

Seminar „Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen“ am 23.+24.06.2003

## Aussagekraft der Analysen von Belagproben aus MVA-Kesseln

Dipl.-Ing. (FH) Jens Harpeng, CUTEC Clausthal

Dr.-Ing. Ragnar Warnecke, GKS Schweinfurt

### Gliederung

1. Bedeutung der Beläge
2. Beprobung von Belägen in MVA-Kesseln
3. Bildung von Belägen in MVA-Kesseln
4. Belagsanalysen unterschiedlicher Kesselheizflächen und Beprobungspositionen
5. Zusammenfassung

### 1. Bedeutung der Beläge

Beläge in Kesseln haben folgende Auswirkungen:

- Verringerung des Wärmeübergangs  $\dot{Q} = \frac{\lambda}{s} A(T_2 - T_1)$
- Erhöhung des Druckverlustes  $\Delta p \approx \left( \frac{\dot{V}_2}{A_2} \right)^2 - \left( \frac{\dot{V}_1}{A_1} \right)^2$
- Förderung der Korrosion  $k = f(T, x_i, t)$

Die chemischen (Förderung der Korrosion) und physikalischen Eigenschaften (Wärmeleitfähigkeit, Festigkeit, d.h. Beständigkeit gegen Abreinigungsverfahren) der Beläge werden maßgeblich durch die Zusammensetzung des Belags bestimmt. Um diese zu bestimmen, werden Beläge beprobt und analysiert. Zur chemischen Analyse stehen bewährte Verfahren und zertifizierte Laboratorien zur Verfügung. Analyseergebnisse sind prinzipiell jedoch nur so aussagekräftig, wie die Probenahme korrekt und repräsentativ erfolgt ist. Erfahrungen über Belagsbeprobungen sind wenig verbreitet, Empfehlungen oder Anleitungen sind bisher nicht veröffentlicht. Zusätzlich bestehen in der Praxis folgende Schwierigkeiten:

- Einerseits soll eine ausreichende Anzahl von Proben genommen werden, andererseits sollen die Kosten für die Analyse der Proben möglichst gering bleiben
- Häufig sind nicht alle gewünschten Beprobungspositionen zugänglich

In diesem Manuskript werden Erkenntnisse über die Vergleichbarkeit bzw. Unterschiede zwischen verschiedenen Beprobungspositionen aufgeführt, die als Ansatz zur Lösung dieser Probleme geeignet sind. Die Erkenntnisse wurden durch die systematische Auswertung zahlreicher Analysendaten gewonnen. Trotz einer breiten Datenbasis und sorgfältiger Auswertung kann eine generelle Gültigkeit dieser Aussagen natürlich nicht garantiert werden, da allgemeine Aussagen durch spezielle Effekte (z.B. besondere Verfahrens- oder Brennstofftechnische Bedingungen überdeckt werden können)

## 2. Beprobung von Belägen in MVA-Kesseln

Eine Beprobung von Belägen kann zeitlich und räumlich charakterisiert werden.

Zeitliche Bezüge sind:

- der Anlagenzustand (im Betrieb = Online, außerhalb des Betriebs = Offline)
- die „Reisezeit“ / der Zeitraum des Aufbaus der Beläge
- einmalige oder mehrmalige Beprobungen

Räumliche und technische Charakterisierung der Beprobungsstellen:

- Heizfläche des Wasser-Dampf-Kreislaufs: Economiser, Verdampfer, Überhitzer
- Heizflächenbauart: Membranwand, Schotten, Fahnen, Bündel, Gitter
- Beprobungsposition in Bezug zur Abgasströmung: Überströmte Fläche, An- oder Abströmseite
- Oberfläche: Rohr, Feuerfest, Schutzschale, Cladding, weitere Beschichtungen (z.B. vernickelt, Belagschichten)
- Mehrere Proben: Entlang oder quer zur Abgasströmung

