

Entstehung und Vermeidung von Ablagerungen und Korrosionen in Abfallverbrennungsanlagen durch den Einsatz eines Spezialadditives

Lutz-Peter Nethe
Texocon Potsdam

Der thermischen Abfallbehandlung kommt eine immer bedeutendere Rolle bei der Verwertung und Beseitigung von Abfällen aller Art zu. Neben den technischen Anforderungen (Ausbrand, Emissionsverhalten) treten in zunehmenden Maße wirtschaftliche Aspekte in den Vordergrund. Gerade im Sinne einer Kostenreduktion sind möglichst lange Betriebszeiten und möglichst seltene, kurze Revisionszeiten der Anlagen ohne aufwendige Reparaturen an den Anlagenteilen erwünscht.

Anlagenstillstände und die Notwendigkeit zu aufwendigen Revisionen gehen gerade im Feuerungs- und Kesselbereich auf Korrosionsschäden an den Feuerfestmaterialien und den Kesselrohren zurück.

Es gilt die Ursachen der Korrosionsschäden zu finden, um geeignete Gegenmaßnahmen, wie z. B. feuerungstechnische Maßnahmen oder in das Rauchgas einzudüsende Zusätze, zu ergreifen.



Korrosionsmechanismen

Während des Betriebes der Verbrennungsanlagen sind mikro- und makroskopische Veränderungen am Feuerfestmaterial und den Kesselheizflächen zu beobachten:

Kondensationsprodukte, Anbackungen und Verkrustungen, Rissbildungen, Aufwölbungen, Abplatzungen etc. (siehe Fotos oben)

Diese Veränderungen gehen auf, in der Regel gleichzeitig auftretende, mechanische, physikalische und chemische Korrosionserscheinungen zurück.

Mit den Rauchgasen werden bei den Verbrennungsbedingungen Alkali-, Erdalkali- und Schwermetallhalogenide (niedrige Schmelzpunkte, hoher Dampfdruck) zu den Feuerfestmassen transportiert. Sie dringen in Poren und Risse des Materials ein und scheiden sich entlang des Temperaturgradienten im Feuerfestmaterial ab.

Die Metallchloride reagieren mit SO_2 und SO_3 des Rauchgases in einer „Sulfatisierung“ zu den entsprechenden Sulfaten unter Bildung von Chlor bzw. Chlorwasserstoff, der dann in Gegenwart von Sauerstoff wieder zu Chlor weiterreagiert (Chlorfenster).

Diese Mineralumwandlungen führen zur Anreicherung von Sulfaten im Feuerfestmaterial. Auf Grund ihrer physikalischen Eigenschaften führen sie dann zu einer Schädigung des Feuerfestmaterials (Volumenbedarf, thermische Ausdehnung, Aufwölben).

Chlor diffundiert durch das Feuerfestmaterial und führt zu Rohrkorrosion an den Wärmetauschern. Die gebildeten Metallchloride sind wiederum flüchtig, diffundieren in das Feuerfestmaterial zurück, um ihrerseits wiederum einer „Sulfatisierung“ unterzogen zu werden. Metallchloride werden mobilisiert, Chlor ist dabei das Vehikel.

Am Feuerfestmaterial kondensierte Chloride, Sulfate und Polysulfate diffundieren in und durch das Feuerfestmaterial und bilden mit dem Stahl und seinen Legierungsbestandteilen niedrig schmelzende Metalleutektika, die ebenfalls zu Rohrkorrosionen führen können.

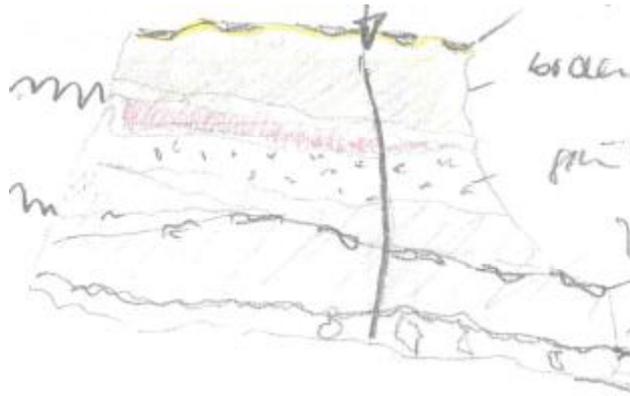
Gesamtmechanismus

Bei der Untersuchung von Originalproben aus Verbrennungsanlagen konnte folgendes festgestellt werden:

Auffällig sind die hohen Gehalte an Cr, Ni, Mn und V. diese Elemente können nur vom Stahl der Kesselrohre stammen, die durch Chlokorrosion gelöst wurden und in die Mörtelmasse diffundieren. Dies deckt sich mit der Tatsache, dass hinter den Feuerfestmassen eine starke Korrosion der Kesselrohre stattfindet. Der Transport refraktärer Elemente wie Cr und Ni erfolgt offensichtlich in Form der Chloride in das Feuerfestmaterial hinein.

