

Modell zur Beschreibung der Vorgänge im Belag unter Berücksichtigung des Einflusses von Additiven

S. Pentz¹, D. Ott¹, F. Haider¹, R. Warnecke²

¹ Universität Augsburg, Institut für Physik
Universitätsstraße 1, 86135 Augsburg

²Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt GmbH,
Hafenstraße 30, 97424 Schweinfurt

17. VDI-Fachkonferenz

Feuerung und Kessel - Beläge und Korrosion - in Großfeuerungsanlagen

1. Motivation

Den Hauptschädigungsmechanismus der Hochtemperatur-Korrosion in Müllverbrennungsanlagen bedingt das durch den Einsatz von alternativen Brennstoffen aus dem Müll freigesetzte Chlor.

Die Freisetzung des Chlors hängt von vielen verschiedenen Parametern wie u.a. dem Schadstoffeintrag, der Zusammensetzung der Rauchgasatmosphäre, sowie von der herrschenden Temperatur ab. Ziel ist es, ausgehend von der Kenntnis über Zusammensetzung und Größenverteilung der deponierten Chloridpartikel aus deren Sulfatierung die Chlorfreisetzung (aufgeteilt nach Cl_2 und HCl), daraufhin deren Gastransport an die Korrosionsfront und schließlich die resultierende Stahlabzehrung zu bestimmen.

Die aus Laborexperimenten gewonnenen Daten bezüglich der verschiedenen Einflussfaktoren Temperatur, Gasatmosphäre, freigesetzte Chlormenge sowie katalytisch wirkende Bestandteile auf die Sulfatierungs- und Korrosionsreaktion sollen auf die Bedingungen in der Müllverbrennungsanlage übertragen werden und die Genauigkeit einer Korrosionsprognose überprüft werden. Auf diese Weise lässt sich herausfinden, welche Anlagenparameter den größten Einfluss auf den Angriff der Stahlbauteile hat. Ein Modell, welches Vorhersagen über den Schädigungsgrad der Anlagenbauteile geben kann, ermöglicht ein gezieltes Eingreifen in die Prozessparameter und bedingt somit durch gezielte verfahrenstechnische Anpassungen zum Beispiel der Temperatur oder Rauchgaszusammensetzung ein minimales Maß an Abtrag der Eisenwerkstoffe.

Das angestrebte Modell soll die einzelnen Parameter zusammenfassen und zielt auf ein detailliertes Verständnis der ablaufenden Prozesse ab. Am Ende sollen Vorhersagen über das Maß der Korrosion unter bestimmten Bedingungen getroffen werden.

2. Die Chlorkorrosion

Die stärkste Korrosion tritt in Bereichen mit Rauchgastemperaturen über 500°C und einer Oberflächentemperatur über 400°C auf. Hierzu gehören die Kesselwände am Übergang in den ersten Zug, sowie die exponierten Endüberhitzerrohre, welche zur Nutzung der thermischen Energie eingebaut sind.

Der Korrosionsprozess in Kraftwerksanlagen ist aufgrund der hohen Temperaturen sowie vorherrschender aggressiven Gasatmosphäre ein komplexer Prozess. Eine Vertiefung des Verständnisses der Vorgänge und Schädigungsmechanismen durch den Einfluss von Chlor in der Hochtemperaturkorrosion ist das Ziel. Insbesondere ist angestrebt, ein quantitatives Modell für die einzelnen Schritte dieses Vorgangs zu erarbeiten, mit dem es möglich sein soll, unmittelbare Vorhersagen zur Lebensdauer von Überhitzerwerkstoffen unter einer gegebenen Belastung zu machen.

Als Hauptschädigungsmechanismus durch Korrosion einer MVA wurde eine flächige, rauchgasseitige Hochtemperaturkorrosion durch den chemischen Angriff des Rauchgases sowie der mitgeführten Partikel auf den Rohrwänden identifiziert, wobei die chlorinduzierte oder -katalysierte Korrosion dominiert. Hierfür sind weniger gasförmige Chlorverbindungen verantwortlich, sondern chlorhaltige Partikel (Alkali-, Erdalkali- oder auch Schwermetallchloride). Werden diese Partikel auf Wärmetauschern wie Überhitzerrohren abgelagert, erfolgt durch eine Sulfatierungsreaktion mit dem im Rauchgas befindlichen Schwefeldioxid eine Freisetzung als Chlor bzw. Chlorverbindung in unmittelbarer Nähe des Stahls. Das Cl_2 bzw. HCl zehrt am Stahl das Eisen unter der Bildung von FeCl_2 ab und führt so zu einem Abtrag des Ausgangsstahls. Den größten Eisenabtrag erfährt das Rohr dort, wo sich die Hauptfracht der chlorhaltigen Partikel als „Belagsbärte“ abgelagert.



Abbildung 1: Querschnitt eines Überhitzerrohres nach 18 Monaten in der Anlage

Abbildung 2: Überhitzerrohr mit Belagsbart [1]

Referent: Sebastian Pentz Universität Augsburg | Vortrag: Modell zur Beschreibung der Vorgänge im Belag unter Berücksichtigung des Einflusses von Additiven

Im Gegensatz zu einem Korrosionsangriff durch eine Oxidation erfolgt bei der Chlorkorrosion keine Passivierung durch Oxidschichtbildung. Stattdessen erfolgt ein kontinuierlicher Korrosionsangriff, welcher zu einer vielfach schnelleren Schädigung der Stahlwerkstoffe führt. Laut Grabke et al. [2] führt die Existenz von Chlor zu voluminösen, nicht-schützenden Zunderschichten, welche schlecht auf dem Substrat anhaften und leicht davon abplatzen. Damit ergeben sich rasch wachsende Oxidschichten, welche sehr porös sind. Insbesondere kann somit das im Belag freigesetzte Chlor unmittelbar an die Stahloberfläche gelangen.

