



## Modellierung der Reaktionen und des Stofftransports in Überhitzerbelägen

Im Rahmen des BMBF – MatResource - Projekts: VOKos

Effizienzsteigerung durch verfahrenstechnisch optimierende Korrosionsschutzkonzepte in  
Verbrennungsanlagen mit heterogenen Festbrennstoffen

Am 14.06.2016

M.Sc. Daniel Ott

Prof. Dr. Ferdinand Haider

Dr. Ragnar Warnecke (GK Schweinfurt)  
B.Sc. Sebastian Pentz



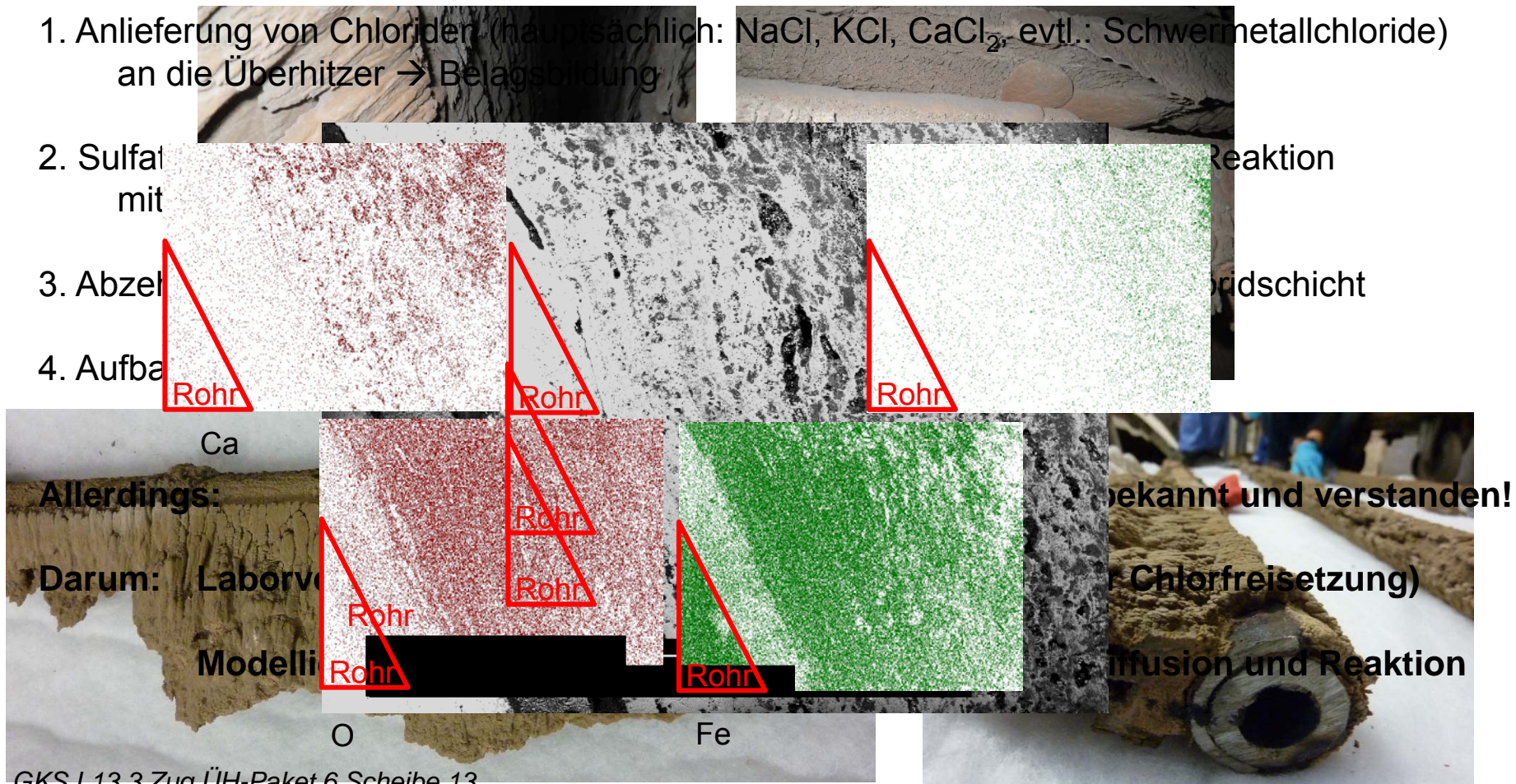
- Mechanismen der Hochtemperaturkorrosion

1. Anlieferung von Chloriden (hauptsächlich: NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub>, evtl.: Schwermetallchloride) an die Überhitzer → Belagsbildung

2. Sulfat mit Reaktion

3. Abzeltdschicht

4. Aufbau

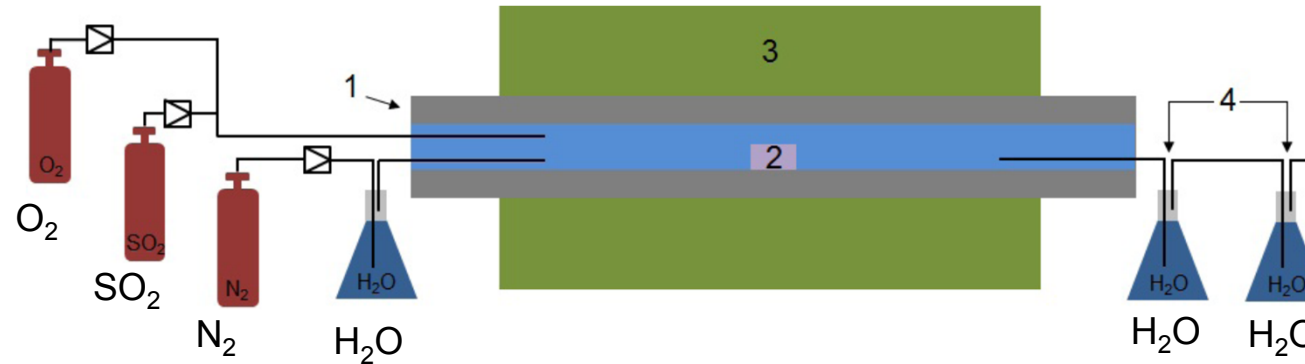


GKS L13 3.Zug ÜH-Paket 6 Scheibe 13

1.RR Entnahmeort: Richtung Rückwand ohne Schutzschale, Bild ca. 60° zur Antrömseite



- Mechanismen der Hochtemperaturkorrosion
- Laborversuche zu Reaktionen im Belag



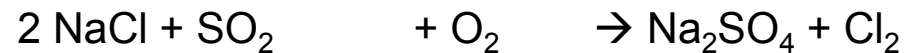
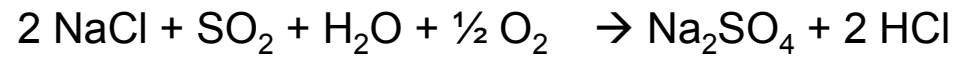
1: Quarzglasrohr, 2: Schiffchen mit Probe, 3: Rohrofen, 4: Waschflaschen; aus [Bachelorarbeit Stegmüller 2011]

