



Transport und Reaktion in Überhitzerbelägen – Experimente und Modellierung

M.Sc. Daniel Ott (Universität Augsburg)

Prof. Dr. Ferdinand Haider (Universität Augsburg)

Dr. Ragnar Warnecke (GK Schweinfurt)

Im Rahmen des BmBf – MatRessource – Projekts: VOKos

Effizienzsteigerung durch verfahrenstechnisch optimierende Korrosionsschutzkonzepte in Verbrennungsanlagen mit heterogenen Festbrennstoffen

Inhalt

1. Modell der Chlorkorrosion.....	2
2. Antransport von Chloriden.....	3
3. Sulfatierungskinetik.....	5
4. Thermodynamische Betrachtungen	9
5. Ausblick: Stofftransport im Belag.....	12
6. Analyse von End-Überhitzerbelägen mittels REM.....	14
7. Danksagung.....	15

1. Modell der Chlorkorrosion

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die einzelnen Mechanismen der Chlorkorrosion in Müllverbrennungsanlagen zu verstehen und zu beschreiben, um mögliche Einflussgrößen identifizieren zu können und eventuell als Folge die Korrosionsraten zu verringern. Hierzu ist es nötig, alle verschiedenen relevanten Parameter zu identifizieren und ihren Einfluss zu verstehen. Zu diesem Zweck wurde damit begonnen, ein Modell zur Chlorkorrosion aufzustellen und zuerst alle Stoffströme aufzuschlüsseln. Hierbei wird in gewisser Weise eine chronologische Reihenfolge beibehalten.

Am Schluss soll ein allgemeines Modell vorgestellt werden, welches in den folgenden Kapiteln Schrittweise aufgebaut und auf das in den einzelnen Abschnitten eingegangen wird.

Der erste Schritt stellt die Anlieferung bzw. den Antransport von Chlor als gasförmiges Cl_2 , HCl oder als Chlorid dar. Dies kann durch die in der Gasphase vorhandenen gasförmigen Chloride (NaCl , KCl , CaCl_2 , Schwermetallchloride, etc.) oder durch die an den Überhitzern anhaftende Partikel fracht (u.a. die gleichen Spezies wie in der Gasphase) geschehen. Messungen hierzu werden im Rahmen des Projekts VOKos durch einen Projektpartner durchgeführt.

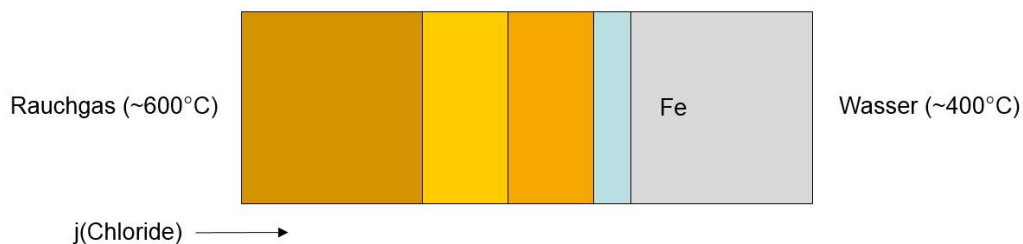


Abbildung 1: Anlieferung von Chloriden

Die Mechanismen und Wege der Chloranlieferung bis zum Belag soll im folgenden Kapitel abgeschätzt und auf Plausibilität geprüft werden.

2. Antransport von Chloriden

Um die Menge an antransportiertem Chlor abzuschätzen und des Weiteren einzuschätzen, welcher Transportvorgang bzw. welche Spezies den größten Betrag liefert, wurden aufgrund älterer Daten Berechnungen angestellt (Messungen des Forschungsinstituts BIFA an verschiedenen Anlagen).

Für die Berechnungen wurde zwischen vier verschiedenen Anlieferungspfaden unterschieden:

- Kondensierte Alkalichloride, wobei noch weiter unterschieden wurde:
 - o NaCl + KCl
 - o CaCl₂
- Gasförmige Alkalichloride (NaCl + KCl)
- Feste/flüssige Schwermetallchloride (PbCl₂ + ZnCl₂)

Gasförmiges Cl₂ oder HCl spielt nur eine untergeordnete Rolle, da die Freisetzung durch die Sulfatierung lokal in der Nähe der Korrosionsfront stattfindet und deshalb einen größeren Beitrag liefert.

Der Ansatz erfolgte mit typischen Werten aus Müllverbrennungsanlagen. Der Rauchgasvolumenstrom wurde mit 40000m³, N, f/h angesetzt (Norm-m³, feucht; entspricht einer Rauchgasgeschwindigkeit von ~5m/s im Bereich der Überhitzer bei einem Kesselquerschnitt von 3,4m x 2,5m), die Temperatur im Bereich der Endüberhitzer mit 550°C. Als Abscheiderate für Partikel kleiner 1µm wurde 0,75% (Abschätzung nach Dissertation C. Deuring, durchgeführt von B. Benker) aller Partikel und eine Abzehrrate für die Überhitzerrohre mit 0,20mm/1000h angenommen. Dies entspricht einer Standzeit inkl. Reserve von 2-3 Jahren.

Aus Berechnungen des Dampfdrucks bzw. alten Daten wurden folgende Massenfrachten für die einzelnen Spezies angenommen („Worst-Case“ = z.B. alle Calcium-Partikel liegen als Calciumchlorid vor):

- | | |
|---|---|
| - NaCl(s) + KCl(s) | 700 mg/m ³ , N, f |
| - CaCl ₂ (s) | 300 mg/m ³ , N, f |
| - NaCl(g) + KCl(g) | 0,57mg/m ³ , N, f + 2,67mg/m ³ , N, f |
| - PbCl ₂ (s/l) + ZnCl ₂ (s/l) | 200 mg/m ³ , N, f |

(s) steht für feste, (l) für flüssige, (g) für gasförmige Komponenten

Aus diesen Berechnungen folgt, dass über $\text{NaCl(s)} + \text{KCl(s)}$ $\sim 7 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ Chlor, über $\text{CaCl}_2 \text{ (s)}$ $\sim 3,5 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$, über die Schwermetallchloride $\sim 1,9 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ und über $\text{NaCl(g)} + \text{KCl(g)}$ $0,04 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ angeliefert wird.

