

Verschleiß von SiC-Werkstoffen in Müllverbrennungsanlagen

Dr.-Ing. Ulrich Hohmann promovierte 1991 an der TU München am Institut für Technische Chemie. Seit 1991 ist er Wissenschaftlicher Mitarbeiter bei Allianz Risk Consulting GmbH (Allianz Zentrum für Technik), München. Seine Tätigkeit umfasst detaillierte Analysen von Schäden in industriellen Anlagen mit den Schwerpunkten Verfahrenstechnik und Korrosion.

E-Mail: Ullrich.Hohmann@allianz.com

KURZFASSUNG

In den wohl meisten Fällen werden rostgefeuerte Kessel zur thermischen Nutzung von Abfällen, Biomassen und Ersatzbrennstoffen (EBS) mit siliciumnitridgebundenen Siliciumcarbid-Platten ausgekleidet. Zum einen hat dies wärmetechnische Gründe zum anderen weisen diese feuerfesten Systeme im Vergleich zu anderen Feuerfestmaterialien in der Regel höhere Standzeiten auf. Allerdings unterliegen auch die SiC-Materialien auf Grund der heterogenen und stark korrosiven Brennstoffe einem thermischen und korrosiven Verschleiß. Hochkalorische Brennstoffe in Verbindung mit bestimmten Aschezusammensetzungen ziehen Schlackefluss nach sich, was meist zu partiellen Auswaschungen an den SiC-Platten führt. In Kesseln, in denen aus konstruktiven Gründen höhere Rauchgastemperaturen auftreten, kann bedingt durch erhöhten Schlackefluss das gesamte Feuerfestsystem versagen. Stark heterogene Brennstoffe insbesondere mit stark wechselnden Wasseranteilen verursachen in bestimmten Zonen der FF-Auskleidung Temperaturwechselrisse in den Platten, die sich dann in Folge von der Kesselwand lösen. Alkali- und Erdalkalichloride aus den Rauchgasen reagieren in komplexer Weise mit der Bindematrix der SiC-Platten. Diese Materialveränderungen führen dann meist zum Reißen und Herabfallen der Platten. Die hier beschriebenen erhöhten Beanspruchungen treten in der Regel bei erhöhten Materialtemperaturen auf, wenn durch Temperaturwechselbeanspruchungen Spalte zwischen der Rohrwand und der feuerfesten Auskleidung entstehen.

ABSTRACT

Boilers for waste incineration, biomass and refused derived fuel (RDF) are usually lined with silicon nitride bonded silicon carbide tiles. Beside thermotechnical aspects there are corrosion protection reasons for their application. These refractory systems generally have a longer lifetime compared to other refractory materials. However, the SiC-materials are

exposed to thermal and corrosive wear due to heterogeneous and highly corrosive fuels. High calorific fuels in conjunction with certain ash compositions result in slag flow, which usually causes partial material losses on the SiC tiles. In boilers which were designed for higher flue gas temperatures, the entire refractory system may fail due to increased slag flow. Highly heterogeneous fuels, in particular showing high water content fluctuations cause thermal fatigue cracking of the tiles in certain zones of the refractory lining. Subsequently the cracked tiles may separate from the boiler wall. Potassium, sodium and calcium chlorides formed in the flue gases react in a complex manner with the binding matrix of the SiC tiles. These material degradations then usually lead to tile cracking and in consequence to a breakdown of the refractory system. These severe loading conditions generally occur at elevated material temperatures, when high thermal fatigue overloading causes gaps between the boiler wall and the refractory system.

STICHWÖRTER

Rostkessel, Feuerfestauskleidung, Temperaturwechselbeanspruchung, Korrosion

Keram. Z. 69 (2017) [6]

¹ Allianz Risk Consulting GmbH (Allianz Zentrum für Technik), Fritz-Schäffer-Straße 9, D-81737 München

² Aug. Rath jun. GmbH, Walfischgasse 14, A-1015 Wien

1. Hintergrund

Seit über 120 Jahren werden in Deutschland Abfälle in speziell dazu gebauten Öfen verbrannt. Dies diente zunächst nur dazu den Abfall zu beseitigen [1, 2]. Jedoch nutzte man schon frühzeitig die dabei entstehende Wärme, u. a. auch zur Stromerzeugung. Eine Vielzahl von Müllverbrennungsanlagen wurde in den sechziger und siebziger Jahren des letzten Jahrhunderts errichtet [3].

Die Anfänge der thermischen Nutzung von Biomasse liegen zwar weiter zurück, jedoch erfuhren biogene Brennstoffe zu Beginn dieses Jahrhunderts auf Grund des Gesetzes zur Nutzung erneuerbarer Energien (EEG) eine Art Renaissance.

Geänderte Rahmenbedingungen verschiedenster Art führten zu dem neuen Brennstofftyp Ersatzbrennstoffe (EBS), bzw. Sekundärbrennstoffe. Diese bestehen im Wesentlichen aus aufbereiteten, hochkalorischen Abfallstoffen. Auch EBS-Kraftwerke werden seit Beginn dieses Jahrhunderts gebaut.

