

Spiegel, W.; Magel, G.; Müller, W. (2012)

**Einfluss von Calciumspezies auf Korrosion  
und Verschmutzung in MVA und EBS-  
Kraftwerken**

In: K. E. Lorber, R. Pomberger, J. Adam, A. Aldrian, A. Arnberger,  
G. Kreindl, H. Menapace, R. Sarc, T. Schwarz (Hrsg.):

DepoTech 2012  
Abfallwirtschaft – Abfalltechnik – Deponietechnik und Altlasten,  
Eigenverlag Montanuniversität Leoben, Institut für Nachhaltige  
Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik (IAE), 2012  
S. 295 - 302

# Einfluss von Calciumspezies auf Korrosion und Verschmutzung in MVA und EBS-Kraftwerken

Autoren: Dr. Wolfgang Spiegel, Dr. Gabriele Magel, Dipl.-Min. Wolfgang Müller

1.	Einleitung .....	1
2.	Calcium in der Feuerung.....	2
3.	Problematische Calciumphase: Calciumchlorid .....	4
4.	Stabilität von Calciumchlorid .....	7
5.	Quellen .....	8

**KURZFASSUNG:** Calcium ist ein Element, das in technischen Produkten und somit auch in Abfällen häufig vorkommt, und dessen Auswirkung in den Abfällen jedoch meist unterschätzt wird. Die häufigsten Calciumphasen, die in den Verbrennungsrückständen nachzuweisen sind, sind Calciumsilikat und Calciumsulfat, die beide nur eine sekundäre Wirkung auf die Verschmutzung und keine Auswirkung auf die Korrosion in den MVA und EBS-Kraftwerken zeigen. Als weitere Phasen können Calciumchloridphasen genannt werden, die bei verstärktem Auftreten auch massive Auswirkungen auf die Verfügbarkeit der Anlagen haben können. Bei ungünstigen Bedingungen können die Calciumchloridphasen durch niedrige Schmelzpunkte bei den gegebenen Rauchgas-Temperaturen in geschmolzenem Zustand vorliegen und somit durch klebrige Oberflächen ein schnelles Anwachsen harter Beläge verursachen, die zum Abfahren der Anlagen zwingen. Des Weiteren können sich Calciumchloridphasen korrosionsbegünstigend auswirken. Einerseits kann Calciumchlorid durch Wechselwirkung mit dem Kesselstahl indirekt (durch Stabilisierung des Eisenchlorids) Hochtemperatur-Chlorkorrosion auslösen, andererseits kann Calciumchlorid am kalten Ende des Kessels korrosiv wirken.

## 1. Einleitung

Das Element Calcium ist das fünfthäufigste Element der Erdkruste. In der Biosphäre ist Calcium der bedeutendste Bestandteil für tragende und schützende Bestandteile von tierischen Lebewesen. Knochen, Schalen, Gehäuse und auch Zähne bestehen bevorzugt aus calciumreichen Phasen. Auf diese Weise wurden Calciumphasen in der jüngeren Erdgeschichte Bestandteil bedeutsamer gesteinsbildender Prozesse. Der Kreislauf des Calciums in Bio- und Geosystemen auf den Kontinenten und in den Meeren ist geprägt durch die Bindung als Carbonat. Dessen (pH-abhängige) Löslichkeit in Wasser ist die Voraussetzung für den stetigen Transport vom Land zum Meer, die biologische Nutzung und die Bildung mächtiger Meeressedimente, die dann im Zuge gebirgsbildender Prozesse wieder zu Landmassen werden (z.B. Kalkalpen, Dolomiten).

Primäre Quelle des Calciums sind überwiegend magmatische Gesteine der Erdkruste, die im Zuge der Verwitterung Calcium aus silikatischen Phasen (Feldspäte, Pyroxene, Olivine etc.) freisetzen und damit für den Transport in Gewässern und die Nutzung durch Pflanzen und Tiere verfügbar machen.

Carbonate (oft Mischsalze mit Magnesium; Dolomit) und Silikate sind damit auch die häufigsten Phasen des Calciums, die einen Ausgangspunkt für technische Nutzungen bilden. Abbau von

calciumreichen Gesteinen (aus Lagerstätten), deren Verarbeitung (z.B. Brennen) und deren Weiterbehandlung (z.B. mahlen) führen zu einer sehr breiten Palette von Stoffen, die für spezifische Merkmale von industriell gefertigten Produkten bedeutsam sind. Hierzu gehören viele Baustoffe (z.B. Kalkstein, Zement, Asbest) und viele Füllstoffe in Papier und Kunststoffen (Kalk). Den größten Anteil an den derzeit weltweit bei der Papierherstellung verwendeten Füllstoffen stellt neben Kaolin (ca. 45 %) Calciumcarbonat (ca. 44 %) dar, wobei Calciumcarbonat sowohl im natürlichen und gemahlten Zustand (Ground Calcium Carbonate – GCC) als auch präzipitiert (Precipitated Calcium Carbonate – PCC – gewonnen durch Fällung von  $\text{CaCO}_3$  aus einer Kalkmilch mittels  $\text{CO}_2$ ) zum Einsatz kommt [Kuntzsch, 2009].

