



Einfluss veränderter Betriebsbedingungen auf das Verschleißverhalten feuerfester Werkstoffe und die Standzeit von kommunalen Müllverbrennungsanlagen

Thorsten Tonnesen, Rainer Telle

Institut für Gesteinshüttenkunde der RWTH Aachen

Feuerfestsymposium, Freiberg, 24. April 2018



RWTHAACHEN
UNIVERSITY

Einleitung – Anlagentechnik – Motivation

Einfluss-Parameter

- Beständigkeit von **oxidischen Werkstoffen und Bindephasen** gegenüber korrosiven Komponenten der Brennraumatmosfera
- Einfluss von **feuerfesten SiC-Rohstoffe** und deren Verunreinigungen
- Oxidationsmechanismen von **nicht oxidischen Bindephasen**
- Verschlackungsvorgänge von **nicht oxidischen Bindephasen**
- Korrosion des **Fugmaterials / Mörtels**

Korrelationen von Mikrostruktur und Eigenschaftsänderung der Werkstoffe

Schlussfolgerungen für den Anlagenbetrieb



Horizontalrost

Abb. Rückschubrost

Abb. Walzenrost

Rückschubrost



**Abb. Kessel
Tailensteine, Walzenrost**



Eigenschaftsänderungen: Bewertung, Analyse



Nitridgebundenenes SiC, Anlieferungszustand

Wenn es immer so eindeutig wäre...



Eigenschaftsänderungen: Bewertung, Analyse



Oxidische Werkstoffe und Bindephasen, Schlackenangriff

Eigenschaftsveränderung

Hochtonerdehaltige Steine nach Einsatz im ungekühlten Mauerwerk der Einlaufzone

Bezeichnung	Mullitgebundener Hochtonerdehaltiger Stein
Oxid	[wt.-%]
Al ₂ O ₃	85,22
SiO ₂	11,64
Fe ₂ O ₃	0,24
TiO ₂	0,21
CaO	0,01
MgO	0,11
K ₂ O	0,15
Na ₂ O	0,14
MnO	<<
Cr ₂ O ₃	0,01
P ₂ O ₅	1,28
ZrO ₂	1,00

Bezeichnung	Mineralphase		Intensität
Anlieferung	Korund	Al ₂ O ₃	Vs
	Mullit	3Al ₂ O ₃ 2SiO ₂	S
	Zirkon	ZrSiO ₄	W-Vw
	Carnegieit	NaAlSiO ₄	T

Feuerseite	Anorthit	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	S
	Korund	Al ₂ O ₃	Vs
	Mullit	3Al ₂ O ₃ 2SiO ₂	M
	Hedenbergit	CaFeSi ₂ O ₆	T

Kalte Seite	Korund	Al ₂ O ₃	Vs
	Mullit	3Al ₂ O ₃ 2SiO ₂	S
	Zirkon	ZrSiO ₄	W
	Carnegieit	NaAlSiO ₄	Vw-T
	Baddeleyit	ZrO ₂	T

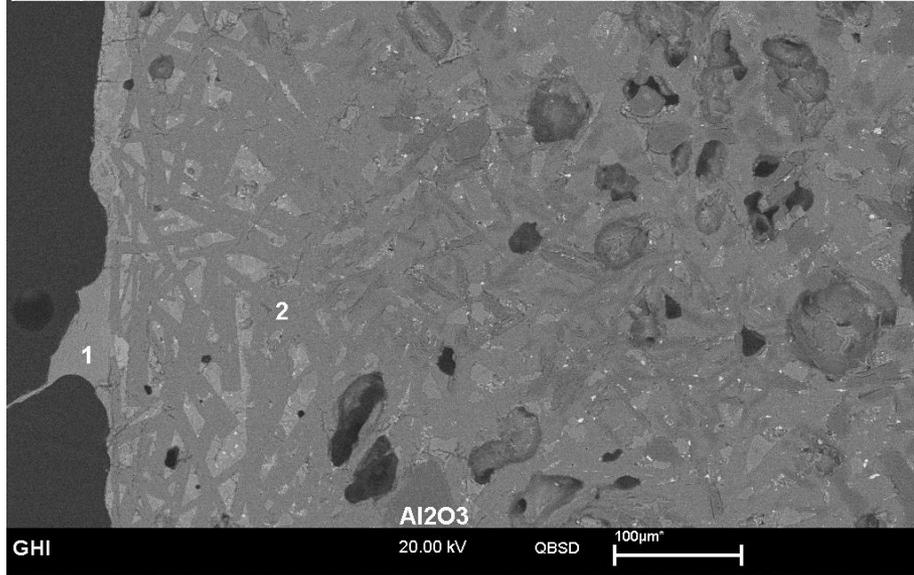


Oxidische Werkstoffe und Bindephasen, Schlackenangriff

Eigenschaftsveränderung

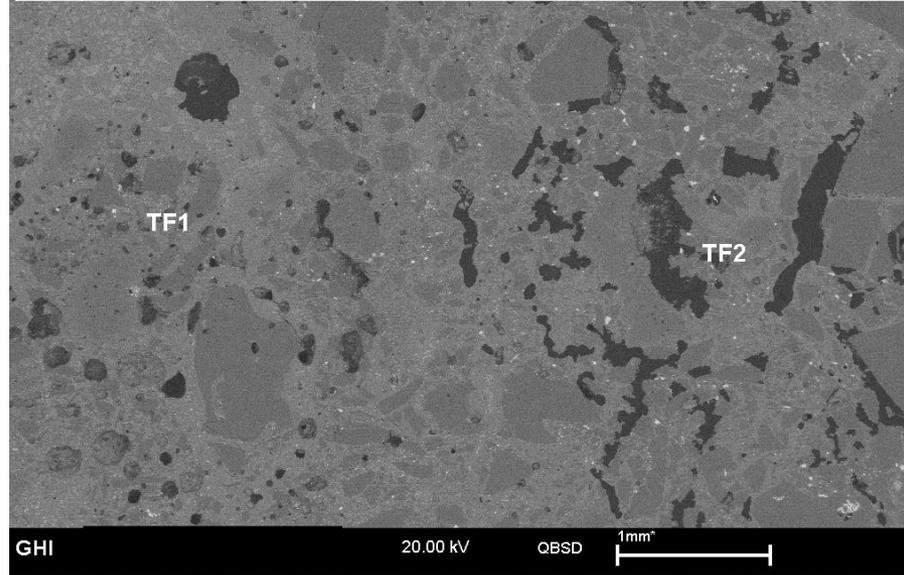
Hochtonerdehaltige Steine nach Einsatz im ungekühlten Mauerwerk der Einlaufzone

	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O
[1]	10,5	48,7	22,2	3,3	6,1	2,6	5,0	1,6
[2]	35,5	41,9	22,0	-	-	-	-	0,6



Feuerseite: Lösung der Matrix
Ausscheidung von Hedenbergit [1] und Anorthit [2]

	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO
[1]	55,6	30,4	13,9
[2]	70,8	22,1	7,1



Schlackeninfiltration bis in tiefe
Steinbereiche
Starke Verdichtung des Gefüges an FS