Diese drei Brennstofftypen haben vergleichbare Eigenschaften. Sie sind stark heterogen und stark schwankend in ihren Wassergehalten und Heizwerten. Zudem weisen sie vergleichbare, hohe Korrosionspotentiale auf, sodass deren thermische Nutzung nach wie vor eine technische Herausforderung darstellt.

2. Kesselbauarten

Auf Grund ihrer starken Größenverteilungen werden Abfälle in den meisten Fällen in rostgefeuerten Anlagen verbrannt, in einigen Fällen in zirkulieren Wirbelschichtkesseln. Das Gleiche gilt für die Ersatzbrennstoffe. Eine thermische Verwertung in Wirbelschichtkesseln setzt jedoch eine vorgeschaltete Brennstoffaufbereitungsanlage voraus.

Für feste, biogene Brennstoffe kommen neben Rostkesseln auch stationäre Wirbelschichtkessel und Kessel mit zirkulierender Wirbelschicht in Betracht. Welcher Anlagentyp der geeignete ist, hängt von der Teilegröße und der Größenverteilung ab. Zirkulierende Wirbelschichtkessel weisen in der Regel größere thermische Leistungen auf.

2.1 Rostgefeuerte Kessel

In den wohl meisten Fällen werden Abfälle, Biomasse und EBS in rostgefeuerten Kesseln verbrannt. Hier unterscheidet man zunächst nach dem Rosttyp: Walzen-, Wander-, Vorschub- und Rückschubrost. Der Walzenrost setzt sich, wie der Name schon sagt, aus sich kontinuierlich drehenden Walzen zusammen. Ein Wanderrost besteht im Wesentlichen aus zwei Ketten, die durch Roststäbe verbunden sind und durch Zahnräder angetrieben werden. Auch dieser bewegt sich kontinuierlich. Vor- und Rückschubrost werden durch sich hin und her bewegend Roststäbe charakterisiert. Im Fall des Vorschubrostes schieben die Stäbe den Brennstoff von der Aufgabe weg, im Fall des Rückschubrostes zurück. Daher muss der Rückschubrost stärker geneigt sein, damit sich der Brennstoff im Mittel nach vorne bewegt.

Ein zweites Kriterium ist die Art, wie die Verbrennungsluft zum Brennstoff geführt ist. Man unterscheidet zwischen Gleich-, Gegen- und Mittenstromkessel. Auf Grund der Gleichstromführung von Brennstoff und Luft treten im Gleichstromkessel die höchsten Rauchgastemperaturen auf. Bei einem Gegenstromkessel sind die thermischen Belastungen im Vergleich zu den anderen Bauarten am geringsten. Kessel mit Wanderrosten (Bild 1) wurden früher für Kohleverbrennung herangezogen, in einigen Fällen auch in holzverarbeitenden Betrieben und seien hier nur am Rande erwähnt.

2.2 Kessel mit stationärer oder zirkulierender Wirbelschicht

Bei größeren Brennstoffkapazitäten kommen auch Kessel mit stationärer oder zirkulierender Wirbelschicht zum Einsatz (Bild 2–3). Hier ist jedoch der Brennstoffaufbereitungsaufwand höher als bei rostgefeuerten Kesseln.

3. Feuerungstechnik

3.1 Charakterisierung der Brennstoffe

Hinsichtlich der Verbrennungseigenschaften sind die Unterschiede zwischen Abfall, Biomasse und EBS eher gering. In der Regel kennzeichnen sich die drei Brennstoffarten durch eine starke Heterogenität aus. Der Heizwert von nichtaufbereitetem Abfall sollte in einem Bereich von ca. 7 MJ/kg bis 15 MJ/kg liegen. Biomasse und EBS sind in der Regel heizwertreicher. Hier werden Heizwertbereiche von ca. 10 MJ/kg bis 18 MJ/kg angegeben.

Auch in Bezug auf Schlacke- und Aschezusammensetzung unterscheiden sich die Brennstoffarten nicht wesentlich. Die Schlacken sind in der Regel reich an Calcium-, Aluminium- und Silicium-Verbindungen mit Eisen- und Phosphoranteilen. Die Aschen bestehen zum Großteil aus Natrium- und Kaliumchloriden. Altholz-, Abfall- und EBS-Aschen weisen zum Teil größere Mengen an Schwermetallchloriden auf.

Ebenfalls vergleichbar sind ihre Korrosionspotenziale, da diese wesentlich durch die Natrium- und Kaliumchlorid-Anteile

beeinflusst werden [4].

3.2 Gestaltung des Feuerraums

Da wohl im Fall von Abfall, Biomasse und EBS auf Grund der starken Heterogenität meist Rostkessel zum Einsatz kommen, wird hier beispielhaft ein Mittelstromkessel mit Vorschubrost dargestellt (Bild 4). Dieser besteht vereinfacht aus einem Brennstoffaufgabebereich, einer Trocknungs- und Verbrennungszone, an der sich der Ausbrandbereich anschließt. Der Rost wird von der Primärluft durchströmt. Das Aufgabegut auf dem Rost verbrennt unterstöchiometrisch. Die vollständige Verbrennung wird durch Sekundärluft realisiert, die meist im Bereich der Einschnürung eingedüst wird. Welche Temperaturen im Feuerraum und im 1. Zug des Kessels zu erwarten sind, zeigt die Skizze in Bild 5.