Die oben angegebene Eisenabzehrung von $0,20 \text{ mm}/1000 \text{ h}$ entspricht $\sim 43,7 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$.

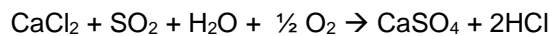
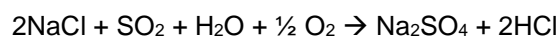
Rechnet man die Massen nun in Stoffmengen (mol) um, so ergibt sich das für $\text{NaCl(s)} + \text{KCl(s)}$ die 8-fache Menge an benötigtem Chlor auf die Überhitzer gelangt. Für $\text{CaCl}_2 \text{ (s)}$ liegt der Faktor bei dem 4-fachen, für die Schwermetallchloride bei dem 2-fachen der benötigten Menge. Einzig die gasförmigen Alkalichloride können die Eisenabzehrung nicht alleine erklären, da sie nur das $1/7,5$ -fache der benötigten Menge anliefern.

Geht man also vom „Worst-Case“ aus, also dass z.B. alle Calcium enthaltenden Partikel auch reine Chloride sind, so zeigen die Berechnungen, dass alle festen Chloridpartikel in ausreichender Menge angeliefert werden um die Eisenabzehrung zu erklären. Da in der Realität natürlich alle Chlorspezies zu den Überhitzern gelangen, ist es aber auch möglich, mit diesen Daten den Einfluss/ die Stärke der verschiedenen Chlorquellen für die Korrosion zu bewerten. Dieser Ansatz erlaubt es möglicherweise mit dem Einfluss der verschiedenen Parameter auf die unterschiedlichen Spezies im weiteren Verlauf des Projekts gezielt die Hauptchloridfrachten zu beeinflussen und somit direkt auf die größten Chlorlieferanten Einfluss zu nehmen.

3. Sulfatierungskinetik

In Kapitel 2 wurde abgeschätzt, ob die auf den bekannten Transportwegen stattfindende Anlieferung von Chlor überhaupt die Abzehraten erklären kann. Für die weitere Beschreibung eines Korrosionsmodells soll der so stattfindende Stoffstrom (Partikelfrachten) wie bereits erwähnt im Rahmen des Projekts genauer bestimmt werden.

Ein weiterer wichtiger Schritt ist die Freisetzung des Chlors aus den verschiedenen Quellen, Sulfatierung genannt. Zu diesem Zwecke sollen 2 exemplarische Reaktionen von Chloriden mit SO₂ hier gezeigt werden.



Das bei diesen Reaktionen freigesetzt Chlor bildet die Hauptquelle für die Hochtemperaturkorrosion in Müllverbrennungsanlagen.

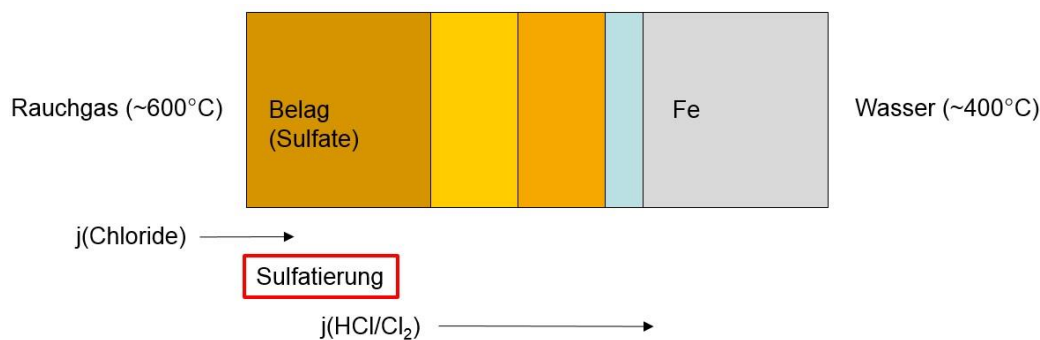


Abbildung 2: Sulfatierung der Chloride

Die Partikel werden mit dem Rauchgasstrom an die Überhitzerrohre transportiert und zum Teil abgeschieden. Anschließend erfolgt die Umsetzung in Sulfate und die Freisetzung von Chlor. Die Kinetik dieser Umwandlungsreaktion wurde und wird in verschiedenen Experimenten (u.a. auch durch Zugabe von nicht in der Reaktionsgleichung vorkommenden Spezies z.B. als Katalysator) an der Universität Augsburg (auch bereits in Versuchen im Rahmen eines vorherigen Projekts [Bachelorarbeit T. Stegmüller 2011]) untersucht.