3. Von der Anlage ins Labor

Erste Ergebnisse aus Laborexperimenten der Universität Augsburg zeigen, dass die in der Versuchsdurchführung simulierten Bedingungen ein Schädigungsbild des Stahls ergeben, wie es dem aus der MVA entspricht. Hierzu wurden Stahlproben mit NaCl bedeckt und bei unterschiedlichen Temperaturen einem Gasstrom aus 90,9 % N₂, 8,3 % O₂ und 0,8 % SO₂ für mehrere Stunden ausgesetzt.

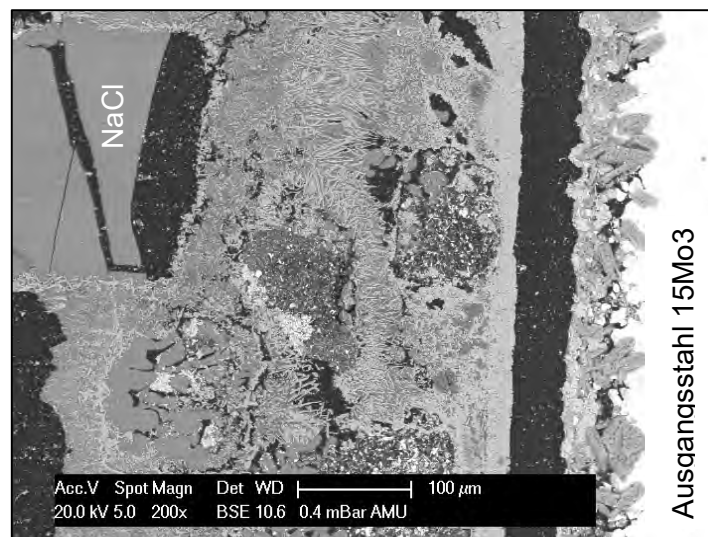


Abbildung 3: 15Mo3 Stahl+1g NaCl+0,1g Fe₂O₃ (mixed), 600°C, 4h, [90,9% N₂, 8,3% O₂, 0,8% SO₂]

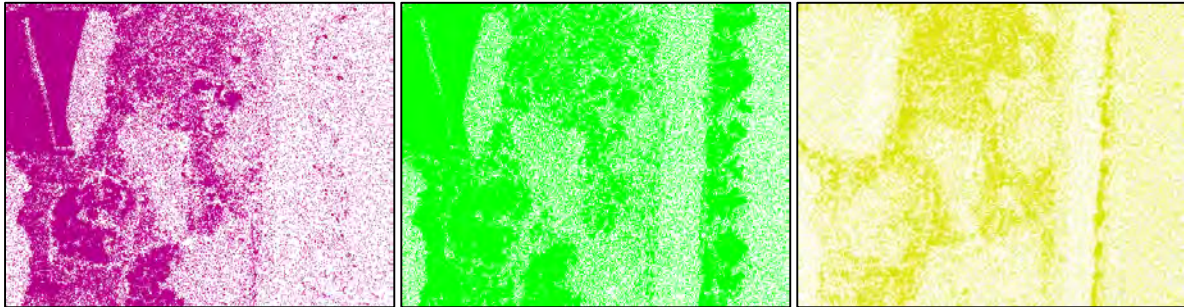


REM

Eisen

Sauerstoff

Referent: Sebastian Pentz Universität Augsburg | Vortrag: Modell zur Beschreibung der Vorgänge im Belag unter Berücksichtigung des Einflusses von Additiven



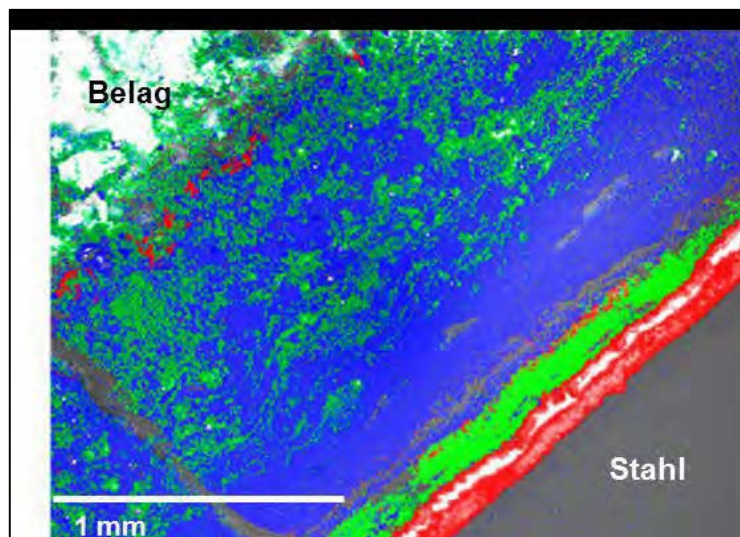
Natrium

Chlor

Schwefel

Abbildung 4: EDX-Mapping des REM Bildes aus Abbildung 3, Elemente: C, Fe, O, Na, Cl, S

Das EDX-Mapping zeigt Eisen an der Stelle des Ausgangsstahls sowie die abgeplatzte, links anschließende Eisenoxidschicht. Darin befinden sich die zuvor aufgetragenen kubischen NaCl Partikel. In der Korrosionsfront am Ausgangsstahl 15Mo3 findet man eine Schicht aus Chlor. Daran anschließend befindet sich eine schwefelhaltige Schicht. Dieses Korrosionsbild aus den Laborversuchen entspricht den Beobachtungen aus Proben der MVA.