In den meisten Fällen haben die Kessel dichtgeschweißte Membranwände, dessen Rohre als Verdampfer geschaltet sind. Um eine sichere Verbrennung zu gewährleisten, insbesondere bei Brennstoffen mit stark schwankenden Heizwerten, müssen die Kesselwände mit feuerfesten Werkstoffen ausgekleidet werden. Wärmetechnische Kriterien stehen daher bei der Wahl der Materialien und bei der Gestaltung der Auskleidung zunächst im Vordergrund.

Bis in die neunziger Jahre hatten sich Stampfmassen mit SiC-Anteilen von 30–90 Masse-% und phosphatischem Binder bewährt, auch wenn zum Teil die Standzeiten kürzer waren als in den mit Steinkohle befeuerten Kesseln [5]. Mitte der neunziger Jahre reduzierten sich jedoch die Standzeiten dieser Massen relativ stark. Mit verursachend waren geänderte Betriebsbedingungen, die durch die damals neue 17. BImSchV erforderlich waren [6]. Im Laufe der nächsten Jahre kamen dann immer mehr SiC-Platten mit Si_3N_4 -Binder zum Einsatz [7]. Diese Auskleidungsvariante wird bis heute in den wohl meisten rostgefeuerten Kesseln angewandt.

Sind größere Brennstoffkapazitäten vorhanden, können Kessel mit stationärer oder zirkulierender Wirbelschicht zum Einsatz kommen. Hier werden die Kessel meist mit Feuerfestbetonen, in letzter Zeit aber auch mit SiC-Platten ausgekleidet [8].

3.3 Kesselbetrieb

Dieses Kapitel beschränkt sich auf die Beschreibung des Betriebs von rostgefeuerten Kesseln.

Ein sicherer und konstanter Kesselbetrieb ist hinsichtlich Wärmeleistung und Durchsatz nur innerhalb gewisser Grenzen möglich. Diese Grenzen werden durch das Feuerungsleistungsdiagramm beschrieben (Bild 6), das in der Regel vom Kessellieferanten vorgegeben wird. D.h. neben den minimalen und maximalen Massenströmen und den minimalen und maximalen Wärmeleistungen sind ein minimaler und maximaler Heizwert vorgegeben. Diese können u.U. nicht immer eingehalten werden, insbesondere dann, wenn durchnässter Brennstoff angeliefert wurde. Kommt so eine Charge ungemischt auf den Rost, muss, um die Wärmeleistung aufrecht zu halten, eine sehr heizwertreiche Charge folgen. Diese Art von Kesselbetrieb bewirkt eine starke Temperaturwechselbelastung (TWB) des Feuerfestmaterials. Wird der Kessel über einen entsprechend langen Zeitraum mit heizwertreichen Brennstoffen beschickt und mit sehr hoher Last gefahren, tritt in der Regel Schlackefluss auf. Insbesondere bei

Gleichstromkesseln kann dies zu massiven Auswaschungen des Feuerfestmaterials führen.

4. Kesselauskleidungen mit SiC-Platten-Konstruktionen

Im Folgenden soll kurz auf die Herstellung der Platten, die Eigenschaften von Si₃N₄-gebundenen SiC sowie auf die üblichen Plattenkonstruktionen eingegangen werden.

4.1 Herstellung von SiC und Si₃N₄-gebundenen SiC-Platten

SiC wird nach dem Acheson-Prozess in elektrischen Widerstandsöfen hergestellt. Einsatzstoffe sind Petrolkoks und Quarzsand. Die Umsetzung zu SiC erfolgt bei Temperaturen von 1700–2500 °C.

Zur Herstellung der Si₃N₄-gebundenen SiC-Platten wird SiC-Granulat mit Siliciummetallpulvern unterschiedlicher Körnung und anderen Zutaten vermischt und in Formen verpresst. Die Presslinge werden dann unter Stickstoffatmosphäre bei ca. 1450 °C gebrannt [9]. Neben einer reinen nitridischen Bindung sind auch eine oxinitridische Bindung möglich. Eine weitere Bindephase ist das Siliciumaluminiumoxinitrid. Nach [9] besteht das Plattenmaterial aus ca. 70–80 Masse-% SiC, 15–25 Masse-% Bindephase und einem Rest anderer Stoffe.

4.2 Eigenschaften von Si₃N₄-gebundenen SiC

Nach [9] hat Si₃N₄-gebundenes SiC u.a. folgende Eigenschaften:

- Rohdichte: 2500–2800 kg/m³
- Offene Porosität: 12–18 %
- Mittlerer Porendurchmesser: 0,1–3 µm
- Permeabilität: <0,3 nPm
- Wärmedehnung (20–1100 °C): $4,8 \cdot 10^{-6} \cdot K^{-1}$
- Wärmeleitfähigkeit (20 °C): 30–35 W/m/K
- Wärmeleitfähigkeit (1200 °C): 15–20 W/m/K
- Gute Temperaturwechselbeständigkeit
- Beständig unter oxidierender Atmosphäre bei Temp. <815 °C u. >1150 °C
- Beständig gegenüber den meisten Säuren
- Wenig beständig gegen über Alkalilaugen und Alkalicarbonate.

