



Bestimmung kinetischer Daten zur Sulfatierung von Chloriden

F. Haider¹, S. Horn¹, Z. Haque¹, M. Bauer¹, S. Maisch¹, R. Warnecke²

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

²Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt GmbH,
Hafenstraße 30, 97424 Schweinfurt

Feuerung und Kessel – Beläge und Korrosion – in Großfeuerungsanlagen
VDI – Fachkonferenz
Frankfurt, 22.-23.06.2010

1. Motivation

Der Einsatz korrosiver Brennstoffe in der thermischen Abfallverwertung, aber auch bei der Nutzung von Ersatzbrennstoffen oder der Verbrennung von Biomasse führt zu erheblichen Korrosionsproblemen auf den Wärmetauscherflächen, insbesondere auf den Endüberhitzern.

Verantwortlich hierfür ist primär die Hochtemperatur-Chlorkorrosion, die durch eine Chlorfracht im Brennstoff (bei Abfallverbrennung) von ca. einem Massenprozent Chlor Brennstoff verursacht wird. Quelle des Chlors sind zum einen organische Chlorverbindungen in chlorierten Kohlenwasserstoffen wie PVC, andererseits anorganisches Chlor als Kochsalz (NaCl) oder KCl. Während der Verbrennung wird das organische Chlor teils umgewandelt in anorganische Verbindungen wie CaCl_2 , teils als HCl-Gas freigesetzt [Kautz 2006]. Gasförmige Chlorverbindungen sind nur zu einem geringen Teil für die gefundenen Korrosionsraten verantwortlich, wie in Laborexperimenten etwa von [Spiegel 2006] gezeigt wurde. Daher ist heute fast einhellige Meinung, dass chloridische Partikel als Feststoff oder Flüssigphase bestimmend für die Korrosion sind. Diese Partikel werden entweder direkt aus dem Brennbett freigesetzt oder aber entstehen durch homogene oder heterogene Keimbildung aus gasförmigen Chloriden während der Flugphase. Gasförmige Chloride dürften eine vernachlässigbare Rolle spielen, wie folgende Abschätzung zeigt:

Tabelle 1: Dampfdrücke der relevanten Chloride und Deposition bei einer Rauchgasgeschwindigkeit von 5 m/s

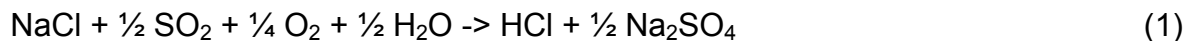
Temp. [K]	log(p) CaCl_2	Mol/mm ² s	log(p) NaCl	Mol/mm ² s	log(p) KCl	Mol/mm ² s	log(p) K_2Cl_2	Mol/mm ² s
700	-14,73	1,61E-022	-9,14	6,28E-017	-8,62	2,05E-016	-9,63	2,02E-017
800	-11,77	1,27E-019	-7,07	6,45E-015	-6,63	1,78E-014	-7,36	3,28E-015
900	-9,49	2,19E-017	-5,47	2,25E-013	-5,09	5,44E-013	-5,62	1,59E-013
1000	-7,67	1,29E-015	-4,21	3,70E-012	-3,88	8,01E-012	-4,26	3,30E-012

Tabelle 1 zeigt die Dampfdrücke der hier relevanten Chloride und die hieraus folgende Depositionsrate bei einer Rauchgasgeschwindigkeit von $v_{\text{RG}}=5\text{m/s}$. Zu vergleichen sind diese Zahlen mit dem Antransport über Partikel, der bei einer Partikelfracht von 2g/m^3 und einem Chlorid-Anteil von ca. 10% auf einen Antransport von ca. $1.7 \cdot 10^{-8} \text{ Mol/mm}^2\text{s}$ führt, also um viele Größenordnungen mehr Chlor auf die Überhitzerflächen bringt.