Bei Platten sind diese Effekte noch deutlicher und in den oberflächennahen Bereichen am Rauchgas kommt es zu den stärksten Anreicherungen nicht nur der „Rauchgas-Elemente“ Cl, S und Zn. Sondern auch zu den „Stahl-Elementen“ Cr, Ni und V.

Im Mörtel kommt es zu einem bevorzugten Transport von Cr gegenüber Ni. Während in der Platte sich beide Elemente konstant verhalten, wie ihr Ni/Cr- Verhältnis zeigt. An der Plattenoberfläche kommt es zu einer Anreicherung von Schwefel (=SO₄) und Chlor in den Asche- und Ansatzlagen. Dabei wird Ni sowohl über die Cl-Phase als auch SO₄-Phase transportiert, wie die Ni/Cl- und Ni/S-Verhältnisse zeigen.



Schlussfolgerungen

Die festgestellte Korrosion folgt einem Temperaturprofil zwischen Rauchgas und Kesselrohren. Die führt zu sehr starken mechanischen Spannungen und resultiert in einer starken Rissbildung der Platten bis zum Kesselrohr.

Entlang dieser Wegbarkeiten und entlang den bereits vorhandenen interkristallinen Hohlräumen in der Grundmasse des Feuerfestmaterials bahnen sich die mit Chlor, Sulfat, Zink und Blei (bzw. ihren entsprechenden gasförmigen Chloriden) beladenen Rauchgase einen Weg. Die Reaktion dieser aggressiven Gase mit dem Stahl der Kesselrohre führt zu starken Korrosionen unter Freisetzung von Fe, Cr, Ni, und V. Diese Elemente werden im Gas ganz offensichtlich speziert und in das Feuerfestmaterial transportiert, wie RFA-Analysen zeigen. Dabei kommt es zu Reaktionen mit dem Feuerfestmaterial und zu Mineralneubildungen unter Freigabe von Chlor-Gas.

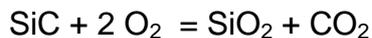
Alle diese mineral bildenden Reaktionen sind mit einem Volumenzuwachs verbunden und verstärken dadurch die Rissbildung im Feuerfestmaterial und erzeugen neue Wegbarkeiten für aggressive Rauchgase. Modellhaft kann dies an der beobachteten Spinell- und Zn-Melilith (Hardystonit)-Bildung beschrieben werden.

Bildung von Spinellen

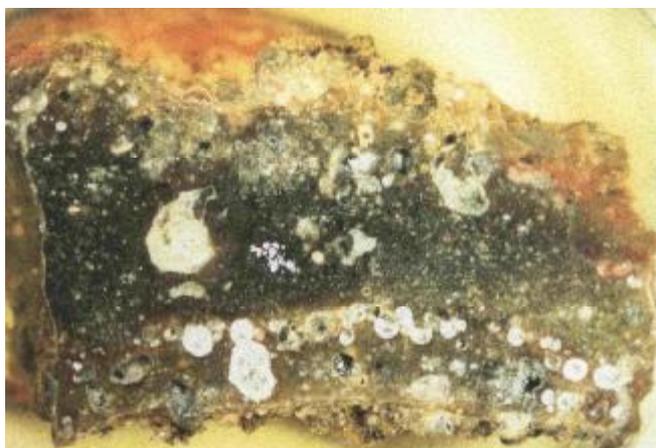
Entlang von Rissen und Poren in Feuerfestmaterialien treten Reaktionen zwischen dem Elementarinventar des Rauchgases ($\text{Cl}_2 + \text{Zn}$, Pb , ZnCl_2) und bereits gelöstem Elementarinventar der Kesselrohre (Cr , Fe , Ni , V) auf, nicht aber an der Oberfläche der Kesselrohre. Es kommt unter oxidierenden Bedingungen zur Kristallisation von Spinellen $((\text{Fe}, \text{Zn})(\text{Cr}, \text{Fe}, \text{V}, \text{Al}), \text{O})$ und zu einer zusätzlichen Freisetzung von Chlor, das wiederum erneut korrodierend auf die Kesselrohre an der Rückwand der Feuerfestmaterialien wirkt.