Einfluss des Rohstoffs

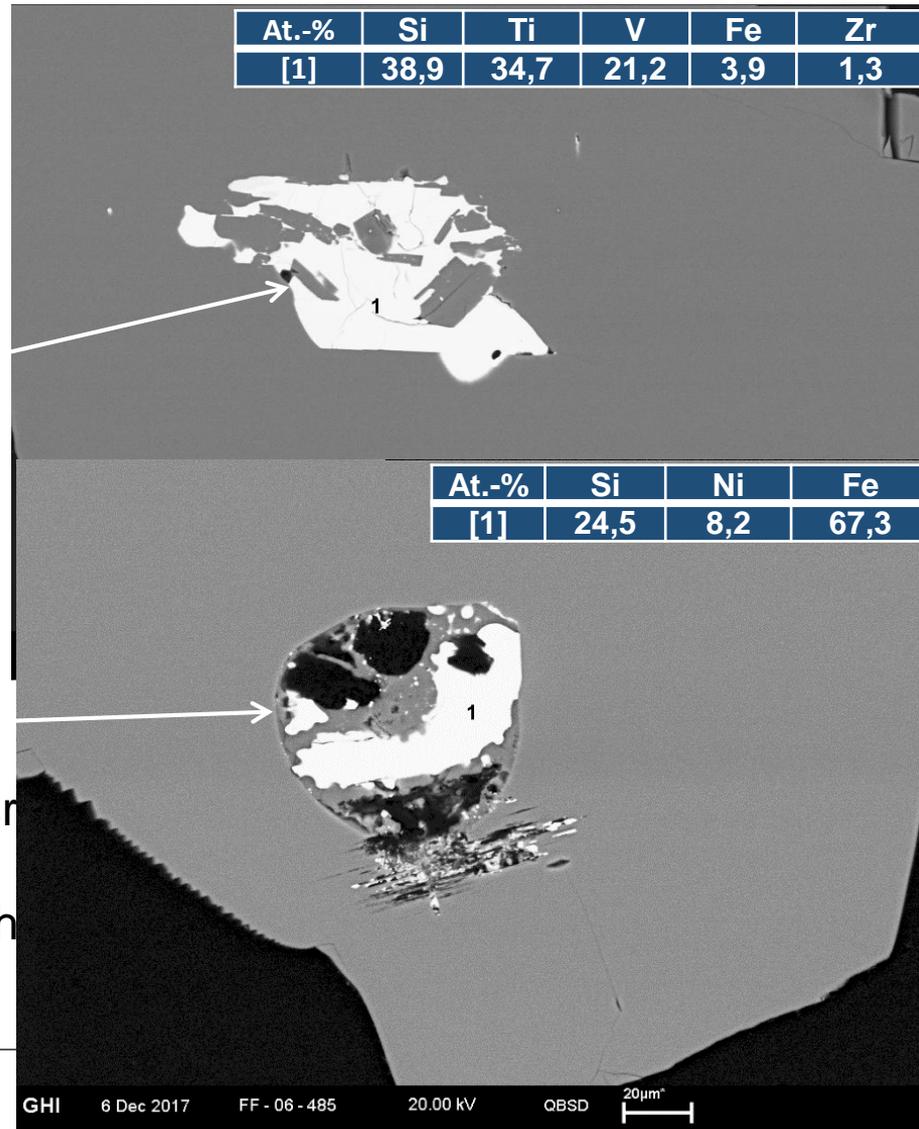
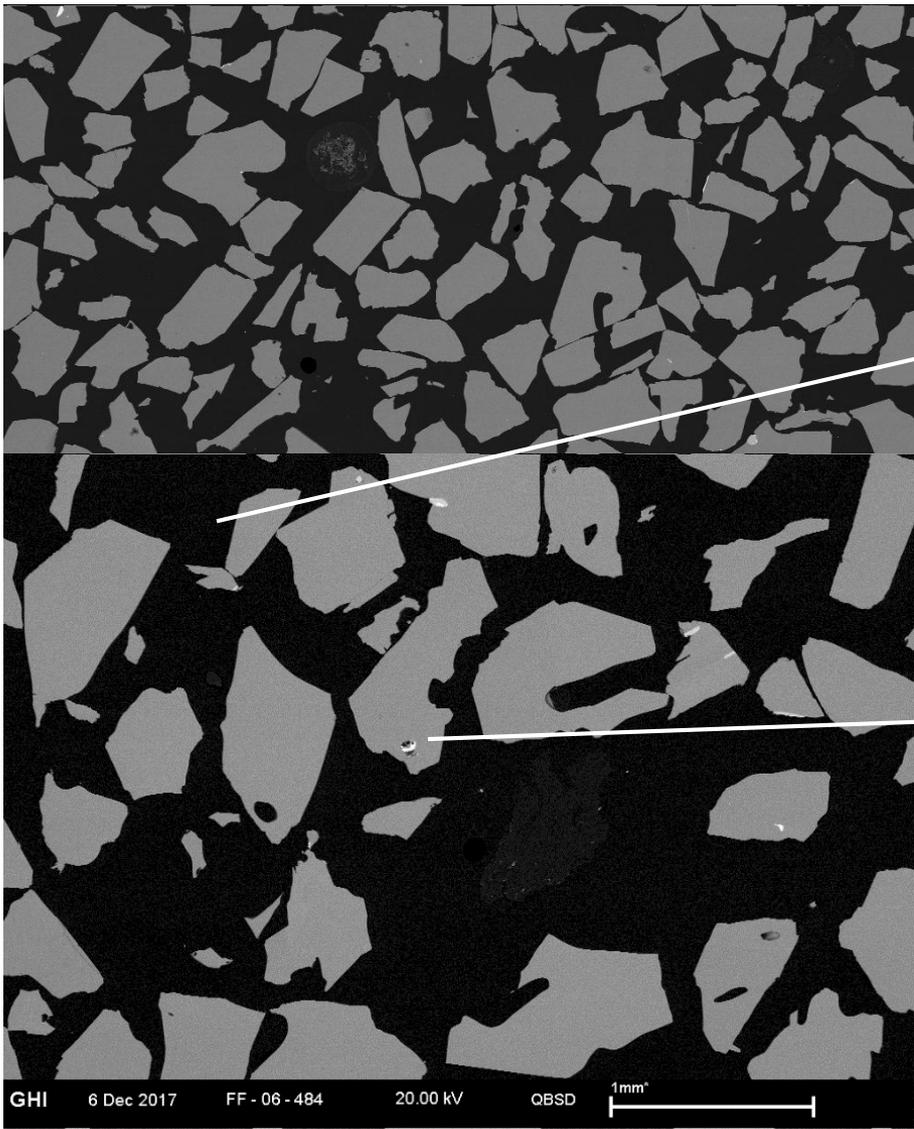
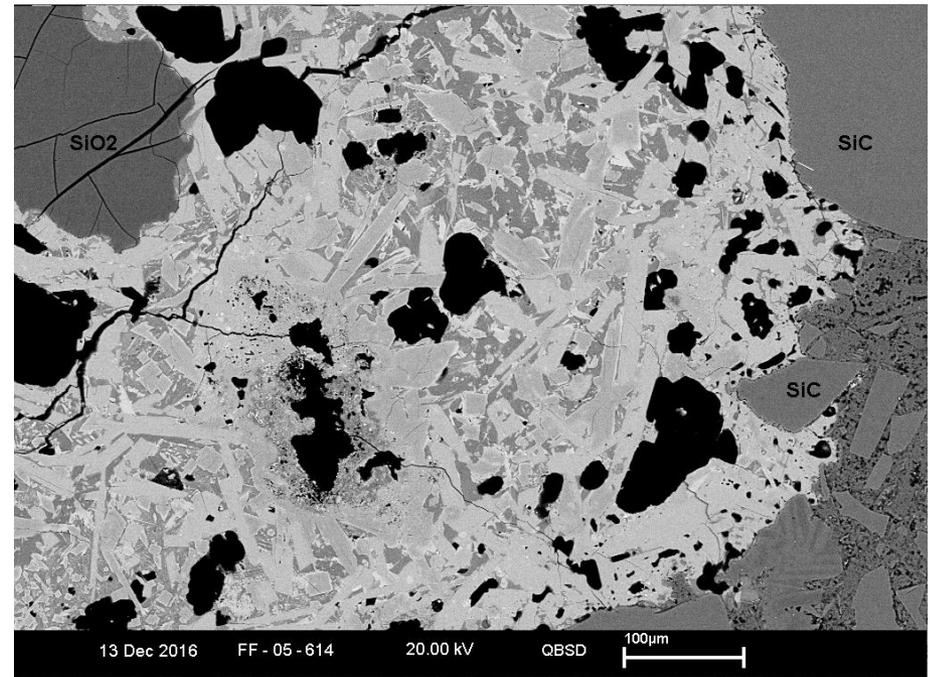
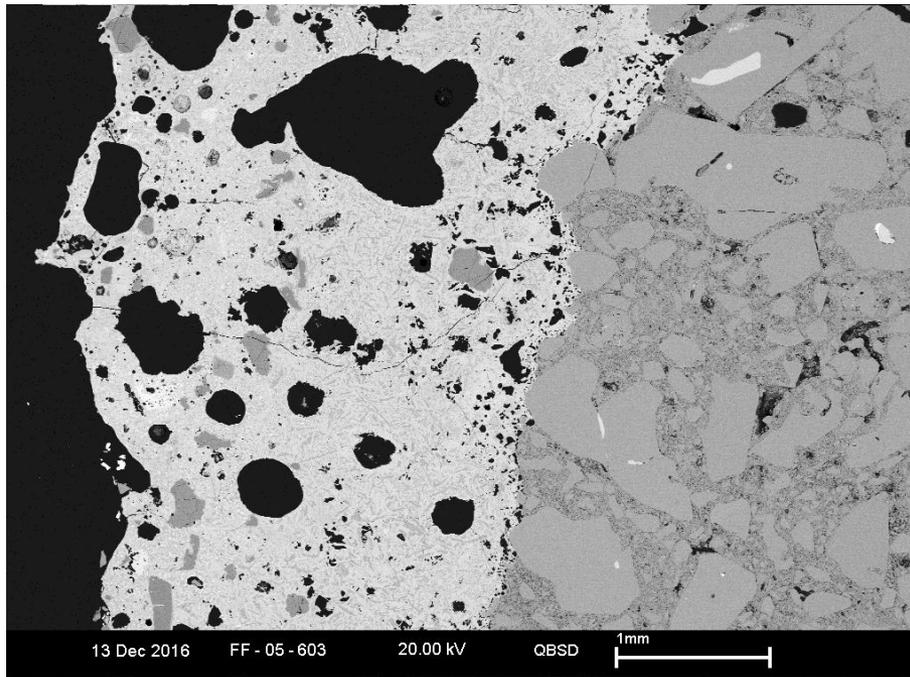