Schematisch sei hier der Aufbau des Laborversuchs aufgezeigt und die verschiedenen Parameter erläutert:

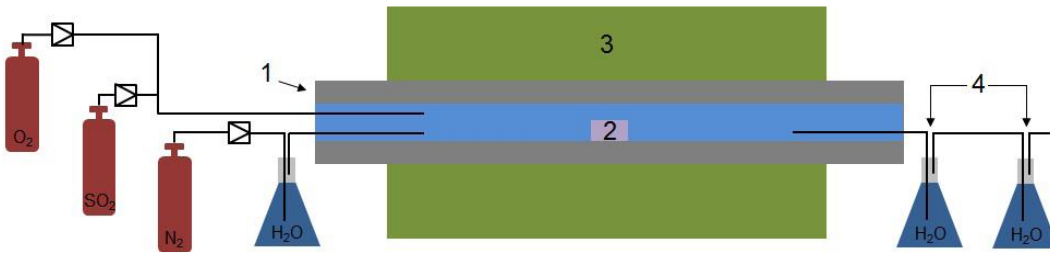


Abbildung 3: Aufbau des Laborversuchs [Bachelorarbeit T. Stegmüller 2011]

Der Versuchsaufbau besteht aus einem Quarzglasrohr [1] in dessen Mitte sich ein Tiegel mit Probe [2] befindet. Zum Erreichen der benötigten Temperaturen befindet sich der Aufbau in einem Röhrenofen [3]. Zum Einstellen einer definierten und den in der Müllverbrennungsanlage ähnlichen Gasatmosphäre sind Sauerstoff, SO₂ und Stickstoff vorhanden. Zum Einstellen des Wassergehalts im Gas wird der Stickstoff bevor er in die Versuchsraum gelangt, durch eine geheizte Waschflasche geleitet. Zur Analyse und Abgasreinigung sind hinter das Experiment zwei Waschflaschen [4] geschaltet.

Die Partialdrücke der Gase wurde den realen Bedingungen in MVAs nachempfunden. Der Wassergehalt im Gasstrom beträgt ca. 15 Vol.-%, der Sauerstoffpartialdruck ca. 7 Vol.-%, der SO₂-Partialdruck 3 Vol.-% und der Rest Stickstoff.

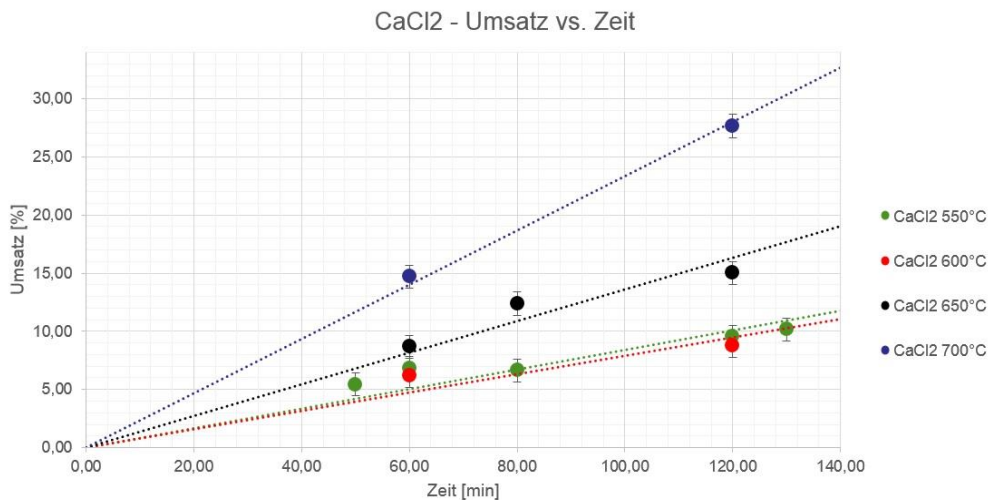


Abbildung 4: Chlorfreisetzung durch die Sulfatierung von CaCl₂

Die Sulfatierung von CaCl₂ unter Laborbedingungen zeigt eine lineare Zunahme des Umsatzes mit der Zeit und eine exponentielle Zunahme mit der Temperatur. Zwischen 550°C und 600°C konnte aufgrund eines zu großen Fehlers bei der Analyse kein Unterschied in der Sulfatierungskinetik festgestellt werden.

Abbildung 5 zeigt die Freisetzung von Chlor durch die Sulfatierung von Natriumchlorid unter Laborbedingungen.

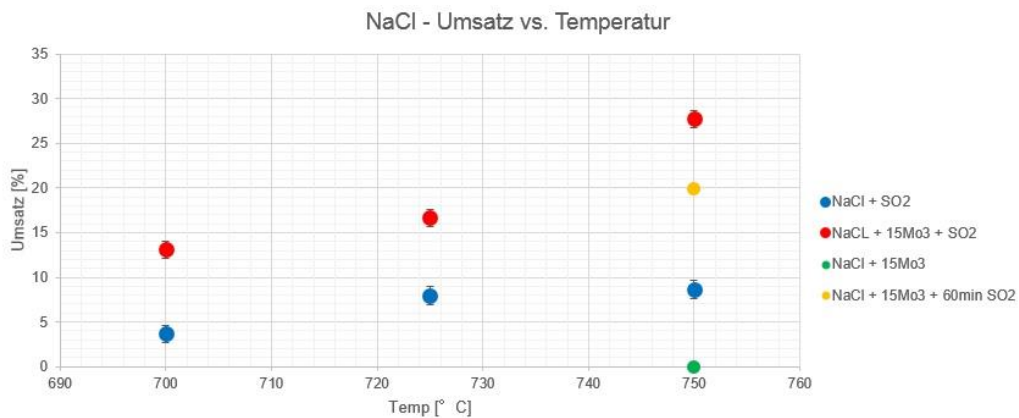


Abbildung 5: Chlorfreisetzung durch die Sulfatierung von Natriumchlorid

Da der ratenbegrenzte Schritt der Sulfatierung die Umsetzung von SO_2 zu SO_3 ist, haben katalytische Effekte eine Große Bedeutung. Eine sicher in Anlagen vorhandene katalytisch wirksame Komponente sind Eisenoxide. Daher wurde die Sulfatierung von reinem Natriumchlorid auf einer Oberfläche aus Überhitzermaterial (15Mo3) untersucht. Zum Vergleich wurde die Rate ohne Überhitzermaterial und ohne Zugabe von SO_2 (bzw. nach einer Abschaltung von SO_2) im Gasstrom untersucht. Die Umsatzrate nimmt bei gleicher Versuchsdauer (120 Minuten) mit der Temperatur zu, wobei der Umsatz auf Eisenoberflächen um ein wesentliches höher ist.

