

Leitfaden

ZUM UMGANG MIT WASSERSTOFF IN SCHWEFELSÄURE PRODUZIERENDEN ANLAGEN

Einleitung

In großtechnisch produzierenden Schwefelsäureanlagen (siehe [1]) ist infolge flächiger (metallischer) Korrosion immer mit einer Wasserstoffbildung zu rechnen. Dieser gebildete Wasserstoff kann dann mit Sauerstoff unter gewissen Umständen zu einer gefährlichen explosionsfähigen Atmosphäre (geA) führen.

In dem vorliegenden Leitfaden wird die Wasserstoffbildung vereinfacht erläutert, und es werden die Randbedingungen, die zu einer gefährlichen explosionsfähigen Atmosphäre führen können, aufgezeigt. Darauf aufbauend werden Szenarien und Maßnahmen beschrieben, um solche Anlagenereignisse zu vermeiden. Dies entbindet den Anlagenbetreiber nicht, eine individuelle Sicherheitsbetrachtung durchzuführen, um die besonderen Gegebenheiten des Einzelfalles abzubilden. Insofern können und sollen die hier beschriebenen Handlungsoptionen immer nur mögliche Varianten zum Vorgehen sein.

Der hier vorgelegte Leitfaden adressiert ausschließlich Fragestellungen der Anlagensicherheit durch Bildung einer gefährlichen explosionsfähigen Atmosphäre aus der Bildung von Wasserstoff durch Metallkorrosion. Weiterführende Betrachtungen, die sich aus dem Materialabtrag und ggf. zu stellende Fragen an die Anlagenstabilität ergeben, werden nicht erörtert.

1. Wasserstoffbildung

Bei der Korrosion durch die Schwefelsäure wird das Metall oxidiert, es entstehen entsprechende Metallsulfate und Wasserstoff.

Beispielhaft für Eisen (Stahl): $\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{FeSO}_4 + \text{H}_2$

Bei der Schwefelsäure tritt in der Regel ein flächiger Korrosionsabtrag auf. Die Abtragsrate wird in mm/Jahr angegeben, bezogen auf die Fläche von einem m². So entspricht 1 mm/(m² und Jahr) für Eisen (Fe) einer Wasserstoffmenge von 3,2 Nm³/(m² und Jahr).

D.h., für eine fiktive metallische Oberfläche (Wärmetauscher) von 800 m² mit einem Korrosionsabtrag von 0,1 mm/Jahr (technisch stabil) und 8.000 Betriebsstunden/Jahr entspräche dies einem gebildeten Wasserstoffvolumen von 0,032 Nm³/h. Für andere Metalle sind die Wasserstoffmengen ähnlich (siehe [3]).

In der folgenden Abbildung sind beispielhaft für zwei Stähle die Korrosionsraten in Abhängigkeit der Schwefelsäurekonzentration und der Säuretemperatur dargestellt.

