VDI-Seminar 430506 „Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen“, 25./26.04.2006

Analyse von Belägen für verfahrenstechnische und konstruktive Aussagen

Dipl.-Ing. (FH) Jens Harpeng, CUTEC Clausthal
Dr.-Ing. Ragnar Warnecke, GKS Schweinfurt

Gliederung

1. Grundsätzliches zum Belagsaufbau
    a. Zeitlicher Aufbau
    b. Eigenschaften und Effekte
2. Konstruktive Einflussnahme
    a. Gestaltung der Heizflächen
    b. Veränderung der Feuerung
3. Sonstiges

1. Grundsätzliches zum Belagsaufbau

Der zeitliche Aufbau von Belägen wurde mehrfach mittels Hochtemperaturendoskopie untersucht. Abb. 1 zeigt eine kleine Auswahl von Bildern einer Dauerendoskopie von ersten der Müllaufgabe bis etwa drei Monate später. Die Zeitpunkte sind in den Bildern angegeben.

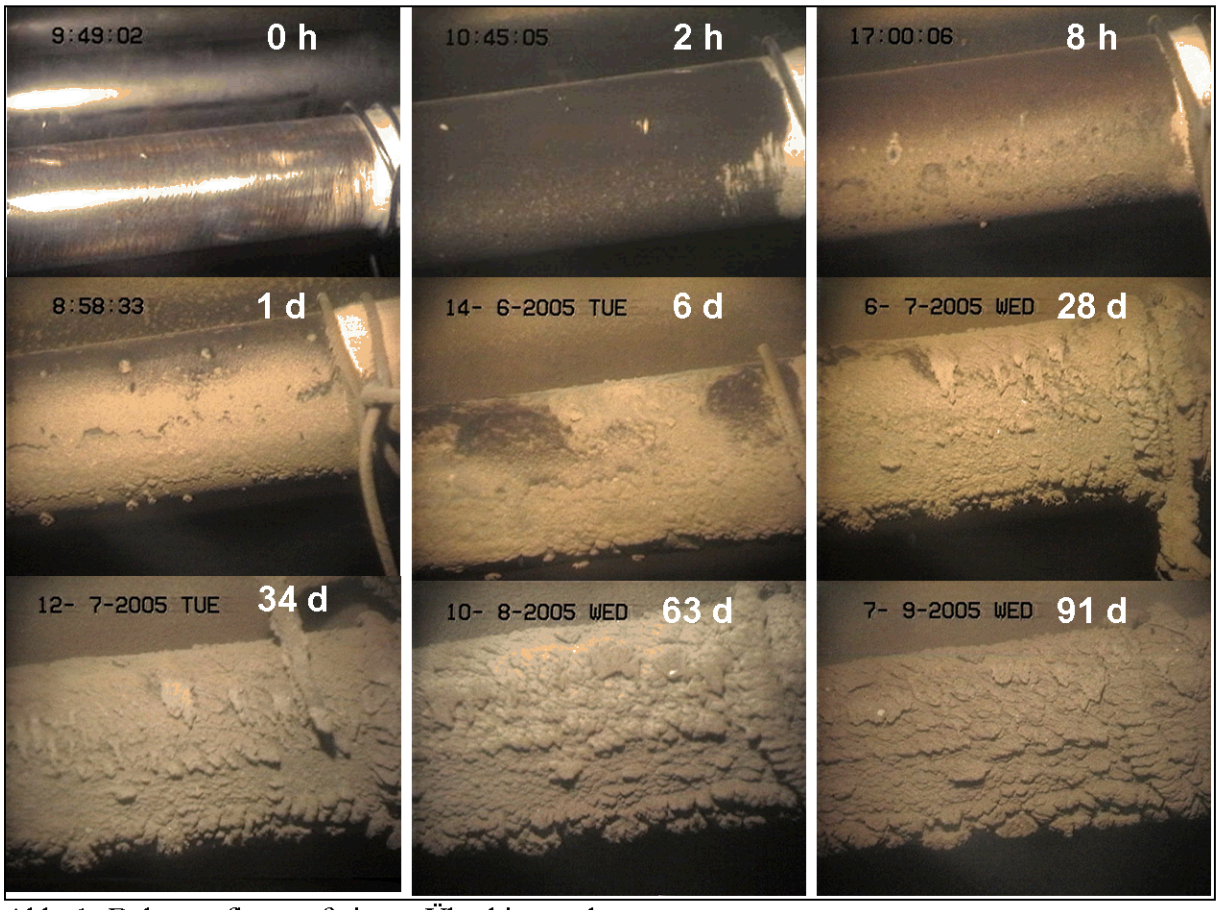

Abb. 1: Belagsaufbau auf einem Überhitzerrohr

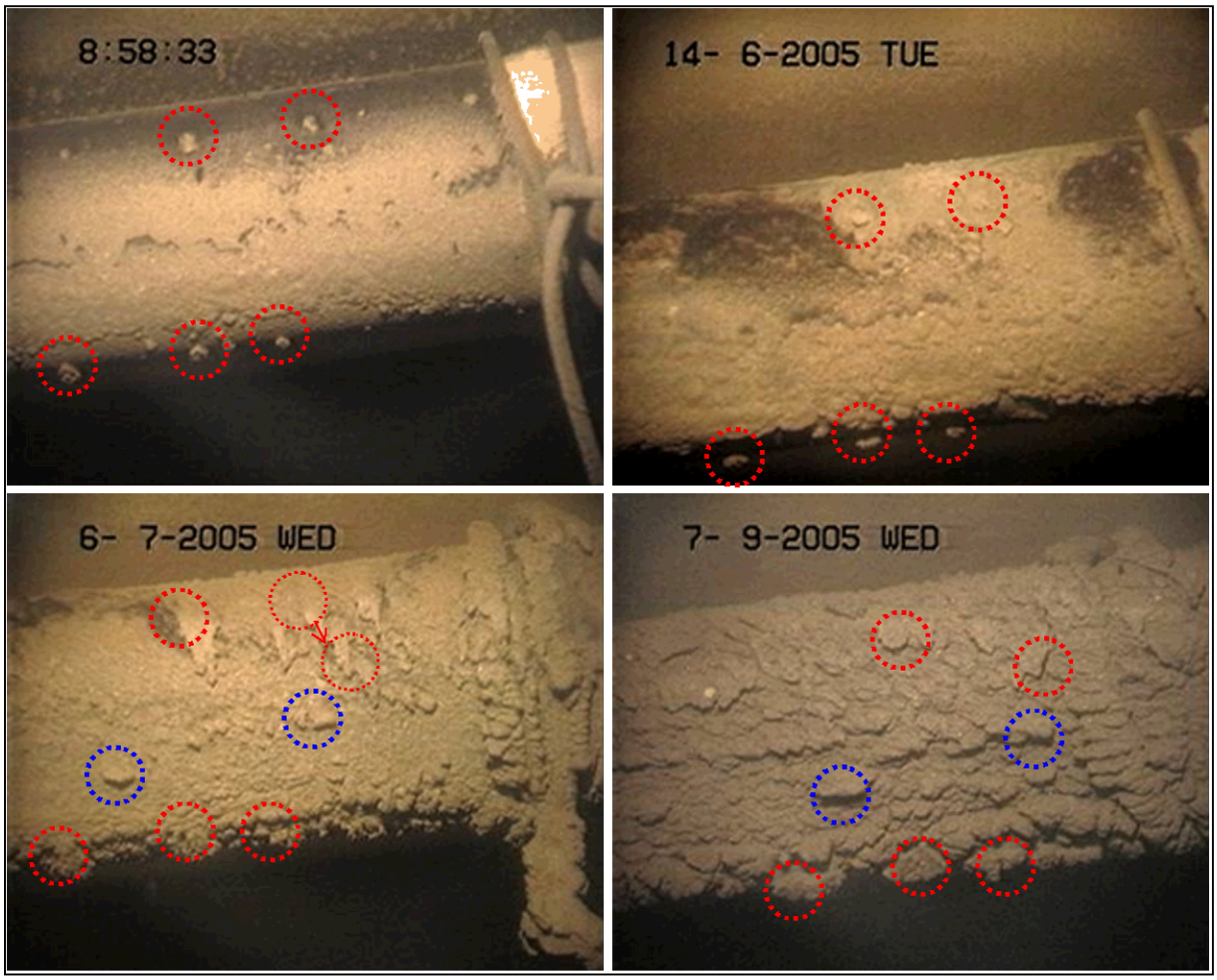

Abb. 2: Entwicklung von Belagsstrukturen (Bilder: 1, 6, 28 und 91 Tage)

In Abb. 2 sind einige der Bilder aus Abb. 1 mit Markierungen versehen, die verdeutlichen, dass nach 1 Tag erkennbare Strukturen auch nach 91 Tagen noch vorhanden sind Das Fortbestehen dieser Belagserhebungen trotz der online-Reinigung mit Rußbläsern bestätigt die Erkenntnisse aus einem von der VGB-Forschungsstiftung unter der Nr. 228 geförderten Projekt. In diesem wurde die Belagsbildung auf vielen mittels