

Hochtemperatur-Chlor-Korrosion in Anlagen mit belasteten Brennstoffen

Von:

Dr.-Ing. Ragnar Warnecke, GKS, Schweinfurt
Dipl. Phys. Christian Deuerling, GKS, Schweinfurt
Prof. Dr. Ferdinand Haider, Univ. Augsburg, Augsburg
Prof. Dr. Siegfried Horn, Univ. Augsburg, Augsburg
Dr. Jürgen Maguhn, GSF, Neuherberg
Dipl.-Ing. Volker Müller, GKS, Schweinfurt
Dipl. Chem. Hermann Nordsieck, BfA, Augsburg
Dipl. Phys. Barbara Waldmann, Univ. Augsburg, Augsburg
Prof. Dr. Ralf Zimmermann, GSF, Neuherberg

in der
VDI-Jahrestagung Schadensanalyse
(VDI-Wissensforum)
09.-10. Oktober 2006
in Würzburg



Inhalt

1	Definition und grundsätzliche Überlegungen	3
2	Haupteinfluss-Größe: Chlor.....	4
3	Ansatzmöglichkeiten für die Problemlösung der HT-Chlor-Korrosion	6
4	Brennstoff, Feuerung und Kessel.....	8
5	Vorgänge im Belag und an der Korrosionsfront.....	16
6	Auswertung der Beobachtungen - Zusammenfassung	30
7	Literatur.....	33



1 Definition und grundsätzliche Überlegungen

Das Wort „Korrosion“ ist abgeleitet von dem lateinischen Wort „corrodere“ = zernagen. Gemäß [DIN 50 900 Teil 1, 1975] wird die metallische Korrosion, die auch hier im Focus steht, definiert als:

„Reaktion eines metallischen Werkstoffes mit seiner Umgebung, die eine messbare Veränderung des Werkstoffes bewirkt und zu einem Korrosionsschaden führen kann.“

Diese Definition ist auf das Ergebnis der Korrosion abgestellt und hilft im mechanistischen Verständnis nicht weiter. [Schröter, 1981] beschreibt die Korrosion als elektrochemischen Prozess eines galvanischen Elementes:

„Bei einem galvanischen Element fließen die Elektronen vom Minuspol zum Pluspol. Der Minuspol ist das unedlere Metall, an dem ein Überschuss an Elektronen herrscht [und das abgezehrt wird – hier: das Kesselrohr]. Der Pluspol ist das edlere Metall, an dem ein Mangel an Elektronen herrscht [entspricht der lokalen Situation am Kesselrohr].“

Diese Definition setzt voraus, dass ein Abnehmer für die bei der Korrosion des unedleren Metalls freiwerdenden Elektronen „Elektronensenken“ vorhanden ist. Da der Kesselkörper und seine Bestandteile geerdet sind, dürfte zunächst keine Spannung anliegen und damit die Elektronen makroskopisch keine Arbeit verrichten. Somit konzentriert sich die Suche nach Elektronen-Verschiebungen auf die Bereiche außerhalb des Rohrstahls. Dies ist zum einen die Wasser-/Dampf-Seite und zum anderen die Rauchgas-Seite. Die Wasser-/Dampf-Seite hat eine Neigung zur Korrosion, der jedoch im Allgemeinen durch die entsprechende Wasseraufbereitung entgegengewirkt wird. Ziel ist es auf der Innenseite der Rohre eine stabile Schutzschicht aus Magnetit zu bilden, die die Korrosion vom Rohr fernhält.

Die Bildung einer stabilen Schutzschicht auf der Rauchgasseite ist für Überhitzer in Anlagen mit belasteten Brennstoffen noch nicht gelungen. Systematisch betrachtet kann dies zwei Ursachen haben:

1. Der Angriff durch die korrosiven Agenzien ist zu aggressiv - *zu stark*.
2. Eine rauchgasseitig sich ausbildende Schutzschicht wird selbst aufgezehrt, ist also nicht stabil – *zu schwach*;

Selbstverständlich ist die tatsächliche Ursache eine Kombination aus beiden Einzelursachen. Wenn es noch nicht gelungen ist, die rauchgasseitig stabile Schutzschicht aufzubauen, so ergibt sich sofort die Frage, in welcher Form der elektrolytische Angriff erfolgt. Dazu ist die Kenntnis der angreifenden Spezies nicht nur nach den Aggregatzuständen:

- fest
- flüssig
- gasförmig

zu definieren, sondern auch ihre detaillierte Zusammensetzung und Struktur. Diese ergibt sich aus der Vorgeschichte der Stoffe, die als Brennstoff über den Bunker in die Feuerung und danach als Rauchgas inklusive Aerosole in den Kessel gelangen.

Im Folgenden sollen die bisherigen Erkenntnisse zur Ursachenkette vom Brennstoff bis zur Korrosionsfront dargestellt werden. Dazu sollen einerseits bekannte aber auch neueste Untersuchungen, insbesondere des vom Bayerischen Staatsministerium für Umwelt, Gesundheit und Verbraucherschutz und der EU geförderten Projektes „EFRE-



Korr“ in Zusammenarbeit mit der Universität Augsburg, der GSF in München-Neuherberg und des BfA in Augsburg, herangezogen werden.

2 Haupteinfluss-Größe: Chlor

Betrachtet man beispielsweise Anlagen mit fossilen Brennstoffen, so kann bei richtig eingestellten Feuerungen mit Lebensdauern der Wärmeübertrager selbst bei Frischdampf-Temperaturen von über 550 °C und Frischdampf-Drücken bis über 120 bar im Bereich von Jahrzehnten gerechnet werden. Dies gilt auch für erhöhte Brennstoff-Schwefelgehalte bis über 1 %. Vergrößert sich allerdings der Anteil des Chlor-Gehaltes, so können Kessel in atemberaubend kurzen Zeiträumen zerstört werden. Bereits im Jahr 1966, also vor rund 40 Jahren, wurden erste Arbeiten veröffentlicht ([Huch, 1966], [Köhle, 1966], [Nowak, 1966]; siehe auch [Warnecke, 2004a], die den ursächlichen Zusammenhang der Korrosion in Verbrennungsanlagen für nicht-fossile Brennstoffe in der Anwesenheit von Chlor suchten.

Sehr anschaulich wurde dieser Zusammenhang von [Haider, 2005] dargestellt (**Abb. 1**). Die klare Strukturierung der Korrosionsschicht springt geradezu ins Auge: An der Grenzschicht zum Rohr liegen nahezu keine anderen Elemente als die des Rohrwerkstoffes und Chlor vor. Diese Aussage ist statistisch über zahlreiche Analysen belegt, womit die **Chlor-Signifikanz** für die entsprechenden Brennstoffe für den Temperaturbereich um 400 °C (± 100 K) genügend nachhaltig glaubhaft ist.

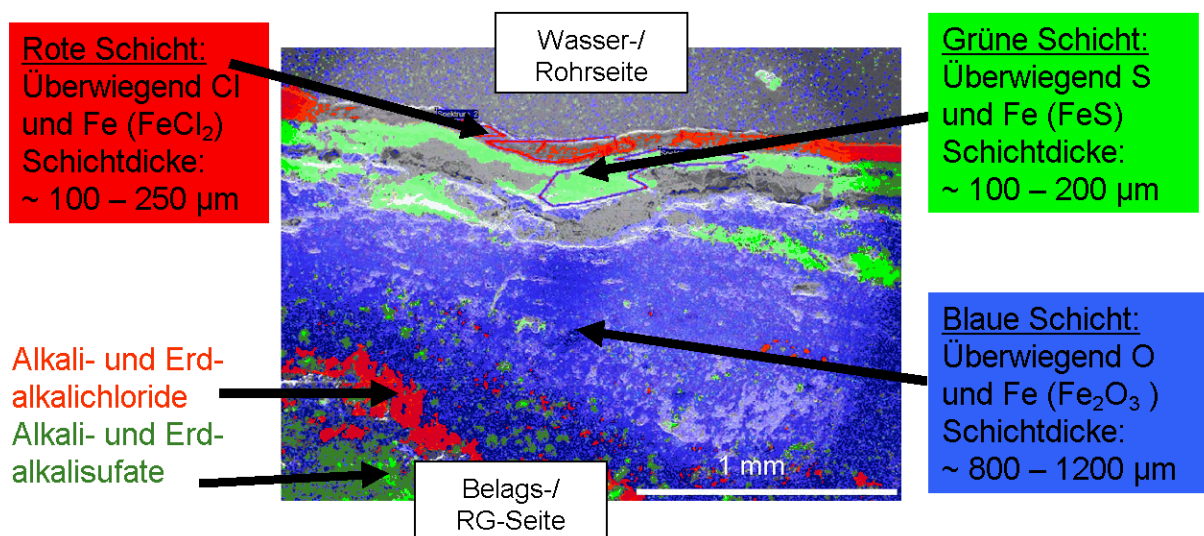


Abb. 1: Schichtstruktur im rohrwandnahen Bereich bei der Hochtemperatur (HT)-Chlor-Korrosion [Haider, 2005]

Das mit dem Brennstoff in die Anlage beförderte Chlor wird zu rund 90 Mas.-% aus dem Brennstoff freigesetzt (**Tab. 1**). Chlor kommt selbstverständlich nicht als Element mit dem Brennstoff, sondern wird über organische oder anorganische Verbindungen eingetragen. **Abb. 2** zeigt mögliche Chlor-Quellen aus der Chlor-Industrie. Nicht enthalten sind hier Chloride in / für Nahrungsmittel (z.B. Speise-Salz) und direkt verbrauchte Chloride (z.B. Streusalz), die insbesondere den Anteil der „Anorganika“ deutlich erhöhen dürften. Chlor liegt folglich in unterschiedlichen Bindungsformen im Brennstoff vorliegen und wird durch die Einwirkungen der Verbrennung auf unterschiedliche Arten freige-



setzt. Es ist anzunehmen, dass nicht alle bei der Verbrennung entstehenden Chlor-Verbindungen gleich wirksam für die HT-Chlor-Korrosion sind.

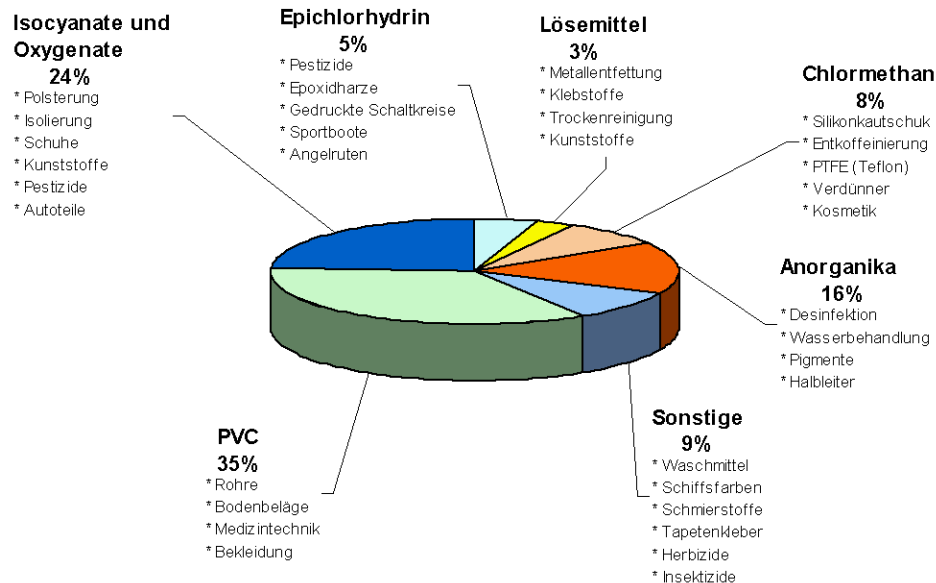


Abb. 2: Chlorproduktion in Westeuropa im Jahr 2000 (gesamt: 9,7 Mio. t/a) (ohne Nahrungsmittel, Direkt-Verbrauch und Sonstige) [CIT Plus, 2002]

Tab. 1: Verteilung der Minoritätskomponenten (angegeben als Oxide) aus dem Brennstoff [Warnecke, 2005b]

Komponente	Schlacken-Mittelwert aus 6 Messungen u.a. [Vehlow, 1997]	Standard-abweichung	Schwankungsbreite (n. Belevi, 2005 u. Morf, 2000)	Freisetzung	Komponente
	[% vom Input- Element]	[%]	[%-Punkte vom Mittelwert]	[% vom Input- Element]	
SiO ₂	94,952%	3,077%	1,000%	5,048%	SiO ₂
TiO ₂	91,316%	7,919%	3,000%	8,684%	TiO ₂
Al ₂ O ₃	89,842%	5,749%	2,000%	10,158%	Al ₂ O ₃
Fe ₂ O ₃	91,981%	8,216%	0,300%	8,019%	Fe ₂ O ₃
CaO	83,625%	5,274%	3,000%	16,375%	CaO
MgO	92,496%	1,176%	1,500%	7,504%	MgO
K ₂ O	65,108%	3,406%	5,000%	34,892%	K ₂ O
Na ₂ O	72,287%	12,988%	3,000%	27,713%	Na ₂ O
SO ₃	45,775%	13,576%		54,225%	SO ₃
Cl	12,926%	10,092%	2,000%	87,074%	Cl
ZnO	45,509%	25,539%	8,500%	54,491%	ZnO
PbO	47,040%	21,871%	8,500%	52,960%	PbO
P ₂ O ₅	90,216%	3,398%	2,000%	9,784%	P ₂ O ₅
F	66,133%	12,227%	10,000%	33,867%	F
Br	13,600%	3,677%	4,000%	86,400%	Br



Vermutlich sind gerade die Verbindungen von Chlor mit Minoritätskomponenten, insbesondere Alkali-, Erdalkali- und Schwermetallen, Träger eines hohen Korrosionspotentials.

Zur Verdeutlichung der Tab. 1 zeigt **Abbildung 3** die Bilanz von Chlor für die Systemgrenze einer Anlage.

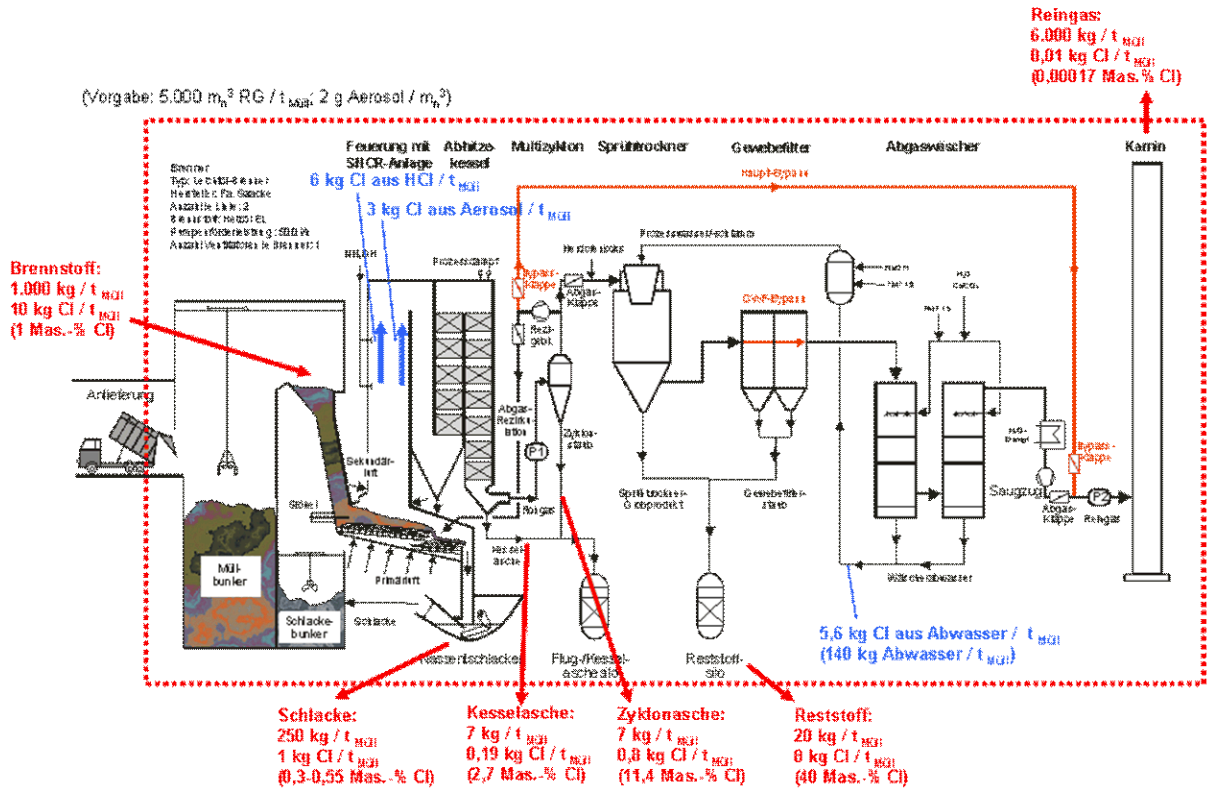


Abb. 3: Makro-Chlorbilanz einer Müllverbrennungsanlage

Sowohl nach der Chlor-Bilanz über die Anlage, als auch nach den Untersuchungen von Belevi und Morf ergibt sich, dass rund 90 Mas.-% des Chlors aus dem Brennstoff in den Feuerraum entlassen wird; der Rest verbleibt in der Rostschlacke und spielt für die Kesselkorrosion keine Rolle mehr. Ein größerer Teil des freigesetzten Chlors geht gasförmig in das Rauchgas über, während etwas weniger als die Hälfte des freigesetzten Chlors als Aerosol, d.h. gebunden im Wesentlichen an Alkali-, Erdalkali- und Schwermetall-Kationen, im Rauchgas getragen wird. Diese Aussagen sind in zahlreichen Untersuchungen bestätigt worden [Warnecke, 2005b], so dass dies als Grundlage für die weiteren Überlegungen verwendet werden kann.

3 Ansatzmöglichkeiten für die Problemlösung der HT-Chlor-Korrosion

Die rauchgasseitige Zerstörung von Wärmeübertrager-Rohren in thermischen Anlagen durch Chlor ist zweifelsfrei ein Problem, da sie die Wirtschaftlichkeit dieser Anlagen massiv beeinflusst.

