

**Korrosion durch  
deliqueszente Salze:  
Deliqueszenz-Korrosion am Kesselende  
und in der Rauchgasreinigung**

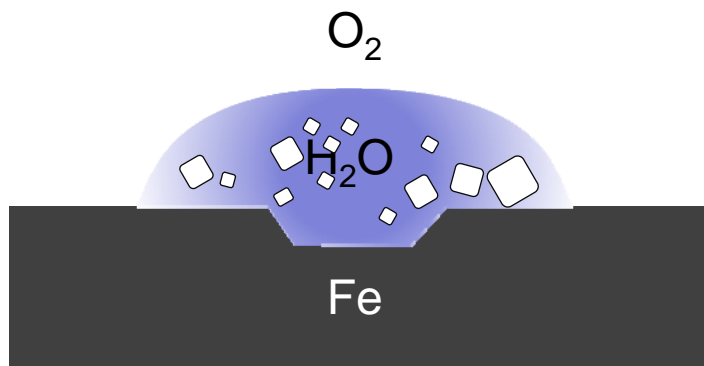
**Deliqueszenz - Phänomene - Mechanismen - Untersuchung,  
Fokus auf Ammoniumsalze**

Thomas Herzog, Wolfgang Müller, Wolfgang Spiegel,  
Joos Brell, Dominik Molitor und Dominik Schneider

[www.chemin.de](http://www.chemin.de)

## Deliqueszente Salze

Deliqueszente Salze sind so stark hygroskopisch, dass sie zerfließen und einen Elektrolyten bilden (gesättigte, saure Salzlösung).

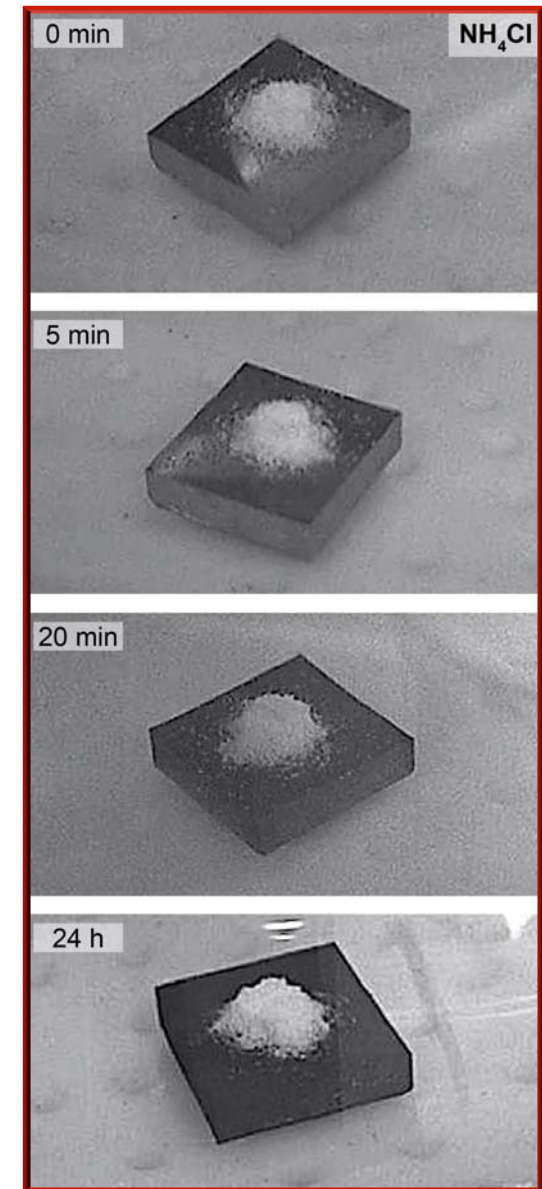
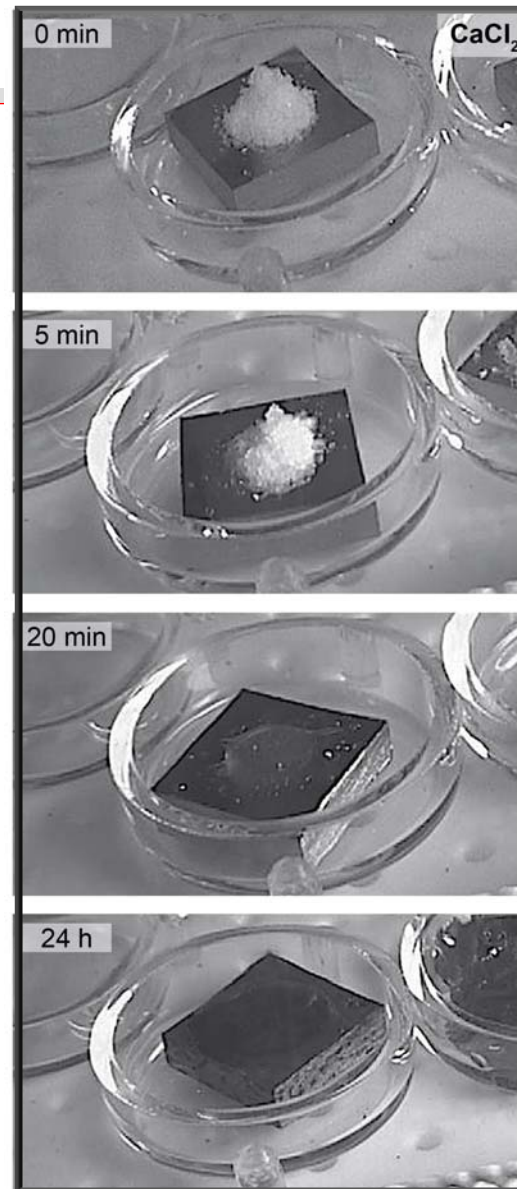