Abb. Verschleißbild Tailensteine

Oxidationsverschleiß durch Schlackenangriff

Nitridgebundenenes SiC nach Einsatz, Wandbereich mit Schlackenansatz

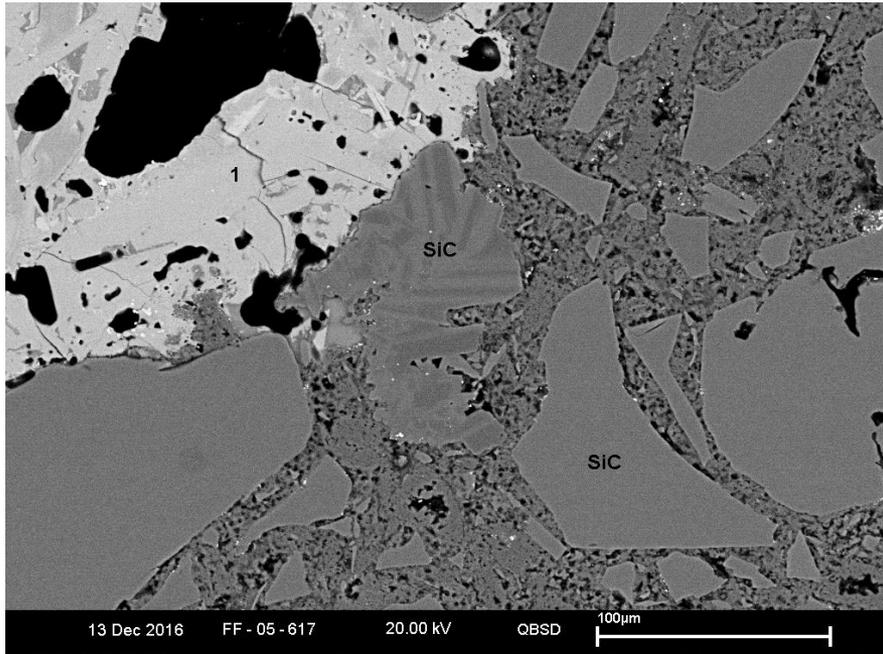


Oxidation der SiC Körner
Direkte Lösung in der Schlacke
Auflösung der Nitridbindung

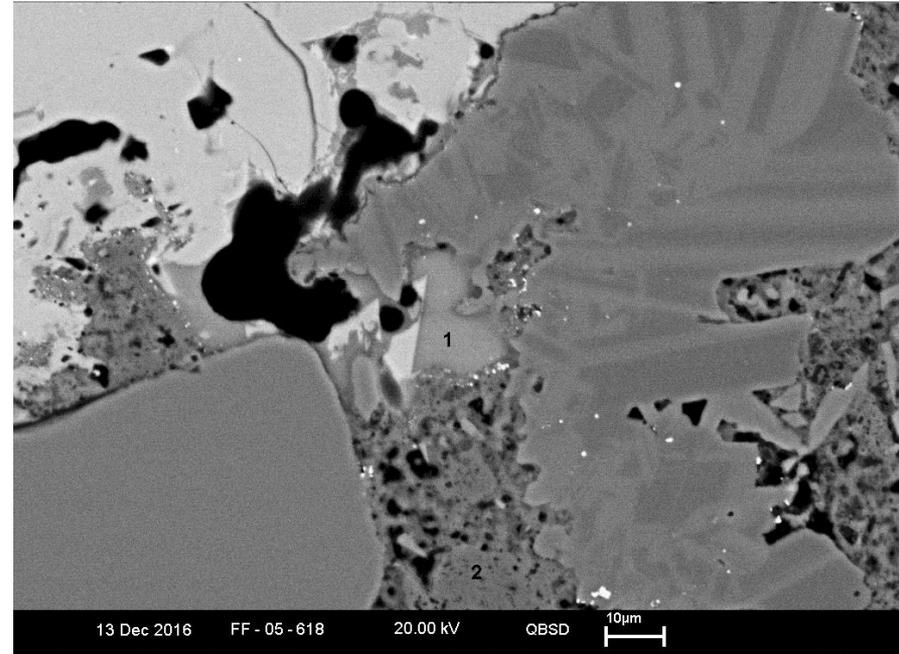


Oxidationsverschleiß durch Schlackenangriff

Nitridgebundenenes SiC nach Einsatz, Wandbereich mit Schlackenansatz



Wt.-%	Na ₂ O	MgO	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃
[1]	0,8	1,6	52,3	44,4	0,9



Wt.-%	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
[1]	3,8	0,8	10,1	73,1	4,7	2,7	2,3	2,5

Unterschiedliche Ausscheidungen in der Schlacke: CS und alkalireiche Silikate
Nitridbindung in direkt angrenzendem Bereich intakt: Direkter Lösungsprozess

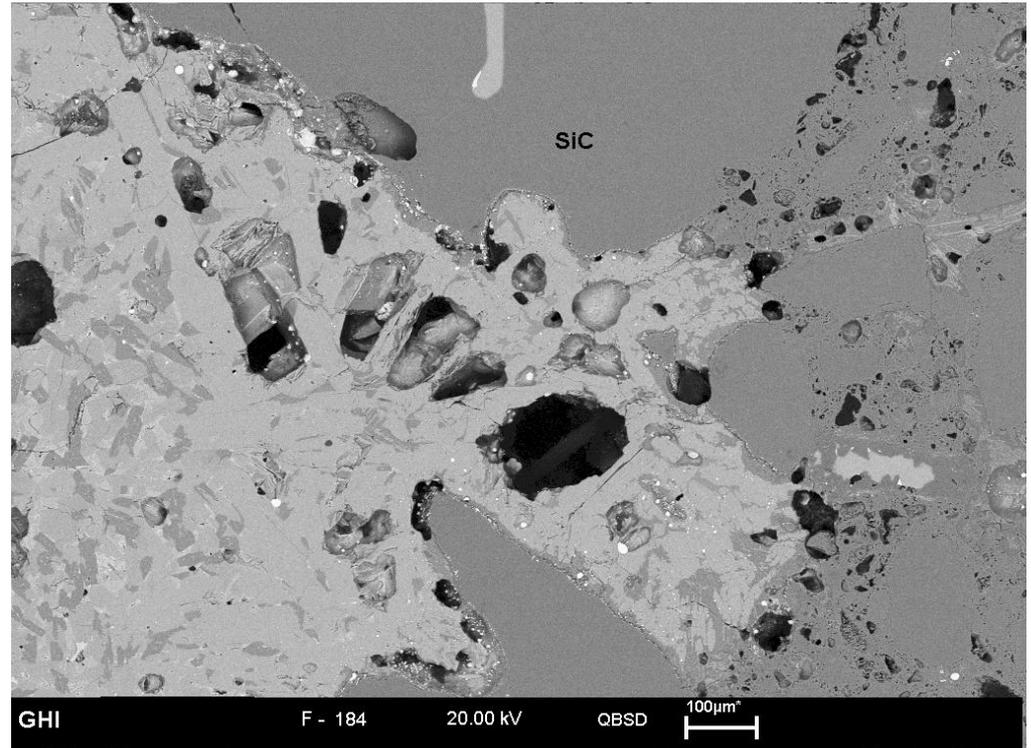


Änderung des Brennstoffes, Korrosion durch veränderte Schlacken

	Waste incineration	Biomass
Oxide	[wt.-%]	[wt.-%]
SiO ₂	38,9	30,5
Al ₂ O ₃	16,3	6,1
Fe ₂ O ₃	4,1	2,4
TiO ₂	3,3	0,2
CaO	29,7	38,4
MgO	2,4	5,6
K ₂ O	0,4	9,3
Na ₂ O	1,3	0,9
MnO	0,1	3,1
Cr ₂ O ₃	0,1	0
P ₂ O ₅	1,5	2,7
BaO	0,8	0,5
SO ₃	0	0,1
SrO	0,1	0,2
CuO	0,1	0
Sb ₂ O ₃	0,3	0
ZnO	0,6	0

Schlackenbildung:

- Melilit [MK Bildung aus Gehlenit (C₂AS) und Akermanit (C₂MS₂)]
- Anorthite CAS₂

