

Der Einsatz rauchgasseitiger Additive vor dem Hintergrund der verschieden starken Korrosions- und Verschmutzungsgefährdungen unterschiedlich ausgelegter Müllheizkraftwerke

Prof. Dr. Kautz, Karl, Büro für Abfallberatung, Martinsheim
Dr. Warnecke, Ragnar, GKS, Schweinfurt

Inhalt:

1. Ausgangssituation
2. Belag-Kennzahlen für Verschmutzungs- und Korrosionsgefährdung und Anlagenkonzepte
3. Zum Einsatz von rauchgasseitigen Additiven
4. Neue Erfahrungen beim Einsatz von Additiven
5. Durchzuführende Untersuchungen
6. Zusammenfassung und Ausblick

1. Ausgangssituation

Ende der sechziger, d. h. vor etwa 30 Jahren, Anfang der siebziger Jahre des vorigen Jahrhunderts wurden nach dem Auftreten schwerer rauchgasseitiger Korrosionen an hauptsächlich Verdampferrohren im 1. Zug und Überhitzerrohren von Hausmüllverbrennungsanlagen umfangreiche Untersuchungen zu den Ursachen der Probleme begonnen und durchgeführt (Literatur (1) - (6)). Die Ergebnisse aus diesen Untersuchungen wurden 1977 in den USA diskutiert (Literatur (7) und (8)) und seitdem als gültig akzeptiert.

Danach lassen sich fast alle Korrosionserscheinungen an Wärmetauscherrohren auf Reaktionen mit Chlorverbindungen zurückführen, nur in einem Fall konnte Sulfatkorrosion festgestellt werden:

1. Zeitlich begrenzte Eisenchloridbildung bei der ersten Schichtbildung am "blanken" Stahl beim Anfahren (3);
2. Korrosion durch FeCl_2 -/ FeCl_3 -Bildung und -Verflüchtigung in sauerstoffarmer Rauchgasatmosphäre (3);
3. Korrosion durch Chlor, welches bei der Sulfatisierung von an den Rohrwänden "kondensierten" Alkali- und Metallchloriden freigesetzt wird (3), (8);
4. Korrosion durch eutektische Schmelzbildung von Alkali- und Schwermetall-Chloriden (2), (3);
5. Korrosion durch Alkalisulfatschmelzen bei hohen Alkali- und Schwefelgehalten im Müll und Rohrwandtemperaturen über 550°C (6).

Zum möglichen Einsatz von Additiven wurde 1984 (9), nachdem in Deutschland die aufgetretenen o. a. Probleme hauptsächlich konstruktiv gelöst worden waren, ausgesagt:

"Bei Vorliegen ungünstiger konstruktiver und betrieblicher Bedingungen, welche sich ohne hohen Aufwand nicht verbessern lassen, sowie im Falle schlechter Brennstoffqualitäten (insbesondere bei schwerem Heizöl) sollte der Einsatz von Additiven in Betracht gezogen werden. Über das zu verwendende Additiv muss in jedem einzelnen Fall aufgrund von vergleichenden Überlegungen oder besser noch Vorversuchen entschieden werden. Der Einsatz muss zumindest in den ersten Monaten begleitet werden durch möglichst genaue betriebliche Überwachungen. In Bezug auf den Ort der Additivzugabe ist Flexibilität erforderlich.

Seit der Zeit sind die rauchgasseitigen Bedingungen in Hausmüllverbrennungsanlagen hauptsächlich durch die Veränderung der Müllzusammensetzung (u. a. höherer Heizwert, Inhomogenität (10)) sowie die Umsetzung der 17. BImSchV verschlechtert worden. Das hat dazu geführt, dass (fast) alle derzeit in Betrieb befindlichen Anlagen mehr oder weniger stark (je nach konstruktiver Auslegung und dem verfeuerten Müll) unter den o.a. Problemen leiden und der Einsatz von Additiven zu ihrer Bekämpfung zumindest überlegenswert erscheint.

2. Belagkennzahlen für Verschmutzungs- und Korrosionsgefährdung und Anlagenkonzepte

Der Sinn und eventuell auch die Notwendigkeit der Einführung von Belagkennlinien und Belag-Grenzwerten sowie ihre Beziehung zu Korrosionsgefährdung und Anlagenkonzepten wurden von (11) und (13) herausgearbeitet.

Auf der Basis einer Vielzahl (15 Anlagen) von rauchgasseitigen Belaganalysen nach Störungen und Schadensfällen in Müllheizkraftwerken konnte festgestellt werden, dass diese mit bestimmten Gehalten an chemischen Komponenten in den Belägen der betroffenen Kesselbauteile in Verbindung gebracht werden können. Es sind dieses u.a.:

- Si-Verbindungen in schmelzflüssiger Form (Feuerraum und unterer Teil des 1. Zuges) und gas- und aerosolförmige Verbindungen (z. T. SiCl_4) im Bereich der Konvektionsheizflächen; hier geht SiO_2 in den Analysen der Beläge zumeist parallel zu Al_2O_3);
- Chloride, welche sich aus der Gasphase hauptsächlich als feste oder schmelzflüssige Alkali- und Schwermetallchloride oder als entsprechende Aerosole auf den Wärmetauscherflächen abscheiden.