Beispiele:

Calciumchlorid CaCl<sub>2</sub>

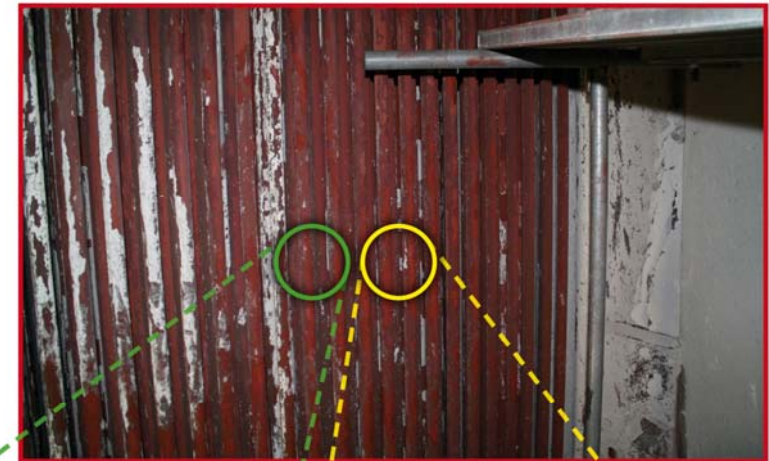
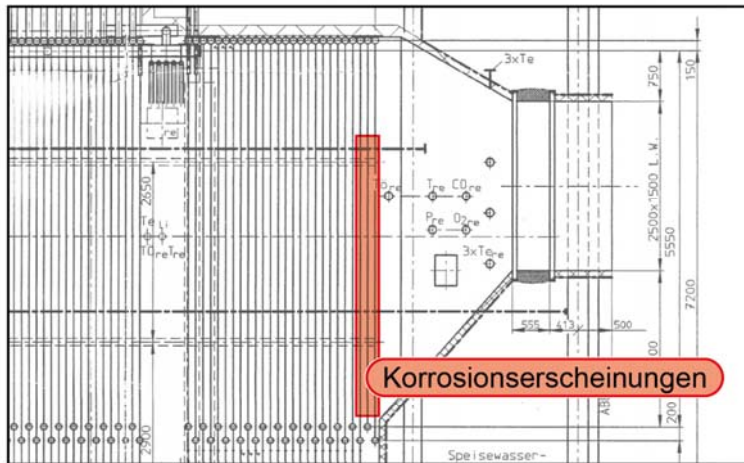
Ammoniumchlorid NH<sub>4</sub>Cl

Versuche zur Korrosivität bei gegebenem O<sub>2</sub>- und Feuchte-Gehalt, sowie Materialtemperatur (Fotos einer WebCam: geringe Auflösung)

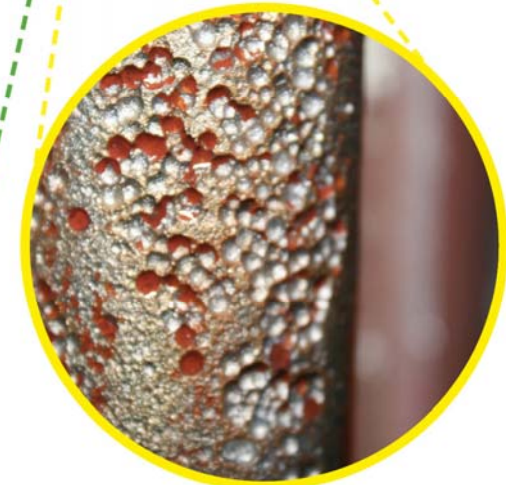


## Phänomenologie 1/2: Korrosion von ECO- und Seitenwandrohren

Brennstoff:  
Abfall  
Feuerung:  
Rost  
Entstickung:  
SNCR



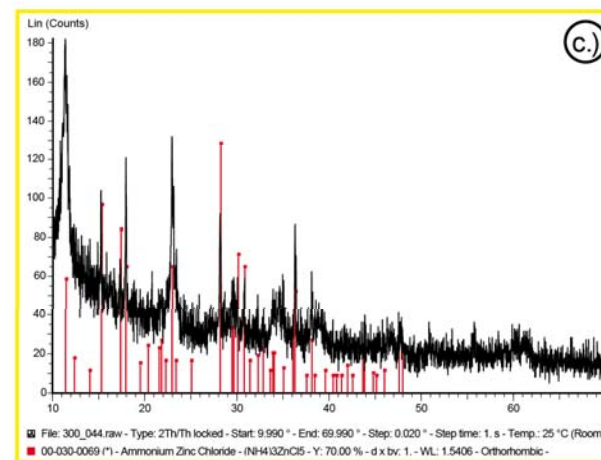
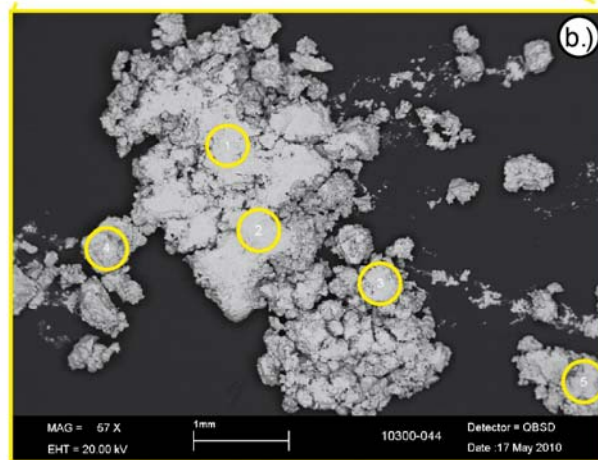
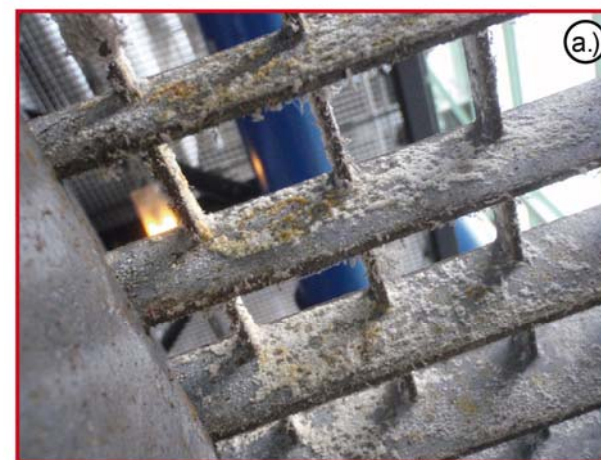
XRD: Eisenoxid, Ammoniumeisenchlorid