Zusätzlich zur Umwandlungskinetik konnte die Abzehrrate des Überhitzermaterials mit und ohne Sulfatierungsreaktion untersucht werden.

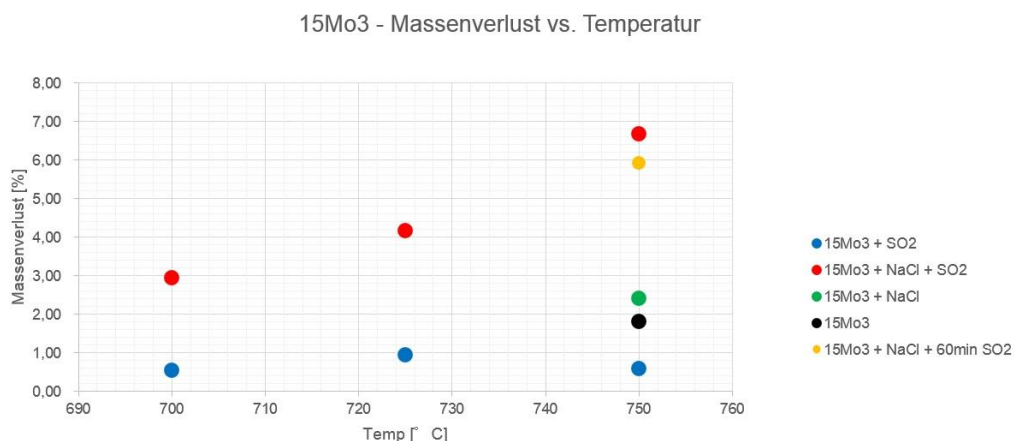


Abbildung 6: Massenverlust von 15Mo3 im Laborversuch

Eine deutliche Steigerung des Massenverlusts durch Chlorfreisetzung bei zeitgleich stattfindender Sulfatierung im Laborversuch (Salz auf der Oberfläche des Metalls) ist festzustellen.

In einem ersten Versuch zur Analyse eines Chlorkreislaufprozesses nahe der Korrosionsfront (FeCl_3 wird in Fe_3O_4 umgewandelt, das freiwerdende Chlor kann wieder am Korrosionsprozess teilnehmen und ein weiteres Eisenatom auslösen) wurden erste

Versuche durchgeführt. Diese werden durch die gelben Datenpunkte in Abbildung 5 und 6 gezeigt. Nach einer Versuchsdauer von 60 min wurde die Zufuhr von SO₂, und somit die Sulfatierung, gestoppt. Die Abzehrung des Eisens von der Probe läuft jedoch weiter und erreicht fast den Wert einer Sulfatierung über den kompletten Zeitraum. Diese Beobachtung soll in weiteren Experimenten untersucht werden.

Im weiteren Verlauf wurde der Prozess mit der Zugabe von Eisenoxid (Fe₂O₃) anstelle des Überhitzermaterials untersucht.

Aus den Versuchen zur Kinetik ist es möglich, eine Umsatzrate in Abhängigkeit von allen variablen Parametern zu bestimmen. Diese soll Eingang in das Modell der Chlorkorrosion finden.

Die Umsatzrate k berechnet sich hierbei aus Partialdruck SO₂ ($p_{SO_2} = 0,024$ bar), der Oberfläche der Salzpartikel (1g, Würfel, Kantenlänge 50 µm, $A_{50\ \mu m, CaCl_2} = 558,14 \cdot 10^{-4}$ m²; Kantenlänge 120 µm, $A_{120\ \mu m, NaCl} = 231,48 \cdot 10^{-4}$ m²).

Umsatzrate:

$$k = \frac{\text{Umgesetzte Menge (mol)}}{p_{SO_2} \cdot A \cdot t}$$

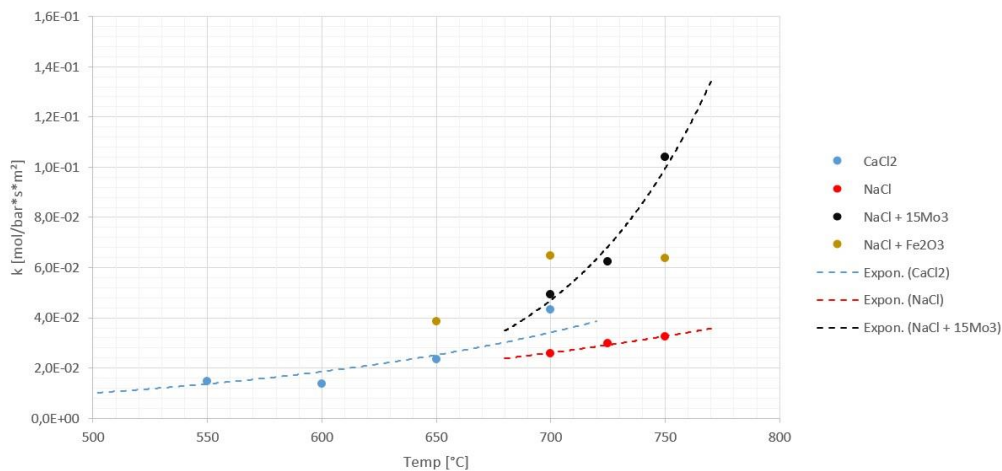


Abbildung 7: Umsatzrate

Die Freisetzung von Chlor durch die Umwandlung von CaCl₂ verläuft schneller als die von NaCl. Die Zugabe von Überhitzermaterialoberflächen oder Eisenoxid beschleunigt jedoch die Reaktion von NaCl.

Die vorliegenden Daten wurden u.a. im Rahmen einer Masterarbeit von B.Sc. Amita Eluri an der Universität Augsburg angefertigt.

