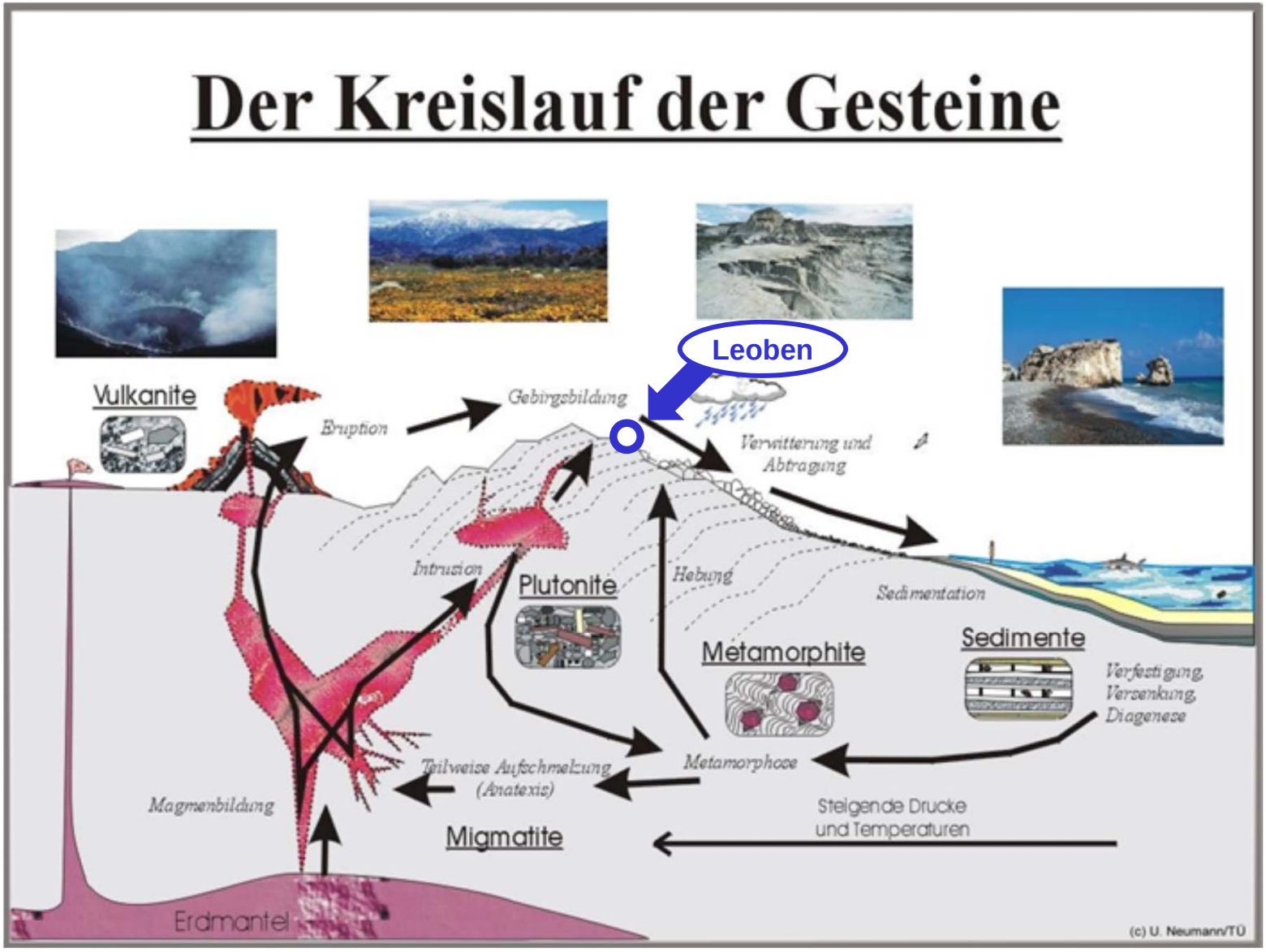
Einfluss von Calciumspezies auf Korrosion und Verschmutzung in MVA und EBS-Kraftwerken

W. Spiegel, G. Magel & W. Müller

CheMin GmbH, Augsburg (D)

Calcium: Mobiler Bestandteil im Kreislauf der Gesteine



Calciumspezies in technischen Produkten (und damit auch im Abfall)

Calciumspezies im Abfall:

- Calciumcarbonat (Kreide, Kalkstein, Dolomit, Marmor)
- Calciumsulfat (Gips)
- Calciumsilikat
- Calciumphosphat (u.a. Knochen)

Die Quelle für Calciumcarbonat sind u.a. Füllstoffe in Papier und Kunststoffen (Korngröße im Bereich von µm).

Anteil an Calcium :	in Hausmüll	ca. 1,8 Gew.-%
	in Industriemüll	ca. 3,1 Gew.-%

Calciumspezies in der Feuerung / im Rauchgas

Durch die Erwärmung, Feststoff-Gas-Reaktionen und Feststoff-Feststoff-Reaktionen bilden sich:

- Calciumoxid
- Calciumsulfat
- Calciumsilikat
- Calciumphosphat
- **Calciumchlorid**
- …… sowie komplexe Mischsalze

…….und werden als Feststoffpartikel, als Schmelzepartikel
und auch als Gasphase im Rauchgas transportiert.

An den Wärmetauscherflächen haften diese Partikel und Desublimate –
abhängig von der Klebrigkeit der Partikeloberfläche bzw. der Belagsoberfläche.

Beispiel für (viel zu) dicke Beläge auf Wärmetauscherflächen

Calciumspezies in Belägen

Der Belag auf der Wärmetauscheroberfläche wächst durch Anlagerung von Partikeln (fest, flüssig, Aerosol = desublimierte/kondensierte Salze).

Calciumchlorid ist die einzige Calciumspezies, die an der Aerosolbildung beteiligt ist.