Bildung von Zn-Melilithen

Bereits bei geringen Sauerstoffpartialdrücken kann es zur Bildung von Zn-reichen Melilithen bis hin zum Hardystonit ($\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$) kommen. Zum einen können die Zn-haltigen Rauchgase mit den primären Al-reichen Melilithen reagieren und so Zn-reiche Melilith-Mischkristalle entstehen. Dabei ist kein Sauerstoff an der Reaktion beteiligt und die Bildung Zn-reicher Melilithen hängt daher nicht von den Oxidationsbedingungen des Rauchgases ab. Zum anderen kann die folgende Modellreaktion für die Bildung von Hardystonit abgeleitet werden, die mit einer vorausgehenden Oxidation von SiC zu SiO_2 verbunden sein muß:



Hier ist Sauerstoff beteiligt und die Reaktion wird über den Sauerstoffpartialdruck im Rauchgas kontrolliert. Offenbar sind die Bedingungen in den Kesselgasen oxidierend genug, um selbst an der Oberfläche des Feuerfestmaterials Hardystonit bilden zu können, wie dies beobachtet wurde. Wie bei der Spinellbildung wird Chlor-Gas freigesetzt, das wiederum erneut korrodierend auf die Kesselrohre an der Rückwand des Feuerfestmaterials wirken kann.



Lösung

Es bieten sich als Ansatzpunkte für eine Verminderung der Korrosion die Unterbrechung des Chlorkreislaufs, die Beeinflussung der Sulfatisierungsreaktion sowie die Beeinflussung des Sauerstoffpartialdruckes im Verbrennungsraum bzw. im System Feuerraum/Feuerfestmaterial an.

Aber viel versprechender ist der Ansatz einer Unterbrechung des Halogenkreislaufes:

Fixierung der Halogenide (Metallhalogenide) in der Schlacke oder Mobilisierung der Halogenide unter Vermeidung der Abscheidung im Hochtemperaturbereich.

Die Untersuchungen zeigen die Bildung von Hardystonit bzw. Zn-reichen Melilithen aus Calcium- bzw. Zinkchloriden und Metallen der Kesselrohre. Wenn die Hardystonitbildung bereits an der Oberfläche des Feuerfestmaterials oder den Kesseloberflächen initiiert werden kann, wird Zn auf dem Feuerfestmaterial gebunden. Chlor wird an der Oberfläche freigesetzt und kann so vom strömenden Rauchgas abgeführt werden. Dies verhindert oder vermindert dadurch die Chlorkorrosion in die Tiefe und dadurch auch die Korrosion der Kesselrohre.



Praktische Umsetzbarkeit

Die Eindüsung eines entsprechenden Additives in den Feuerraum oder vor der Kesselanlage führt zu einer Versiegelung der Oberflächen durch die Hardystonitbildung und der Unterbrechung der Zn und Cl Kreisläufe.

Die Fixierung von Zn in einer Ca-Silikat-Verbindung lässt das Rauchgas an $ZnCl_2$ verarmen. Dadurch kommt es zu einer verminderten Bindung von Zn-haltiger Sulfate (Ca-Zn-Palmerit) in den Kesselaschen innerhalb des Sulfatfensters. Da Ca-Zn-Palmerit nur geringe Stabilität ($<550^\circ C$) besitzt und sich zu $ZnSO_4$ zersetzt, das bei $600^\circ C$ schmilzt, wird auch speziell bei den Überhitzern die Sulfat-induzierte Korrosion vermindert.

Nach dem Aufbauen einer ersten Versiegelungsschicht wird zwar durch Abrasion die Hardystonitschicht verringert, aber durch fortlaufende Dosierung des Additives wird in gleichem Maße die Neubildung von Hardystonit initiiert.

Zusammensetzung des Additives:

(Korngröße 100% kleiner $125\ \mu m$)

	Anteile (%)
SiO_2	44,23
TiO_2	0,34
Al_2O_3	6,61
Fe_2O_3	2,54
MnO	0,07
MgO	1,95
CaO	41,27
Na_2O	1,22
K_2O	1,60
P_2O_5	0,17

Auf Grund der geringen Menge des Additives sind keine Auswirkungen auf die Schlacke zu erwarten. In der Rauchgasreinigung sind höhere Gehalte an HCl zu erwarten, die aber von den folgenden Rauchgasreinigungsstufen beherrscht werden.

Die Anwendung eines Spezialadditives führt zu einer deutlich reduzierten Korrosion und damit zu einer verlängerten Reisezeit der Anlage. Die Reparatur- und Instandhaltungskosten reduzieren sich erheblich.