4. Thermodynamische Betrachtungen

Die Zusammensetzung der Partikelphase bzw. Beläge ist aufgrund ihrer räumlichen Gegebenheiten und der ablaufenden chemischen Reaktionen wahrscheinlich stark durch ihre Kinetik bestimmt. Durch die Dauer des Verbleibens am Überhitzerrohr ist aber auch der Trend zur thermodynamisch stabilsten Phase zumindest zu beachten. Im Gegensatz dazu ist es möglich, dass sich Spezies in der Gasphase des Rauchstroms nahe am thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Die folgenden Betrachtungen der vorkommenden (sowohl in der Gasphase als auch als Festkörper) Spezies bzw. der auftretenden Gleichgewichte und Verbindungen sollen somit zum einen Aussagen liefern über die in der Flugphase laut Thermodynamik stattfindenden Reaktionen als auch über die Reaktionsrichtungen im Belag. Die Berechnungen wurden in Zusammenarbeit mit dem GTT - Prof. Dr. Klaus Hack angefertigt und ausgewertet.

Es wurden folgende Spezies als Grundlage angenommen (rot markierte Werte wurden hierbei in 16 verschiedenen Fällen variiert).

Edukt-Spezies:	Anteil:	Einheit(alle im Normzustand):
O ₂	6 oder 0	Vol.-%
H ₂ O		15 Vol.-%
CO ₂		10 Vol.-%
C ₃ H ₈	0 oder 3	Vol.-%
N ₂		Rest Vol.-%
SO ₂	0 oder 400 oder 4.000 oder 40.000	mg/m ³
HCl		1.600 mg/m ³
Cl ₂	0 oder 5.000 oder 10.000	mg/m ³
Ca		4.000 mg/m ³
K		500 mg/m ³
Na		500 mg/m ³
Pb		250 mg/m ³
Zn		250 mg/m ³

Tabelle 1 Spezies der thermodynamischen Berechnungen. Rot die Spezies, deren Anteil variiert wurde

Es wurden sowohl oxidierende wie auch reduzierende Atmosphären mit unterschiedlichen Chlor oder Schwefel/SO₂ Konzentrationen in Betracht gezogen. Im Folgenden seien zwei Fälle, welche sich nahe an den realen Bedingungen der MVA befinden gezeigt und diskutiert.

Zuerst sei repräsentativ ein Fall mit wenig SO₂ und mittelviel Chlor dargestellt (relativ).

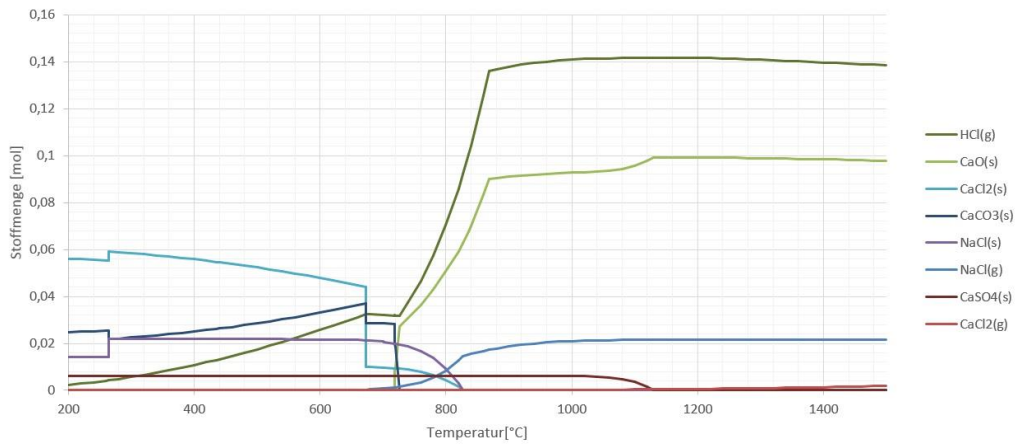


Abbildung 8: Oxidierende Atmosphäre mit wenig SO₂ und mittelviel Chlor (400mg/m³ SO₂, 5000mg/m³ Cl₂, 6 Vol.-% O₂, 0 Vol.-% C₃H₈)

Calciumsulfat (CaSO₄) ist stabil bis ~1150°C. Im Temperaturbereich von 600°C bis 900°C findet man folgende dominierende Spezies:

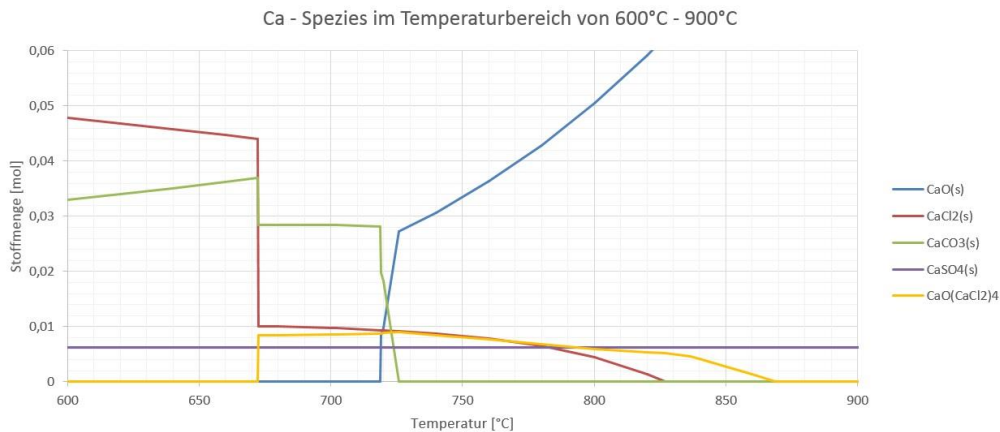


Abbildung 9: Oxidierende Atmosphäre mit wenig SO₂ und mittelviel Chlor (400mg/m³ SO₂, 5000mg/m³ Cl₂, 6 Vol.-% O₂, 0 Vol.-% C₃H₈)

Calciumchlorid (CaCl₂) ist thermodynamisch stabil bis ~650°C, erst ab einer Temperatur von T > 670°C wandeln sich CaCl₂ und CaCO₃ (Calciumcarbonat) in Calciumoxid (CaO) unter Freisetzung von HCl um. Laut Thermodynamik geschieht die Umwandlung von CaCl₂ über eine Zwischenphase (CaO(CaCl₂)₄). Interessant ist der Temperaturbereich insbesondere, da wir uns mit der Rauchgastemperatur vor den Überhitzer in diesem Bereich bewegen.