Aerosole von Calciumchlorid bilden sich bevorzugt im Strahlungsteil (d.h. heißer im Vergleich zu Alkali- oder Schwermetallchloriden)

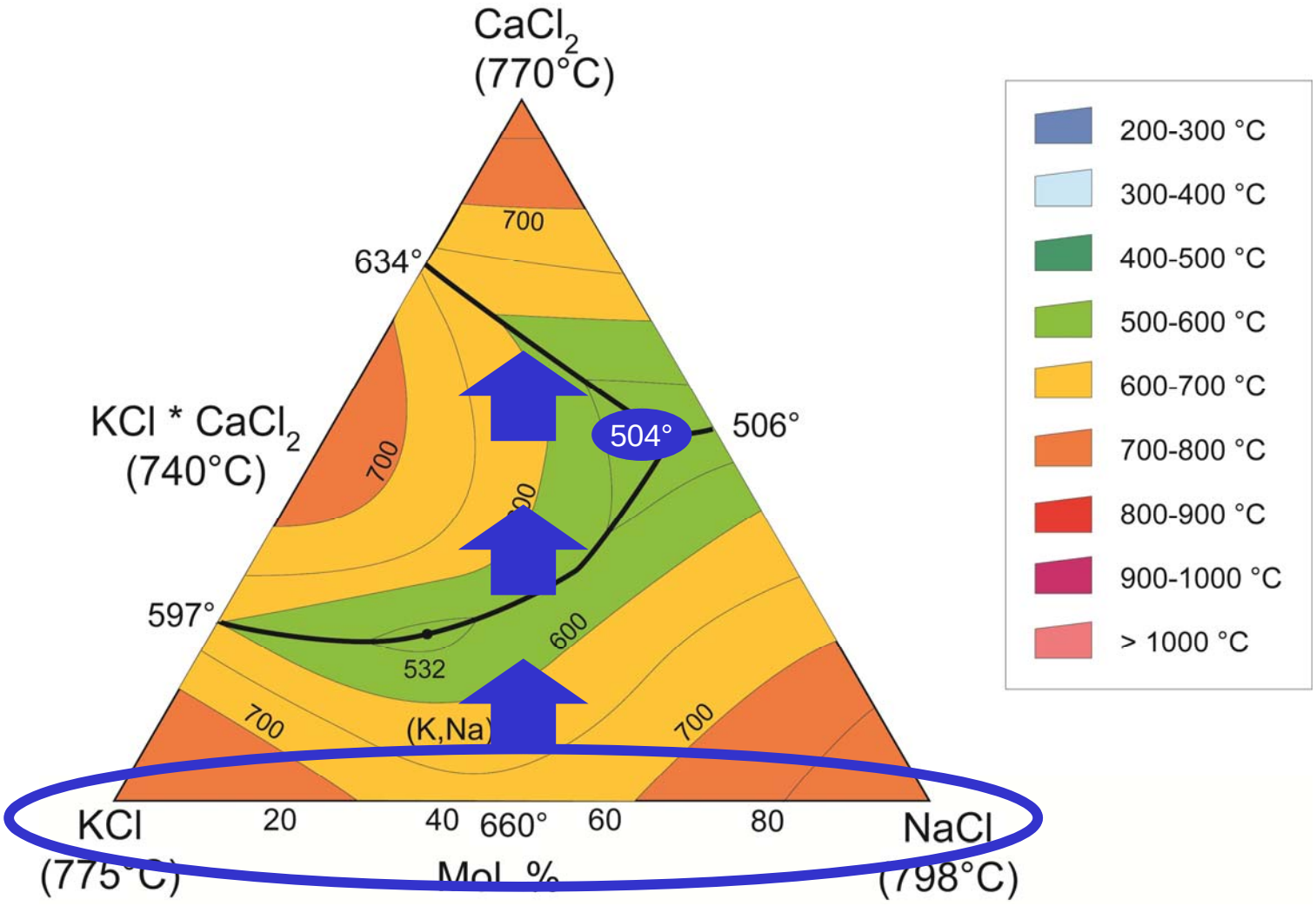
Der anwachsende Belag ist ein stetig beheizter „chemischer Reaktor“.

Es bilden sich Mischsalze und Reaktionsprodukte mit dem Rauchgas (z.B. die sog. Sulfatierung).

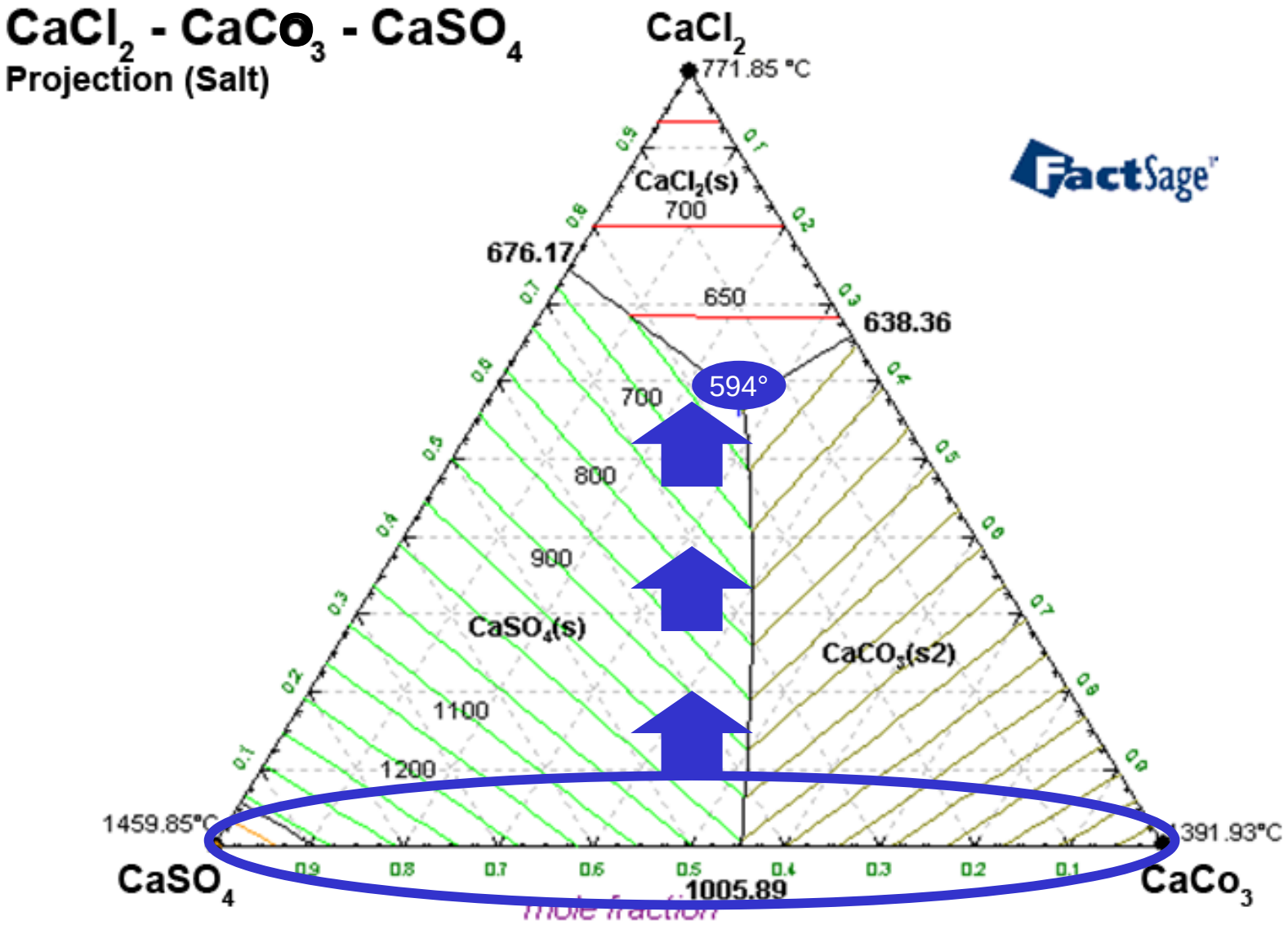
Je niedriger die Schmelztemperatur der Mischsalze, desto wahrscheinlicher ist eine klebrige Oberfläche des Belags und damit ein schnelles Belagswachstum und eine harte (porenarme, verbackene) Konsistenz.