Die Korrosion läuft an einer Grenzschicht ab, auf deren einen Seite die mehr oder weniger ursprüngliche Rohrwand vorliegt und auf deren anderer Seite die aggressiven Me-



dien sitzen. Die Grenzschicht wird im Verlauf der Korrosion nicht unendlich dünn sein, sondern kann sich durch Infiltration der Schadstoffe und Veränderung der Rohrwand durchaus über eine gewisse Dicke erstrecken. Zumindest zu Beginn der Korrosion verläuft sie relativ scharf.

Zur Vermeidung bereits der anfänglichen Korrosionsangriffe kann einerseits die Rohrseite gestärkt werden („Werkstoff-Lösung“) oder andererseits die Schadstoffseite geschwächt werden („Schadstoff-Lösung“) oder beides. Ferner gibt es natürlich noch die Möglichkeit, sich mit der Situation zu arrangieren und durch organisatorisches Revisionsmanagement die Reparaturintervalle zu optimieren [Müller, 2006] (**Abb. 4**).

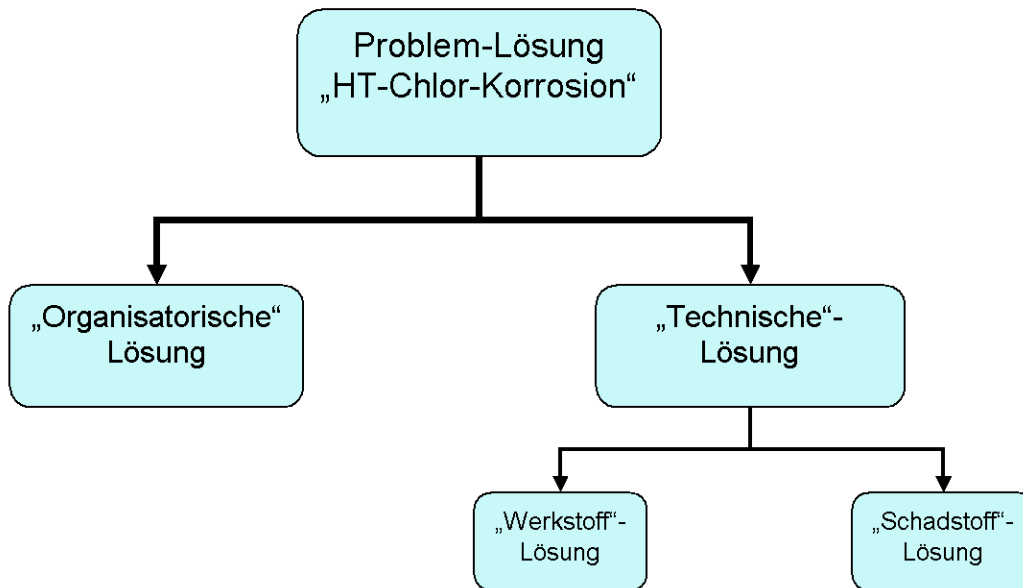


Abb. 4: Problemlösungs-Strategien zur Bekämpfung der negativen Folgen der HT-Chlor-Korrosion

An der „Werkstoff-Lösung“ wird über die Verbesserung der Legierung sowie der Grundwerkstoffe als auch von Beschichtungen gearbeitet. Für letztere finden zudem Erfolg versprechende Optimierungen hinsichtlich der Applikation statt, bis hin zu thermischen Nachbehandlungen der Beschichtungen. Intensive Untersuchungen dazu werden von verschiedenen Arbeitsgruppen unternommen (z.B.: Michael Spiegel, MPIE; Hans-Peter Bossmann, Alstom; Till Weber, Dechema; Manfred Born, Freiberg; Gereon Lüdenbach, VGB).

Demgegenüber versucht die „Schadstoff-Lösung“ zu verstehen, welche Chlor-Spezies den eigentlichen „Schadstoff“ darstellen, wie er entsteht bzw. sich auf dem Rauchgasweg „entwickelt“ und welche Maßnahmen gegen seine Bildung, für seine Rückbildung und/oder für sein Abfangen (vor den gefährdeten Flächen) getroffen werden können.

Die Form, in der das Chlor den Brennstoff verlässt, und der Ort, an dem das Chlor aus dem Brennstoff austritt, sollten ebenso einen Einfluss auf das weitere Geschehen haben, wie die Beeinflussung der Umwandlung der Chlor-Verbindungen auf dem Rauchgasweg durch den Kessel. Aus diesem Grund ist es sinnvoll, sich nicht nur mit dem Brennstoff, sondern auch mit den Vorgängen in Feuerung und Kessel zu befassen. Die wesentlichen Einflussparameter in diesem Bereich zeigt **Abbildung 5**.



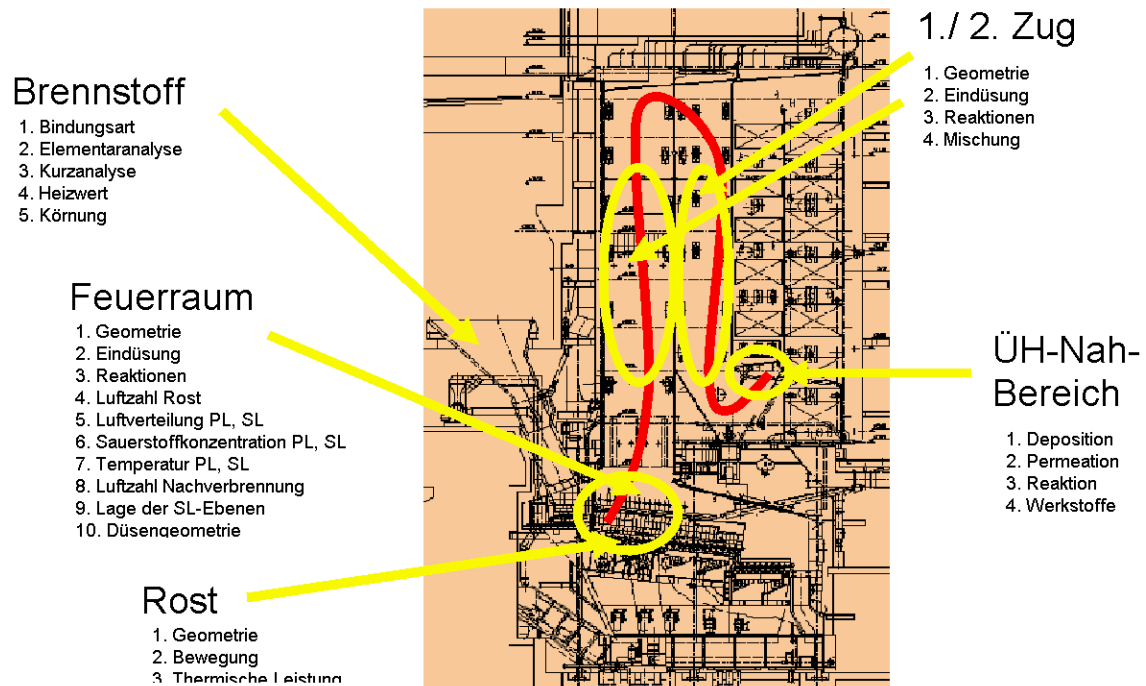


Abb. 5: Einflussparameter auf die Veränderung der Chlor-Spezies in Feuerung und Kessel [Warnecke, 2003]

4 Brennstoff, Feuerung und Kessel

Zur Charakterisierung von Brennstoffen werden im Wesentlichen untersucht:

1. Zusammensetzung
 - a. Fraktionen
 - b. Kurzanalyse
 - c. Elementaranalyse
2. Chemisch-physikalische Eigenschaften
 - a. Heizwert
 - b. Stückigkeit.

Diese Charakterisierungen enthalten Angaben zum Chlor:

- in der Elementaranalyse sehr konkret und
- in den Fraktionen (z.B. Abfallfraktionen) eher sehr grob.

Eine Aussage über die Bindungsform gibt es in der Regel nicht, ebenso wenig über die Freisetzungsform. Erste, Teilaspekte berührende Arbeiten zu dieser Thematik sind im Bereich der Biomasse-Verbrennung, teilweise auch für Abfälle, durchgeführt worden (u.a. [Bachhiesl, 2001], [Schirmer, 2005]). Eine grundlegende Untersuchung wird derzeit von [Marzi, 2006] im Rahmen eines von GKS finanzierten Projektes, mit Teilfinanzierung aus dem EU-Projekt „NextGenBioWaste“, durchgeführt. Erste Ergebnisse mit Modellsubstanzen lieferten bereits Anhaltspunkte, bei welchen Temperaturen kritische Chlor-Träger aus einem Brennstoff entweichen (**Abb. 6**).



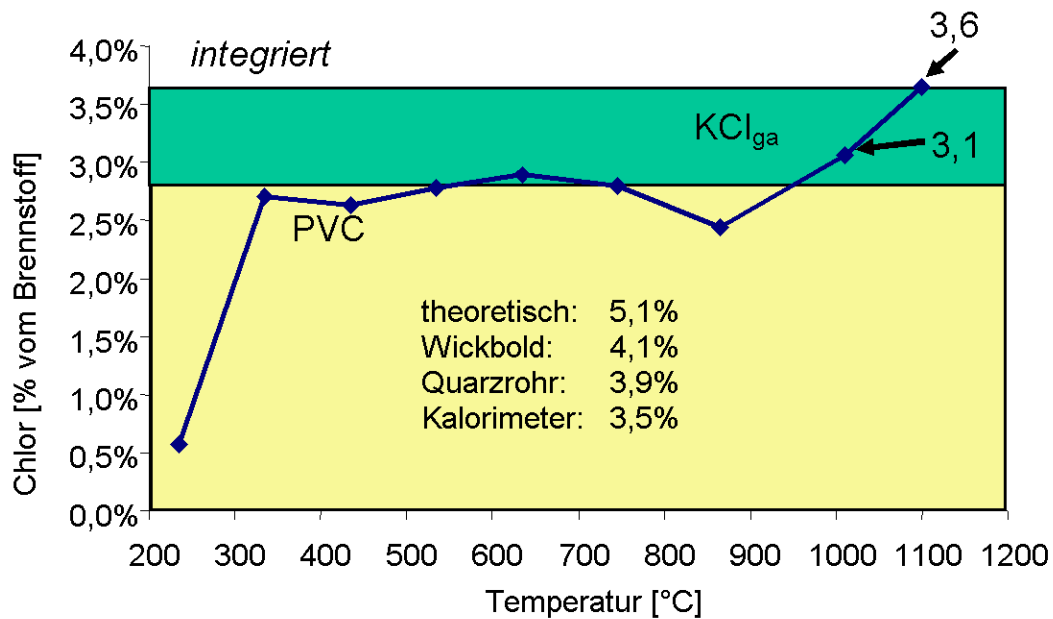


Abb. 6: Freisetungsverhalten unterschiedlicher Chlor-Träger (hier PVC und KCl) [Marzi, 2006]

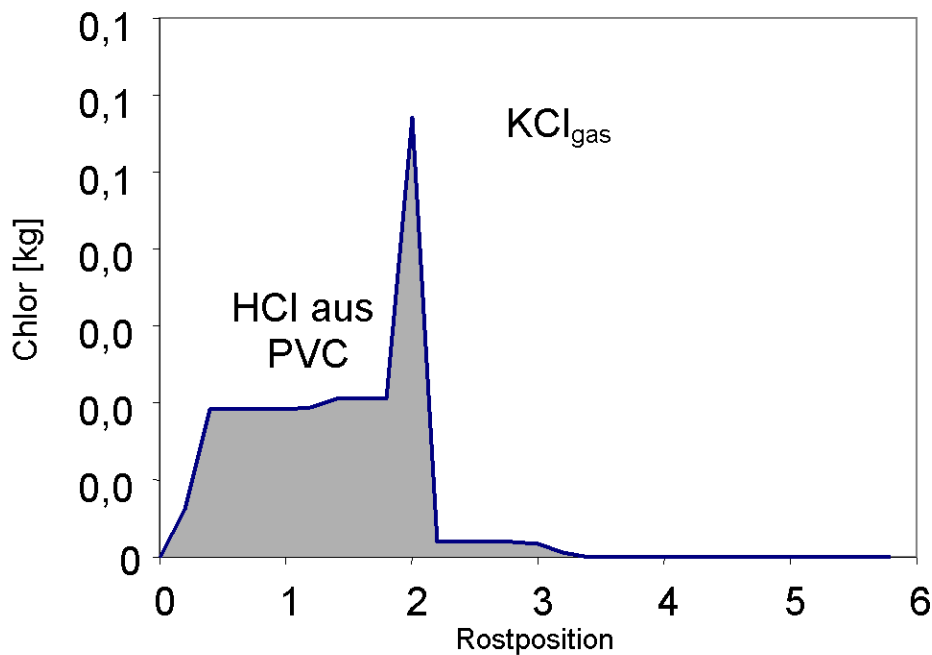


Abb. 7: Freisetzung von Chlorverbindungen auf dem Rost [Marzi, 2006]

Eine Übertragung auf die Verhältnisse eines Rostes durch Superposition der Einzelergebnisse liefern die lokalen Zusammenhänge der Freisetzung (**Abb. 7**). Die Anwendung auf Abfallfraktionen, die dankenswerterweise vom LfU Bayern im Rahmen einer aktuellen Abfallsortierung zur Verfügung gestellt wurden, sollen praxisnahe Ergebnisse liefern. Diese Ergebnisse werden in das bei GKS in Zusammenarbeit mit Cutec Clausthal und LEAT Bochum weiterentwickelte, dynamische Rostmodell integriert, wodurch Verbesserungen gegenüber dem bestehenden Modell erwartet werden.

Mit diesen Informationen können die CFD-Simulationen für die Majoritätskomponenten, ggf. auch im Bereich der Minoritätskomponenten (**Abb. 8**) präzisere Aussagen über die Verhältnisse in realen Anlagen liefern. Derzeit stimmen jedoch die Ergebnisse dieser



Berechnungen aus der Kopplung von CFD-Simulation mit Programmen zur Berechnung von thermodynamischen Gleichgewichten noch nicht mit gemessenen Daten [Deuring, 2006] überein [Warnecke, 2005b], [Weghaus, 2006] (**Abb. 9 und 10**). Für eine realitätsnahe Aussage sind somit noch erhebliche Anstrengungen hinsichtlich Stoffdaten-Gewinnung und Bewertung der Einflüsse der Kinetik zur Beschreibung der flugfähigen Aerosole zu unternehmen.

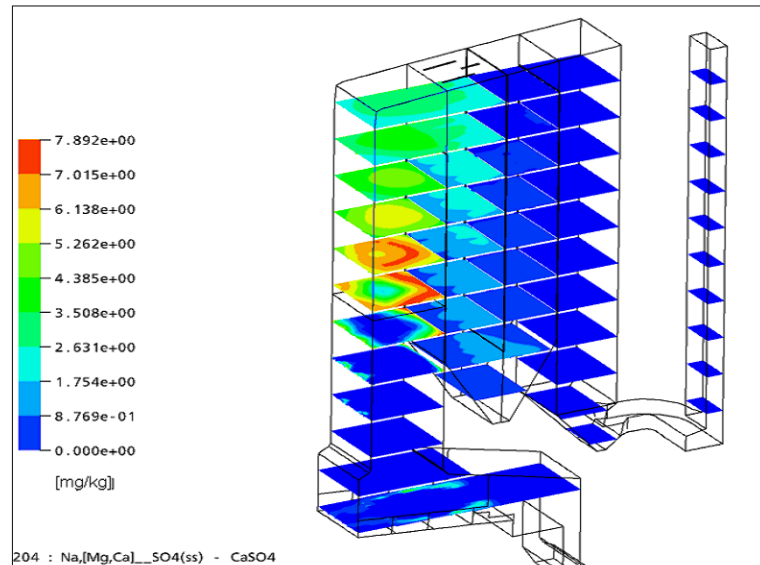


Abb. 8: Berechnung von Minoritätskomponenten am Beispiel von Na, (Mg, Ca)-SO₄ (ss) – CaSO₄ mittels CFX-ChemApp(FactSage)-Kopplung [Weghaus, 2006]

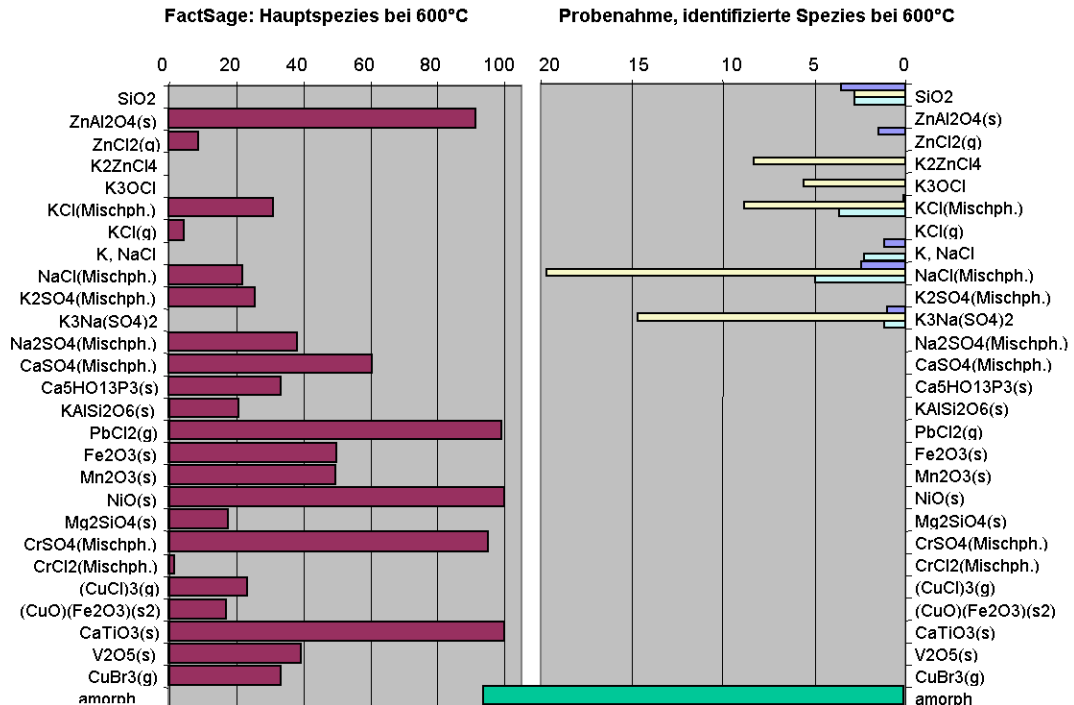


Abb. 9: Vergleich von berechneten (links) und gemessenen (rechts – Dank an Frau PD Dr. Heuss-Aßbichler, Univ. München) Spezies [Weghaus, 2006]



