



Berechnungen und Laborversuche zu Reaktionen in Belägen und an der Korrosionsfront

Im Rahmen des BMBF – MatRessource - Projekts: VOKos

Effizienzsteigerung durch verfahrenstechnisch optimierende Korrosionsschutzkonzepte in Verbrennungsanlagen mit heterogenen Festbrennstoffen

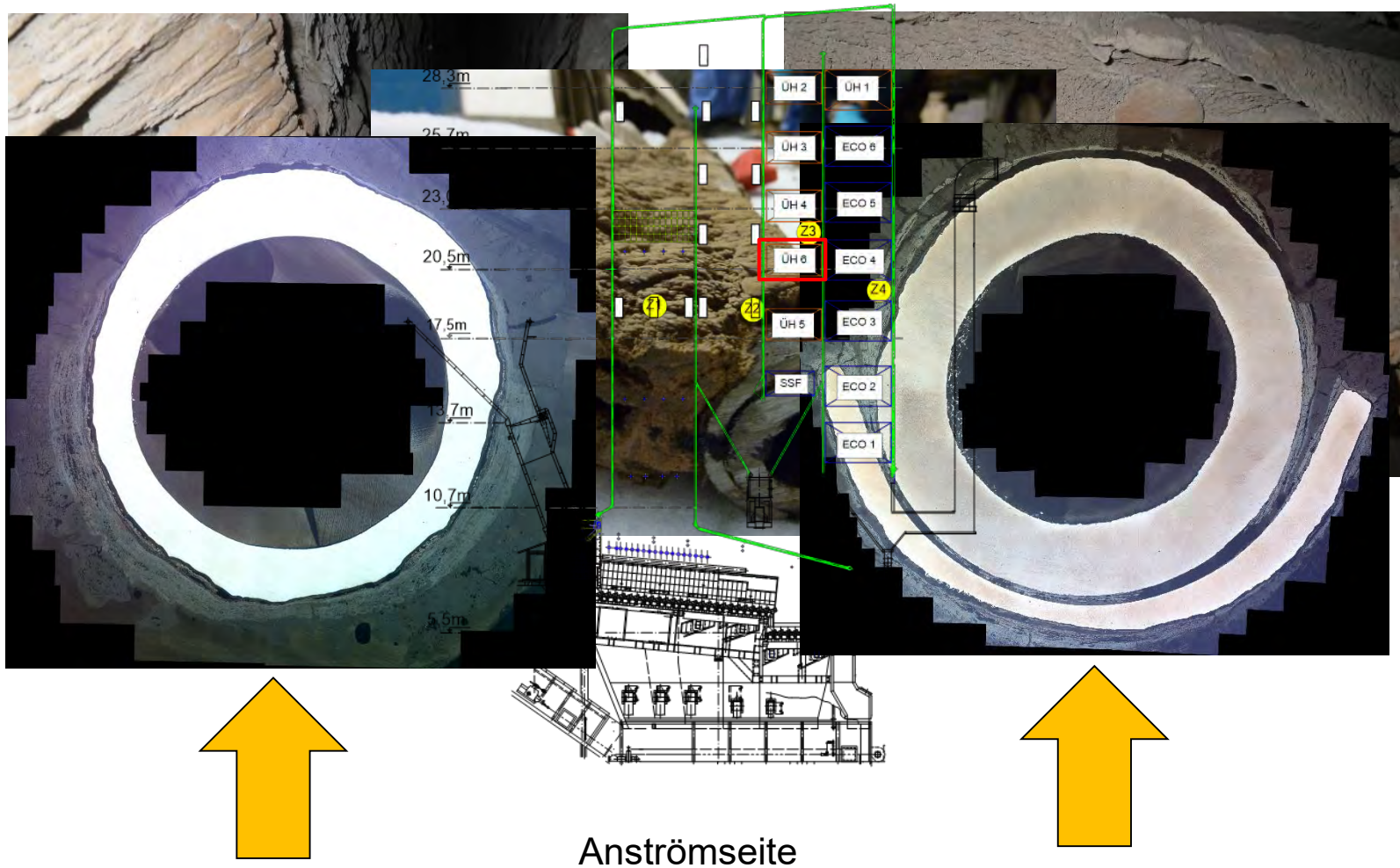
30.05.2017

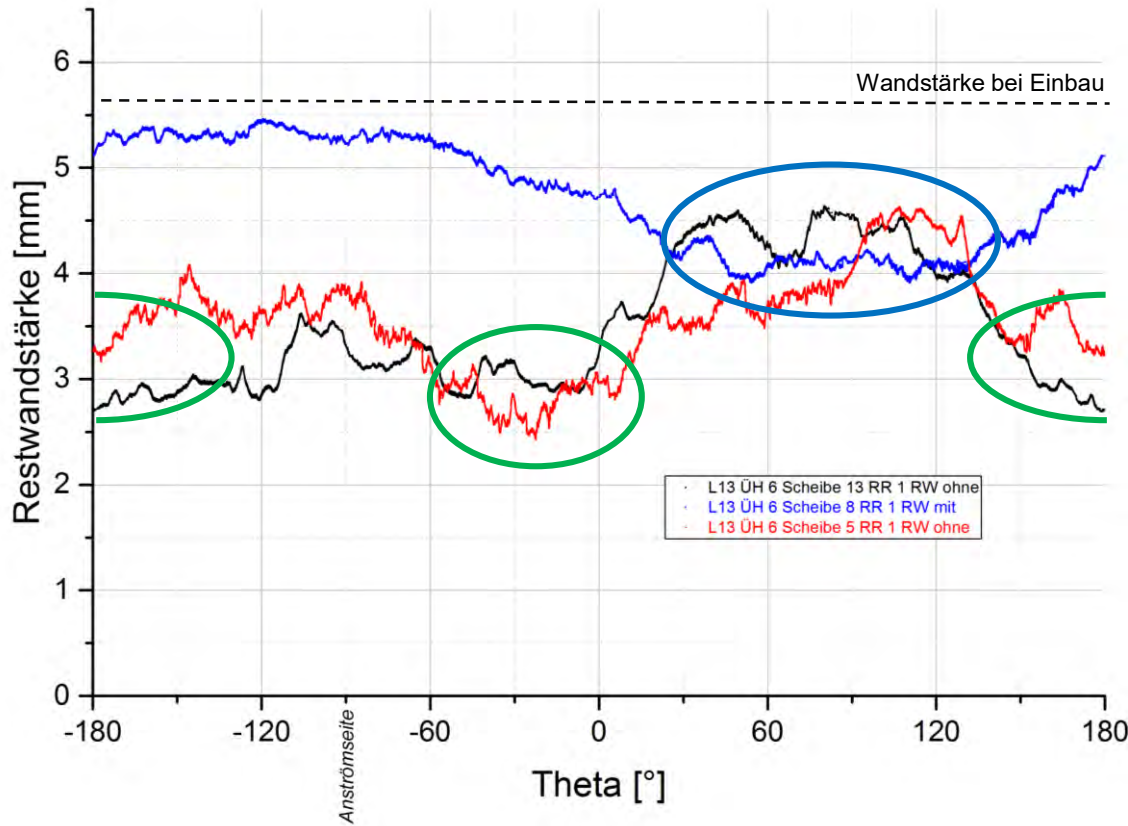
M.Sc. Daniel Ott

Prof. Dr. Ferdinand Haider

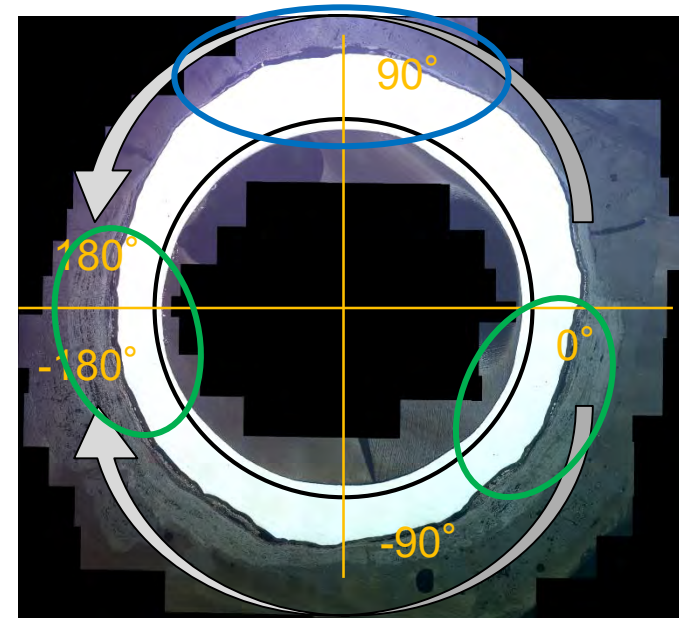
M.Sc. Sebastian Pentz

Dr. Ragnar Warnecke (GK Schweinfurt)