Nasschemie: Ammonium

## Phänomenologie 2/2: Korrosion in Rezigasleitungen, nach Gewebefilter

Brennstoff: Altholz AI-AII  
Feuerung: Rost  
Entstickung: ohne



RFA/ XRD: Eisenoxide, Eisenhydroxide, Chlor 1-2 Gew.-%

## Deliquescenz-Korrosion: Betriebserfahrungen, technischer Rahmen

### Brennstoffe:

- Abfall
- Ersatzbrennstoff
- Biomasse  
(Nachwachsende Rohstoffe,  
Altholzklassen I bis IV)
- Mitverbrennung (?)

### Orte:

- Economizer
- Wände (Bleche, Rohre)
- Rauchgasreinigung
- Rezigasleitungen nach  
Webefilter

**Korrosion  
durch  
deliqueszente  
Salze \***

### Feuerungen:

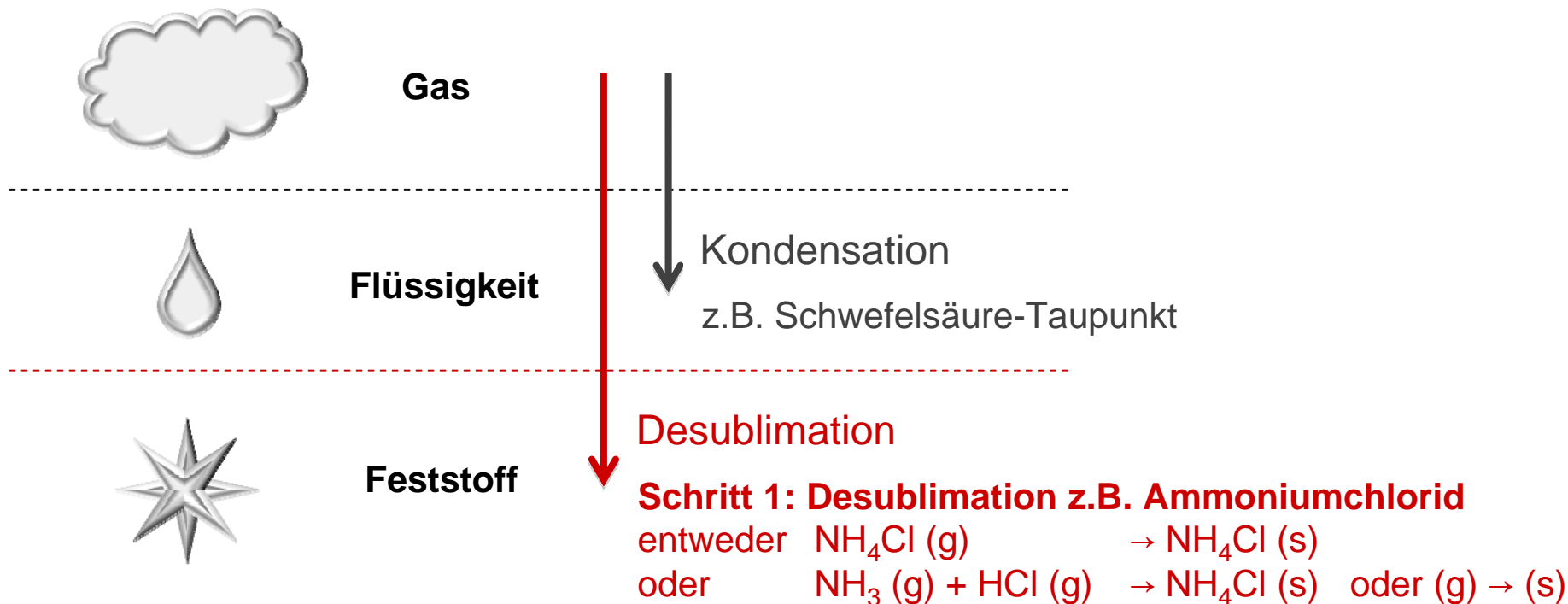
- Rostfeuerung
- Stationäre Wirbelschicht
- Zirkulierende Wirbelschicht
- Mit/ ohne SNCR-Entstickung

### Werkstoffe:

- Baustahl
- Warmfeste Stähle P235GH

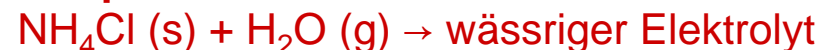
\*: Schwefelsäure-Taupunkt erläutert in „Energie aus Abfall“ Band 9