2. Chemie der Umwandlung – Literaturübersicht

Der Korrosionsangriff durch die chloridhaltigen Partikel erfolgt nach bisherigem Kenntnisstand durch auf den Rohren abgelagerte chloridische Partikel, die in einer

Umsetzung zu den thermodynamisch stabileren Sulfaten Chlor als HCl (bei hinreichend hohem H₂O-Gehalt der Atmosphäre) etwa gemäß folgender Reaktion



oder als Cl₂ (in trockener Atmosphäre)



freisetzen. Diese Sulfatierungsreaktion erfolgt nur in geringem Maße in der Gasphase [Glarborg 2005], da die Wahrscheinlichkeit gering ist, dass die hierfür nötigen drei Reaktanden zusammentreffen. Die Umsetzung in Zwischenschritten – Oxidation des SO₂ zu SO₃ und anschließende Sulfatierung würde zwar rascher ablaufen, jedoch ist die homogene Aufoxidation des SO₂ ebenfalls sehr langsam. [Glarborg 2005, Steinberg 2002]. In der Partikelphase ist die Umsetzung ebenfalls langsam, so dass nur ein geringer Teil im freien Flug umgesetzt wird. Der größte Teil der Sulfatierungsreaktion erfolgt in deponierten Partikeln, die in den Belag eingebaut sind und dort dann chloridische Gase freisetzen. Die Kinetik dieser Umsetzung als Funktion von Teilchengröße, Umgebungsatmosphäre und Temperatur ist für Partikel aus NaCl in mehreren Untersuchungen beschrieben worden [Boonsongsup1997, Hendriksson1979, Fielder 1984, Nordsieck2007]], wobei die Ergebnisse teils widersprüchlich sind. Für KCl und CaCl₂ gibt es nur sehr vereinzelte Studien [Iisa1999, Matsuda2005, Nordsieck2007].

Hendriksson und Mitarbeiter [Hendriksson1979] untersuchten die Sulfatierung von NaCl in einem Gasgemisch aus SO₂, O₂, H₂O und N₂. Die Salzpartikel hatten eine Größe von einigen hundert Mikrometern bis einigen Millimetern. Die Reaktion folgt einem linearen Zeitgesetz. Die Abhängigkeit der Umwandlungsrate vom SO₂ – und vom O₂-Partialdruck folgt einem Quadratwurzelgesetz:

$$\frac{dn_{\text{HCl}}}{dt} = k p_{\text{SO}_2}^{1/2} p_{\text{O}_2}^{1/2} \quad (3)$$

und die Umwandlungsrate (bestimmt aus der Menge freigesetzten HCl) für T=600°C wird mit k=1.4 · 10⁻⁵ mol/(min atm cm²) abgeschätzt. Allerdings wird als Reaktionsfläche nicht die tatsächliche Oberfläche des eingesetzten NaCl sondern die der verwendeten Tiegel verwendet.

Die Wurzelabhängigkeit lässt sich aus der Reaktionsgleichung (1) nicht direkt herleiten; zu erwarten ist für O₂ eine Proportionalität zur vierten Wurzel. Nimmt man hingegen an, dass ein Zwischenschritt ratenbegrenzend ist – etwa die Reaktion von Schwefeldioxid zu Schwefeltrioxid:



wäre diese Abhängigkeit erklärbar, falls man annimmt, dass diese Reaktion auf katalytisch wirkenden Oberflächen abläuft und dass die Adsorption der Reaktanden der langsamste Schritt ist.

Erstaunlich hingegen ist der Befund, dass die Reaktionsrate nicht vom Wassergehalt der Atmosphäre abhängt. Eine Abhängigkeit der Umwandlungsrate vom Partikelradius wird ebenfalls nicht gefunden.

Als ratenbegrenzender Teil der einzelnen Reaktionsschritte wird gefunden, dass mit großer Wahrscheinlichkeit die Oxidation von SO_2 zu SO_3 an (möglicherweise katalytisch wirkenden) Oberflächen entscheidend ist und die Umwandlungskinetik kontrolliert.

