

Additive zur Verminderung von Verschmutzungen und Korrosionen

Prof. Dr. Karl Kautz, Martinsheim

Dr. Ragnar Warnecke, GKS, Schweinfurt

Inhalt:

1. Einleitung
2. Mögliche rauchgasseitige Probleme bzgl. Additiv-Einsatz
3. Eingesetzte Additive
4. Zu den Ursachen der rauchgasseitigen Probleme
5. Zu den jeweiligen chemischen Abhilfemaßnahmen zu den einzelnen rauchgasseitigen Problemen
6. Mögliche Ursachen für eine Nicht-Wirksamkeit von Additiven
7. Wirtschaftliche Aspekte
8. Zusammenfassung

Literatur

1. Einleitung

Probleme entlang des Rauchgasweges, vom Feuerraum beginnend bis zum „kalten Ende“, welche durch Komponenten aus dem Brennstoff im Rauchgas (Tabelle 1) verursacht werden können, sind in allen Arten von Feuerungen abhängig vom jeweiligen Brennstoff möglich (Tabelle 2). Das bedeutet, dass die Art des Brennstoffes und die Wahl/Auslegung der jeweiligen Feuerung einen Einfluss auf das Auftreten rauchgasseitigen Probleme haben, hauptsächlich:

- Verschmutzungen,
- Korrosionen.

Dabei können Maßnahmen, welche für den „heißen“ Bereich des Rauchgasweges ergriffen werden, auch Problemlösungen oder –verminderungen für den „kalten“ Rauchgasbereich bedeuten.

Additive, d. h., im Rauchgas chemisch wirksame Substanzen, sind unter unterschiedlichen Namen z. T. ähnlicher, z. T. anderer Zusammensetzung von diversen Firmen zur Verminderung oder Bekämpfung rauchgasseitiger Verschmutzungs- und Korrosionsprobleme eingesetzt worden und werden noch eingesetzt, bzw. es kommen immer wieder „neue“ Produkte und Verfahren auf den Markt.

Die Erfolge bzw. Misserfolge mit rauchgasseitigen Additiven für den „heißen“ Bereich sind in einigen Fällen durch Veröffentlichungen bekannt geworden ((1), (2), (3) u. (4.)), in anderen Fällen, zumindest denen mit negativen Ergebnissen wurde (leider) nicht offiziell darüber berichtet, auch über die jeweilige Wirtschaftlichkeit des Einsatzes ist wenig bekannt.

Zu den Gründen für die „Misserfolge“ oder nur „teilweisen Erfolge“ mit Additiven kann generell folgendes gesagt werden.

- . Es wurden vor Additiv-Einsatz keine oder keine genügend umfangreichen Belaganalysen (zum Aufbau und zur Zusammensetzung der Beläge) gemacht, bzw. die Korrosionsfront untersucht,
- . die konstruktiven und betrieblichen jeweiligen Anlagenparameter wurden nicht ausreichend berücksichtigt (u. a. Vergleiche mit Erfahrungen aus anderen unterschiedlich bzw. gleich ausgelegten Anlagen),
- . es sind Additive mit positiven Erfahrungen (kritiklos) in Anlagen mit anderen Brennstoffen eingesetzt worden.

2. Mögliche rauchgasseitige Probleme bzgl. Additiv-Einsatz

Tabelle 3 gibt eine Übersicht über die möglichen rauchgasseitigen Probleme welche durch Rauchgaskomponenten entlang des Rauchgasweges an den Anlagenkomponenten auftreten können.

Abgesehen von den möglichen Verschlackungen im Bereich des Feuerraumes, welche durch konstruktive Maßnahmen bekämpft werden sollten, handelt es sich um:

- . Verschmutzungen und
- . Korrosionen,

welche den Betrieb und damit die Wirtschaftlichkeit negativ beeinflussen und welche u. U. durch Additiv-Einsatz in ihrer Auswirkung bekämpft werden können.

