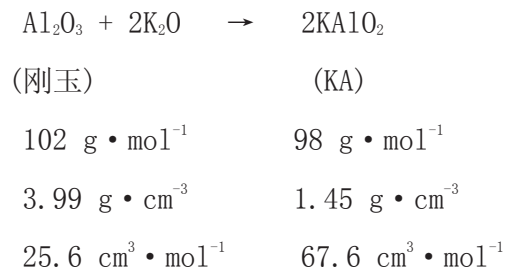
和原耐火材料试样中物相的体积密度相比，反应产物的体积密度较小，从而导致显著的体积膨胀，这些膨胀使试样遭到破坏，抗碱侵蚀材料要求材料轻微的膨胀。以下计算了和碱反应后理论增大的体积。

KA_{11} 的形成是由反应式



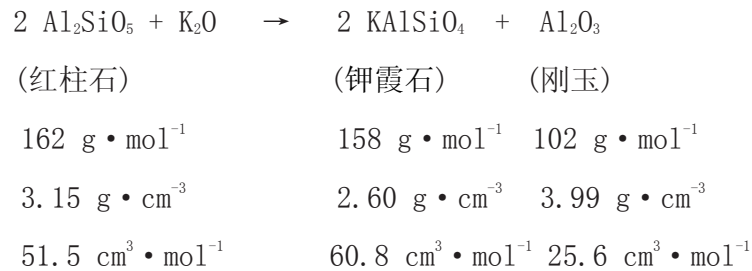
体积变化 $\Delta V = 1/11 V(K_2Al_{22}O_{34}) - V(Al_2O_3)$ ，计算得出体积膨胀了26.4%^[14]。

KA的形成伴随着巨大的体积变化：



体积变化 $\Delta V = 2V(KAlO_2) - V(Al_2O_3)$ ，计算得出体积膨胀了428%。

红柱石质耐火材料形成钾霞石和刚玉：



体积变化 $\Delta V = 2V(KAlSiO_4) + V(Al_2O_3) - V(Al_2SiO_5)$ ，计算得出体积膨胀了

85.8%。

博耐特耐火材料反应形成的 KA_{11} 和 NA_{11} 没有产生新的晶体结构,因为 KA_{11} 和 NA_{11} 和 CA_6 有着相同的晶体结构。 CA_6 的相对密度 ($3.38 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) 和 KA_{11} ($3.37 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) 和 NA_{11} ($3.25 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) 的体积密度相似,没有低密度相的形成,因此仅发生很小的膨胀。这些使试验后的博耐特耐火材料有比较小的膨胀和裂纹,铝渗透到试样中,使试样显气孔率降低从而致密化(见表4)。

表4 抗 K_2CO_3 侵蚀试验后渗透区的试验数据

试样		BON	TAB	AND
体积密度/ $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	试验前	2.69	2.74	2.21
	试验后	2.64	2.74	2.54
显气孔率/%	试验前	10.7	13.7	16.4
	试验后	21.5	20.3	18.7
吸水率/%	试验前	4.06	4.99	7.42
	试验后	8.00	7.43	7.37
相分析	试验后	主要为 CA_6 少量 KA_{11} 和 刚玉	主要为刚玉 少量 KA_{11} 和 KA_{10_2}	主要为红柱石 少量石英、 KA_{1SiO_4} 和 刚玉
渗透深度/mm		4~5	11~12	>20

博耐特耐火材料对碱的抗渗透性好是因为 CA_6 的矿物结构, CA_6 的晶体结构和 KA_{11} 、 NA_{11} 非常相似。在固溶大的阳离子 Ca^{2+} 的氧化铝层中(带有空位的尖晶石结构)也能固溶 Na^+ 、 K^+ ,使其成为一体而没有体积变化,因此在碱侵蚀时,和其他高铝质耐火材料相比,博耐特耐火材料显示出比较高的体积稳定性。相反的,刚玉和碱反应生成的 KA_{11} 或者 NA_{11} 分别有26.4%和29.6%的膨胀,红柱石和多铝