Fielder [Fielder1984] untersuchte ebenfalls die Sulfatierung von NaCl, allerdings von Einkristallen. Sein wichtigstes Ergebnis dürfte sein, dass unter SO_3 die Reaktion um etwa drei Größenordnungen schneller abläuft als unter SO_2 . Dies passt zu der Hypothese, dass die Aufoxidation des Schwefels der kritische Schritt ist. Anders als [Henriksson1979] findet er allerdings eine deutliche Abhängigkeit vom Feuchtigkeitsgehalt der Atmosphäre.

Eine recht ausführliche Studie wurde schließlich von [Boonsongsup1997] durchgeführt. Sie fanden ebenfalls einen zeitlich linearen Verlauf der Umwandlung, ein einfaches Arrheniusverhalten für die Temperaturabhängigkeit mit einer Aktivierungsenergie $\Delta G = 17,3 \text{ kJ/mol}$ und eine recht komplex Abhängigkeit von der SO_2 -Konzentration.

Im Bereich niedriger SO_2 -Konzentration (wobei dieser Bereich in den Untersuchungen noch immer um mindestens einen Faktor 10 über dem typischerweise in MVA gefundenen liegt) findet er eine Abhängigkeit $\sim (p_{\text{SO}_2})^{2/3}$.

Leider lassen sich die Ergebnisse von Boonsongsup nur schwer mit denen von Henriksson vergleichen, da jeweils nur unvollständige Angaben über die Details der Experimente gemacht werden.

Matsuda und Koautoren [Matsuda2005] untersuchten systematisch die Sulfatierung verschiedener Chloride, NaCl, KCl und CaCl_2 . Sie finden, dass die Reaktion mit CaCl_2 bei weitem am schnellsten abläuft, bei $723\text{K} = 450^\circ\text{C}$ findet er eine Reaktionsrate, die achtmal höher ist als für NaCl und 18mal höher als für KCl. Die gefundenen Umwandlungsraten liegen für NaCl um etwa einen Faktor 10 höher als in [Boonsongsup1997] angegeben. Als Abhängigkeit von den Partialdrücken der Reaktanden

$$\frac{dn_{\text{HCl}}}{dt} = k p_{\text{SO}_2}^k p_{\text{O}_2}^l p_{\text{H}_2\text{O}}^m \quad (5)$$

werden variable Exponenten gefunden, insbesondere auch eine deutliche Abhängigkeit vom Wassergehalt (s. Tab. 2):

Tabelle 2: Exponenten für die Abhängigkeit der Sulfatierungsrate von den Partialdrücken der Reaktanden nach Gleichung (5) (aus [Matsuda2005])

	Temperatur	k	l	m
CaCl ₂	623K - 923K	0,1	0	0,2
CaCl ₂	923K-1073K	0,4	0	0,6
NaCl	623K - 923K	0,3	0,6	0,2
NaCl	923K-1073K	1,4	0,7	0,8
KCl	623K - 923K	0,2	0,3	0,3
KCl	923K-1073K	0,5	0,4	0,7

[Nordsieck2007] untersuchte die Sulfatierung von NaCl und CaCl₂. Er fand neben flächenbezogenen Umwandlungsraten, die etwas höher lagen als in [Boonsongsup1997], dass HCl im Reaktionsgas die Sulfatierung deutlich beschleunigt.

3. Eigene Untersuchungen

Wegen der mehr oder weniger stark differierenden Resultate und, da es andererseits für das Verständnis und eine Kontrolle der die Korrosion bestimmenden Prozesse unabdingbar ist, die Sulfatierung der Chloridpartikel quantitativ zu verstehen und modellhaft zu beschreiben, wurde ein Versuchsaufbau aufgebaut, in dem unter kontrollierten Bedingungen Chloridpartikel in einem Gasstrom sulfatiert werden.