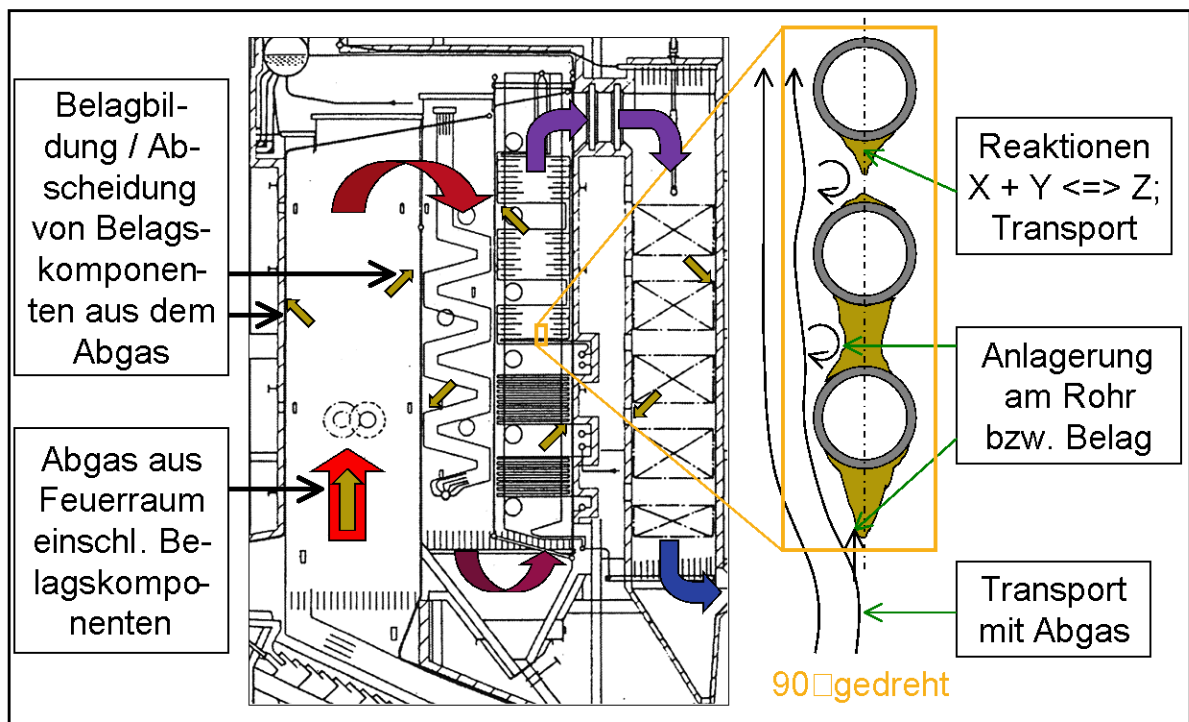
Die untersuchten Proben wurden offline genommen. Bis auf die Reisezeit werden alle genannten Unterscheidungskriterien in diesem Bericht vorgestellt.

## 3. Bildung von Belägen in MVA-Kesseln

Unterschiedliche Belagzusammensetzungen können durch vielfältige Gründe hervorgerufen werden. Diese werden nachfolgend vereinfacht in folgende Gruppen bzw. Mechanismen unterteilt:

- Freisetzung von Belagskomponenten aus dem Brennbett
- Makroskopischer Transport der Belagskomponenten mit dem Abgas
- Mikroskopischer Antransport und Anlagerung an einer Oberfläche (lokal)
- Veränderung des Belags z.B. durch Reaktionen (lokal)

Der Aufbau von Belägen ist schematisch in **Abbildung 1** dargestellt.



**Abb. 1:** Schema zur Belagbildung

Die Belagszusammensetzung in einer bestimmten Position des Kessels resultiert sich aus Eigenschaften

1. des anströmenden Abgases, d.h.
  - der Gaszusammensetzung
  - der Menge, Zusammensetzung und Größe der Stäube und Aerosole
  - der Temperatur
  - der Strömungsgeschwindigkeit und dem Turbulenzgrad
2. der Ablagerungsfläche,
  - der Geometrie und Ausrichtung zur Strömung
  - der Oberflächenwerkstoff, -struktur und -rauigkeit
  - der Temperatur

#### 4. Belaganalysen unterschiedlicher Kesselheizflächen und Beprobungspositionen

Zur quantitativen Aussage über die Ähnlichkeit von jeweils zu vergleichenden Probenpaaren (z.B. An- und Abströmseite) wurden Ähnlichkeitsfaktoren  $AE(P)$  aus den Konzentrationen der folgenden Verbindungen/Elemente errechnet:

- $SiO_2$  (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, MgO gleiche Tendenz)
- $CaO$  (SO<sub>3</sub> gleiche Tendenz)
- $K_2O$  (Na<sub>2</sub>O gleiche Tendenz)
- $Cl$
- $PbO$  (ZnO gleiche Tendenz)

Nicht berücksichtigt wurden Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Korrosionsprodukte) und P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (starker Brennstoffeinfluss z.B. durch Tiermehl).