Der finale Zustand technisch erzeugter Produkte ist Abfall. In Form von haushaltsnahen bzw. industriellen Abfällen (und zum Teil auch in Form von Bauschutt) werden die Calciumphasen Bestandteil spezifischer Schritte zur Abfallbehandlung, d.h. insbesondere zur energetischen Nutzung in Kraftwerken. rost- bzw. wirbelschichtgefeuerte Dampferzeuger mit nachgeschalteter Turbine sind der häufigste Kraftwerkstyp für Müllverbrennungsanlagen (MVA) und Ersatzbrennstoffkraftwerke (EBS-Kraftwerk).

Literaturangaben [z. B. Morf, et al., 2006] belegen für Calcium einen Anteil von ca. 1,8 Gew.-% im Siedlungsmüll und von ca. 3,1 Gew.-% im Gewerbemüll. Gemäß dem Bayerischen Landesamt für Umweltschutz (2002) ist Calcium insbesondere in der Feinfraktion des Hausmülls mit bis zu 9 Gew.-% zu finden.

In den Rückständen der Verbrennung findet sich die vollständige Fracht an Calcium aus dem Brennstoff wieder, d.h. es gibt praktisch keine gasförmigen Calciumverbindungen, die als Bestandteil des Rauchgases am Kesselende vorliegen. In der Rauchgasreinigung werden bei bestimmten trockenen bzw. quasitrockenen Verfahren Calciumphasen als Absorbens der sauren Bestandteile im Rauchgas zugeführt, sodass die Filterstäube eine zusätzliche Calciumfracht enthalten.

## 2. Calcium in der Feuerung

Der größte Anteil der Calciumfracht im Brennstoff wird Bestandteil der Rostschlacke (bzw. der Wirbelbettaische). Im Vergleich zwischen Schlacke und den anderen Stoffströmen aus dem Kessel (u.a. Kesselasche, Zyklonstaub) und aus der Rauchgasreinigung (u.a. Filterstaub; ohne Berücksichtigung von Additiven) sind die Calciumspezies in ihren Anteilen durchaus unterschiedlich vertreten. Dies ist vor allem durch die Bindung des Calciums in den Schmelzpartikeln (siehe unten) und deren eher gröberes Kornspektrum bedingt. In der Abbildung 1 sind u. a. die Frachten und Anteile des Calciums in den Rückständen einer MVA aufgeführt. Dabei wurden Beläge, Kesselaschen aus den unterschiedlichen Austragspositionen (Trichtern) und Filteraschen untersucht (Spiegel, et al., 2005).

Dabei sind unterschiedliche Calciumphasen in den Rückständen der Verbrennung nachzuweisen: Bei rostgefeuerten MVA und EBS-Kraftwerken wird der Brennstoff im Zuge der sukzessiven Prozessschritte der Feuerung (Trocknung, Entgasung, Vergasung, Verbrennung) in der Regel so heiß, dass sich aus einem erheblichen Anteil der Calciumphasen und Siliziumphasen des Brennstoffs *Calciumsilikate* bilden bzw. – als Vorläuferstadium – calciumreiche silikatische Schmelzen (die je nach Abkühlgeschwindigkeit auch zu Glas erstarren). Je umfassender der Verbrennungsprozess im Gutbett abläuft (z.B. bewertbar am Anteil TOC in der Schlacke), desto höher ist meist die maximale Gutbetttemperatur und desto umfassender ist das Auf- und Einschmelzen der Calciumphasen in eine silikatische Schmelze.