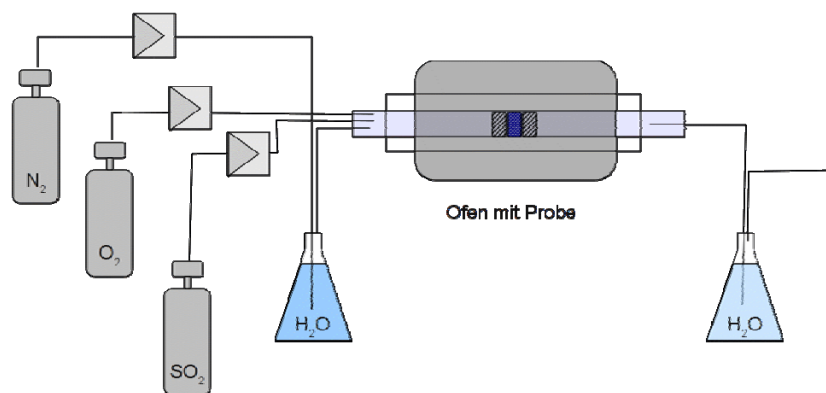


Abbildung 1: Schema des Versuchsaufbaus zur Messung der Sulfatierung

Abbildung 1 zeigt schematisch den Aufbau. Die Probe befindet sich zwischen Quarzwolle in einem Quarzrohr von 40mm Innendurchmesser in einem horizontalen Ofen. Die Gase N_2 , O_2 und SO_2 werden über Durchflussregler in der gewünschten Menge eingebracht, wobei der Stickstoff durch eine Wasserflasche geleitet wird und über die Temperatur des Wassers der Feuchtigkeitsgrad des Gases eingestellt wird. Der Grad der Umwandlung wird ähnlich wie in den zitierten Arbeiten zum einen über die Bestimmung des freiwerdenden HCl (mit dem photometrischen Test auf Cl_2 mit dem Standardreagenz Merck-100599 Chlor-Test konnte wie erwartet in der Lösung kein Cl_2 nachgewiesen werden), zum anderen über den quantitativen Nachweis von Sulfat im Reaktionsprodukt bestimmt. Zur Bestimmung des freigesetzten HCl wird das austretende Reaktionsgas durch eine oder mehrere Waschflaschen geleitet und anschließend der HCl-Gehalt im Wasser gemessen durch Titration mit $AgNO_3$ und gleichzeitiger Leitfähigkeitsmessung. Im Leitfähigkeitsminimum liegt das Silbernitrat in stöchiometrischem Verhältnis zum Gehalt an Cl^- vor.

Die Probe, zunächst NaCl, wurde gemahlen und nach Größenklassen getrennt. Das Pulver wird zwischen Quarzwolle in dem Reaktionsrohr platziert und im Experiment von Gas umströmt. Anschließend wird das Reaktionsprodukt und das verbleibende Chlorid mit Wasser ausgewaschen und in der Lösung die Menge des entstandenen Sulfats durch Fällung mit $BaCl_2$ bestimmt. Hierbei wandelt sich das gelöste Na_2SO_4 in NaCl, das $BaCl_2$ in unlösliches $BaSO_4$ um. Letzteres wird anschließend abfiltriert und die Menge gravimetrisch quantifiziert. Hieraus lässt sich die Umsatzrate des NaCl zu Na_2SO_4 ermitteln. Beide Nachweismethoden – Bestimmung des freigesetzten HCl und des entstandenen Na_2SO_4 – liefern konsistente Resultate, obwohl zu den Ergebnissen in der Literatur noch erhebliche Diskrepanzen bestehen (möglicherweise bedingt durch abweichende Strömungsgeschwindigkeit der Reaktionsgase).