Der Ähnlichkeitsfaktor AE wird durch Mittelwertbildung der Differenzen dividiert durch den größeren Betrag für die oben genannten i Verbindungen/Elemente berechnet.

$$AE(P) = \text{Mittelwert} [\Delta Ci/Ci(\max)]$$

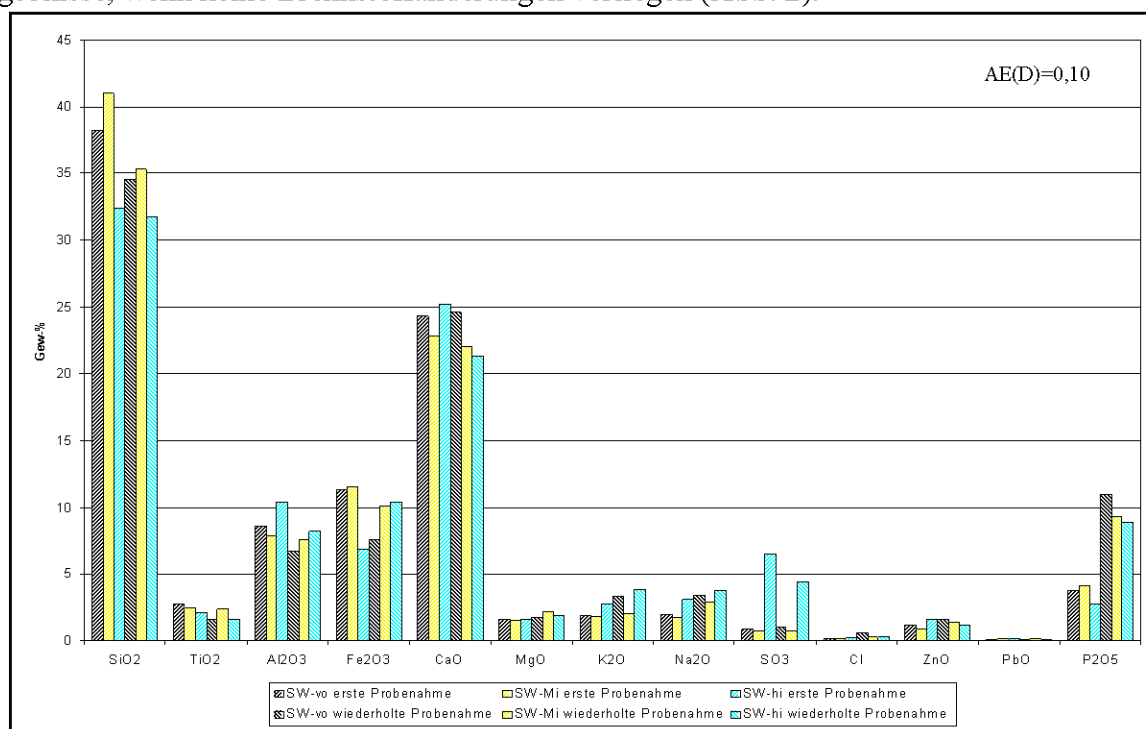
Für die in einem Diagramm dargestellten Analysenwerte wurde ein Mittelwert über die Ähnlichkeitswerte der x Probenpaare errechnet.

$$AE(D) = \text{Mittelwert} [AE(Px)]$$

Kleine Ähnlichkeitsfaktoren AE(D) weisen auf Ähnlichkeiten, große auf Unterschiede hin. Als Grenzbereich werden Werte von 0,30 bis 0,40 angesehen.