Es erschien daher folgerichtig, Anlagenkennlinien (**Abb. 1 - 4**) zunächst (nur) auf den beiden Belagkomponenten Chlorid (Cl) und SiO_2 basieren zu lassen. Alle anderen Belagkomponenten sind derzeit, besonders vor dem "verwirrenden" Hintergrund der Vielzahl der vorhandenen/betriebenen Anlagenkonzepte, mit häufigen Nachinbetriebnahme-Modifikationen als nicht genügend aussagekräftig abzulehnen und auch zu sehr Müll abhängig.

Die erarbeiteten Anlagenkennlinien erlauben weiterhin auch erste Aussagen, besonders in Richtung Anlagenhersteller, bezüglich belagseitig einzuhaltender/zu empfehlender Belag-

werte als Basis für die Festlegung von Reisezeiten zwischen zwei mechanischen Offline-Reinigungen und von Standzeiten von z. B. Endüberhitzern.

Die **Abbildungen 1 - 4** zeigen beim Vergleich der Belagkennlinien der untersuchten Anlagen, dass in Abhängigkeit von Rosttyp und Feuerungsauslegung unterschiedliche Belagzusammensetzungen in Bezug auf Chlorid und SiO_2 festgestellt werden können:

- Walzenroste mit Gleichstromfeuerung "erzeugen" generell niedrigere Chloridgehalte als die anderen Rosttypen, allerdings auch (bei entsprechender, nicht optimaler Fahrweise) bis zu sehr hohen SiO_2 -Gehalten in den Belägen (**Abb. 1**). Dass der Rosttyp allein nicht die positiven Ergebnisse hervorruft, zeigen die relativ schlechten Werte der Anlagen "I" und "N" aus **Tabelle 1**;
- die danach niedrigsten Chloridgehalte hat die Anlage "C" (Vorschubrost mit Mittelstromfeuerung und Rauchgaszirkulation), nach dem Linienverlauf aus **Abbildung 2** gegenüber Anlage "F";
- der Vergleich der Belagkennlinien (**Abb. 3**) von Anlagen mit "niedrigem" Unterwindanteil, aber zum Einen als Mittelstromfeuerung (Anlage "F"), zum anderen als Gegenstromfeuerung (Anlage "J") ausgelegt, weist darauf hin, dass die Chloridbelastung der Beläge, wenn auch mit gleicher Tendenz (gleicher Rosttyp), bei der Gegenstromfeuerung im 1. Zug deutlich höher ist, die SiO_2 -Belastung aber niedriger; dabei muss die Chloridbelastung im 1. Zug auch als Gefährdung bezüglich Hinter-Feuerfest-Korrosion angesehen werden;
- bei Vorschubrosten ohne Rauchgasrezirkulation verursacht die Gleichstromfeuerung niedrigere Chlorid- und höhere SiO_2 -Gehalte in den Belägen gegenüber der Gegenstromfeuerung (**Abb. 4**) und zeigt damit die gleiche Tendenz wie bei Walzenrosten auf;
- Rückschubroste der "ersten" Generation "ausgelegt für Müll mit niedrigerem Heizwert" liegen am ungünstigen Ende der Chloridbelastung der Beläge, Rückschubroste aus den letzten Jahren befinden sich im Mittelfeld (**Abb. 5 und 6**).

Geht man davon aus, dass die Erhöhung der Chloridwerte in den Belägen sowohl die Korrosionsgefahr/Wahrscheinlichkeit wächst, als auch die Verschmutzungsneigung bzw. die Abreinigbarkeit der Beläge verschlechtert wird, erscheint ein Einsatz oder zumindest ein Versuch mit rauchgasseitig wirksamen Additiven sinnvoll, unter Berücksichtigung der o. a. unterschiedlichen konstruktiven Gegebenheiten.

3. Zum Einsatz von rauchgasseitigen Additiven

Während über konstruktive und betriebliche Möglichkeiten der Verbesserung der rauchgasseitigen Verhältnisse im Allgemeinen eine sachlichere Diskussion geführt wird, ist die über Additive oft heftig und kontrovers: völliger Ablehnung stehen positive Erfahrungen gegenüber.