3. Eingesetzte Additive

Bei den im Hochtemperaturbereich eingesetzten Verfahren (Tabelle 4) handelt es sich im Wesentlichen um folgende chemische Komponenten mit den jeweils gewünschten Effekten):

- . Nitrate – Verbesserung der Nachverbrennung & Sulfatierung der Chloride (Oxidation des SO_2 zu SO_3 und Reaktion des SO_3 mit den Chloriden),
- . Sulfate – Verbesserung der Sulfatisierung der Chloride,
- . Schichtsilikate – Auflockerung der Beläge durch Verringerung der Versinterungsvorgänge,
- . Metallsalze – Verbesserung der „Nachverbrennung“ von C und CH-Verbindungen,
- . Ca-Mg-Verbindungen – Auflockerung der Beläge durch Bildung nicht versinternder Phasen,
- . Ammoniumsulfat – gleichzeitige Verbesserung der Nachoxidation und der Sulfatierung von Chloriden,
- . Verbrennungs-Katalysatoren (organische, oxidische und metallorganische Verbindungen: Verbesserung der Nachverbrennung und Oxidation des SO_2 zu SO_3
- . behandelte Schichtsilikate – Reaktion der Silikate mit den Metallchloriden unter Einbindung des jeweiligen Kations und HCl-Bildung
- . Oxid-Gemische: Bildung von nicht versinternden Verbindungen und Freisetzung des Cl aus den Chloriden als HCl
- . Magnesium-Verbindungen - Auflockerung der Beläge, Senkung des Säuretaupunktes.

Zusammengefasst kann gesagt werden, dass insgesamt folgende Ziele durch einen Additiveinsatz erreicht werden sollen (Tabelle 4):

- . Verbesserung des Ausbrandes und damit Verkürzung der Nachverbrennung vor Erreichen der Rauchgase von verschmutzungs- und korrosionsgefährdeten Wärmetauschern;
- . Verbesserung der Sulfatisierung der im Rauchgas vorhandenen Chloride,
- . Auflockerung der Wärmetauscher-Beläge zur Verbesserung der Abreinigbarkeit
- . Beeinflussung des Säuretaupunktes.

Ohne Anspruch auf Vollständigkeit seien hier einige Additiv-Anbieter genannt:

- . ACorTech
- . BetzDearborn
- . Chemtron
- . Chlorout (Vattenfall)
- . ERC
- . FuelChem
- . ICA Chemie.

4. Zu den Ursachen der rauchgasseitigen Probleme

Die meisten Probleme findet man heutzutage in Müllverbrennungsanlagen, bzw. in solchen, welche ähnliche Brennstoffe verfeuern, wie z. B. EBS-Anlagen oder Biomasseanlagen.

Allerdings sind alle dort auftretenden Probleme, wenn auch in schwächerer Form, bereits aus Kohle befeuerten Anlagen bekannt (7), wenn dort auch meist in geringerer Stärke.

Die in MVA im Hochtemperaturbereich auftretenden Verschmutzungs- und Korrosionsprobleme lassen sich generell auf folgende in den Belagzusammensetzungen (Tabelle 5) sich widerspiegelnden und u. a. auf der Auslegung der Feuerungen basierenden Ursachen zurückführen:

- . Bildung hoher Anteile an besonders Alkalichloriden in der Feuerung (5),
- . Bildung von CaCl_2 in der Feuerung (6),
- . hoher Anteil von Alkali-Sulfaten im Rauchgasstrom.

Über diese Probleme ist ausführlich in vergangenen VDI-Seminaren berichtet worden ((5), (6) und (8)), sodass an dieser Stelle darauf nicht ausführlicher eingegangen werden muss.

Allerdings muss in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen werden, dass abhängig vom Chloridgehalt im Belag (und von der Art der Chloridverbindungen) unterschiedliche Korrosionsmechanismen auftreten können:

- . bei höheren Chloridgehalten im Belag (> ca. 3 – 5 Gew.-%: zusätzliche Einwirkung von Chloridschmelzen neben der „Direktreaktion“ des aus der Sulfatierung freiwerdenden „Cl“ (Tabelle 6).
- . bei höheren Alkaligehalten (> ca. 20 %) die „Beteiligung“ von Alkali-Sulfaten an der Schmelzreaktion und die Reaktion mit dem $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ der Oxid-(Schutz-)Schicht; dieses geschieht, wenn nicht genügend $\text{CaSO}_4(\text{MgSO}_4)$ zur Einbindung der Alkalisulfate (Metallsulfate) zur Verfügung steht (Tabelle 6).