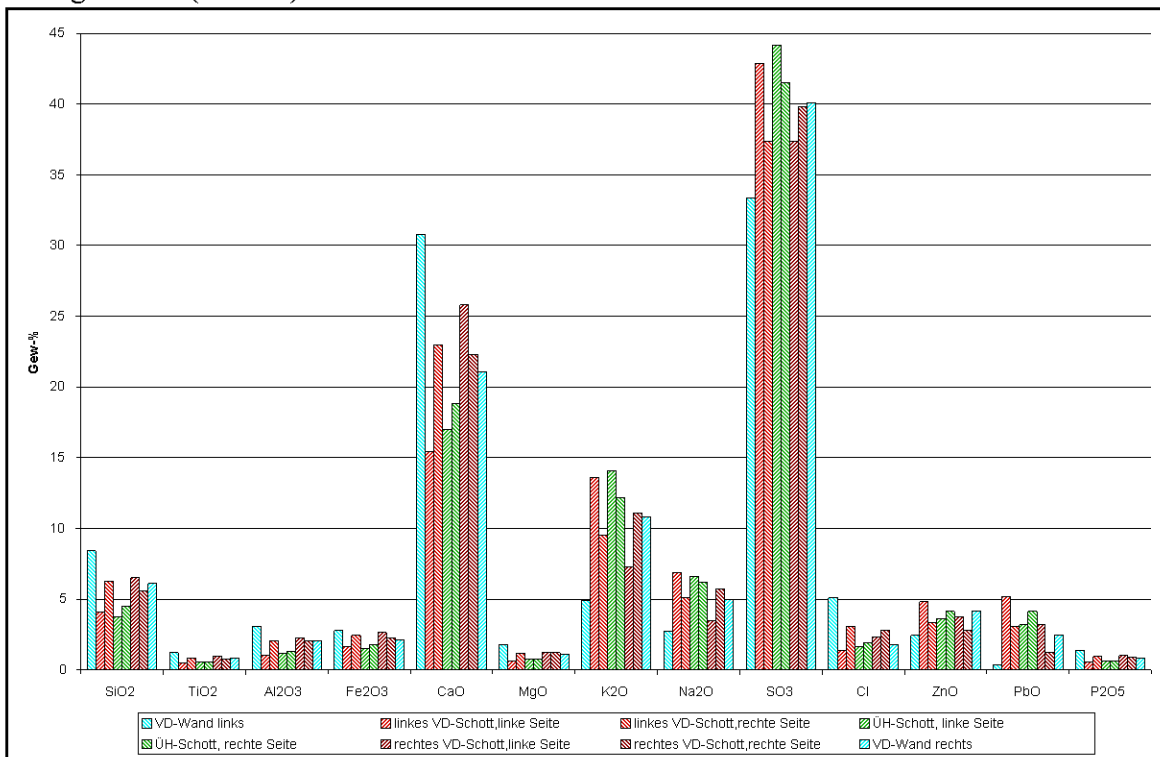
Nachfolgend werden verschiedene Erkenntnisse mit jeweils einem beispielhaft abgebildeten Diagramm belegt. Zur Findung der Erkenntnisse wurden weitere Daten/Diagramme genutzt, die in diesem Manuskript nicht abgebildet sind.

Eine wiederholte Beprobung der selben Positionen bringt prinzipiell gleiche Analyseergebnisse, wenn keine Brennstoffänderungen vorliegen (**Abb. 2**).



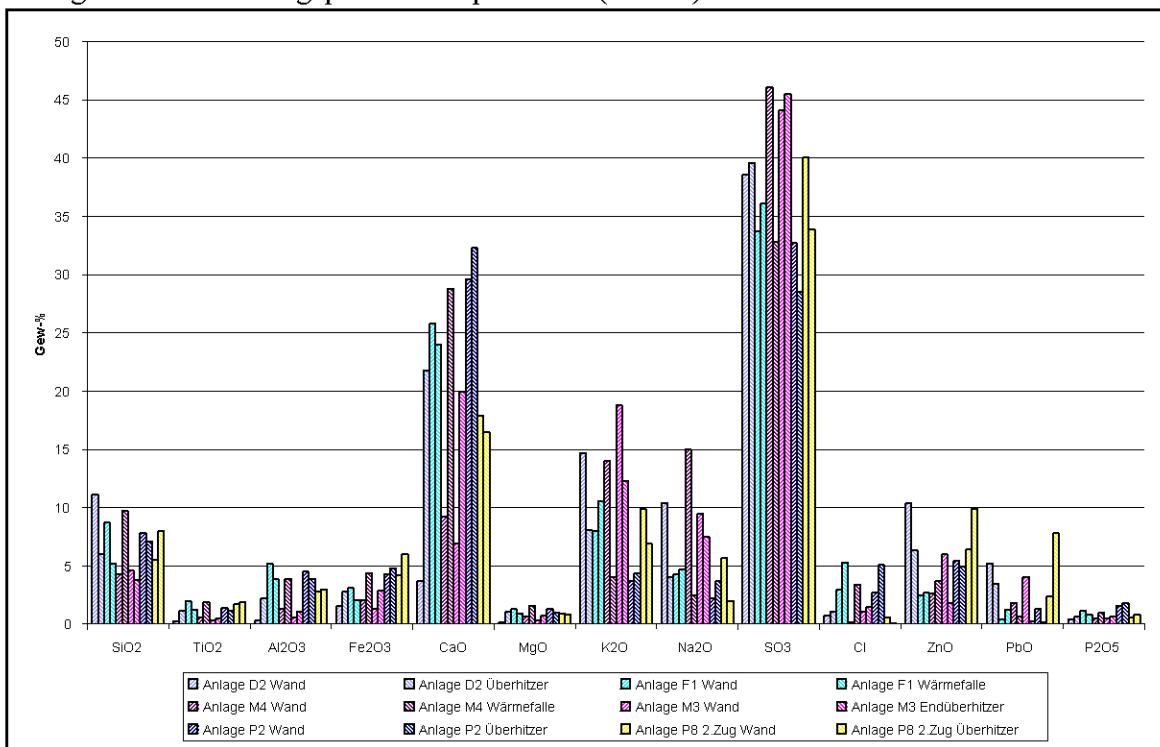
**Abb. 2:** Wiederholte Beprobung der selben Positionen im Feuerraum