Calciumchlorid wirkt im Belag wie ein Flussmittel (Schmelzpunktsabsenkung).

Beispiel: Mischsalzbildung im Belag



Beispiel: Salzmischung im Belag



Decke 1. Zug

Decke 2. Zug

Typisch bei Beteiligung von Calciumchlorid:
• Harte Deckschichten
• Bizarr modulierte Oberflächen
• Abbild der Strömungsrichtung
Anströmung am Beginn der Berührungsheizflächen

Berührungsheizflächen

Betriebliche Randbedingungen

Die Calciumchloridbildung in der Feuerung wird begünstigt durch:

- Mäßige Gutbett-Temperaturen (Bereich von 500 bis 700°C)
- Hohe Anteile an Chlor im Brennstoff
- Niedrige Anteile an Schwefel im Brennstoff
- Geringe Feuchte im Brennstoff

Grundsätzliche Zusammenhänge und Abhängigkeiten lassen sich aus thermodynamischen Modellierungen (Reaktionen im Gleichgewicht) ableiten.

Beispiel: Thermodynamische Berechnungen (Gleichgewicht)

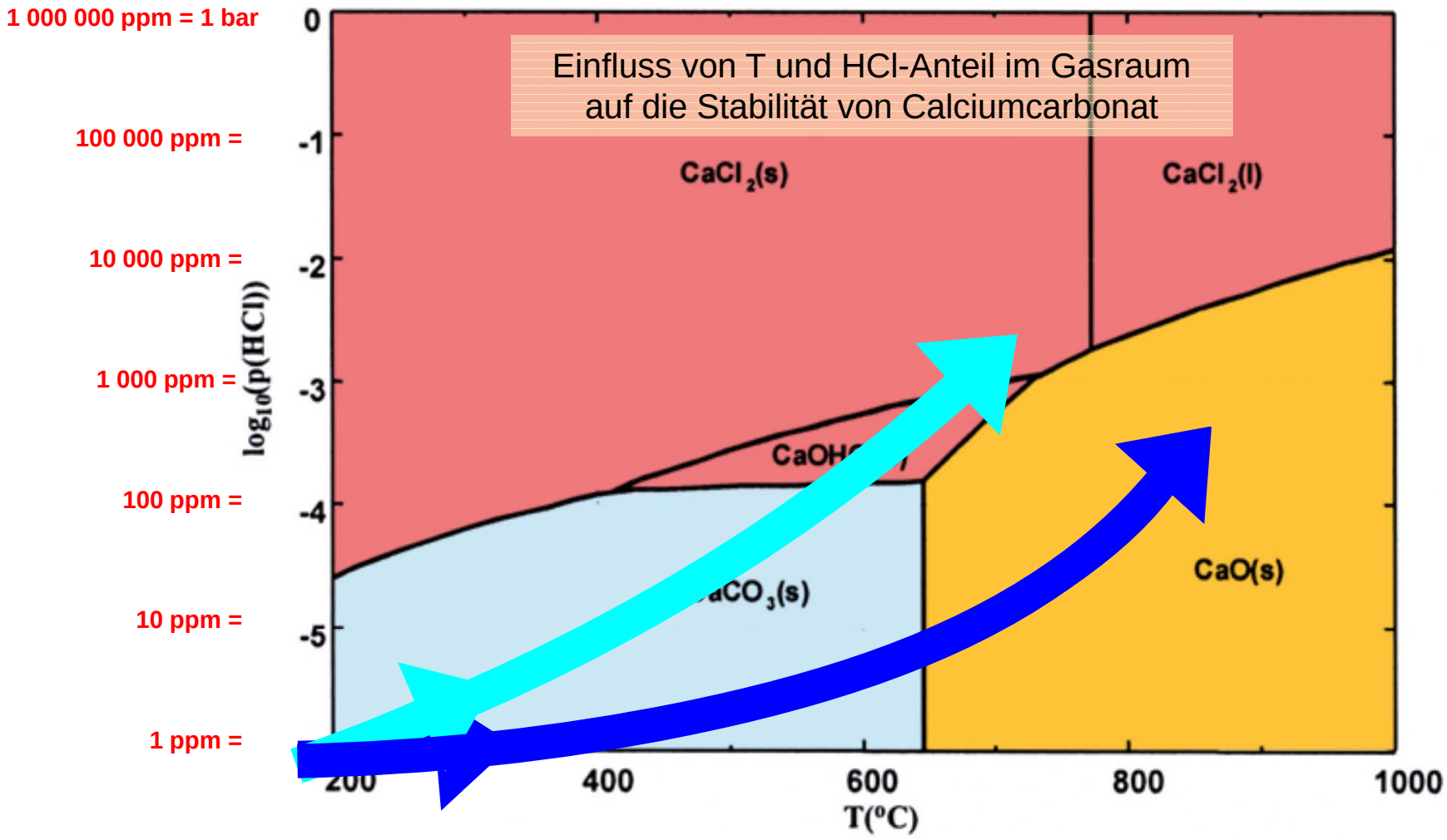
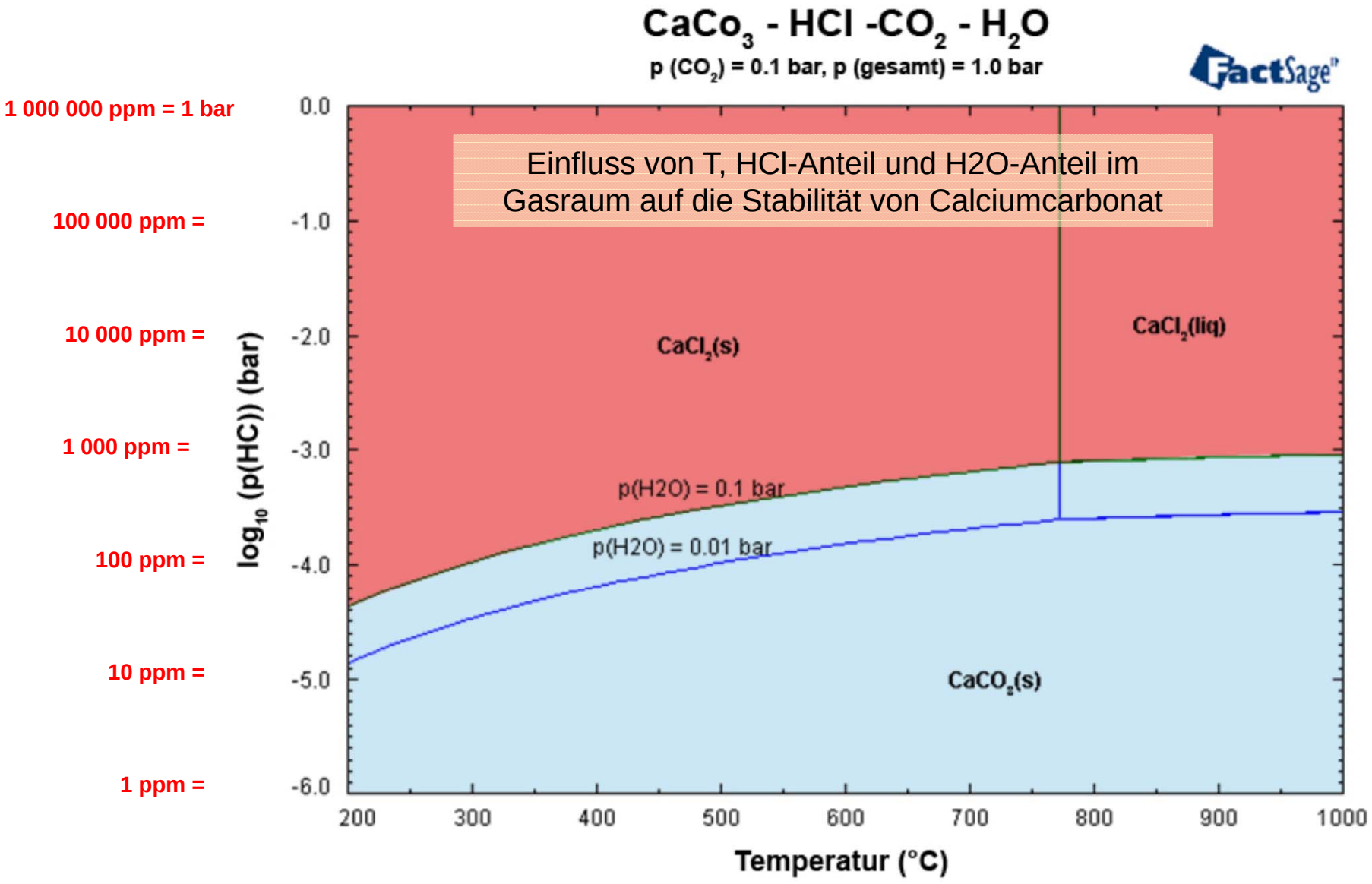