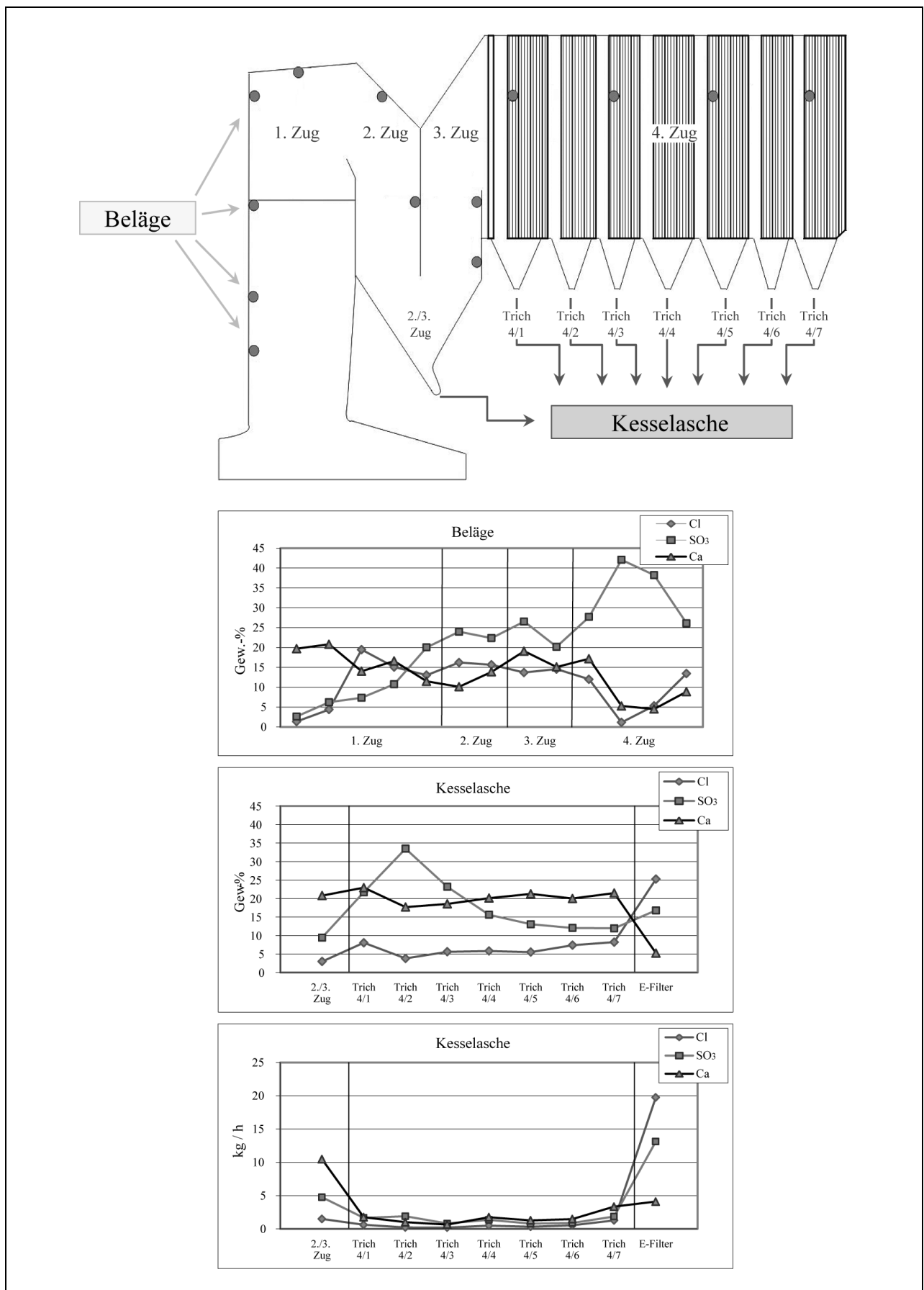


Abbildung 1: Verteilung der Anteile von Calcium, Chlor und SO<sub>3</sub> in den Belägen, Kesselaschen und Filteraschen einer MVA (Quelle Spiegel et al., 2005)

Ein Teil dieser Schmelzen wird über die Primärluft und/oder die lokale Thermik in das Rauchgas gerissen. Es bilden sich kugelige Partikel aus Schmelze, die mitfliegend im Rauchgasstrom schnell erstarren und so meist glasig sind, mit unterschiedlich hohen Anteilen an darin gesprossenen Kristallen. Diese kugeligen Partikel finden sich in Kesselaschen und Filteraschen und sind auch an der Belagsbildung auf den Wärmetauscherflächen beteiligt. Aufgrund ihrer stofflichen und chemischen Eigenschaften werden diese „Schmelzekügelchen“ im Zusammenhang mit Korrosionsbewertungen als „inerte Aschefracht“ bezeichnet (Spiegel, et al., 2004)

Neben der Bildung silikatischer Calciumspezies kann es im Gutbett auch zur Bildung von *Calciumoxid* kommen (thermische Zersetzung von Calciumcarbonat) und ggf. durch Weiterreaktion mit  $\text{SO}_2/\text{SO}_3$  auch zur Bildung von *Calciumsulfat* bzw. durch Weiterreaktion mit HCl zur Bildung von *Calciumchlorid*.

Die Reaktionskette im Gutbett zum Calciumsulfat kann verfahrenstechnisch die Entschwefelung des Rauchgases unterstützen (sog. Primärentschwefelung) und durch Zugabe von Kalk zum Brennstoff auch gezielt herbeigeführt werden (häufig für fossile Brennstoffe angewandt).