Beprobungen innerhalb einer Ebene ergeben, auch bei unterschiedlichen Heizflächen mit gleicher Anströmung (z.B. Verdampfer- und Überhitzerschott), weitgehend gleiche Analyseergebnisse (**Abb. 3**).



**Abb. 3:** Unterschiedliche Heizflächen mit gleicher Anströmung in einer Ebene

Bei unterschiedlichen Anströmungen von Heizflächen unterscheiden sich auch die Analyseergebnisse der Belagproben entsprechend (**Abb.4**).



**Abb. 4:** Unterschiedliche Heizflächen mit unterschiedlicher Anströmung in einer Ebene

Entlang einer Heizfläche in Richtung des Abgases sind bei gleicher Überströmung auch gleiche Ergebnisse zu erwarten (Abb. 5).

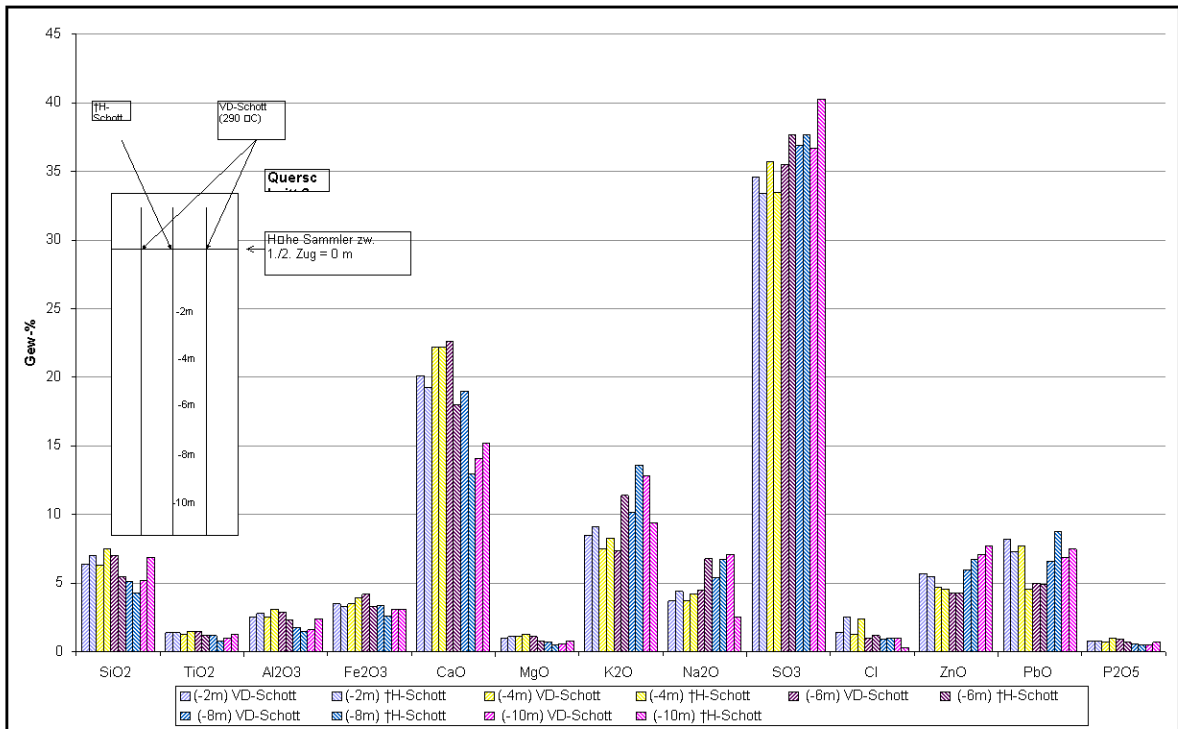


Abb. 5: In Strömungsrichtung an einer Heizfläche (VD- und ÜH-Schott)

An- und Abströmseiten sowohl von Rohren als auch von Bündeln unterscheiden sich deutlich. Die ZnO- u. PbO-Gehalte der Abströmseiten sind wesentlich höher (Abb. 6).