Probleme im Bereich der Rauchgasreinigung können im allgemeinen verursacht werden durch:

- . „Verstopfungen der Gewebefilter hauptsächlich durch schlecht abklopffbar Alkali- und besonders Zink-Chlorid (sowie Phosphate);
- . Ablagerungen am „kalten Ende“ von Alkaliverbindungen;
- . Schwefelsäure-Taupunktunterschreitungen, u. a. im Bereich der RG-Wiederaufheizung.

5. Zu den jeweiligen chemische Abhilfemaßnahmen zu den einzelnen rauchgasseitigen Problemen.

Wegen der unterschiedlichen Ursachen und Reaktionsmechanismen wird im Folgenden zwischen „Verschmutzungen“ und „Korrosionen“ unterschieden, bzw. diese getrennt behandelt.

Verschmutzungen von Wärmetauscherflächen (hierunter fallen nicht die „Verschlackungen“ im Feuerraum und im unteren Teil des 1. Zuges) durch:

- . das Auftreffen „klebriger“ (z. T. schmelzflüssiger) Rauchgaspartikel auf die Heizflächen;
- . die Desublimation von im Rauchgas flüchtigen Verbindungen (insbesondere Chloride) auf den Rohroberflächen und im Belag,
- . Versinterung im Belag durch Reaktionen der aufgetroffenen Verbindungen miteinander (Tabelle 6) und Sammelkristallisation.

Diese Vorgänge sind dann als „kritisch“ zu betrachten, wenn sie zu häufigeren offline Abschaltungen führen als ein Mal im Betriebsjahr.

In derartigen Fällen kommt der Einsatz von Verschmutzungs-minimierenden rauchgasseitigen Additiven in Betracht und hier vorrangig der Einsatz der Additive, welche die Beläge „lockerer“ machen, d. h., leichter durch die online-Abreinigung zu beseitigen (Tabelle 4).

Für solche Fälle kommt der Einsatz folgender Additive in Frage:

1. Bei „hohen“ Alkalichlorid-Frachten im Rauchgas:

- die Verbesserung der Sulfatisierung im Rauchgas (falls dieses möglich ist) durch Oxidantien,
- bei Sulfatisierung im Belag Sorge für ausreichende Anwesenheit von z. B. Erdalkalisulfat zur Bildung von „harmloseren“ Mischkristallen,
- Zugabe von oxidischen (z. B. silikatischen Additiven zur Auflockerung der Beläge: Behinderung der Sammelkristallisation und Erleichterung des „Abtransports“ des Chlors (HCl usw.) aus der o. a. Sulfatisierung der Alkalichloride.

2. Bei hohen Kalziumchlorid-Frachten im Rauchgas:

- Vermeidung/Verringerung der CaCl_2 -Bildung in der Feuerung durch Behandlung des Abfalls (frühzeitige Sulfatisierung des $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$),
- Additiv-Zugabe wie bei zu hohen Alkalichlorid-Frachten.

3. Bei hohen Alkalisulfat-Frachten im Rauchgas:

- Zugabe reaktiver Komponenten (z. B. Erdalkalien), welche die Alkalien in Misch-Sulfate einbinden.

Gegen die am häufigsten auftretenden Korrosionen durch freiwerdendes „Chlor“ aus Alkalichloriden bieten sich folgende Verfahren an:

- „rechtzeitige“ Sulfatisierung der Chloride im Rauchgas durch Oxidation des SO_2 zu SO_3 bei genügender „zusätzlicher“ Anwesenheit von SO_3 ,
- bei Sulfatisierung im Belag die Absicherung der Anwesenheit ausreichender Reaktionspartner für die Einbindung der aus der Sulfatierung frei werdenden Alkalien (z. B. Ca/Mg-Sulfat) und Absicherung der Auflockerung der Beläge (s. o.) um das freiwerdende „Chlor“ entweichen zu lassen.

