

Procermo

Feuerfeste Produkte GmbH

Maßnahmen gegen Schäden durch Alkaliangriff in Feuerungen durch Alkaliresistente feuerfeste monolithische Produkte

Alkalikorrosion wird in erster Linie in Verbrennungsanlagen beobachtet, in denen die entstehenden Aschen trocken und nicht eingeschmolzen werden.

Ein erstes Indiz für Alkalibursting sind großflächige schalenförmige Abspaltungen der feuerfesten Auskleidung. Diese Abspaltungen bilden sich über große Bereiche der Auskleidung, parallel zur Rohrwand aus.

Ein für Alkalibursting typisches Schadensbild ist in Bild 1 dargestellt. Die hier zu erkennenden Risse haben sich parallel zur Materialoberfläche ausgebildet.

Innerhalb dieser Risse haben sich Alkalien abgelagert.



Bild 1: Durch Alkalikorrosion zerstörtes Ausbruchstück einer feuerfesten Auskleidung



Bild 2: Durch Schwefelkorrosion zerstörter Ankerstift

Bei allen Schadensbildern wurden nicht unerhebliche Korrosionen an den Verankerungen festgestellt. Bild 2 zeigt einen korrodierten Ankerstift, der durch Schwefelkorrosion zerstört wurde. Die Volumenzunahme des Stiftes führt bekanntlich zu erheblichen Spannungen im Feuerfestmaterial, das den Anker umgibt. Diese Spannungen führen zu lokalen Belastungsspitzen in der Auskleidung. Hierdurch werden Schäden induziert. Untersuchungen ergaben, dass bei einer Vielzahl von Schäden die Ursache der Korrosion in einer Alkali-/Eisen- sowie einer Schwefelkorrosion zu finden war. Im Temperaturbereich von 50°C bis 150°C finden wir den

Bereich der elektrochemischen Korrosion. Bei Rohrwandtemperaturen oberhalb von 250°C spielt diese Korrosionsart während des Betriebes eine untergeordnete Rolle.

Zwischen 400°C und 700°C bildet sich ein weiterer Bereich mit hohen Korrosionsraten aus. Hier laufen vorwiegend Korrosionen mit Alkaliverbindungen ab. Dieser Bereich wird bei Anwesenheit von Schwefel durch Schwefelkorrosion überlagert.

Der Temperaturbereich, in dem diese Korrosionen ablaufen, ist in jeder Auskleidung unabhängig von der Hauptrohstoffkomponente, wie z. B. Aluminiumoxid, Bauxit oder Siliciumcarbid, vorhanden.

Mechanismus der Alkalieinlagerung

Der Mechanismus der Alkalieinlagerung in einer funktionsfähigen Auskleidung ist in Bild 3 dargestellt.

Das feuerfeste Material wird auf einer gekühlten Rohrwand installiert. Bei einer Medientemperatur von ca. 250°C und einer Feuerraumtemperatur von 1400 °C stellt sich auf der Rohroberfläche eine Temperatur von ca. 300°C ein. Infolge von Staubablagerungen auf der Oberfläche der feuerfesten Auskleidung wird eine Oberflächentemperatur von ca. 1.000°C erreicht. Diese Temperatur wird innerhalb der Auskleidung bis auf die Rohroberflächentemperatur gesenkt.

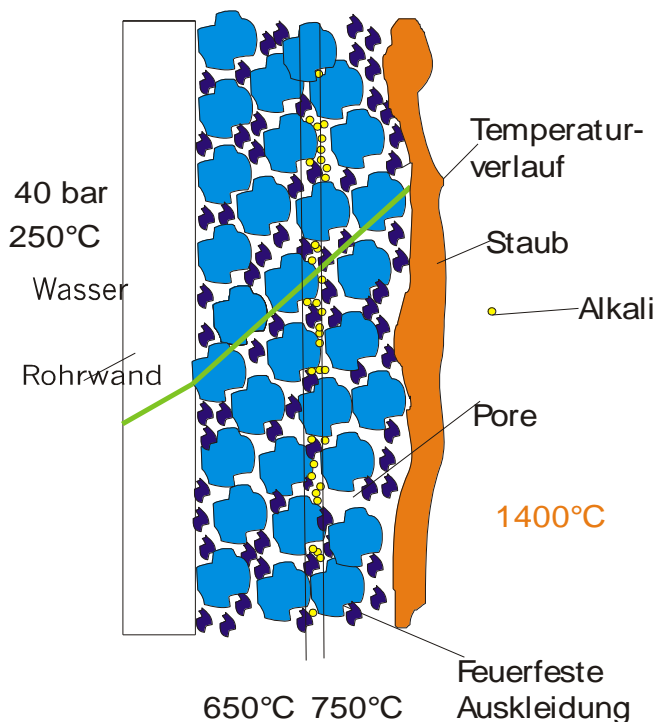


Bild 3: Schematische Darstellung des Schadensablaufes infolge von Alkalidiffusion in die feuerfeste Auskleidung.