Für das feinkörnige Calciuminventar des Brennstoffs bedeuten die zum Silikat bzw. Sulfat führenden stofflich-thermischen Reaktionen in der Feuerung einer MVA bzw. eines EBS-Kraftwerks die Ausbildung einer stabilen, inerten Spezies. Die gröberstückigen Bestandteile des Calciuminventars (Stücke von z.B. Kalk oder Zement) bleiben demgegenüber stofflich weitgehend unverändert (nur oberflächliche Reaktionssäume). Der Anteil an gebranntem (freien) Kalk ( $\text{CaO}$ ), der nicht mit Schwefelspezies zu Sulfat, mit  $\text{CO}_2$  zu Carbonat oder mit HCl zu Chlorid reagiert, ist in der Regel gering.

Da nur das feinkörnige Inventar an Partikeln im Gutbett in das Rauchgas getragen werden kann, sind die Beläge, Aschen und Stäube in Bezug auf Calciumphasen weitgehend durch silikatische und sulfatische Bindung geprägt. Aus langjähriger Erfahrung in MVA ist bekannt, dass diese Bindungen in Belägen, Aschen und Stäuben dominieren und demgegenüber der Anteil an Calciumchlorid so gering ist, dass ein Nachweis meist nicht möglich ist.

Bei silikatischer und sulfatischer Bindung des Calciuminventars ergibt sich in Bezug auf die Verschmutzung und die Korrosion der Kesselheizflächen meist kein spezifischer Handlungsbedarf, weder im Zusammenhang mit Schadensvermeidung oder betrieblicher Optimierungen, noch für Änderungen in der Verfahrenstechnik. Art, Anteil und Stückigkeit der Calciumphasen im Brennstoff Abfall sind demnach keine relevante (zu beachtende oder zu steuernde) Größe im Betriebsablauf einer MVA. Nur bei der Verwertung der (nass ausgetragenen) Schlacke kommt dem reaktionsfreudigen  $\text{CaO}$  und seinen alkalische Milieubedingungen erzeugenden Reaktionsprodukten Bedeutung zu („Alterung“ von Schlacken).

### 3. Problematische Calciumphase: Calciumchlorid

Die häufigen Calciumspezies Silikat, Sulfat und Carbonat entwickeln keine spezifisch ungünstigen Eigenschaften in der Feuerung oder im Kessel, insbesondere nicht für den Prozess des Wärmeübergangs im Dampferzeuger. Im Gegenteil, hohe Anteile an diesen inerten Spezies mindern die Korrosionspotentiale und begrenzen das Wachstum der Beläge.

Diese Argumentation trifft aber nicht auf Calciumchlorid zu (bzw. Calciumhydroxichlorid; wird nachfolgend gemeinsam mit Calciumchlorid unter dem Begriff „Calciumchloridphasen“ zusammengefasst). Denn die chloridischen Spezies des Calciums vereinen eine Reihe ungünstiger Eigenschaften, die sowohl für die Dynamik von Korrosionsprozessen, als auch für die Dynamik der Verschmutzung hohe Bedeutung haben. Folgende Merkmale stehen hierbei im Vordergrund:

- Calciumchloridphasen können zusammen mit den Zunderschichten des Kesselrohrs und mit  $\text{SO}_2$  im Rauchgas die Stabilität von Eisenchlorid an der Korrosionsfront begünstigen und damit den initialen Schritt der Hochtemperatur-Chlorkorrosion auslösen.
- Calciumchloridphasen liegen bei hohen Rauchgastemperaturen auch gasförmig gelöst vor und können damit im abkühlenden Rauchgas zu Aerosolen desublimieren und sich damit in den Belägen auf den (heißen) Wärmetauscherflächen in bestimmten Zonen des Kessels selektiv stark anreichern.
- Bei gemeinsamer Präsenz von Alkalichloriden und Calciumchloridphasen in Belägen wirken Calciumchloridphasen wie ein Flussmittel, d.h. die Schmelztemperatur der Mischsalze wird deutlich abgesenkt. Bei einer bestimmten Mischung der Alkalichloride mit den Calciumchloridphasen können Schmelzpunkte von ca.  $500^\circ\text{C}$  erreicht werden (Abb. 2). Dies führt einerseits zu sehr dichten versinterten Belägen (die schwer abzureinigen sind) und andererseits zu klebrigen Belagsoberflächen, die ein schnelles Belagswachstum fördern.