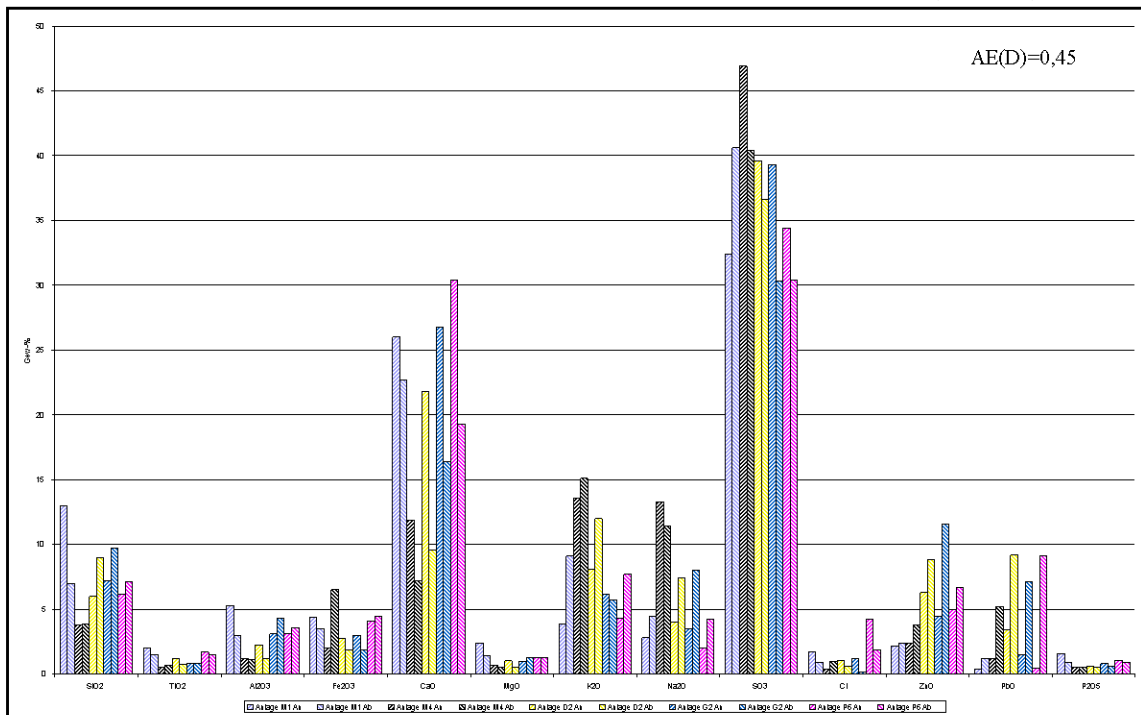
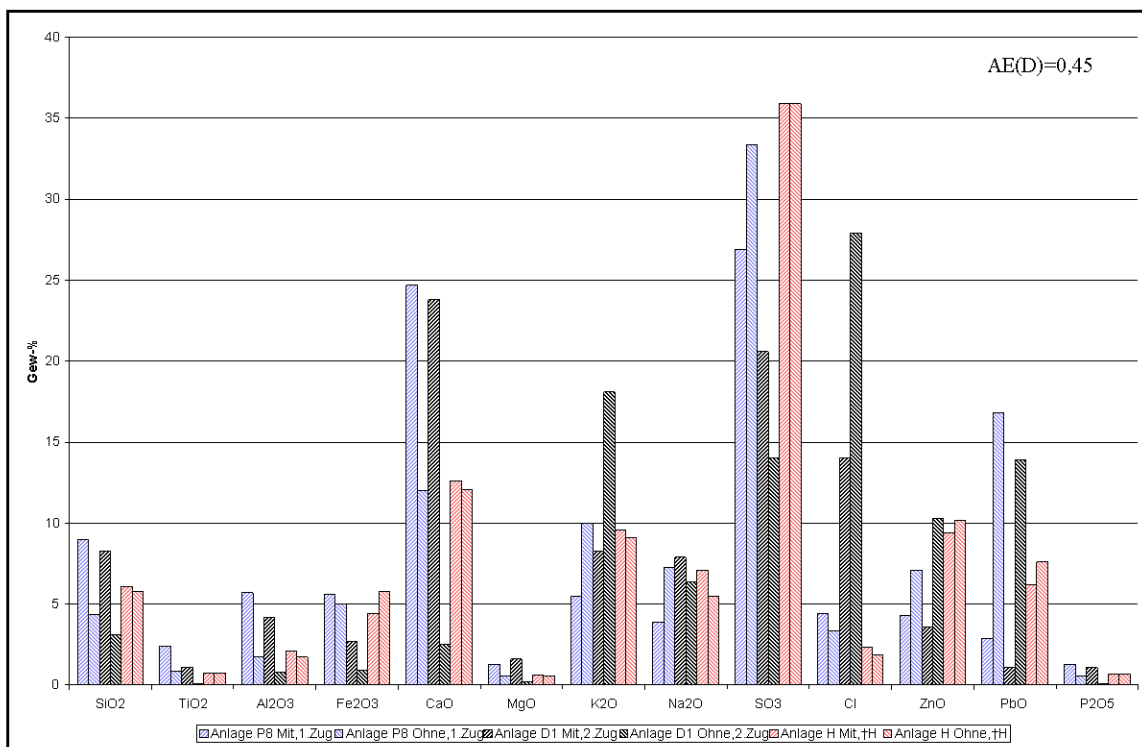