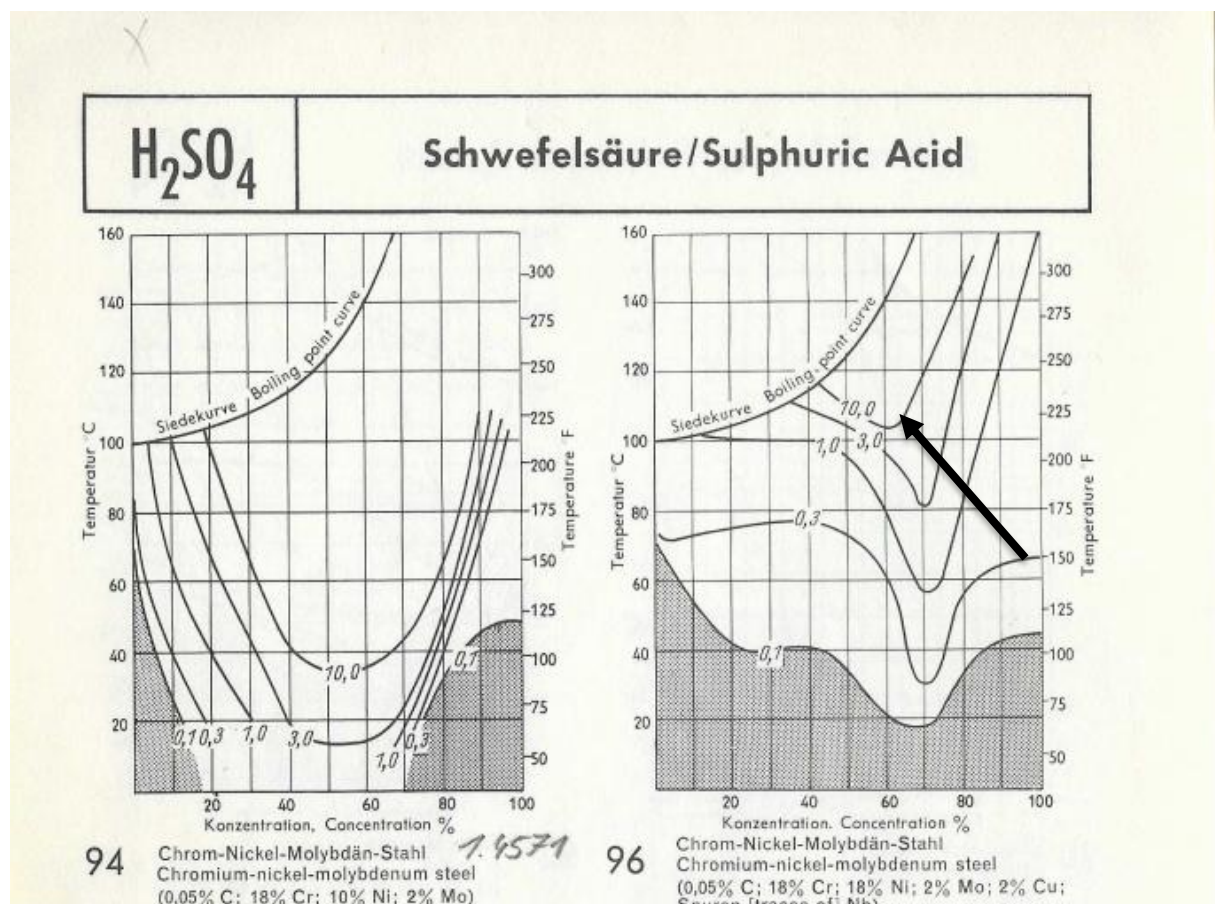


Abb. 1: Korrosionsraten als Funktion der Temperatur und der Schwefelsäurekonzentration, siehe [2]

Man sieht deutlich die Abhängigkeit vom Werkstoff, der Temperatur und der Säurekonzentration. Grundsätzlich ist bei Stählen (z.B. C-Stahl) auch der Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit zu beachten (siehe [1]). Bei angeströmten (Metall-) Oberflächen sind höhere H₂-Bildungsraten zu erwarten.

Um den Einfluss des Wassereintrags und der Temperatur besser zu verdeutlichen, wird folgendes Beispiel 1 beschrieben (siehe Pfeil in Abb. 1, Diagramm 96):

- a) Normalbetrieb: Man betreibt einen Zwischenabsorber bei einer Säurekonzentration von ca. 98,5 %, einer Temperatur von ca. 65 °C und hat 800 m² benetzte Metallfläche. Nach Abb.1 bzw. Diagramm 96 liegt man bei einer Abtragsrate von 0,3 mm/Jahr und damit bei einer Wasserstoffbildung von ca. 0,1 Nm³/h.
- b) Zuviel Wasser: Durch die Verdünnung und die damit verbundene unzureichende Kühlung steigt die Temperatur beispielsweise auf 105 °C und die Konzentration sinkt auf 63 % – damit steigt die Korrosionsrate um den Faktor 30 und die Wasserstoffbildung von ca. 0,1 Nm³/h auf ca. 3 Nm³/h.

Geht man davon aus, dass beim Design der Anlage geeignete Werkstoffe (siehe [1] Kap 4.14) verwendet und entsprechende Gestaltungsprinzipien angewandt wurden, ist neben der nicht ausreichenden Kühlung der unkontrollierte unregelmäßige Wassereintrag in die Anlage bzw. in die Schwefelsäure die Hauptursache für die Wasserstoffbildung infolge Korrosion des Anlagenstahls.