Rußbläsern und Klopfern gereinigten Überhitzern als „quasi-kontinuierlich“ beschrieben. Dies besagt, dass Rußbläser und Klopfer einen Teil der frisch angelagerten Stäube abreinigen und damit die wichtige Funktion besitzen die Belagsbildung ganz wesentlich zu reduzieren. Allerdings werden einmal fest gebildete Beläge in der Regel nicht wieder entfernt. Daraus ist zu schließen, dass

- die erste Belagsschicht dauerhaft am Rohr verbleibt und damit eine besondere Bedeutung bezüglich der Korrosionsgefährdung besitzt
- gasförmige Abgasbestandteile schon kurze Zeit nach dem Anfahren keinen direkten Zugang mehr zur Werkstoffoberfläche erhalten
- diese Rohre vor Erosion geschützt sind und bleiben

Bezüglich des Verbleibs des bei der Sulfatierung von Chloriden freigesetzten Chlors wird folgende einfache Berechnung gemacht. Aus einer angenommenen Belagsstärke von 20 mm (= 20.000 µm) nach 4000 Betriebsstunden errechnet sich eine dauerhafte Belagszunahme von 5µm pro Stunde. Bei einer recht hoch angenommenen Partikelgröße von ebenfalls 5 µm entspricht dies einer Partikellage pro Stunde, die auf der Oberfläche verbleibt. Erfolgt die – recht langsam ablaufende - Sulfatierung eines chloridhaltigen Partikels nach mehreren Stunden, ist dieses bereits durch mehrere Partikellagen überdeckt und nicht mehr direkt dem Abgas ausgesetzt. Die Chlorfreisetzung erfolgt damit im Belag.