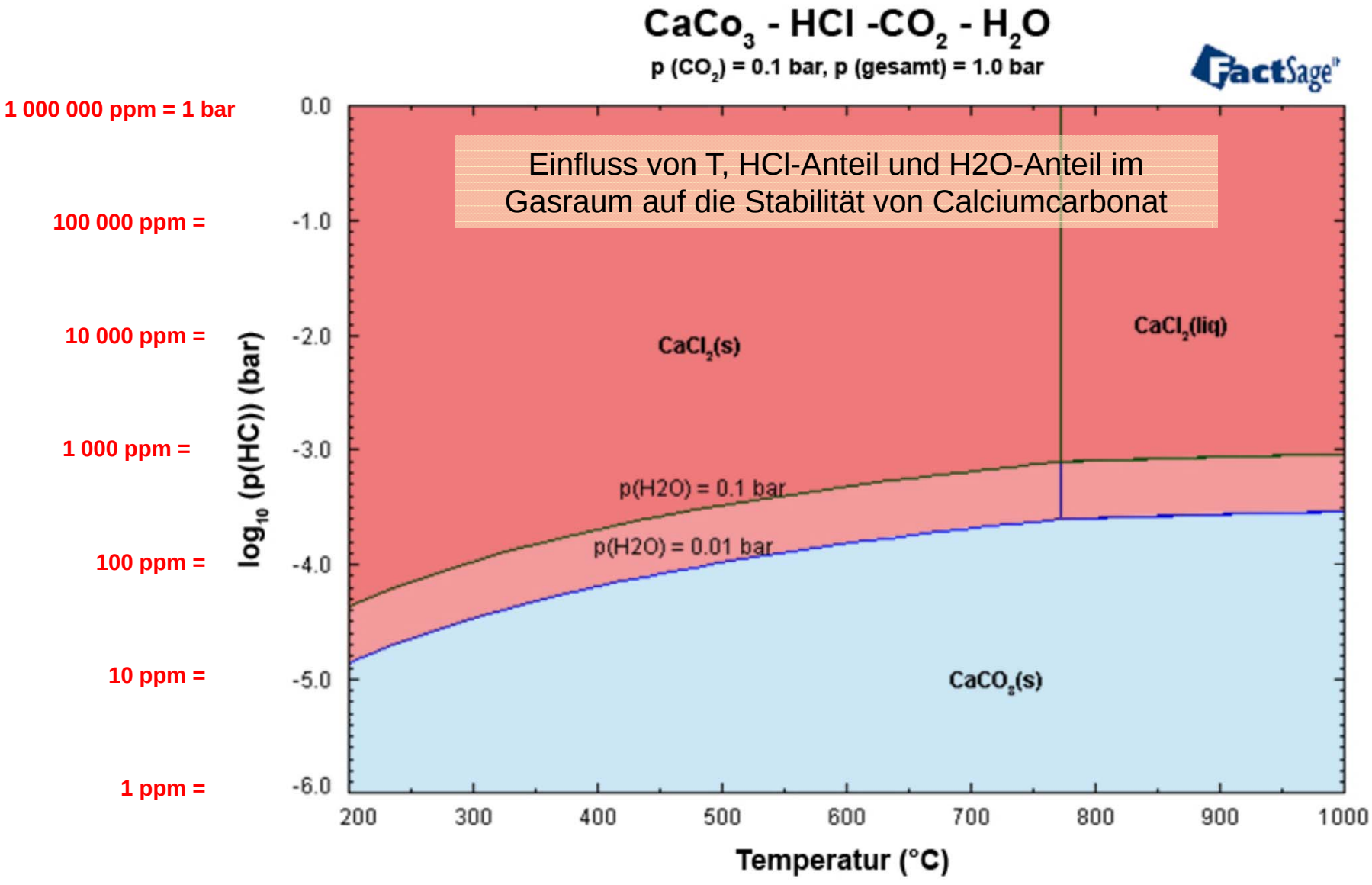
Figure 13. Thermodynamic stability of different calcium compounds as a function temperature; $p(O_2)$=0.1 bar, $p(H_2O)$=0.25 bar, $p(CO_2)$=0.01 bar. Thermodynamic data were taken from [128,143,144]. [V]

Aus: Partanen, 2004

Beispiel: Thermodynamische Berechnungen (Gleichgewicht)



Beispiel: Thermodynamische Berechnungen (Gleichgewicht)



Betroffen sind:

In Bezug auf „moderne“ Feuerungskonzepte
und Brennstoffvorbehandlungen bedeutet dies:

Calciumchlorid kann sich vor allem bilden bei:

- Ausgeprägt gestuften Feuerungen (betrifft Rostfeuerungen und Wirbelschicht)
- Ersatzbrennstoffen (spezifisch: trocken, chlorreich, hoher Anteil an feinkörnigen Füllstoffen aus Calciumcarbonat in Papier und Kunststoffen)
- Biomassen (mit Chloranteilen und Kalk)

Fazit 1

Typische betriebliche Auswirkungen hoher Calciumchloridanteile in den Belägen sind:

Auf dem Weg der Belagsbildung:

- Harte und schnell wachsende (=dicke) Beläge im Strahlungsteil und am Übergang vom Strahlungsteil in den Berührungsteil
- In der Folge davon: Nach hinten verschobenes T-Profil im Rauchgas
- In der Folge davon: Höhere Wärmestromdichten in den Berührungsheizflächen
- In der Folge davon: Höhere Korrosionsraten an den Berührungsheizflächen
- Zudem ist Erosions-Korrosion möglich, durch beschleunigtes Rauchgas

In Summe: Kürzere Reisezeit, mehr Reinigungsaufwand (online und offline), höherer Instandhaltungsaufwand, reduzierte Verfügbarkeit

Fazit 2

Typische betriebliche Auswirkungen hoher Calciumchloridanteile in den Belägen sind:

Auf dem Weg der Sulfatierung:

- Calciumchlorid in den Belägen der Strahlungszüge reagiert mit SO2/SO3 (Sulfatierung)
- In der Folge davon: Für die bei kälterer Rauchgastemperatur desublimierenden Alkali- und Schwermetallchloride steht zu wenig SO2/SO3 zur Verfügung (keine ausreichende Sulfatierung).
- In der Folge davon: Chloridische Salzschmelzen an den Berührungsheizflächen
- In der Folge davon: Höhere Korrosionsraten an den Berührungsheizflächen

In Summe: höherer Instandhaltungsaufwand, reduzierte Verfügbarkeit

Fazit 3

Typische betriebliche Auswirkungen hoher Calciumchloridanteile in den Belägen sind:

Auf dem Weg der initialen Chlorkorrosion:

- Wenn der erste sich bildende Belag auf dem Kesselrohr Calciumchlorid enthält, dann wird Eisenchlorid stabilisiert (auch unter oxidierenden Bedingungen).
- In der Folge davon: Hochtemperatur-Chlorkorrosion.
- In der Folge davon: Gekoppelt mit hohen Wärmestromdichten (Fazit 1) ergeben sich hohe Korrosionsraten.

In Summe: höherer Instandhaltungsaufwand, reduzierte Verfügbarkeit

Optionen für den Betreiber

Beobachten: Gibt es schnelles Belagswachstum, harte Beläge?