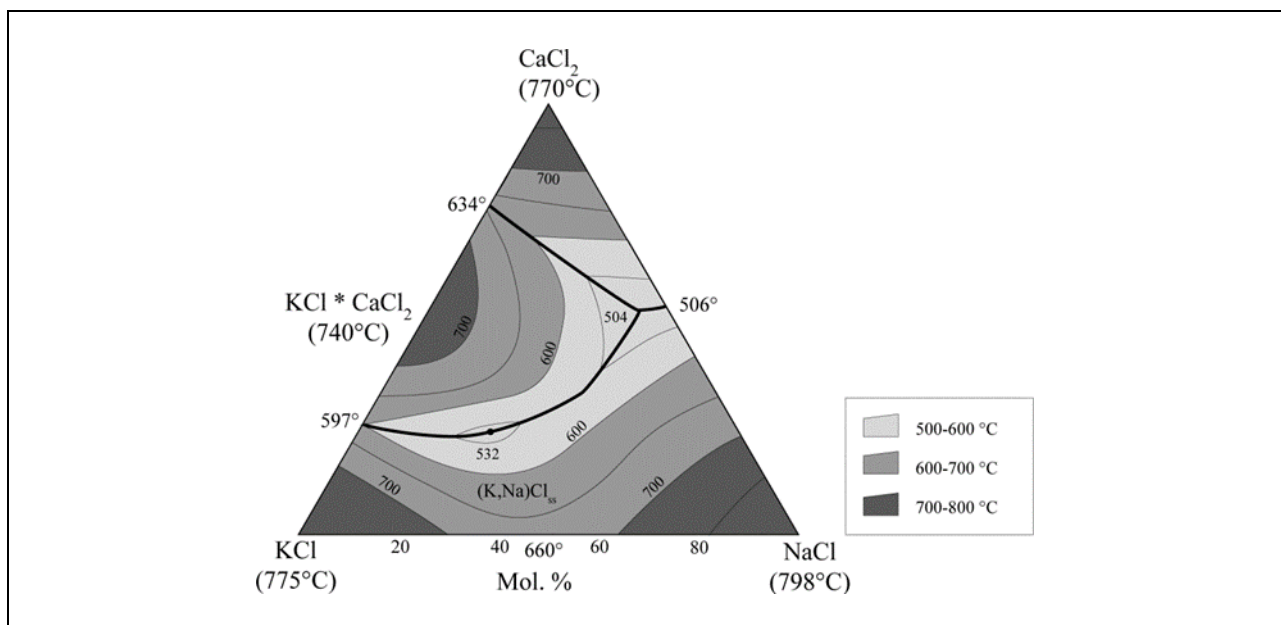


Abbildung 2: Schmelzpunktdiagramm des 3-Phasensystems  $\text{KCl-NaCl-CaCl}_2$

Die Präsenz von Calciumchloridphasen im Rauchgas wirkt sich somit über verschiedene Mechanismen störend aus. Erhöhter Instandhaltungsaufwand durch korrosive Rohrabzehrung und durch mechanisches Abreinigen harter Beläge während Stillständen (insbesondere zeitaufwändig in Berührungsheizflächen) macht sich ebenso bemerkbar wie eine reduzierte Verfügbarkeit (ungeplante Stillstände durch Rohrreißer und/oder vorzeitiges Ende der Reisezeit durch Verschmutzung), sowie generell verkürzte Reisezeiten (mit Zwischenreinigungen). Zudem sind in vielen Fällen auch zusätzliche Investitionen nötig, insbesondere in online-Reinigungsverfahren (zur Bekämpfung des schnellen Belagswachstums in den Strahlungszügen), um die Rauchgastemperatur am Eintritt in die Berührungsheizflächen begrenzen zu können. Sekundäre Schäden durch die intensive Verschmutzung des Kessels ergeben sich durch den ungeeigneten Einsatz von Reinigungsverfahren (z.B. zu hoher Druck bzw. zu hohe Frequenz der Anwendung) und dadurch ausgelöste Erosion an Kesselrohren.



Die oben genannten korrosiven Auswirkungen der Calciumchloridphasen beziehen sich nicht nur auf deren Potential zur Stabilisierung von Eisenchlorid auf Strahlungs- und Überhitzerheizflächen, sondern auch auf deren Deliqueszenzfähigkeit (Bildung einer Salzlösung oberhalb des Wassertaupunkts), d.h. elektrolytische Korrosion an ECO- LUVO-Wärmetauschern und auch Blechen in der Rauchgasreinigung (Herzog, et al., 2012). Als Beispiel ist in Abbildung 3 eine Korrosion an LUVO-Rohren einer Biomasse-Anlage dargestellt.