4.3 Plattenkonstruktionen

Mit der Plattenkonstruktion werden die Membranwände des Kessels ausgekleidet. Diese bestehen im Wesentlichen aus parallel verlaufenden Rohren, die über Stege verbunden sind. Die Platten sind so gestaltet, dass sie sich der Kontur der Membranwand anpassen, was durch die Skizzen in (Bild 8 und 9) illustriert wird. Die Platten werden in der Regel durch Haken oder Schrauben-Bolzenkonstruktionen an der Membranwand befestigt, dabei werden die Haken oder Bolzen an den Stegen der Membranwand angeschweißt.

Um den Wärmekontakt zwischen Platte und Membranwand zu gewährleisten, werden u.a. bei der Montage die Platten mit einer Mörtelschicht versehen. Diese Mörtel bestehen in der Regel aus SiC-Granulaten mit silikatischem Anteil und einem phosphatischem Binder.

Eine weitere Möglichkeit ist, den Spalt zwischen Membranwand und Platten mit verflüssigten Feuerbetonen auszugießen. Diese Betone haben in der Regel einen geringen Zementanteil. Um den Wärmedurchgang der Auskleidung einzustellen, wird

entweder SiC- oder Korundgranulat dem Beton zugegeben.

Bei der dritten Auskleidungsvariante wird der Spalt zwischen Membranwand und Platten mit Fremdluft durchspült. Die Anschlüsse dazu befinden sich an den Stegen der Membranwand.

Welche Plattenkonstruktion zur Anwendung kommt, richtet sich nach den zu erwartenden Brennstoffeigenschaften und nach dem Feuerungskonzept des Kessellieferanten.

5. Verschleißarten von SiC-Platten-Auskleidungen

Bedingt durch die Brennstoffeigenschaften von Abfällen, Biomassen und EBS wird die Feuerfestauskleidung eines rostgefeuerten Kessels sowohl thermisch als auch korrosiv beansprucht. Im Folgenden wird auf die drei wesentlichen Verschleißarten eingegangen. In einigen Fällen konnten von Seiten des Allianz Zentrums für Technik (AZT) tiefergehende Untersuchungen durchgeführt werden.

5.1 Auswaschungen an Kesselseitenwänden und Decke

In einem Gleichstromkessel mit Walzenrost einer Müllverbrennungsanlage traten nach kurzer Betriebszeit massive Auswaschungen an den SiC-Platten der Feuerfestauskleidung auf. Der Feuerraum war mit vermörtelten SiC-Platten ausgekleidet. Bild 10 zeigt den Übergang von der linken Seitenwand zur Kesseldecke hin. Über weite Bereiche sind Platten fast vollständig abgezehrt. Wie die Laufspuren auf den Plattenresten in Bild 11 zeigen, waren die Platten einem massiven Schlackefluss erlegen. Einige Plattenreste wiesen auf der rauchzugewandten Seite blasige Oberflächenstrukturen auf (Bild 12). Auf der Rückseite des hier dargestellten Plattenrests haftet erstarrte Schlacke. Vom Mörtel ist nur noch ein Rest übrig (Bild 13).

Eine Auswertung der Betriebsaufzeichnungen ergab, dass der Kessel über lange Zeiträume mit einer Last von über 100 % gefahren wurde. Die dadurch bedingten hohen Rauchgastemperaturen führten zu erhöhten thermischen Beanspruchungen des Plattensystems. Infolge dessen traten Trennungen zwischen Membranwand und den gemörtelten SiC-Platten auf. Damit erhöhten sich die Plattentemperaturen, sodass massiver Schlackefluss auftreten konnte, was dann letztlich zum Versagen der Auskleidung führte.

5.2 Erhöhte Temperaturwechselbeanspruchungen (TWB)

In einem Kessel mit stationärer Wirbelschicht wird neben Abfällen auch Klärschlamm verbrannt. Der Kessel ist mit einem hinterlüfteten Plattensystem ausgekleidet. Platten davon zeigen teilweise Rissnetzwerke (Bild 10), die typisch für eine erhöhte Temperaturwechselbelastung sind.

Obwohl in einem Kessel mit stationärer Wirbelschicht die Vermischungsbedingungen recht gut sind, zeigt das Beispiel, dass durch die Mitverbrennung von Klärschlamm die Temperaturwechselbelastung relevant zu nimmt.