Wenn ja: Diagnose durchführen (online-Sensorik mittels Belagsmonitore)

Wenn Calciumchlorid nachgewiesen ist:

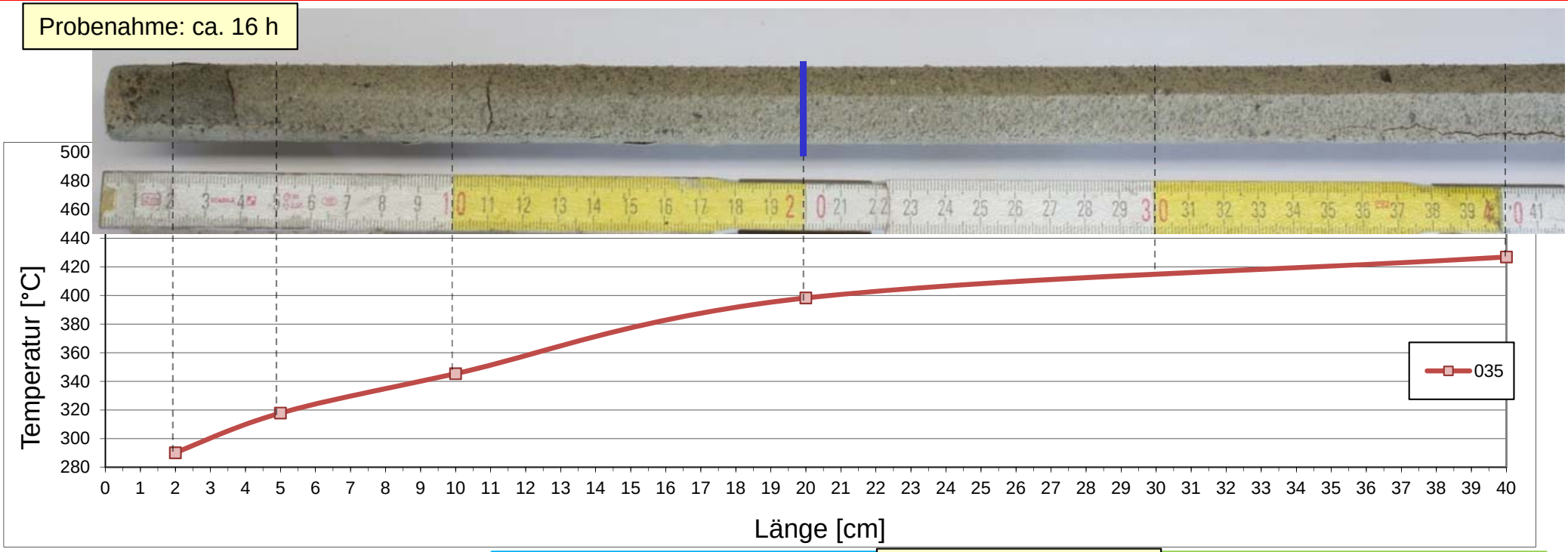
Handlungsoptionen prüfen (Feuerführung, Rauchgasabkühlung, Brennstoffmix, Brennstofffeuchte, Schwefeladditive)

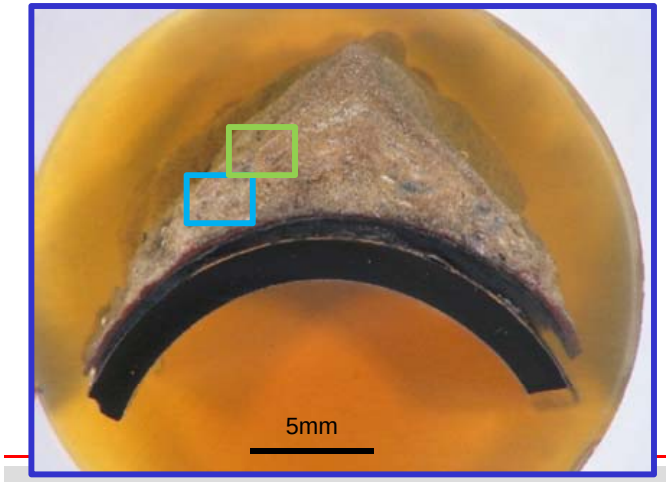
Die Variable „Rauchgasabkühlung“ kann z.B. beinhalten:

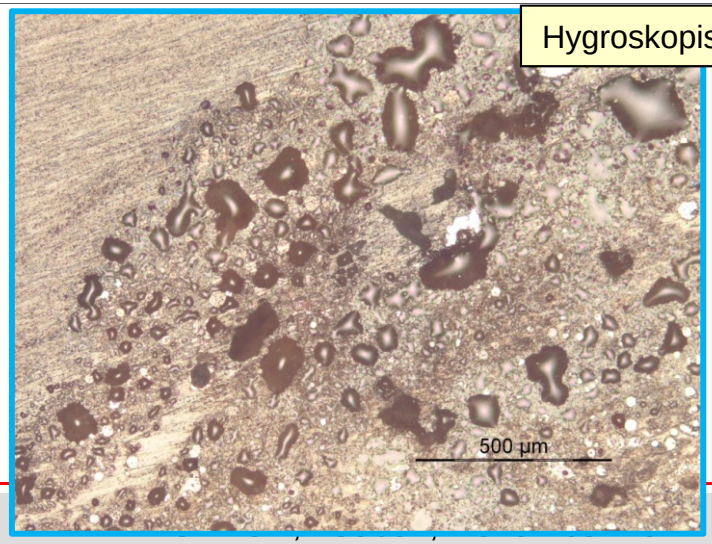
- zusätzliche Online-Reinigung im Strahlungsteil (Rohroberflächen sauber halten)
- Zusätzliche Wärmetauscherflächen im Strahlungsteil (Strahlungsüberhitzer)