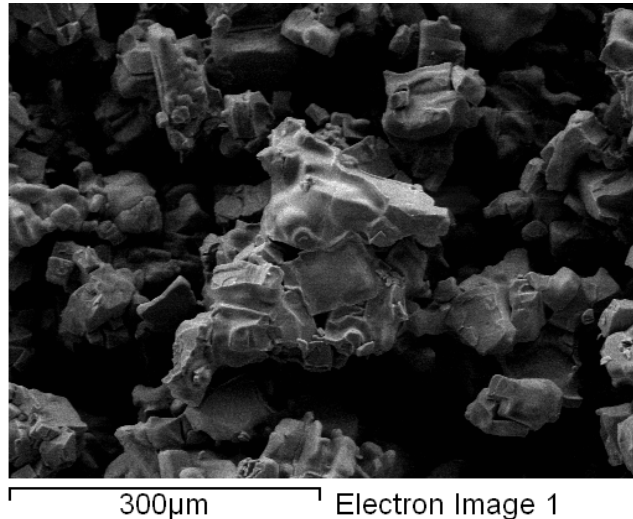


Abbildung 2: Rasterelektronenmikroskopisches Bild des sulfatierten NaCl. Man erkennt die durch die Sulfathülle abgerundete Struktur.

Erste Experimente wurden durchgeführt mit NaCl Partikeln einer Korngröße von 20-100µm, die Strömungsgeschwindigkeit des Gases betrug ca. 0,02 m/s (entsprechend einem Gesamtgasfluss von 1,45 dm³/min). Abb. 2 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer NaCl-Probe nach der Sulfatierungsreaktion.

Die sonstigen Parameter der Experimente und die Ergebnisse des Umwandlungsgrads (in rot) zeigt Tabelle 3:

Tabelle 3: Parameter der Experimente und Ergebnisse (rot) des Umwandlungsgrads

	Umgesetztes NaCl [mg]	Einwaage NaCl [g]	Gasfluss [l/min]	v _{Gas} [m/s]	O ₂ [Vol%]	SO ₂ [Vol%]	H ₂ O [Vol%]	N ₂ [Vol%]	Temp. [°C]	Zeit [s]	Umsatz [%]	Umsatz aus HCl [%]
001	1,70	0,04253	1,45	0,019	5,2	0,69	7,2	86,9	650	3600	4,00	
002	30,79	0,64753	1,47	0,019	6,8	0,68	7,0	85,5	650	3600	4,76	
003	36,71	0,68923	1,40	0,019	5,4	0,82	3,7	90,1	650	5400	5,33	7,0
004	54,13	1,12835	1,49	0,020	5,0	0,67	9,7	84,6	650	5400	4,80	(45,6)
005			1,5	0,020	5,5	0,73	1,9	91,9	650	9000		8,7
006			1,5	0,020	5,4	0,72	3,6	90,3	650	9000		(1,2)
Matsuda	1,5	0,098	5,0	0,9	10	84,1	650	3600	10	
Matsuda	1,5	0,098	5,0	0,9	10	84,1	650	5400	15	
Boonsongsup			0,9	0,048	5,0	0,3	10	84,7	600	5400	0,5	
Nordsieck					17	0,02	15	68	650	7200	1,2	

Man erkennt, dass die Ergebnisse von Matsuda etwas höher liegen, wobei die experimentellen Bedingungen nicht ganz gleich waren. Insbesondere war in unseren Versuchen die Strömungsgeschwindigkeit deutlich niedriger. Boonsongsup hingegen findet deutlich niedrigere Werte, was nicht allein aus der niedrigeren Temperatur erklärbar ist. Leider war in den bisherigen Experimenten der Wassergehalt des Reaktionsgases nicht hinreichend gut einstellbar.