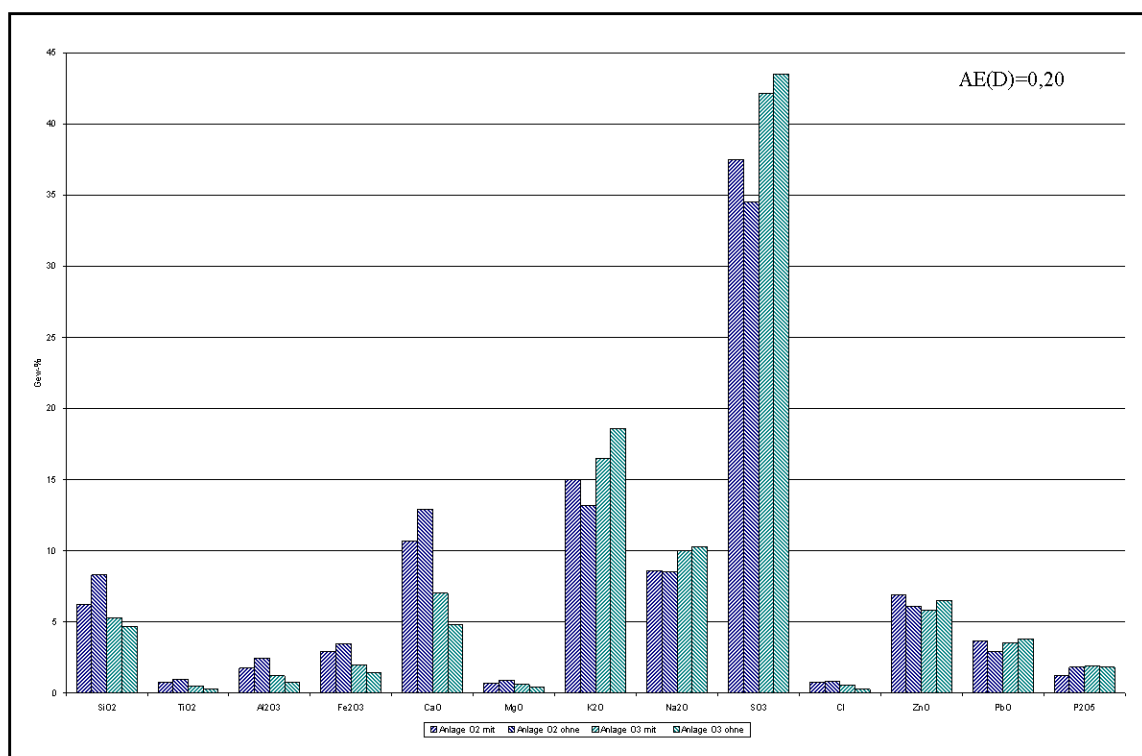
Abb. 6: An- und Abströmseite des selben Überhitzerbündels

Beläge gecladdeter Rohre ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  höher) unterscheiden sich von Belägen nicht gecladdeter Rohre ( $\text{ZnO}$  und  $\text{PbO}$  höher) in benachbarter Position (**Abb.7**).