Für die Verbindungen von Blei (Pb) und Zink (Zn) findet man folgendes:

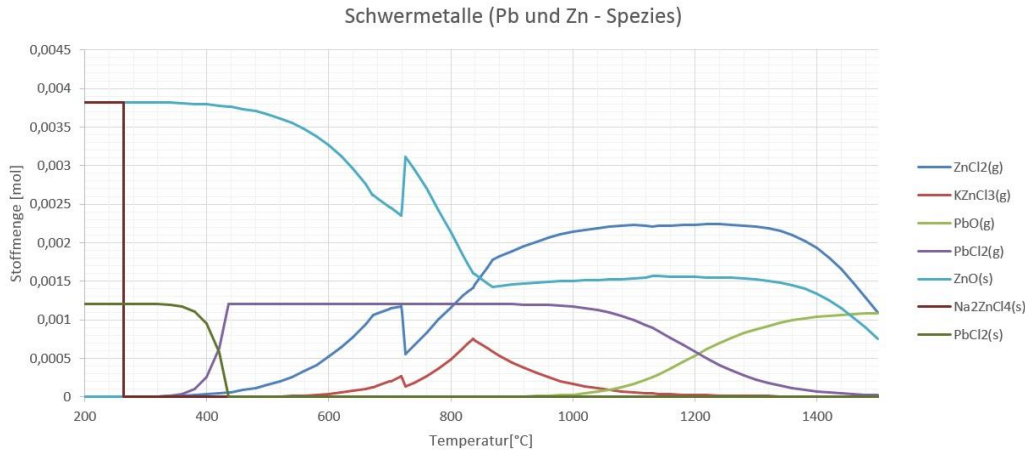


Abbildung 10: Oxidierende Atmosphäre mit wenig SO₂ und mittelviel Chlor (400mg/m³ SO₂, 5000mg/m³ Cl₂, 6 Vol.-% O₂, 0 Vol.-% C₃H₈)

Als stabilste Phase des Zinks bis ~800°C existiert das Zinkoxid (ZnO). Erst bei ~900°C gewinnt das gasförmige Zinkchlorid (ZnCl₂) die Überhand. Allerdings tritt bereits ab ~400°C gasförmiges ZnCl₂ auf.

Im Gegensatz dazu zeigt Blei eine andere Abfolge. Das feste Bleichlorid (PbCl₂) geht bei ~400°C in die gasförmige Phase über. Ab ~1200°C entsteht gasförmiges Bleioxid (PbO).

Erhöht man jetzt bei sonst gleichen Bedingungen die Menge an SO₂ auf das zehnfache, so zeigt sich ein ähnliches Bild.

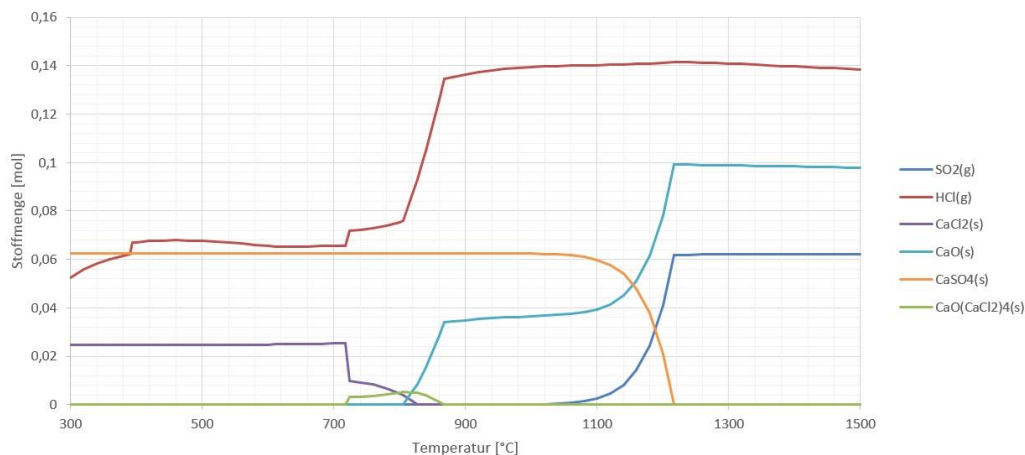


Abbildung 11: Oxidierende Atmosphäre mit mittelviel SO₂ und mittelviel Chlor (4000mg/m³ SO₂, 5000mg/m³ Cl₂, 6 Vol.-% O₂, 0 Vol.-% C₃H₈)

Calcium fungiert als effektive Senke für den Schwefel und ist stabil bis ~1150°C. Es entstehen keine relevanten Mengen an Natrium- oder Kaliumsulfat. Der restliche Bestand an Calcium bindet sich wieder bis ~700°C an das Chlor mit der Freisetzung von HCl bei höheren Temperaturen.

5. Ausblick: Stofftransport im Belag

Im nächsten Schritt des Projekts ist es Ziel, das in Kapitel 6 gezeigte Bild des Belagsaufbaus in mehreren Schichten und die auftretenden Stoffströme zu simulieren und durch Experimente zu bestätigen.