Bei der Belagsuntersuchung werden meist nur die chemischen Eigenschaften untersucht. Wichtige physikalische Eigenschaften sind Wärmeleitfähigkeit, Festigkeit und Gasdurchlässigkeit sind. Die Porosität ist für die drei genannten Eigenschaften eine entscheidende Größe. Im genannten VGB-Projekt wurden Porositäten gemessen und eine extrem große Bandbreite von Belagsporositäten festgestellt (siehe Abb. 3). Es konnte jedoch keine deutliche Korrelation zur Anströmung oder zur Art der Heizfläche festgestellt werden.

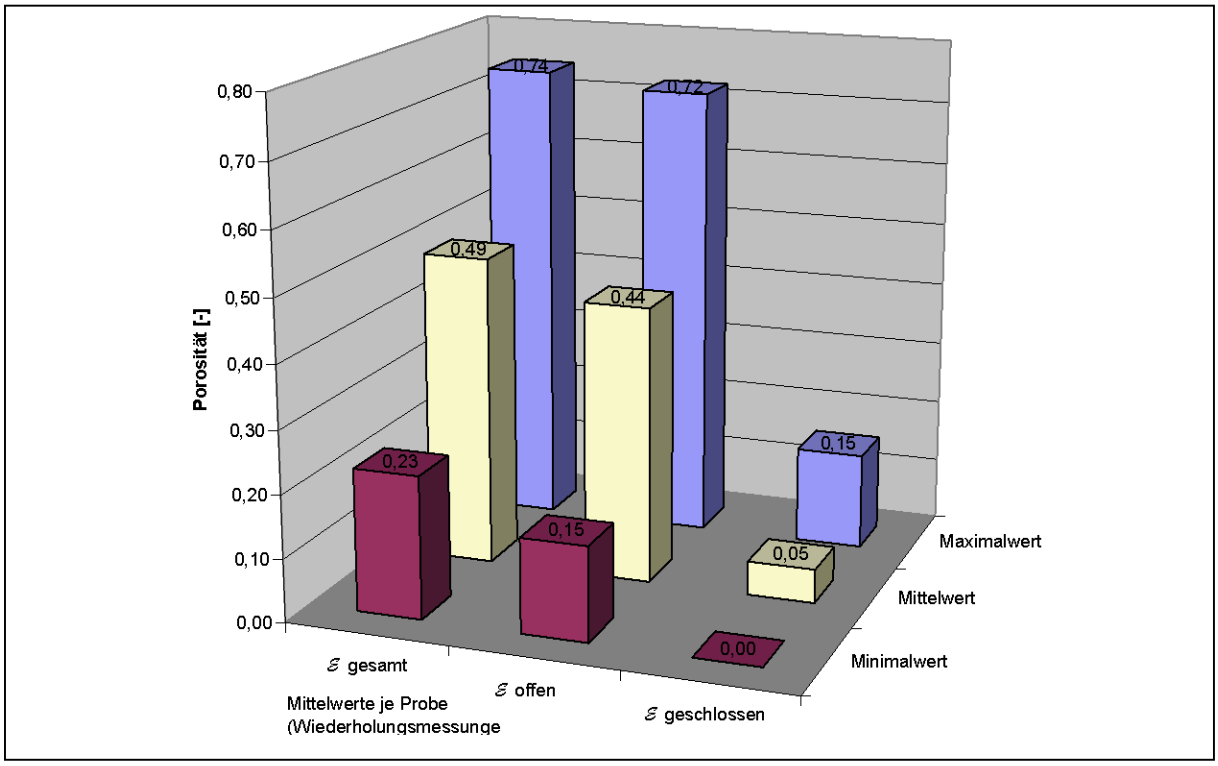

Abb. 3: Porosität, Porositätsarten und ihre Bandbreiten

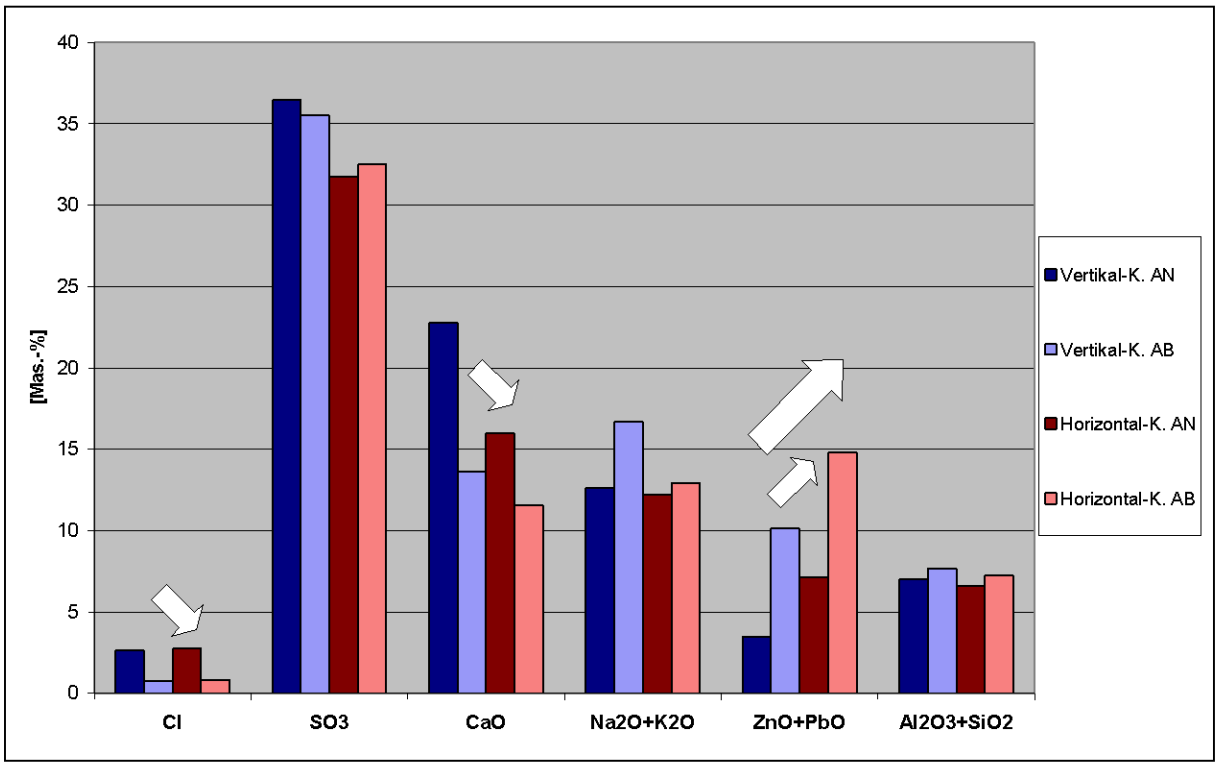

Abb. 4: Belagszusammensetzung an An- und Abströmseiten

In der chemischen Zusammensetzung zeigen sich teilweise deutliche systematische Unterschiede. Dies gilt insbesondere für die Anströmung. An Anströmseiten ist deutlich mehr Chlorid in den Belägen enthalten als an den Abströmseiten (Abb. 4) und auch mehr Calcium. Die Schwermetalle Blei und Zink sind dagegen an den Abströmseiten in höherem Maße vorhanden. Depositons- und Korrosionsmodelle müssen diese Unterschiede insbesondere im Chlorgehalt berücksichtigen!

Wichtiger Hinweis: Die Untersuchung der Belagszusammensetzung erfolgte mittels Röntgen-Fluoreszenz-Analyse (RFA). Die Elemente sind – wie üblich – in Oxidform angegeben, obwohl die RFA keine Information über die Mineralphasen ergibt.