Das zweite Beispiel ist ein Kessel einer Müllverbrennungsanlage. Der Kessel ist vom Typ ein Mittelströmer mit Vorschubrost. Der Feuerraum und die untere Hälfte des ersten Zugs sind mit hintergossenen SiC-Platten ausgekleidet. Oberhalb der Sekundärlufteindüsung traten an den Platten Risse auf Grund von Temperaturwechselbeanspruchung auf (Bild 11). Wie schon

erwähnt, liegen im Bereich der Sekundärluft-Eindüsung die Rauchgastemperaturen normalerweise über 1000 °C, da hier das Rauchgas noch erhebliche Mengen an Unverbrannten enthält. Wird jedoch Abfall mit sehr hohem Wasseranteil auf den Rost gegeben, dann erlischt das Feuer im Bereich der Sekundärluft und die Materialtemperaturen sinken rapide. Werden über einen größeren Zeitraum abwechselnd nasser und heizwertreicher Abfall aufgegeben – dies ist notwendig, um die Kesselleistung aufrecht zu erhalten –, unterliegt die Feuerfestauskleidung der TWB.

5.3 Korrosionen an Si₃N₄-gebundenen SiC-Platten

Das AZT hatte die durch TWB zerstörten Platten aus dem rostgefeuerten Müllkessel eingehender zu untersuchen. Die in Bild 11 dargestellten Platten zeigen im Bereich der Risse wulstige Ablagerungen. Die Bruchflächen dieser Risse wiesen "verglaste" Strukturen auf. Im Laufe einer Untersuchung erfolgte die nähere Charakterisierung dieser Beläge und der Materialveränderungen mittels Rasterelektronenmikroskopie.

Die vorgefundenen blasigen Strukturen einer amorphen Substanz bestehen im Wesentlichen aus Zink-Kalium-Natrium-Silicaten. Die amorphen Strukturen bestätigen den glasigen Charakter der Substanzen und können als wasserglasartig eingestuft werden. Die Blasenstrukturen deuten auf intensivere Gasentwicklung hin. Dies sind deutliche Hinweise auf aktive Korrosionen des SiC und des Si₃N₄, bei deren Korrosion CO₂ bzw. N₂ entsteht. Auch die wasserglasartigen Substanzen können als Korrosionsprodukte eingeordnet werden. An den Korrosionsreaktionen sind Zinkverbindungen und Alkalien beteiligt. Die Reaktionskinetik dürfte allerdings von komplexer Natur sein. In der amorphen, wasserglasartigen Substanz waren neben Natriumchlorid- und Natriumsulfat-Kristallen auch nadlige Kristalle eingebettet, die aus Calciumsilicaten bestehen. Da der Riss aufgebrochen wurde, ist es unwahrscheinlich, dass die nadligen Kristalle aus dem Rauchgas in den Riss eingetragen wurden. Da diese auch kein Bestandteil des Plattenmaterials sind, dürfte es sich daher um Korrosionsprodukte des SiC oder Si₃N₄ handeln. An den Korrosionsreaktionen dürften Alkali- und Calciumchloride beteiligt gewesen sein.

In einem Müllkessel, der mit hintergossenen SiC-Platten ausgekleidet war, fielen nach relativ kurzer Betriebszeit Platten großflächig herunter. Die Platten waren zuvor durch hohe Biegebeanspruchungen gebrochen. Der verwendete Hintergussbeton hatte eine niedrige Wärmeleitfähigkeit. Auch hier wurden die Plattenproben mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops untersucht. Hier zeigte sich, dass die Bindematrix über den Porenraum korrosiv abgezehrt wurde. An der Korrosionsfront fanden sich Säume aus Chloriden und Sulfaten (im Wesentlichen Kalium/Zinkchloride und Sulfate). Dahinter hatte sich eine Schicht aus kubischen Kristallen aufgebaut, die nach EDX-Analysen aus Calciumsilicaten bestehen. Die Untersuchungen zeigen, dass auch hier Chloride und Sulfate von Erdalkalien und Alkalien die Korrosionen verursachten.

Die festgestellten Korrosionen an dem SiC-Material dürften auch zum Versagen des Plattensystems beigetragen haben. Durch die chemischen Veränderungen und die damit verbundene höhere Porosität erhöhte sich das

Ausdehnungsverhalten der Platten, was zu kritischen Biegebeanspruchungen in den Platten und damit zum Versagen der Auskleidung führte.

Als drittes Beispiel werden hier eingehendere Untersuchungen an SiC-Platten beschrieben, die aus einem Müllkessel stammen, der mit hinterlüfteten Platten zugestellt ist. Die Ergebnisse wurden bereits in [10, 11] dargestellt. Die Übersicht Bild 12 zeigt die Rückseiten der Proben. Auf diesen haften teilweise Beläge, die zum überwiegenden Teil aus Alkali- und Erdalkalisulfaten bestehen. Wie in [10] dargestellt, diffundierten Chloride von der Rauchgasseite über die offenen Poren der Platten und kondensierten auf der kalten Seite der Platten. Durch Sulfatisierungsreaktionen bildeten sich daraus Sulfate.

Auch die hier durchgeführten rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen zeigen, dass die Si₃N₄-Bindematrix über den Porenraum korrosiv abgezehrt wurde (Bild 13). Da die BSE-Aufnahme Massenkongtraste darstellt, wird hier deutlich, dass an der Korrosionsfront schwere Elemente (in diesem Fall Zink) vorliegen. Wie in den anderen Beispielen auch waren Sulfate und Chloride der Alkalien und der Erdalkalien sowie des Zinks beteiligt. Wie beispielhaft in Bild 14 dargestellt haben sich in den Poren auf der Sulfat/Chlorid-Schicht nadlige Kristalle gebildet. Diese bestehen aus Calcium- oder Calcium-Magnesium-Silicaten.