Als Wasserquellen kommen üblicherweise folgende in Betracht:

- (1) Prozesswasser zur Konzentrationshaltung
- (2) Undichtigkeit in der Wasserkühlung der Absorber
- (3) Undichtigkeit im Abhitzesystem
- (4) Luftfeuchtigkeit (speziell bei Anlagenstillständen, Revisionsabstellungen etc.)
- (5) Unsachgemäße Reinigungs- und Spülmaßnahmen, undichte Absperrarmaturen
- (6) Undichtigkeit bei sonstigen dampf- oder wassergeführten Systemen

Diese gilt es mit geeigneten Maßnahmen zu beherrschen bzw. zu vermeiden.

2. Randbedingungen

Bei der Zündung einer gefährlichen explosionsfähigen Atmosphäre reagiert Wasserstoff mit Sauerstoff in einer hoch exothermen Reaktion zu Wasser (siehe [3]).



Die hierzu benötigte Zündenergie hängt von der Gaszusammensetzung und dem Druck ab, ist aber gering. Somit ist die Zündung eines entsprechenden Gemisches im explosiven Bereich möglich.

Die Explosionsgrenzen LEL („lower explosion limit“) und UEL („upper explosion limit“) sind abhängig von der Temperatur und der Gaszusammensetzung (siehe [3]).

Bei Raumtemperatur liegt die LEL bei 3,8 mol-% H_2 in Luft und bei 3,6 mol-% H_2 in einer Mischung von 40 % N_2 plus Luft. Bei einer Temperatur von 400 °C geht die Untergrenze auf 1,5 mol-% H_2 in Luft zurück.

2.1 Normalbetrieb der Produktionsanlage

Unter Normalbetrieb wird hier verstanden, dass die Anlage produziert und alle Parameter im Sollbereich sind (Beispiel 1 a)). Im Beispiel 1 b) ist die Abweichung, dass zu viel Wasser in den Zwischenabsorber käme, ohne dass eine Störung (s. Kap. 3.1) vorliegt.

Nach 1 a) ergibt sich eine Wasserstoffbildungsrate von 0,1 Nm^3/h .

Nach 1 b) ergibt sich eine Wasserstoffbildungsrate von 3 Nm^3/h .

Bei einem Gasdurchsatz von 50.000 Nm^3/h entspricht dies einer molaren H_2 -Konzentration von 2 ppm bzw. 60 ppm. Da die LEL im Prozentbereich (>10.000 ppm entspricht >1 Vol.-% bzw. >1 mol-%) liegt, ist in diesem Beispiel eine geA auszuschließen. Trotzdem sollte eine Korrosionsrate von 10 mm/Jahr aus (Stahl-) Verschleiß- und Qualitätsgründen unbedingt vermieden werden.

2.2 Anlagenstillstand

Unter Anlagenstillstand wird hier verstanden, dass die Produktionsanlage nicht produziert (Wartung, Störung etc.) und der Gasdurchsatz gestoppt ist. Damit kann prinzipiell eine Wasserstoffakkumulation stattfinden, wenn eine der unter 3.1 beschriebenen Störungen auftritt.

Um den Einfluss der Zeit auf die Akkumulation zu verdeutlichen Beispiel 2:

Der in Beispiel 1 beschriebene Zwischenabsorber hat einen Gasraum von 200 m^3 , der Gasraum ist durch das Abfahren der Anlage mit Luft (getrocknet oder feucht) gefüllt. Wie in Beispiel 1 beschrieben, liegen die Wasserstoffbildungsraten bei 0,1 bzw. 3 Nm^3/h . Der Wasserstoff akkumuliert sich ggf. im Kopf des Absorbers.

- a) Tagesabstellung, 8 Stunden: Es werden sich Wasserstoffkonzentrationen von ca. 0,4 mol-% bei Beispiel 1a) bzw. 12 mol-% bei Beispiel 1b) einstellen. Die 12 mol-% sind über dem LEL, es ist eine geA vorhanden.
- b) Revisionsabstellung, länger als 120 Stunden: Wenn keine geeigneten Maßnahmen angewendet werden und greifen, um die Wasserstoffbildung zu reduzieren und / oder die Akkumulation zu verhindern, überschreitet man sicher die LEL und kommt in den explosionsgefährlichen Bereich.