Die Gründe für diese so gegensätzliche Beurteilung sind hauptsächlich in folgendem zu sehen (9):

- der Komplexität der Problematik,
- der Vielzahl der angebotenen Additive,
- der Unerfahrenheit der Additivanwender,
- der oft ungenügenden Überwachung (betrieblicherseits und chemisch-analytisch) des Einsatzes,
- der oft zu kurzen Versuchszeiten,
- der ungenügenden Anpassung an die jeweiligen Verhältnisse in den Anlagen.

Weiterhin sind die in größerer Anzahl vorliegenden Erfahrungen aus öl- und kohlebefeuer-ten Anlagen nicht oder nur bedingt übertragbar auf Müllheizkraftwerke, daher falsch über- nommen worden.

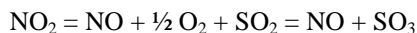
Erste Versuche in den Jahren 2000 bis 2002 mit dem oxidierend wirkenden Additiv PO- LARCHEM in zwei Müllheizkraftwerken (12) führten zu folgenden Ergebnissen/Aussagen, wobei bei diesen Versuchen zunächst auf die Verminderung von Verschmutzun- gen/Verbesserung der Online-Abreinigbarkeit abgezielt wurde:

- die starken Verschmutzungen an den Wärmetauschern waren zurückzuführen auf die hohen Chloridgehalte in den Belägen und hier besonders die Calcium- Chloridgehalte;
- die Betriebszeiten zwischen zwei erforderlich werdenden mechanischen Offline- Reinigungen wurden mehr als verdoppelt, über die Verbesserungen der Abreinig- barkeit der Beläge (**Abb. 7 und 8**);
- die für eine Offline-Reinigung erforderliche Zeit wurde um 75 % verkürzt.

Die Gründe hierzu waren zu sehen in:

- einer stark verbesserten Sulfatisierung der anorganischen chloridischen Rauchgas- komponenten hauptsächlich im Rauchgasstrom, vor Erreichen der Heizflächen,
- einer Auflockerung der Beläge durch die Verminderung von Belag verhärtenden Kristallisationsvorgängen unter dem Einfluss/Beteiligung von Chloriden.

Die eine Basisreaktion, welche für die Sulfatisierung von Chloriden, welche nur bei genü- gender Anwesenheit von SO₃ abläuft (3) wichtig ist, lautet:



4. Neue Erfahrungen beim Einsatz von Additiven

Seit o. a. Versuchen konnte zusätzlich der Einsatz von zwei unterschiedlich wirkenden Additiven in zwei Anlagen untersucht werden (14):

- dem oxidierend wirkenden POLARCHEM (s. o.) auf der Basis von Mg(NO₃)₂ und NH₄NO₃,
- einem Additiv auf der Basis von (MgO, CaO, SiO₂, Al₂O₃, B₂O₃, ZnO, Fe₂O₃).

Der Einsatz des Additives POLARCHEM, allerdings in Anlagen mit (sehr) hohen Chloridgehalten in den Belägen (**Abb. 9**), zeigte folgende Wirkungen:

- die Chloridgehalte in den Belägen ab Mitte des 1. Zuges wurden deutlich reduziert: nicht durch Sulfatisierung von Chloriden, sondern offensichtlich durch Verminderung von deren Bildung;
- bei niedrigen SiO_2 -Gehalten in den Belägen des 2. und 3. Zuges verglichen mit Belägen mit höheren SiO_2 -Gehalten ist die Chloridreduzierung besser;
- nach einer POLARCHEM-Behandlung läuft die Belagkennlinie für Chlorid in etwa parallel zu der von SiO_2 : das weist auf einen Restbestand von Chlorid als u. a. SiCl_4 hin.

Der Einsatz des anderen Additivs auf Oxidbasis zeigte in Bezug auf die Belagzusammensetzung keine Wirkung; allerdings war in der beaufschlagten Anlage der Ausgangs-Chloridgehalt niedrig (**Abb. 9**), so dass keine endgültige Aussage möglich ist.

Wandstärkenmessungen aus korrodierten Wärmetauscherbereichen vor und nach o. a. Additiveinsatz liegen derzeit noch nicht vor, sind aber für die kommenden Versuchsreihen eingeplant.

5. Durchzuführende Untersuchungen

Die bisher vorliegenden Erkenntnisse zum Einsatz und zur Wirksamkeit von rauchgasseitigen Additiven reichen noch nicht aus, um folgende Fragen zu beantworten:

1. Welche Verbindungen, besonders chloridische, liegen in den Belägen mit unterschiedlichen, besonders mit hohen Chloridgehalten vor?
2. Mit welchen Additiven wird rauchgasseitig die primäre Bildung von Chloriden im unteren Bereich des 1. Zuges/im Bereich der Feuerung beeinflusst/verringert?
3. Mit welchen Additiven können Nicht-Alkali- und Schwermetallchloride, welche wie z. B. SiCl_4 , welche nicht sulfatisierbar sind, im Rauchgasstrom zu unschädlichen Verbindungen umgewandelt werden?
4. Wieweit können Chloridgehalte in den Belägen korrosionsgefährdeter Wärmetauscher (kritischer Temperaturbereich) mit wirtschaftlichem Aufwand soweit reduziert werden, dass keine Korrosionsgefahr mehr besteht (13)?
5. Ab welchem Chloridgehalt in den rauchgasseitigen Belägen Rohrwandtemperatur kritischer Bereiche muss mit Hochtemperaturkorrosionen gerechnet werden und mit jeweils welchem Mechanismus:
 - klassische gasförmige Reaktionen,
 - Schmelzbildungen (Eutektika),
 - Einfluss von Sulfaten?