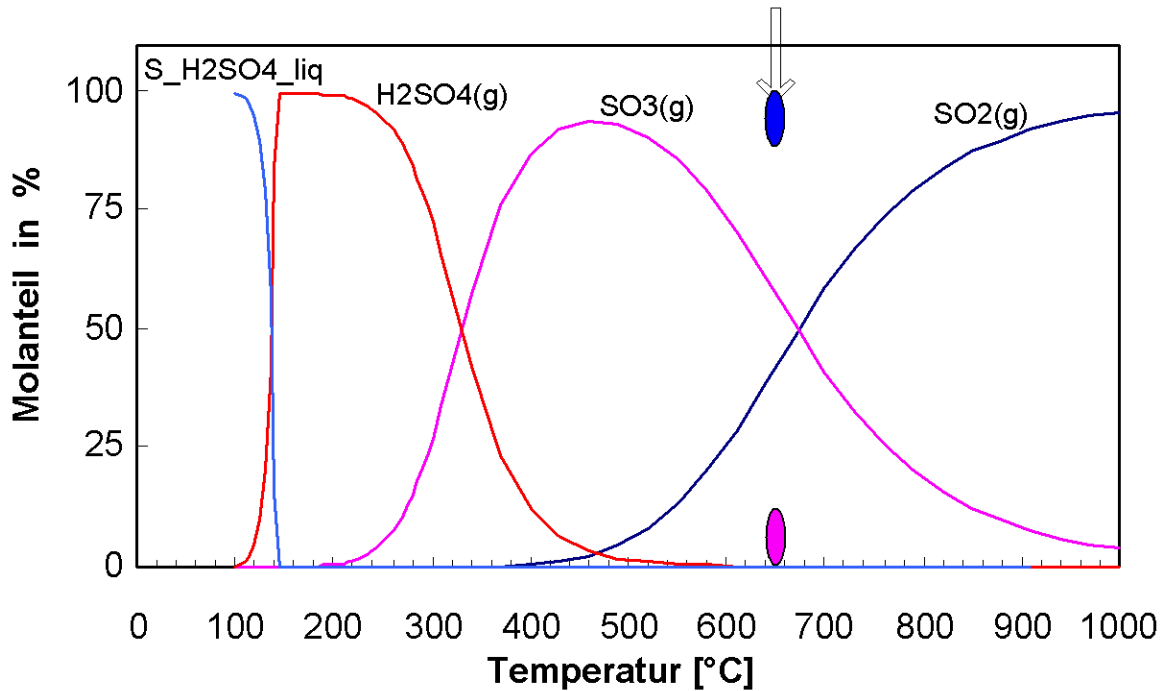


Abb. 10: Vergleich von im Projekt „EFRE-Korr“ berechneten (Kurven) und gemessenen (Ovale) H₂SO₄/SO₂/SO₃-Werten – EFRE-Korr-Projektergebnisse von H. Nordsieck [Warnecke, 2005b]

Grundsätzlich, wenn auch teilweise weit vom Gleichgewicht entfernt, folgen die Messungen in der richtigen Tendenz den Gleichgewichtsberechnungen, die beispielsweise eine weitgehende Sulfatierung der Partikel vorhersagen (**Abb. 11**).

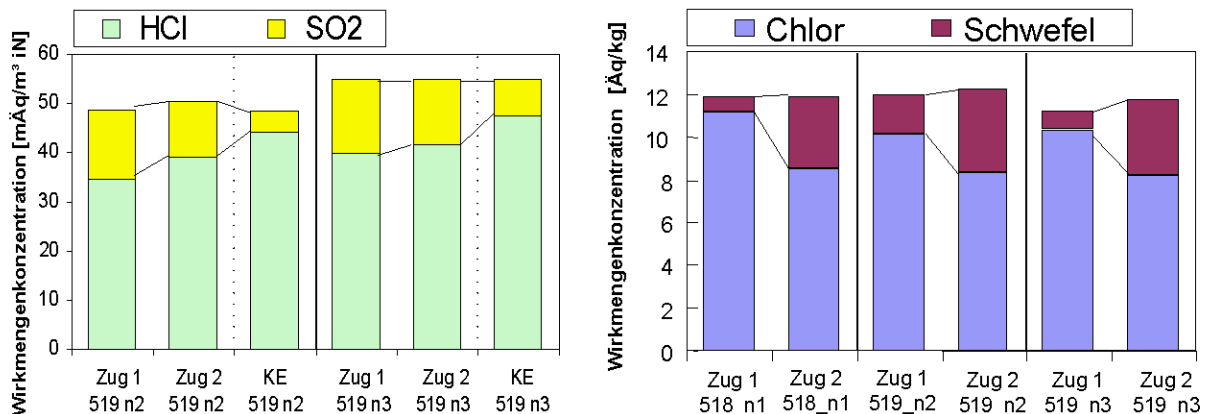


Abb. 11: „Desulfatierung“ der Gasphase (links) und Sulfatierung der Fein-Partikelphase (rechts) – EFRE-Korr-Projektergebnisse von H. Nordsieck [Warnecke, 2005b]

Diese Aussage dürfte auch für die kleineren Partikel (< 100 nm) zutreffend. Bei größeren Partikeln wirkt ein erhöhter Stofftransport-Widerstand in der Flüssig- bzw. Fest-Phase innerhalb des Partikels bei den vergleichsweise geringen Verweilzeiten (**Abb. 12**) der Gleichgewichtseinstellung entgegen.



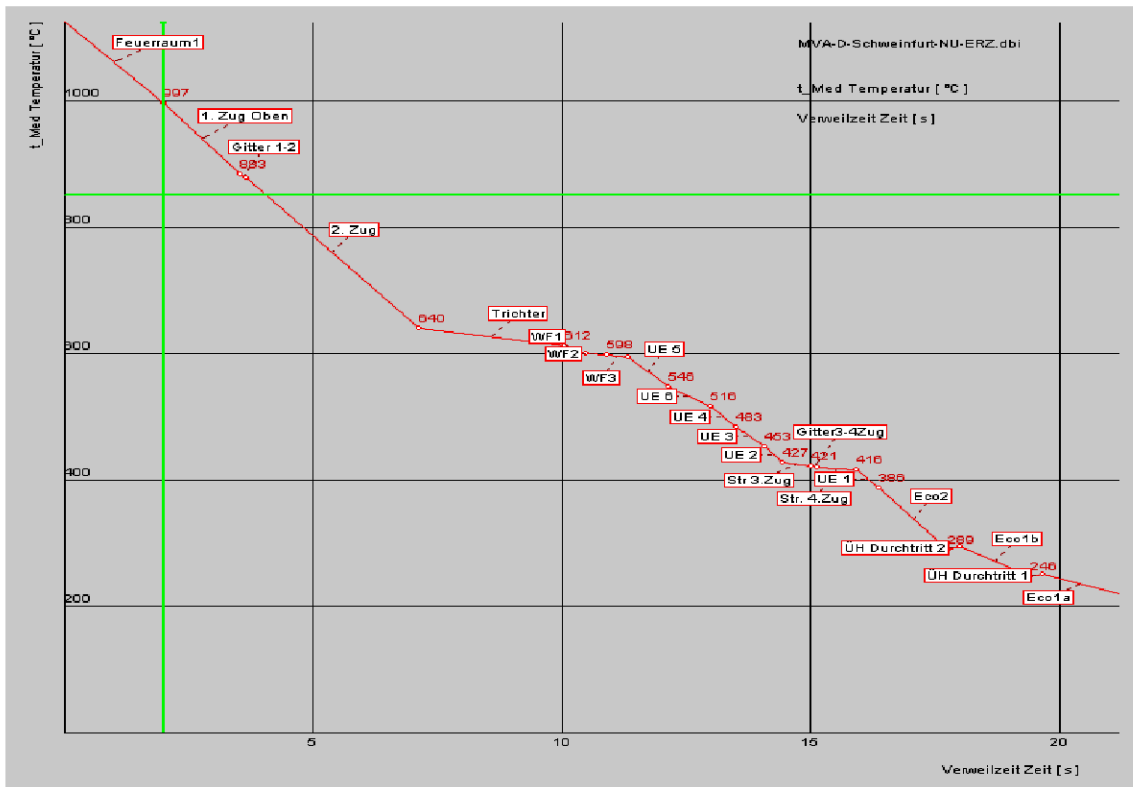


Abb. 12: Mittels des Programms „Boiler Designer“ der Fa. KED berechnete Temperaturen und Verweilzeiten im Kessel einer MVA

Insbesondere bei der Verschiebung in den hinteren Teil des Kessels nimmt die Partikelgröße kleiner Partikel (**Abb. 13**) zu (damit der Stofftransportwiderstand) und wirkt zusammen mit der Temperaturabsenkung (**Abb. 12**) (und damit der Absenkung der Reaktionsgeschwindigkeit) einer Reaktion in der Flugphase entgegen.

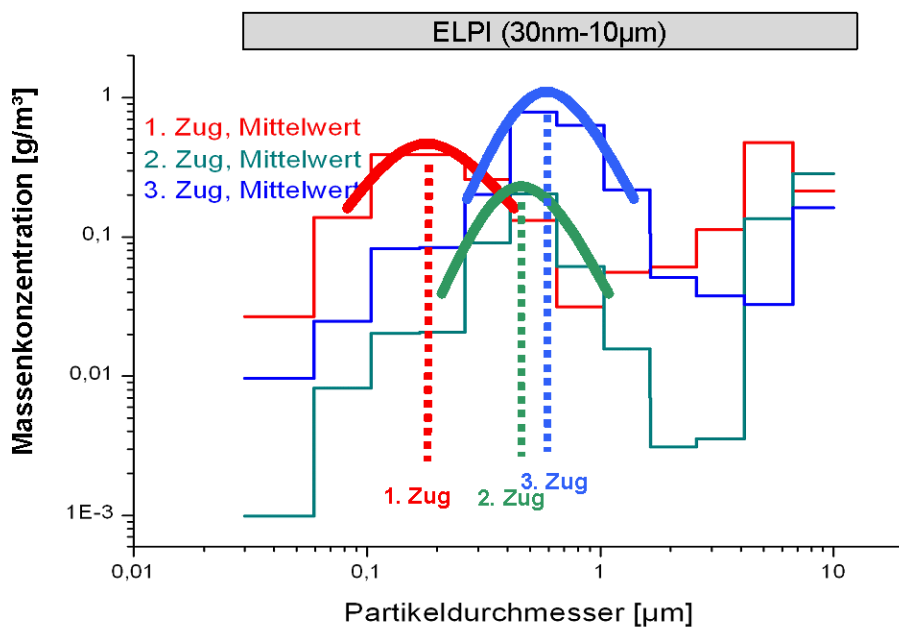


Abb. 13: Veränderung der Partikelgröße über dem Rauchgasweg [Deuring, 2006]



Ursachen für die Vergrößerung der Partikel sind einerseits deren Agglomeration und andererseits das Abscheideverhalten der Partikel auf den Oberflächen im Kessel bzw. in dessen Austrägen (z.B. Trichter 2./3. Kesselzug). Diese Mechanismen beeinflussen ebenso die chemische Zusammensetzung der Partikel (**Abb. 14**). Darüber hinaus verändert die Sulfatierung kleinster Partikel insbesondere vom 1. zum 2. Kesselzug deren Chloridgehalt (**Abb. 14** oben).

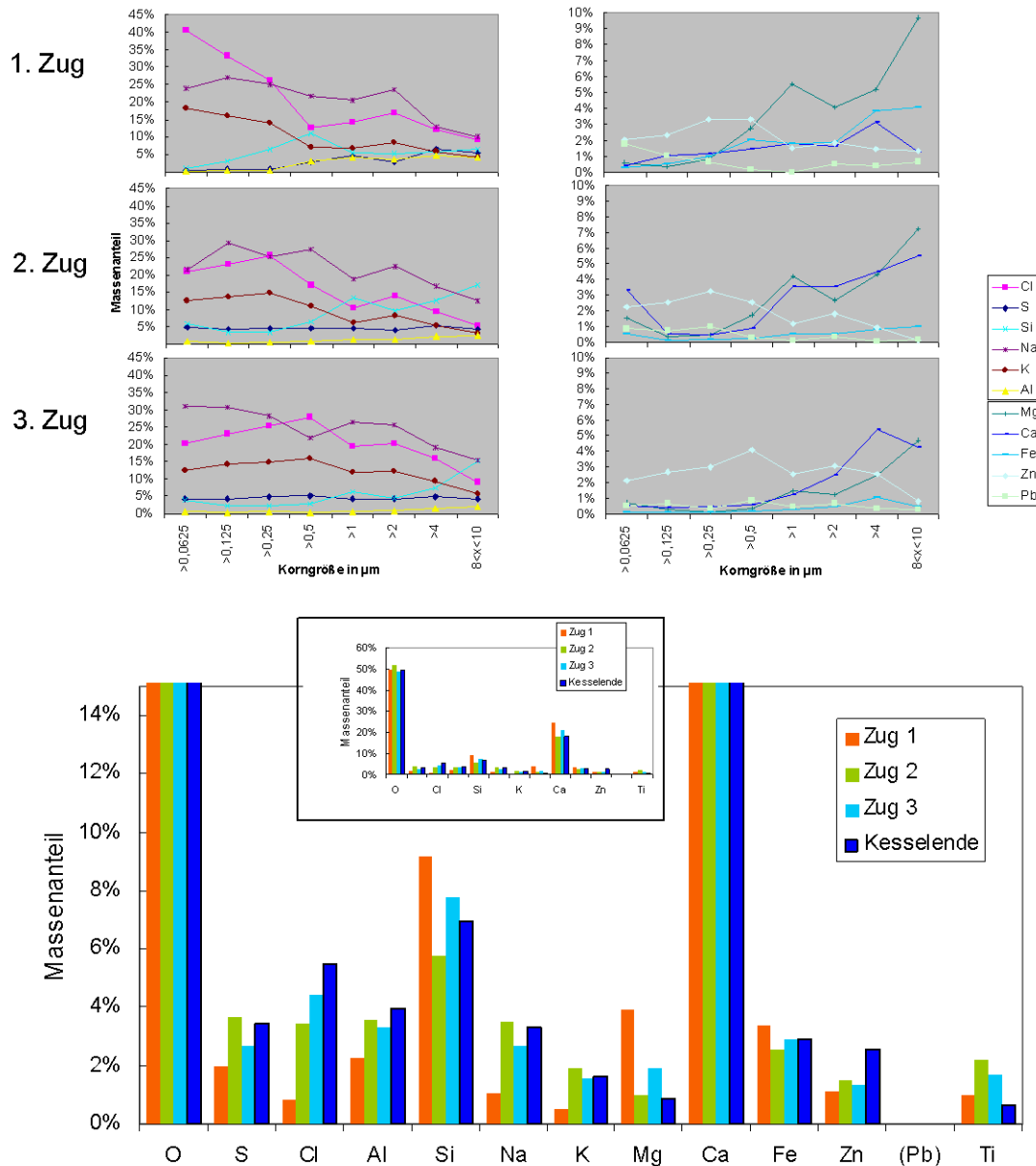


Abb. 14: Feinstaubzusammensetzung (<10 µm, oben) und Grobstaubbzusammensetzung (>10 µm, unten) über dem Rauchgasweg [Deuerling, 2006]

Diese Abbildungen geben ein gutes und zuverlässiges (weil statistisch weitgehend abgesichert - allerdings nur für eine Müllverbrennungsanlage (MVA)) Bild von den Verhältnissen in einem Kessel einer MVA im „Normalbetrieb“.



Somit liegen verlässliche Daten über das Geschehen in den Kesselzügen einer Anlage mit hochbelasteten Brennstoffen vor. Die Bewertung der Daten aus den 5 Haupt-Messkampagnen des EFRE-Korr-Projektes hinsichtlich der Einflüsse der unterschiedlichen chemisch-physikalischen Effekte (Agglomeration, Sulfatierung etc.) steht noch aus und wird zum Jahresende erwartet.

Selbstverständlich liegt es nun nahe, Variationen mit dem Ziel zu untersuchen, damit das Verständnis der Vorgänge zu verbessern und ggf. die positiven oder negativen Einflüsse des Betriebes bewerten zu können. Zahlreiche Untersuchungen dazu wurden ebenfalls im Rahmen des EFRE-Korr-Projektes durchgeführt.

Diese Messungen wurden mit dem in **Abb. 15** dargestellten Probenahme-System durchgeführt. Die vorstehenden Ergebnisse sind ebenfalls mit diesem System gewonnen worden.