- Sauerstoff
- Schwefel
- Chlor

Abbildung 5: EDX-Mapping eines Schliffbilds aus dem GKS, Quelle: B. Waldmann; Dissertation: Korrosion in Anlagen zur thermischen Abfallverwertung: elektrochemische Korrosionserfassung und Modellbildung, Augsburg, 2007

Vorangegangene Projekte in Zusammenarbeit mit dem Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt und anderen Projektpartnern insbesondere im vom BMBF im Rahmen des Programms Matressource geförderte Projekt VOKos (Effizienzsteigerung durch verfahrenstechnische optimierende Korrosionsschutzkonzepte in Verbrennungsanlagen mit heterogenen Festbrennstoffen) lieferten wichtige Daten bezüglich der chemischen Zusammensetzung des Rauchgases, Temperaturprofile im Rauchgasstrom sowie Korrosionsmessungen mittels Sonden.

Messmethoden

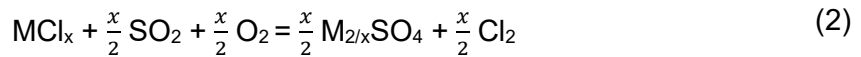
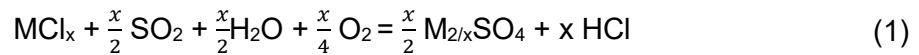
Über eine Bestimmung der Sulfatierungskinetik der Versuche kann auf die freigesetzte Chlormenge geschlossen werden. Daraus soll der Zusammenhang zwischen abgezehrter Eisenmenge und herrschender Chlorkonzentration bestimmt werden. Für die Messung der Sulfatierungskinetik stehen Nasschemische Analyseverfahren wie z.B. Fällungsreaktionen zur Verfügung. Des Weiteren kann mittels Ionenselektiver Elektrode (ISE) über eine Messung der Chloridionenkonzentration im Waschwasser (Abbildung 7, Nummer 5) auf die ablaufende Sulfatierungsreaktion zurückgeschlossen werden. Eine weitere Analyseverfahren ist die Online Messung der Gaszusammensetzung während der Reaktion mittels Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometer (FTIR).

Die Korrosion der Stahlproben wird über den Massenverlust der eingesetzten Stahlproben vor und nach dem Abreinigen mittels Säure und Inhibitor nach Versuchsdurchführung ermittelt. Für eine bildgebende Auswertung steht ein Rasterelektronenmikroskop mit EDX zur Verfügung. Back-scattered-electron (BSE) Aufnahmen geben Aufschluss über das auftretende Korrosionsbild der Stahlproben. Mittels energy-dispersive-X-ray spectroscopy (EDX) können die an der Reaktion teilnehmenden Elemente detektiert und lokalisiert werden.

Vorangegangene Messungen haben ergeben, dass die Korrosion maßgeblich von der auftretenden Chlorspezies, d.h. vom Verhältnis HCl zu Cl₂ abhängt. Um diese Ergebnisse weiter quantifizieren zu können, ist es wichtig neben dem entstandenen HCl auch die Cl₂ Menge zu detektieren. Dies konnte bereits mittels Messung des Reaktionsgases in einem Massenspektrometer mit Gaschromatograph erfolgen. Ein solches Messgerät steht dem Lehrstuhl bislang nicht zur Verfügung, verspricht aber aufschlussreiche Messergebnisse bezüglich Chlorspezies in der Gasatmosphäre.

4. Sulfatierungsreaktion

Bei der Sulfatierungsreaktion erfolgt die Umwandlung antransportierter Chloride in die entsprechenden Sulfate unter der Freisetzung von Chlor als HCl und/oder Cl₂.



Die Sulfatierungskinetik hängt dabei von verschiedenen Faktoren ab, wie u.a. der durch Temperatur oder katalytisch wirkenden Reaktionszusätzen (insbesondere auch Eisenoxide) bestimmten **Umsatzrate**, sowie der angelieferten **Chlormenge**, abhängig von der Partikelzusammensetzung und -größe, sowie der für die Sulfatierungsreaktion benötigten **SO₂-Konzentration** im Rauchgas. Diese Einflussfaktoren müssen berücksichtigt werden, um Aufschluss über die Freisetzungsgeschwindigkeit sowie die Gesamtmenge des freigesetzten Chlors geben zu können. Das Chlor kann nun am Stahl unter Bildung von Eisenchlorid das Eisen abzehren. Welche Auswirkung ein Chlormolekül auf die Schädigung des Stahls haben kann, ob also eine Art Kreisprozess aufgrund der stetigen Wiederfreisetzung des Chlors auftritt, ist eine weitere wichtige Fragestellung, die es noch zu klären gilt.