Die Vergrößerung des Porenraums weist auf flüchtige Korrosionsprodukte hin, auch die Bläschenbildung im ersten Beispiel. Damit ist aktive Korrosion des Si₃N₄ mit Bildung des gasförmigen SiO oder SiCl₄ wahrscheinlich. D.h. aber auch, dass bei den gegebenen Temperaturen an der Korrosionsfront eine reduzierende Atmosphäre vorgeherrscht haben muss [11]. Auch wenn die Korrosionskinetik äußerst komplex sein sollte, ist folgendes Szenario prinzipiell möglich (Über ein entsprechendes Modell zur chlorinduzierten Hochtemperaturkorrosion von Stählen wurde schon mehrfach berichtet, z.B. [12] und sollte auf die Verhältnisse in den Poren der Platten übertragbar sein.): Über die offenen Poren diffundieren u.a. Alkalichlorid-Dämpfe in die Platten und kondensieren auf den Porenoberflächen und bilden über Sulfatisierungsreaktionen dichte Sulfatschichten, die eine Barriere für den Sauerstoff aus dem Rauchgas darstellen. Unter der Belagschicht kann freies Chlor als Reaktionsprodukt der Sulfatisierungsreaktion bei gleichzeitig fehlendem Sauerstoff mit dem Si₃N₄-Binder reagieren. Das flüchtige SiCl₄ diffundiert dann durch die Sulfatschicht und reagiert u.a. mit Calciumchloriden und Sauerstoff zu den gefundenen Calciumsilicaten, sodass wiskerartige Gebilde in den Poren wachsen können.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Die thermische Verwertung von Abfällen, Biomassen und EBS, stellt heute noch eine technische Herausforderung dar, da diese drei Brennstofftypen auf Grund ihrer starken Heterogenität die Kessel thermisch und korrosiv stark beanspruchen.

Feuerfestauskleidungssysteme, die auf Si₃N₄-gebundene SiC-Platten basieren, haben sich bei rostgefeuerten Kesseln bewährt, da die Platten eine gute Temperaturwechsel- und Korrosionsbeständigkeit aufweisen, solange die Materialtemperaturen kleiner als 800 °C sind. Der immer wieder

festgestellte thermische oder korrosive Verschleiß ist meist mit einer höheren Beanspruchung durch besondere Brennstoffqualitäten begründbar. Die eigentliche Schwachstelle der SiC-Platten-Auskleidungssysteme ist die Anbindung des Feuerfestmaterials an die Membranwand (Worauf in diesem Beitrag nicht eingegangen wurde.). Thermische Beanspruchungen führen zu Spalten zwischen Membranwand und Auskleidung, was Materialtemperaturen ansteigen lässt und das Plattenmaterial vorzeitig verschleißt.

Wie die dargestellten Untersuchungen gezeigt haben, erfolgt der korrosive Angriff der Alkalien über den Porenraum. Auf Grund ihres relativ hohen Partialdrucks können Alkalichloride als Dämpfe in das Plattenmaterial diffundieren. Um diese Art der Beanspruchung zu mindern, müssten die Porengrößen des Si₃N₄-Binders soweit reduziert werden, dass die Gasdiffusion ausreichend limitiert wird. Dies könnte beispielsweise durch eine feinere Mahlung des Einsatzmaterials realisiert werden.

Literatur

- [1] **Zwahr, H.:** 100 Jahre Abfallverwertung in Deutschland. VGB Kraftwerkstechnik **76** (1996) [2] 126–133
- [2] **Kanther, A., Kersting, W.:** Müllverbrennung, ein Beitrag zum Umweltschutz. VGB Kraftwerkstechnik **53** (1973) [1] 62–68
- [3] **Schenkel, W.:** Stand und Möglichkeiten der Müllbeseitigung im Ruhrgebiet, Mitteilungen des VGB **50** (1970) [2] 108–112
- [4] **Hohmann, U., Mohr, G.:** Hochtemperaturkorrosion in Biomassekesseln. VGB PowerTech (2005) [6] 47–52
- [5] **Stein, H.:** Keramische Auskleidung bestifteter Rohrflächen in Müllverbrennungsanlagen. VGB Kraftwerkstechnik **59** (1979) [4] 332–335
- [6] **Hohmann, U., Mohr, G.:** Einflüsse auf die Standzeit von Feuerfestauskleidungen in Müllkesseln. Allianz Report **72** (1999) 142–149
- [7] **Albert, F.W.:** Die Niederungen des Alltags: Über den erfolgreichen Betrieb einer Müllverbrennungsanlage. VGB Kraftwerkstechnik **77** (1997) [1] 39–47
- [8] **Horn, M.:** Entwicklungen und Betriebserfahrungen mit keramischen Rohrwandschutzsystemen in der Wirbelschicht. VGB Power Tech (2013) [1/2] 75–79
- [9] Taschenbuch Feuerfeste Werkstoffe, Hrsg. G. Routschka, 3. Aufl., Essen: Vulkan-Verlag (2001)
- [10] **Hohmann, U., Warnecke, R.:** Durchlässigkeit von Schadstoffen durch FF-Medien; in: VDI-Wissensforum (Hrsg.): Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen beim Einsatz heizwert- und schadstoffreicher Fraktionen -Seminar am 14.–15. Juni 2005 in Hannover. Düsseldorf: VDI-Verlag (2005)
- [11] **Hohmann, U.:** Korrosionsmechanismen an Feuerfestmaterialien aus Müllverbrennungsanlagen. VGB PowerTech **87** (2007) [4] 99–103
- [12] **Hohmann, U.:** Corrosion Mechanisms of Boiler Tubes lined with Refractories. in EUROCORR Conference "Corrosion from