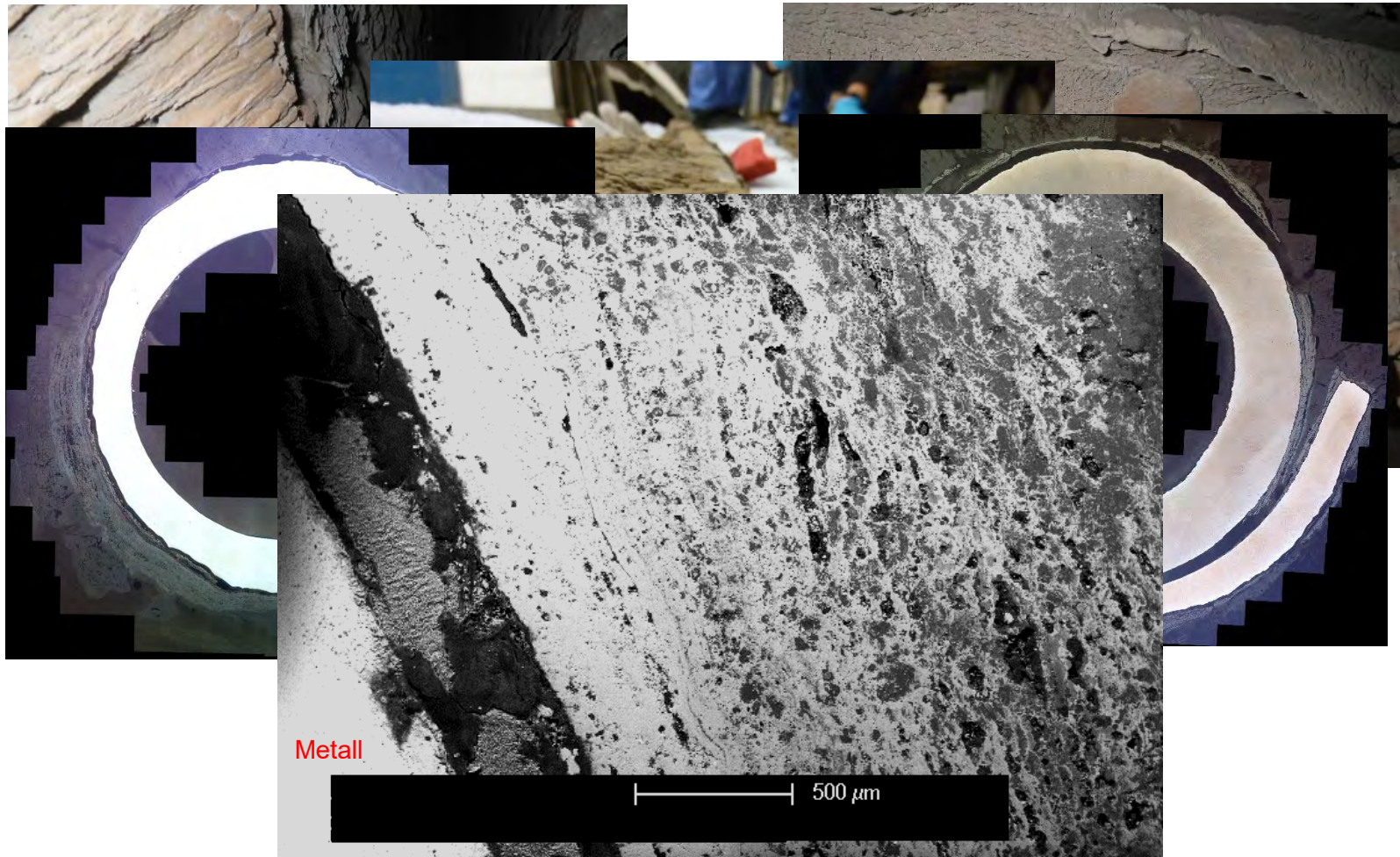




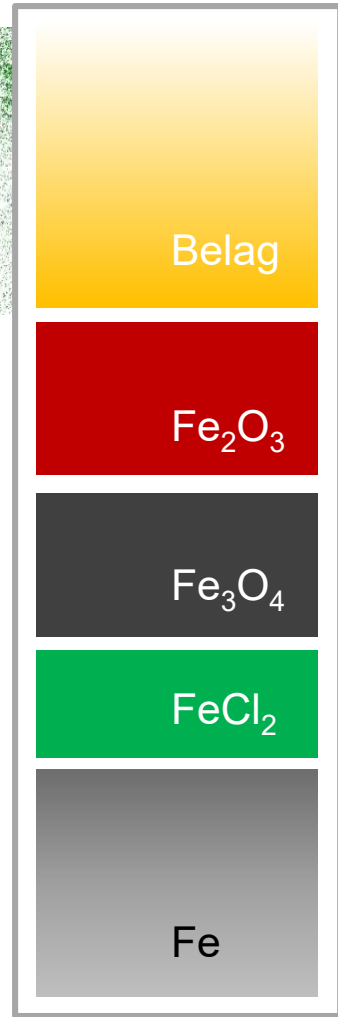
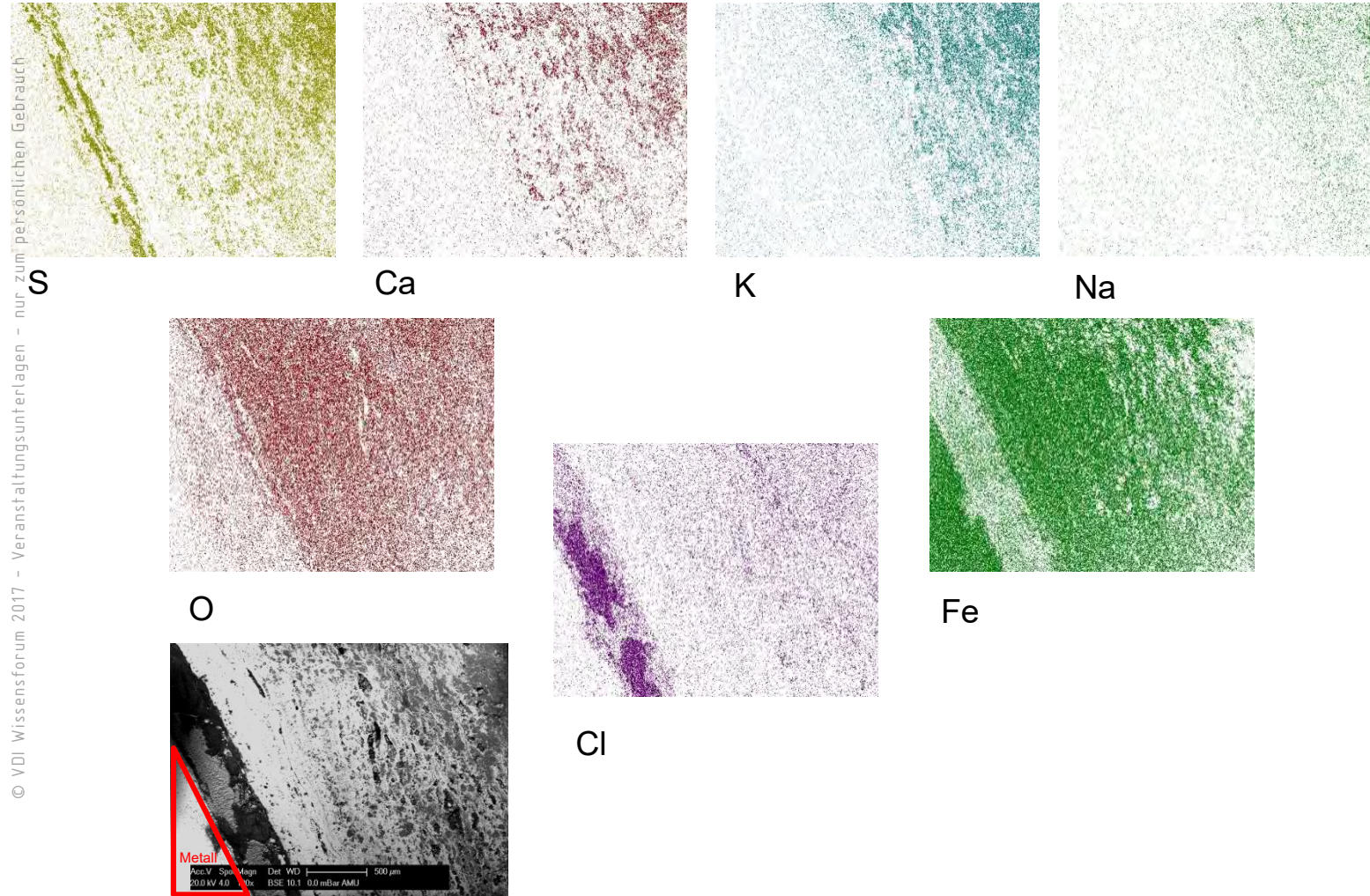
Vergleich zwischen Scheibe 5 und 13 **ohne** Schutzschale und Scheibe 8 **mit** Schutzschale
(Entnahmeort parallel Richtung Rückwand)



Anströmseite



© VDI Wissensforum 2017 - Veranstaltungunterlagen - nur zum persönlichen Gebrauch