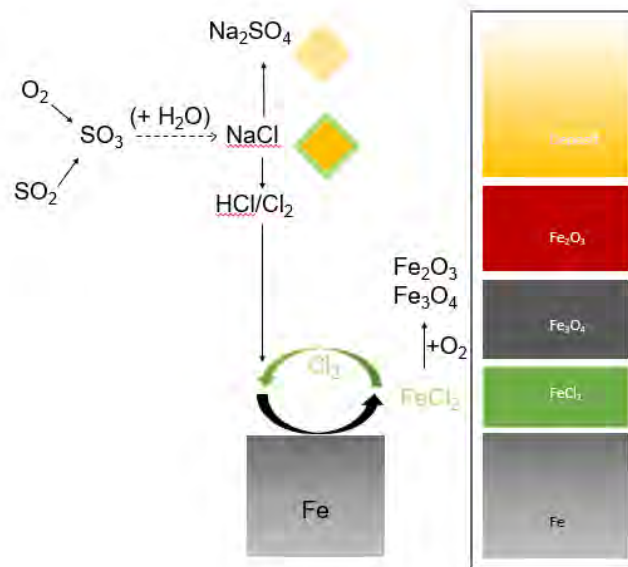


Abbildung 6: Sulfatierungsreaktion eines Alkalichlorids und Chlorangriff am Stahl, schematischer Schichtaufbau

Um die elementaren Prozesse im Belag zur Sulfatierung von Chloriden unter kontrollierten Bedingungen nachzustellen, wird ein Labor-Versuchsaufbau genutzt. Der Gesamtgasfluss beträgt ~1500 ml/min, bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,071 m/s.

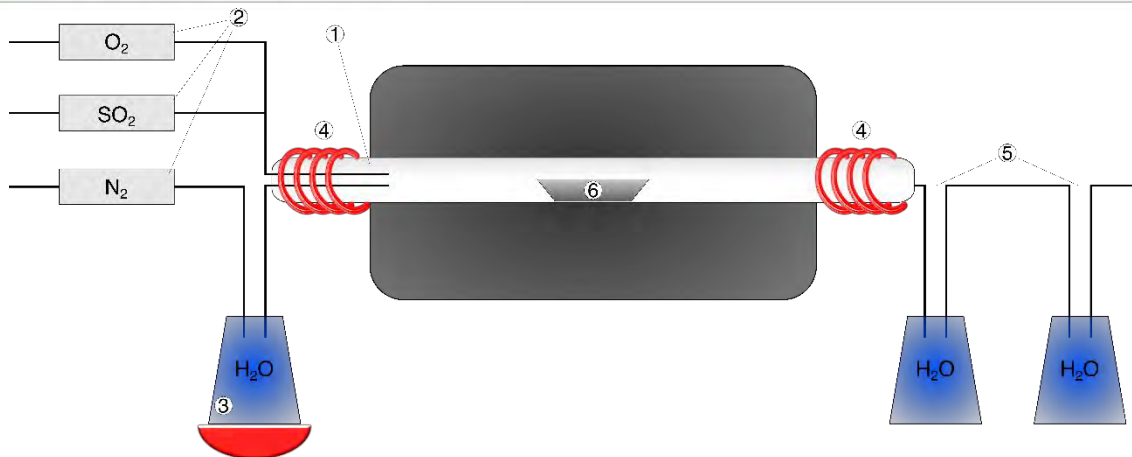


Abbildung 7: Labor-Versuchsaufbau Universität Augsburg; 1:Quarzglasrohr in Rohröfen, 2:Gasdurchflussregler, 3:beheizte Wasserwaschflasche, 4:Heizmanschetten,5:Waschwasserflaschen, 6:Alsint-Probentiegel

In diesem kann die Gaszusammensetzung sowie herrschende Temperaturen gezielt eingestellt und variiert werden, womit unterschiedliche Messungen durchgeführt und Einflüsse untersucht werden können. Auf diese Weise kann bestimmt werden, wie rasch die Sulfatierung chloridischer Partikel als Funktion der Temperatur, der Gasatmosphäre und der Zugabe von Eisenoxiden als Katalysator erfolgt und welche resultierende Korrosion der Stahlproben resultiert.

Sulfatierungsreaktion – SO₂ Abhängigkeit

In Laborversuchen wurde die Abhängigkeit des Umsatzes von der SO₂ Konzentration ermittelt. Hierzu wurde auf Stahlproben ein Mix aus CaCl₂ und Fe₂O₃ gegeben und bei 550°C für 2h einer Rauchgasatmosphäre mit variierender SO₂ Konzentration von 0-1 vol% ausgesetzt.

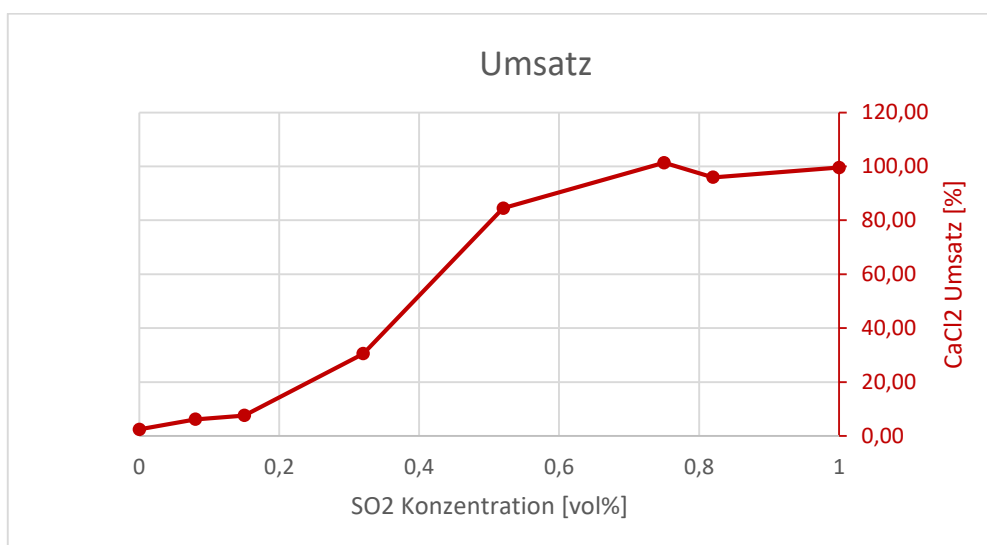


Abbildung 8: Umsatz in Abhängigkeit von SO₂, 15Mo₃+0,3g CaCl₂+0,5g Fe₂O₃ (mixed), 550°C, 2h