红柱石则形成体积密度低的六方钾霞石 ($KAlSiO_4$) 或者霞石 ($NaAlSiO_4$), 有着显著的体积膨胀。

博耐特的抗CO性

德国耐火材料协会 (DIFK) /波恩按照 ASTM C288-87 标准测试了博耐特浇注料的抗 CO 侵蚀性。与以前报告的试验结果不同, 煅烧后具有 32% 的显气孔率的普通博耐特浇注料 (20%CA-14M, 需水量 12%) 由于高达 32% 的显气孔率使其测试条件显得更加苛刻。试样分别在 540 °C 和 1095 °C 的氧化气氛中预烧 5 h。侵蚀在 CO 含量 >95% 的 CO 气氛中于 500°C 温度下进行 200 h。尽管 1095°C 预烧后试样具有所希望的高达 32% 的高显气孔率, 但是, 在 540°C 预烧后的博耐特试样的抗 CO 侵蚀等级为 A 级 (抗 CO 侵蚀的最高级别), 而在 1095°C 预烧后的博耐特试样的抗 CO 侵蚀等级为 B 级 (见图 5)。在 1095°C 预烧后的博耐特试样的抗 CO 侵蚀等级比在 540°C 预烧后的博耐特试样的低是令人怀疑的, 试验应该重做。如本试验所证实的那样, 博耐特具有高的抗 CO 侵蚀性, 这是重要的, 尤其对于石化方面的应用以及普通的安全、保温衬的应用。CO 侵蚀能够发生的临界温度大约是 500°C。在石化应用方面, 为了承受上述讨论的含氢的还原气氛, 很低的硅含量也是重要的。

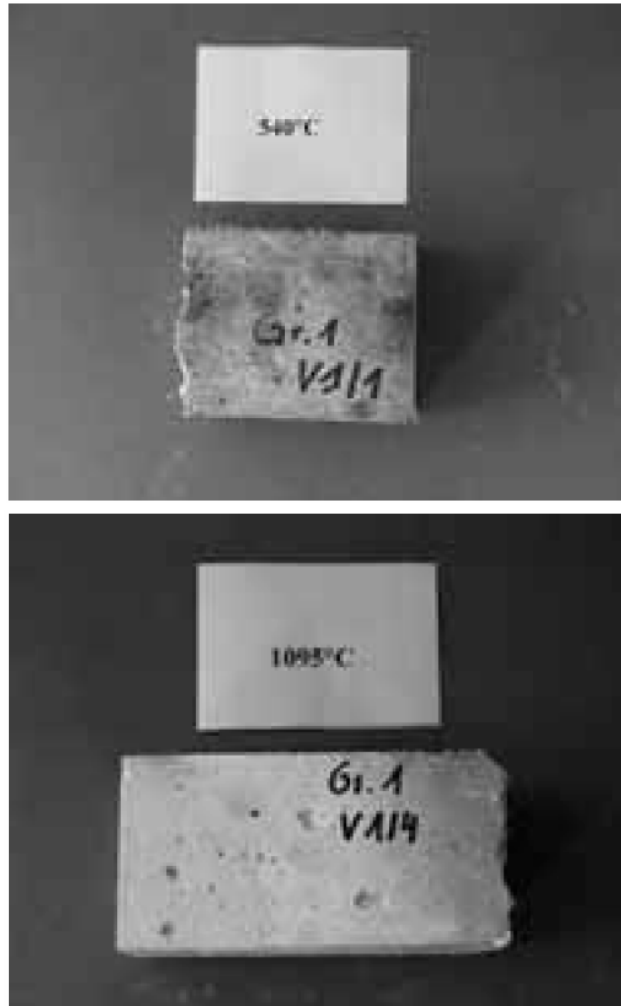


图5 540°C（左）和1095°C（右）抗CO试验后的博耐特试样（ASTM C288-87）

热导率

图6显示了高铝耐火材料的热导率。和其他高铝耐火原料相比，尽管博耐特体积密度大，但其热导率很低，即使是和铝硅酸盐原料相比，如在1000°C时，博耐特（体积密度为 $2.85 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ）的热导率为 $1.7 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ，而铝硅酸盐（体积密度为 $2.5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ）的热导率为 $2.1 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。轻质材料SLA-92的热导率较低，已成功的应用于炼铝、石化和钢铁工业，其化学性质和矿物组成和博耐特很相似，因此可以配合使用形成体积密度和热导率折中的耐火材料。