Mechanismen: Erst Desublimation, dann Deliqueszenz



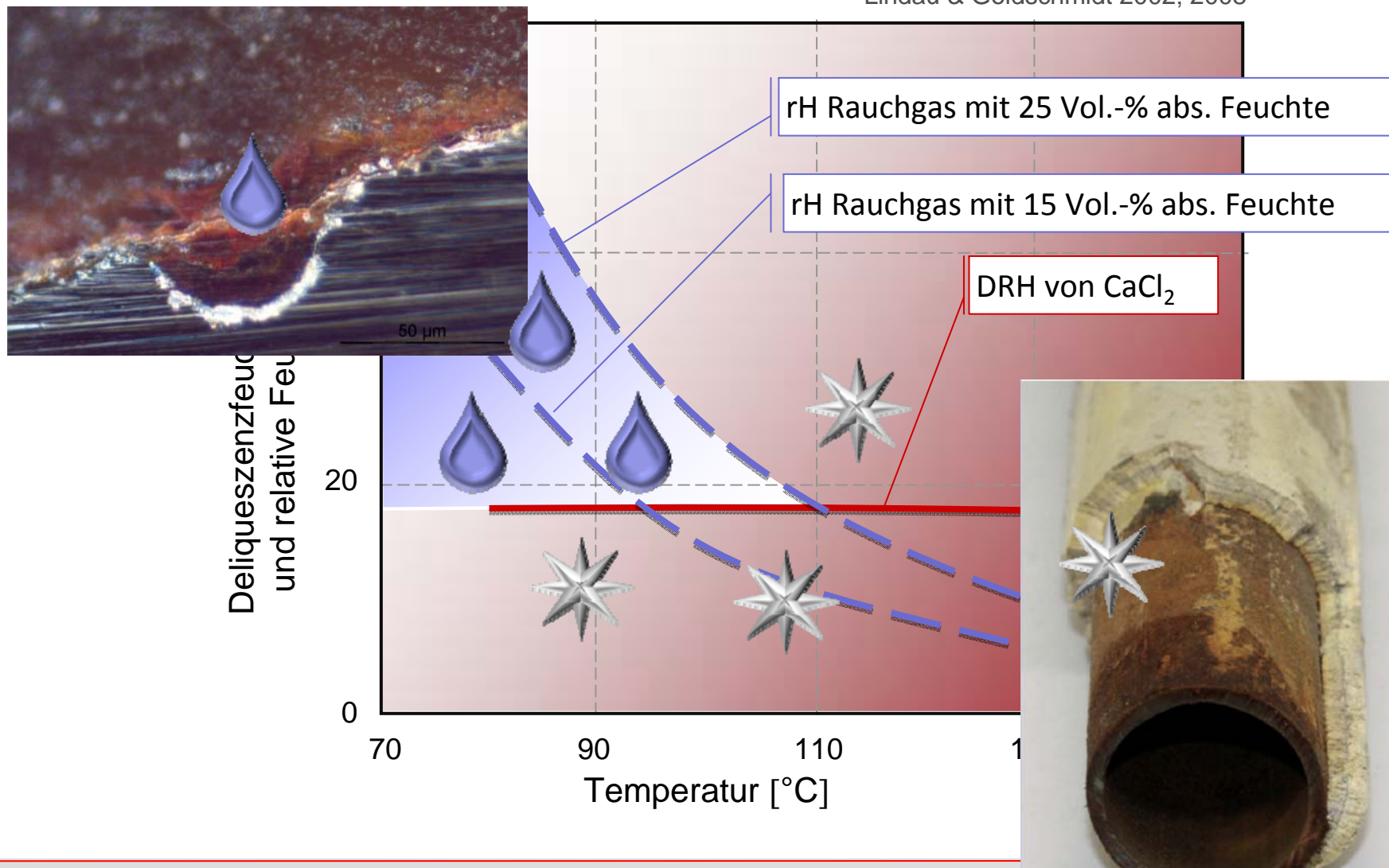
...danach folgen die Befeuchtung und das Zerfließen, wenn Rauchgasfeuchte zur Verfügung steht (engl.: DRH, Deliquescence Relative Humidity)...

**Schritt 2: Deliqueszenz**



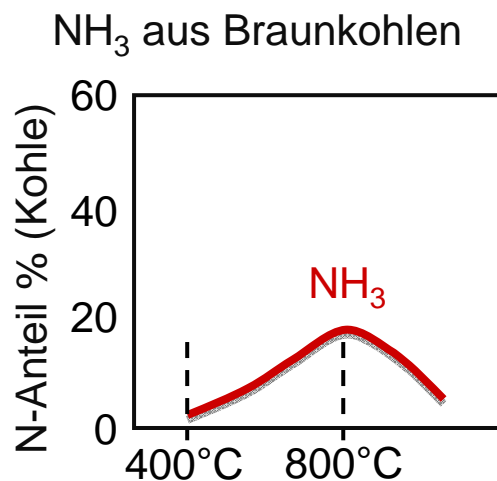
Mechanismus: Deliqueszenzfeuchte

Lindau & Goldschmidt 2002; 2008



## Ammoniak zur Ammoniumchlorid-Bildung 1/2: Freisetzung in der Feuerung

...für Ammoniumchlorid ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) braucht man Ammoniak ( $\text{NH}_3$ );  $\text{HCl}$  ist immer da.