Im Vergleich von Belagsschichten (rohrnahe Innenschichten und abgasseitige Außenschichten) und auch von benachbarten Heizflächen (z.B. Verdampferwand und Verdampfergitter oder Überhitzerbündel) sind ebenfalls Unterschiede zu erkennen, was bei der Beprobung zu berücksichtigen ist. Allerdings sind diese Effekte nicht so stark und werden von anderen überlagert, so dass sich keine einheitliche Systematik zeigt. In diesen Fällen ist die jeweilige Situation mit der Anlagen-/Verfahrenstechnik und weiteren Analysen zu betrachten.

In Abbildung 5 wird der Verlauf des Chloridgehaltes in den Belägen von den ersten drei Konvektionsheizflächen verschiedener Anlagen gezeigt, wobei das erste Bündel jeweils eine Wärmefalle ist. Anlage AM zeigt sehr hohe Chloridgehalte mit abnehmender Tendenz. Bei der Anlage E zeigte eine weitere Analyse von den ersten beiden Heizflächen eine deutliche Abnahme von 5,3 auf 1,0 %, so dass der dargestellte Anstieg zum 1. Überhitzer nicht typisch ist. Insgesamt ist für alle Anlagen ein hoher Chloridgehalt im Belag der Wärmefalle und mit der besagten Ausnahme eine deutliche Abnahme zum nachfolgenden Überhitzerbündel zu sehen. Dies verdeutlicht die Abscheidewirkung von Wärmefallen für Chloride. Bei Analysen von drei Überhitzerbündeln wurde allgemein ebenfalls eine abnehmende Tendenz der Chloride festgestellt; allerdings deutlich weniger ausgeprägt.