Probleme von Verschmutzungen des Gewebefilters und Anbackungen an Komponenten des „kalten Endes“ einer Anlage sollten durch Additiveinsatz in davor liegenden Kesselbereichen bekämpft werden, welche den oben geschilderten Maßnahmen entsprechend.

Taupunktunterschreitungen (SO_3) verlangen den Einsatz von Additiven, wie z. B. Magnesiumverbindungen, welche den kritischen Säurepartner einbinden.

Zusammengefasst lässt sich sagen, dass häufig kombinierte Additiv-Verfahren am ehesten wirksam sein können, da die Ursachen zu den rauchgasseitigen Problemen komplex sind. Das darf aber nicht bedeuten, dass ohne möglichst genaue Voranalyse bzw. Zwischenanalysen endgültige Verfahren festgelegt werden, d. h., dass „kürzlich“ unterschiedliche Additive gemeinsam eingesetzt werden.

6. Mögliche Ursachen für eine Nicht-Wirksamkeit der chemischen Abhilfemaßnahmen

Die wichtigsten rauchgasseitigen online-Abreinigungsverfahren für Berührungsheizflächen sind Rußbläser und Klopfer (8), daneben werden noch Kugelregen- und Wasserstrahl-Verfahren eingesetzt, bzw. Sprengung. Ihr richtiger Einsatz (Ort, Stärke der Einwirkung) ist auch von Bedeutung für den Erfolg oder Misserfolg der Additiv-Dosierung (Tabelle 7).

Da diese die Beläge evtl. „nur“ leichter abreinigbar macht, müssen die Abreinigungsverfahren entsprechend den lokalen Erfordernissen in der Anlage eingerichtet und betrieben werden.

Hierbei muss nicht nur darauf geachtet werden, dass:

- die Abreinigungsmaßnahmen genügend intensiv und „raumausfüllend“ durchgeführt werden (z. B. auch in Bezug auf die Tiefe in die Berührungsheizflächen hinein),
- sondern auch genügend „abgeschwächt“, um Erosionswirkungen zu vermeiden (Vermeidung z. B. von Erosionskorrosion).

Diese Gefahr besteht besonders bei zu starker Rußbläsereinwirkung bzw. Einwirkung von Kugelregen. Bei Klopfen besteht bei zu hohen Klopfkräften die Zerstörung der Klopfböden, insbesondere der Sammlerböden.

Unabhängig davon sind z. B. örtlich zu hohe Rauchgasgeschwindigkeiten besonders im Bereich von Rauchgasumlenkungen zwischen zwei Zügen als Ursache für Erosionskorrosionen anzusehen, welcher nicht mit rauchgasseitigen Additiven begegnet werden kann.

Einen negativen Einfluss auf die Abreinigbarkeit von Belägen kann auch entweder über nicht genügend entwässerte Rußbläser oder zur Reinigung eingesetztes Wasser haben:

- hier Verhärtung der Beläge, oberflächliche Aussenabdichtung der Beläge.

7. Wirtschaftliche Aspekte

Der Einsatz von rauchgasseitigen Additiven wird, wirtschaftlich gesehen, nur dann sinnvoll, wenn dessen Kosten insgesamt niedriger sind, als die Kosten für einen Anlagenstillstand mit offline-Reinigung (der Stillstand muss hierbei weitgehend wegen der erforderlichen Reinigung erfolgen), bzw. nur dann, bezüglich des Auftretens von Korrosionen, wenn die Kosten für den Additiveinsatz niedriger sind als der Austausch von korrosionsgefährdeten Wärmetauscherflächen. Hierbei müssen natürlich sämtliche Kosten mit eingerechnet werden (d. h. u. a., auch die Kosten für den Ausfall der Abfallverbrennung sowie die Gestellung von eigenem Personal), weiterhin evtl. zusätzlich notwendig werdende Kosten für die Rauchgasreinigung.