Nanoscale to the Plant", 6–10 September 2009 – Nice

- [13] **Wirtz, S., u.a.:** Simulation des reagierenden Brennbetts auf Rosten von Müllverbrennungsanlagen. VGB Power Tech. (2013) [6] 85–91

Eingegangen: 09.11.2017

Bildunterschriften

- Bild 1 Wanderrost
- Bild 2 Kessel mit stationärer Wirbelschicht
- Bild 3 Kessel mit zirkulierender Wirbelschicht
- Bild 4 Zonen eines Mittelstromkessels
- Bild 5 Temperaturverteilung im Feuerraum und im 1. Zug eines rostgefeuerten Kessels [13]
- Bild 6 Feuerungsleistungsdiagramm (prinzipielle Darstellung)
- Bild 7 Massive Auswaschungen an SiC-Platten und Beton durch massiven Schlackefluss
- Bild 8 Reste von SiC-Platten
- Bild 9 SiC-Plattenrest mit blasiger Oberfläche
- Bild 10 Ausschnitt von der Auskleidung eines Kessels mit stationärer Wirbelschicht (hinterlüftetes Platten-System). Platten zeigen Rissnetzwerke
- Bild 11 Müllkessel mit Vorschubrost, Teilansicht Kesselrückwand oberhalb der Sekundärlufteindüsung
- Bild 12 Proben aus einem Müllkessel, der mit hinterlüfteten Platten ausgekleidet ist
- Bild 13 BSE-Aufnahme der Laborbruchfläche von einer der Proben in Bild 12, Korrosion über die Porenräume mit Auflösung der Bindematrix
- Bild 14 BSE-Aufnahme (wie Bild 13): korrosive Auflösung der Bindematrix und Vergrößerung des Porenraums. Gewachsene Calciumsilicat-Kristalle in den Poren