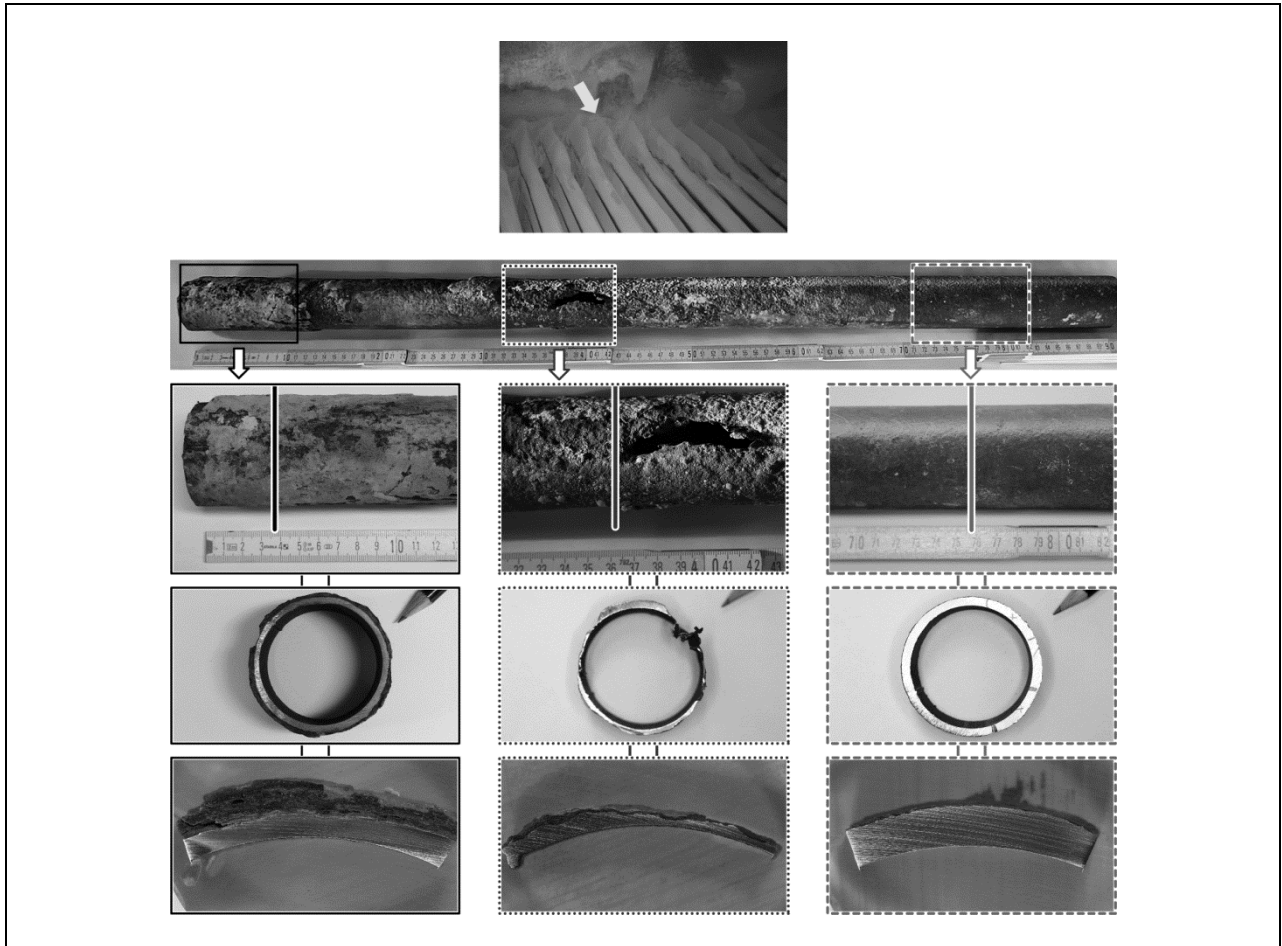


Abbildung 3: Korrosion an LUVO-Rohren einer Biomasse-Anlage

Viele dieser Phänomene zeigen sich beim Einsatz von Ersatzbrennstoffen besonders ausgeprägt. In Bezug auf MVA mit Hausmüll als Brennstoff sind die Phänomene meist geringer ausgeprägt (allerdings gibt es auch hier Ausnahmen). MVA mit deutlichen Anteilen an Industrieabfällen können eine Zwischenposition einnehmen.

Angesichts dieser spezifischen Merkmale der Calciumchloridphasen und dem dadurch gegebenen erheblichen Unterschied zu den übrigen Calciumphasen und angesichts des empirischen Befunds, dass Calciumchloridphasen vor allem im Zusammenhang mit Ersatzbrennstoffen im Kessel präsent sein können, ergeben sich Fragen nach den Bildungsbedingungen, der Stabilität und der Reaktivität von Calciumchloridphasen in der Feuerung und im Rauchgas bzw. in den Kesselbelägen. Das Vermeiden der Stabilität von Calciumchloridphasen durch geeignete Prozesstechnik der Feuerung ist ein möglicher Hebel zur Vermeidung der oben beschriebenen negativen Auswirkungen.