8. Zusammenfassung

Ausgehend von den Erfahrungen aus inzwischen einer Vielzahl von Anlagen bezüglich des Einsatzes von rauchgasseitigen Additiven kann ausgesagt werden, dass:

- als Ursachen für schwer abreinigbare und korrosive Verschmutzungen hauptsächlich Chloride (und hier Alkalichloride) und Alkalisulfate in Frage kommen, sowie im Gewebefilter auch Zinkverbindungen,
- sowie Schwefelsäure am „kalten Ende“ der Anlage,
- und als Additive zur Verminderung der Probleme sowohl oxidativ wirksame Komponenten als auch solche, welche Belag-auflockernd wirken in Betracht gezogen werden können. Oft wird eine kombinierte Methode der Additiv-Dosierung den optimalen Erfolg bringen;
- für die Lösung von „Kaltendproblemen“ sollten u. a. aus der Feuerung stammende Rauchgasprobleme „rechtzeitig“ bekämpft werden.

Um diesen Erfolg, für dessen Erreichen der Betreiber oft Geduld aufbringen muss, zu ermöglichen, müssen umfangreiche Voruntersuchungen

- Belaganalysen, Sondenmessungen,
- Erfassung der konstruktiven und betrieblichen Anlagenparameter

durchgeführt werden und:

- ein Versuchsprogramm erarbeitet werden,
- welches nach 1 – 2 Monaten Versuchsbetrieb und nachfolgender Analyse
- Modifizierung des Additiv-Einsatzes ermöglicht.

Berücksichtigt und evtl., wenn möglich, verbessert werden, müssen auch die jeweiligen Abreinigungsverfahren und betriebliche „negative“ Einflüsse, wie z. B. örtlich zu hohe Rauchgasgeschwindigkeiten. In jedem Fall müssen auch die jeweils „richtigen“ Eindüsungsstellen, die Zahl der Lanzen usw. und die „Zusammenstellung“ der erforderlichen Additivarten auf der Basis der Voruntersuchung und Zwischenuntersuchungen ausgewählt und angepasst werden.

In Betracht gezogen werden muss auch, dass bei z. B. Änderung der Brennstoffqualität die Additiv-Dosierung geändert/angepasst werden muss.

Literatur:

- (1) Müller, M. u. Brunner, Th.: Einsatz von Additiven in Biomassefeuerungen, VDI-GET-Tagung, Salzburg (2001)
- (2) Birkner, F.: Zusätze zur Korrosionsminderung, i. Rauchgasseitige Dampferzeugerkorrosion, Verlag SAXONIA, Freiberg (2003)
- (3) Kautz, K.: Der Einsatz rauchgasseitiger Additive vor dem Hintergrund der verschieden starken Korrosions- und Verschmutzungsgefährdungen unterschiedlich ausgelegter Müllheizkraftwerke, Verlag SAXONIA, Freiberg (2003)
- (4) Henderson, P., Andersson, Chr. U. Kassman, H.: The Use of Fud Additives in Wood and Waste Wood-fired Boilers to Reduce Corrosion and Fouling Processes, VGB Power Tech 6/2004
- (5) Kautz, K. und Warnecke, R.: Belagkennwerte in MVA – Teil 4, VDI-Seminar 430505, (2005)
- (6) Kautz, K.: Korrosionsgefährdung durch Kalziumchlorid im Zusammenhang mit der Zufeuerung von Klärschlamm, VDI-Seminar 430 506, (2006)
- (7) Bryers, R.W.: in Prog. Ener.,. Comb. Science, Vol. 22, p. 29-120, Elsevier Science, 1996
- (8) Warnecke, R.: Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion in Großfeuerungsanlagen mit belasteten Brennstoffen, VDI-Seminar 430 507, (2007)
- (9) Harpeng, J., Vodegel, S. u. Warnecke, R.: Beurteilung der Online-Belagabreinigung durch Rußbläser und Klopfer, VDI-Seminar 430 505, (2005)

