

Monolithische Auskleidungen in
- Biomasseverbrennungsanlagen
- Müllverbrennungsanlagen

Dr. Uwe Morgenstern, Procermo Feuerfeste Produkte GmbH, Castrop-Rauxel

Kurzfassung

Es wird die Ursache für Schäden in Feuerfestsystemen durch Alkalibursting aufgezeigt. Geeignete Gegenmaßnahmen sind durch entsprechende Materialauswahl und konstruktive Designanpassung möglich. Im Vortrag wird ansatzweise gezeigt, wie die konstruktiven Maßnahmen unter Berücksichtigung der Materialauswahl zu planen sind, um das Alkalibursting zu minimieren.

1. Einleitung

Durch Kontakte zu Anlagenbauern, Montageunternehmen und Betreibern haben wir einen intensiven Austausch an Informationen zu Problemen mit Auskleidungen in vielfältigen Anlagen. Speziell im Bereich der Biomasse- und der Müllverbrennungsanlagen haben wir eine neue Qualität von Schadensbildern festgestellt.

Diese neue Qualität von Schäden äußert sich in einer massiven Veränderung innerhalb der Bindematrix der klassischen Feuerfestprodukte, wie sie bisher in Biomasse- und Müllverbrennungsanlagen eingesetzt sind. Bei der Erfassung der Schäden wurde großer Wert auf die visuelle Bewertung gelegt. Hierbei wurde überprüft, wo die Entstehung des Schadens ihren Ursprung nahm. Ob in Oberflächennähe, oder -rohrseitig und in welchem Abstand von der Feuerraumseite.

Es wurden chemische Analysen durchgeführt, um Veränderungen in der Materialstruktur zu erkennen, weiterhin wurden wärmetechnische Berechnungen ausgehend von den Betriebsparametern ausgeführt, um Ähnlichkeitsmodelle zu konstruieren und zu bewerten.

Festgestellt wurde, dass für eine Vielzahl von Schäden die Ursache in der Anwesenheit von Alkalien zu sehen ist. Hierbei ist die Art der vorliegenden Alkaliverbindungen, die Kombination in der diese Alkalien gefunden wurden, deren unterschiedliche Partialdrücke untereinander sowie die Betriebsparameter verantwortlich.

2. Schadensaufnahme

Im Folgenden werden die wesentlichen Schadensbilder angeschnitten und mögliche Lösungswege skizziert. Wegen der Komplexität des Feuerfestsystems bestehend aus metallischer Verankerung und monolithischer Masse, muss auch kurz auf die Schäden an Verankerungssystemen eingegangen werden.

2.1 Stiftkorrosion

Bei allen Schadensbildern wurden nicht unerhebliche Korrosionen an den Verankerungen festgestellt. Auf der Folie 3 ist ein korrodierter Ankerstift dargestellt. Dieser wurde durch Schwefelkorrosion zerstört. Die Volumenzunahme des Stiftes führt zu erheblichen Spannungen im Feuerfestmaterial das den Anker umgibt. Diese Spannungen führen zu lokalen Belastungsspitzen in der Auskleidung. Hierdurch werden Schäden induziert. Unsere Untersuchungen ergaben, dass bei einer Vielzahl von Schäden die Ursache der Korrosion in einer Alkali-, Eisen- sowie einer Schwefelkorrosion zu finden war. Betrachten wir die

Korrosionsrate von Stahl in Abhängigkeit von der Temperatur, ergibt sich der auf Folie 3 dargestellte Verlauf.

Im Temperaturbereich von 50°C bis 150°C finden wir den Bereich der elektrochemischen Korrosion. Bei vorhersehbaren Rohrwandtemperaturen oberhalb von ca. 250°C spielt diese Korrosionsart während des Betriebes eine untergeordnete Rolle.

Ab ca. 400°C bis ca. 700°C bildet sich ein zweiter 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, Siliziumkarbid vorhanden.

Eine technische Maßnahme den kritischen Temperaturbereich für die Ankerkorrosion zu vermindern, ist die Anker so weit zu verkürzen und der Rohrgeometrie anzupassen, dass die Arbeitstemperatur für die Anker im Temperaturprofil von 250°C bis ca. 350°C liegt.