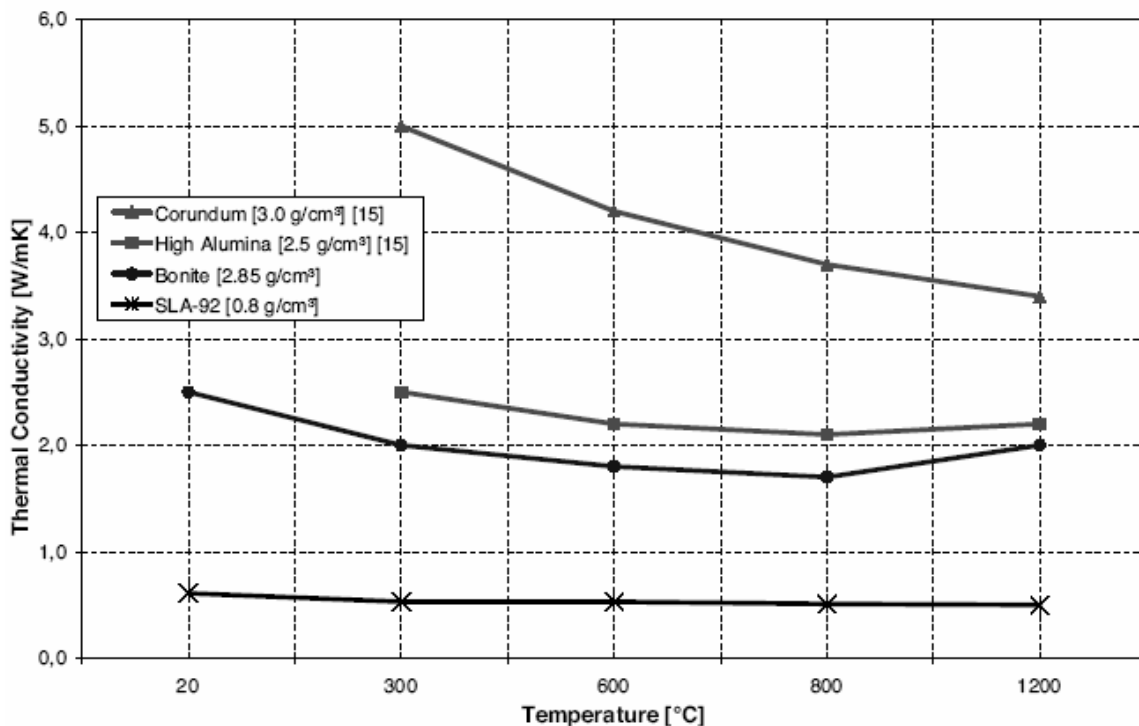


图6 高铝耐火浇注料的热导率（波恩DIFK，热线法，DIN EN 993-15）

总结和展望

博耐特在不同的环境中显示了良好的抗碱性。如在碱金属盐（45% NaCl、45% KCl和10% NaF）的抗铝液侵蚀试验和含有 K_2CO_3 的水泥试验。博耐特 CA_6 和 KA_{11} 、 NA_{11} 有着相同的晶体结构，抗碱侵蚀试验后没有低体密相形成，这些避免了膨胀和裂纹的形成。博耐特是高铝耐火材料的一种新形式，它是耐火度和高抗碱性的结合。