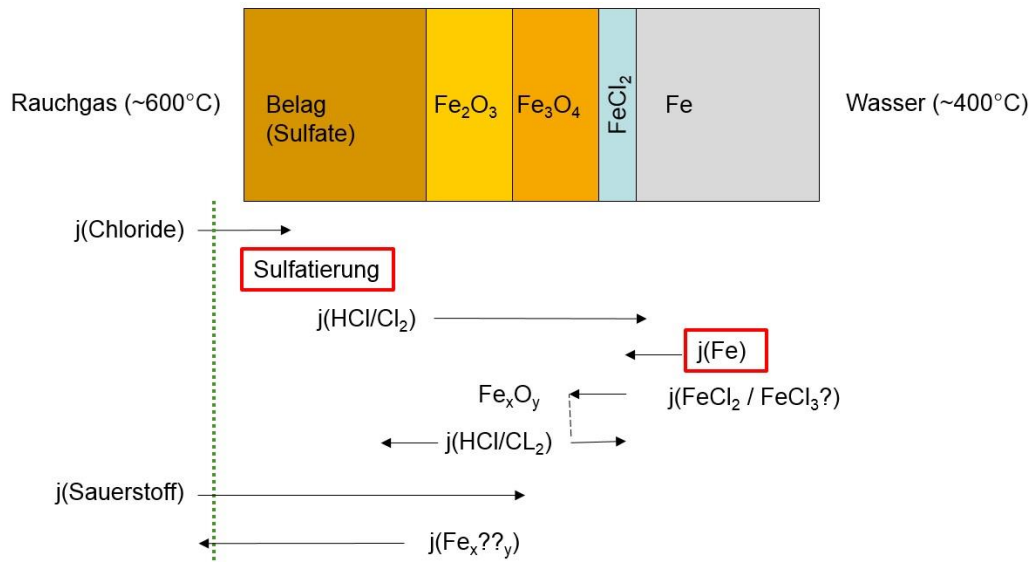


Abbildung 12: Gesamtmodell des Belags bzw. der Stoffströme

Die Anlieferung der Chloride erfolgt über den Partikelstrom bzw. das Rauchgas. Diese werden sulfatiert und das darin enthaltene Chlor in der Form von HCl freigesetzt. Das für die Sulfatierung benötigte SO₂/SO₃ wird ebenfalls durch das Rauchgas angeliefert und muss durch den Belag zu den verschiedenen Chlorspezies diffundieren. Freigesetztes HCl diffundiert weiter durch den Belag bis zur Oberfläche des Überhitzers, an welcher es mit Eisen zu Eisenchlorid (FeCl₂ oder FeCl₃) reagiert. Eine Eisenchloridschicht direkt an der Oberfläche entsteht. Diese Reaktion stellt die eigentliche Abzehrrate des Überhitzerrohrs dar. In verschiedenen Experimenten [Dissertation B. Waldmann 2007] wurde festgestellt dass die Dicke der Eisenchloridschicht nach einer gewissen Zeit nicht mehr zunimmt, sondern die Front in Richtung des Eisens wandert. Daraus folgt, dass durch eindiffundierenden Sauerstoff Eisenoxid entsteht. Es entsteht zuerst eine Fe₃O₄ und im weiteren Verlauf eine Fe₂O₃ Schicht. Gelegentlich kommt es auch zu einem Auftreten einer Eisensulfidschicht (FeS) zwischen den Chlorid- und der Oxidschichten.

Die auftretenden Stoffströme sollen nun im Rahmen eines Modells simuliert werden. Hierbei ist es zuerst wichtig verschiedene Basisparameter für den Belag aufzustellen:

- Menge der Anlieferung von Chloriden
- Gleichzeitiges Wachstum des Belags (Dickenwachstum, durch Partikel ohne Chlorgehalt)
- Temperaturgradient im Belag zwischen Rohr und Rauchgas

Zunächst müssen nun Transportgleichungen für die verschiedenen Gase aufgestellt werden:

SO₂: Diffusion – Verbrauchsterm (durch Sulfatierung)

HCl: Diffusion + Entstehungsterm (Sulfatierung) – Verbrauchsterm (Korrosion)

Alkalichloride (gasförmig): Diffusion – Kondensation (= Zunahme fester Chloride)