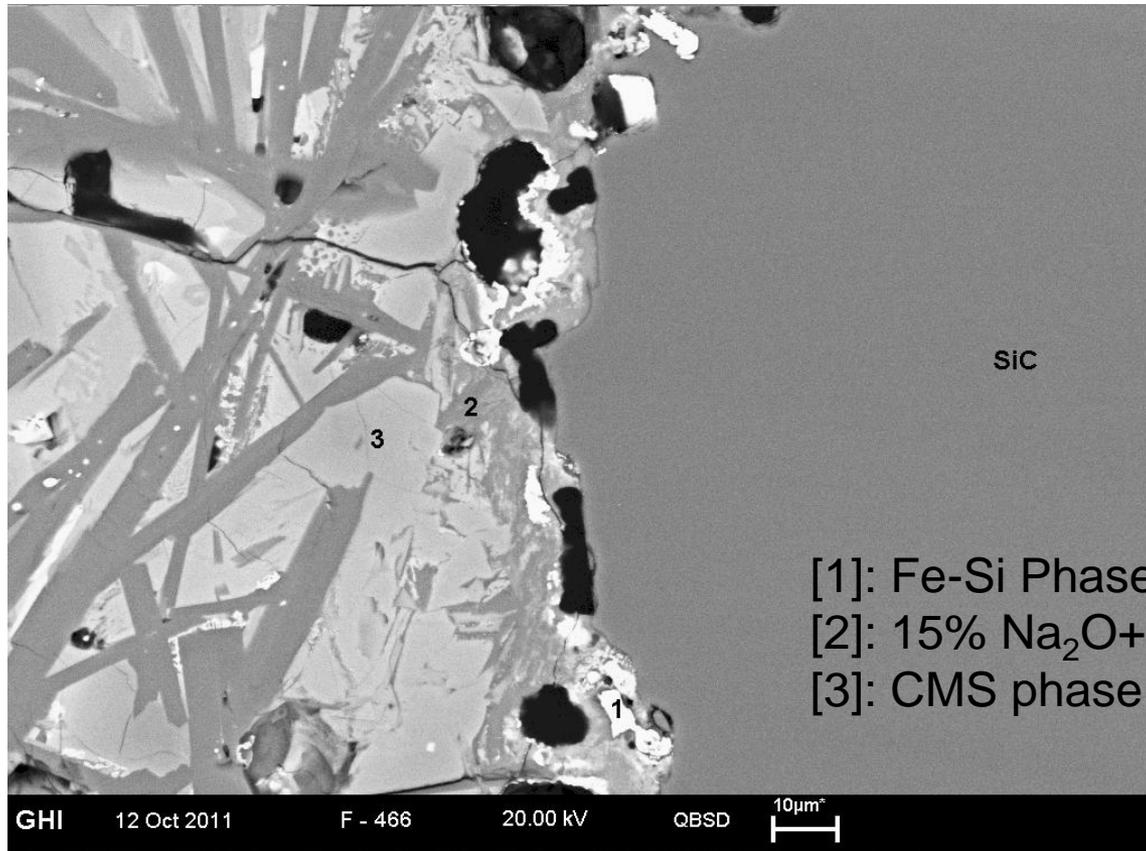


Nitridgebundenen SiC
 Grenzfläche Schlacke/Bindephase
 Direkte Lösung der Matrix
 Keine Grenzphasen



Änderung des Brennstoffes, Korrosion durch veränderte Schlacken

Veränderung der Schlackenzusammensetzung:
SiC in Kontakt mit Biomasse-Schlacken (Tiegeltest)



- Korrosion an der Korngrenze
- Flüssige Phase an der Grenzfläche
- Anschließend Lösung
- Hoher P_2O_5 Anteil in alkalireicher Glasphase

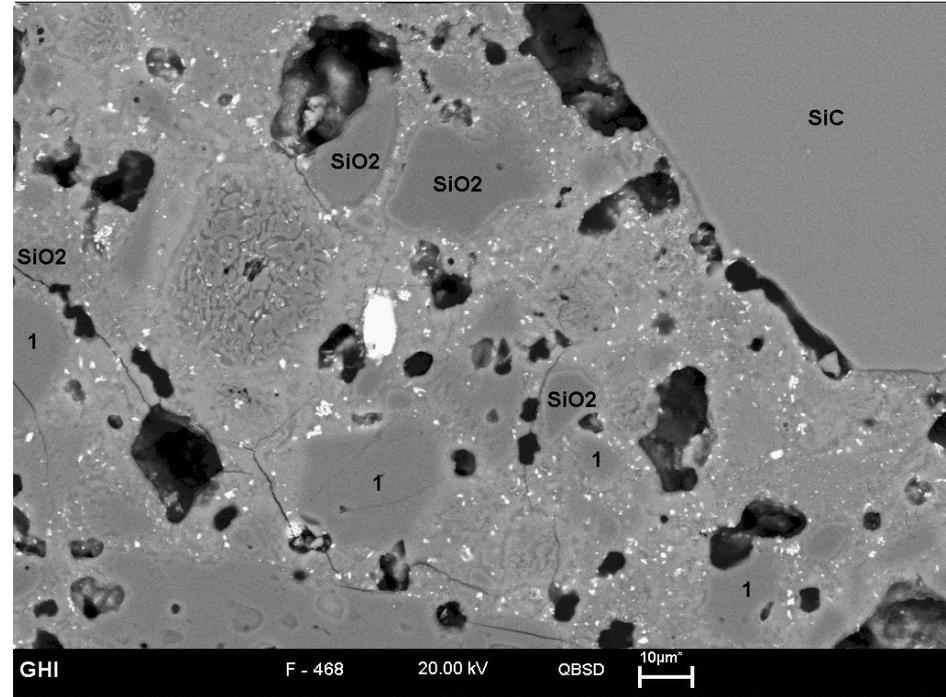
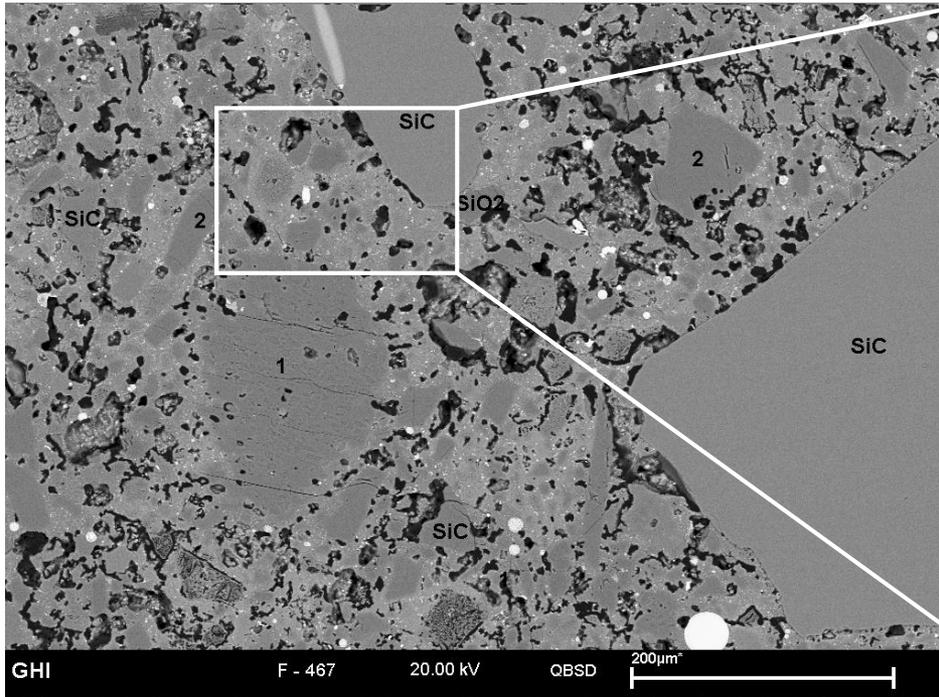
[1]: Fe-Si Phase