Gesamtgasfluss: ~1500ml/min  
 Strömungsgeschwindigkeit: 0,071 m/s; 258,24 m/h

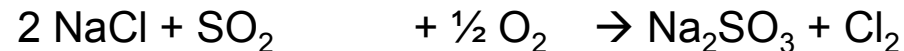
	Labor	Anlage [Dissertation Maisch 2011]
N <sub>2</sub>	~ 72 Vol%	68 Vol%
O <sub>2</sub>	~ 7 Vol%	7 Vol%
SO <sub>2</sub>	~ 0,6 Vol%	
H <sub>2</sub> O	~ 21 Vol%	15 Vol%

## Sulfatierungsreaktion

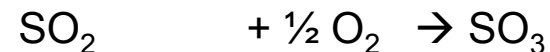
[H. Matsuda et al, 2005, Kinetics of HCl emission]



*Zwischenschritt:*



Umwandlung von  $\text{SO}_2$  in  $\text{SO}_3$  kinetisch limitierender Schritt der Reaktion



Umwandlungsreaktion kann mittels eines Katalysators beschleunigt werden  
Metalloxide funktionieren als Katalysator, z.B.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$  etc.

[P. Dunn et al, 1998, Oxidation of  $\text{SO}_2$ ]

## Versuchsplanung (Parameter: Zeit, Temperatur, Gaszusammensetzung):

NaCl ohne Additive

NaCl mit Zusatz von versch. Eisenoxiden  
( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  -pulverförmig), geschichtet oder vermischt

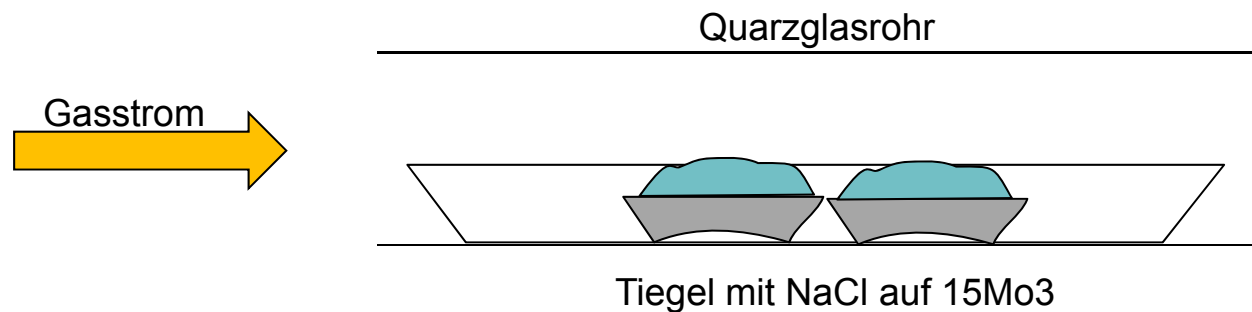
NaCl auf 15Mo3 Proben aufgebracht

NaCl mit Eisenoxiden auf 15Mo3 aufgebracht

NaCl auf 15Mo3 Proben mit versch. Versuchsgasführungen (Abschaltung  $\text{SO}_2$ )

Sulfatierungskinetik

Abzehrung



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

Umgesetzte Menge [mol] (aus linearem fit)

Partialdruck  $SO_2$

Fläche (1g, Würfel,

Kantenlänge 50  $\mu\text{m}$ ,  $CaCl_2$ )

Kantenlänge 120  $\mu\text{m}$ ,  $NaCl$ )

n

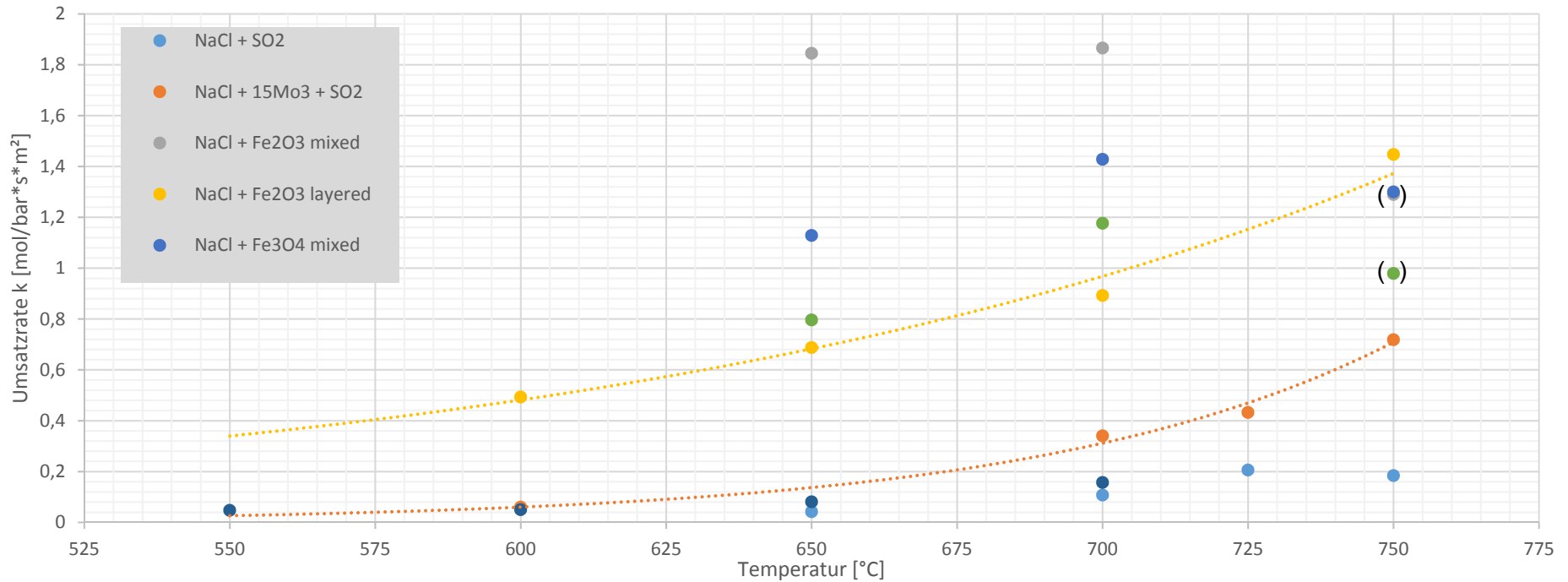
$p_{SO_2} = 0,024 \text{ bar}$

$A_{50 \mu\text{m}, CaCl_2} = 558,14 * 10^{-4} \text{ m}^2$

$A_{120 \mu\text{m}, NaCl} = 231,48 * 10^{-4} \text{ m}^2$

Zeit [s]

$t = 7200\text{s} = 2\text{h}$







## NaCl Partikel:

Kantenlänge 5µm  
Flugzeit 5-10s bis Ablagerung auf ÜH  
Zeit zwischen 2x Rußblasen ~8h