## 4. Stabilität von Calciumchlorid

Der Nachweis von Calciumchloridphasen im Rauchgas bzw. in den Belägen erfordert den Einsatz von online-Monitoren (z.B. Belagsmonitore mit einer Verweilzeit von ca. 10 h im Rauchgas, parallel an mehreren Positionen entlang des Rauchgasweges; Abb. 4), da Calciumchloridphasen im Belag über längere Reisezeiten hinweg zu Calciumsulfat weiterreagieren und somit in den Kesselstäuben oder in den beim Stillstand beprobten Belägen nicht mehr nachweisbar sind. Der analytische Nachweis erfolgt an Pulverproben mittels Röntgendiffraktometrie bzw. an trocken präparierten Objekten mittels orts aufgelöster Analytik (REM-EDX).

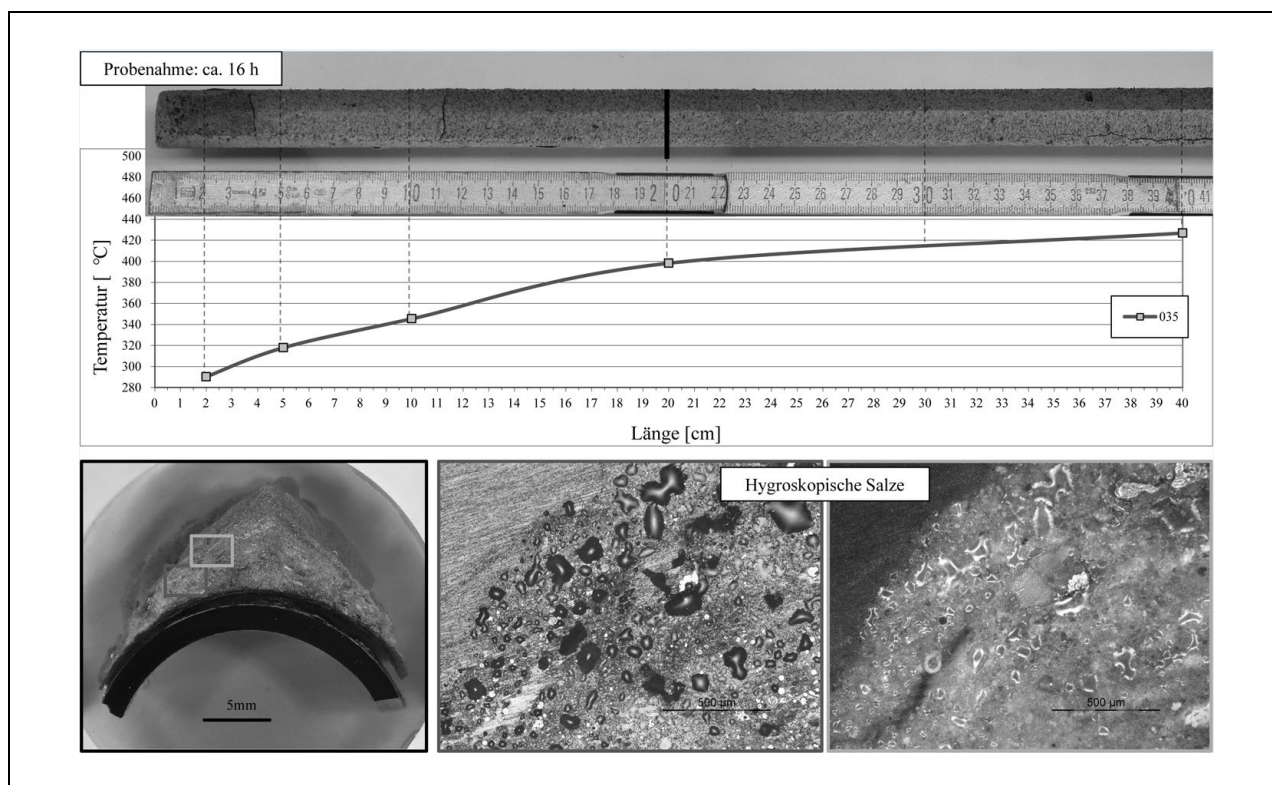


Abbildung 4: Bildung von Belägen am eingesetzten Belagsmonitor. Die stark hygroskopischen Eigenschaften des Belags weisen auf die Anwesenheit von hohen Anteilen an Calciumchloridphasen hin.

Die Befunde der Belagsmonitore zeigen, dass im Temperaturbereich des Rauchgases von ca. 900 bis 600°C hohe Konzentrationen an Calciumchloridphasen in den Belägen auftreten können (bis zu ca. 50 Gew.-% Anteil). Dies ist bedingt durch Desublimation und die damit gegebene selektive Anreicherung in den Belägen. Wenn Calciumchloridphasen im Rauchgas vorhanden sind, „entlädt“ sich diese Fracht vor allem im genannten Temperaturbereich.