Der Umsatz des Chlorids nimmt mit steigender SO₂ Konzentration zu. Für hohe SO₂ Konzentration wird innerhalb der 2 Stunden Versuchszeit bereits ein Umsatz von 100% der zugegebenen CaCl₂ Menge erreicht, weshalb die Kurve sättigt. Die raschen Umsatzzeiten innerhalb weniger Stunden bedingt durch eine hohe Umsatzrate sind auf die katalytische Wirkung des Eisenoxids zurückzuführen, siehe Sulfatierungsreaktion – Einfluss von Eisenoxid.

In der Anlage herrschen SO₂ Konzentrationen im Bereich um 300 ppmv. Eine Abschätzung der Chlormenge liefert eine ausreichende SO₂ Menge für die Sulfatierungsreaktion. Laut Formel (1) und (2) benötigt 1 Mol Chlor 0,5 Mol SO₂.

SO ₂ Menge im Rauchgas	~ 0,3 g/m ³	4,7*10 ⁻³ mol/m ³
Gesamtpartikelfracht	2,4 g/m ³	
Annahme: Chloranteil 10%	0,24 g/m ³	6,8*10 ⁻³ mol/m ³

Sulfatierungsreaktion – Einfluss von Eisenoxid

Eisenoxid wirkt laut Dunn et al. [3] stark katalytisch auf die Reaktion von SO₂ zu SO₃. Letzteres bedingt eine vielfach raschere Sulfatierungsreaktion. Es zeigt sich folgender Einfluss auf die Umsatzrate der Chloride zu Sulfaten. Aufgetragen ist die Umsatzrate k, d.h. die Molmenge NaCl, welche pro Partialdruck SO₂, Zeit und Oberfläche der Chloridpartikel zu Sulfat umgesetzt wird, gegen den Massenanteil von Eisenoxid am Belagszusatz aus NaCl und Fe₂O₃. Das Ganze wurde in wasserhaltiger (~6% O₂, ~0,6% SO₂, ~20% H₂O, Rest N₂) und wasserfreier Atmosphäre untersucht. Es handelt sich um jeweils 4 Stunden Versuchszeit bei 600°C.