Innerhalb der Auskleidung sind makroskopische und mikroskopische Poren vorhanden, die in Bild 3 weiß dargestellt sind. Die während der Verbrennung entstehenden Alkaliverbindungen liegen bei einer Feuerraumtemperatur von ca. 1.400 °C im gasförmigen Aggregatzustand vor.

Infolge des Temperaturgefälles innerhalb der feuerfesten Auskleidung diffundieren die gasförmigen Alkalien in Richtung der kälteren Rohrwand in die Auskleidung.

Im Temperaturbereich von 650°C bis 750°C kondensieren diese Alkaliverbindungen aus der Gasphase in die Flüssig/Feststoffphase aus. Infolge des Kondensationsvorganges werden vorhandene Poren verschlossen. Eine weitere Einlagerung von Alkalien erfolgt nach Verbrauch des vorhandenen Porenvolumens nicht.

Eine Schädigung der feuerfesten Auskleidung ist bisher nicht eingetreten.

Im Temperaturbereich von 650°C bis 750°C treten irreversible Volumenvergrößerungen auf. Hierdurch werden innerhalb der Auskleidung sehr hohe Zugspannungen aufgebaut. Diese führen zu einer minimalen Rissbildung. In diesen neu entstandenen Rissen ist freies Porenvolumen vorhanden, in dem weitere Alkalien kondensieren können und das vorhandene, neu entstandene

Porenvolumen verschließen. Dieser Vorgang wiederholt sich nach einem Temperaturwechsel so häufig, bis das gesamte Material parallel zur Oberfläche abplatzt. (Bild 1)

Lösungsansätze zur Minimierung von Schäden durch Alkalieinlagerungen

Es werden zwei unterschiedliche Lösungsansätze gesehen, um eine Zerstörung der Auskleidung zu minimieren. Diese betreffen zum einen die Schichtdicke der Auskleidung mit Anpassung des feuerfesten Rohstoffes in Bezug auf die Wärmeleitfähigkeit.

Zum zweiten, ist eine Optimierung des Bindsystems in Bezug auf Alkalibeständigkeit erforderlich.

Optimierung der Schichtdicke und des feuerfesten Rohstoffes:

Die Kondensation der Alkalien -der Übergang der Gas- in die Flüssig- / Feststoffphase- erfolgt im Temperaturbereich von 650°C bis 750°C. Ziel ist es, die Kondensationszone aus der feuerfesten Auskleidung heraus, auf die feuerraumseitige Oberfläche der Auskleidung zu verschieben. Dies ist durch zwei Faktoren möglich:

1. Verringerung der Schichtdicke der Auskleidung
2. Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit des feuerfesten Material. Dies ist ausführbar, wenn von dem Basiswerkstoff Aluminiumoxyd mit geringer Wärmeleitfähigkeit auf den Werkstoff Siliciumcarbid mit höchster Wärmeleitfähigkeit gewechselt wird.