2.2 Alkalikorrosion

Bei der chemischen Überprüfung der geschädigten Auskleidungen wurde mehr oder weniger das gesamte Spektrum der Alkalien innerhalb der Auskleidung verteilt, gefunden. Bei genauerer Überprüfung wurden hier jedoch drei gravierend unterschiedliche Schadensbilder festgestellt, die mit der überwiegenden Anwesenheit bestimmter Alkaliverbindungen korrespondierten. Im Folgenden werden die Schadensbilder unter Berücksichtigung der physikalischen und chemischen Vorgänge die schadensursächlich sind, beschrieben.

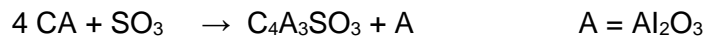
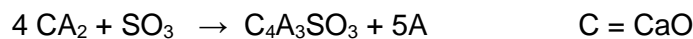
Grundsätzlich liegen alle Alkalien bei der Verbrennung in gasförmiger Form vor. Infolge des Temperaturunterschiedes der „kalten Rohrwand“ zum Feuerraum diffundieren gasförmige Alkalien, die in Wandnähe vorhanden sind, in die feuerfeste Auskleidung. Diese kondensieren bei 650°C bis 750°C aus der Gasphase aus. Diese Kondensation erfolgt im Inneren der feuerfesten Auskleidung. Die kondensierten Salze füllen vorhandene Poren auf und verschließen diese. Die Folge ist eine Verringerung der Elastizität sowie eine Abnahme der Temperatur Wechselbeständigkeit.

2.2.1 Einlagerung von Alkalien

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von NaCl, KCl, Na₂SO₄, K₂SO₄ werden vorwiegend die vorhandenen Poren verschlossen. Die Einlagerung dieser Alkalien alleine verursacht keinen Schaden. Änderungen der Betriebstemperatur, die sich auf die Temperatur innerhalb der Auskleidung auswirken, führen zu Spannungsunterschieden innerhalb des Feuerfestmaterials. Da die Elastizität sowie die Temperaturwechselbeständigkeit durch die Alkalisalze stark eingeschränkt wurden, platzt das Material scheibenweise parallel zur Feuerraumwand ab. Die abgeplatzten Schalen wiesen eine hohe Härte und Bruchfestigkeit auf. Folie 4. Dieses Schadensbild wurde bei ca. 70 % aller Schäden ausgemacht, die auf Alkalieinflüssen zurückzuführen waren.

2.2.2 Reaktionen der Bindematrix

Bei Vorhandensein von NaCl, KCl, Na₂SO₄, K₂SO₄ und bei zusätzlicher Anwesenheit von SO₂/SO₃ haben wir ein vollständig anderes Schadensbild, wenn auch die Ursachen korrespondieren. Auch hier kondensieren die Alkalien in der feuerfesten Auskleidung. Zusätzlich finden Reaktionen der Sulfate mit den CA-Anteilen der Bindematrix statt.



Diese Reaktionen haben eine direkte Volumenvergrößerung der Bindematrix zur Folge. Die Struktur des Produktes wird aufgeweitet, das Gefüge wird zermürbt und weiter Alkalien können in das Material diffundieren. Der Schadensvorgang setzt sich hier durch das gesamte Material fort. In der Regel wird das schadhafte Material nicht gefunden, es wird während des Betriebes von der Wand „gewaschen“ und mit der Schlacke ausgetragen.

Dieses Schadensbild wurde bei ca. 10 % der Schadensfälle beobachtet, wobei diese Art der Schäden in jüngster Zeit häufiger auftritt.

3. Lösungsansätze zur Verminderung von Schäden durch Alkaliangriff

Es werden zwei unterschiedliche Lösungsansätze gesehen um eine Zerstörung der Auskleidung zu minimieren. Diese betreffen zum einen die Schichtdicke der Auskleidung, des Weiteren muss eine Optimierung der Materialien in Bezug auf Alkalibeständigkeit erfolgen.

3.1 Betrachtung der Auskleidungsdicke

In Verfolgung der Tatsache, dass Alkalien in der Regel im Temperaturprofil von 650° C bis 750° C innerhalb der Auskleidung kondensieren, wurden für zwei typische Auskleidungsmaterialien Berechnungen durchgeführt. Ziel dieser Berechnungen war es, den Temperaturverlauf innerhalb der Auskleidung zu ermitteln und mit den Einlagerungszonen von Alkalien, wie sie aus Schadensbildern bekannt sind, zu vergleichen. Diese Berechnungen wurden für ein Produkt auf der Rohstoffbasis von Aluminiumoxid bei einer typischen Auskleidungsdicke von 60 mm über Rohrscheitel und einer hoch SiC-haltigen Stampfmasse mit einer typischen Schichtdicke von 25 mm durchgeführt.