## Temperatur:

Flugphase 800°C → 600°C  
Belag ~550°C → Rohr 430°C

**Angenommene Umsatzrate k** = 0,5 mol/(bar\*s\*m<sup>2</sup>)

p(SO<sub>2</sub>) = 200ppm = 0,2mbar = 0,0002 bar

A („aktiv“ ~60%) = 0,0000015 m<sup>2</sup>

n = (0,0005 m)<sup>3</sup> \* 2170 kg/m<sup>3</sup> / 0,058443 kg/mol = 0,0010025 mol

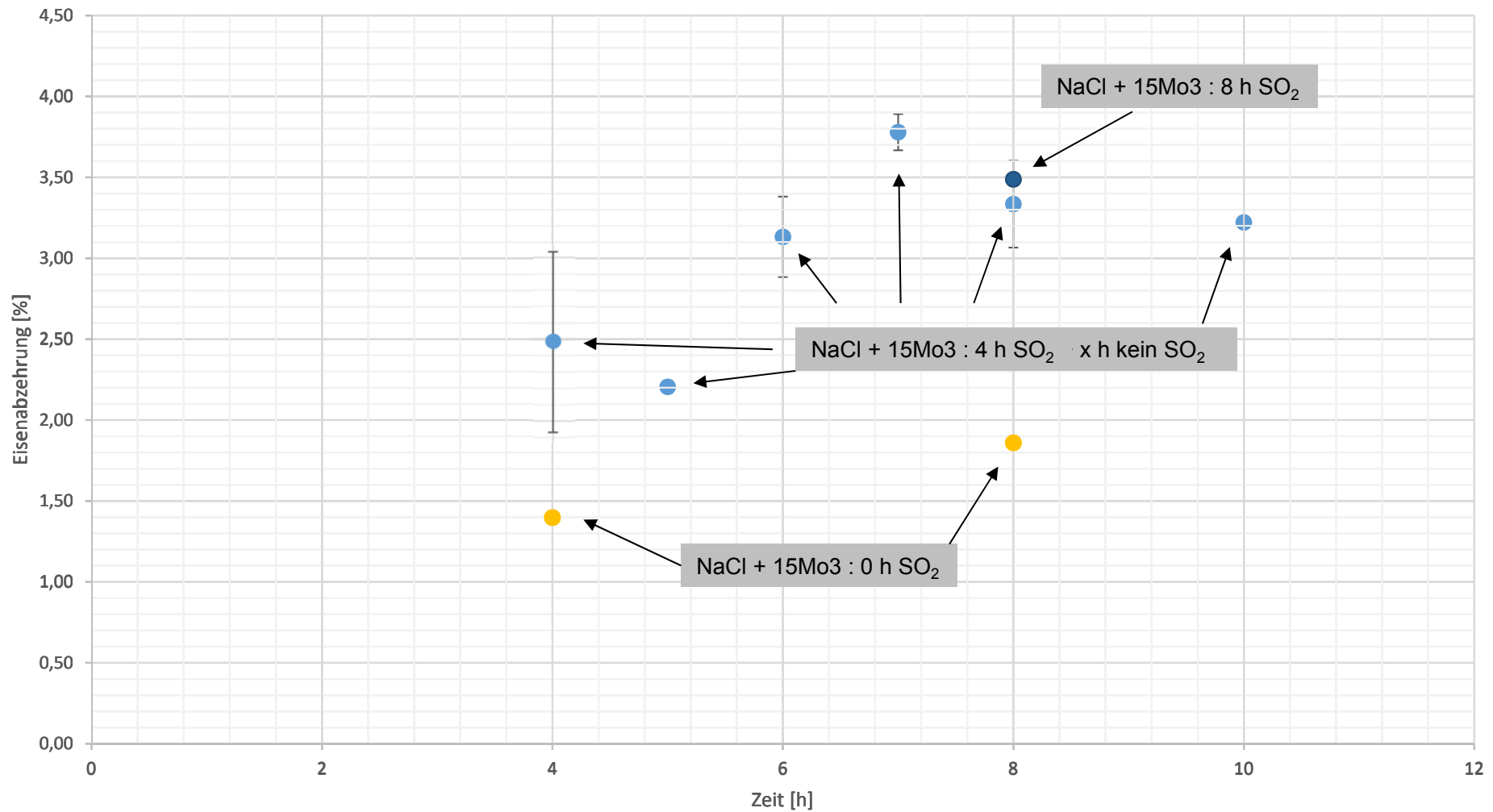
## Zeit bis zu 50% Sulfatierung des Partikels:

$$t(50\%) = \frac{\text{Umgesetzte Menge (mol)}}{p_{SO_2} * A * k} = 4,29 \text{ h}$$



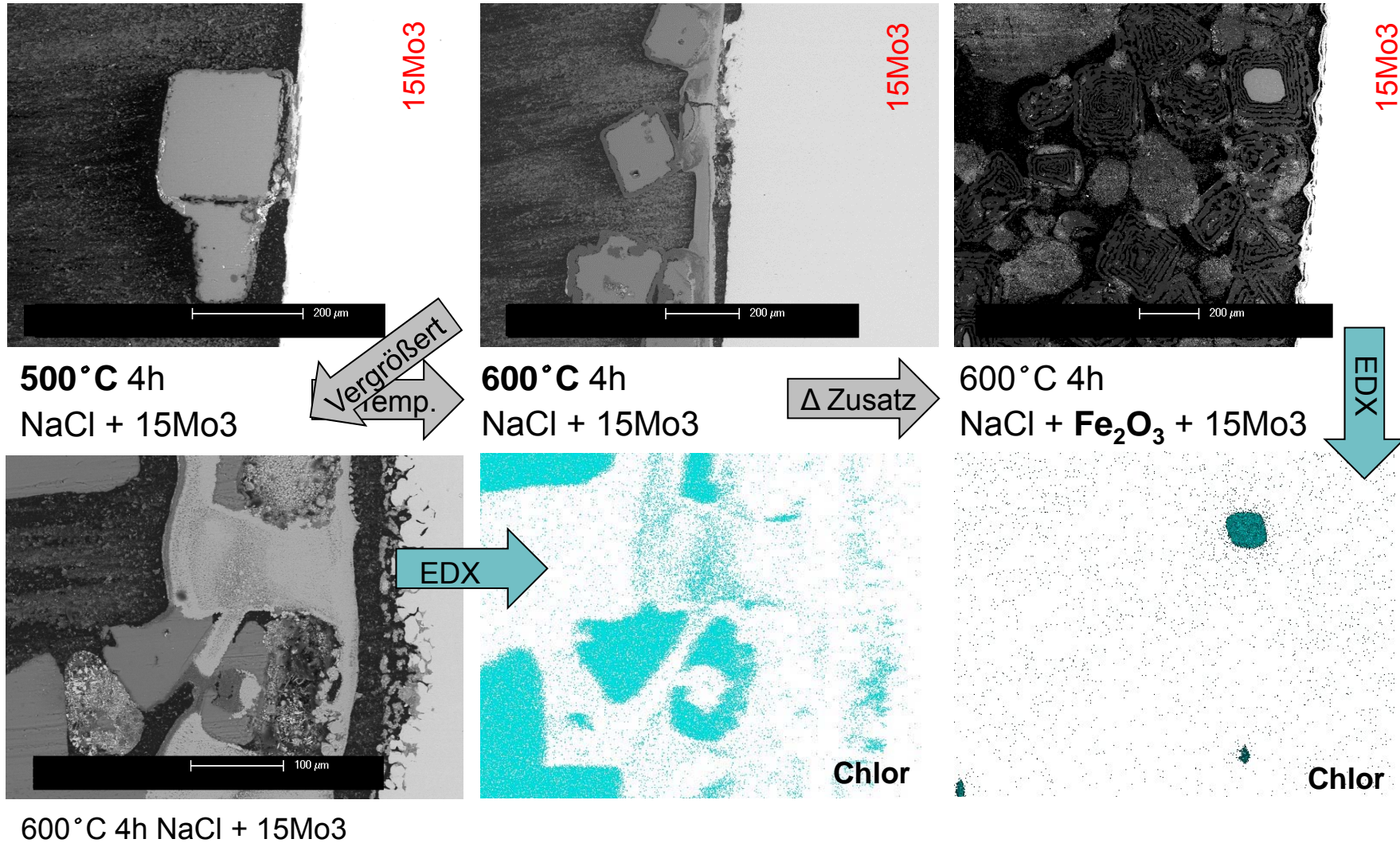
- Mechanismen der Hochtemperaturkorrosion
- Laborversuche zu Reaktionen im Belag
- Laborversuche zur Eisenabzehrung