Testverbrennung

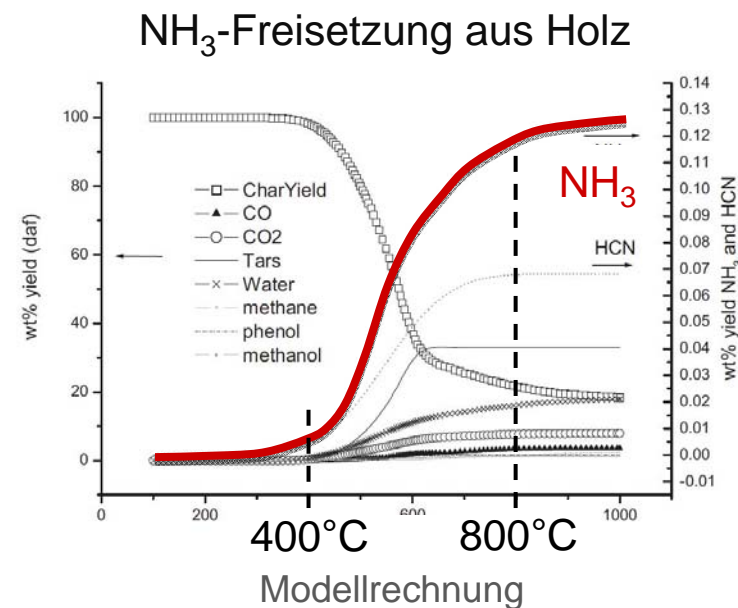
Tan & Li 2001

NH<sub>3</sub> aus bituminösen und Braunkohlen

NH<sub>3</sub> wird direkt bei der Verbrennung gebildet, ohne sekundäre Reaktionen

Laborversuche

Yuan, Zhou & Wang 2012 \*



Modellrechnung

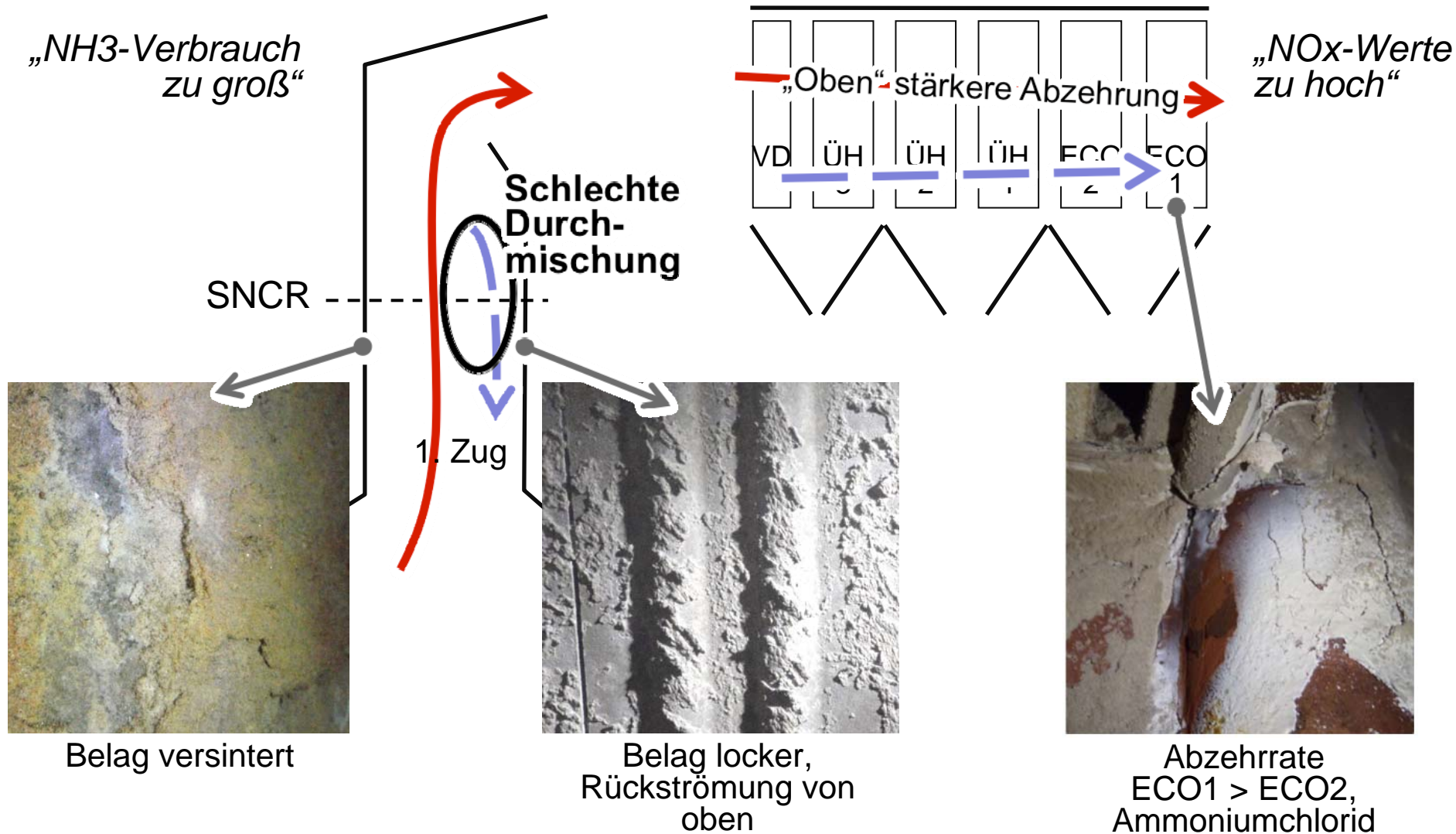
Williams, Jones & Pourkashanian 2012 \*

dieses NH<sub>3</sub> oxidiert ab 800°C weitgehend, aber nicht komplett

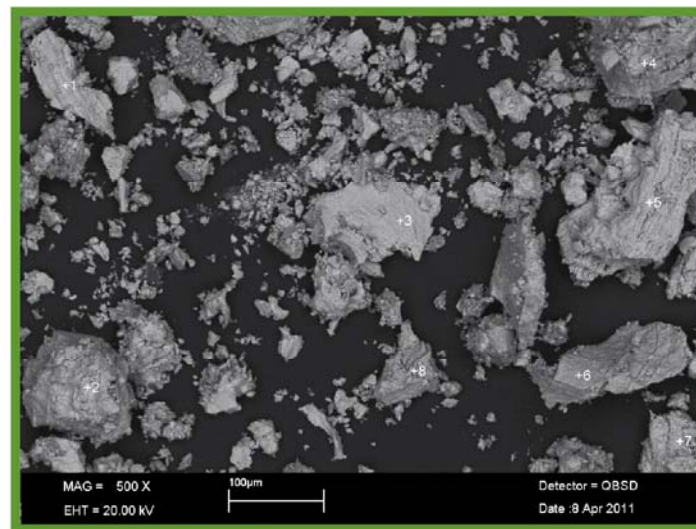
\*: Nach Redaktionsschluss des Buchbeitrags erschienen.