Additivkomponente

Beabsichtigte Wirkung

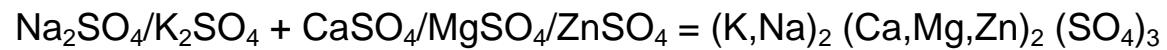
Nitrate	<ul style="list-style-type: none">- Nachverbrennungsverbesserung- Oxidation von SO_2 zu SO_3
Eisensulfat	<ul style="list-style-type: none">- Katalytische Wirkung des Fe_2O_3- zusätzliches SO_3
Ammoniumsulfat	<ul style="list-style-type: none">- Verbesserung der Nachverbrennung- Sulfatisierung der Chloride
Katalysatoren (metallorgan.)	<ul style="list-style-type: none">- Verbesserung der Nachverbrennung- Oxidation von SO_2 zu SO_3
Schichtsilikate	<ul style="list-style-type: none">- Auflockerung der Beläge
Oxidmischungen	<ul style="list-style-type: none">- Auflockerung der Beläge
Behandelte Schichtsilikate	<ul style="list-style-type: none">- Einbindung der Alkalien der Chloride
Magnesium-Verbindungen	<ul style="list-style-type: none">- Auflockerung der Beläge- Säure-Taupunkt-Senkung

Tabelle 4: Übersicht über die wichtigsten Komponenten von rauchgasseitigen Additiven und ihre beabsichtigte Wirkung

1. Sulfatierung



2. Mischkristallbildungen



3. Sammelkristallisation:

Zusammenwachsen kleinerer zu größeren Kristallen: im wesentlichen der Sulfate

Tabelle 6: Mögliche Reaktionen von Rauchgaskomponenten in Belägen (in vereinfachter Form)

Kritische Belagkomponenten In ÜH-Belägen	Kritische Konzentrationen im ÜH-Belag			
	Na ₂ O+K ₂ O	CaO	Chlorid	SO ₃
Alkalichloride	18,4 %	18,2 %	3,1 %	36,1 %
Calciumchlorid	4,7 %	34,3 %	7,9 %	17,1 %
Alkalisulfate	24,4 %	14,1 %	0,8 %	43,3 %
=====				
Chlorid		≥ 0,1 Gew.-%		
K ₂ O + Na ₂ O/CaO		≥ 1		
CaCl ₂		≥ 0,5 Gew.-%		

Tabelle 5: Kritische Belagzusammensetzungen (Überhitzer-Beläge) als rauchgasseitige Problemursachen

Verfahren

Negative Einflüsse

Rußblasen	zu geringe oder zu intensive Reinigung+)
Klopfer	zu geringe (bes. örtlich) Reinigung
Kugelregel	zu geringe oder zu intensive Reinigung +)
Wasserstrahl	zu geringe Wirkung: Verdichtung der Beläge, bes. der Oberfläche, zu intensive Wirkung+) +) Erosionskorrosion

Tabelle 7: Rauchgasseitige Abreinigungsverfahren und ihre negativen Effekte bezüglich Einsatz von Additiv

Tabelle 1: Problematische Rauchgaskomponenten

Heißer Bereich: (Wärmetauscher)

- Unverbranntes (C, CO, Kohlenwasserstoffe)
- Alkali-Sulfate (Metall- (Zn, Pb) Sulfate)
- Alkali-Chloride (Metall- (Zn, Pb) Sulfate)

Kalter Bereich: (Kesselende: u. a.) Sprühtrockner, Gewebefilter, Wiederaufheizung)

- wie oben
- SO_3 (H_2SO_4)

Tabelle 2: Einflussgrößen zu möglichen rauchgasseitigen Problemen

Art des Brennstoffs:	- Öl - Kohle - Müll (EBS) - Biomasse
Art der Feuerung:	- Rostfeuerung - Wirbelschicht - Staubfeuerung
Anlegung des Dampferzeugers:	- Dampfparameter - Anordnung der Wärmetauscher
Auslegung der Rauchgasreinigung:	- Elektro- oder Gewebefilter - Temperaturbereich

Tabelle 3: Übersicht über die wesentlichen rauchgasseitigen Probleme

- . Verschlackungen im Feuerraum
- . Verschmutzungen der Wärmetauscher (Chloride, Sulfate)
- . Korrosionen der Wärmetauscher (Chloride)
- . „Anbackungen“ durch Chlorid-haltige Komponenten im Sprühtrockner
- . Beeinträchtigung der „Durchlässigkeit“ der Rauchgase im Gewebefilter (Druckverlust) (Metallchloride und –sulfate)
- . Korrosionen durch Taupunktunterschreitung (H_2SO_4)
- . Anbackungen am Laufrad des Saugzuggebläses