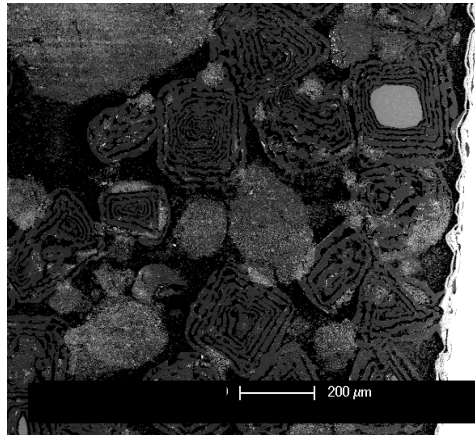
600°C – Basis-Atmosphäre: N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>





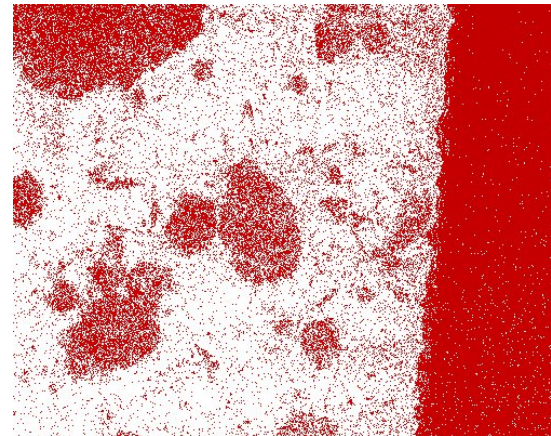
- Mechanismen der Hochtemperaturkorrosion
- Laborversuche zu Reaktionen im Belag
- Laborversuche zur Eisenabzehrung
- REM Untersuchungen an Laborproben



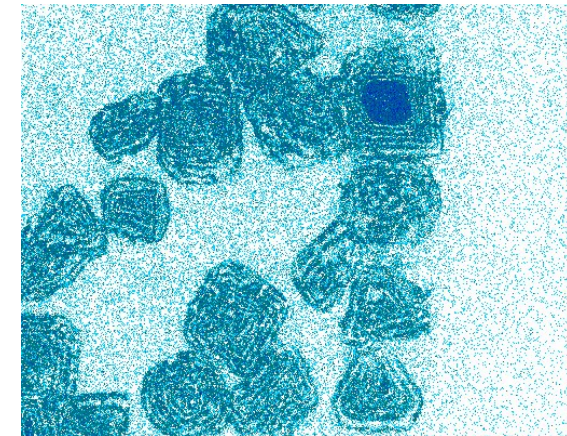


15Mo3

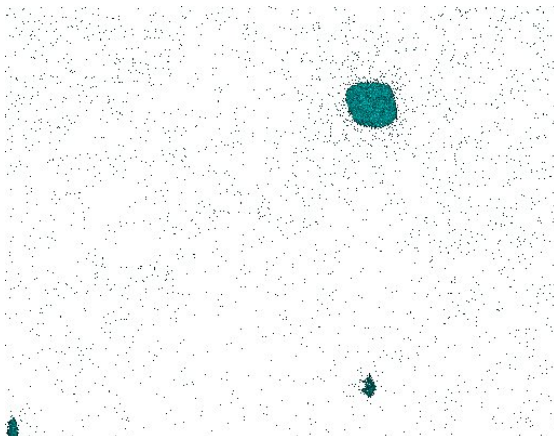
600°C 4h  
NaCl + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 15Mo3