博耐特因为其高抗CO性和高纯度在石化工业的应用受到特别关注，通常应用在保温隔热衬。博耐特的低热导率使其可以与轻质隔热材料SLA-92配合使用，结合了材料的抗磨损性和绝缘性，提供体积密度从 $1.0\sim 2.9\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 的轻质耐火材料。

博耐特成功地在炼铝工业的大规模应用已经显示了博耐特作为创新耐火材料的潜能，在其他工业象水泥工业的试验正在进行，在有色金属冶炼和石化工业中的应用也在研究中。

参考文献

- [1] Buhr, A.: Refractories for Steel Secondary Metallurgy, CN-Refractories, Vol. 6, 1999, No. 3, 19-30.

- [2] Laurich, J.O. ; Buhr, A. : Synthetic Alumina Raw Materials - Key Elements for Refractory Innovations, Unitecr' 99, Berlin, Germany, 348-355.
- [3] Buhr, A. ; Büchel, G. ; Aroni, J.M. ; Racher, R.P. : BONITE - A New Raw Material Alternative for Refractory Innovations, 47. International Colloquium on Refractories, Aachen, Germany, 2004, 205 - 210.
- [4] Tassot, P. ; **Fleißner**, G. : Monolithics for the aluminium industry, 47. International Colloquium on Refractories, Aachen, Germany, 2004, 110-115.
- [5] Tassot, P. ; **Fleißner**, G. ; Berg, M. ; Siljan, O. ; Bugge, C. : Refractory concepts and solutions for the aluminium industry, 45. International Colloquium on Refractories, Aachen, Germany, 2002, 105 - 112.
- [6] Klischat, H. : Refractory lining review for cement kilns, ZKG International, 2, 2005, 33-45.
- [7] Offenlegungsschrift DE 102 59 826 A1 2004.07.08 "Grobkeramischer Formkörper, Verfahren zu dessen Herstellung und Verwendung"
- [8] Tassot, P. ; Bachmann, E. ; Johnson, R.C. ; The Influence of Reducing Atmospheres on Monolithic Refractory Linings for Petrochemical Service, UNITECR ' 01, Cancun, Mexico, Proc. Vol II, 858-871.
- [9] Bartha, P. ; **Köhne**, V. : Untersuchungen zur Carbondesintegration feuerfester Baustoffe, Tonindustrie-Ztg. 97, 1973, 244-247.
- [10] Schnabel, M. : Ungeformte feuerfeste Erzeugnisse für den Einsatz unter CO- und Abriebbeanspruchung, 40. International Colloquium on Refractories, Aachen, Germany, 1997, 185-189
- [11] **Wöhrmeyer**, C. ; Kreuels, N. ; Parr, C. ; Bier, T. : The Use of Calcium Aluminate Solutions in the Aluminium Industry, UNITECR ' 99, Berlin, Germany, Proc. 386-388.
- [12] Criado, E. ; De Anza, S. : Calcium Hexaluminate as Refractory Material, UNITECR ' 91, Aachen, Germany, Proc., 403-407.

- [13] Kriechbaum, G.W. ; Gnauck V. ; Laurich, J.O. ; Stinnessen, I. ; Routschka, G. ; van der Heijden, J. : The Matrix Advantage System, a new approach to low moisture LC selfleveling and alumina rich spinel castables, Proc. 39. International Colloquium on Refractories, Aachen 1996, 211-218.
- [14] Buhr, A. : Tonerreiche Feuerfestbetone für den Einsatz in der Stahlindustrie, Dissertation, RWTH, Aachen, 1996.
- [15] Routschka, G. : Richtwerte für die **Wärmeleitfähigkeit** von Feuerbetonen, Keramische Zeitschrift, 39 [12] 1997, 858-863.
- [16] Kockegey-Lorenz, R., Buhr, A., Racher, R. P., Industrial application experiences with microporous Calcium Hexaluminate insulating material SLA-92, 48. International Colloquium on Refractories, Aachen, 2005.