3. Gegenmaßnahmen

Um eine geA zu vermeiden, sollten zwei wesentlichen Aspekte betrachtet werden. Wie verhindert bzw. reduziert man

- 1. die Wasserstoffbildung
- und
- 2. die Akkumulation innerhalb der Anlage.

Geeignete Gegenmaßnahmen können aus den folgenden Bereichen resultieren:

- (1) Apparatedesign
- (2) Betreiben der Anlagen
- (3) Reparatur und Wartung der Anlagen

3.1 Störung/Gegenmaßnahme

Störung	Mögliche Ursache	Erkennbarkeit	Mögliche Gegenmaßnahmen	Bemerkung
Im laufenden Betrieb, unkontrollierter Eintrag von Prozesswasser in die Absorber und Pumpenvorlagen	Fehlerhafte Konzentrationsmessung: • defektes Messgerät • nicht durchströmte Messarmatur • defekte Regelarmatur	Nicht unmittelbar erkennbar. Erhöhte oder ungewöhnlich hohe Prozesswasserzugabe	Redundanz der Konzentrationsmessung • 2-mal kontinuierlich • 1-mal kontinuierlich und 1-mal diskontinuierlich (z.B. alle 6 Std. Probennahme und Konzentrationsbestimmung) • Durchflussüberwachung • Zusätzliche ggf. automatisierte Absperrarmatur	Gegenprobe bei Messwertabweichung der redundanten Konzentrationsbestimmung
Im Anlagenstillstand, unkontrollierter Eintrag von Prozesswasser in die Absorber und Pumpenvorlagen	Undichte oder fehlerhaft geöffnete Regelarmatur für Prozesswasser	Nicht unmittelbar erkennbar, da Konzentrationsmessung in der Regel nicht durchströmt ist sowie Übersichtung unterschiedlicher Konzentrationen möglich ist, wenn die Absorberpumpen abgeschaltet sind	Verriegelung des zentralen Prozesswasserzuganges zur Anlage mit Absperrarmaturen (Auf/Zu) und/oder Steckscheibe	Es sollte festgelegt sein, dass im Anlagenstillstand immer der zentrale Prozesswasserzugang geschlossen ist, z.B. in einer „Block-and-Bleed“-Anordnung

Störung	Mögliche Ursache	Erkennbarkeit	Mögliche Gegenmaßnahmen	Bemerkung
Bei Kühlwasser gekühlten Absorbern im laufenden Betrieb, unkontrollierter Eintrag von Prozesswasser in die Absorber und Pumpenvorlagen	Defekter Wärmetauscher, Leckage	Abfall der Säurekonzentration, untypische Abnahme der geregelten Prozesswassermenge	Die Druckverhältnisse konstruktiv so legen, dass immer Säure in das Kühlwasser kommt und nicht umgekehrt. Mindestens den Gesamtkühlwasserrücklauf mittels einer Leitfähigkeits- / pH-Messung messen, um so eine Leckage zu detektieren und zu alarmieren	
Bei Kühlwasser gekühlten Absorbern im Anlagenstillstand, unkontrollierter Eintrag von Prozesswasser in die Absorber und Pumpenvorlagen	Defekter Wärmetauscher, Leckage	Nicht unmittelbar erkennbar, da Konzentrationsmessung in der Regel nicht durchströmt ist sowie Überschichtung unterschiedlicher Konzentrationen möglich ist, wenn die Absorberpumpen abgeschaltet sind	Kühlwasser abschalten, d.h. drucklos stellen, ggf. WT kühlwasserseitig entleeren, nach Möglichkeit die Absorptionskreisläufe nicht abschalten, um die Druckverhältnisse aufrecht zu erhalten	Im Winterbetrieb ist die Möglichkeit des Einfrierens zu berücksichtigen.
Unkontrollierter Eintrag von Wasser / Dampf in den Prozessgasraum	Defekter Wärmetauscher / Leckage im Dampfsystem auf der Prozessgasseite	- Bildung von heißem Säurekondensat im Gasstrom - Abfall der Säurekonzentration,	- Überwachung der Feuchte im Prozessgas - Regelmäßige Überprüfung der Kondensatablässe, der Schaugläser in den	Im Bereich der Apparate und Wärmetauscher, in dem das heiße Säurekondensat