Beispiel: online-Sensorik mittels Belagsmonitor

Probenahme: ca. 16 h







Hygroskopische Salze

Korrosion am kalten Ende des Kessels durch Calciumchlorid

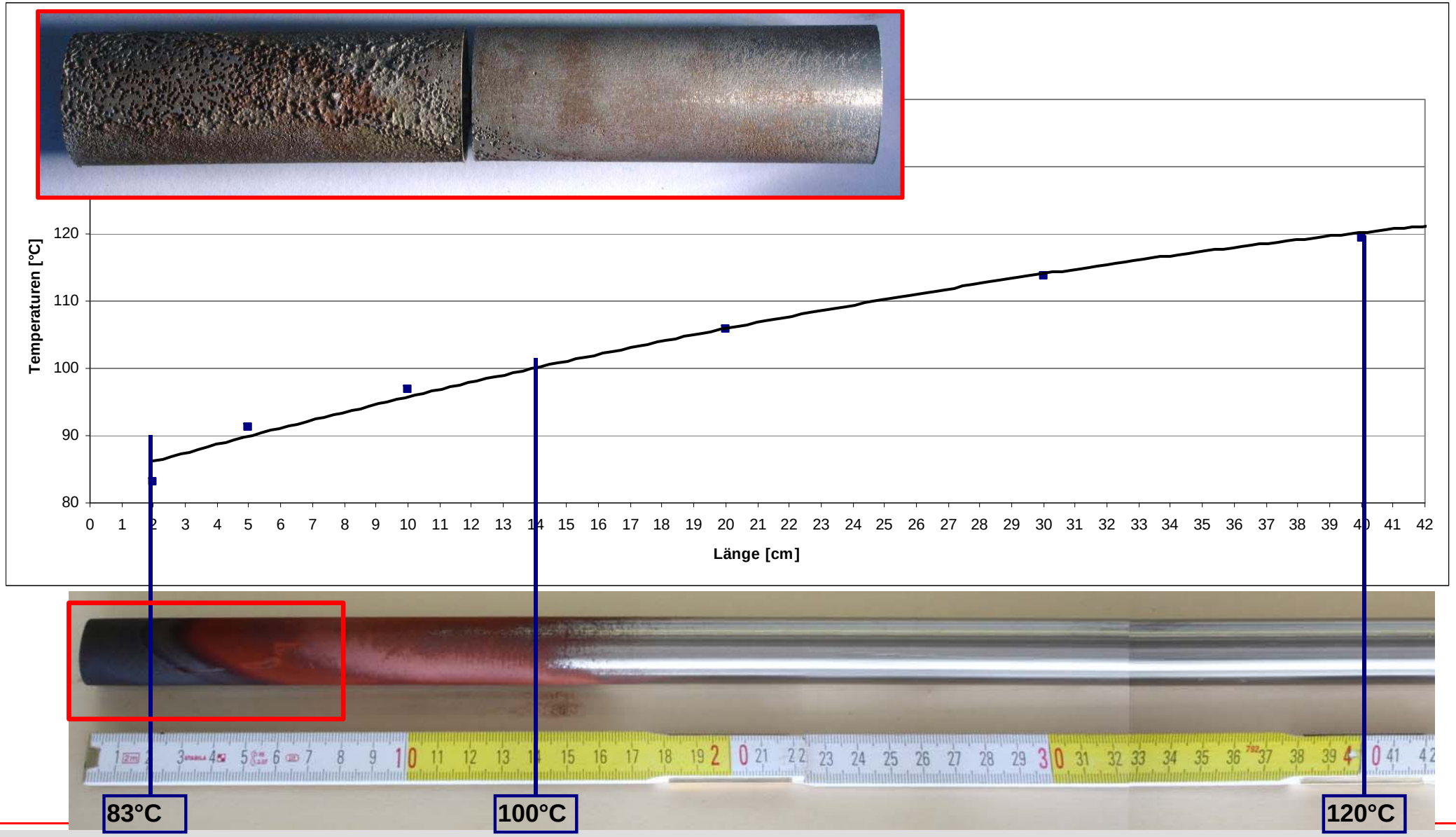
Calciumchlorid ist stark hygroskopisch und reagiert deliqueszent:

Zusammen mit anderen stark hygroskopischen Salzen (Zinkchlorid, Ammoniumchlorid) hat Calciumchlorid die Eigenschaft, dass der „Taupunkt“ von Wasser zu höheren Temperaturen verschoben wird.

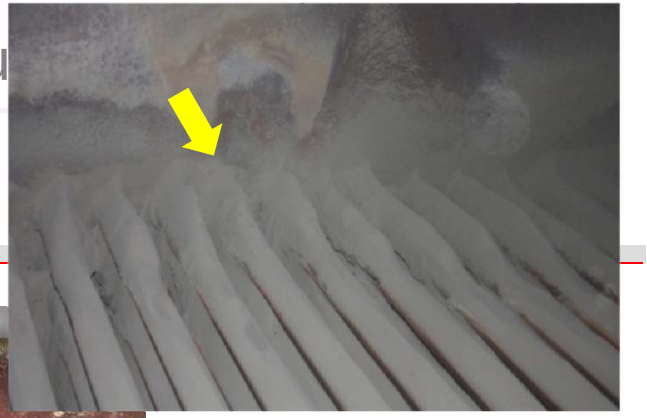
Auf Werkstoffoberflächen im Temperaturbereich < ca. 130°C (LUVO, ECO) können diese Salze heftige Korrosion auslösen.

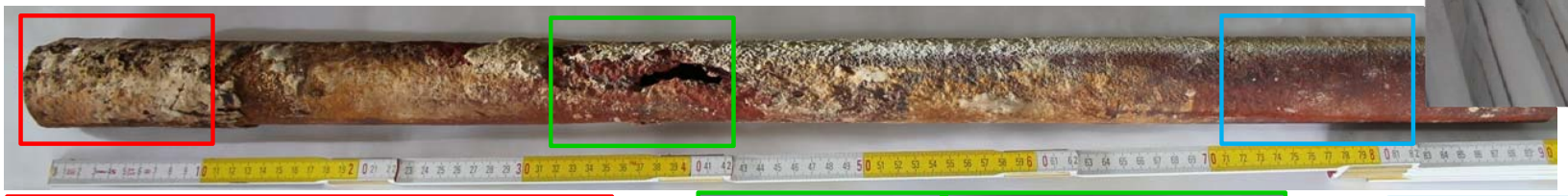
Bewertung der Temperaturschwellen: online-Sensorik mittels Belagsmonitoren

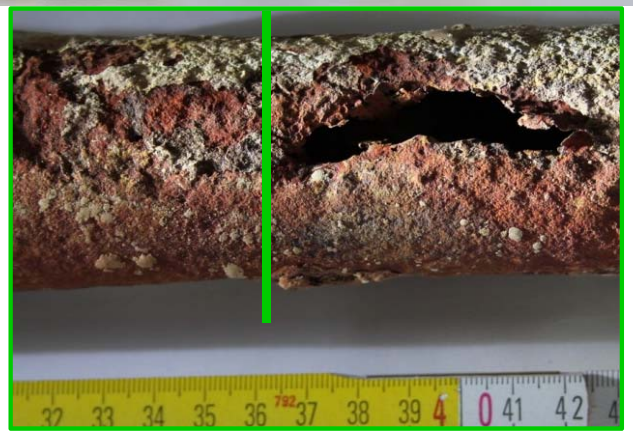
Beispiel: online-Sensorik mittels Belagsmonitor am kalten Ende