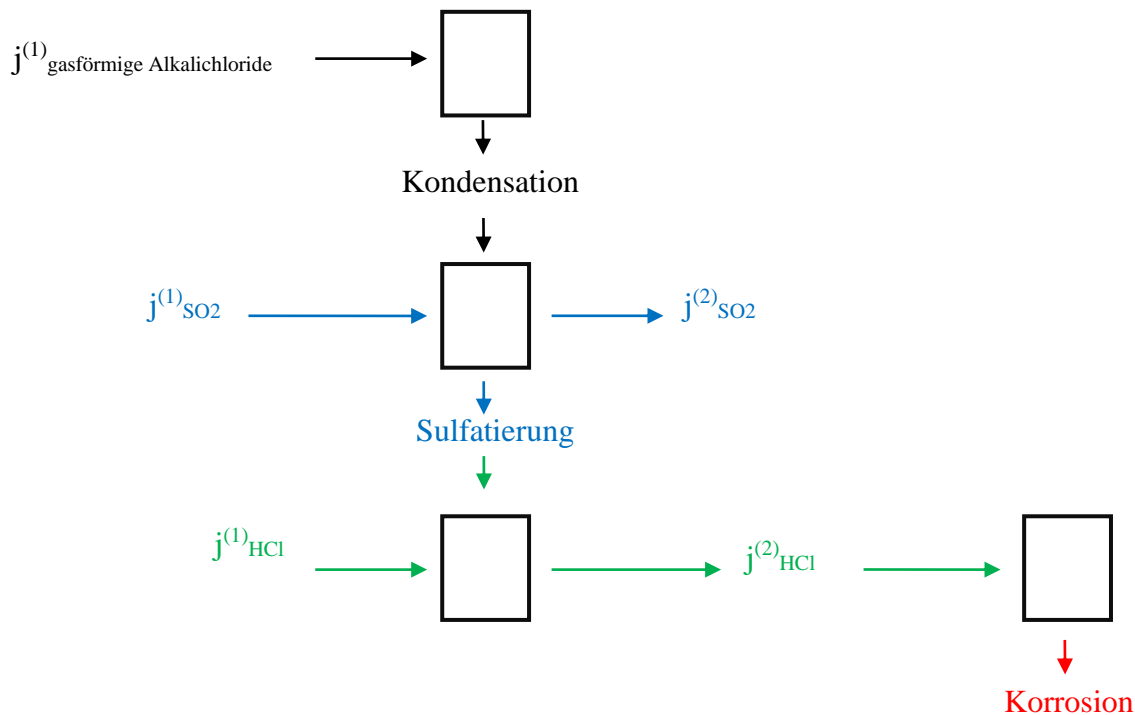


Abbildung 13: Diagramm der Stoffströme

Verschiedene Problematiken treten hierbei auf:

- Gleichungen sind gekoppelte partielle Differentialgleichungen
- Veränderung der Chloride durch Sulfatierung (reduziert verfügbare Oberfläche)

Durch die Lösung dieser Probleme soll ein Gesamtmodell für den Korrosionsmechanismus in MVAs beschrieben bzw. aufgestellt werden. Dieses wird unterstützt von aktuellen Experimenten (z.B. Sulfatierungskinetik) und soll von zukünftigen Experimenten (Schichtaufbau im Labor mit unterschiedlichen Parametern) bestätigt werden.

6. Analyse von End-Überhitzerbelägen mittels REM

Der postulierte Schichtaufbau wurde aufgrund vielfältiger Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) aufgestellt. Es zeigt sich immer der gleiche Aufbau im EDX-Mapping.

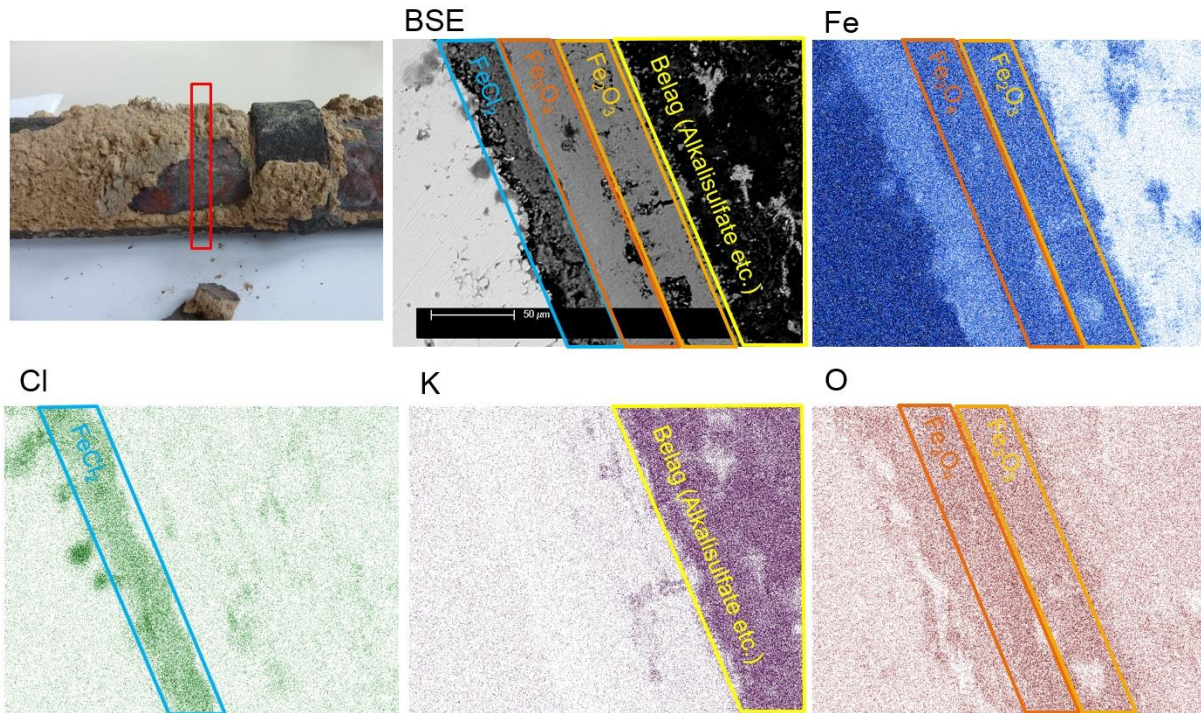


Abbildung 14: REM Analyse der Korrosionsfront/Belags eines Überhitzerrohrs

Die vorliegenden Untersuchungen wurden an einem Überhitzerrohr aus dem GK Schweinfurt aus dem Müllteil mit einer Standzeit von ~2 Jahren durchgeführt. Die einzelnen Schichten sind gut erkennbar, als Beispiel für den äußeren Belag mit Sulfaten etc. wurde nur die Elementverteilung für Kalium dargestellt.

7. Danksagung

Vielen Dank dem BmBF – MatRessource für die Bereitstellung der finanziellen Mittel des Projekts VOKos

Persönlicher Dank geht an Prof. Dr. Klaus Hack (GTT) für die Thermodynamischen Berechnungen und an B.Sc. Amita ELuri für die Durchführung verschiedener Experimente im Rahmen ihrer Masterarbeit.



M.Sc. Daniel Ott

Experimentalphysik 1, Institut für Physik, Universität Augsburg

Daniel.Ott@Physik.Uni-Augsburg.de