Ammoniak zur Ammoniumchlorid-Bildung 2/2: Schlupf aus der SNCR

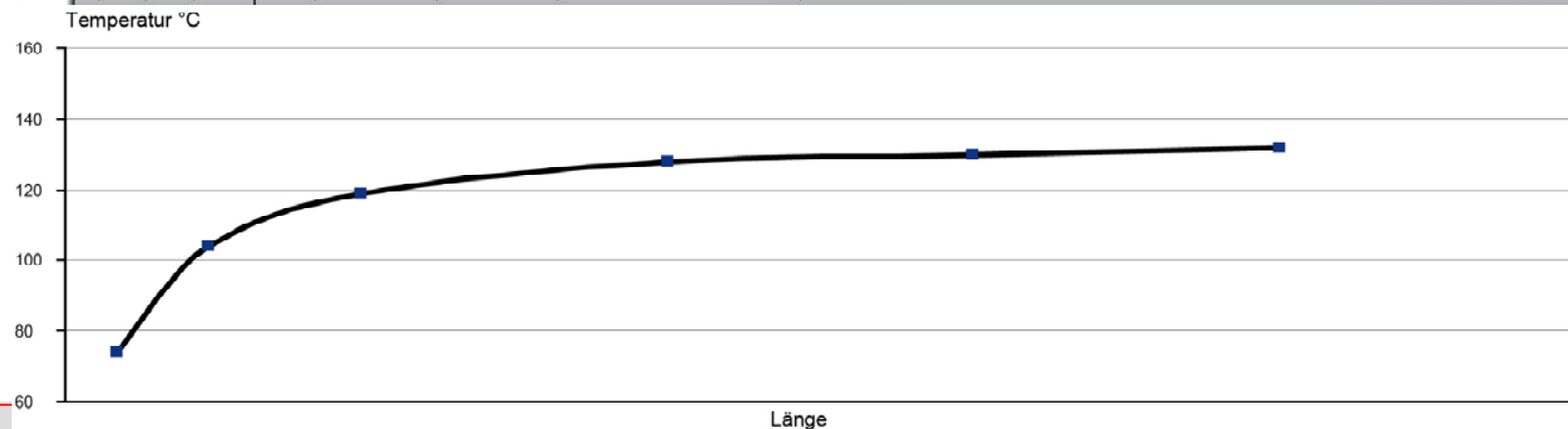
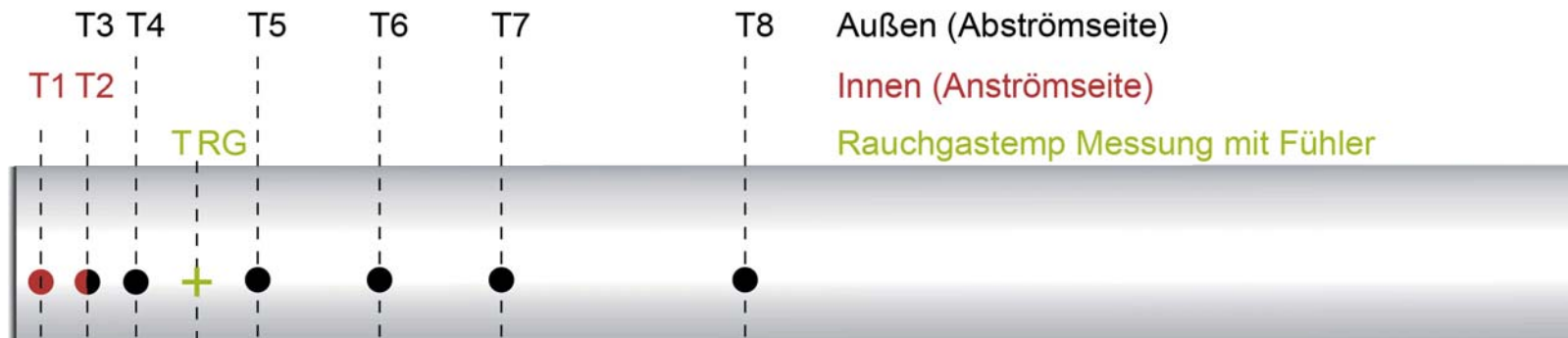