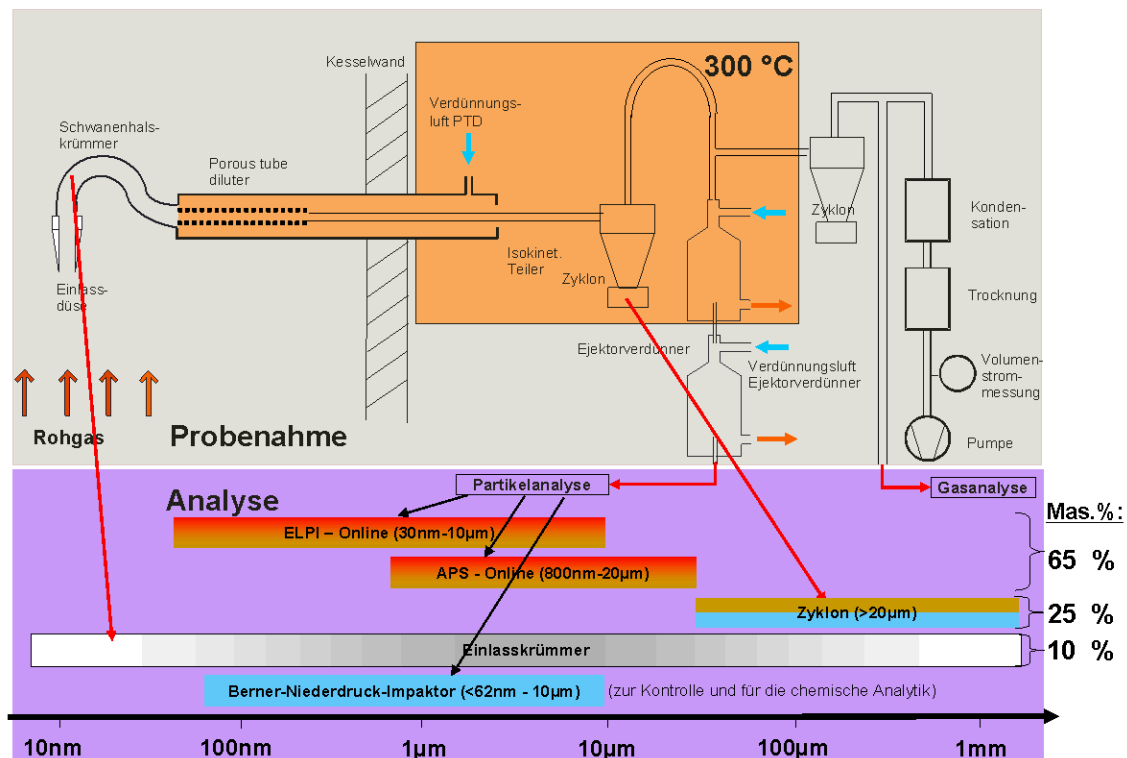


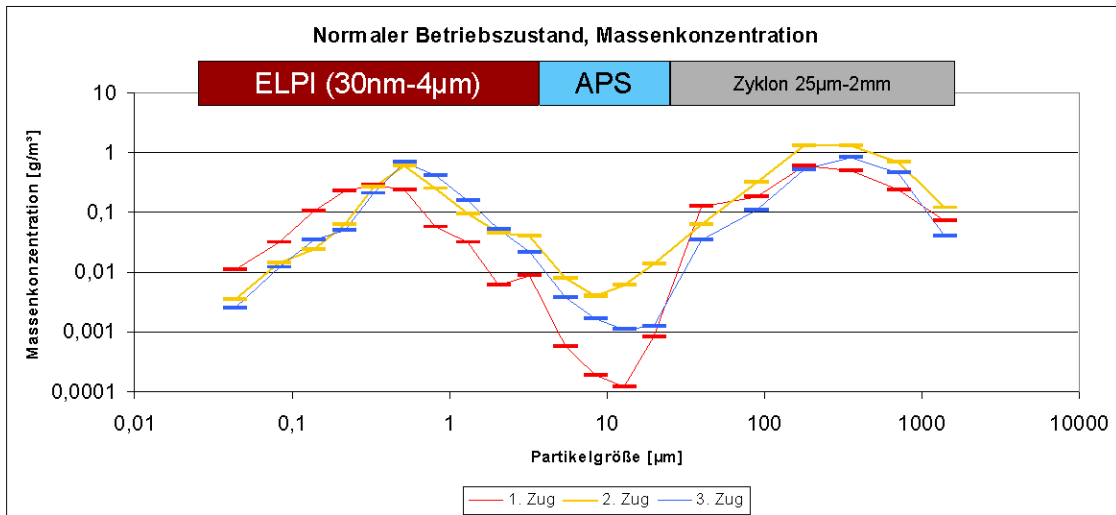
Abb. 15: Probenahme-System für Partikel und Gasphase im Bereich bis zu 1.100 °C in hochbelasteten Rauchgasen [Deuring, 2006]

In **Abb. 16** wird ein Auszug der Variationen der Betriebszustände dargestellt:

- 1.) Erhöhung der Primärluft in den vorderen Rost-Zonen („kurzes Feuer“)
- 2.) Verminderung des Rezi-Volumenstromes.

Diese Ergebnisse werden im Detail bei [Deuring, 2006] diskutiert.





Mittelwerte aus 3 Messungen; Kombination aus ELPI-, APS- und Zyklon-Daten

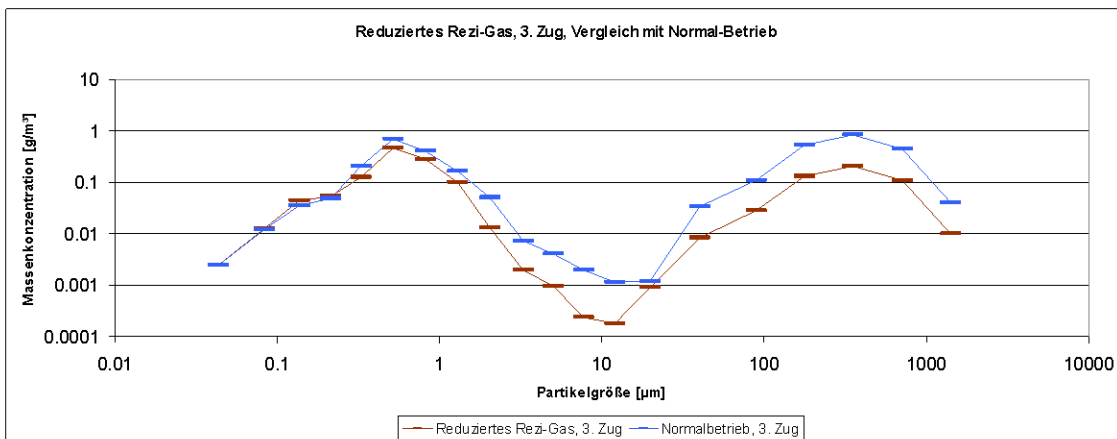
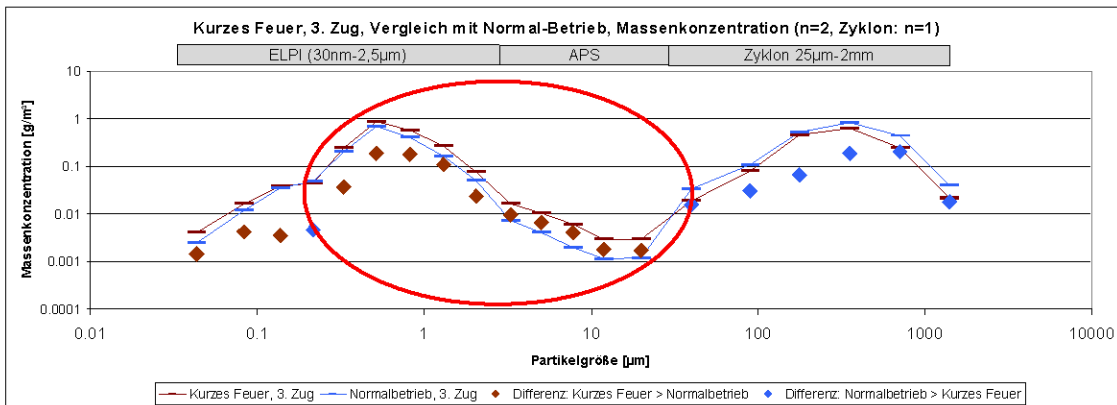


Abb. 16: Variationen in den Betriebszuständen ausgehend vom normalen Betriebszustand in 3 Kesselzügen (oben), für „kurzes Feuer“ im 3. Zug (Mitte) und „reduzierte Rezi“ im 3. Zug (unten) [Deuerling, 2006]

Allgemein kann eine bimodale Verteilung der Partikel mit Maxima im Bereich von grob 500 nm und 200 µm, also fast 3 Größenordnungen Differenz, festgestellt werden. Kurzes Feuer führt zu einer Erhöhung der Konzentration der Partikel < 10 µm, während die



Reduzierung der Rezi insgesamt offensichtlich zu einer Absenkung der Partikelmenge führt. Auf weitere Interpretation soll an dieser Stelle verzichtet werden. All diese Ergebnisse liefern Informationen über die Vorgänge, die als korrosionsrelevant im Belag und an der Rohroberfläche angesehen werden.

Neben diesen Erkenntnissen für die Verfahrenstechnik in Anlagen mit hochbelasteten Brennstoffen stellten sich verschiedene Fragen:

1. Sind chlorhaltige Partikel grundsätzlich korrosionsrelevant?
2. Wenn ja: In welchem Stadium sind diese Partikel korrosionsrelevant?
3. Stadium-abhängig: Welche Partikel sind besonders korrosionsrelevant?
4. Können die Partikel im Hinblick auf ihre Korrosionsrelevanz beeinflusst werden?

Zur Beantwortung dieser Fragen sind die Vorgänge im Belag und an der Korrosionsfront zu betrachten.

5 Vorgänge im Belag und an der Korrosionsfront

Von M. Spiegel im MPIE durchgeführte Laborversuche zeigen einen kaum messbaren Angriff durch reine HCl-Korrosion. Erst die Zugabe von partikulärem Chlorid bringt die Korrosionsgeschwindigkeit auf praxisnahe Werte (**Abb. 17**). Damit kann angenommen werden, dass chlorhaltige Partikel einen deutlichen Einfluss auf die Korrosion haben. Allerdings erfährt die Korrosion auch eine Steigerung durch die Kombination von Chlorhaltigem Gas und Chlorid.

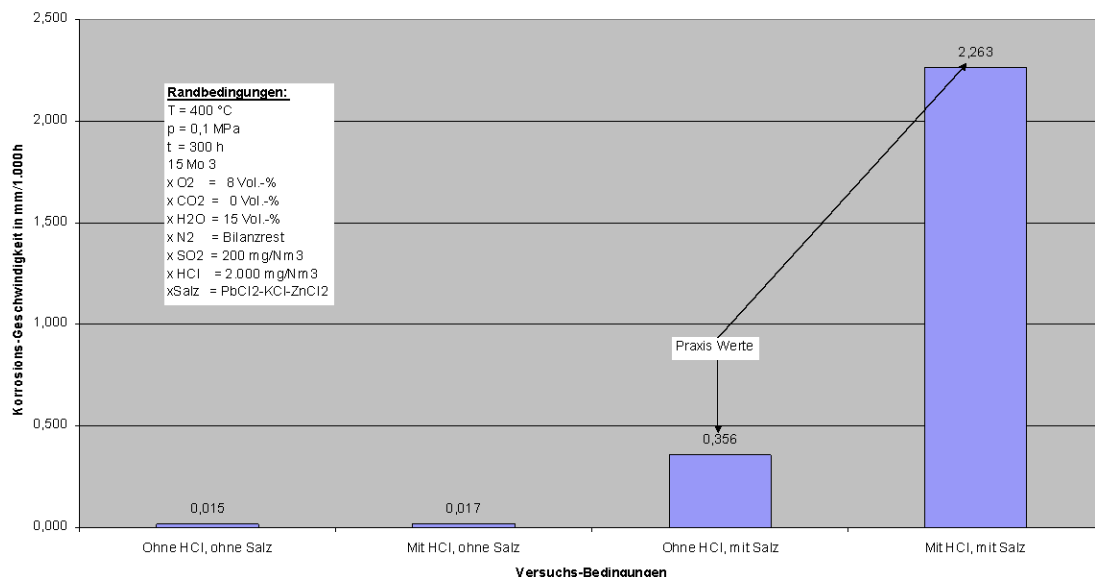


Abb. 17: Vergleich der Korrosionsgeschwindigkeiten bei Einsatz ohne Chlor, mit HCl, ohne HCl mit Salz sowie mit HCl und Salz [Warnecke, 2005a]



Diese Beobachtung lässt die Vermutung zu, dass Wechselwirkungen zwischen Gasphase und Flüssig-/Fest-Stoffen eine wichtige Rolle bei der Hochtemperatur-Chlor-Korrosion spielen. Zunächst ist zu klären, wie sich die Partikel überhaupt der Rohroberfläche nähern.

Abbildung 16 zeigte die bimodale Verteilung der Partikel. Insbesondere die große Fraktion dürfte über Impaktion an den Rohren abgeschieden werden (**Abb. 18**).

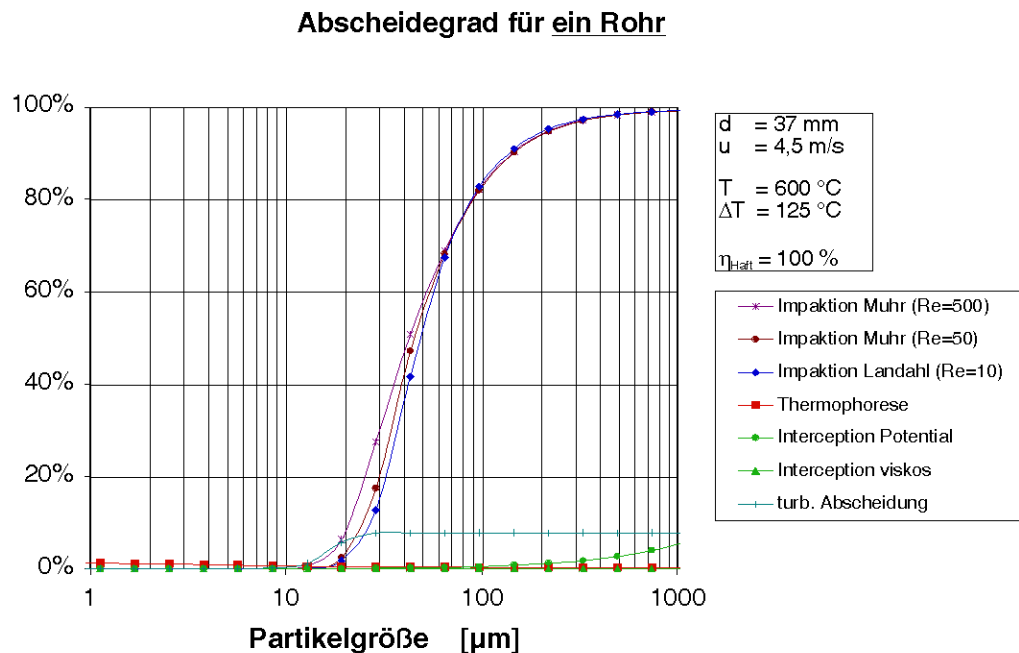


Abb. 18: Abscheidgrade nach Abscheide-Mechanismen in Abhängigkeit von der Partikelgröße für ein typisches Überhitzerrohr [Benker, 2005]

Wie hoch der Anteil der haftenden Partikel ist, lässt sich nicht berechnen, sondern muss durch Beobachtungen bzw. Experimente ermittelt werden. Zunächst konnte an verschiedenen Anlagen gezeigt werden [Harpeng, 2006], dass die Abscheidung der Flugstäube an Überhitzern quasi-kontinuierlich abläuft (**Abb. 19**). Daraus wurde das Netto-Belags-Bildungs-Modell entwickelt (**Abb. 20**). Aus einigen Kenndaten des Belages, den Bilanzdaten der Anlage sowie der Messung der Veränderung der Partikelmengen beim Rußblasen (**Abb. 21**) konnte der Belags-Bildungs-Mechanismus quantifiziert werden (**Tab. 3**). Dabei ist Bruttomenge die gesamte am Belag innerhalb eines Rußblase-Zyklus (allgemein 8 h) anhaftende Aerosolmenge. Die Nettomenge ist die am Ende eines Reinigungszyklus am Rohr noch haftende Menge. Folglich wird als „Taramenge“ die Staubmenge bezeichnet, die an den Rohroberflächen angelagert, aber beim Rußblasen wieder abgereinigt wurde. Sie findet sich zum Teil am Kesselende, der Rest im Trichter 2./3. Zug.

Über die Analyse der Veränderung der Rauchgas- und Frischdampf-Temperaturen mit der Zeit kann in den meisten Fällen eine in erster Näherung lineare Belagszunahme angesetzt werden. Aus der Masse der gemessenen Flugstäube (Partikel) und der gemessenen abgeschiedenen Partikel kann, unter Berücksichtigung kondensierbarer Spezies, die Haftwahrscheinlichkeit berechnet werden.