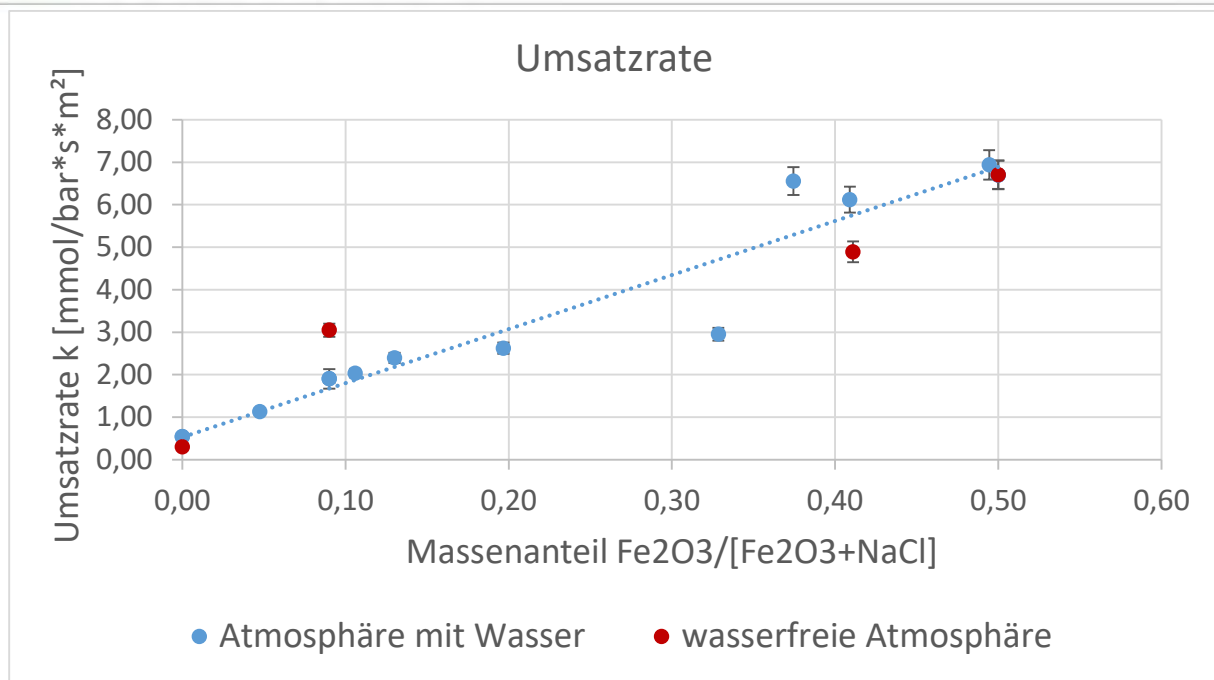


Abbildung 9: Umsatzrate k , 1g NaCl+xg Fe₂O₃ auf 15Mo₃, 600°C, 4h

Mit zunehmendem Eisenoxidanteil steigt die Umsatzrate linear an. Für eine Massenzugabe von 1:1 Eisenoxid zum betrachteten NaCl ergibt sich somit eine Steigerung Umsatzrate um den Faktor 10, was mit einer zehnfachen Sulfatierungsgeschwindigkeit einhergeht. Damit gelangt man unter der Verwendung der Umsatzrate von 7 mmol/bar*s*m² zu einer Sulfatierungsdauer von ca. 3 Stunden für einen 5µm Chloridpartikel bei 400ppmv im Rauchgas. Damit ergäbe sich eine vollständige Chlorfreisetzung innerhalb der Abreinigungszyklen. Eine Umsatzrate im niedrigen Stundenbereich ist schnell genug, um angelagertes Chlor innerhalb der 8-stündigen Abreinigungszyklen, nicht aber bereits in der Flugphase (einige Sekunden) zu sulfatieren. Hieraus ergibt sich die Hauptfreisetzung von Chlor im Belag am Stahlwerkstoff. Ein Einfluss durch den Wassergehalt in der Atmosphäre zeigt sich bei der Umsatzrate kaum.

5. Korrosion am Stahl

Weiterhin konnte experimentell bestimmt werden, wie stark der Korrosionsangriff bei gegebener Cl-Freisetzung ist. Hierzu wird die Abzehrung von 15Mo₃ Stahlproben mit den verschiedenen Eisenoxid/Natriumchlorid-Zusätzen aus den vierstündigen Experimenten bei 600°C bestimmt.

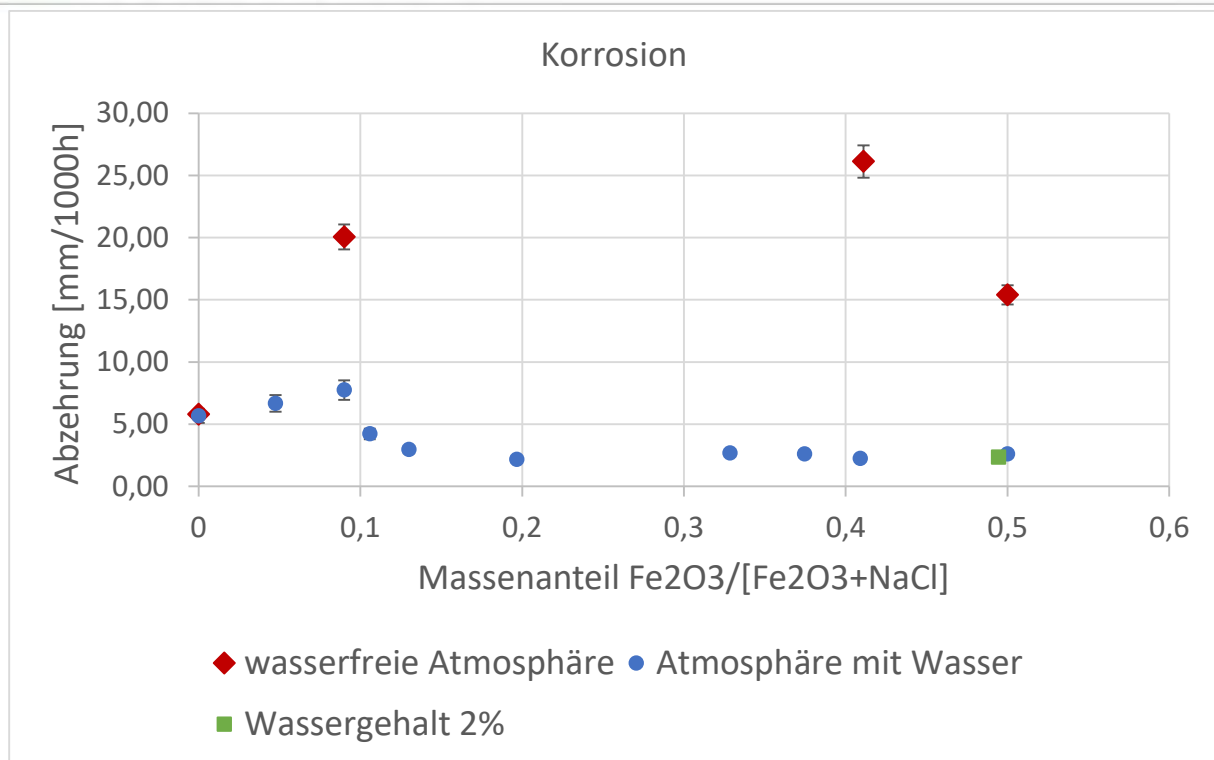


Abbildung 10: Abzehrung, 1g NaCl+*x*g Fe₂O₃ auf 15Mo₃, 600°C, 4h

Hier ergibt sich bislang ein eher widersprüchliches Verhalten. Eine erhöhte Cl-Freisetzung durch Zugabe von katalytischem Eisenoxid führt in wasserhaltiger Atmosphäre nach einem kurzen Anstieg zu einem Rückgang der Korrosion. Trotz vermehrter Chlorfreisetzung ergibt sich eine Abzehrung, welche unterhalb der Proben ohne Eisenoxidzusatz (Massenanteil 0) liegt. Möglicherweise bedingt der Eisenoxidzusatz eine Verschiebung des HCl/Cl₂-Gleichgewichts hin zum weniger aggressiven HCl. Eine Reduzierung der Wasseratmosphäre von 20% auf 2% liefert eine vergleichbare Abzehrung. Erst in wasserfreier Atmosphäre ändert sich das Bild. Die Experimente in trockener Atmosphäre ergeben für die Proben ohne Oxidzusatz eine vergleichbare Abzehrung, bei Eisenoxidzusatz ergibt sich jedoch eine erhebliche Steigerung des Korrosionsangriffs bedingt durch freigesetztes Cl₂.