6. Zusammenfassung und Ausblick

Ausgehend von der Erfahrung, dass der Grad der Verschmutzung und ihre Abreinigbarkeit im wesentlichen vom Chloridgehalt in den rauchgasseitigen Wärmetauscherbelägen abhängt, zumindest unter den derzeitigen Anlagen- und Müllbedingungen sowie dem Nachweis, dass:

- oxidierend/sulfatisierend wirksame Additive die Chloridgehalte in Belägen deutlich senken,

erscheint es sinnvoll, weitergehende Versuche mit derartigen Additiven zur Korrosionsverminderung durchzuführen.

Allerdings verlangen derartige Versuche abgestufte Programme entsprechend:

- den rauchgasseitigen Veränderungen bei dem Übergang von einer Anfahrphase zum Dauerbetrieb,
- sowie Berücksichtigung der jeweiligen Anlagenkonzepte und der Rauchgaszusammensetzung.

Wichtig ist weiterhin die Berücksichtigung von Schlüsselgrößen (15) für die Beschreibung von Korrosionsvorgängen, besonders der Anströmgeschwindigkeiten an Konvektionsheizflächen und besonders der lokalen Temperatursituation.

Für Hersteller, besonders von Feuerungen, bzw. Gesamtanlagen sollten, möglichst im Kontakt mit Betreibern bezüglich ihrer Altanlagen bei Auftreten entsprechender Probleme Additiveinsätze in Betracht gezogen und evtl. gemeinsam durchgeführt werden, selbstverständlich unter Wirtschaftlichkeitsaspekten.

Literatur

1. Fässler, K., Leib, H., Spähn, H.: Korrosionen an Müllverbrennungskesseln, Mitt. VGB, 48, (1968)
2. Elshout, A.J., van Engelen, B.I., Jelgersma, J.H.N.: Untersuchung von Elektrofilterkorrosionen in einer Müllverbrennungsanlage; VGB-Sonderheft "Korrosionen in Müll- und Abfallverbrennungsanlagen", Düsseldorf (1970)
3. Kautz, K.: Korrosionsursachen in Hausmüllverbrennungsanlagen, Mitt. VGB, 57 (1971)
4. Kautz, K., Tichatschke, J.: Zusammenhänge zwischen Rauchgasverhältnissen, Kesselbelastung und Korrosionen in einer kommunalen Müllverbrennungsanlage, Mitt. VGB, 52, (1972)
5. Kautz, K.: Kristallchemische Untersuchungen zu den Ursachen der Korrosionen an Dampferzeugerrohren in Müllverbrennungsanlagen, N. Jb. Miner. Abh. 123, 3, (1975)

6. Thömen, K.H., Tichatschke, J., Kautz, K.: Über den Einfluß der verstärkten Verfeuerung von vorzerkleinertem Sperrmüll. VGB Kraftwerkstechnik, 56 (1976)
7. Kautz, K.: The causes of boiler metal wastage in the Stadtwerke Duesseldorf incineration plant, in: Arch Deposits and Corrosion Due Io Impurities in Combustion Gases, R.W. Bryers, Hemisphere Publisking Corporation, Washington, (1978)
8. Vaughan, D.A, Krause, H.H., Boyel, W.K.: Chloride Corrosion and ist inhibition in refuse firing, in: R.W. Bryers, Ash Deposits and Corrosion Due Io Impuritus In Combustion Gases, Hemishere Publishing Corporation, Washington (1978)
9. Kautz, K.: Zum Einsatz von Additiven, in: Internationale VGB-Konferenz "Verschlackungen, Verschmutzungen und Korrosionen in Wärmekraftwerken, Essen (1984)
10. Warnecke, R., Kautz, K.: Die Auswirkungen der Mitverbrennung von Produktionsabfällen in Hausmüllverbrennungsanlagen auf feuerraum-/rauchgasseitige Probleme in unterschiedlichen Anlagen, in: VDI-GET (Hrsg.): Wege des Abfalls - VDI-Berichte Nr. 1540, VDI-Verlag, (2000)
11. Warnecke, R., Kautz, K.: Belagkennwerte zu Müllverbrennungsanlagen - Teil I: Belagkennlinien und Empfehlungen zu Belag-Grenz- bzw. Garantiewerten: in: Ersatzbrennstoffe - Aufbereitung, Mitverbrennung und Monoverbrennung von festen Siedlungsabfällen, Springer-Verlag (2002)
12. Kautz, K.: Verfahren zur rauchgasseitigen Kesselreinigung während des Betriebes, VDI-Wissensforum, Seminar 435603, 18./19.04.2002
13. Kautz K., Warnecke, R.: Belagkennwerte zu Müllverbrennungsanlagen - Teil II: Zusammenhänge zwischen Belagkennzahlen für Verschutzungs- und Korrosionsgefährdung und Anlagenkonzepten, VDI-Wissensforum 430503 - Tagung Göttingen 23./24.06.2003
14. Kautz, K., Neue Erfahrungen beim Einsatz von rauchgasseitigen Additiven in MVA, VDI-Wissensforum 430503 - Tagung Göttingen 23./24.06.2003
15. Warnecke, R.: Neue Ansätze zum Verständnis der Belag induzierten Korrosion bei unterschiedlichen physikalischen Bedingungen: VDI-Wissensforum 430503 - Tagung Göttingen 23./24.06.2003