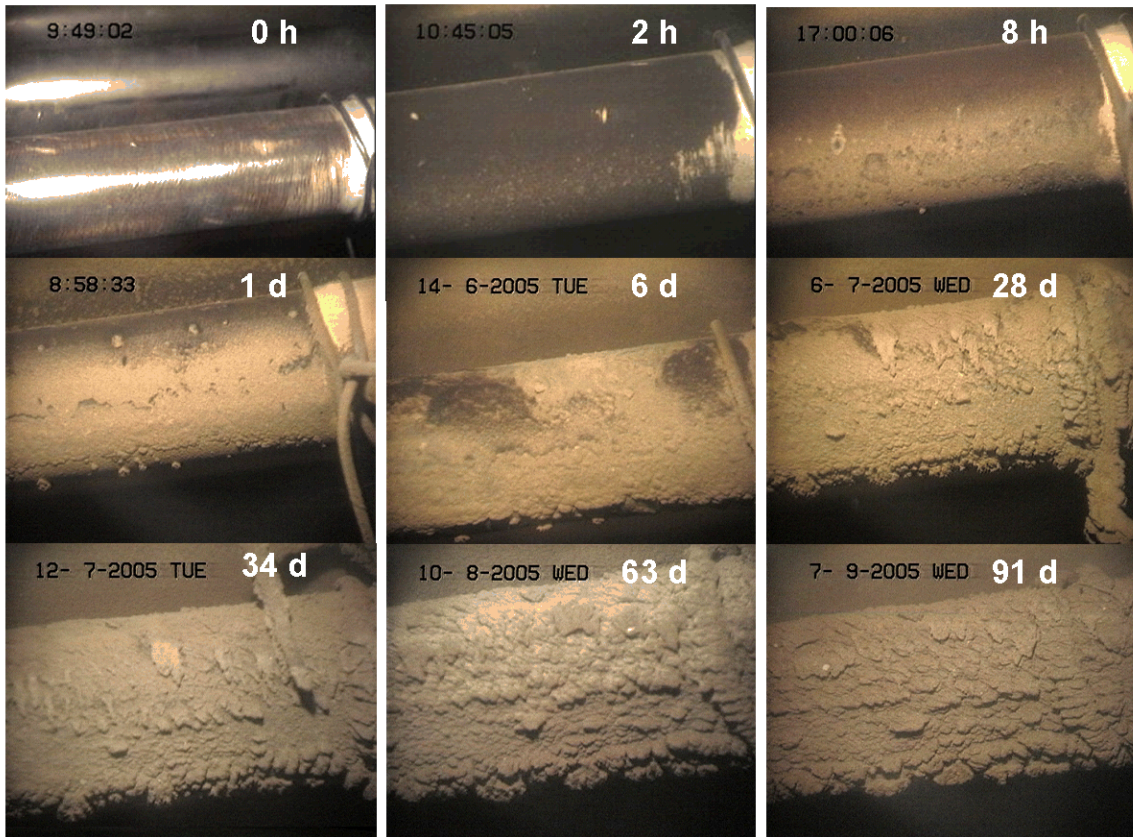


Abb. 19: Beobachtung des Belagsaufbaus an einem Überhitzerrohr (Anströmung vom Bildunterrand) mittels Hochtemperatur-Endoskopie [Harpeng, 2006]

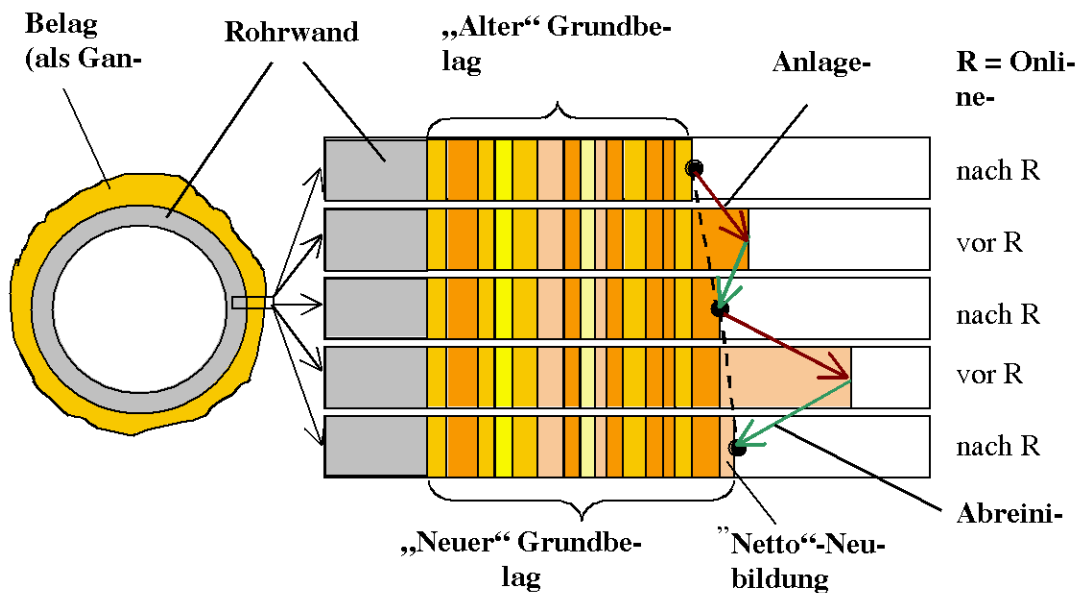


Abb. 20: Netto-Belags-Bildungs-Modell [Harpeng, 2005a]



Tab. 3: Auf einem Überhitzerrohr abgeschiedenen Belagsmassen und -dicken vor und nach dem Rußblase-(RB)-Reinigungszyklus – EFRE-Korr-Projektarbeit von H. Nordsieck und R. Warnecke (Randbedingungen: mittlere Porosität = 0,5; Dichte = 2 kg/cm³; Belagsdicke nach 4.000 Bh = 20 mm; Heizfläche = 150 m²; Verfügbarkeit = 7.600 Bh; RB-Zyklen = 8 h; u.a.) (siehe auch [Warnecke, 2004b])

		Belags-Masse	Belags-Dicke
Netto		7,5 kg/h	5 µm/h
Tara	Flugasche	10,5 kg/h	7 µm/h
	Kesselasche 2./3. Zug	10,5 kg/h	7 µm/h
Brutto		28,5 kg/h	19 µm/h

Durch Sulfatierung:

- rund 5 kW mittlere Wärmeeinbringung im Bereich der End-ÜH
- rund 1 % Erhöhung der lokalen Wärmeeinbringung am End-ÜH
- rund 0,1 kW/m² lokaler Wärmeleistung am End-ÜH.

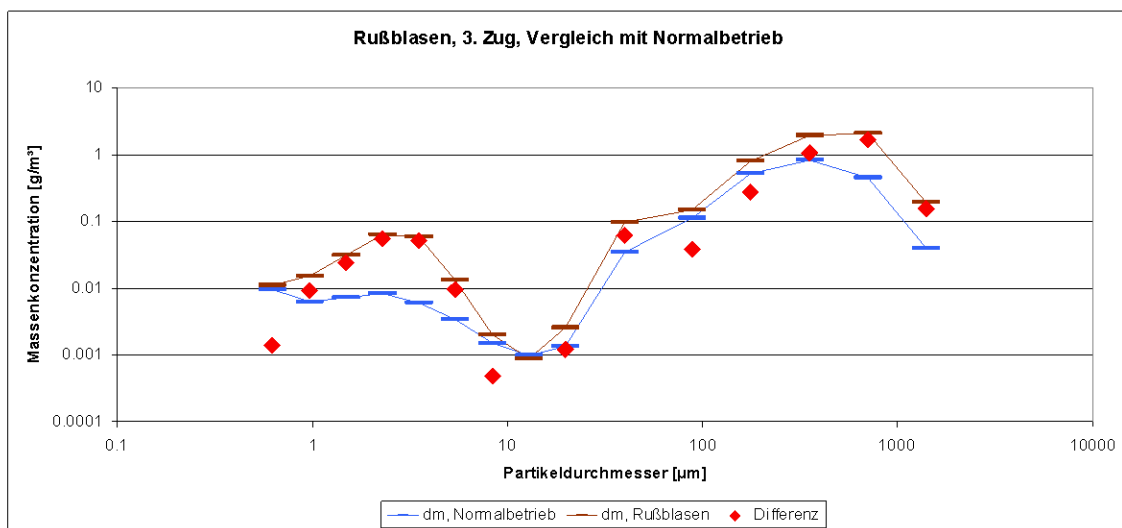


Abb. 21: Veränderung der Partikelmengen beim Rußblasen in Relation zum Normalbetrieb [Deuerling, 2006]

In der ersten Phase des Betriebes, in der auch der erste Belag gebildet wird (**Abb. 22**), besteht noch weitgehend gleicher Zugang von Gasphase und Partikeln zur Rohrwand. Es ist vorstellbar, dass nach ca. einer Woche (siehe auch **Abb. 19**) die Partikel keinen direkten Zugang mehr zur Wand haben, sondern „außen“ auf dem Belag anhaften.



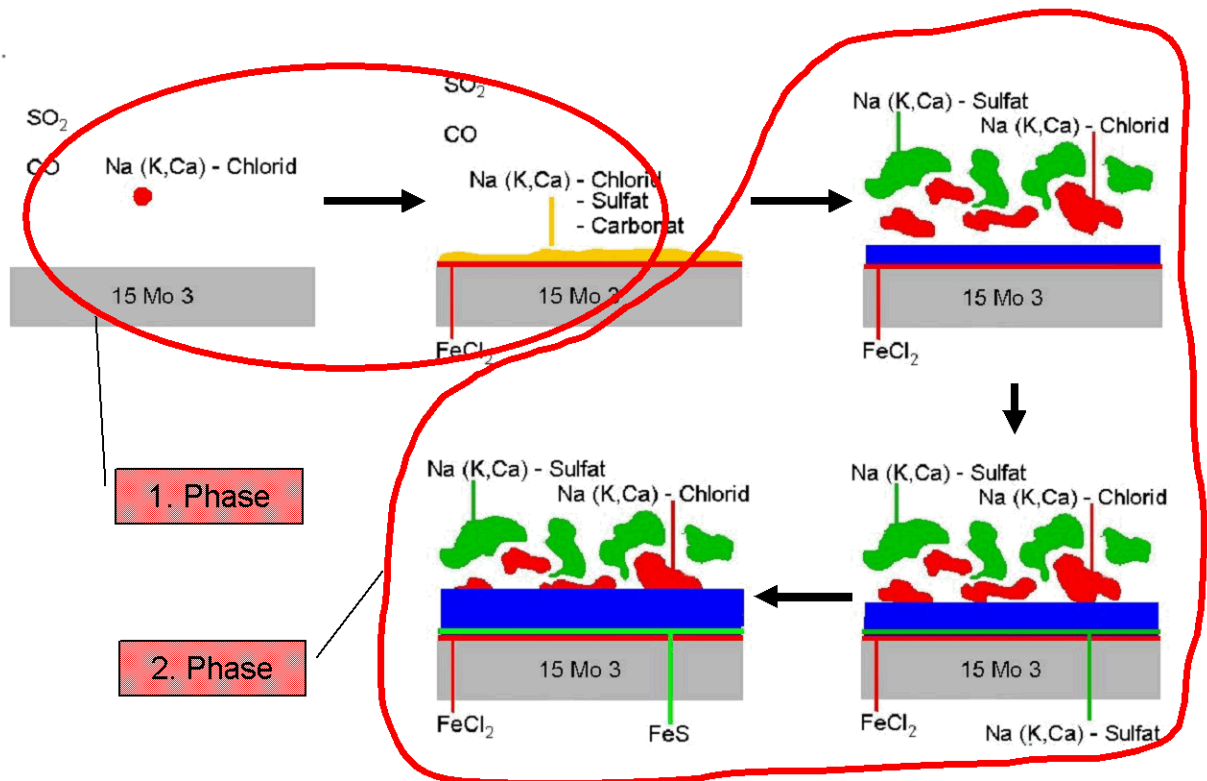


Abb. 22: Abfolge des Belagaufbaus nach [Horn, 2006]

Nach dieser ersten Woche, diese Zeitdauer kann von Fall zu Fall etwas variieren, findet eine Veränderung im Korrosionsmechanismus statt. Während am Anfang wohl sogar noch der geringe Anteil an Chlor in den großen, impaktierten Partikeln (**Abb. 14**) genügt, um eine Korrosion zu starten (es dürfte eine erheblich größere Masse an großen Partikel als an kleinen impaktieren (**Abb. 18**)), wird in der 2. Phase ein potentieller Nachtransport von Chlorspezies direkte zur Korrosionsfront von den großen Partikeln nicht mehr bewerkstelligt werden können. Dass überhaupt ein Nachtransport von Chlor erforderlich ist, zeigen einerseits ein Experiment und andererseits die Auswertung von Korrosionen aus der realen Anlage.

Die Korrosion in/unter einer Salzschnmelze kommt zum Erliegen, wenn von außen kein gasförmiges Chlor mehr nachgeliefert wird (**Abb. 23**).

Ferner zeigen die Messungen des Korrosionsstromes über eine Korrosionssonde einen Abfall in der Korrosionsintensität nach ebenfalls rund 10 Tagen (**Abb. 24**).

Ebenso zeigt eine Analyse der Korrosionsprodukte (**Abb. 1**) klar, dass die Korrosion fortschreitet bzw. die gemessenen Abzehrungen zunehmen (**Abb. 25**). Dass ein Stofftransport einer Gasphase leicht durch den Belag bis kurz vor das Rohr realisierbar ist, zeigen die recht hohen Porositäten der Beläge ab etwa 1 mm von der Rohrwand bis zum Rauchgas (**Abb. 26**). Für die Strukturen direkt, d.h. im letzten Millimeter vor der Rohrwand, gelten andere Bedingungen (s.u.).

Fraglich ist jedoch noch, welche Stoffe durch den Belag transportiert werden. Wegen der starken Filterwirkung des Belages, steht zu vermuten, dass flüssige und feste Stoffe diese Barriere nicht ohne besondere Mechanismen passieren werden. Mit der Annahme, dass ein Gas der Chloridträger ist, stellt sich die Frage, welches Gas es ist und woher es kommt.



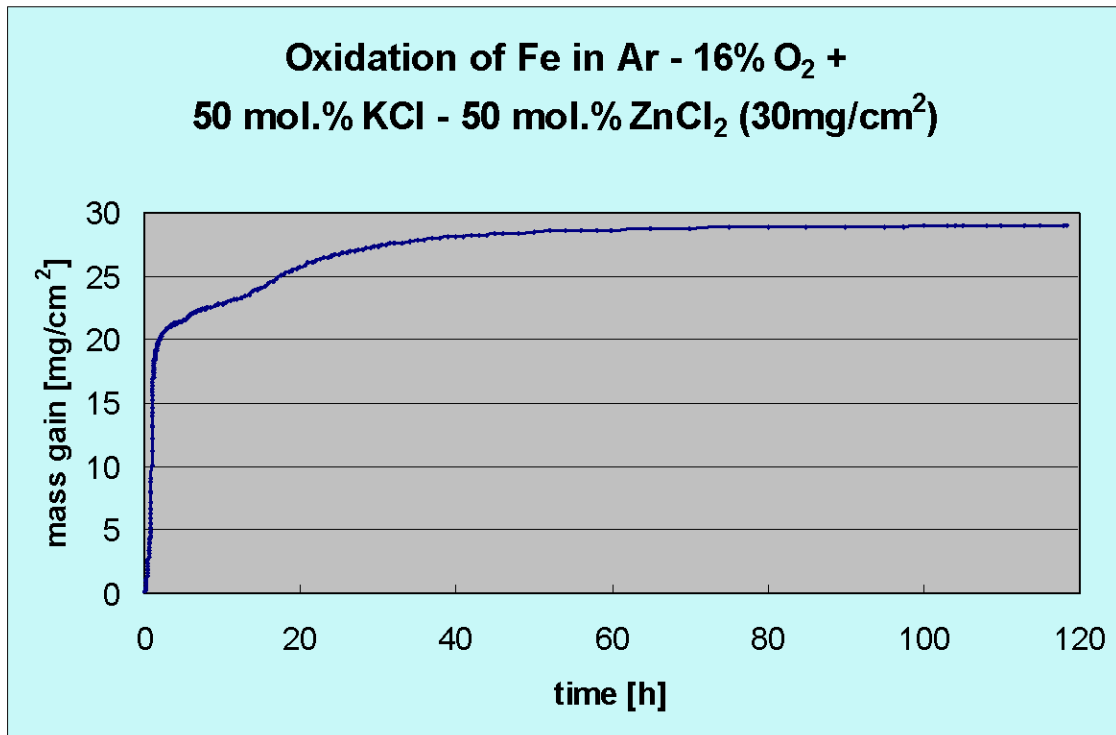


Abb. 23: Beendigung der Korrosion nach rund 50 h, wenn kein HCl zugeführt wird [Spiegel, 2003]

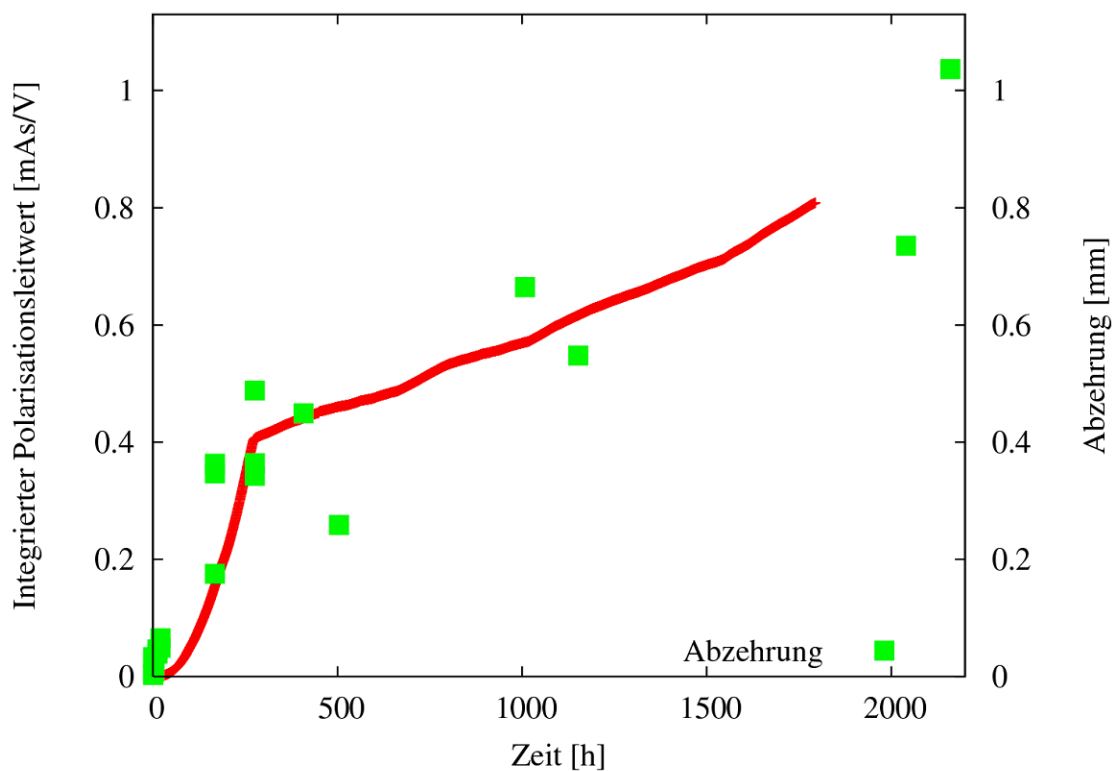


Abb. 24: Korrosionsstrom über der Zeit-Abfall der Korrosionsgeschwindigkeit nach rund 10 Tagen [Haider, 2005]