REM - Bild

GKS L13 3.Zug ÜH-Paket 6 Scheibe 13

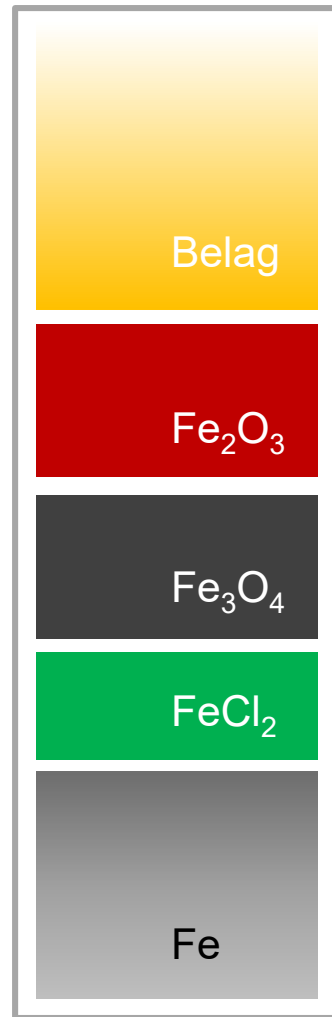
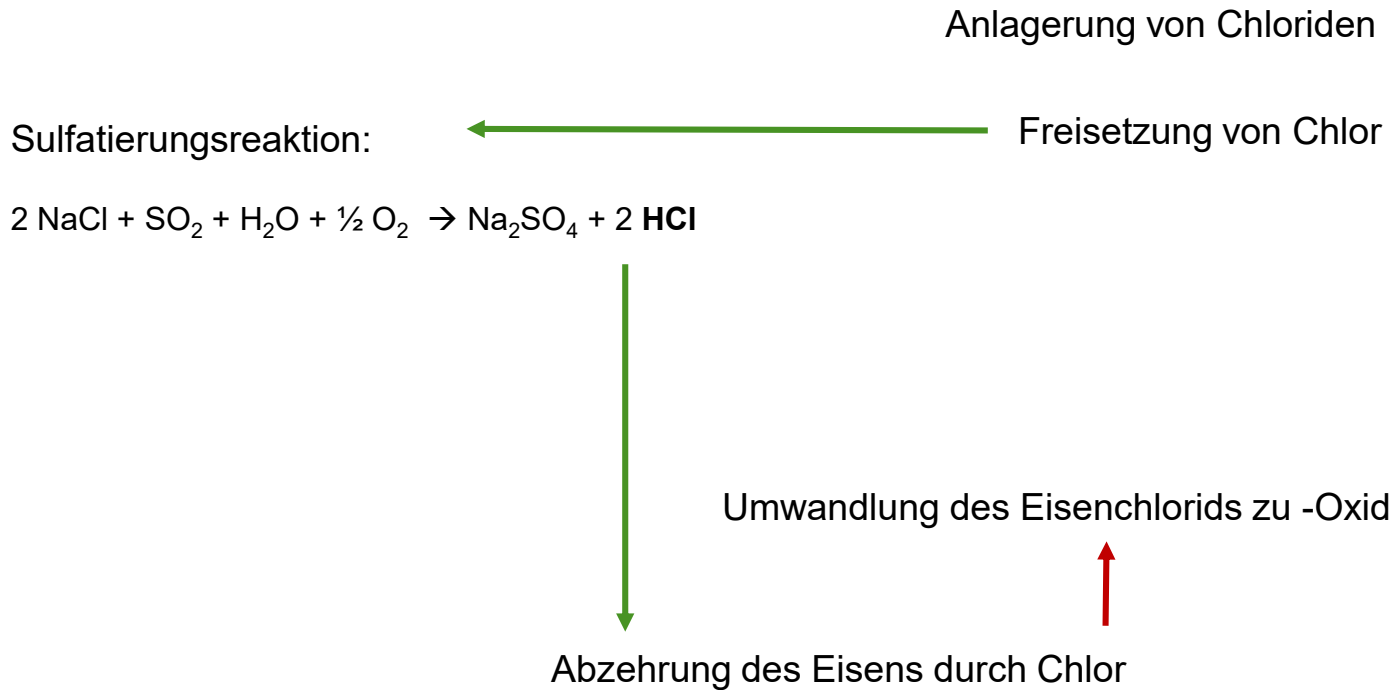
1.RR Entnahmeort: Richtung Rückwand ohne Schutzschale, Bild ca. 60° zur Anströmseite

30.05.2017

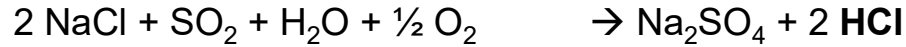
Transport und Reaktion in Überhitzerbelägen – D. Ott,
16. VDI-Fachkonferenz: Feuerung und Kessel

Schematischer Aufbau der Korrosionsschichten

„Was passiert wo?“



Schematischer Aufbau der Korrosionsschichten



Sulfatierung (Chlorfreisetzung aus Alkalichloriden)

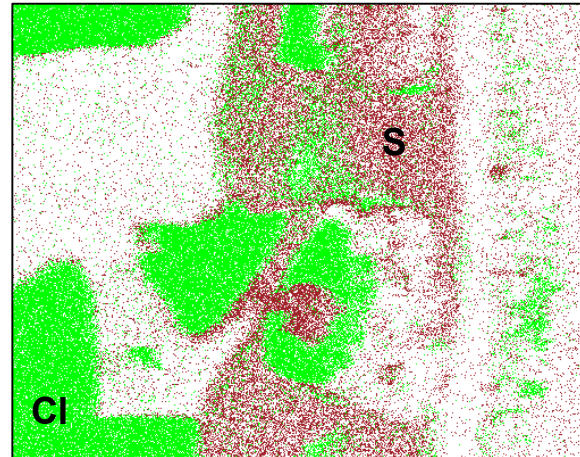
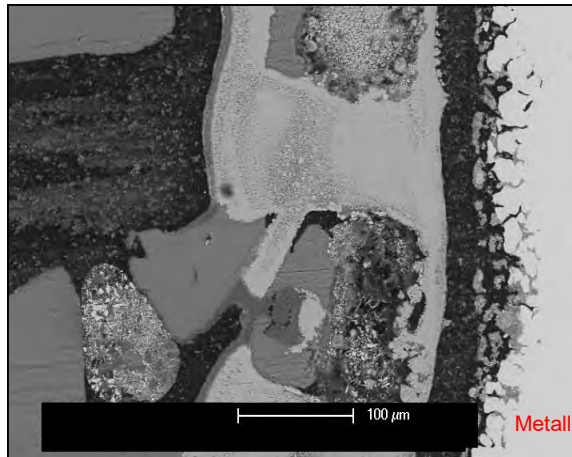
$$-k_{440^\circ\text{C}} (\text{NaCl} + \text{SO}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}) \approx 0,003 \text{ mol}/(\text{bar}_{\text{SO}_2} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^2)$$

→ Zeitspannen im 2-stelligen Stundenbereich (5µm, 200ppm → 14h)