Abbildungen:

Tab. 1: Unterschiedliche Anlagen

	Gleichstrom					Mittelstrom								Gegenstrom		
	Walzenrost				Vorschub	Vorschubrost						Rückschub.		RückSchub		Vorschub
						4 Stufen				2 Stufen						
	ohne RG-Rezirkulation					ohne Rezi			+ RG - Rezi			ohne Rezi		+Rezi		
	A	B	N	I	H	D	K	M	C	E	F	P	Q	G	L	J
O2	9,0	9,0	9,0	11,5	8,0	6,0	8,0	8,5	7,0	7,5	7,5	8,4	9,0	7,0	7,5	8,5
UW/SL	70:30	70:30	70:30	70:30	70:30	70:30	65:35	50:20	60:30	40:30	42:38	60:40	76:24	65:35	80:20	40:30
Cl	0,1	0,3	3,2	12,2	5,0	7,0	12,7	1,7	2,2	3,5	8,5	7,9	7,2	7,3	9,8	11,6
SiO2	24,9	16,3	11,6	13,0	12,0	16,4	16,3	13,6	10,9	4,5	7,9	9,4	6,0	9,6	14,9	16,3

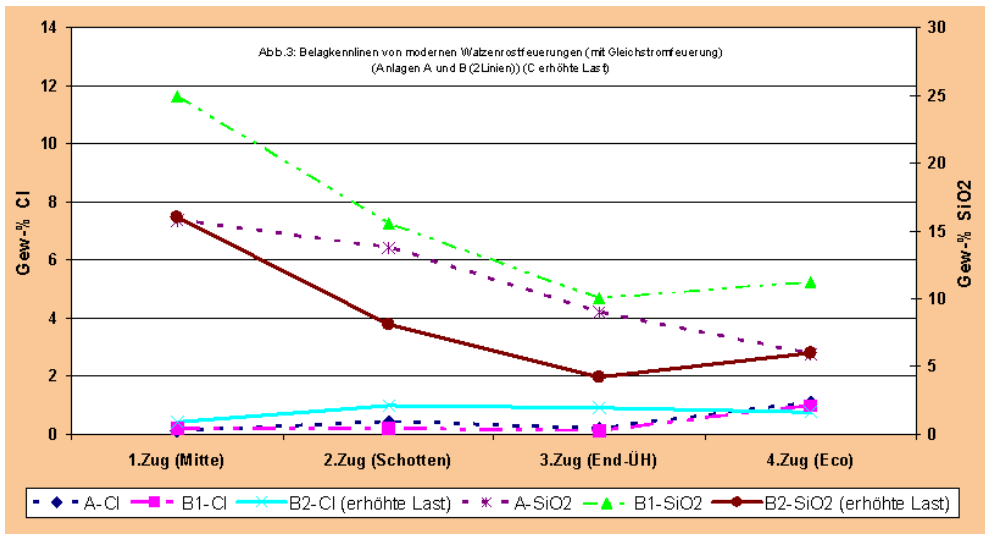


Abb. 1: Walzenrostfeuerungen – Anlagen A und B