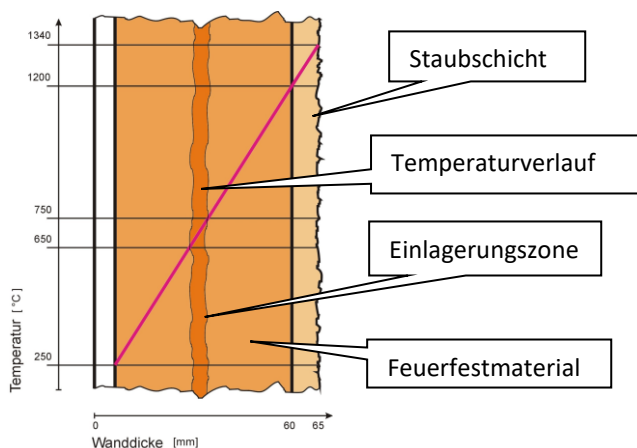


Bild 4: Einlagerungszone mit einer Wärmeleitzahl von 3 W/mK der Auskleidung

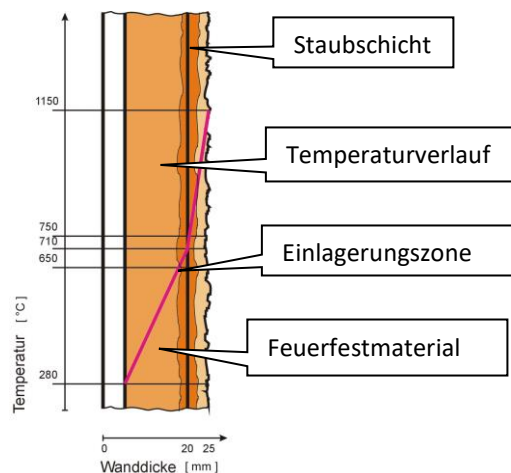
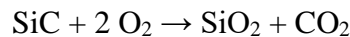


Bild 5: Einlagerungszone mit einer Wärmeleitzahl von 8,5 W/mK der Auskleidung

In Bild 4 ist der Temperaturverlauf der kritischen Zone mitten in der feuerfesten Auskleidung sichtbar. Bild 5 zeigt den Verlauf dieser kritischen Zone bei Wechsel der feuerfesten Auskleidung von einer aluminiumoxidhaltigen zu einer siliciumcarbidhaltigen Feuerfestmasse. Gleichzeitig wird die Materialdicke von 60 mm auf 20 mm verringert. Hier erfolgt die Kondensation der schädlichen Alkalien jetzt außerhalb der feuerfesten Masse. Eine direkte Schädigung durch Alkalieinlagerungen ist nicht zu erwarten.

Anpassung der feuerfesten Bindsysteme

- „*Low cement technologie*“
Durch den Einsatz feinsten Bindemittel ist es gelungen, Zementanteile zu minimieren. Ein wesentlicher Vorteil dieser LC-Produkte ist die niedrige Porosität. Weiterhin verfügen **Procermo** Produkte über die Eigenschaft, dass sie mit niedrigsten Wassergehalten zugestellt und optimal verdichtet werden können.
- „*Interne Selbstglasur*“
Durch spezielle Zusätze durchlaufen **Procermo**-Produkte während der Trocknung einen Sinterprozess. Hier werden vorhandene Poren durch die „*Interne Selbstglasur*“ verschlossen. Die entstehende Schutzschicht ist resistent gegen den Angriff der kondensierenden Alkalien.
- „*Externe Schutzschicht*“
Wir verwenden für unsere **Procermo**-Produkte hochreines Siliciumcarbid (SIC). Dieses durchläuft oberhalb von 700°C eine Oxidation.



Diese Schicht, die in atomarer Stärke um das Korn aufgebaut wird, schützt das SIC-Korn vor weiterer Korrosion. Bei Anwesenheit von K_2O aus der Verbrennung wird mit dem gebildeten SiO_2 eine weitere Schicht gebildet.



Diese versiegelt die Oberfläche und verhindert weiteres Eindiffundieren von Alkalien.

Ein weiterer innovativer Schritt ist **Procermo** mit der Entwicklung der „Sol-Gel-Massen“ gelungen. Ein absoluter Vorteil dieser **Procermo**-Produkte ist die hohe Verdichtung des Materials bei der Montage. Diese Produkte enthalten kein Wasser, das Bindemittel wird vor Ort dem Produkt beigemischt. Nach relativ kurzer Aushärtezeit wird bereits eine hohe Festigkeit erreicht. Ein schnelles Aufheizen dieser **Procermo**-Produkte ist daher möglich, da dem Produkt kein Wasser beigefügt ist, was einen größeren Aufwand für die Trocknung zur Folge hätte. Ferner befinden sich keine Zementanteile im Produkt, die durch Alkalien angegriffen werden können.

Folgende Maßnahmen führen zu einer Verringerung der Alkalikorrosion:

- **Geringe Materialdichte**
- **Hohe Wärmeleitfähigkeit**
- **Niedrige Porosität**
Low Cement Technologie
- **Interne Glasurbildung**
Selbstglasurbildner
- **Externe Schutzschichtausbildung**
Siliciumcarbid
- **Phosphatbindung**
Siliciumcarbid
- **Sol-Gel-Produkte**

Für weitergehende Informationen wenden Sie sich bitte an:

Procermo

Feuerfeste Produkte GmbH

Dr. Uwe Morgenstern

E-Mail: uwe.morgenstern@procermo.de

Telefon: +49 2305 892943