[2]: 15% Na_2O+K_2O , 19% P_2O_5 , 6% Fe_2O_3

[3]: CMS phase + 15% Fe_2O_3

Änderung des Brennstoffes/Bindephase, Korrosion durch veränderte Schlacken

Schlackenkorrosion von SiC-Feuerbetonen mit Biomasse-Schlacke

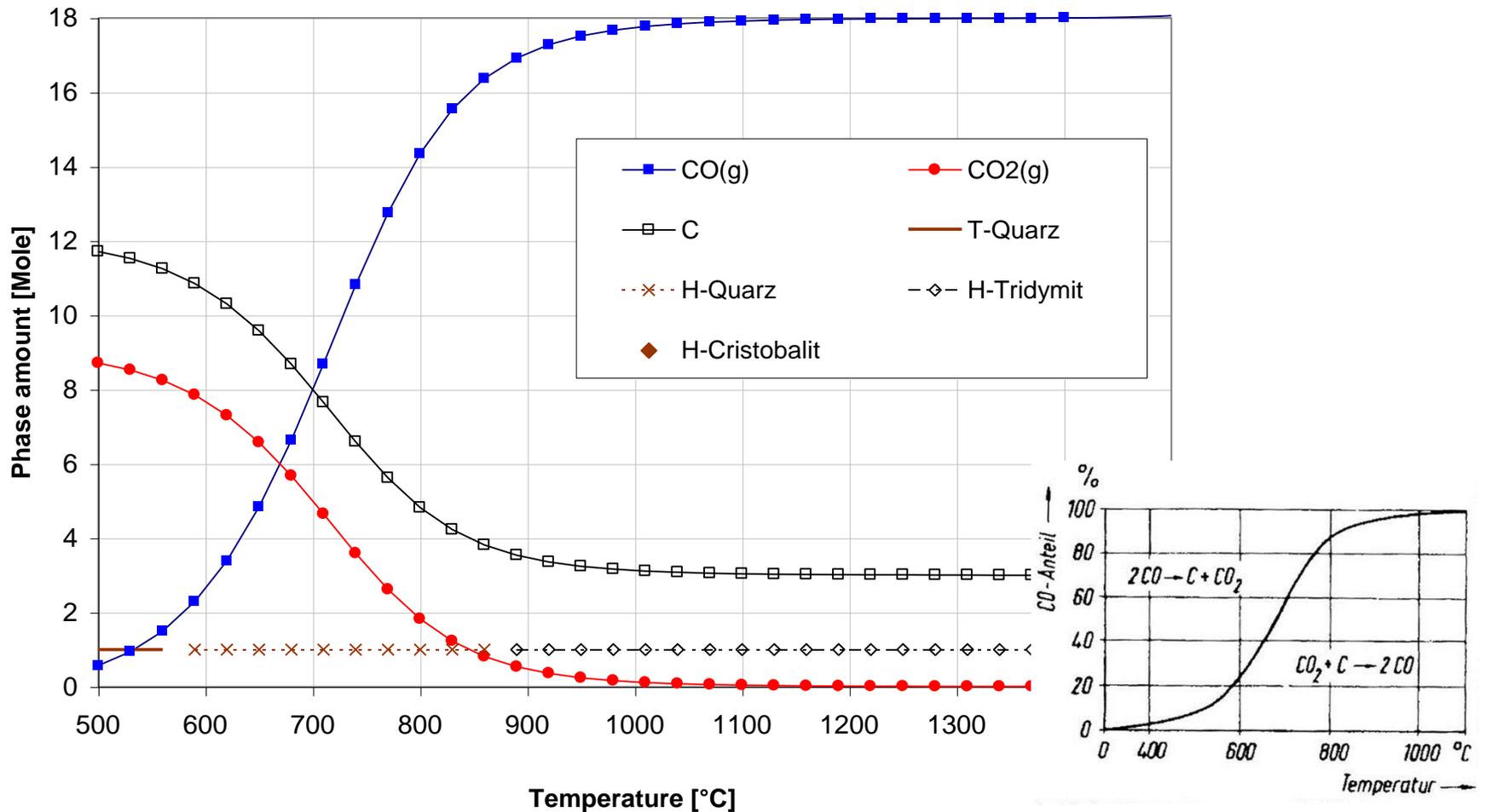


Weiterer Verschleiß-Mechanismus: Oxidation der SiC Körner in der Zementbindematrix

Ausscheidung von Phasen des Systems $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$