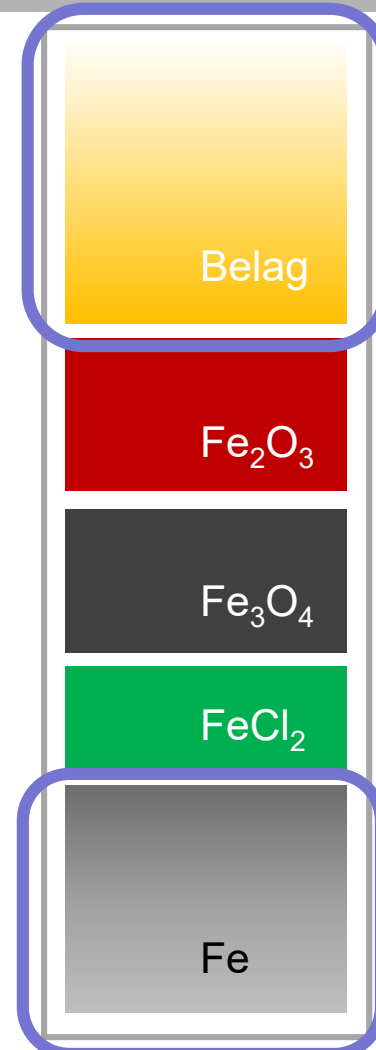
→ Sulfatierung von NaCl auf Stahl (15Mo3)

$$-k_{440^\circ\text{C}} (\text{NaCl} + 15\text{Mo}_3 + \text{SO}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}) \approx 0,01 \text{ mol}/(\text{bar}_{\text{SO}_2} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^2)$$

→ Zeitspannen im 1-stelligen Stundenbereich



NaCl auf 15Mo3 [600°C, 4h (N₂/O₂/SO₂/H₂O)]

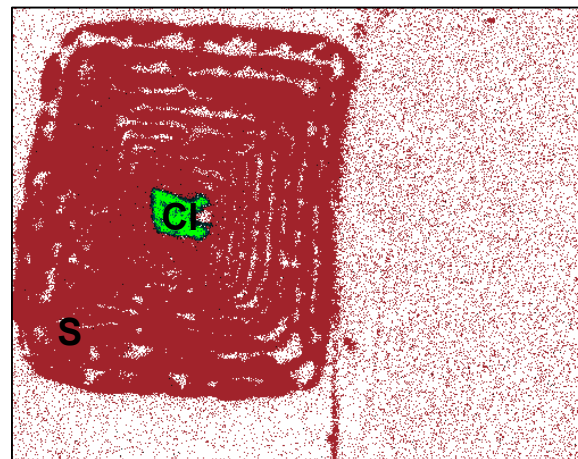
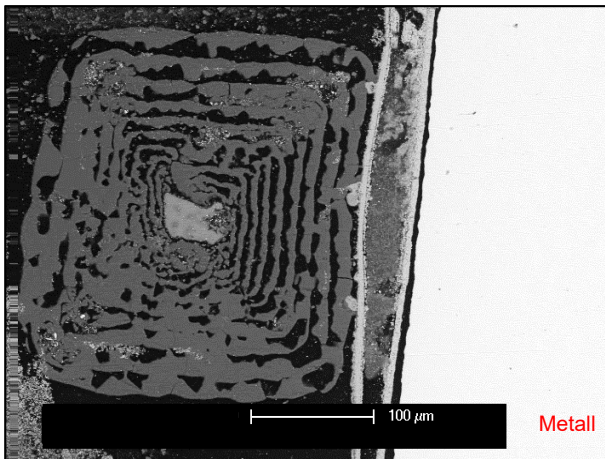


Schematischer Aufbau der Korrosionsschichten

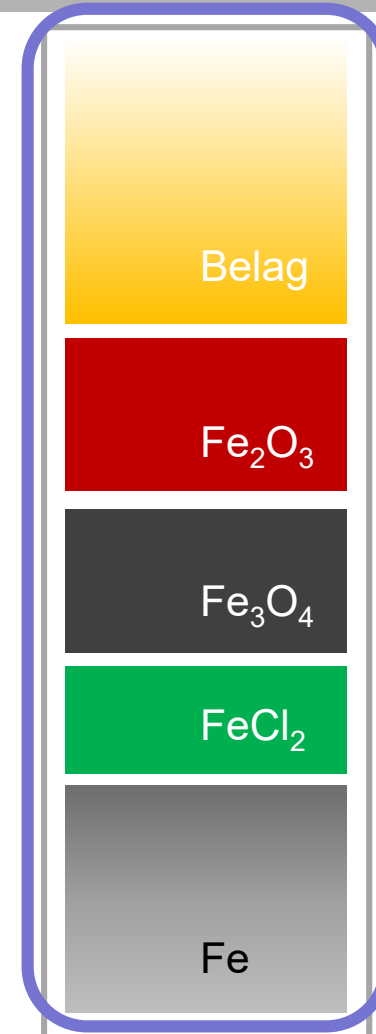
Kinetisch limitierend: $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{SO}_3 \rightarrow$ Eisenoxid funktioniert als „Katalysator“

Sulfatierung (Chlorfreisetzung aus Alkalichloriden)

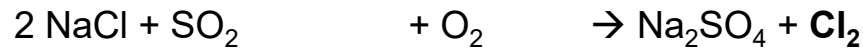
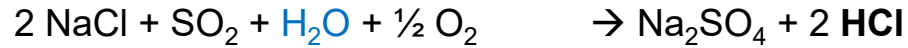
- $k_{440^\circ\text{C}} (\text{NaCl} + \text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{SO}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}) \approx 0,13 \text{ mol}/(\text{bar}_{\text{SO}_2} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^2)$
 \rightarrow Zeitspannen im 1-stelligen Stundenbereich



$\text{NaCl} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ auf 15Mo3 [600°C, 4h ($\text{N}_2/\text{O}_2/\text{SO}_2/\text{H}_2\text{O}$)]