Für beide Berechnungen wurde von einer Feuertemperatur von 1400°C und einer Rohrwandtemperatur von 250°C ausgegangen. Zusätzlich wurde eine Staubbiladung von 5 mm auf der Auskleidung zugrunde gelegt.

In Folie 7 ist der Temperaturverlauf in einer 60 mm und 30 mm dicken Auskleidung mit 5 mm Staubbiladung bei einer Feuerraumtemperatur von 1.400°C und einer Rohrwandtemperatur von 250°C. dargestellt

Betrachten wir das Ergebnis der Masse aus Aluminiumoxid ist festzustellen, dass rechnerisch das Schadensbild bei ca. 30 mm Schichtdicke auftreten sollte.

Folie 7 zeigt eine Scherbe mit einer Dicke von 25 mm. Die Einlagerungszonen mit Rissbildung sind klar zu erkennen. Die Dicke der Scherbe mit ca. 25 mm entspricht ziemlich genau dem vorher berechneten Profil. Eine weiter durchgeführte Rechnung, bei der mit der vorhandenen Restwanddicke von 30 mm gerechnet wurde zeigt, dass die Schädigung nach wie vor mittig in der Auskleidung zu finden ist.

Die für das zweite hochwärmeleitende Produkt, eine 85% Siliciumcarbidhaltige (SiC) Masse, durchgeführte Berechnung zeigt ein vollständig anderes Ergebnis. Die Berechnungen sind auf Folie 8 dargestellt. Bei der üblichen Bestampfungsdicke von 25 mm ist hier rechnerisch eine Schädigung in einer Entfernung von 5 mm von der Oberfläche zu erwarten. Bei einer Verringerung der Bestampfungsdicke um 5 mm auf 20 mm zeigt sich, dass die Kondensationszone in Oberflächennähe und der oberflächennahen Staubschicht eingestellt wird. Dies führt dazu, dass Schäden erst nach längeren Betriebszeiten zu erwarten sind.

Folie 8 ist der Temperaturverlauf in einer 25 mm und 20 mm dicken SiC-Bestampfung mit 5 mm Staubbiladung bei einer Feuerraumtemperatur von 1.400°C und einer Rohrwandtemperatur von 250°C.

Auch hier ist ein abgeplatztes Teilstück einer solchen 25 mm dicken Auskleidung dargestellt. Das Teilstück besteht aus dem Oberteil eines keramischen Röhrchens, das den Ankerstift schützen soll. Die weißen Ablagerungen sind kondensierte Alkalisalze, die das Röhrchen und die Stampfmasse geschädigt haben. Die dicke dieser Schicht beträgt wie zuvor berechnet 5 mm.

Durch eine geeignete Wahl des feuerfesten Materials mit gleichzeitiger dünnerer Auskleidungsschicht ist es möglich, die Kondensationszone von Alkalien in die Oberflächennähe der Auskleidung, im Idealfall in die Staubschicht auf der Auskleidung, zu legen.

Die ist ein erster konstruktiver Schritt, um Schäden durch Alkalibursting zu minimieren.

3.2 Entwicklung alkaliresistenter Produkte

Ein weiterer Schritt war die Anpassung an die neuen höheren Beanspruchungen, die durch die Veränderung der Brennstoffe an unsere Produkte gestellt wurden. Diese Anpassung wurde bereits vor einigen Jahren eingeleitet. Unsere Produkte wurden dahingehend verbessert, dass sie dem heutigen Wissen um die Schadensentstehung durch Alkalien entsprechen. Produkte von Procermo entsprechen seit langem den höchsten Anforderungen, die an monolithische Produkte gestellt werden.

- „low cement technologie“

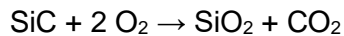
Durch den Einsatz feinsten Bindemittel ist es gelungen den Zementanteil zu minimieren. Ein wesentlicher Vorteil dieser LC-Produkte ist die niedrige Porosität. Weiterhin haben wir unsere Produkte dahingehend verändert, dass sie mit niedrigsten Wassergehalten zugestellt und optimal verdichtet werden können.