4. Zusammenfassung

Aus der zitierten Literatur und den bisherigen eigenen Ergebnissen ergibt sich klar, dass die Sulfatierung chloridischer Partikel ein langsamer Prozess ist, der sicher im wesentlichen erst in den deponierten Belägen abläuft. Legt man etwa die Daten von Matsuda zugrunde, folgt aus einer Volumenabnahme von ca. 10% in 3600s eine Radiusabnahme von ca. 3,3%, d.h. bei Radien von 50µm eine Abnahme um 1,5µm. Extrapoliert man diese Daten auf die kurzen Zeiten von ca. 10s (entsprechend einem Transportweg im Kessel von ca. 50m, also etwa durch den ersten und zweiten Zug), die die Partikel im Flug zurücklegen, dann dürften während dieser Zeit nur Partikel mit Radien von wenigen nm sulfatiert werden. Die in den Experimenten gewählten SO₂-Konzentrationen sind um einiges höher als im Rauchgas einer MVA, so dass die Sulfatierung in einer MVA noch langsamer abläuft. Andererseits zeigen die Arbeiten von Fielder, dass SO₃ die Sulfatierung erheblich beschleunigt. Daher besteht die Möglichkeit, dass in Anwesenheit katalytisch wirksamer Oberflächen, etwa Eisenoxid, eine raschere Sulfatierung stattfindet. Schließlich zeigte Matsuda auch, dass die Sulfatierung von CaCl₂ um fast eine Größenordnung schneller erfolgt als die von NaCl. Von anderen Autoren bislang nicht bestätigt, aber für die Sulfatierung im Rauchgasstrom interessant ist der Befund von Matsuda, dass im Bereich hoher Temperaturen (oberhalb 923K=650°C) ein deutlich rascherer Anstieg mit der Temperatur erfolgt. Dies passt zum Schmelzpunkt von Chlorid-Sulfatgemischen (690°C für eutektisches KCl-26%K₂SO₄, 626°C für eutektisches NaCl-47%Na₂SO₄), aber ob dies tatsächlich auf ein teilweises Schmelzen der Partikel zurückzuführen ist, ist unklar. Im Rauchgas könnten im Prinzip auch eutektische Schmelzen von Chloridgemischen existieren (657°C=930K in NaCl-50%KCl, 641°C in CaCl₂-26%KCl). Ist allerdings wie oben gezeigt die Sulfatierungsreaktion begrenzt durch die katalytische Bildung von SO₃ und nicht durch den Transport der Reaktanden durch die Schicht aus bereits gebildetem Sulfat, sollte eine Schmelzzone die Sulfatierung nicht wesentlich beschleunigen. Allerdings können katalytisch wirksame Partikel aus Metalloxiden (z.B. Eisenoxide) die Umwandlung von SO₂ zu SO₃ stark beschleunigen und damit die Sulfatierung im Belag erleichtern.

5. Danksagung

Ein Teil dieser Arbeiten entstand im Rahmen des Projektes Efreccor II – EU 46. Die Autoren danken dem bayerischen Staatsministerium für Umwelt und Gesundheit und der Europäischen Union für die Unterstützung.

6. Literatur

- [Boonsongsup 1997] L. Boonsongsup et al., Ind. Eng. Chem. Res. 36 (1997), 4212
- [Fielder 1984] W.L. Fielder et al., J. Electrochem. Soc. 131 (1984), 2414
- [Glarborg 2005] P. Glarborg, P. Marshall, Comb. and Flame 141 (2005), 22
- [Haider 2007] F. Haider, S. Horn, B. Waldmann, R. Warnecke, Korrosion in Anlagen zur thermischen Abfallbehandlung – Charakterisierung und Analyse der Beläge und des Korrosionsangriffs in MVA, Projekt-Schlussbericht, Schweinfurt, 2007
- [Hendriksson 1979] M. Hendriksson, B. Warnquist, Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 18 (1979), 249
- [Iisa 1999] K. Iisa, Y. Lu, Energy and Fuels 13 (1999), 1184
- [Kautz 2006] K. Kautz, in Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion in Großfeuerungsanlagen, VDI Wissensforum Würzburg 2006
- [Matsuda 2005] H. Matsuda et al. Chem. Eng. Sc. 60 (2005), 545
- [Nordsieck2007] H. Nordsieck, R. Warnecke, Korrosion in Anlagen zur thermischen Abfallbehandlung – Chemische Charakterisierung von Verbrennungsgasen in Bezug auf Korrosionsvorgänge, Projekt-Schlussbericht, Schweinfurt, 2007
- [Spiegel 2006] M. Spiegel, R. Warnecke, in Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion in Großfeuerungsanlagen, VDI Wissensforum Würzburg 2006
- [Steinberg 2002] M. Steinberg, K. Schofield, Comb. and Flame 129 (2002), 453