Störung	Mögliche Ursache	Erkennbarkeit	Mögliche Gegenmaßnahmen	Bemerkung
	• Feuchtigkeit im Schwefel • Ungenügende Trocknung der Prozessgase oder Verbrennungsluft • Kesselschaden am Dampfsystem	• untypische Abnahme der geregelten Prozesswassermenge in der Absorption • deutlich sichtbare Abgasfahne am Kamin	• Absorbieren über den Filterkerzen und der Kaminfahne während des Anlagenrundganges • Alarmierung der minimalen Säurekonzentration • Gleichlaufüberwachung Speisewasser/Dampfabgabe	anfällt, sollten diese durch geeignete Werkstoffwahl geschützt werden. Angemessene Überprüfung / Wartung besonders gefährdeter Anlagenteile bei Revisionsabstellungen
Zutritt von Luftfeuchtigkeit bei längeren Anlagenstillständen, Reparatur- und für Revisionsabstellungen, Katalysatorwechsel etc. durch öffnen der Apparate, Fremdbelüftung, Luftzug usw.	Bildung von „Dünnsäure“ an den gasseitigen Innenwandungen der Apparate	• Bisher trockene Oberflächen im Gas-System fangen an, feucht zu werden. • In horizontalen Gasleitungen kann sich Flüssigkeit sammeln	• Überwachung der Wasserstoff-Konzentration, d.h. Messung in regelmäßigen Abständen an den höchsten Punkten der gefährdeten Bereiche. • Öffnen der Apparate an den höchsten Punkten, damit der gebildete Wasserstoff sich verflüchtigen kann und nicht akkumuliert.	Nach Möglichkeit sollten die Mannlöcher und Revisionsöffnungen immer abgedeckt sein, um Zutritt von Luftfeuchtigkeit zu vermeiden. Gegebenenfalls sind Sondermaßnahmen wie z.B. Inertisierung für einzelne Apparate festzulegen man oder betreibt Absorber

Störung	Mögliche Ursache	Erkennbarkeit	Mögliche Gegenmaßnahmen	Bemerkung
				weiter, um so für bestimmte Anlagenabschnitte den Eintritt von Luftfeuchtigkeit zu vermeiden.
Unsachgemäße Reinigungs- und Spülmaßnahmen, undichte Absperrarmaturen	Spülen mit Wasser von Säureleitungen, Prozessgasleitungen Wärmetauschern oder Apparaten vor Demontage oder zum Zwecke der Abreinigung von Ablagerungen Hierbei kommt es zur unkontrollierten „Dünnsäurebildung“	Nicht unmittelbar erkennbar	• I.d.R. kein Spülen mit Wasser in der Anlage • Säureführende Systeme vor Demontage restentleeren, nach Möglichkeit ausblasen • Unter wirksamen Schutzmaßnahmen ungespült demontieren • Im demontierten Zustand an sicherer Stelle spülen • Apparate für unvermeidbare Reinigungs- und Spülmaßnahmen abblinden bzw. sicher trennen.	• Maßnahmen zügig durchführen. • Systeme nach Möglichkeit trockenblasen

3.2 Messverfahren

Die hier zusammengetragenen Angaben dienen lediglich einer Orientierung. Insbesondere können die Messbereiche je nach Anbieter der Applikation abweichen. Entscheidend für die Auswahl eines Messverfahrens sind außerdem die konkreten Prozessbedingungen wie Temperatur und Verunreinigungen. Häufig lassen sich Messbereiche an die individuelle Messaufgabe durch geschickte Parametrierung anpassen.