- „Interne Selbstglasur“

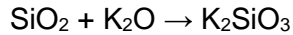
Durch spezielle Zusätze durchlaufen unsere Produkte während der Trocknung einen Sinterprozess. Dieser hat zwei wesentliche Effekte, vorhandene Poren werden durch eine interne Selbstglasur verschlossen und die entstehende Schutzschicht ist resistent gegen den Angriff von kondensierenden Alkalien.

- „Externe Schutzschicht“

Wir verwenden für unsere Produkte hochreines Siliziumcarbid (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 K₂O aus der Verbrennung wird mit dem gebildeten SiO₂ eine weitere Schicht gebildet.



Diese versiegelt die Oberfläche und verhindert weiteres Eindiffundieren von Alkalien.

4. Zustelltechniken

Um diese neu entwickelten Produkte optimal zu installieren, müssen die bekannten Montagetechniken überdacht bzw. angepasst werden.

Hier ist insbesondere auf eine optimale Verdichtung des Produktes mit geringst möglichem Wasseranteil zu achten.

In Folie 10 sind die heute üblichen Zustellverfahren mit den derzeit erforderlichen Wasseranteilen aufgelistet.

Es wurde gezeigt, dass die CA-Anteile des Zementes in der Bindematrix durch SO₂/SO₃ stark geschädigt werden. Um diese Schädigung zu vermeiden müssen Low-Cement-Produkte bzw. Non-Cement-Produkte verwendet werden. Diese werden in der Regel nur als Vibriermassen, selbstfließende Massen und Stampfmassen angeboten. Bei der Installation können diese Materialien mit Ausnahme der Stampfmassen nur in größeren Schichtdicken eingebracht werden.

Für das LPG-Spritzverfahren wird eine handelsübliche Spritzmaschine verwendet. Die einzige Änderung ist in der neu entwickelten Spritzlanze zu finden. Diese ist als Vormischstrecke ausgelegt. Im Eintrittsbereich des Spritzgutes in die Mischstrecke wird Wasser unter hohem Druck in die Mischstrecke geschossen. Durch die hohe kinetische Energie der Wassertropfen werden diese zu extrem kleinen Tropfen zerstäubt. Die kleinen Tropfen verfügen über eine große Oberfläche, die es ermöglicht in der Mischstrecke eine optimale Benetzung des Spritzgutes erreichen. Dies führt unter anderem dazu, dass die Produkte nur eine Feuchte von ca. 5 % für das Spritzen benötigen.

5. Zusammenfassung

Es wurde gezeigt, welche Einflüsse durch Alkalien auf das System feuerfeste Auskleidungen, bestehend aus Anker und monolithischer Verkleidung, einwirken. Es muss festgestellt werden, dass es nicht möglich ist, die Beschädigung von monolithischen Auskleidungen gänzlich zu vermeiden. Es ist aber möglich, unter Berücksichtigung der Betriebsparameter der jeweiligen Verbrennungsanlage, unter

Einbeziehung des hier gezeigten, in erster Linie durch konstruktive Anpassungen der Auskleidungsdicken, dass Entstehen der Schäden auf einen späteren Zeitpunkt zu verschieben.

Als Lösungswege für eine langlebige und optimierte Lebensdauer der Auskleidung werden folgende Ansätze gesehen:

-Ankerlänge verkürzen um diese in einem Temperaturfenster zu betreiben, in welchen die minimalste Korrosion erwartet wird (< 350°C).

-Schichtdicke der feuerfesten Auskleidung unter Berücksichtigung der optimalen Materialparameter vermindern, um die Kondensationszone 650°C bis 750°C in die vorderste Schicht der Auskleidung bzw. in die Staubschicht zu verlegen.

- Einsatz von porenreduzierten Produkten
- Übergang auf Produkte mit niedrigen Zementgehalten (LC-Betone)
- Materialien mit interner Selbstlasur verwenden
- Produkte mit externer Schutzschichtausbildung (Siliciumcarbid) auswählen
- Zustellverfahren wählen, dass mit geringsten Wasseranteilen auskommt

Völlig vermeiden können wir Korrosionsvorgänge nicht. Wir können aber unter Beachtung der Schadensursache und der Anpassung der feuerfesten Produkte, wie wir es mit unseren Procerno Produkten erreicht haben, den richtigen Weg weisen, um zu helfen längere und störungsfreie Betriebszeiten zu ermöglichen.