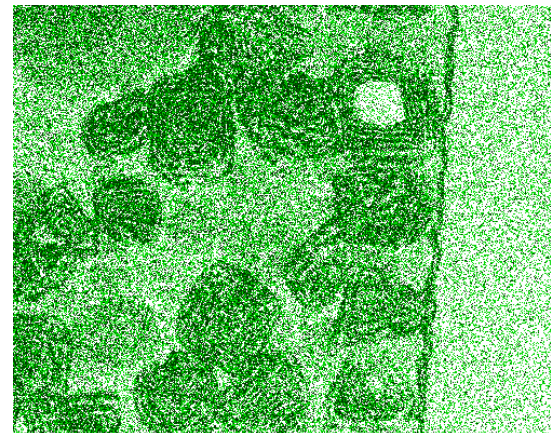
Fe



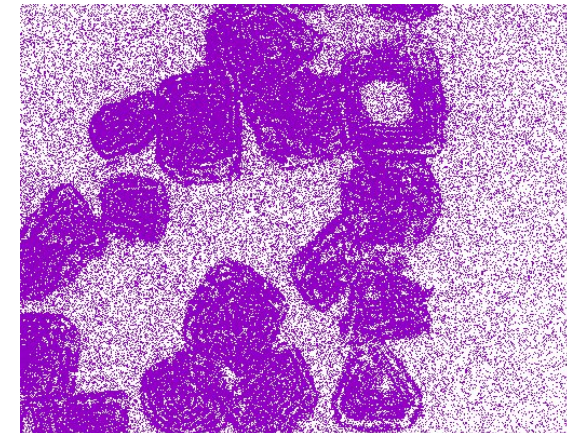
Na



Cl



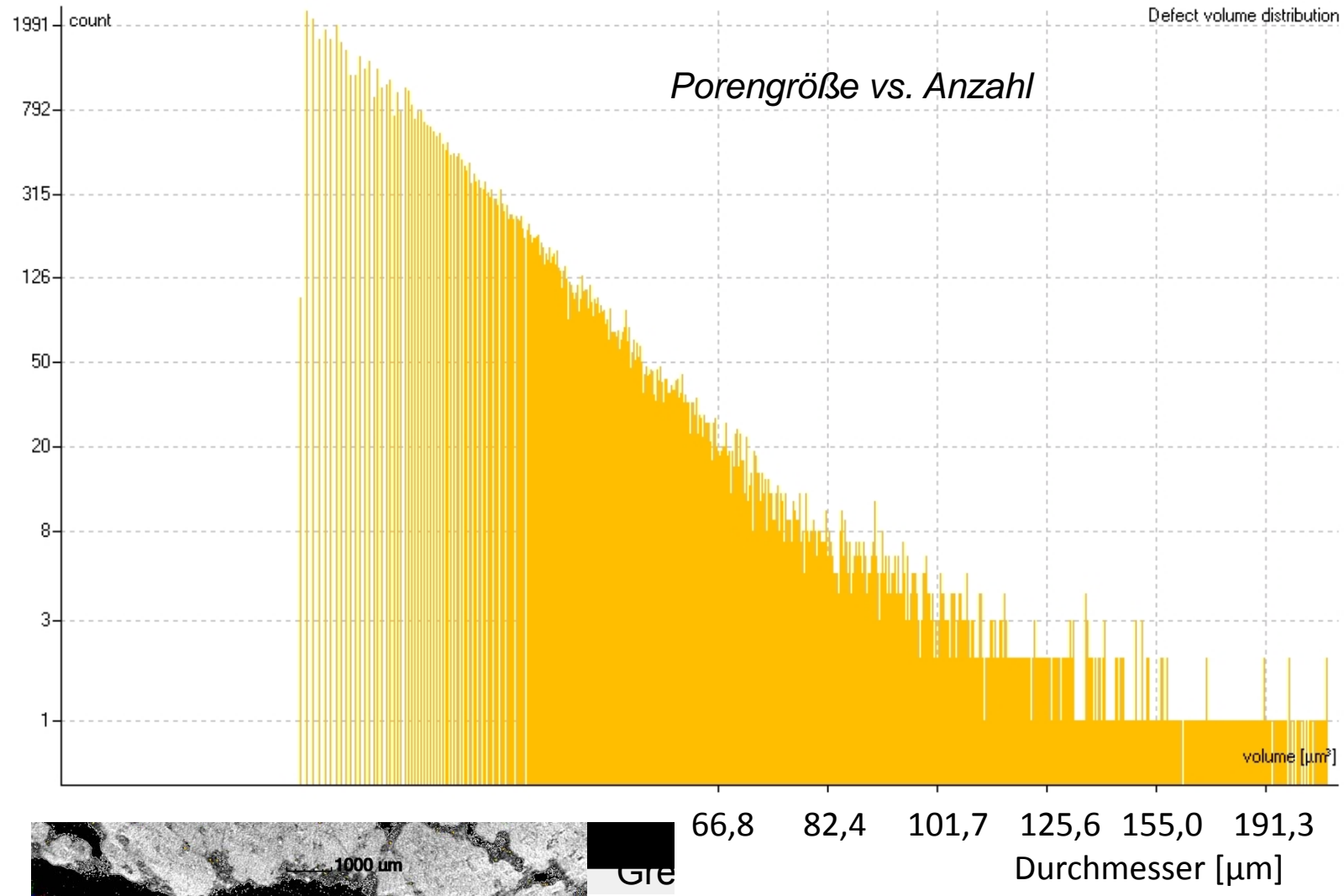
O



S



- Mechanismen der Hochtemperaturkorrosion
- Laborversuche zu Reaktionen im Belag
- Laborversuche zur Eisenabzehrung
- REM Untersuchungen an Laborproben
- **CT Untersuchung an Belägen aus einer MVA**







- Mechanismen der Hochtemperaturkorrosion
- Laborversuche zu Reaktionen im Belag
- Laborversuche zur Eisenabzehrung
- REM Untersuchungen an Laborproben
- CT Untersuchung an Belägen aus einer MVA
- **Modellbildung**



## Modellbildung und Simulation zu Reaktionen und Transportvorgängen

Diffusionsgleichung für Gasspezies i: 
$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial c_i}{\partial x} \right)$$

Diffusionskonstante abhängig von der Temperatur (!!!): 
$$D_i = \frac{1.43 \cdot 10^{-7} T^{1,75}}{p \cdot M_{G-12}^{0,5} (\sum v_1^{1/3} + \sum v_2^{1/3})^2} \left[ \frac{m^2}{s} \right]$$

[E. Fuller, P. Schettler, C. Giddings, A new method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients, Industrial and Engineering Chemistry, Vol.58, No. 5, May 1966, p.19-27]

Annahme: **Lineares Temperaturprofil über den Belag**

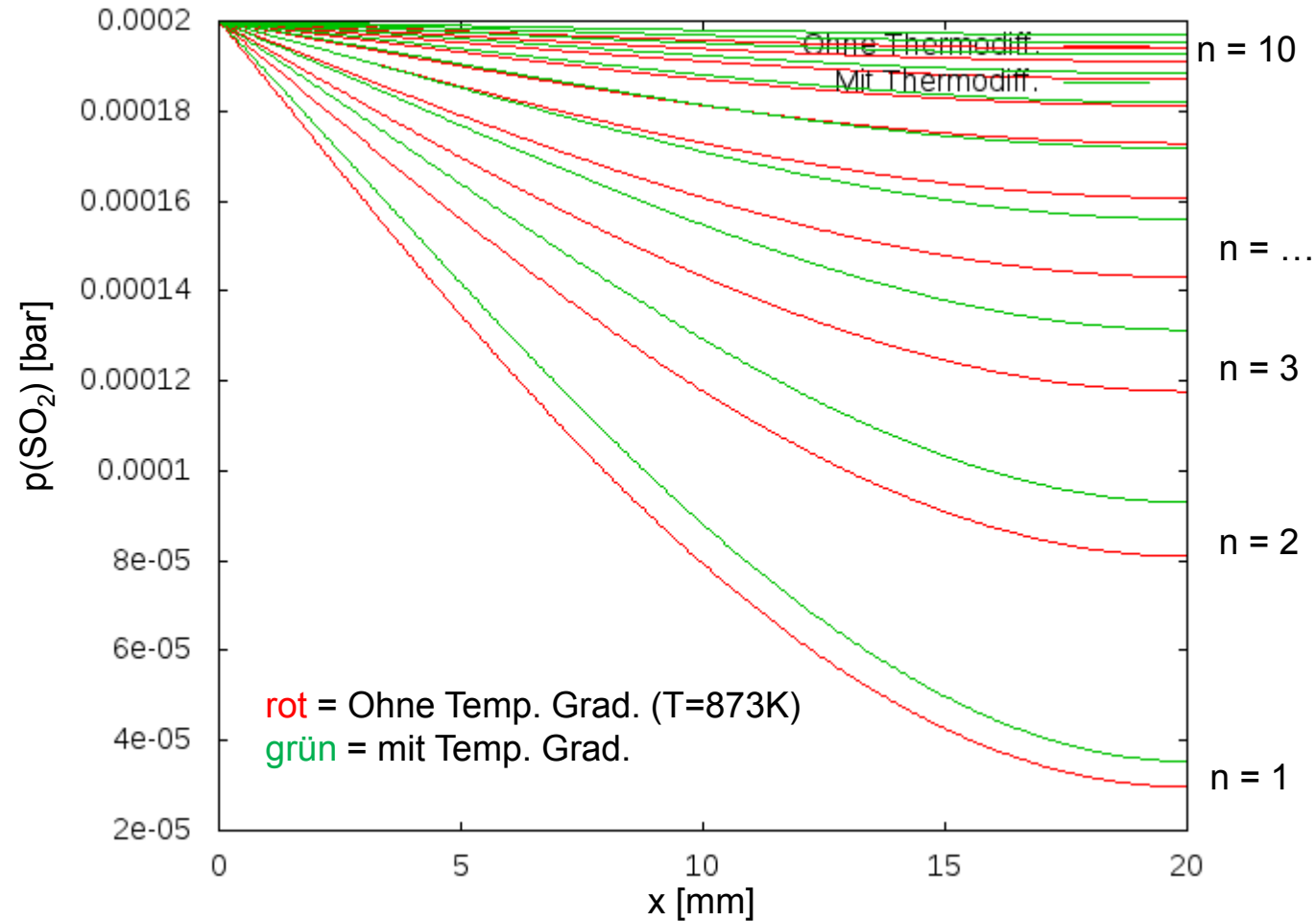
$D_i$  am Ort x bei Temperatur T: 
$$\frac{\partial D_i}{\partial x} = 1,75 \frac{D_i}{T} * \frac{\partial T}{\partial x}$$