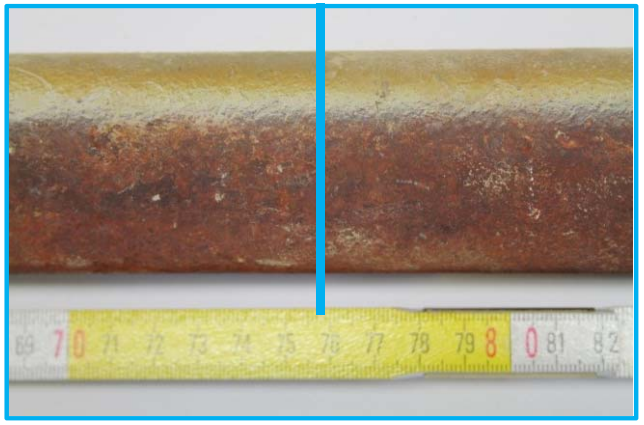


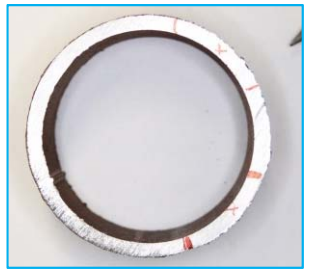
Schadensbeispiel: Korrosion am kalten Ende

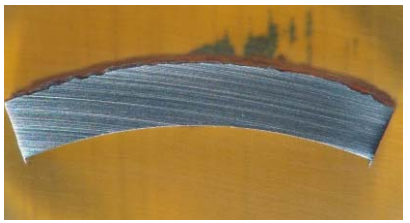


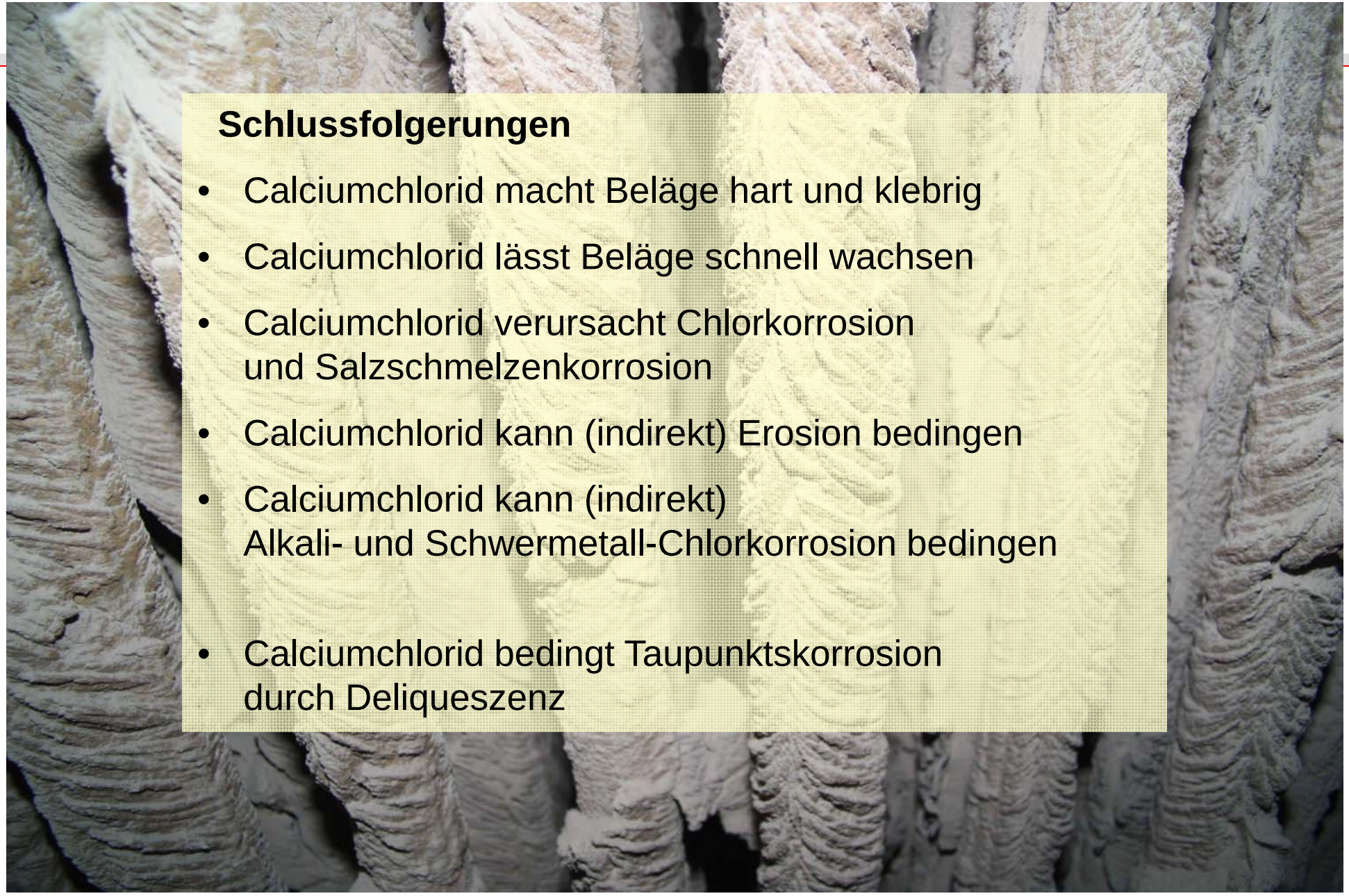












Schlussfolgerungen

- Calciumchlorid macht Beläge hart und klebrig
- Calciumchlorid lässt Beläge schnell wachsen
- Calciumchlorid verursacht Chlorkorrosion und Salzschmelzenkorrosion
- Calciumchlorid kann (indirekt) Erosion bedingen
- Calciumchlorid kann (indirekt) Alkali- und Schwermetall-Chlorkorrosion bedingen
- Calciumchlorid bedingt Taupunktskorrosion durch Deliqueszenz

Calciumchlorid belastet vielfältig den Betrieb von MVA und EBS-Kraftwerken.

Der Anteil an Calciumchlorid im Rauchgas ist so niedrig wie möglich zu halten.

Diagnose durch online-Belagsmonitore.

Vermeidung der Calciumchloridbildung muss beim Brennstoff und in der Feuerung ansetzen!