Weiterhin ist noch nicht geklärt, welchen Einfluss der Kreislauf von Cl durch die Reaktionskette Bildung von Eisenchlorid am Stahl → Verdampfung und Reaktion mit Sauerstoff → neuerliche Freisetzung von Cl mit möglicher Reaktion am Stahl auf die Gesamtkinetik hat.

REM-Analysen

Mittels Rasterelektronenmikroskopie und EDX sollen die Unterschiede der Chlorfreisetzung und Eisenabzehrung nachvollzogen werden. Für die Stahlproben mit reinem NaCl ergibt sich folgendes Bild.

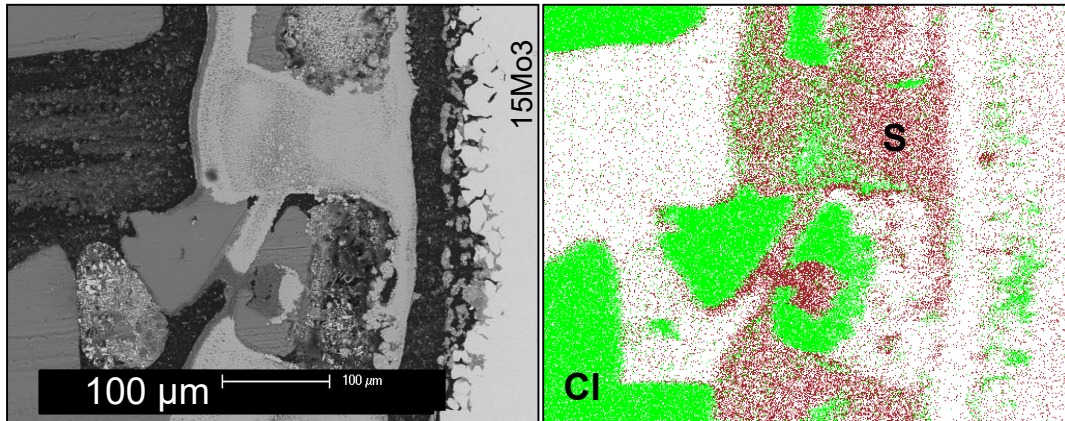


Abbildung 11 REM und EDX, 1g NaCl auf 15Mo3, 600°C, 4h [N₂/O₂/SO₂/H₂O]

Es zeigt sich der relativ geringe Umsatz von Chlorid zu Sulfat, die kubischen NaCl Partikel liegen noch weitestgehend vor (Cl) und sind von einer dünnen dunklen Sulfatschicht umgeben. Das freigesetzte Chlor findet sich teilweise an der Korrosionsfront unmittelbar am Ausgangsstahl und sorgt dort für eine Stahlabzehrung. Daran anschließen befindet sich eine von Sulfaten durchsetzte Schicht aus Eisenoxiden einer Dicke von etwa 150 µm.

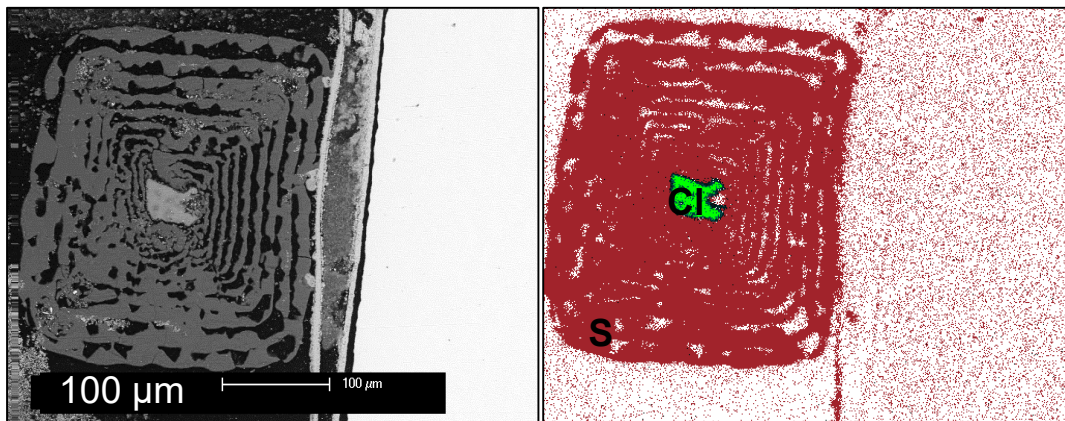


Abbildung 12 REM und EDX, 1g NaCl+1gFe₂O₃ (mixed) auf 15Mo3, 600°C, 4h [N₂/O₂/SO₂/H₂O]

Durch den Zusatz von Eisenoxid erhöht sich die Umsatzrate, das ursprüngliche NaCl-Partikel ist fast vollständig zu Na₂SO₄ sulfatiert, was man im EDX aus Abbildung 12 erkennt. Es wurde nennenswert Chlor freigesetzt, welcher sich jedoch nicht am Stahl wiederfindet. Die Abzehrung des Stahls ist geringer, was sich ebenfalls an einer reduzierten Oxidschicht von ca. 50 µm erkennen lässt.