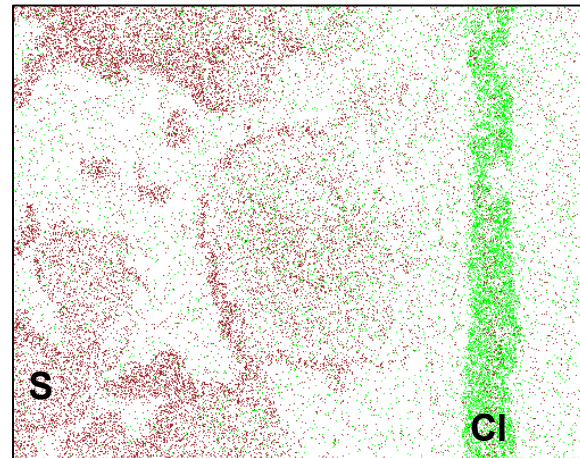
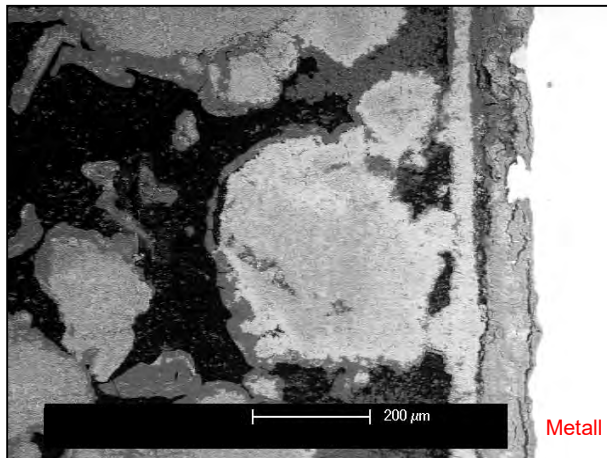


Schematischer Aufbau der Korrosionsschichten

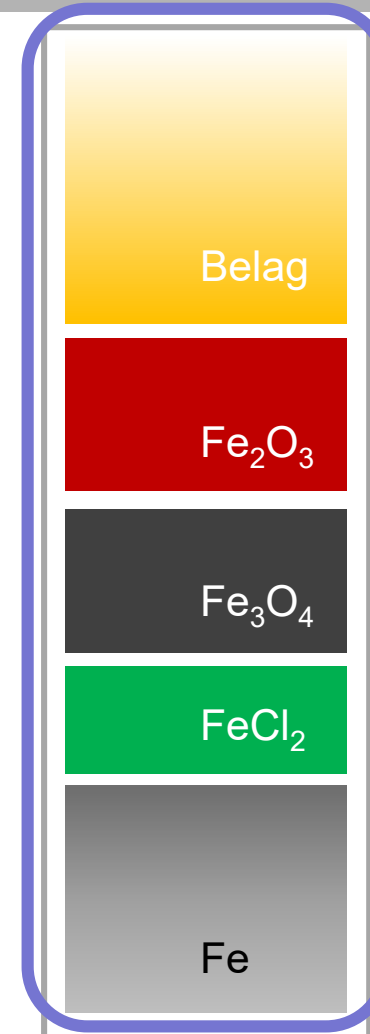


Sulfatierung (Chlorfreisetzung aus Alkalichloriden)

- k_{440° C} (NaCl + Fe₂O₃/Fe₃O₄ + SO₂ + O₂) ≈ 0,13 mol/(bar_{SO2}*s*m²)
→ Zeitspannen im 1-stelligen Stundenbereich

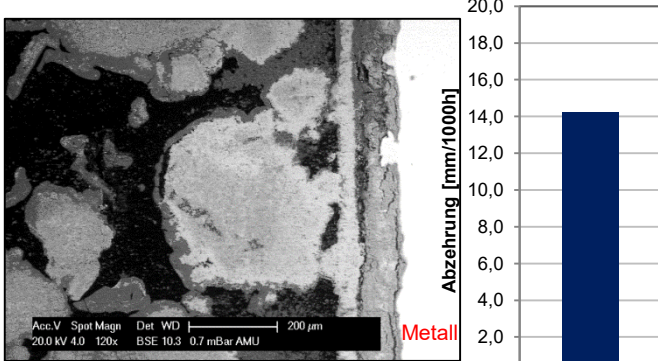


NaCl + Fe₂O₃ auf 15Mo3 [600°C, 4h (N₂/O₂/SO₂)]



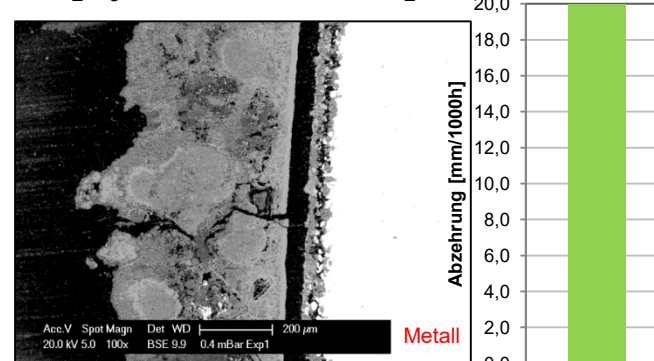
Schematischer Aufbau der Korrosionsschichten

• Fe_2O_3 1:1 NaCl (ohne H_2O)

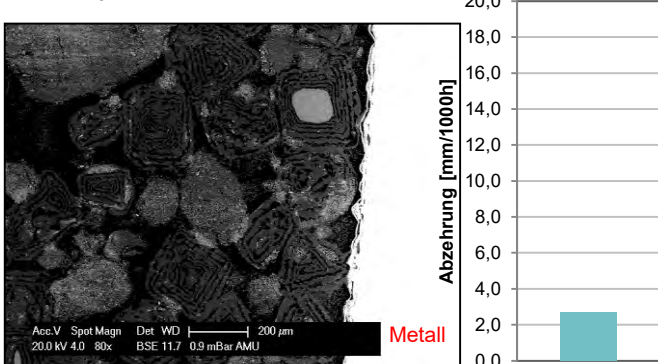


Bei 440°C → 0,26 mm/1000h

• Fe_2O_3 0,1:1 NaCl (ohne H_2O)