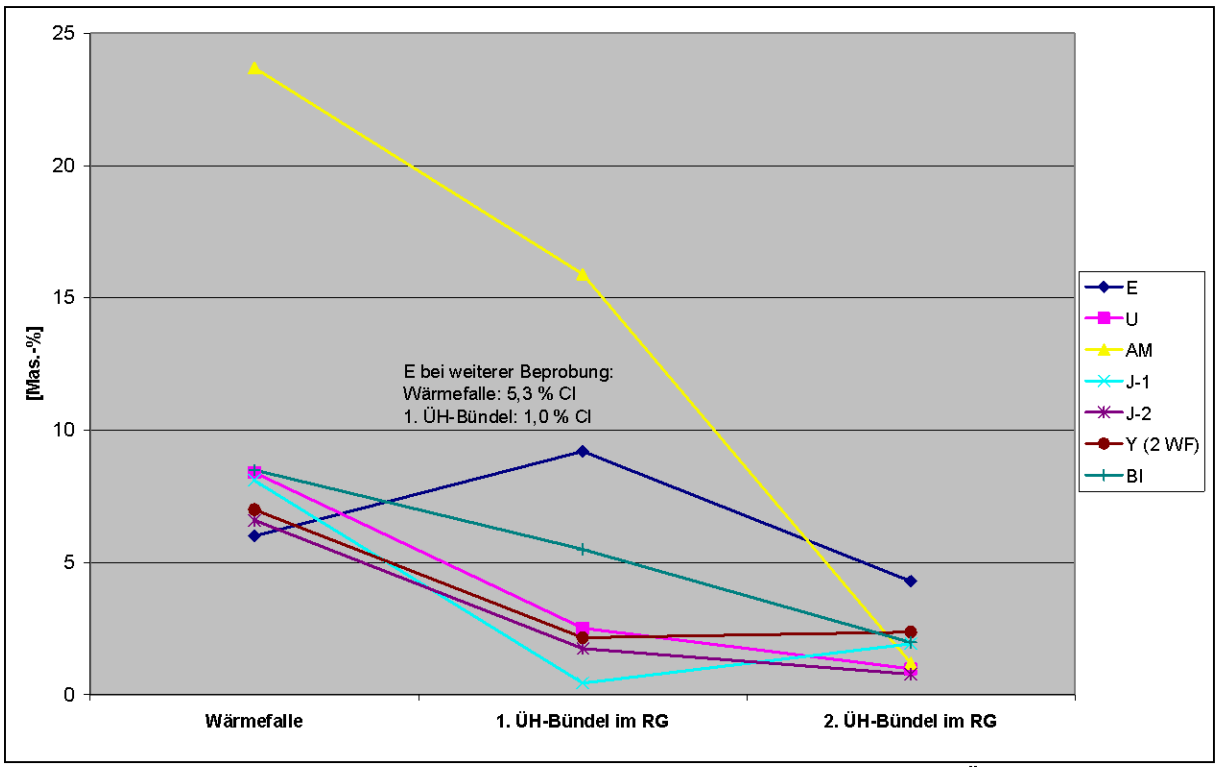

Abb. 5: Verlauf des Chlorgehaltes in Belägen über eine Wärmefalle und 2 ÜH-Bündel

2. Konstruktive Einflussnahme

In Belägen von benachbarten Positionen mit und ohne Schutzschale sowie im Vergleich von Belägen von Inconel und „schwarzen“ Material konnte kein relevanter Unterschied in der Zusammensetzung des Gesamtbelags festgestellt werden. Sinnvoller wäre es diesen Vergleich mit Analysen nur der werkstoffnahen Innenschicht des Belags durchzuführen. Entsprechende Daten standen jedoch nicht zur Verfügung.

Abbildung 6 zeigt den Verlauf von Belagszusammensetzungen über einen Kessel vor und nach dem Einbau eines Prismas. In der Belagszusammensetzung ist keine deutliche oder systematische Veränderung zu erkennen.
Positive Effekte auf die Korrosion durch die Vermeidung von zeitlich und örtlich begrenzten Temperaturspitzen und/oder unterstöchiometrischen Verhältnissen müssen jedoch nicht unbedingt in der Belgaszusammensetzung erkennbar sein!