→ *Diffusionsgleichung:* 
$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + 1,75 * \frac{D_i}{T} * \frac{\partial T}{\partial x} * \frac{\partial c_i}{\partial x}$$

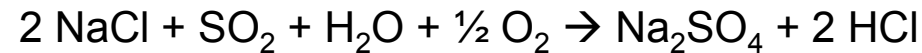
**Gekoppelte Partielle Differentialgleichungen:**

- 6 Gasspezies ( $SO_2=200ppm$ ,  $O_2=8\%$ ,  $N_2=80\%$ ,  
 $Cl_2=1500ppm$ ,  $HCl=1500ppm$ ,  $H_2O=10\%$ )
- Belag mit definierter Porosität (hier: 10%)
- Belagsdicke: 20mm

Eindiffusion von  $\text{SO}_2$ ,  
Temperatur bei  $x = 0$ : **873K** (Rauchgas),  $x = 20$ : **673K** (Rohr), Zeitschritte  $n \cdot 10^5$  s ( $\sim n \cdot 28\text{h}$ )



Reaktionen im Belag:



Gas i, Feststoff j: 
$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + 1,75 * \frac{D_i}{T} * \frac{\partial T}{\partial x} * \frac{\partial c_i}{\partial x} \pm \alpha * c_i * v_j$$

Feststoff j, Gas i: 
$$\frac{\partial v_j}{\partial t} = \pm \alpha * c_i * v_j$$

Reaktions(**Sulfatierungs**-)wahrscheinlichkeit

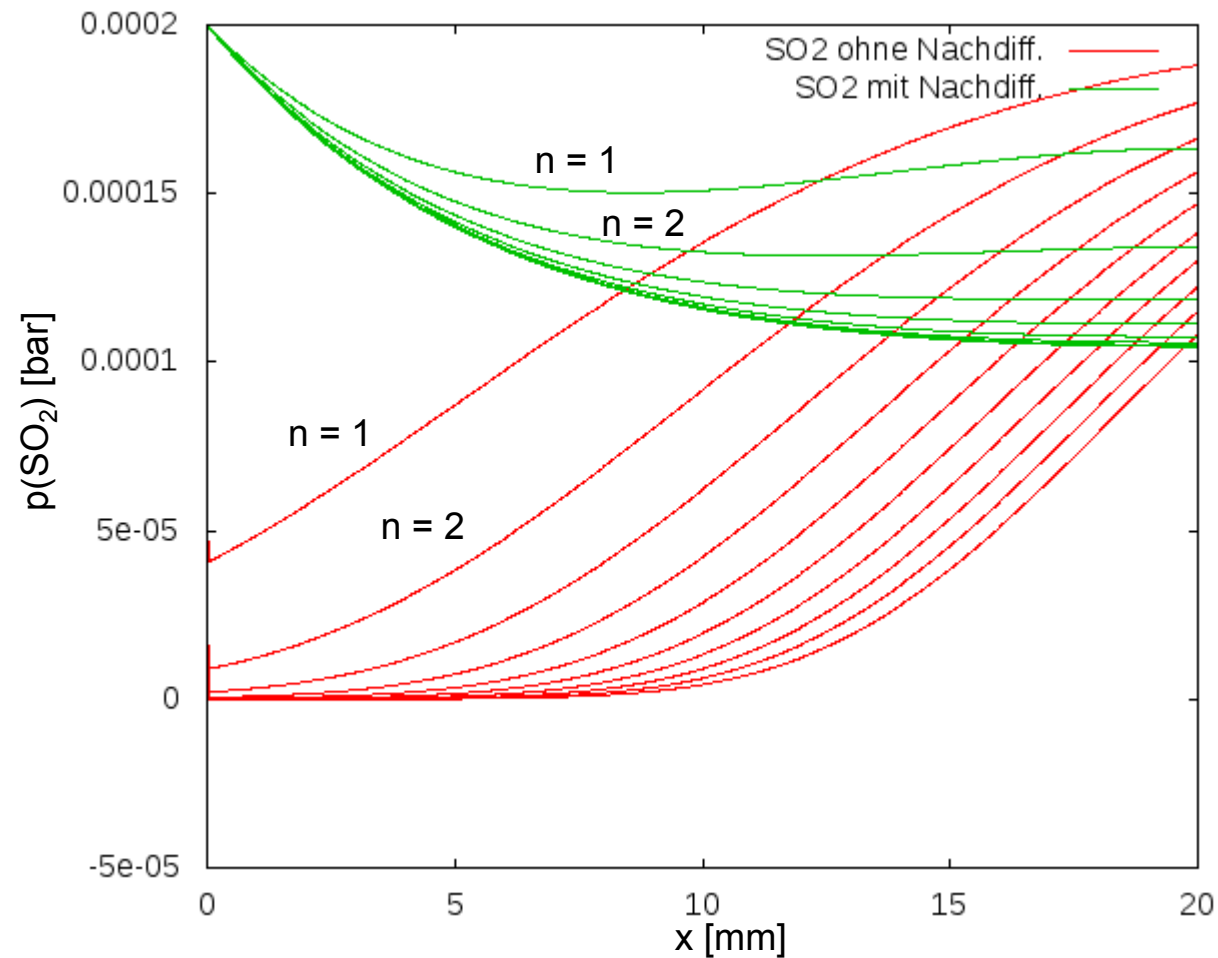
im Bereich x bis x+Δx (Volumen ΔV) mit Chloridanteil ξ:

$$\dot{\xi} = \frac{\Delta \xi}{\Delta t} = -V_{M_j} * \frac{3}{R} * \xi * p_i * k$$