Korrosion: Gasphase

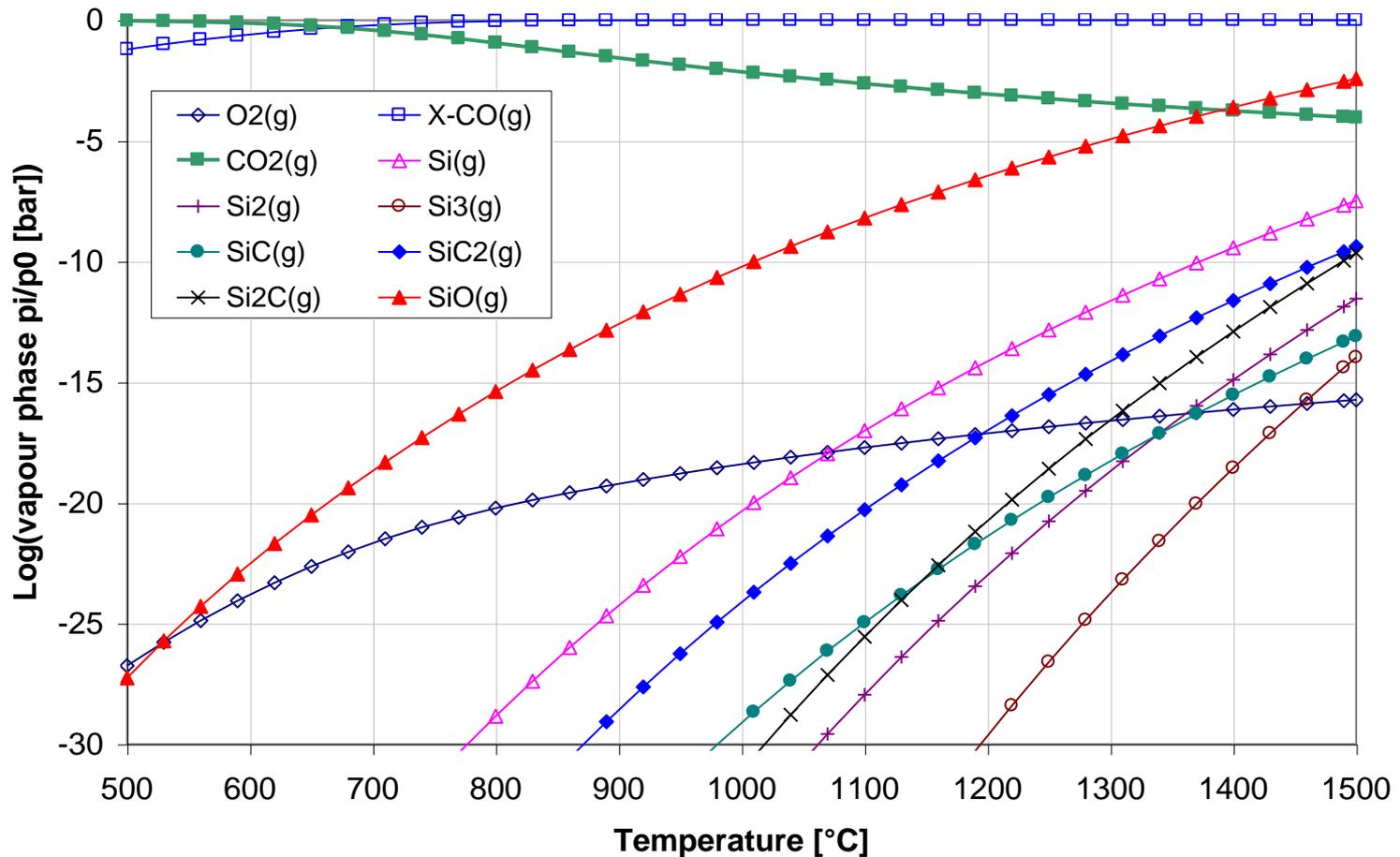


Gleichgewichtsberechnung von 1 Mol SiC im Boudouard GG



Korrosion: Gasphase

Gleichgewichtsberechnung von 1 Mol SiC im Boudouard GG: Partialdrücke

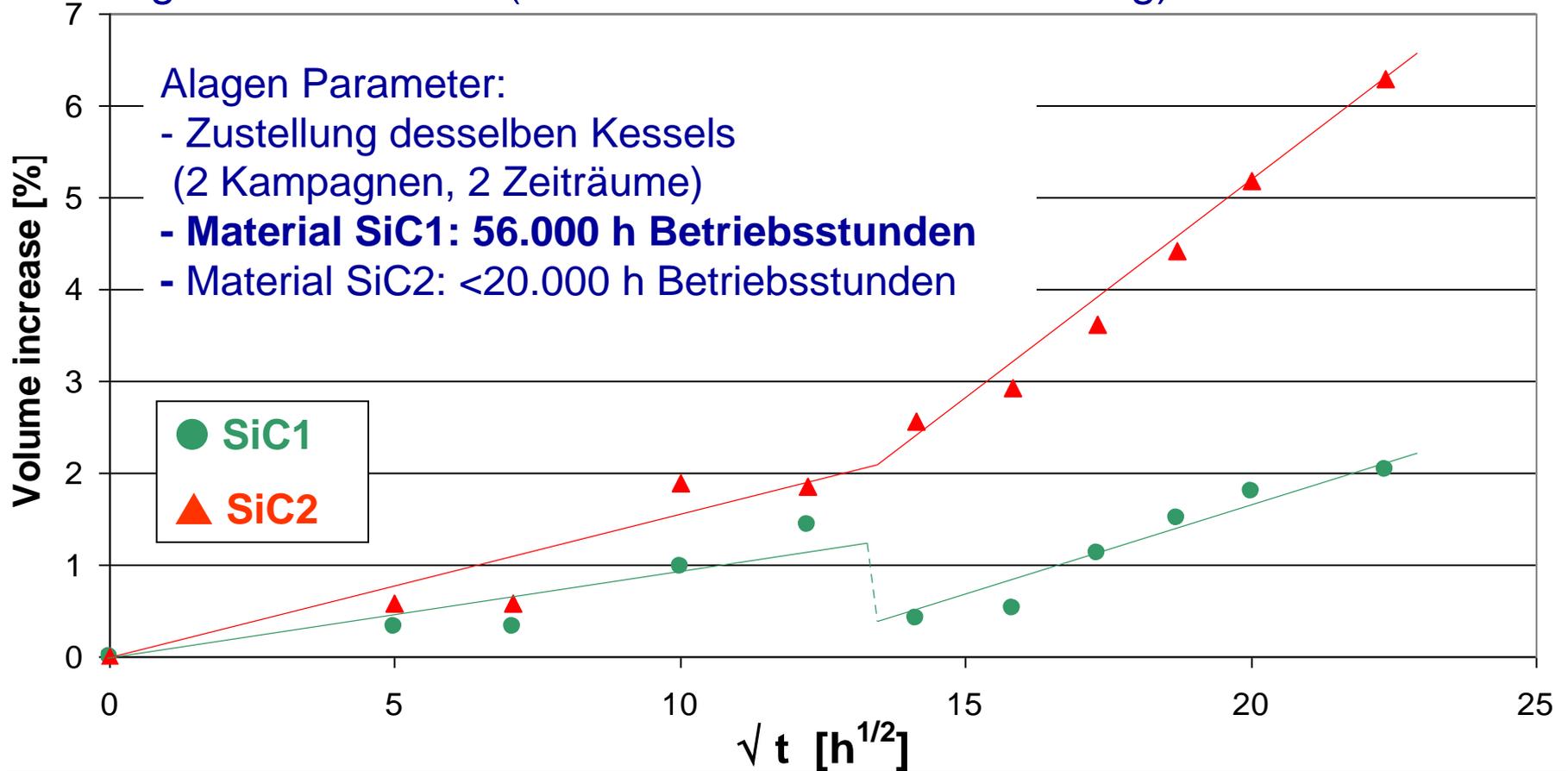


Oxidation von Feuerfest SiC

Gasphasen Korrosion: Oxidationsbeständigkeit

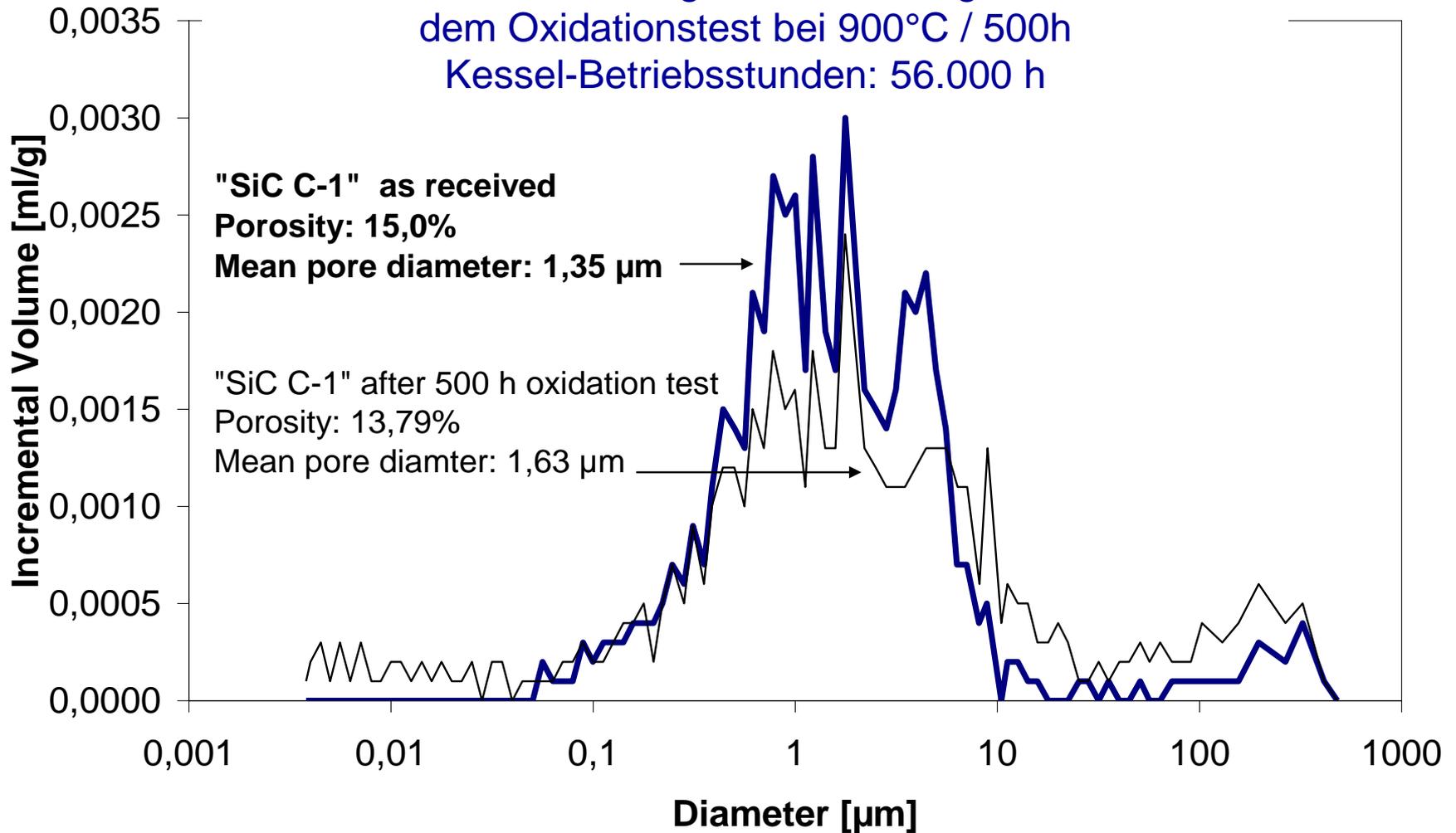
Labortest nach ASTM C 863-83 bei 900°C

Nitrid gebundenes SiC (Rückstellmuster der Zustellung)



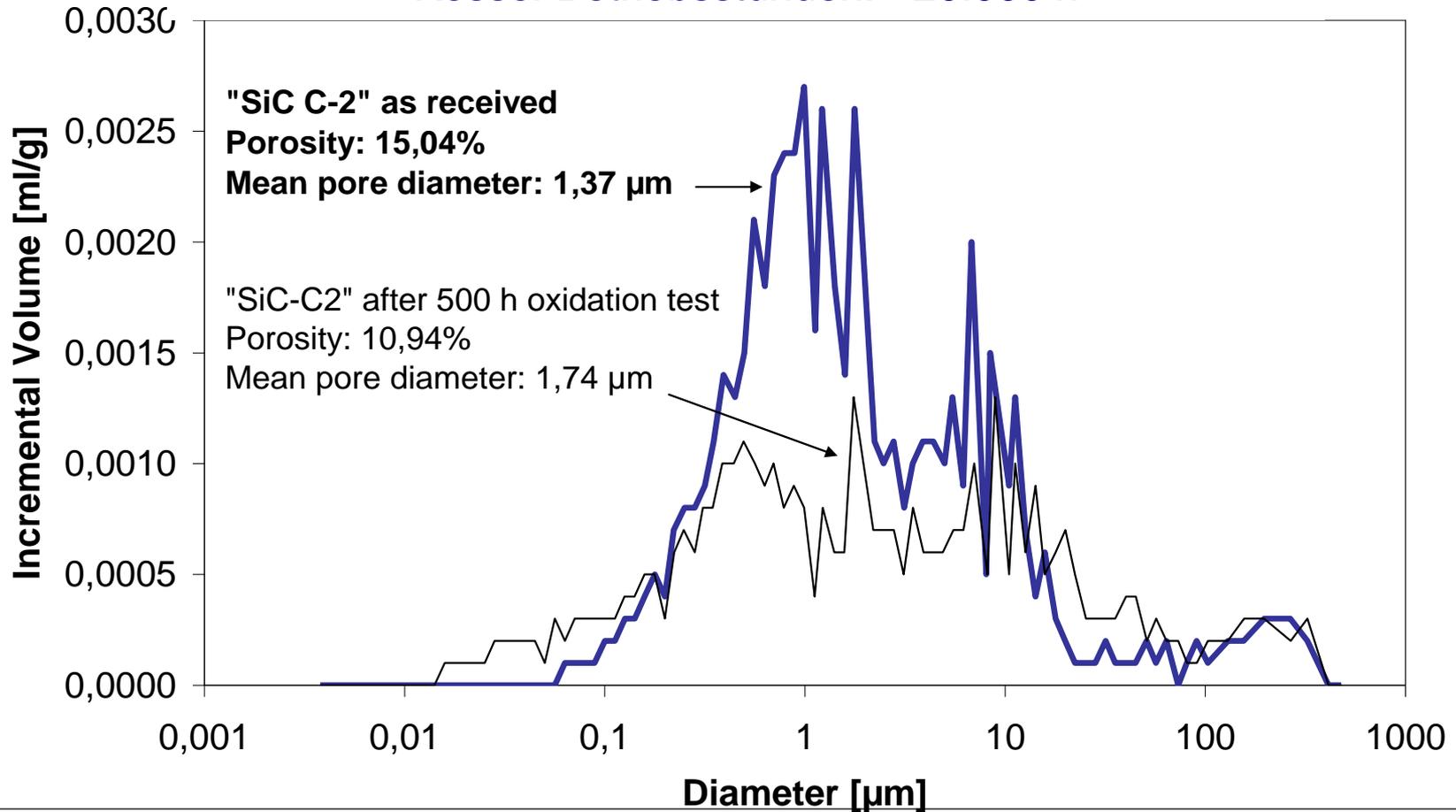
Oxidation von Feuerfest SiC

Material SiC C-1: Porengrößenverteilung **vor** und **nach**
dem Oxidationstest bei 900°C / 500h
Kessel-Betriebsstunden: 56.000 h