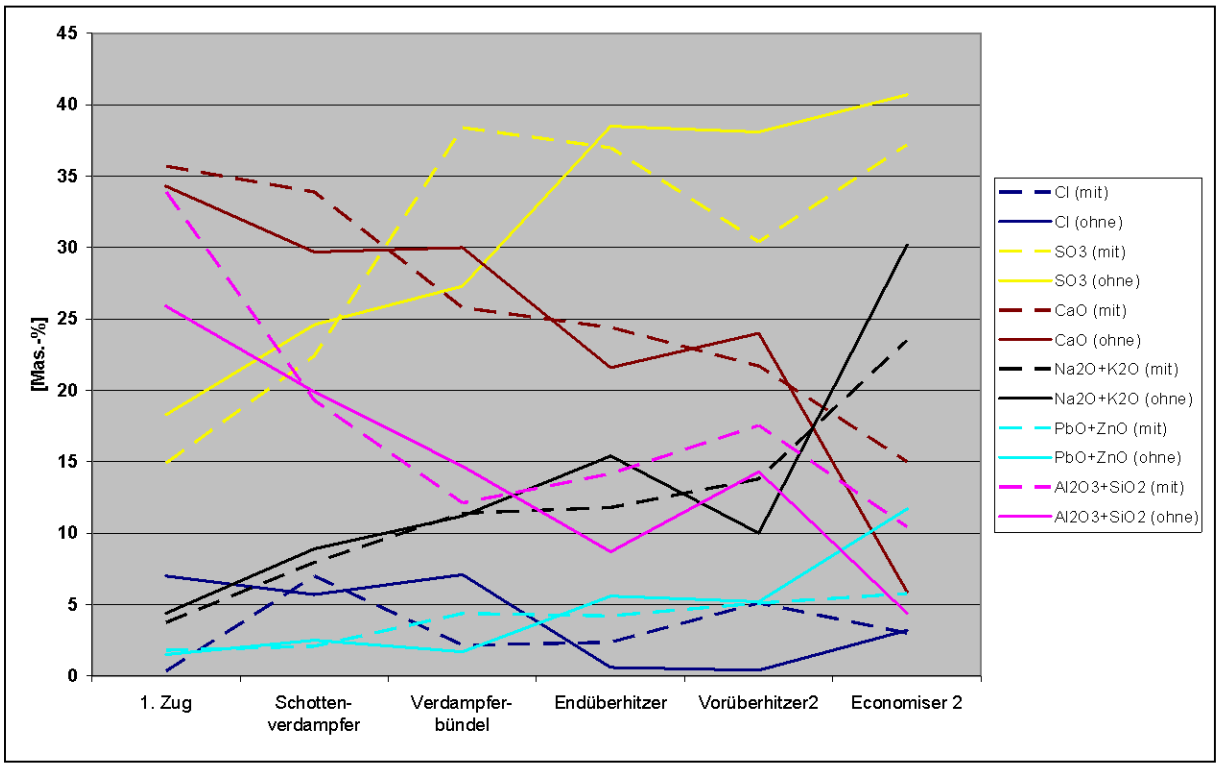

Abb. 6: Verlauf der Belagszusammensetzung vor und nach Einbau eines Prismas

In Abbildung 7 ist die Belagszusammensetzung in einem Kessel vor und nach dem Umbau des Feuerraums einschließlich der Sekundärluft dargestellt. Auch hier ist keine eindeutige oder systematische Veränderung in der Belagszusammensetzung zu erkennen.

Obwohl der Feuerung eine große Bedeutung auch für die Belagsbildung zugesprochen wird, zeigen die beiden aufgeführten Beispiele keine relevante Veränderung. Dies kann aber auch mit der Komplexität der Vorgänge in der Feuerung zu begründet werden.

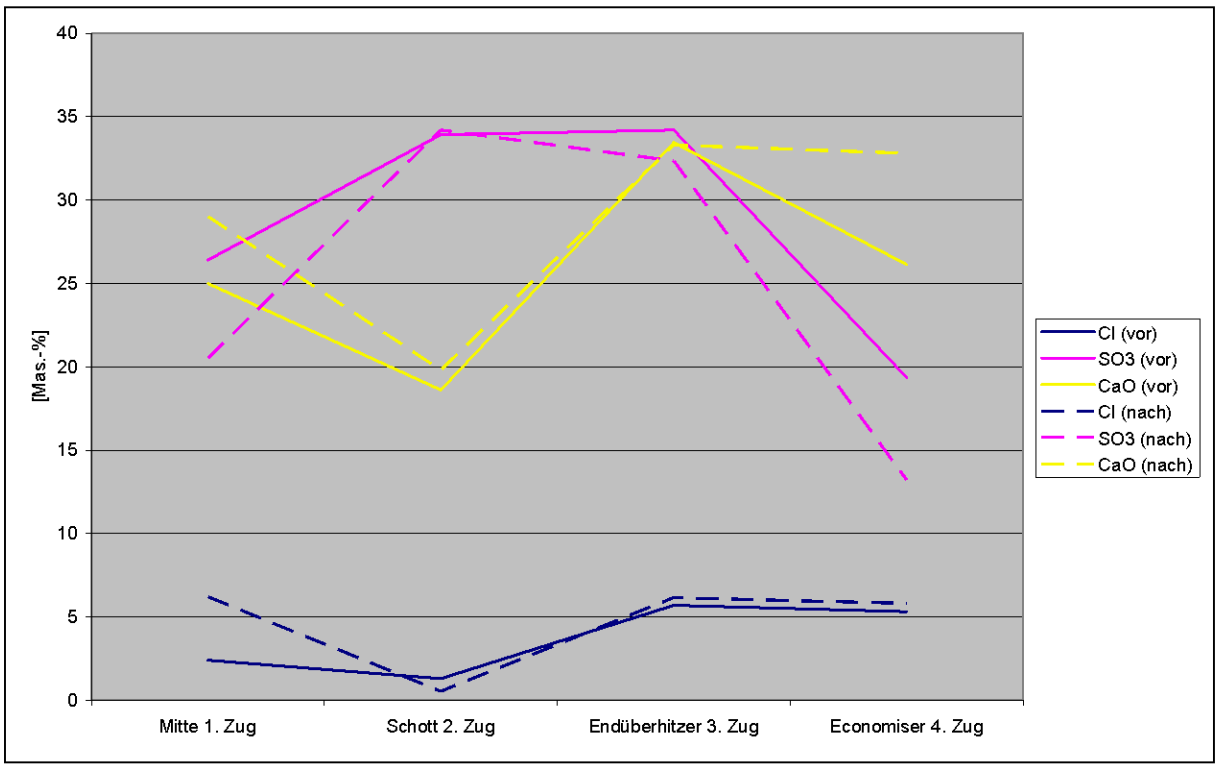

Abb. 7: Verlauf der Belagszusammensetzung vor / nach Umbau eines Feuerraums (inkl. SL)

3. Sonstiges

Dem Abfall in der Schweiz wird häufig eine andere Zusammensetzung (höherer Heizwert, bessere Homogenität) nachgesagt. In einem Vergleich der Belagszusammensetzung von jeweils mehreren Anlagen mit gleicher Feuerung konnte über vier Kesselpositionen ein relevanter Unterschied nur in den Schwermetallen Blei und Zink festgestellt werden.