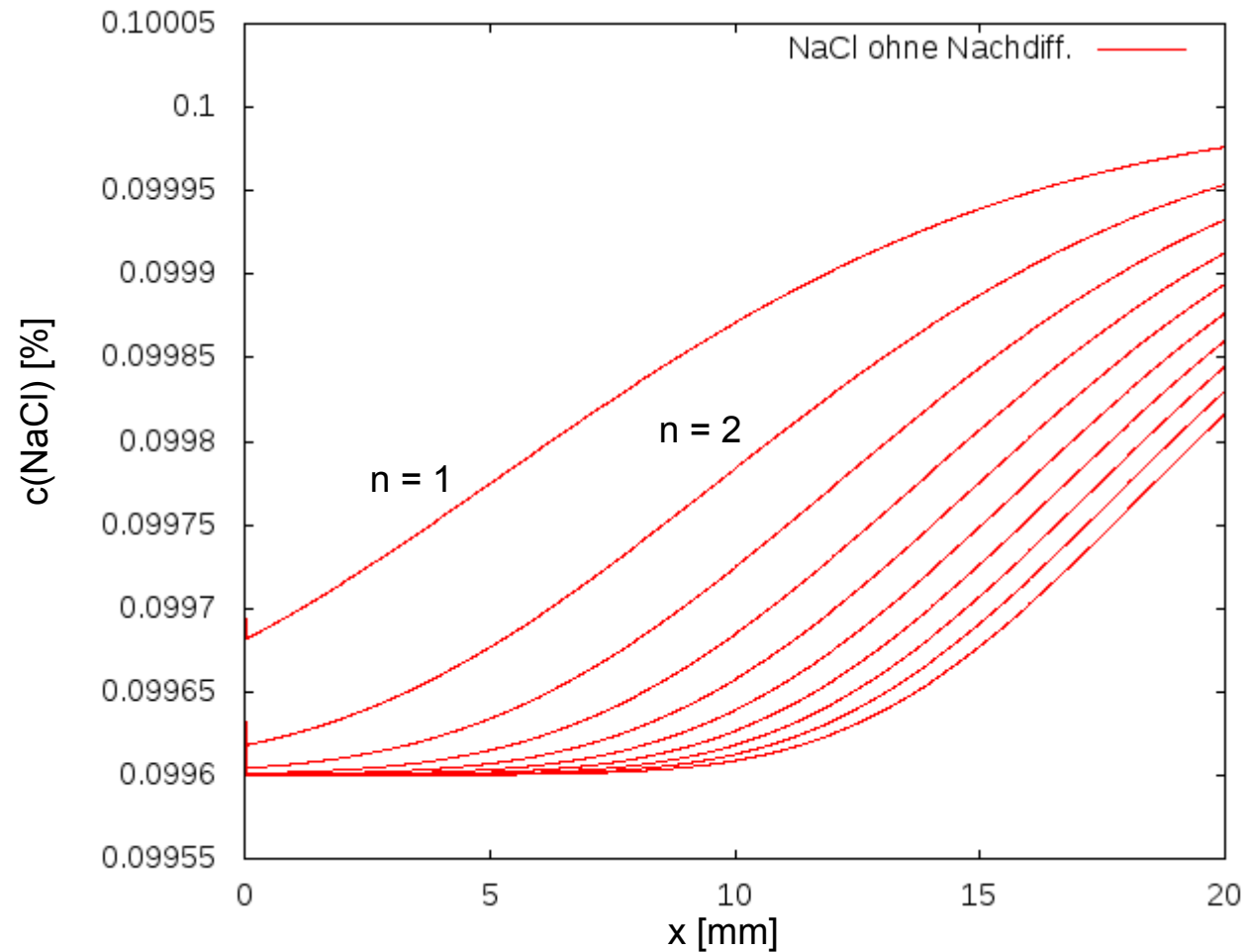
= Zeitliche Veränderung des Chloridanteils im Belag

$V_{M_j} \approx 30\text{cm}^3$ ,  $R = 10\mu\text{m} \rightarrow k = k_0 * \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \cong 1 \frac{\text{mol}}{\text{m}^2 * \text{s} * \text{bar}_i}$

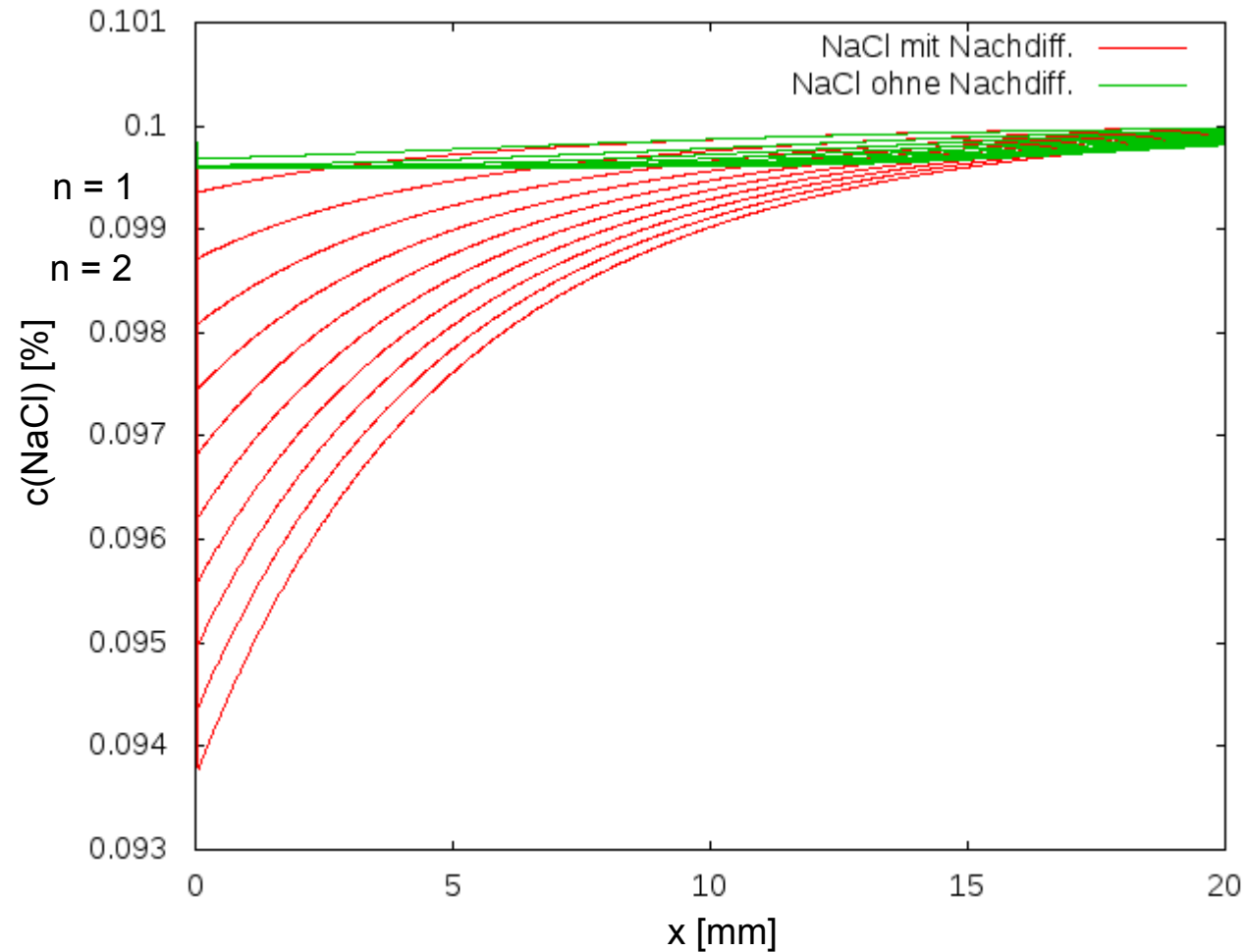
Konzentration (Partialdruck) von  $\text{SO}_2$  und Reaktion mit  $\text{NaCl}$ ,  
 Temperatur bei  $x = 0$ : **873K** (Rauchgas),  $x = 20$ : **673K** (Rohr), Zeitschritte  $n \cdot 10^5 \text{ s}$  ( $\sim n \cdot 28\text{h}$ )