Methodik 1/3: Probenahme während Stillständen



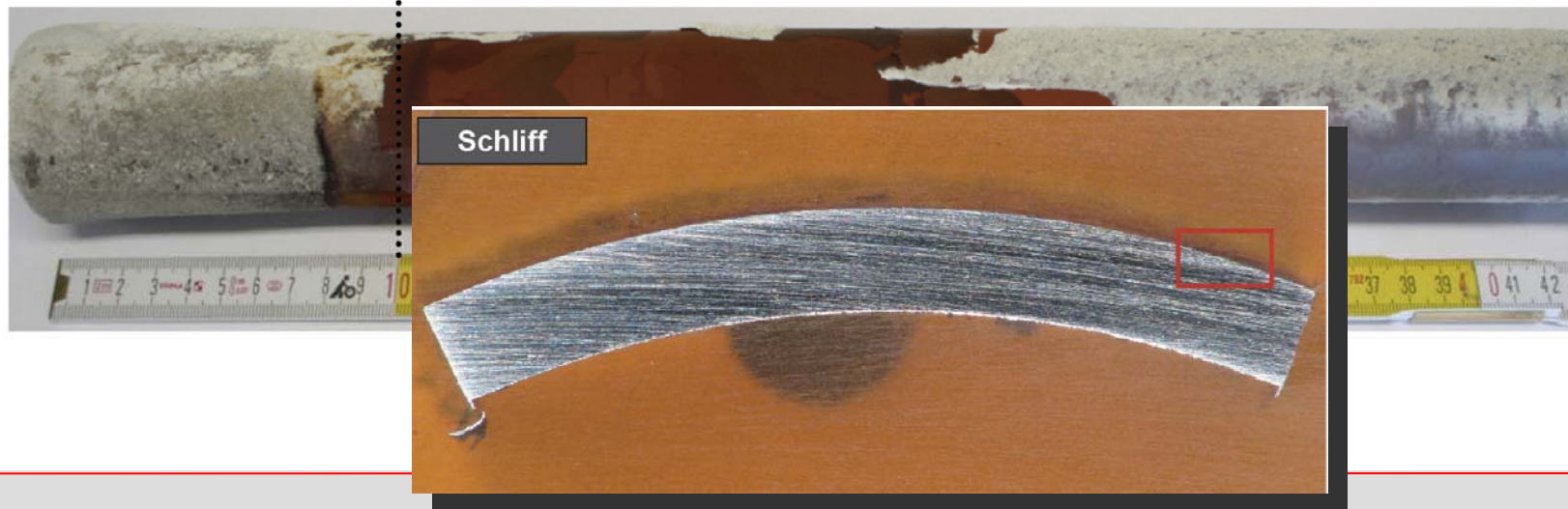
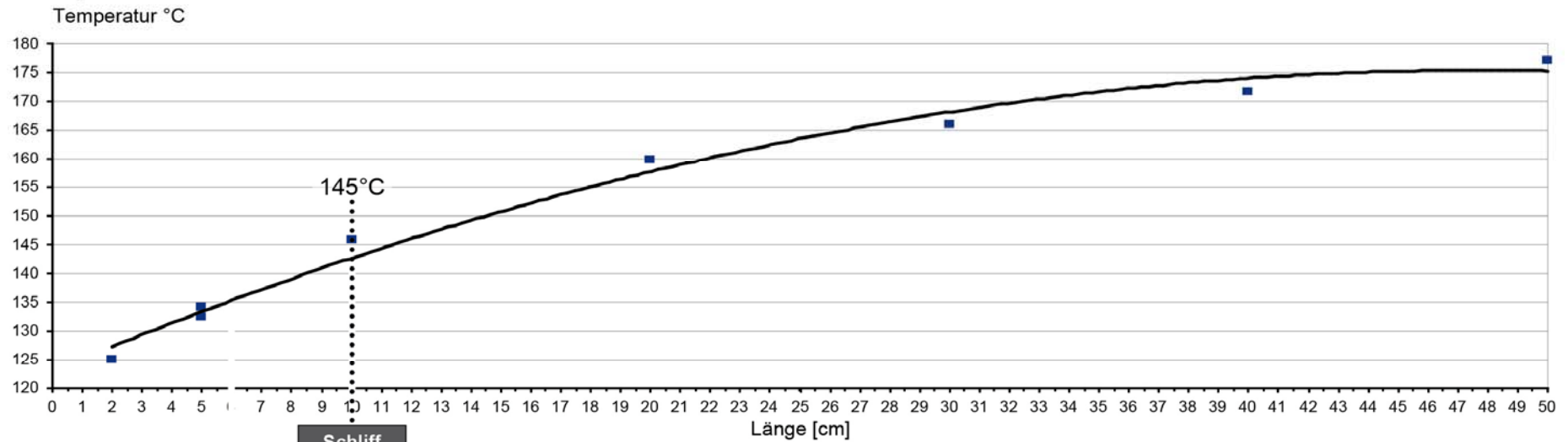
Nasschemische Analytik			
Probennr.		1	2
F	mg/l	5	1,4
Cl	mg/l	770	920
Br	mg/l	60	87
S	mg/l	146	102
Na	mg/l	61,8	4,8
K	mg/l	54,2	4,3
Ca	mg/l	176	8,9
Fe	mg/l	231	440
Nitrit	mg/l	---	---
Nitrat	mg/l	---	---
NH4	mg/l	145	187