Calciumchloridphasen als Bestandteil des Brennstoffs ist eine eher unwahrscheinliche Option. Calciumchlorid hat zwar technisch eine vielseitige Bedeutung (u. a. als Trockenmittel, Frostschutzmittel, Taumittel im Winterdienst und Abbindebeschleuniger), eine signifikante Fracht von Calciumchloridphasen in Abfall- bzw. Ersatzbrennstoffen ist jedoch nicht zu erwarten. Somit müssen sich die nachweislich im Rauchgas präsenten Calciumchloridphasen in der Feuerung bilden. Gemäß thermodynamischer Gleichgewichtszustände und -reaktionen ergeben sich folgende Temperatur- und Stoffzustände mit Relevanz für die Stabilität von Calciumchloridphasen:



- Relation von Temperatur (der Calciumphase, also Carbonat bzw. Oxid) und der Fracht an HCl (im lokal die Calciumphase umgebenden Gasraum) im Gutbett.
- Relation von Temperatur (der Calciumphase, also Carbonat bzw. Oxid) und dem Wasserdampfpartialdruck (im lokal die Calciumphase umgebenden Gasraum).
- Relation von Temperatur (der Calciumphase, also Carbonat bzw. Oxid) und dem SO<sub>2</sub>-Partialdruck (im lokal die Calciumphase umgebenden Gasraum).

Ein weiterer relevanter Faktor für die Bildungsrate von Calciumchloridphasen ist die Größe der ursprünglichen Calciumphase: je kleiner, desto günstiger ist das Volumen zu Oberflächenverhältnis und desto weniger begrenzend ist der Faktor der Diffusionsgeschwindigkeit der Gasspezies (HCl) durch die oberflächigen Reaktionsprodukte – Calciumchloridphasen – hindurch zur Reaktionsfront der ursprünglichen Calciumphase.

Übersetzt in betriebsrelevante Tendenzen ergeben sich hieraus folgende Aussagen:

- Höhere Chance zur Calciumchloridphasenbildung bei mäßigen Gutbetttemperaturen (Bereich von 500 bis 700°C).
- Höhere Chance zur Calciumchloridphasenbildung bei hohen Anteilen an Chlor im Brennstoff.
- Höhere Chance zur Calciumchloridphasenbildung bei niedrigen Anteilen an Schwefel im Brennstoff.
- Höhere Chance zur Calciumchloridphasenbildung bei geringer Feuchte im Brennstoff.

Damit werden die modernen Merkmale einer gestuften Feuerung (Motivation: Vermeidung des Austrags von Schwermetallen und Salzen bzw. Vermeidung von Metallschmelzen (z. B. Aluminium) bei Wirbelschichtanlagen) ebenso relevant für die Calciumchloridphasenbildung, wie die typischen stofflichen Merkmale von Ersatzbrennstoffen (geringe Feuchte, hohe Chloranteile und hoher Anteil an feinkörnigen Füllstoffen aus Calciumcarbonat in Papier und Kunststoffen).

## 5. Quellen

- [1] Bayer. Landesamt für Umweltschutz (2002) Restmüllanalysen – eine Grundlage eines nachhaltigen Stoffstrommanagements in der Abfallwirtschaft, Fachtagung Augsburg 05. Dezember 2002,
- [2] Herzog, T., Müller, W., Spiegel, W., Brell, J., Molitor, D. & Schneider, D. (2012) Korrosion durch Taupunkte und deliqueszente Salze im Dampferzeuger und in der Abgasreinigung. In: Thomé-Kozmiensky K. J. und Beckmann, M. (Hrsg.): *Energie und Abfall*, Band 9. Neurrupin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky
- [3] Kuntzsch, T. (2009) Gezielte Einstellung von Papiereigenschaften durch Wahl geeigneter Füllstoffkombinationen. *PTS-Forschungsbericht IW 072042*. [www.ptspaper.de](http://www.ptspaper.de)
- [4] Morf, L.S., Schenk, K. & Fahrni, H.-P. (2006) Chemische Zusammensetzung verbrannter Siedlungsabfälle. Untersuchungen im Einzugsgebiet der KVA Thurgau. *Umwelt-Wissen Nr. 0620*. Bundesamt für Umwelt, Bern. 104 S.
- [5] Spiegel, W., Gruber, K., Magel, G., Müller, W. & Metschke, J. (2004) Systematisierung und Bewertung von verfügbaren Maßnahmen zur Korrosionsminderung der betrieblichen Praxis von MVA mittels partikelförmiger Rauchgasbestandteile. Bayerisches Staatsministerium für Umwelt, Gesundheit und Verbraucherschutz, Projekt EU22. Verfügbar unter [www.chemin.de](http://www.chemin.de)

- [6] Spiegel, W., Magel, G. & Metschke, J. (2005) Wasserstoffbildungspotential von MVA/MPA-Flugstäuben. Bayerisches Landesamt für Umweltschutz, Projekt L24. Verfügbar unter [www.chemin.de](http://www.chemin.de)