Oxidation von Feuerfest SiC

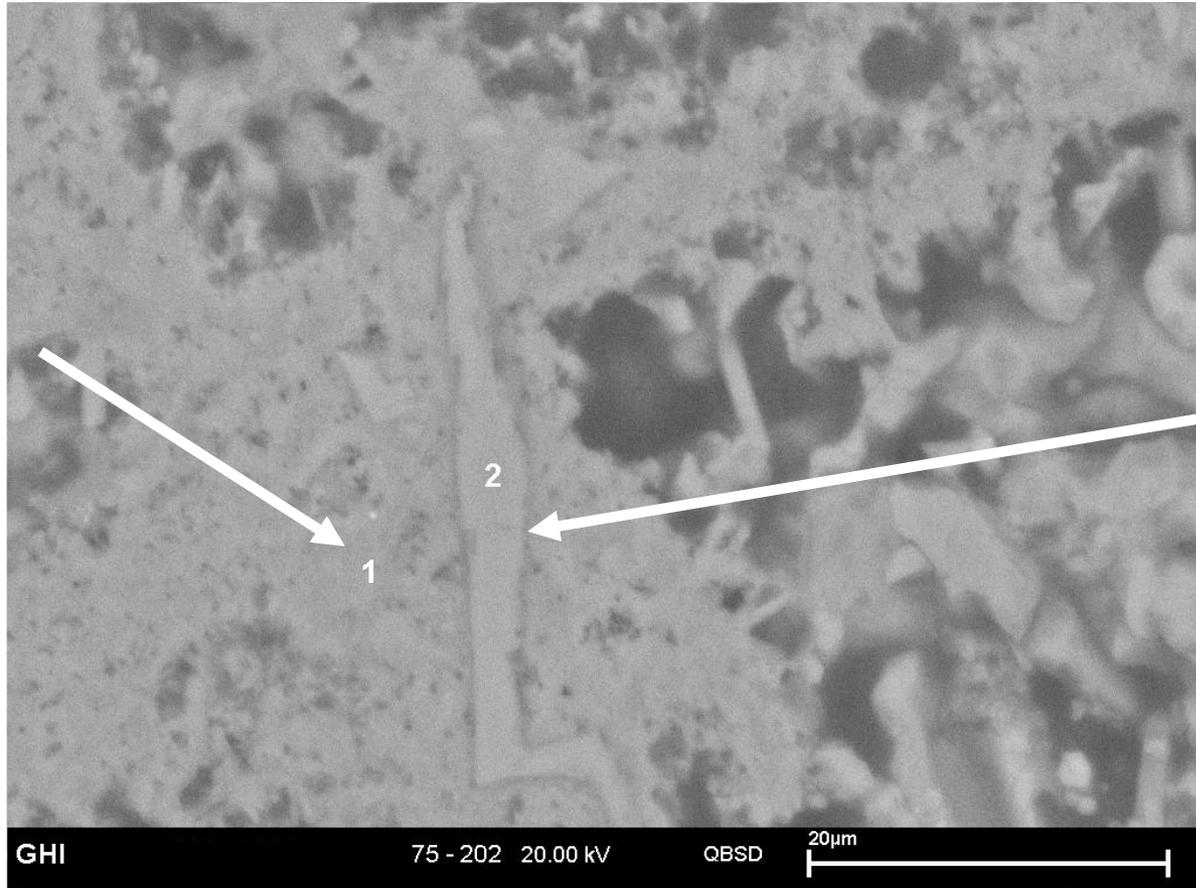
Material SiC C-2: Porengrößenverteilung **vor** und **nach**
dem Oxidationstest bei 900°C / 500h
Kessel-Betriebsstunden: <20.000 h



Oxidation von Feuerfest SiC

Einfluss der Mikrostruktur

28,7% N
31,5% O
39,8% Si



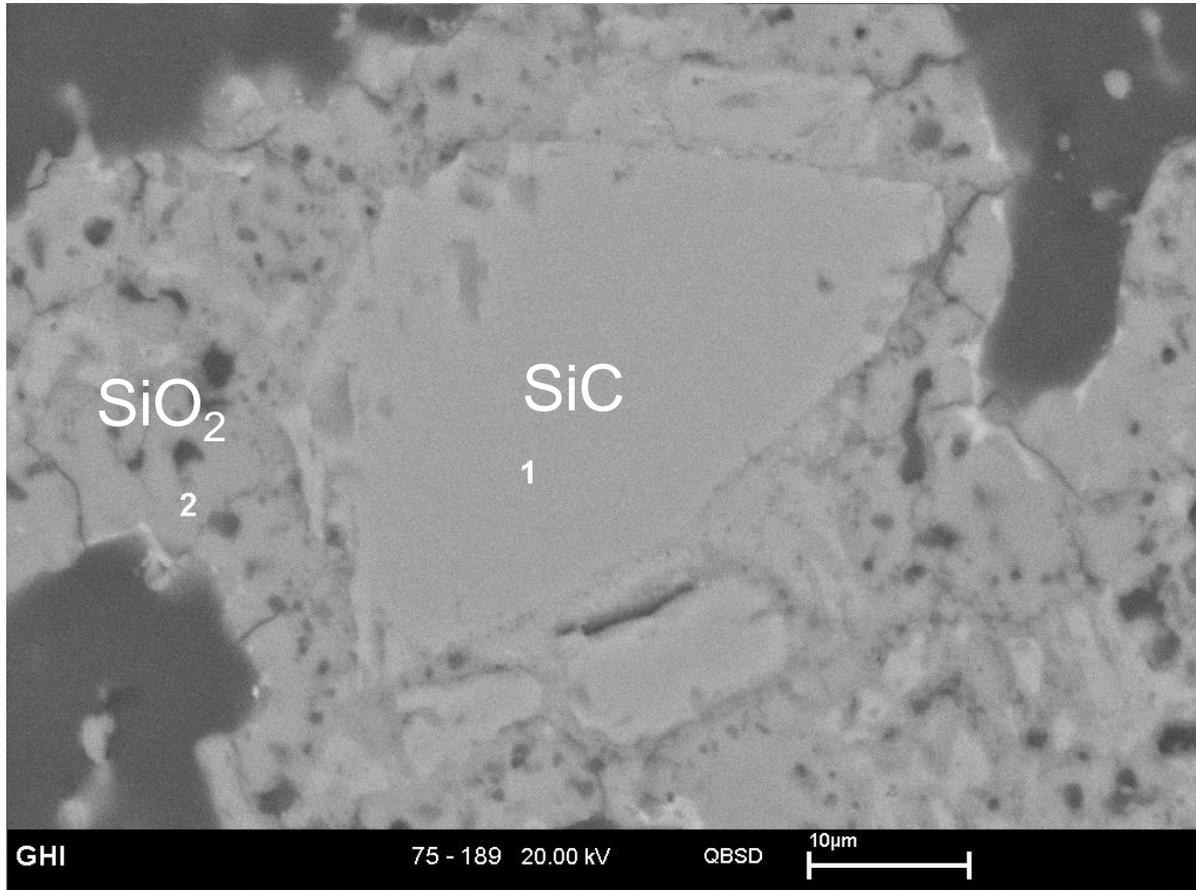
10,2% O
33,8% Si
56,0% C

REM Aufnahme: Nitridgebundenen SiC nach 500 h Oxidationstest bei 900°C, Material C-1 (im Kessel 56.000 h Betriebsstunden)



Oxidation von Feuerfest SiC

Einfluss der Mikrostruktur



REM Aufnahme: Nitridgebundenen SiC nach 500 h Oxidationstest bei 900°C, Material C-2 (im Kessel <20.000 h Betriebsstunden)



Gasphasen-Korrosion: Mörtel

Korrosionsuntersuchungen an SiC Mörteln

Materialeigenschaften

Rohdichte nach 1000°C: 2,16 g/cm³

Offene Porosität nach 1000°C: 25,8%

Phasenbestand: α -SiC (Hauptphase)
 β -SiC, Al-Hydrogenphosphat (Nebenphasen)
Quarz, Kaolonit (Spuren)