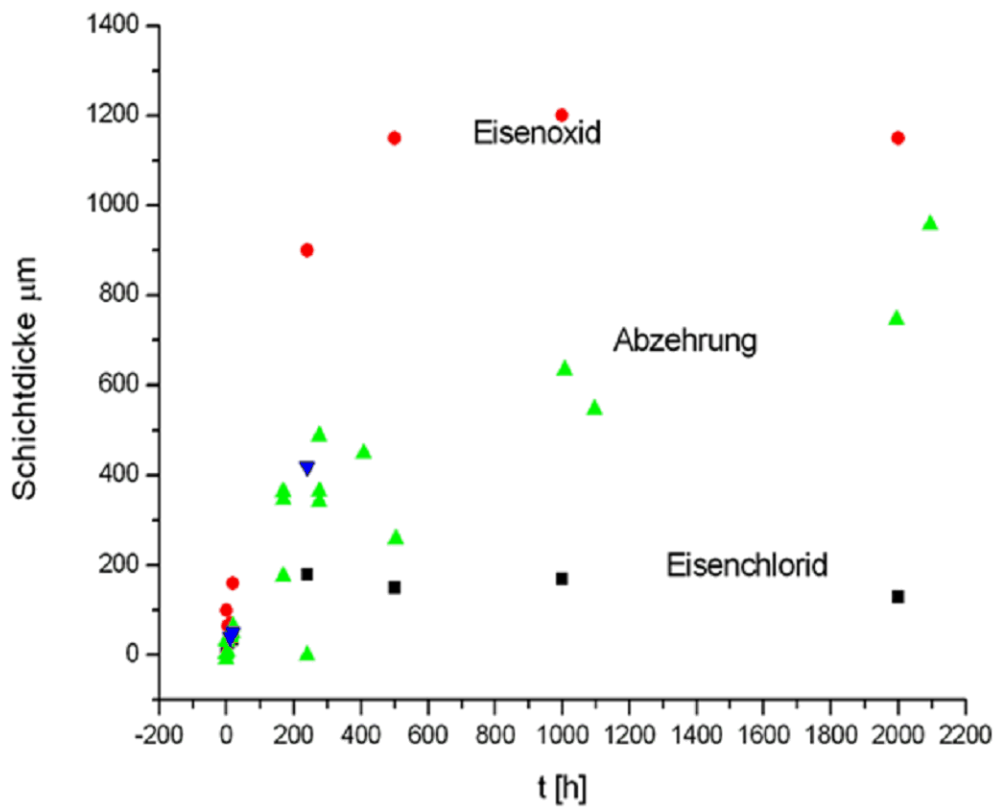


Abb. 25: Schichtdicken-Diagramm der Korrosionsprodukte und der Abzehrung aus Messdaten [Haider, 2005]

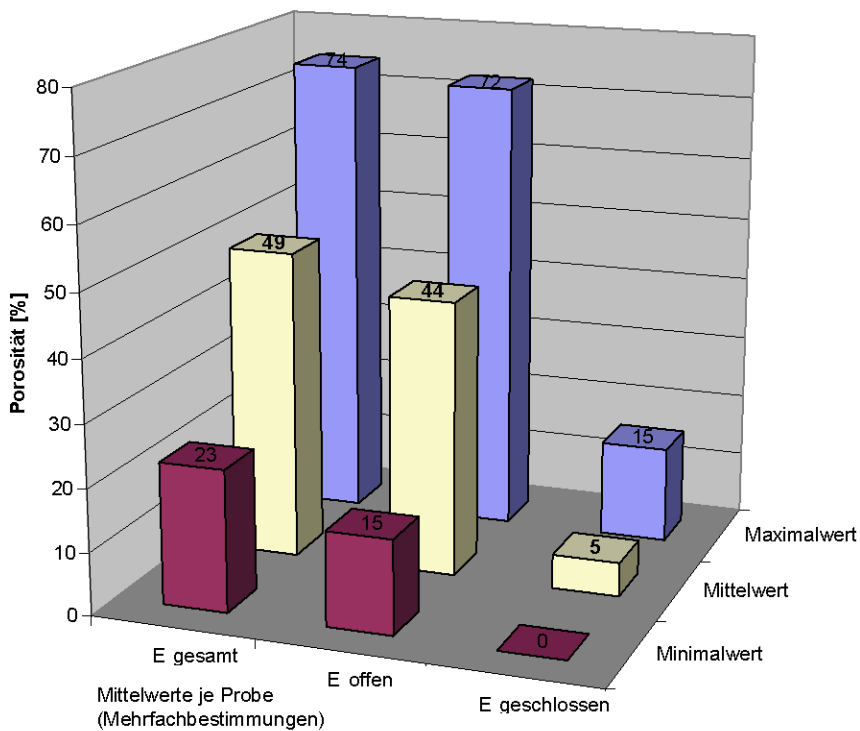


Abb. 26: Porosität von Belägen in MVA [Harpeng, 2005b]



Bei dieser Fragestellung helfen die globalen Belagsanalysen, wie sie z.B. in **Tab. 4** dargestellt sind, nicht weiter. Vielmehr muss der Stofftransport genauer betrachtet werden. **Abbildung 27** illustriert die beiden Möglichkeiten des Chlortransportes zur Rohrwand.

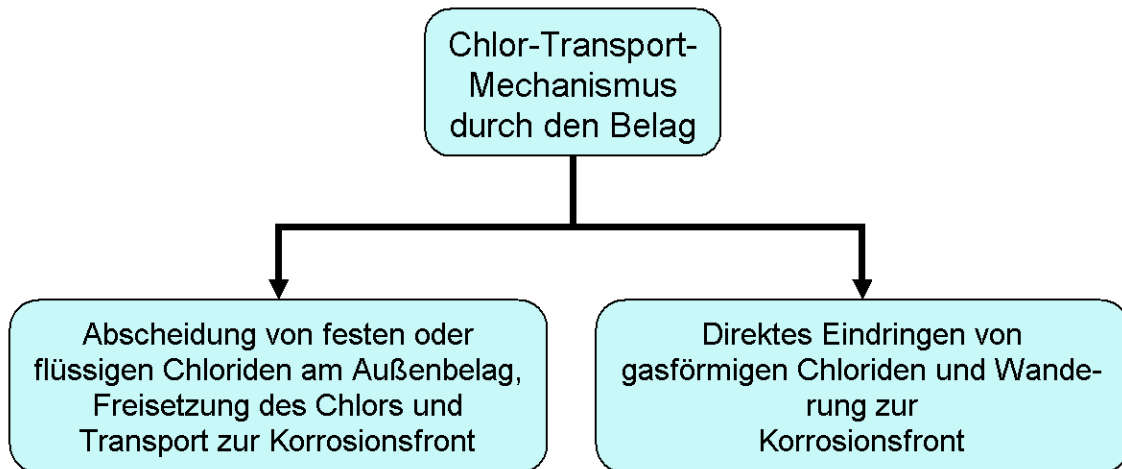


Abb. 27: Transportmechanismen von Chlor zur Korrosionsfront

Da im Anlagenbetrieb keine Stofftransportmessungen durchgeführt werden können (und diese im Labor nicht gut nachzustellen sind), sind Indizienbeweise erforderlich. Wenn Chlor in Form gasförmiger Chloride vorzugsweise der (Erd-)Alkali und Schwermetalle (z.B. KCl , $PbCl_2$) in den Belag eindringt, dort sulfatieren und das Chlor abgeben, dann müssten die Kationen ebenfalls dort auffindbar sein. **Abb. 28** zeigt die Verteilung relevanter Kationen und Anionen in einem Überhitzerbelag im Längsschnitt (von der Rohrwand- zur Rauchgas-Seite). Die Anionen sind, abgesehen von der Chlor-Spitze im Bereich der ersten Eisenchlorid-Schicht (siehe auch **Abb. 1**) beim ÜH nahezu gleichmäßig verteilt. Vergleicht man die Struktur in einem Verdampferbelag, so finden sich deutliche Unterschiede in der Verteilung in Vergleich zum ÜH (**Abb. 29**). Die Chlorgehalte sind höher und ebenso der Anteil der Kationen. Offensichtlich können die Chloride bei den verminderten Belags-Temperaturen (wegen der niedrigeren Rohrwand-Temperatur des Verdampfers) nicht vollständig sulfatiert werden. Am ÜH fehlen hohe Kationen-Konzentrationen im Belag insbesondere in Rohrwandnähe, so dass dies die vorläufige Annahme zulässt, dass das Chlor nicht über gasförmige Chloride und Stofftransport in den Belag antransportiert wird, sondern über die im äußeren, d.h. dem Rauchgas zugewandten, Bereich abgeschiedenen Partikel.

Während das Gros des Belages, der beim Kesselstillstand beprobt werden kann, hohe Verweilzeiten von mehreren tausend Stunden aufweist, die zu den typischen Belagszusammensetzungen führt (**Tab. 4**), sind die „jungen“ Beläge diejenigen, die mit hohen Chlorgehalten sulfatiert werden können. Eine einfache Überschlagsrechnung zeigt, dass die Netto-Belagbildung bei einer Belagsdicke von 2 cm am Überhitzer nach 4.000 h ein stündliches Wachstum von etwa 5 μm haben muss, was sich auch mit den Messungen von [Deuring, 2006] und den Berechnungen zu **Tab. 3** deckt. Dies entspricht etwa 5 Netto-Lagen von kleinen, chlorreichen Partikeln (s.o.).



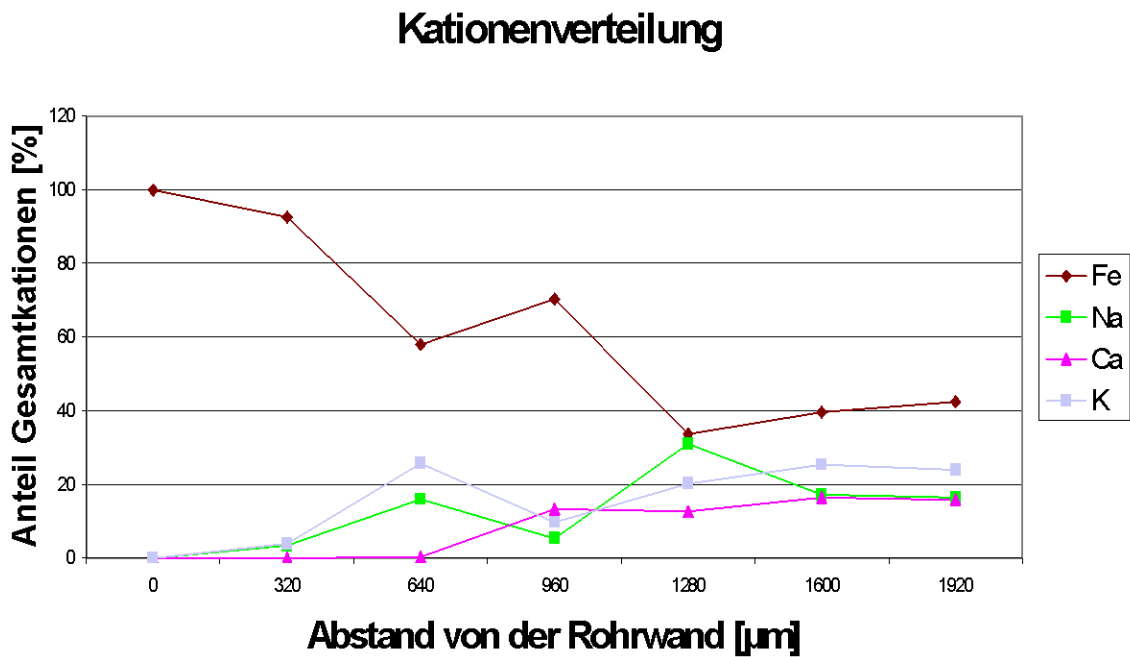
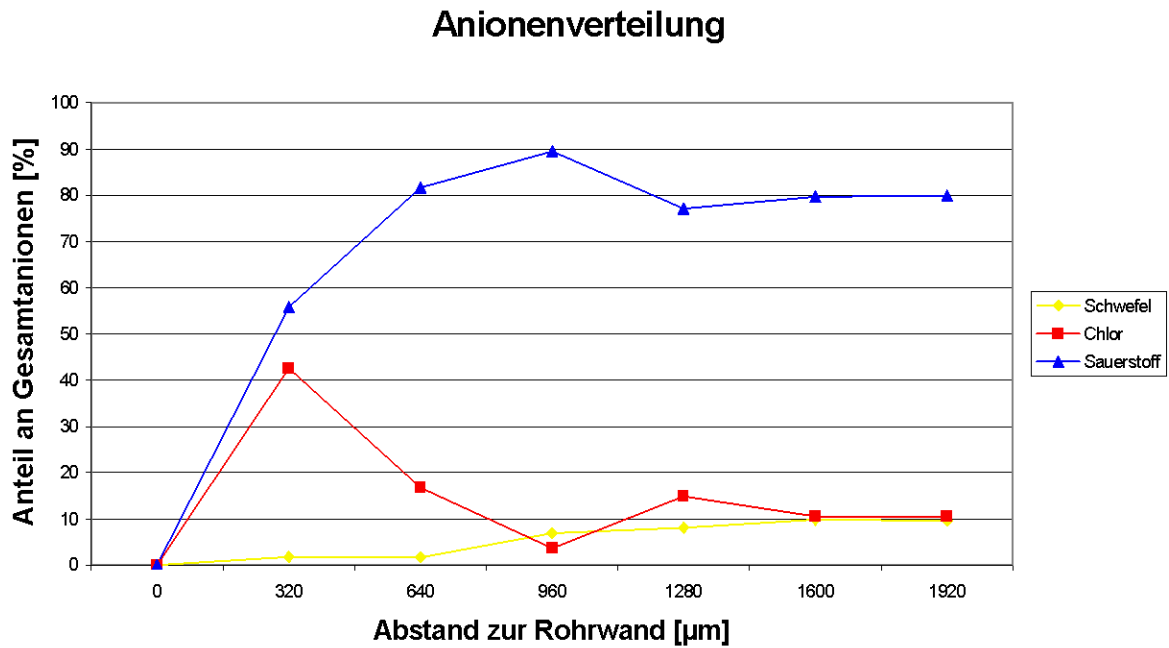


Abb. 28: Anionen- (oben) und Kationen-(unten) Verteilung im Längsschnitt eines Sondenbelages als Überhitzer – Rohrwand links bei „0“ (Teilergebnis von B. Waldmann im Projekt EFRE-Korr)



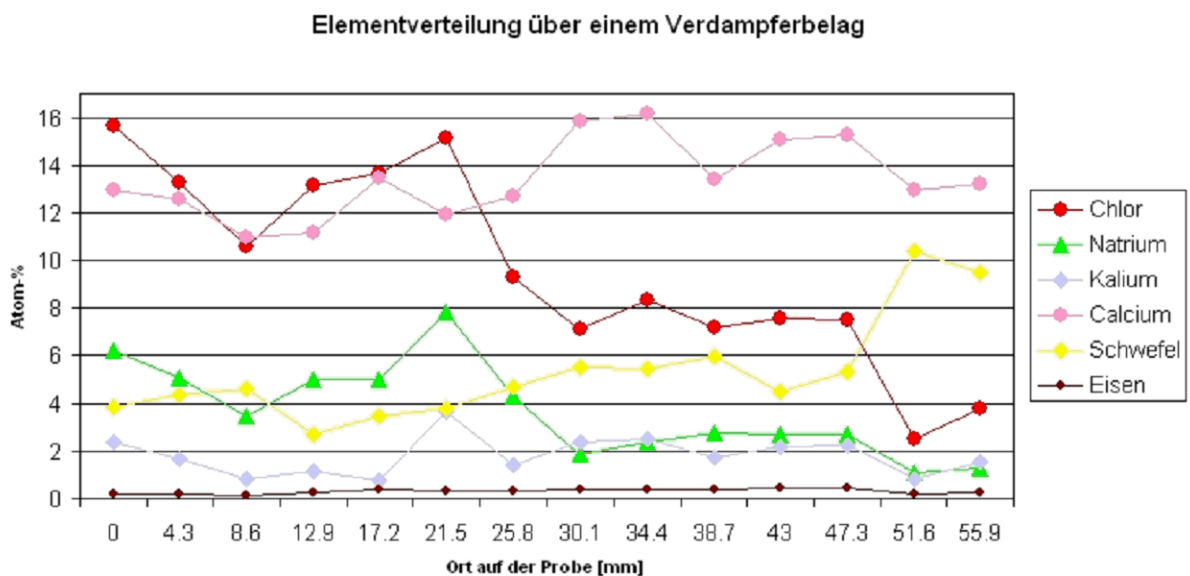
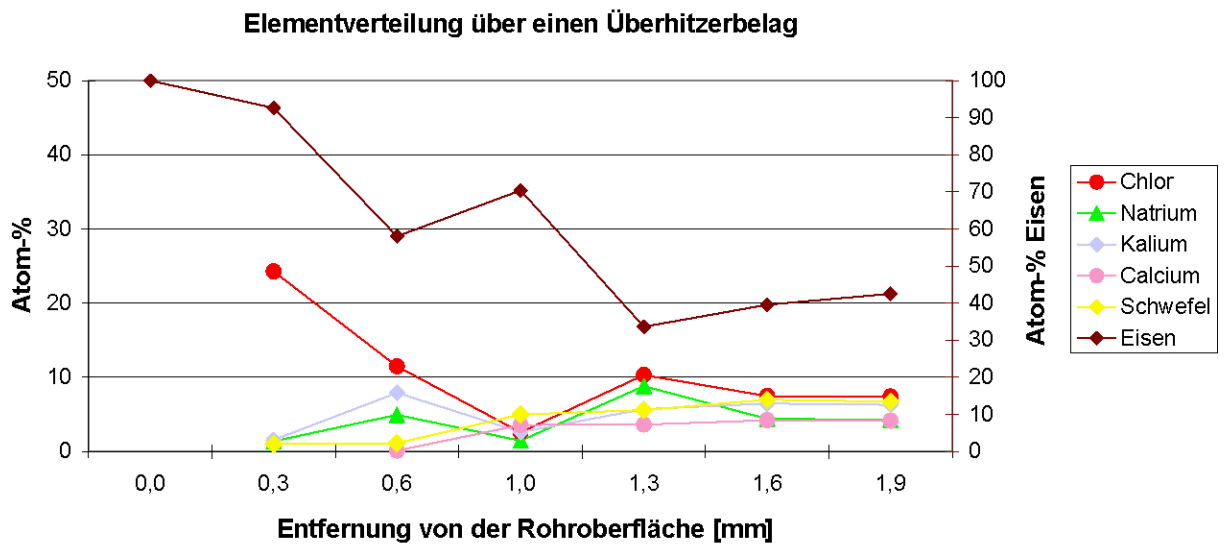


Abb. 29: Elementverteilung in einem Überhitzerbelag (oben, Position „0“ (links) = Rohrwand; rechts: die ersten 1,9 mm des Belages) und einem Verdampferbelag (unten, Position „0“ (links) = Belag jenseits des Eisenoxids bis zur rauchgasseitigen Belagsaußenseite) im Längsschnitt - (Teilergebnis von B. Waldmann im Projekt EFRE-Korr)



Tab. 4: Typische Belag-Element-Zusammensetzungen, angegeben als Oxide, aus 25 Analysen aus [Harpeng, 2006]