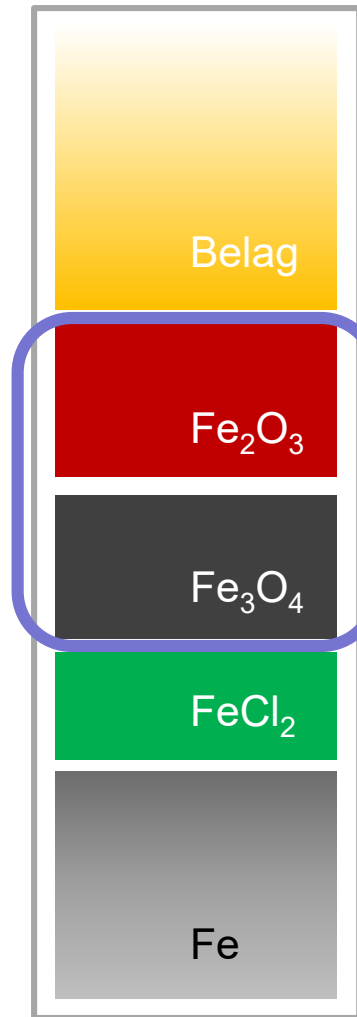
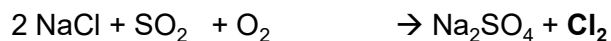
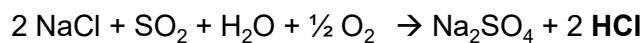
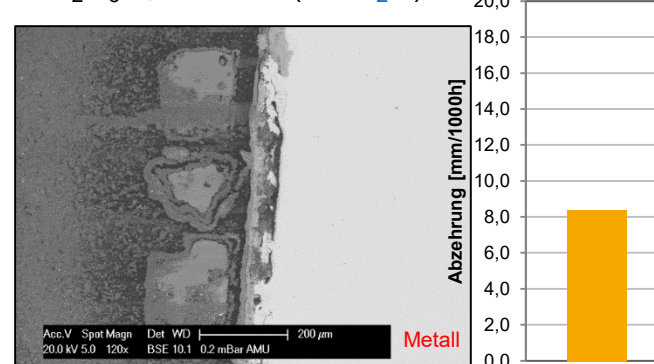


• Fe_2O_3 1:1 NaCl (mit H_2O)



Bei 440°C → 0,12 mm/1000h

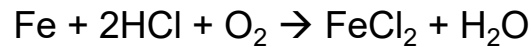
• Fe_2O_3 0,1:1 NaCl (mit H_2O)



Schematischer Aufbau der Korrosionsschichten

Reaktion (Korrosion) des Chlors mit Eisen

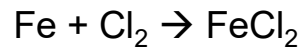
- $k_{461^\circ \text{ C}} (\text{Fe} + \text{HCl}) = 0,00463 \text{ mol}/(\text{bar}_{\text{HCl}} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^2)$ [Fruehan 72]



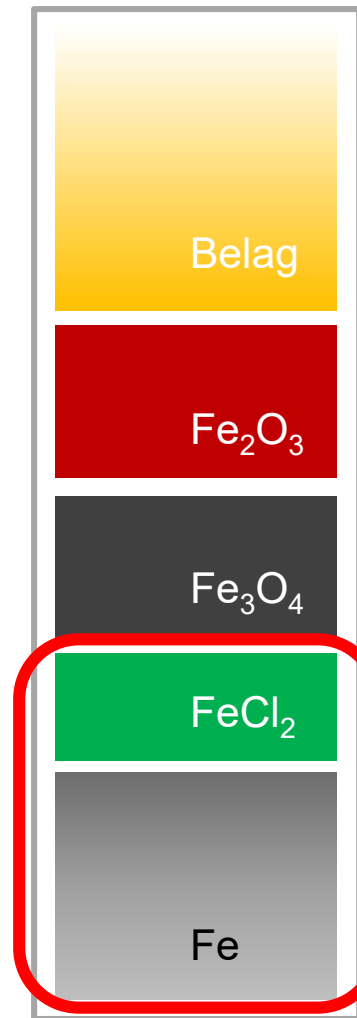
→ Bei 600ppm HCl → 0,07 mm/1000h

- $k_{440^\circ \text{ C}} (\text{Fe} + 0,1\% \text{HCl}) = 0,0104 \text{ mol}/(\text{bar}_{\text{HCl}} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^2)$ [DFI/VOKOS]

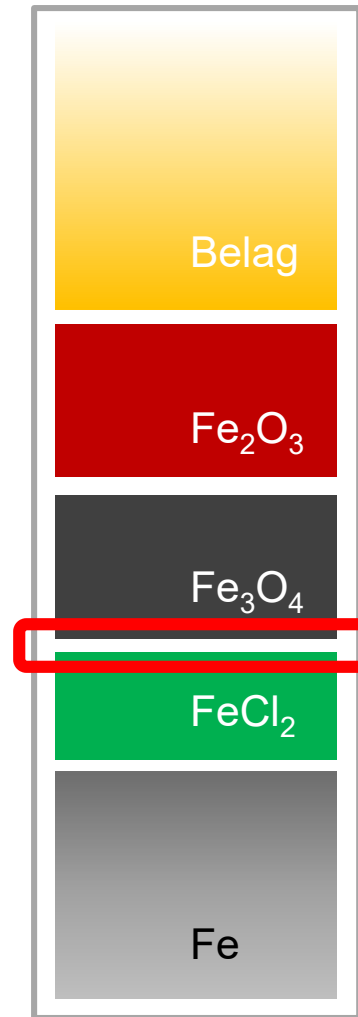
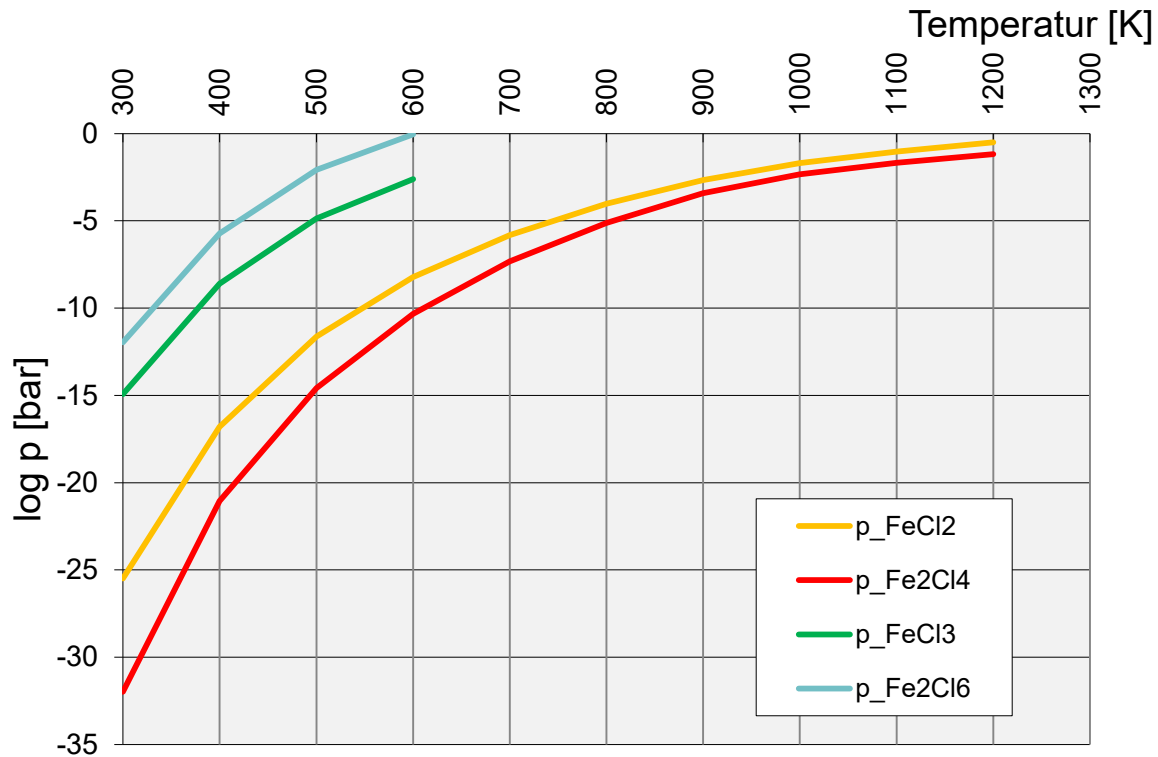
- $k_{461^\circ \text{ C}} (\text{Fe} + \text{Cl}_2) = 0,266 \text{ mol}/(\text{bar}_{\text{Cl}_2} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^2)$ [Fruehan 73]