## Methodik 2/3: Belagsmonitor Einsatz während des Betriebs

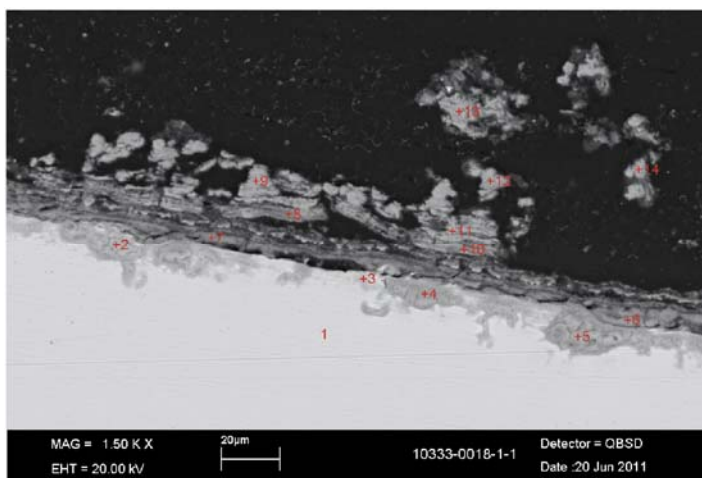


## Belagsmonitor während des Betriebs

### Temperaturverlauf

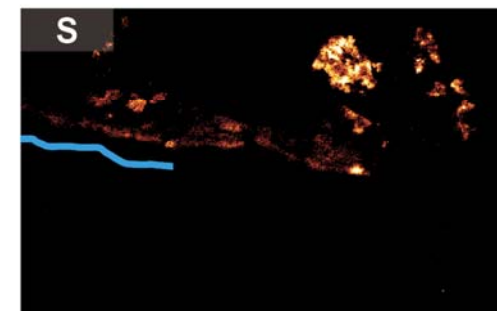
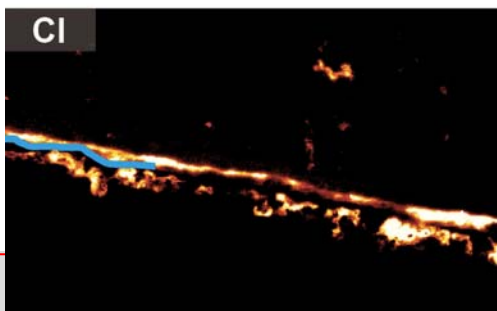
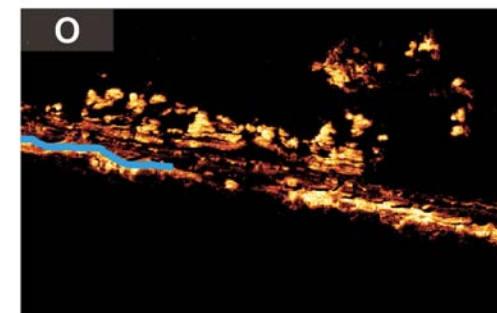
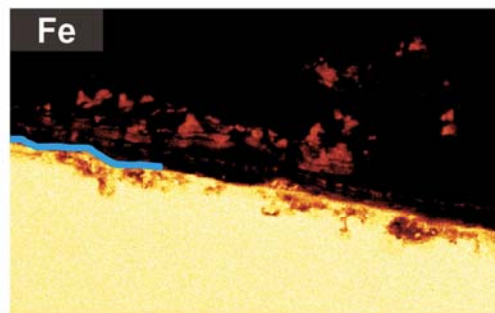


# Belagsmonitor während des Betriebs



Schliff	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Stickstoff	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	+	+	-
Sauerstoff	---	28,1	20	32,7	24	29,9	19,2	29,8	33,1	28,7	33,5	32,4	33,9	34
Natrium	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	0,5	0,2
Aluminium	0,3	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Silizium	0,3	0,2	0,3	0,2	0,2	0,3	0,2	---	---	4,8	---	---	0,2	0,2
Schwefel	---	---	---	---	---	---	---	2,6	0,8	2	1,4	1,4	3,4	1,6
Chlor	---	9,4	5,7	5,5	25,2	13,4	36,7	5,2	1,5	3,5	1,7	5,6	1,5	1,1
Kalium	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	0,6	---
Mangan	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Eisen	99,3	58,7	72,8	60,4	48	55,8	41,8	62,1	64,1	60,4	63,2	59,2	59,1	62,5
Brom	---	3,6	1,2	1,2	2,4	0,5	1,8	---	0,3	0,5	---	1,1	0,9	0,4
Summe	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

---: nicht nachgewiesen, +: qualitativ nachgewiesen



## Methodik 3/3: Versuche im Labor



## Untersuchungen z.B.:

- Relative Korrosivität verschiedener Agenzien
- Korrosivität realer Beläge/ Filterstäube unter variierten Bedingungen
- Werkstofftests unter Modellreagenzien oder realen Beläge/ Filterstäube
- Ergebnisse innerhalb weniger Wochen verfügbar

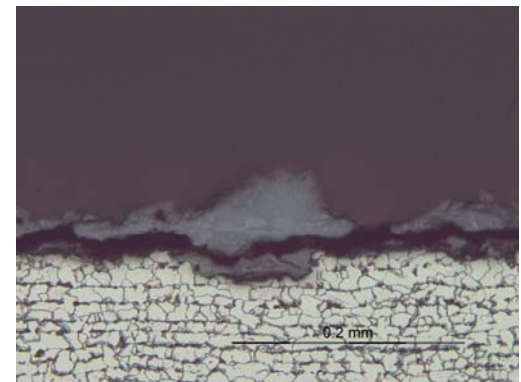
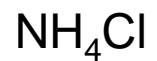
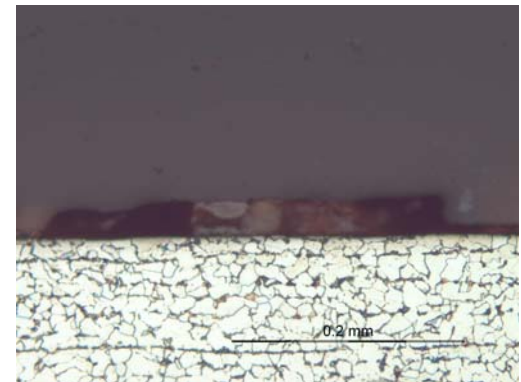
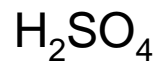
Parameter	getestet	möglich
Feuchte absolut [Vol.-%]	0-30	bis ca. 70
Materialoberfläche [°C]	80-110	bis ca. 150
Atmosphäre [°C]	90-120	bis ca. 160-180
Sauerstoffgehalt [Vol.-%]	ca. 6 bis 21	<6

Beispiele

Massenverlust des Testcoupons

Optische Merkmale

Schliff, Mikroanalytik



## Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit



Deliqueszente Erscheinung - Bildbreite: 15 mm