	FR- RSW	Z1-Mi- FF	Z1-Mi- Ro	Z2-Mi	VK- ÜH	VK- ECO	HK-Z3- Mi	HK- ÜH	HK- ECO	Mittel
% nach RFA (Mittelwerte)										
SiO ₂	31,1	16,1	10,8	7,2	5,9	8,5	7,5	6,2	6,5	11,1
TiO ₂	2,4	1,9	1,3	1,0	0,9	1,1	1,0	0,9	0,5	1,2
Al ₂ O ₃	9,7	6,2	4,4	2,9	2,6	3,4	3,0	2,7	1,7	4,1
Fe ₂ O ₃	8,3	5,3	3,8	2,8	3,4	3,3	1,9	4,9	2,2	4,0
CaO	32,5	28,2	25,7	18,1	23,8	18,8	20,9	23,2	9,7	22,3
MgO	2,6	1,9	1,4	1,0	1,0	1,1	1,1	1,1	0,7	1,3
K ₂ O	1,3	4,6	6,1	9,5	7,2	9,6	7,7	6,5	13,3	7,3
Na ₂ O	1,8	4,5	4,4	6,0	5,9	7,5	5,8	5,1	11,3	5,8
SO ₃	3,1	21,2	25,4	35,6	38,3	29,3	33,6	35,1	36,5	28,7
Cl	1,0	2,9	5,5	3,6	3,4	5,7	5,5	5,5	5,0	4,2
ZnO	1,3	3,0	3,3	5,4	3,7	5,6	5,6	3,9	7,0	4,3
PbO	0,1	0,3	4,7	4,5	1,3	2,4	4,5	3,1	2,7	2,6
P ₂ O ₅	2,5	2,1	1,5	0,9	1,0	1,1	0,9	0,8	0,7	1,3
Sum- me	97,7	98,4	98,2	98,4	98,4	97,4	98,9	99,1	97,9	98,3

	FR- RSW	Z1-Mi- FF	Z1-Mi- Ro	Z2-Mi	VK- ÜH	VK- ECO	HK-Z3- Mi	HK- ÜH	HK- ECO	Mittel
Standardabweichung der Messwerte vom Mittelwert										
SiO ₂	7,5	7,8	5,2	3,3	2,7	3,5	1,9	2,2	2,7	4,1
TiO ₂	0,9	0,7	0,6	0,5	0,5	0,7	0,5	0,3	0,2	0,5
Al ₂ O ₃	2,3	2,6	2,1	1,7	1,3	2,1	1,7	0,9	1,1	1,7
Fe ₂ O ₃	4,5	2,7	1,9	1,4	2,0	1,9	0,6	6,5	1,9	2,6
CaO	7,2	6,7	8,3	7,5	7,3	9,5	8,0	7,2	4,1	7,3
MgO	0,8	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,6	0,4	0,6	0,5
K ₂ O	0,6	2,2	2,7	3,6	3,3	4,8	2,9	2,4	3,7	2,9
Na ₂ O	1,0	2,2	1,7	1,9	3,6	3,8	2,3	2,0	3,4	2,4
SO ₃	2,7	10,9	9,6	7,1	6,9	9,1	5,3	6,8	5,9	7,1
Cl	0,8	2,9	3,9	5,5	3,4	4,5	4,8	4,6	4,1	3,8
ZnO	0,7	1,0	1,6	2,6	2,0	3,2	3,4	1,9	2,2	2,1
PbO	0,1	0,6	7,2	5,0	1,7	2,2	3,8	4,0	1,2	2,9
P ₂ O ₅	2,2	1,9	1,2	0,6	0,6	0,5	0,3	0,2	0,2	0,9
Mittel	2,4	3,3	3,6	3,2	2,7	3,6	2,8	3,0	2,4	

(FR = Feuerraum, RSW = rechte Seitenwand, Z = Zug, FF = Feuerfest, Mi = Mitte, Ro = Rost, ÜH = Überhitzer, Eco = Economizer, VK = Vertikalkessel, HK = Horizontalkessel)

Im rohrwandnahen Bereich, d.h. den letzten 2 mm vor der Rohrwand, findet allerdings offensichtlich eine Stabilisierung und Verdichtung der Strukturen statt. Untersuchungen mit einer Korrosionssonde, die in Langzeitauslagerungen die gleichen Strukturen aufwies wie die in der Anlage verbauten Rohre, zeigten statistisch sicher, dass sich die Grenzschicht an der Korrosionsfront ähnlich aufbaut. **Abbildung 25** zeigt, wie die an Probenringen auf der Sonde bestimmten Eisenchlorid- und Eisenoxid-Schichten nach einer „Inkubationszeit“ eine maximale Schichtdicke erreichen und nicht weiter wachsen, während die Abzehrung weiter voranschreitet [Haider, 2005]. Das bedeutet, dass das Eisenoxid auf der Belagsseite abgebaut werden muss. Die Erhöhung des Anteils von



Alkalien (K, Na) auf der der Korrosionsfront zugewandten Seite [Harpeng, 2006] eröffnet die Möglichkeit, dass diese Stoffe dort zu Beginn bevorzugt abgelagert worden sind oder gasförmige Chloride durch den Belag dorthin gelangt sind.

Mittels Integration einer Messeinrichtung für den Korrosionsstrom konnte die Korrelation des Korrosionsstromes mit der Abzehrung hergestellt werden (Vergleich von **Abb. 24 und 25**), die sich vergleichbar zu der gemessenen Rohr-Abzehrung (die grünen Punkte sind die Messwerte der Abzehrung, die in beiden Bildern gleich sind) verhielt.

Der Korrosionsstrom korrelierte ferner mit Schwankungen der Betriebsdaten der Anlage [Haider, 2005]. Neuere Untersuchungen zeigen die Variabilität der Korrosion mit der Änderung der Rohrwand-Temperatur (**Abb. 30**). Die Reduzierung der Temperatur führt zu einer deutlichen Absenkung des Korrosionsstromes, was den phänomenologischen Beobachtungen aus der Praxis entspricht. Hierbei wird deutlich, dass mittels der Korrosionssonde die Bewertung von Betriebszuständen und Anlagenparametern möglich wird.

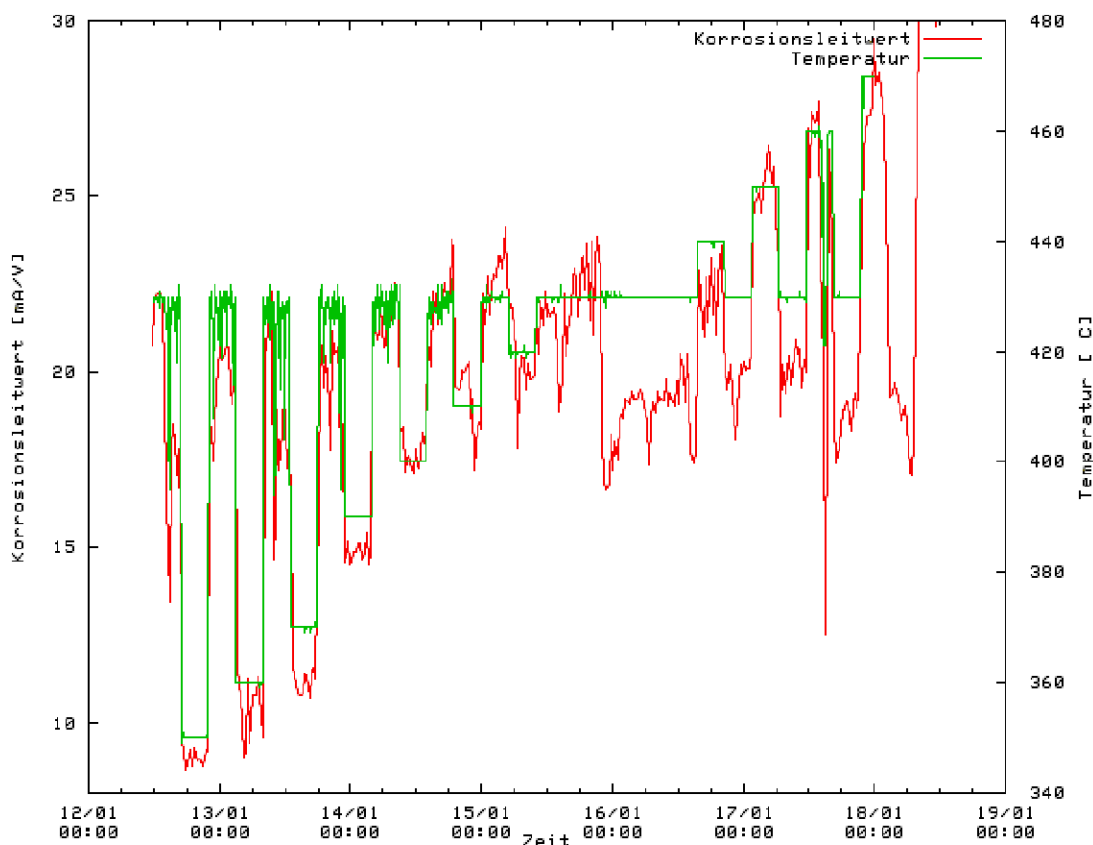


Abb. 29: Variation der Rohrwandtemperatur (grün) der Sonde in einer MVA führt zu einer plausiblen Variation des Korrosionsstromes (Korrosionsleitwertes) [Haider, 2006].

Die Berechnung mittels Gleichgewichtsprogrammen ist, im Gegensatz zur Anwendung auf Flugstäube, innerhalb von Belägen bzw. der Korrosionsgrenzschicht sinnvoll und lohnend, da die Verweilzeiten in der Regel einige tausend Stunden betragen. Besonders im Hinblick auf Überlegungen für ein Korrosions-Modell können Modell-Vorstellungen überprüft werden. Da in Rohrwandnähe die Elemente Eisen und Chlor in fast reiner Zusammensetzung gefunden werden, können Gleichgewichtsberechnungen Hinweise ge-



ben, welche Randbedingungen geherrscht haben müssen. Mit den vorgefundenen Stoffdaten bei der vorliegenden Temperatur ist eine konzentrierte Fe-Cl-Spezies nur in stark reduzierender Atmosphäre möglich, wie **Abb. 31** zeigt. Mit größerem Abstand zur Rohrwand wird Eisenoxid gefunden, was einen erhöhten Partialdruck an Sauerstoff erfordert. Somit können die Zustände mit wachsendem Abstand von der Rohrwand mit dem Anwachsen des Sauerstoffpartialdruckes beschrieben werden. Die rote und blaue Linie in **Abb. 31** sind Beispiele aus zwei MVA und repräsentieren die im rohrwandnahen Bereich gefundenen Spezies. In der MVA mit roter Linie müssen die Sauerstoff-Partialdrücke kleiner gewesen sein als in der anderen (blauen) MVA, da dort FeS_2 in direkter Nähe zur Rohrwand gefunden wurde. Diese Überlegung macht auch deutlich, dass im rohrwandnahen Bereich, anders als im übrigen Belag, eine Stofftransport-Sperre vorliegen muss. Wie diese beschaffen ist, muss noch geklärt werden.

Ähnliche Gleichgewichtsberechnungen geben auch Hinweise auf verschiedene Reaktionen im Belag (**Abb. 32**).

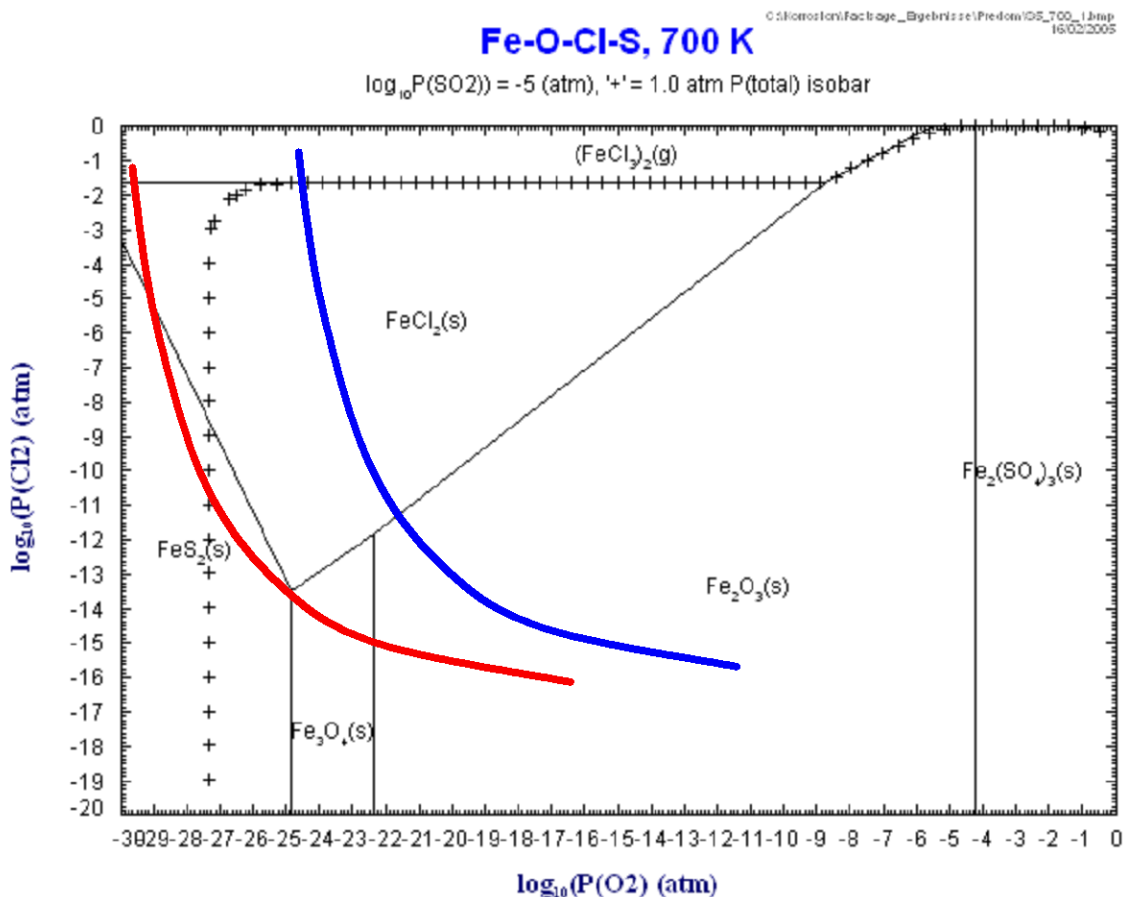


Abb. 31: Phasendiagramm aus der Gleichgewichtsberechnung mit FactSage für das System Fe-O-Cl-S [Horn, 2006]



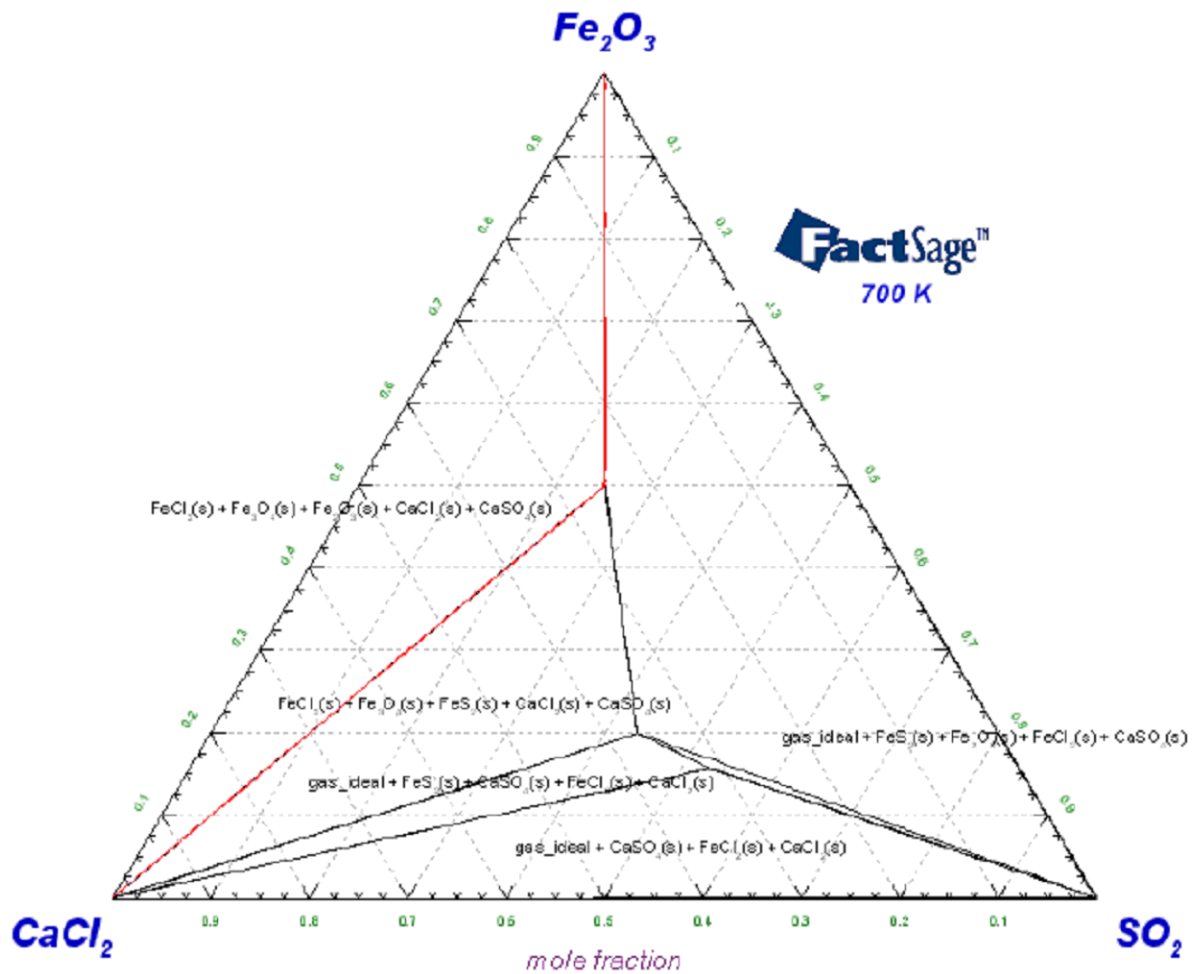


Abb. 32: Phasendiagramm aus der Gleichgewichtsberechnung für das System Fe_2O_3 - CaCl_2 - SO_2 [Horn, 2006]

Die durchgeführten, vielschichtigen Untersuchungen und Überlegungen beginnen eine Verständniskette zu bilden, die Anlass zur Hoffnung auf Lösungsansätze bieten.