Messverfahren	Messgröße	Konzentrationsbereich	Vorteile	Nachteile	Bemerkungen
Säure- und Oleumkonzentration (Angaben in % H_2SO_4)	Leitfähigkeit	0 – <100 %	Geringe Kosten	• Unsicherer Messbereich zwischen 80 % und 95 %. • Mehrere Konzentrationen haben die gleiche Leitfähigkeit • Korrelation von Leitfähigkeit und Temperatur nicht linear	• Anwendungen über einen großen Konzentrationsbereich nur mit nichtlinearer Temperaturkompensation möglich. • nicht geeignet bei ionischen Begleitstoffen wechselnder Konzentration
	Ultraschall	80 – 100 % und 110 – 120 %	Eindeutiges Signal, wartungsarm, langzeitgenau	Relativ hohe Kosten	Dichte – Schall – Kombigeräte für den Einsatz im Säure- / Oleumbereich

Messverfahren	Messgröße	Konzentrationsbereich	Vorteile	Nachteile	Bemerkungen
	Dichte	0 – 90 % und 100 – 110 %	Eindeutiges Signal	Relativ hohe Kosten, wiederkehrender Kalibrier- und Wartungsaufwand	
	Brechungsindex	0 – 75 % und 95 – 110 %	Eindeutiges Signal	Weniger geeignet für org. Verunreinigungen oder freie Gase enthaltende Säuren	
Wasser im Prozessgas	Wellenlänge (Laser-Signal) Ein-Linien- Spektroskopie	50 – 50000 ppm	in-situ-Messung, wartungsarm, kaum Querempfindlichkeiten	Hohe Kosten, relativ hoher Instrumentierungsaufwand	Für hohe Gastemperaturen bis 1500 °C geeignet
Wasserstoff im Prozessgas	Wärmetönung	0 – 10 % 0,4 – 5 % (10 – 125% UEG) in Gasgemischen	Einfache Handhabung, geringe Kosten	Querempfindlichkeit mit Kohlenwasserstoffen und Kohlenstoffmonoxid (CO)	
Säureleckagen in Kühlwasser etc.	Leitfähigkeit	0 – 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 200 - 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$	Geringe Kosten, wartungsarm		

3.3 Tankläger

Beim Betreiben von Tanklägern, speziell bei Schwefelsäure- und Oleumtanks aus metallischen Werkstoffen, sollten diese so konstruiert sein, dass sich der gebildete Wasserstoff nicht akkumulieren kann. Daher sollte dieser am höchsten Punkt des Tanks unter Vermeidung von Toträumen über die Beatmung gefahrlos abgeführt werden.

Größere Tanks für technische Schwefelsäuren im Konzentrationsbereich 96 % bis 100 % und Oleum im Konzentrationsbereich 24 % bis 32 % (bis zu 100 % SO₃) und einer Lagertemperatur kleiner 40 °C werden üblicherweise aus einem "Normalstahl" gefertigt. Daher sollten sowohl die Temperatur und die Konzentration der Schwefelsäure/des Oleums als auch deren Qualität (Nebenkomponenten) überwacht werden.

Üblicherweise sind die Beatmungen so ausgeführt, dass zur Verringerung der Korrosion keine Feuchtigkeit in den Tankraum (z.B. beim Austanken) gelangt. Für Schwefelsäuretanks kann dies eine Überlagerung mit einem trockenen Gas (Luft, Stickstoff, Prozessgas aus dem Endabsorber etc.) erreicht werden.

Pendelgase von Oleumtanks werden durch Absorption getrocknet bzw. gereinigt.

Ausnahmen zum flächigen Korrosionsabtrag bilden die Phasengrenzen zwischen Flüssigkeit und Gasphase. In Tanks, die über längere Zeiträume mit dem gleichen Füllstand betrieben werden und in abgetauchten Tankstutzen, in denen sich Gasbläschen sammeln, können höhere Korrosionsraten auftreten.

Für Abstellungen zur Tankinspektion gelten die in Kap. 3.1 genannten Maßnahmen zu längeren Anlagenabstellungen, Reparatur- und Revisionsabstellungen sowie unsachgemäße Reinigungs- und Spülmaßnahmen.

4. Literaturverzeichnis

- [1] Winnacker – Küchler, Chemische Technik, Band 3 Anorganische Grundstoffe, Zwischenprodukte, Kapitel 4 Schwefelsäure, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005
- [2] Frank F. Berg, Korrosionsschaubilder, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf, 1965
- [3] Hydrogen Safety Committee, Hydrogen explosions on the rise, Sulphur 355, November – December 2014, www.sulphurmagazine.com