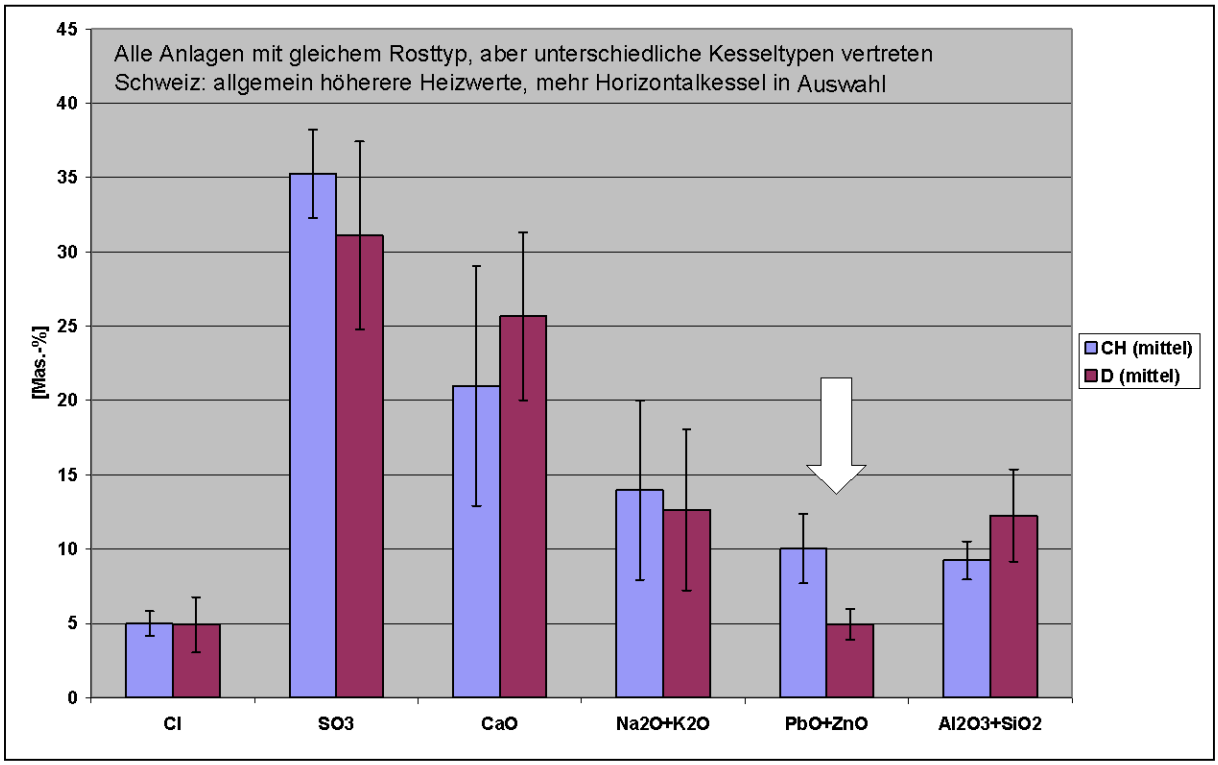

Abb. 8: Vergleich von Kesselbelägen aus Deutschland und der Schweiz

In Abb. 9 sind typische Verläufe von Belagszusammensetzungen dargestellt. In tabellarischer Form finden sich dieselben Daten in Tab. 1a mit den Standardabweichungen in Tab. 1b. Diese Daten sind Mittelwerte aus jeweils ca. 25 Analysen. Sie Daten können aufgrund der umfangreichen Datenbasis als Maßstab für Vergleiche verwendet werden. Die Daten basieren auf der in der VGB Powertech 09/2004 veröffentlichten Tabelle von Warnecke, wobei sich aus der Erweiterung mit neuen Analysen geringfügige Abweichungen ergeben haben.