Korrosionstests

Salzmischung KCl : ZnCl₂ – 1:1

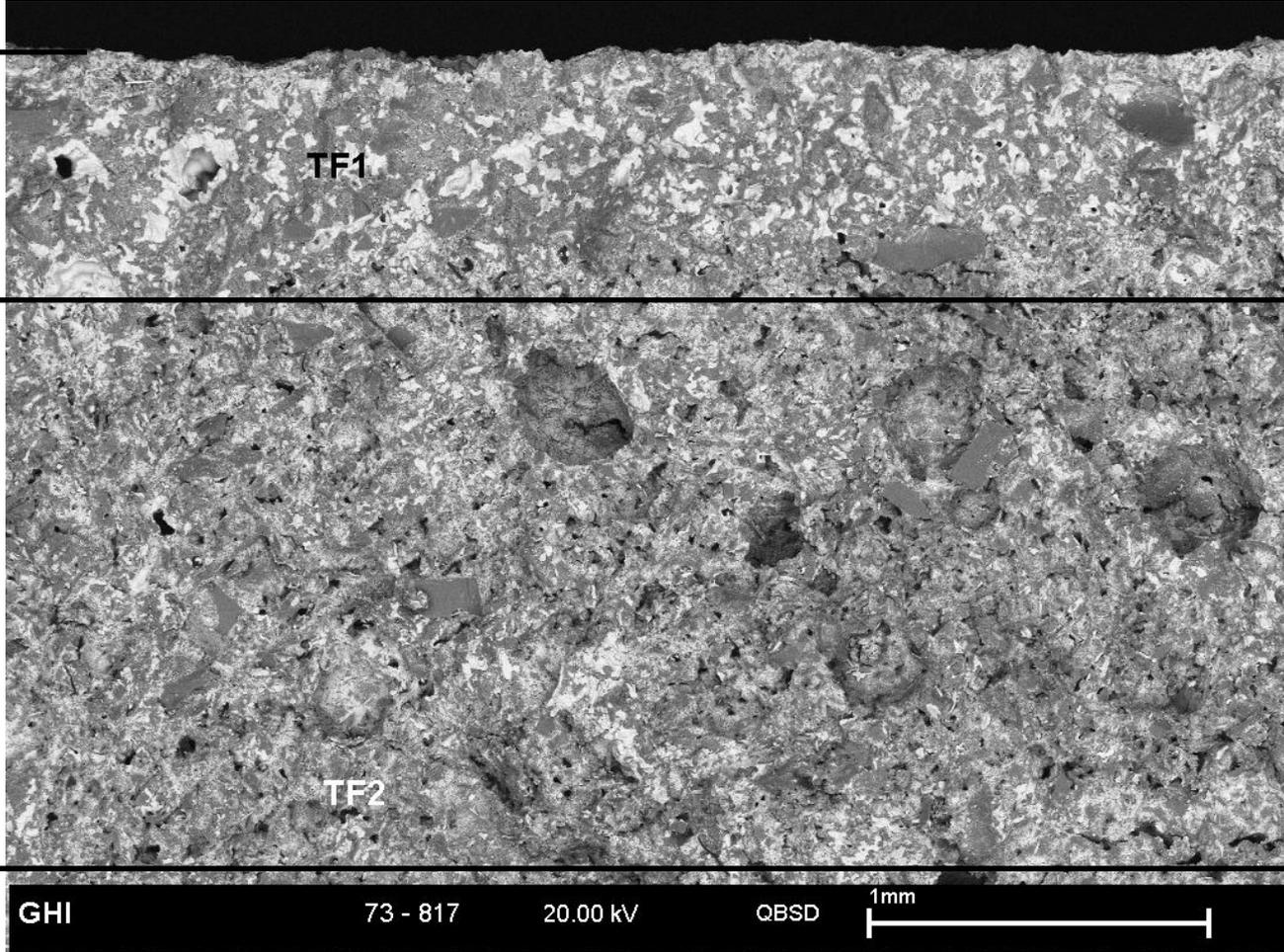
Temperatur: 350°C

Dauer: 520 h



Gasphasen-Korrosion: Mörtel

FF-Mörtel, 400°C getempert, nach Salz-Auslagerungsversuch



Grenzfläche

0,5% Al
0,5% Si
48% Cl
22% K
17,5% Zn
11,5% O

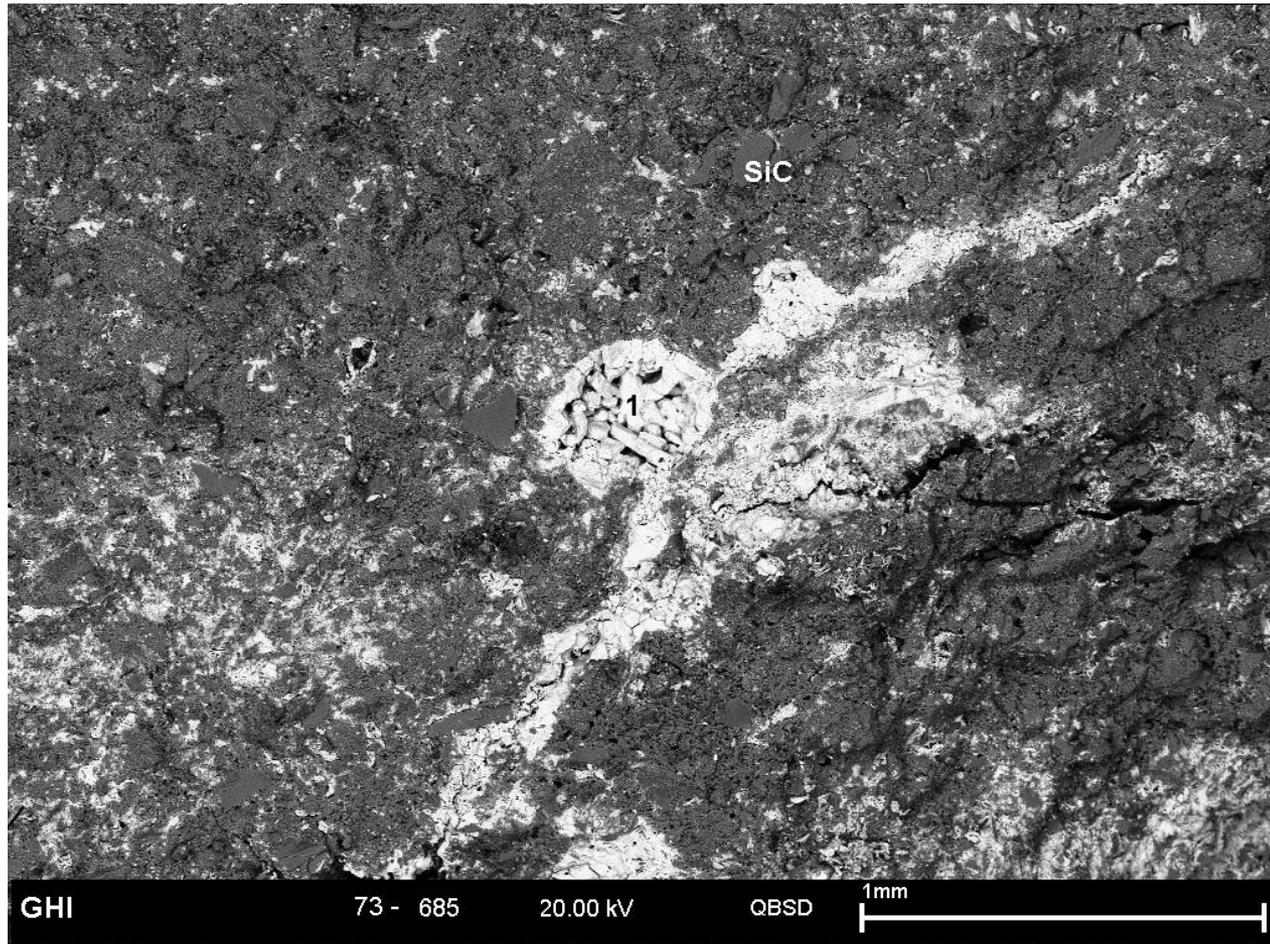
Mörtel

4% Al
17,5% Si
4% P
15% Cl
6,5% K
0,3% V
6,6% Zn
45% O



Gasphasen-Korrosion: Mörtel

FF-Mörtel, 1000°C getempert, nach Salz-Auslagerungsversuch



Salz gefüllte
Makropore,
Wegsamkeit
kondensierter
Phase über
die Porosität



Schlussfolgerungen

Reaktionen nach Schlackenkontakt:

- Oxidische Bindephase: Hohe Löslichkeit in der Schlacke, Anteil der Mullit-Bindephase stark abnehmend
- Verdichtung durch schmelzflüssige Schlackenbildung verändert thermisches Dehnungsverhalten
- Nitridbindung zeigt direktes Lösungsverhalten im Schlackenkontakt
- Nitridbindung: Oxinitridbildung (SiC) und Si-O-N-Matrix erhöhen die Beständigkeit um ein Vielfaches im Hinblick auf Oxidation
- Veränderte Schlackenzusammensetzung (fuel mismatch) führt zu unterschiedlichen Phasenbildung: Doch die Löslichkeit bleibt hoch und direkt

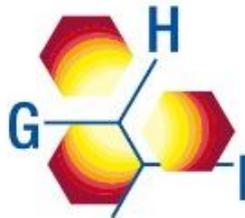
Komplexes Korrosionsverhalten:

- Oxidation des SiC \leftrightarrow Volumenzunahme \leftrightarrow Rissbildungen/Abplatzungen
- Oxidation des SiC \leftrightarrow thermal expansion mismatch
- Oxidation des SiC \leftrightarrow Glasphasen-/Schlackenbildung \leftrightarrow Lösung der Matrix
- Fuel mismatch: Hohe Alkali-, Fe_2O_3 - und P_2O_5 -Anteile \leftrightarrow unterschiedliche Reaktionen
- Rissbildungen durch kondensierte Salze (Erhöhung der Wegsamkeit)



Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!

tonnesen@ghi.rwth-aachen.de



RWTHAACHEN
UNIVERSITY