6 Auswertung der Beobachtungen - Zusammenfassung

Ein Korrosionsmodell ist in Kurzform wie folgt vorstellbar:

1. Umsetzung in der Feuerung entscheidet über Art und Menge der korrosiv wirkenden Schadstoffe (die „bösen Buben“) – an dieser Stelle besteht noch der größte Erkenntnisbedarf
2. Auf dem Rauchgasweg zum Belag findet je nach Kessel mehr oder weniger Veränderung der „bösen Buben“ statt.
3. Die Menge der haftfähigen Stäube kann auf der Außenseite des Belages abgedeckte Schichten (bis 50 Schichten im Rahmen eines Online-Reinigungszyklusses) von Aerosolen bilden, die bei der Sulfatierung Cl abgeben, welches als gasförmiges Chlor (vermutlich Cl_2) durch den äußeren Belag bis zur Korrosionsfront gelangt und dort Eisenoxid abbaut.
4. Damit die Eisen-Chloride existieren können, ist offensichtlich die Begrenzung des Sauerstoff-Angebotes notwendig. Dies setzt relativ dichte Schichten vor dem Rohrwerkstoff voraus (oder große Sauerstoffverbraucher in dem Bereich). Für die Schichtveränderung und damit Abschottung von Sauerstoff spricht die „Inkubationszeit“ bei der Messung des Korrosionsstromes (in der Größenordnung von 10 Tagen). Diese „Abdichtung“ erfolgt offensichtlich in der Eisenoxid-Grenzschicht.
5. Austrag von Eisen aus dem Belag (Abbau bzw. begrenztes Anwachsen der Eisenoxidschicht von Eisenoxid spricht für eine Wechselwirkung der Korrosion mit dem umgebenden Rauchgas.

Aus letzterer Aussage leitet sich als mögliche Gegenmaßnahme die Abscheidung von „bösen Buben“ aus dem Rauchgas ab. Dazu wird angedacht eine Schadstofffalle vorzusehen [Müller, 2006], an der insbesondere die besonders haftfähigen Chloride abgefangen werden (**Abb. 33**). Dazu ist eine kalte Rohrwand mit einer engen Teilung quer zum Rauchgasstrom vorgesehen (**Abb. 34**). Damit die Schadstofffalle wirksam bleibt ist eine besonders effektive Online-Reinigungseinrichtung vorzusehen (**Abb. 35**). Diese basiert auf einer „Waschung“ der Schadstofffalle und wird derzeit im GKS getestet.

Hierbei sind insbesondere die wärmetechnischen Verhältnisse zu beachten, da durch die relativ kalte Oberfläche (mittlere Temperatur ca. 200 °C) ein erheblicher Wärmestrom aus dem Rauchgas gezogen wird (**Abb. 36**).

Dieses Konzept ist nicht ohne Risiko, soll aber Anfang 2007 in einer Linie im GKS eingebaut werden (sofern die Online-Reinigung, die momentan im Kessel getestet wird, funktioniert).



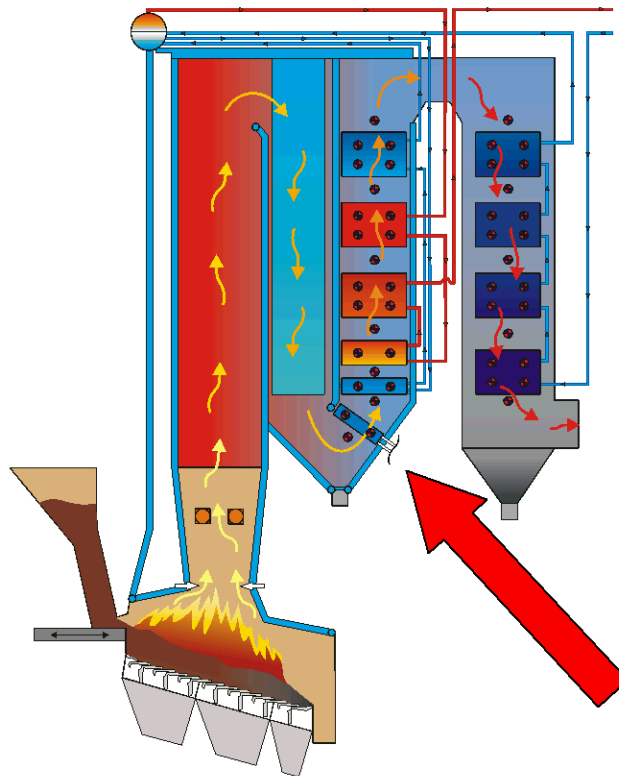


Abb. 33: GKS-Schadstofffalle mit effektiver Online-Reinigung

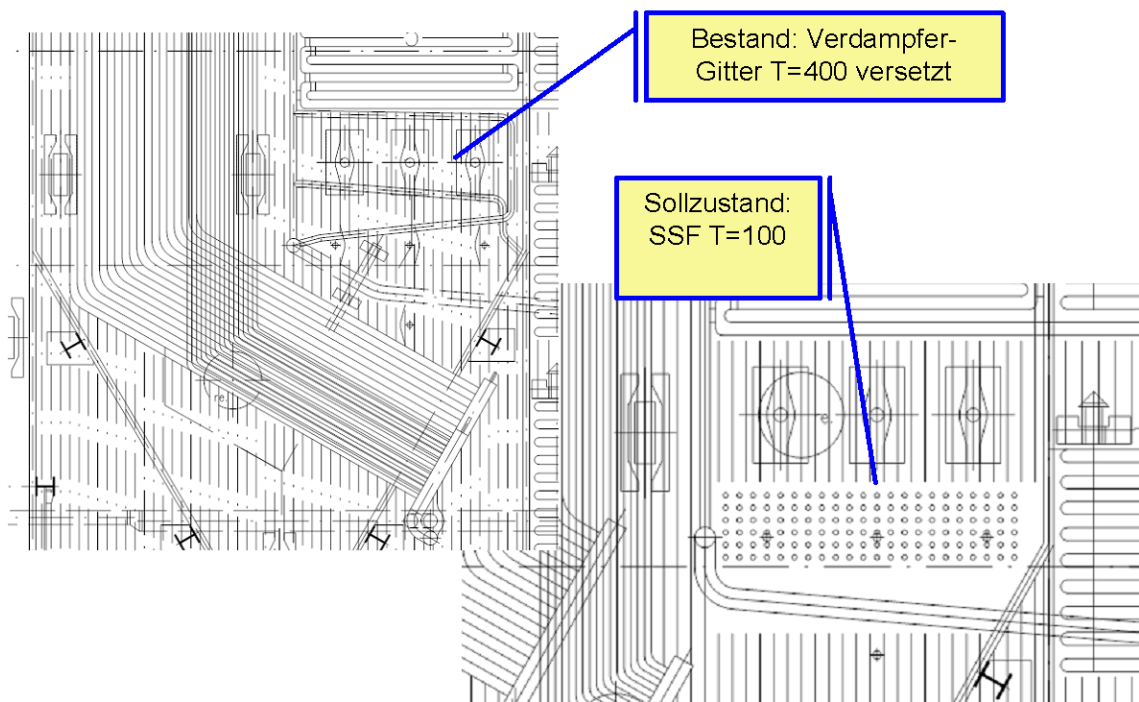


Abb. 34: GKS-Schadstofffalle mit Online-Reinigung





Abb. 35: GKS-Horizontal-Online-Reinigung

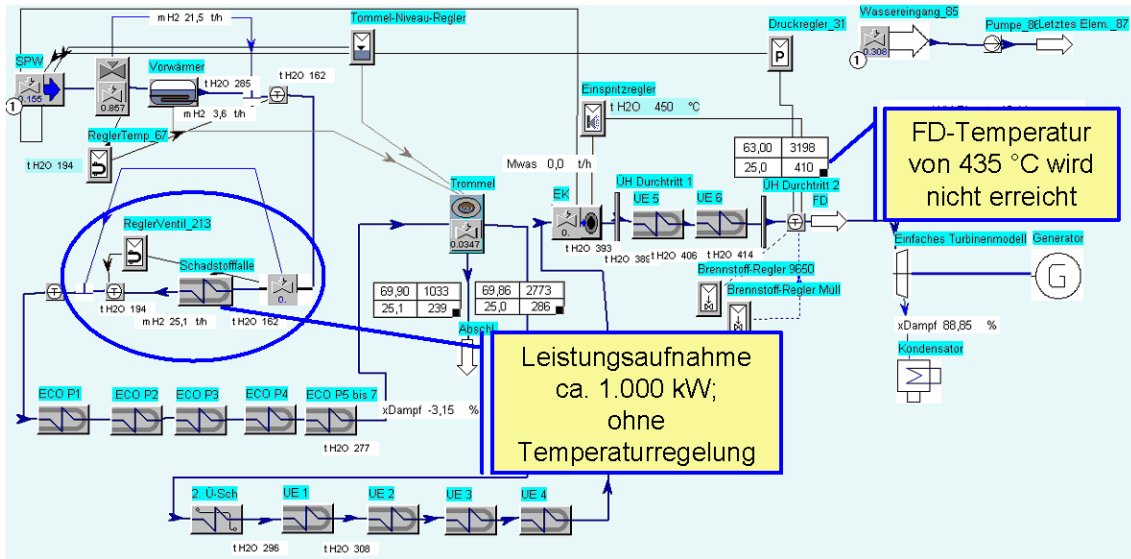


Abb. 36: Wärmetechnische Betrachtung der Schadstoffalle im bestehenden Kessel



7 Literatur

[BACHHIESL, 2001] BACHHIESL, M. ET AL., *UNTERSUCHUNGEN ZUR THERMISCHEN VERWERTUNG VON BIOMASSE UND HEIZWERTREICHEN ABFALLFRAKTIONEN ALS SEKUNDÄRBRENNSTOFFE IN WÄRMEDIAKTWERKEN*, SCHRIFTENREIHE DER FORSCHUNG IM VERBUND NR. 73, OKTOBER 2001

[BENKER, 2005] BENKER, B.; HARPENG, J.; WARNECKE, R.: Deposition und Permeation. In: VDI-Wissensforum (Hrsg.): *Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen beim Einsatz Heizwert- und Schadstoffreicher Fraktionen – Seminar am 14.-15. Juni 2005 in Hannover*. Düsseldorf: VDI-Verlag, 2005

[CIT-PLUS, 2002] EURO CHLOR: Anwendungsgebiete für Chlor - Chlorproduktion in Westeuropa in 2000. In: CIT-Plus, 03/2002

[DEUERLING, 2006] DEUERLING, CHR.; MAGUHN, J.; NORDSIECK, H.; ZIMMERMANN, R.; WARNECKE, R.: Einfluss geänderter Betriebszustände auf die Gas- und Partikelphase in Leertügen von MVA. In: VDI-Wissensforum (Hrsg.): *Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion in Großfeuerungsanlagen – Seminar am 25.-26. April 2006 in Würzburg*. Düsseldorf: VDI-Verlag, 2006

[DIN 50 900 TEIL 1, 1975] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG: DIN 50 900 - KORROSION DER METALLE – BEGRIFFE – TEIL 1. Berlin: Beuth Verlag, 1975

[HORN, 2005] HORN, S.; HAIDER, F.; WALDMANN, B.; WARNECKE, R.: Chemische Wechselwirkungen von Belägen und Korrosionsgrenzschichten. In: VDI-Wissensforum (Hrsg.): *Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen beim Einsatz Heizwert- und Schadstoffreicher Fraktionen – Seminar am 14.-15. Juni 2005 in Hannover*. Düsseldorf: VDI-Verlag, 2005

[HAIDER, 2006] HAIDER, F.; HORN, S.; WALDMANN, B.; WARNECKE, R.: Einsatz von Korrosionssonden zum Aufspüren ungünstiger betriebstechnischer Zustände. In: VDI-Wissensforum (Hrsg.): *Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion in Großfeuerungsanlagen – Seminar am 25.-26. April 2006 in Würzburg*. Düsseldorf: VDI-Verlag, 2006

[HARPENG, 2005A] HARPENG, J.; VODEGEL, S.; WARNECKE, R.: Beurteilung der Online-Belagsabreinigung durch Rußbläser und Klopfer. In: VDI-Wissensforum (Hrsg.): *Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen beim Einsatz Heizwert- und Schadstoffreicher Fraktionen – Seminar am 14.-15. Juni 2005 in Hannover*. Düsseldorf: VDI-Verlag, 2005

[HARPENG, 2005B] HARPENG, J.: Instationäre Belagsbildung. In: CUTEC (Hrsg.): *Abschlußbericht für gleichnamiges von der VGB-Forschungsstiftung unter Nr. 228 gefördertes Projekt*. Clausthal: CUTEC, 2005

[HARPENG, 2006] HARPENG, J.; WARNECKE, R.: Analyse von Belägen für verfahrenstechnische und konstruktive Aussagen. In: VDI-Wissensforum (Hrsg.): *Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion in Großfeuerungsanlagen – Seminar am 25.-26. April 2006 in Würzburg*. Düsseldorf: VDI-Verlag, 2006

[HORN, 2006] HORN, S.; HAIDER, F.; WALDMANN, B.; WARNECKE, R.: Vorgänge im Belag und an der Korrosionsfront – Sind Schmelzen zur Erklärung der Überhitzer-Korrosion erforderlich? In: VDI-Wissensforum (Hrsg.): *Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion in Großfeuerungsanlagen – Seminar am 25.-26. April 2006 in Würzburg*. Düsseldorf: VDI-Verlag, 2006

[HUCH, 1966] HUCH, R.: Chlorwasserstoffkorrosionen in Müllverbrennungsanlagen. Brennstoff – Wärme – Kraft 18, S. 76 – 79 (1966)



[KÖHLE, 1966] KÖHLE, H.: Feuerseitige Ablagerungen und Korrosionen bei Müllverbrennungskesseln. Mitteilungen der VGB, (1966), S. 177 – 179

[MARZI, 2006] MARZI, T.; WARNECKE, R.: Freisetzungverhalten unterschiedlicher Abfallfraktionen und deren Chlor- und Schwefelfracht zur Beschreibung der Vorgänge im Feuerraum. In: VDI-Wissensforum (Hrsg.): *Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion in Großfeuerungsanlagen – Seminar am 25.-26. April 2006 in Würzburg*. Düsseldorf: VDI-Verlag, 2006

[MÜLLER, 2006] MÜLLER, V.; WARNECKE, R.: Verfügbarkeitssteigerung durch technische und organisatorische Maßnahmen. In: VDI-Wissensforum (Hrsg.): *Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion in Großfeuerungsanlagen – Seminar am 25.-26. April 2006 in Würzburg*. Düsseldorf: VDI-Verlag, 2006

[NOWAK, 1966] NOWAK, F.: Korrosionserscheinungen an Müllkesseln. Mitteilungen der VGB (1966), S. 209 – 210

[Schirmer, 2005] Schirmer, M.: *Freisetzungverhalten von Chlor unter Berücksichtigung von Schwefel- und Alkaligehalt*, 10. Fachtagung Thermische Abfallbehandlung, Berlin, 2005, S. 295-306

[Schröter, 1981] Schröter, W.; Lautenschläger, K.-H.; Bibrack, H.: *Taschenbuch der Chemie*. 9. Auflage. – Thun, Frankfurt/M.: Harry Deutsch Verlag, 1981

[SPIEGEL M., 2003] SPIEGEL, M.: Salzschnmelzen-Korrosion an Überhitzern und Verdampfern. In: VDI-Wissensforum (Hrsg.): *Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen beim Einsatz Heizwert- und Schadstoffreicher Fraktionen – Seminar am 23.-24. Juni 2003 in Göttingen*. Düsseldorf: VDI-Verlag, 2003

[Vehlow, 1997] Vehlow; Chandler; Eighmy; Hartlen; Hjelmar; Kosson; Sawell; van der Sloot: *Municipal Solid Waste Incinerator Residues. Studies in Environmental Science 67*, 1997

[WARNECKE, 2003] WARNECKE, R.: Neue Ansätze zum Verständnis der rauchgasseitigen belaginduzierten Korrosion bei unterschiedlichen physikalischen Bedingungen. In: VDI-Wissensforum (Hrsg.): *Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen beim Einsatz Heizwert- und Schadstoffreicher Fraktionen – Seminar am 23.-24. Juni 2003 in Göttingen*. Düsseldorf: VDI-Verlag, 2003

[WARNECKE, 2004A] WARNECKE, R.; KAUTZ, K.: Übersicht über die verschiedenen Korrosions-Modelle zur Hochtemperatur-Korrosion. In: VDI-Wissensforum (Hrsg.): *Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen – Seminar am 04.-05. Mai 2004 in Göttingen*. Düsseldorf: VDI-Verlag, 2004

[WARNECKE, 2004B] WARNECKE, R.: Einfluss von Strömungen und chemischen Reaktionen im rauchgasseitigen Belag auf Korrosion an Überhitzer-Rohren in Müllverbrennungsanlagen. In: *VGB-Power Tech 09/2004*. Essen: VGB Power Tech e.V., 2004

[WARNECKE, 2005A] WARNECKE, R.: Diskussion eines geschlossenen Korrosions-Modells für die HT-Chlor-Korrosion in MVA. In: VDI-Wissensforum (Hrsg.): *Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen beim Einsatz Heizwert- und Schadstoffreicher Fraktionen – Seminar am 14.-15. Juni 2005 in Hannover*. Düsseldorf: VDI-Verlag, 2005

[WARNECKE, 2005B] WARNECKE, R.: Einflüsse von Konstruktion und Verfahrenstechnik auf die rauchgasseitige Hochtemperatur-Chlor-Korrosion. In: Born, M. (Hrsg.): *Dampferzeugerkorrosion*. Freiberg: Saxonia, 2005

[WEGHAUS, 2006] WEGHAUS, M.; NORDSIECK, H.; WARNECKE, R.: Vergleich von thermodynamischen Berechnungen und Praxis-Messungen von Chlorid-Flugstäuben in den Kesselzügen – Ist die Thermodynamik praxisrelevant? In: VDI-Wissensforum (Hrsg.): *Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion in Großfeuerungsanlagen – Seminar am 25.-26. April 2006 in Würzburg*. Düsseldorf: VDI-Verlag, 2006