Konzentration von NaCl ohne Nachdiffusion von  $\text{SO}_2$ ,  
Temperatur bei  $x = 0$ : **873K** (Rauchgas),  $x = 20$ : **673K** (Rohr), Zeitschritte  $n \cdot 10^5$  s ( $\sim n \cdot 28$ h)



Konzentration von NaCl ohne und mit Nachdiffusion von  $\text{SO}_2$ ,  
Temperatur bei  $x = 0$ : **873K** (Rauchgas),  $x = 20$ : **673K** (Rohr), Zeitschritte  $n \cdot 10^5 \text{ s}$  ( $\sim n \cdot 28\text{h}$ )





## Danksagung



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

M.Sc. Daniel Ott, Prof. Dr. Ferdinand Haider  
Experimentalphysik 1, Institut für Physik, Universität Augsburg  
[Daniel.Ott@Physik.Uni-Augsburg.de](mailto:Daniel.Ott@Physik.Uni-Augsburg.de), [Haider@Physik.Uni-Augsburg.de](mailto:Haider@Physik.Uni-Augsburg.de)

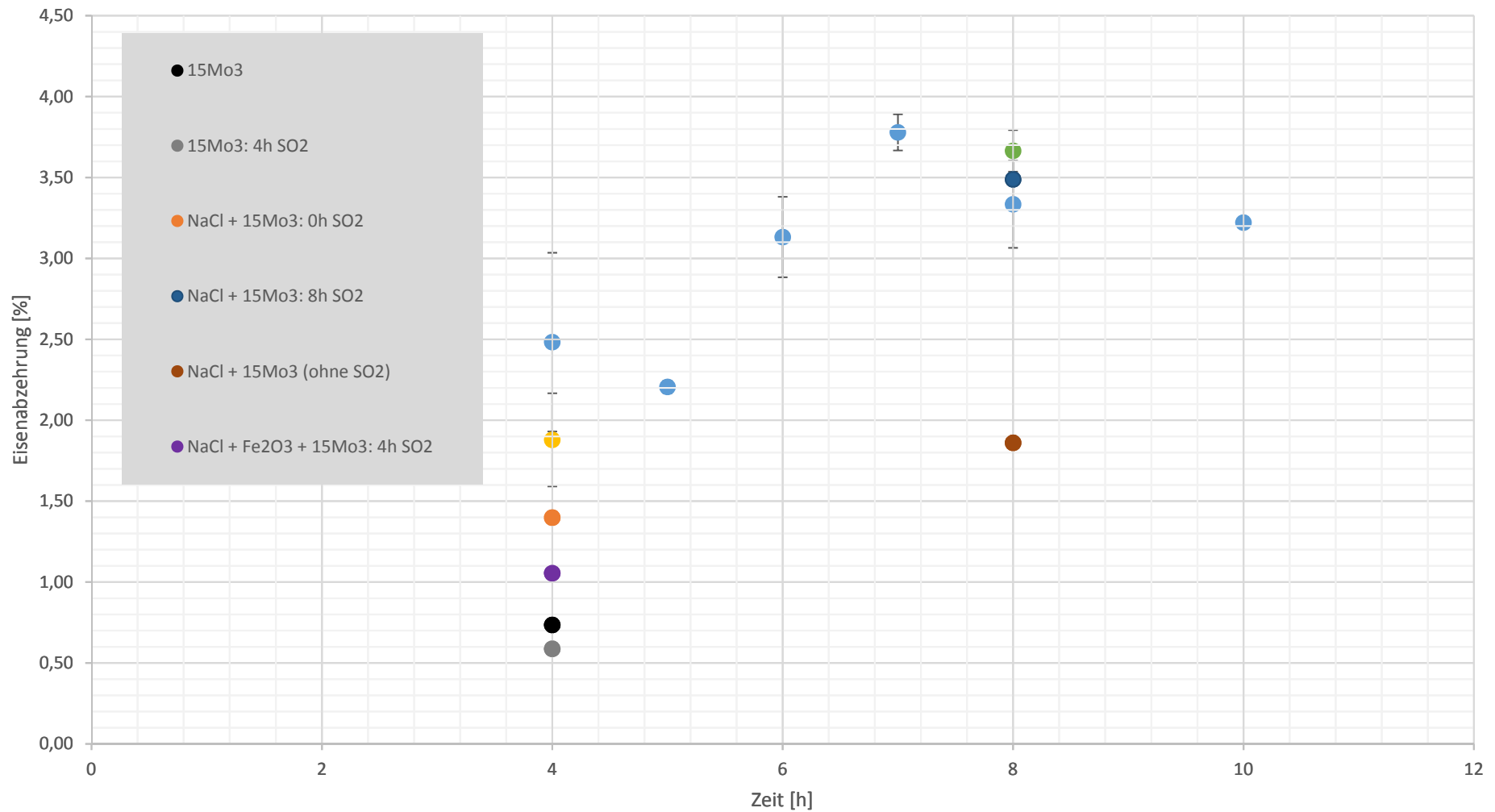






# Backup: Laborversuche zu Reaktionen im Belag

600°C – Basis-Atmosphäre: N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>





Backup: Untersuchung realer und Labor-Beläge  
EDX Mapping Labor 600 °C, 4h, 15Mo3 + NaCl