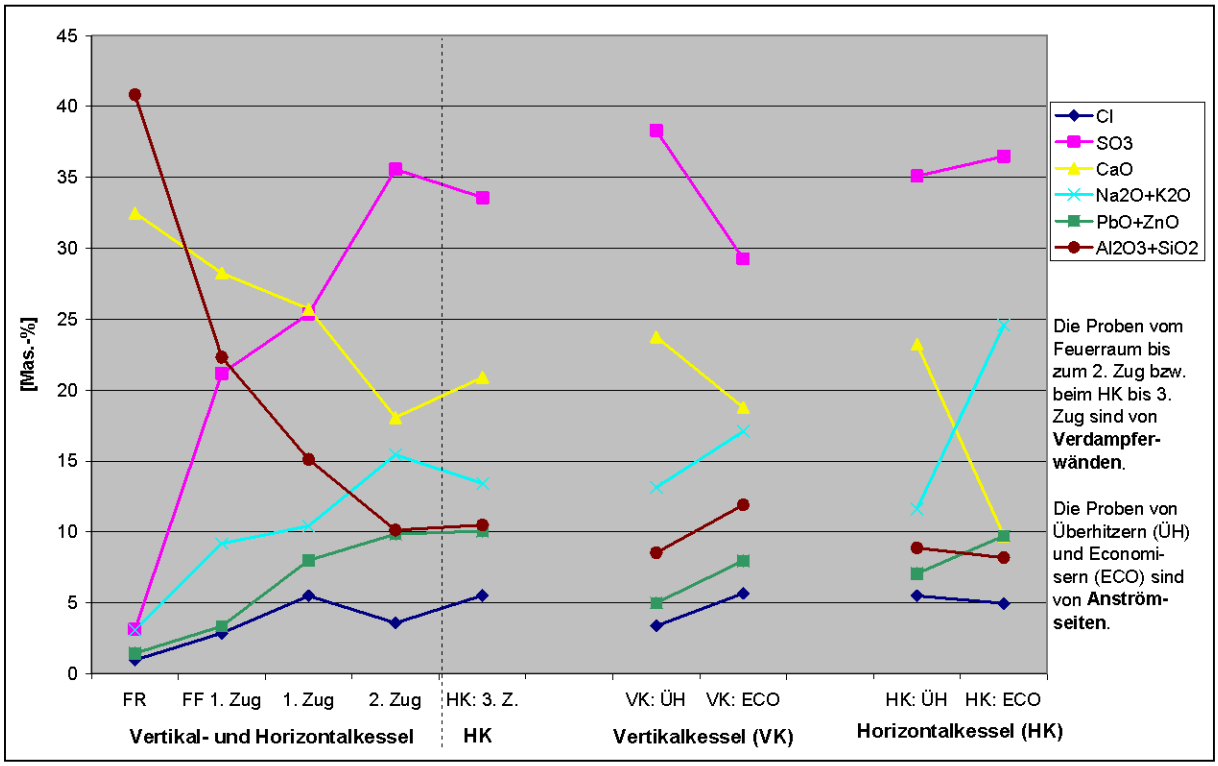

Abb. 9: Typischer Verlauf von Belagszusammensetzungen über den Kessel

	Vertikal- u. Horizontalkessel				Vertikalkessel		Horizontalkessel		
	Feuer-raum	Mitte 1. Zug auf FF	Mitte 1. Zug Rohr	Mitte 2. Zug	3. Zug: Über-hitzer	3. Zug: Econo-miser	Mitte 3. Zug	4. Zug: Über-hitzer	4. Zug: Econo-miser
SiO2	31,1	16,1	10,8	7,2	5,9	8,5	7,5	6,2	6,5
TiO2	2,4	1,9	1,3	1,0	0,9	1,1	1,0	0,9	0,5
Al2O3	9,7	6,2	4,4	2,9	2,6	3,4	3,0	2,7	1,7
Fe2O3	8,3	5,3	3,8	2,8	3,4	3,3	1,9	4,9	2,2
CaO	32,5	28,2	25,7	18,1	23,8	18,8	20,9	23,2	9,7
MgO	2,6	1,9	1,4	1,0	1,0	1,1	1,1	1,1	0,7
K2O	1,3	4,6	6,1	9,5	7,2	9,6	7,7	6,5	13,3
Na2O	1,8	4,5	4,4	6,0	5,9	7,5	5,8	5,1	11,3
SO3	3,1	21,2	25,4	35,6	38,3	29,3	33,6	35,1	36,5
Cl	1,0	2,9	5,5	3,6	3,4	5,7	5,5	5,5	5,0
ZnO	1,3	3,0	3,3	5,4	3,7	5,6	5,6	3,9	7,0
PbO	0,1	0,3	4,7	4,5	1,3	2,4	4,5	3,1	2,7
P2O5	2,5	2,1	1,5	0,9	1,0	1,1	0,9	0,8	0,7

Tab. 1a: Mittlere Belagszusammensetzungen in % (in Oxidform)

	Vertikal- u. Horizontalkessel				Vertikalkessel		Horizontalkessel		
	Feuer-raum	Mitte 1. Zug auf FF	Mitte 1. Zug Rohr	Mitte 2. Zug	3. Zug: Über-hitzer	3. Zug: Econo-miser	Mitte 3. Zug	4. Zug: Über-hitzer	4. Zug: Econo-miser
SiO2	7,5	7,8	5,2	3,3	2,7	3,5	1,9	2,2	2,7
TiO2	0,9	0,7	0,6	0,5	0,5	0,7	0,5	0,3	0,2
Al2O3	2,3	2,6	2,1	1,7	1,3	2,1	1,7	0,9	1,1
Fe2O3	4,5	2,7	1,9	1,4	2,0	1,9	0,6	6,5	1,9
CaO	7,2	6,7	8,3	7,5	7,3	9,5	8,0	7,2	4,1
MgO	0,8	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,6	0,4	0,6
K2O	0,6	2,2	2,7	3,6	3,3	4,8	2,9	2,4	3,7
Na2O	1,0	2,2	1,7	1,9	3,6	3,8	2,3	2,0	3,4
SO3	2,7	10,9	9,6	7,1	6,9	9,1	5,3	6,8	5,9
Cl	0,8	2,9	3,9	5,5	3,4	4,5	4,8	4,6	4,1
ZnO	0,7	1,0	1,6	2,6	2,0	3,2	3,4	1,9	2,2
PbO	0,1	0,6	7,2	5,0	1,7	2,2	3,8	4,0	1,2
P2O5	2,2	1,9	1,2	0,6	0,6	0,5	0,3	0,2	0,2

Tab. 1b:Standardabweichung