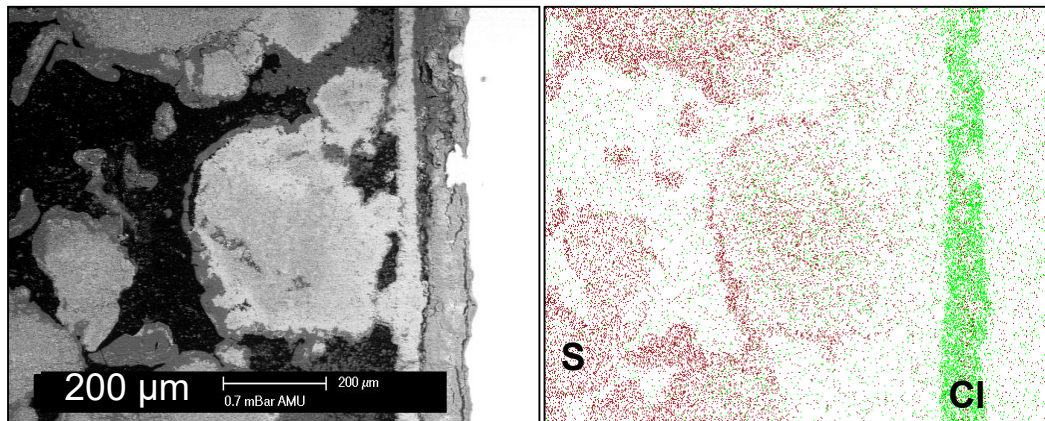


Abbildung 13 REM und EDX, 1g NaCl+1gFe₂O₃ (mixed) auf 15Mo₃, 600°C, 4h [N₂/O₂/SO₂]

Die Ergebnisse in wasserfreier Atmosphäre sind in Abbildung 13 dargestellt. Aufgrund der hohen Umsatzrate befinden sich keine Chloride mehr im Belag (links im Bild). Diese wurden vollständig zu Sulfaten umgewandelt. Das als Cl₂ freigesetzte Chlor befindet sich an der Stahloberfläche. Es reagiert dort mit Eisen zu Eisenchlorid und sorgt für eine Abzehrung des Stahls. Diese fällt in Anwesenheit des Chlors sehr hoch aus, Die Korrosionsschichten erreichen Dicken von über 200 µm in der Versuchszeit von 4 Stunden.

Die REM Untersuchungen stützen damit die Ergebnisse aus den Sulfatierungs- und Abzehrungs-Untersuchungen aus Abbildung 9 und Abbildung 10. Die Anwesenheit von Eisenoxid erhöht die Umsatzrate, jedoch ergibt sich in einer Atmosphäre mit Wasser eine Reduktion der Stahlabzehrung, in wasserfreier Atmosphäre ist diese deutlich gesteigert. Eine mögliche Erklärung könnte eine Verschiebung des Gleichgewichts der Chlorspezien HCl und Cl₂ sein.

6. Lösungsansatz zur Modellbildung

Folgende vier Mechanismen gilt es zu klären, um eine Vorhersage der Korrosion zu ermöglichen:

I. Deposition der Partikel

Fragestellung: Welche Partikelfracht trifft auf die Stahlbauteile und liefert dort welche Menge chlorhaltiges Material an?

Lösungskonzept: Modellierung der Abscheidung von Partikel unterschiedlicher Größe am Rohr, detaillierte Einfangexperimente in der Anlage

II. Chlorfreisetzung aus Partikeln

Fragestellung: Welche Chlormenge wird bei den herrschenden Anlagenbedingungen freigesetzt und wie verteilt sich das freigesetzte Cl auf das weniger korrosive HCl und das sehr aggressive Cl₂?

Lösungskonzept: Laborversuche und Berechnungen zur Sulfatierungskinetik

III. Transport des Chlors zum Stahl

Fragestellung: Wie und in welcher Zeit gelangt welche Menge Chlor durch dicke Beläge zum Stahlwerkstoff?

Lösungskonzept: Berechnung und Simulation des Diffusionsvorgangs

IV. Korrosionsangriff am Stahl

Fragestellung: Welche Abzehrung ergibt sich bei herrschender Temperatur durch vorhandene Chlormenge/ -spezies? Welche Rolle spielt ein Kreislauf des Cl?

Lösungskonzept: Laborexperimente und Probenauswertung aus der MVA



7. Literaturverzeichnis

- [1] O. Daniel, Hochtemperaturkorrosion in Müllverbrennungsanlagen - Die Kinetik der Chlorfreisetzung als bestimmender Faktor, Augsburg, 2017.
- [2] H. Grabke, E. Reese und M. Spiegel, „The effects of chlorides, hydrogen chloride and sulfur dioxide in the oxidation of steels below deposits,“ *Corrosion Science*, Vol. 37, No. 7., pp. 1023-1043, 1995.
- [3] J. Dunn, H. Stenger und I. Wachs, „Oxidation of SO₂ over supported metal oxide catalysts,“ *Journal of Catalysis* 181, pp. 233-243, 1998.