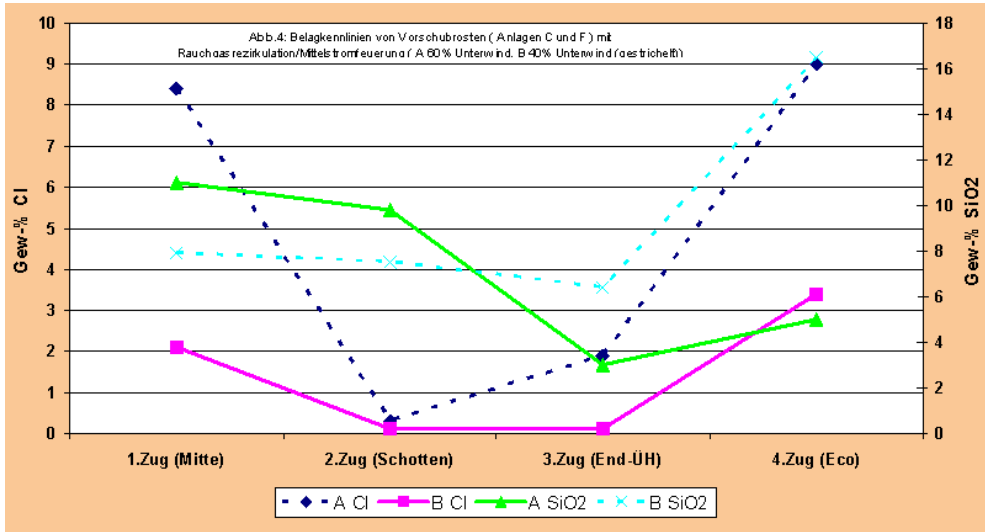


Abb. 2: Vorschubrostfeuerungen – Anlagen C und F

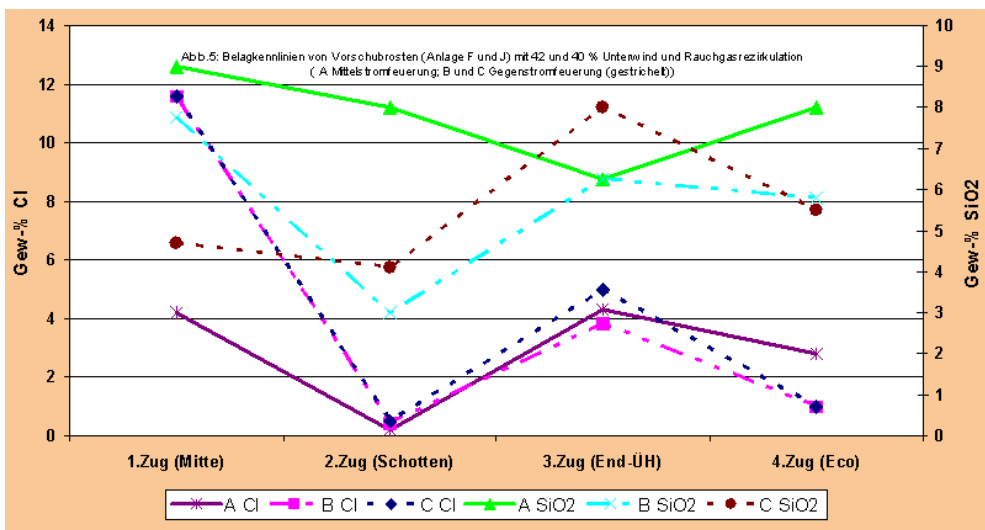


Abb. 3: Vorschubrostfeuerungen – Anlagen F und J

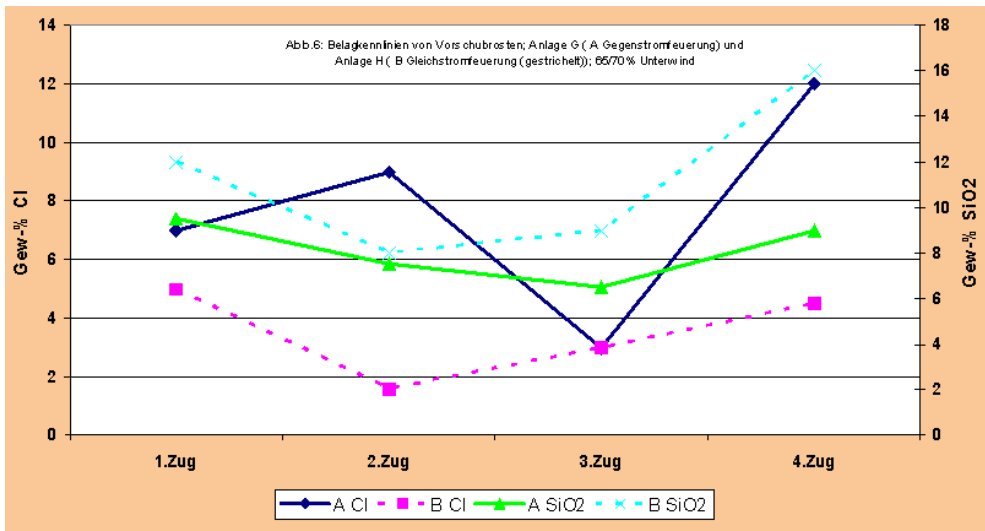


Abb. 4: Vorschubrostfeuerung – Anlage G

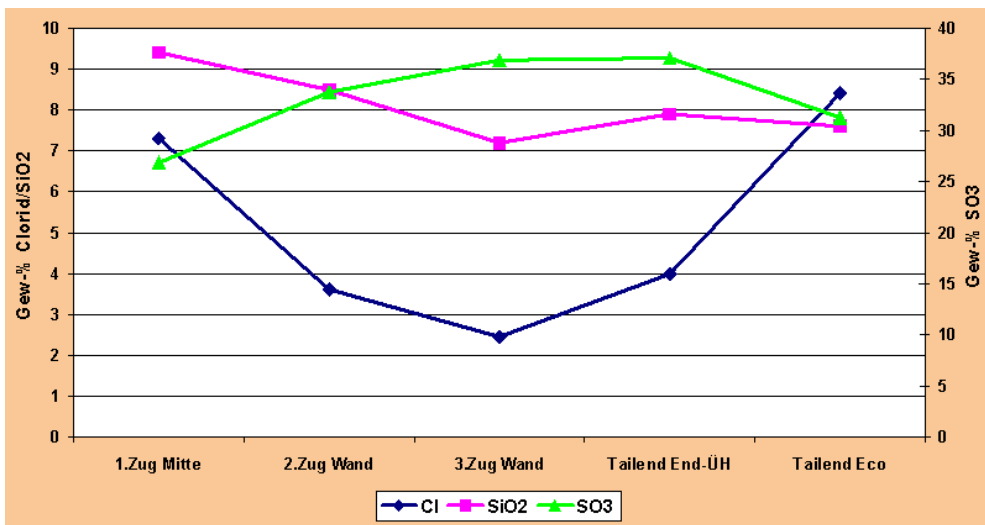


Abb. 5: Rückschubrostfeuerung – Anlage P