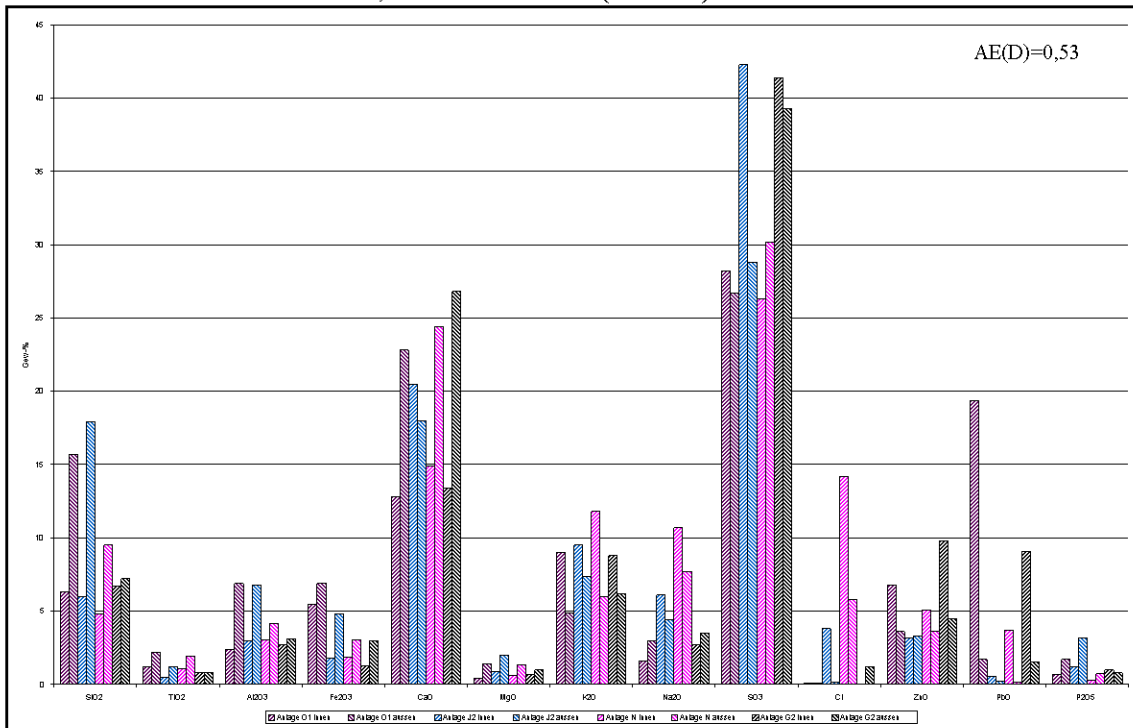
**Abb. 7:** Rohre mit und ohne Cladding

Ein Einfluss von Schutzschalen auf die Belagzusammensetzung ist nicht zu erkennen (**Abb.8**).



**Abb. 8:** Rohre mit und ohne Schutzschalen

Innen- und Außenschichten eines Belages weisen unterschiedliche Zusammensetzungen auf. In der Außenschicht sind u.a. SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> höher. Die Innenschicht besitzt höhere Anteile von K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O und PbO (**Abb. 9**).



**Abb. 9:** Belagschichten von Überhitzerrohren

### 5. Zusammenfassung

Die Ergebnisse aller Auswertungen sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst:

<b>Positionen im Kessel:</b>	<b>Erkenntnisse:</b>
1. Wiederholte Beprobung der selben Position	Gleiche Ergebnisse; Achtung: Brennstoffeinfluss und Betriebsänderungen
2. Innerhalb einer Ebene quer zur Strömungsrichtung an einer oder mehreren Heizflächen (HF)	<u>Gleiche HF</u> : gleiche Ergebnisse, aber Strömung! <u>Verschiedene HF mit gleicher Anströmung</u> : gleiche Ergebnisse; mit <u>unterschiedlicher Anströmung</u> : unterschiedliche Ergebnisse
3. In Strömungsrichtung an einer (Schott) oder mehreren Heizflächen (ÜH 1,2, ...)	<u>Eine HF</u> : gleiche Ergebnisse <u>Mehrere HF</u> : Unterschiede (Strömung)
4. An-/Abströmseite von Bündeln/Rohren	ZnO+PbO auf Anströmseite immer höher, CaO auf Anströmseite häufig höher <u>Einige Cl-Peaks auf Anströmseite</u>
5. Rohroberfläche: mit/ohne Beschichtung (z.B. Cladding); mit/ohne Schutzschalen	SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CaO mit Cladding höher, ZnO+PbO ohne Cladding höher; <u>Mit/ohne Schutzschale: kein Unterschied</u>
6. Belagschichten: Innen – und Außenschichten	SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CaO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , außen höher, K <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> O, PbO innen höher, <u>Einige Cl-Peaks in Innenschicht</u>

Insgesamt lassen sich eindeutige Systematiken erkennen, die die Beprobung und Interpretation von Belägen und deren Folgen erleichtern.