→ Bei 30ppm Cl₂ → 0,2 mm/1000h



Schematischer Aufbau der Korrosionsschichten

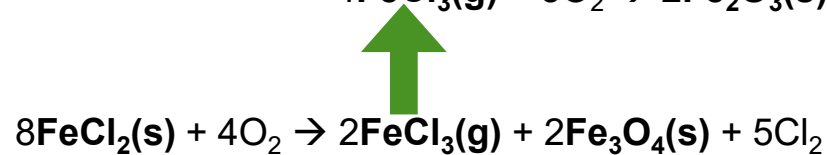
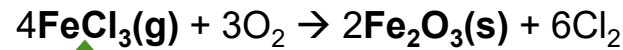


Schematischer Aufbau der Korrosionsschichten

Abtransport von FeCl₂ bzw. der Eisenmenge

→ Über FeCl₂ – Dampfdruck **nicht** zu erklären (maximal $1,2 \cdot 10^{-5}$ mm/a)

→ **Nur über FeCl₃ – Dampfdruck zu erklären (maximal 3,42 mm/a)**



0,2mm Abzehrung könnten eine **1,31mm Dicke FeCl₂** Schicht bilden

Umwandlung von Eisenchlorid mit Sauerstoff

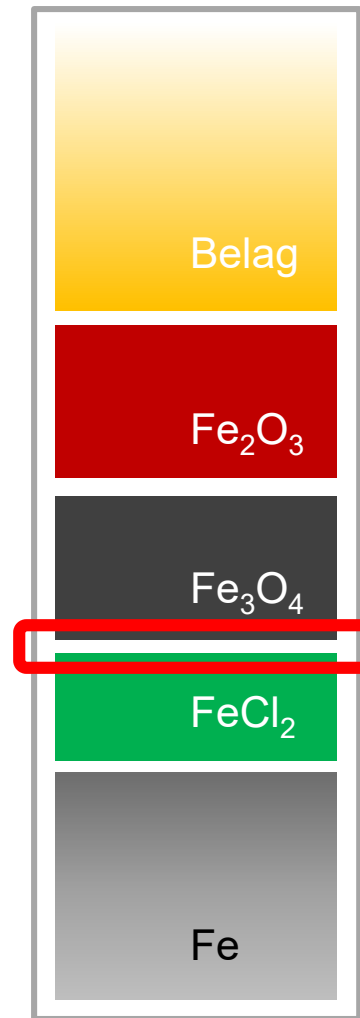
$$-k_{440^\circ\text{C}}(\text{FeCl}_2 + \text{O}_2) = 0,0088 \text{ mol}/(\text{bar}_{\text{O}_2} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^2)$$

Vorläufiges Ergebnis:

Abtransport von FeCl₂ bzw. der Eisenmenge

→ Über FeCl₂ – Dampfdruck nicht zu erklären (maximal 1/2 * 10⁻⁵ mm/a)
 → Bei 500ppm O₂ → **0,63 mm (FeCl₂)/1000h**

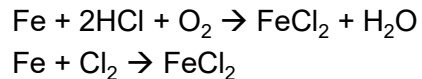
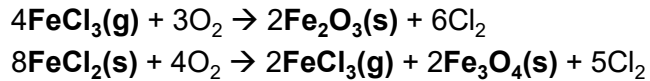
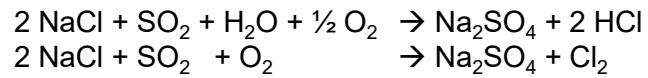
→ Nur über FeCl₃ – Dampfdruck zu erklären (maximal 3,42 mm/a)



Schematischer Aufbau der Korrosionsschichten

„Was passiert wo?“

Charakterisierung korrosionsrelevanter Partikel in Kesseln von Müllverbrennungsanlagen – Dr. Stefan Schumacher (VOKos – Projekt)



Anlagerung von Chloriden



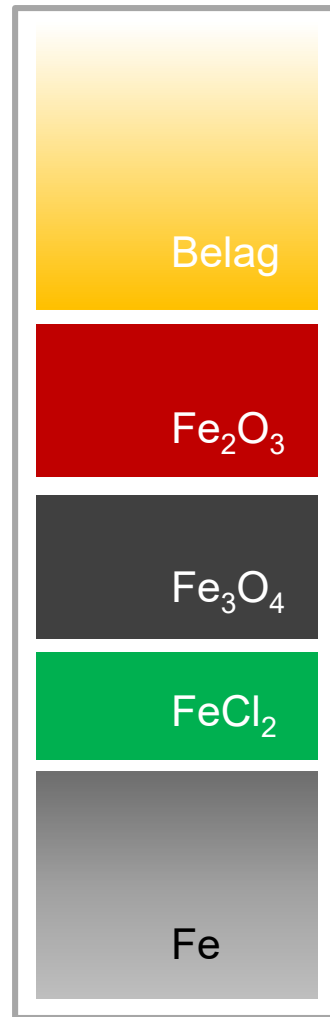
Freisetzung von Chlor



Umwandlung des Eisenchlorids zu -Oxid



Abzehrung des Eisens durch Chlor



Schematischer Aufbau der Korrosionsschichten



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, Haider@Physik.Uni-Augsburg.de