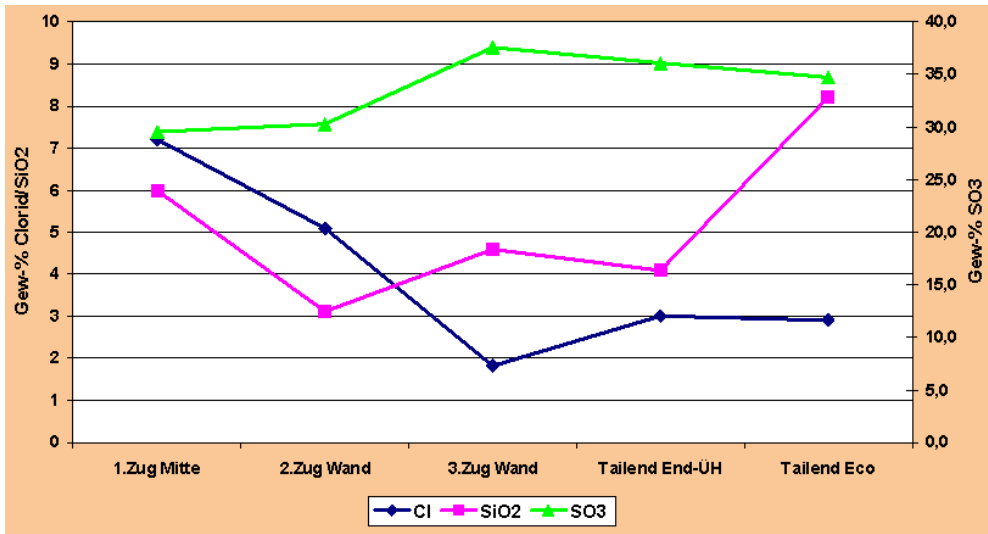


Abb. 6: Rückschubrostfeuerung – Anlage Q

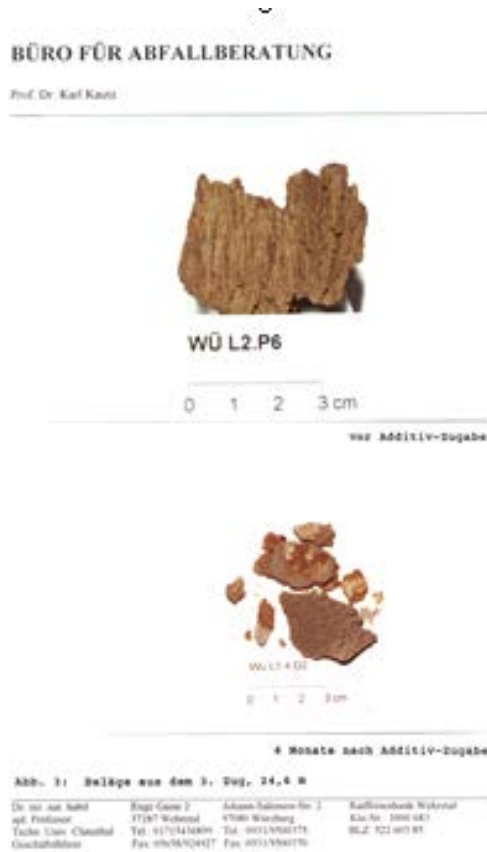


Abb. 7: Belaglockerung durch Polarchem

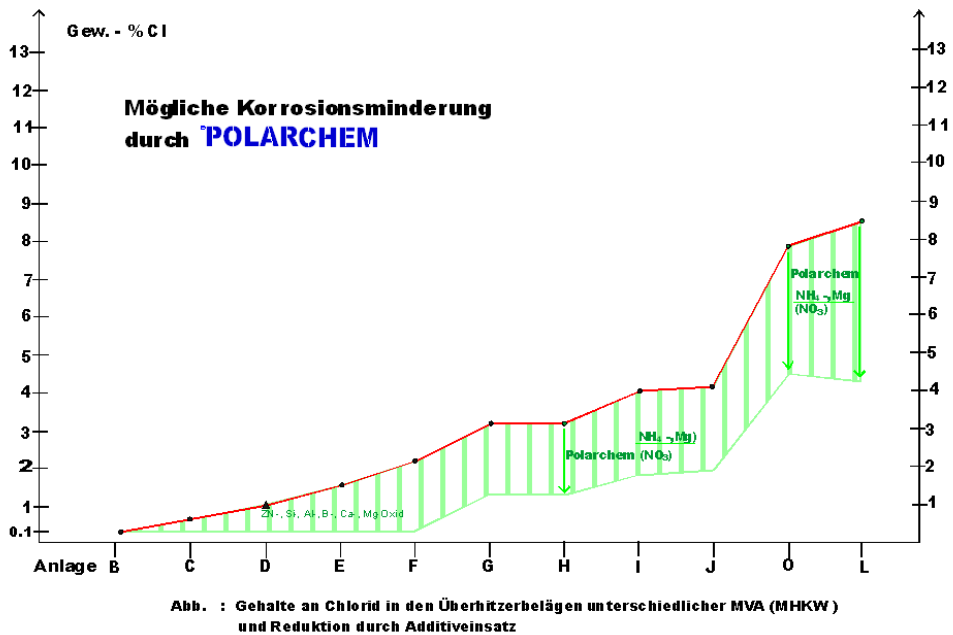


Abb. 8: Korrosionsminderung durch Polarchem

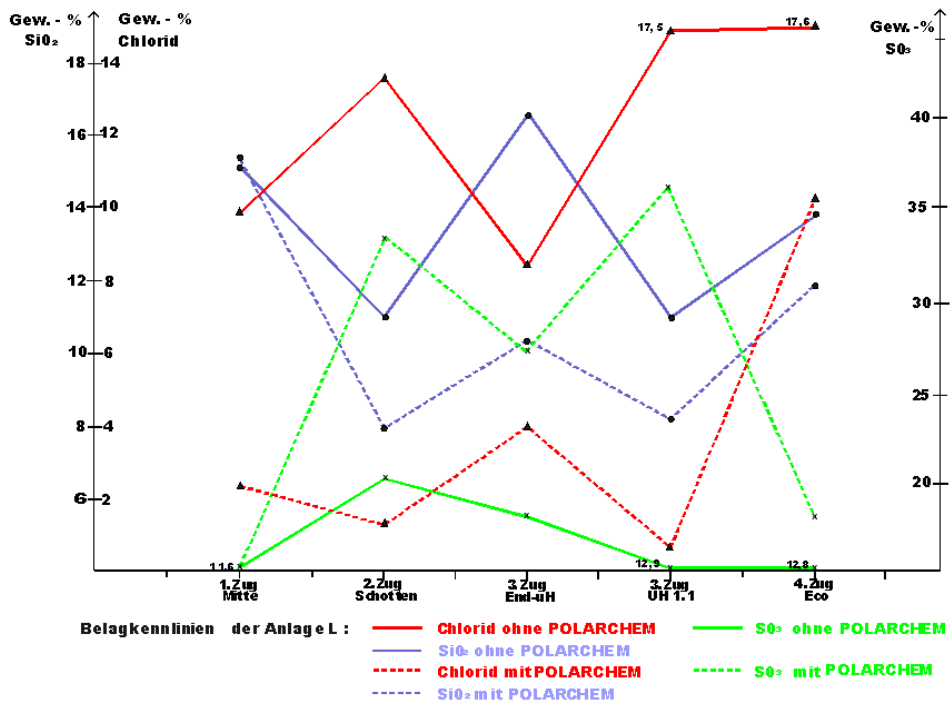


Abb.9: Chlorid, SiO₂ und SO₂ der Anlage L