Bild 1

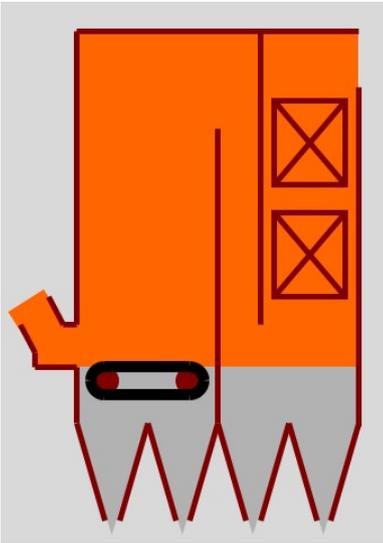


Bild 2

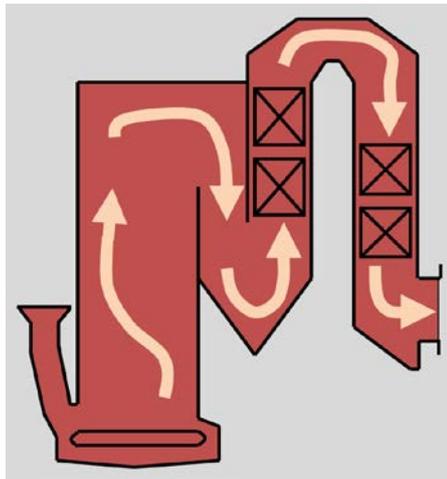


Bild 3

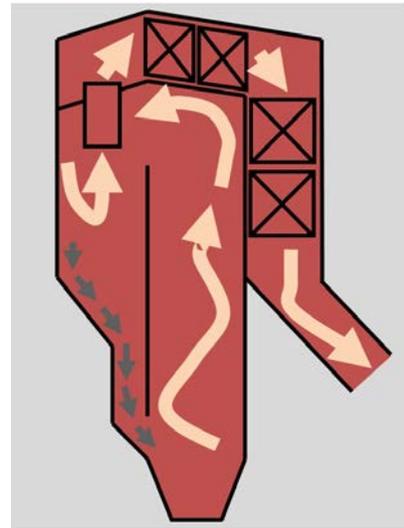


Bild 4

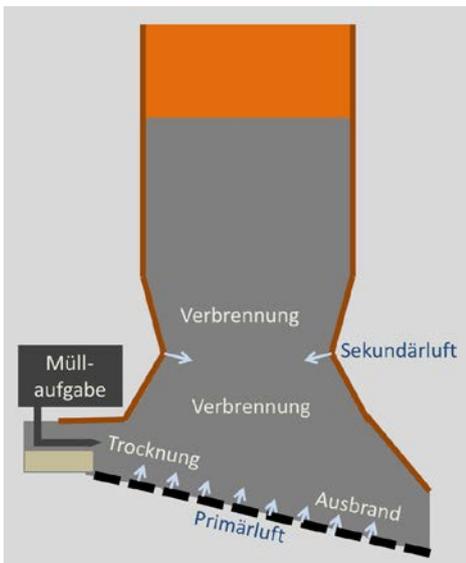


Bild 5

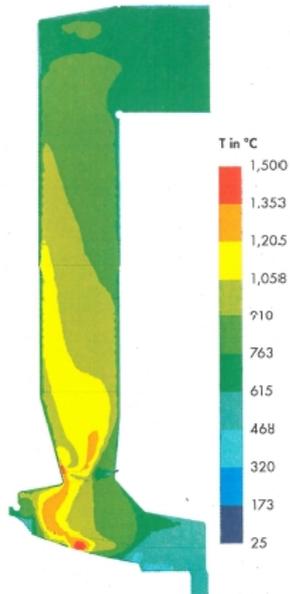


Bild 6

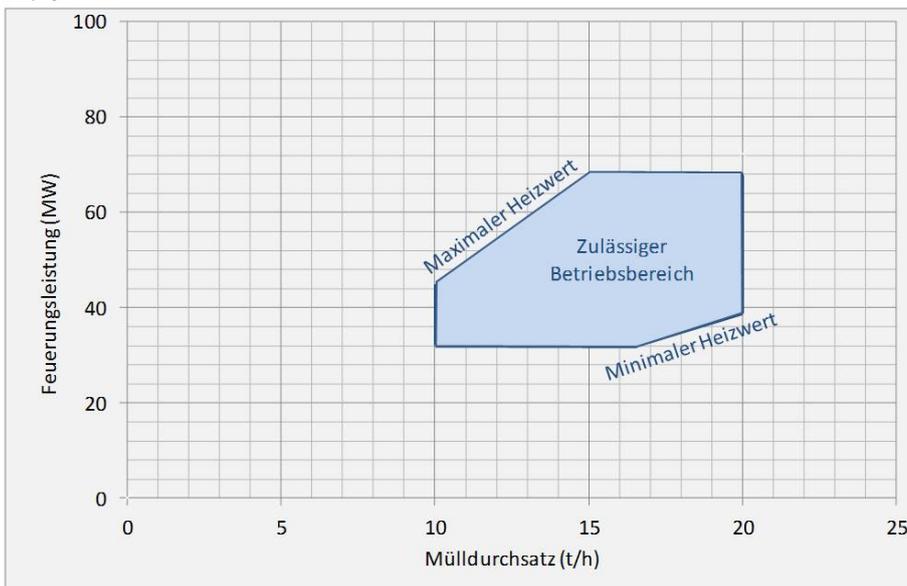


Bild 7



Bild 8



Bild 9



Bild 10

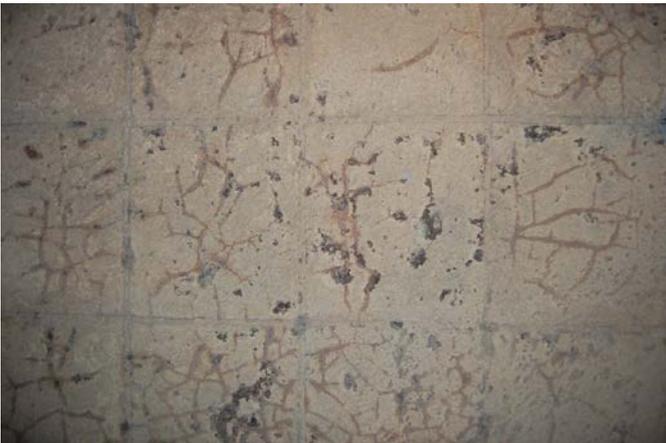


Bild 11



Bild 12



Bild 13

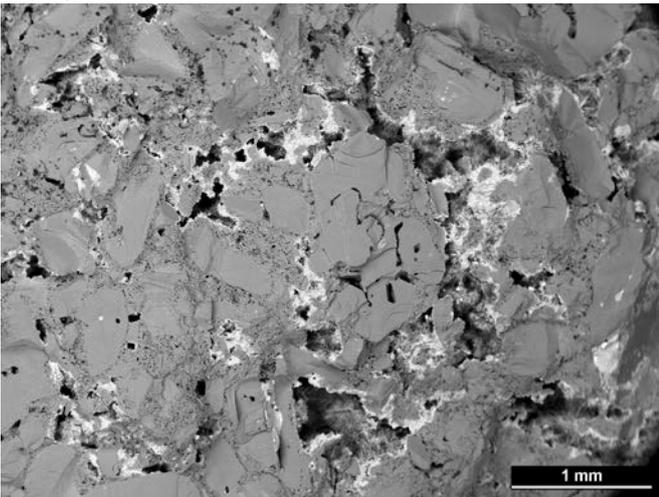


Bild 14

