

Herzog, T.; Müller, W.; Spiegel, W.; Brell, J.; Molitor, D.;  
Schneider, D. (2012)

**Korrosion durch Taupunkte und deliqueszente Salze im  
Dampferzeuger und in der Rauchgasreinigung.**

Erweiterte und ergänzte Fassung

VGL: Thomé-Kozmiensky, K. J. und Beckmann, M. (Hrsg.): Energie  
aus Abfall, Band 9. Neuruppin: TK Verlag, 2012, S. 429-460

# Korrosion durch Taupunkte und deliqueszente Salze im Dampferzeuger und in der Rauchgasreinigung

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

1	Einleitung.....	2
2	Grundlagen.....	4
2.1	Taupunktkorrosion.....	4
2.2	Korrosion durch hygroskopische und deliqueszente Salze.....	6
2.3	Beprobung von hygroskopischen/ deliqueszenten Salzen im Dampferzeuger und Untersuchung im Labor.....	9
2.3.1	Diagnose im Betrieb.....	10
2.3.2	Korrosionsversuche im Labor.....	12
2.4	Deliqueszentes Ammoniumchlorid im Dampferzeuger.....	12
2.4.1	Bildung von Ammoniumchlorid im Dampferzeuger.....	12
2.4.2	Bildung von HCl (HBr) durch Brennstoff und Feuerung.....	14
2.4.3	Bildung von NH <sub>3</sub> durch Brennstoff und Feuerung.....	15
3	Fallbeispiele zu NaWaRo-Brennstoffen.....	18
4	Fallbeispiele zu Abfall-Brennstoffen.....	20
4.1	Fallbeispiel: Heizkraftwerk mit SNCR und mit Ammoniakschlupf.....	22
4.2	Fallbeispiel: Heizkraftwerk mit SCR, NH <sub>3</sub> -Bildung in der Feuerung.....	26
5	Zusammenfassung.....	28
6	Literatur.....	30

## 1 Einleitung

Dampferzeuger mit schwierigen Brennstoffen, z.B. Abfall, EBS und Biomasse, können nicht nur an den Wärmetauscherflächen der Verdampfer und Überhitzer von Korrosion betroffen sein, sondern auch „am kalten Ende“, also an ECO- und LUVO-Wärmetauscherflächen, sowie an den dort vorhandenen Verdampferrohren oder ungekühlten Blechen. Auch in der nachfolgenden Rauchgasreinigung kann Korrosion auftreten, auf der Roh- und Reingasseite.

Aus der Verbrennung fossiler fester Brennstoffe ist bekannt, dass die Korrosionsprobleme am kalten Ende in den meisten Fällen auf Schwefelsäure zurückgeführt werden können, dass also die Taupunkttemperatur der Schwefelsäure ein bedingendes Maß für die betrieblichen Prozesse darstellt. Diese Taupunkttemperatur ist eine Funktion der Konzentration an gasförmig gelöstem  $\text{SO}_3$  und dem Wasserdampfanteil im Rauchgas. Im allgemeinen Sprachgebrauch, in der Welt der Kohleverbrennung, wird der Begriff „Taupunkt-Korrosion“ synonym mit Schwefelsäure-Taupunkt-Korrosion verwendet. Dieser klare Zusammenhang ergibt sich aus der Chemie des Brennstoffs Kohle. Meint man den Taupunkt von Wasser, so wird explizit von Wassertaupunkt gesprochen.

Diese eingebürgerten Zuordnungen zu Taupunkten und zur Schwefelsäure als Ursache aller Korrosion am kalten Ende (sofern nicht sogar der Wassertaupunkt erreicht wird), sind auf die Dampferzeuger mit schwierigen Brennstoffen nicht unmittelbar übertragbar. Aktuelle Befunde legen diesen Schluss nahe. Ursächlich ist hier zum einen die - im Vergleich zu Kohlen - wesentlich veränderte Chemie dieser Brennstoffe. Zum anderen können aber auch verfahrenstechnische Aspekte hinzukommen, insbesondere die heiße Entstickung (SNCR).

Der vorliegende Beitrag zeigt auf, dass bei schwierigen Brennstoffen nicht nur Schwefelsäure als Ursache für Korrosion am kalten Ende in Frage kommt, sondern auch Salze mit hygroskopischen und deliqueszenten Eigenschaften. Deliqueszente Salze sind so stark hygroskopisch, dass sie zerfließen und einen Elektrolyten bilden, und damit Korrosion durch einen wässrigen Elektrolyten auslösen. Die „Deliqueszenz-Korrosion“ ist von den Taupunkt-Korrosionen der Schwefelsäure und Wasser dadurch abzugrenzen, dass der auslösende Vorgang der Halogensalzbildung keinen Taupunkt darstellt, sondern zunächst die Ablagerung eines Salzes durch einen Gas-Feststoff-Phasenübergang; erst daran anschließend erfolgt, bei ausreichender Abgasfeuchte, das Zerfließen der abgelagerten Salze und die Bildung einer gesättigten Salzlösung, des korrosiven Elektrolyten.

Diese Salze sind meistens Halogensalze, überwiegend Chloride und untergeordnet auch Bromide, falls der Brennstoff Brom enthält. Aus Sicht der hygroskopischen bzw. deliqueszenten Eigenschaften der Halogensalze sind relevante Bindungspartner für Chlor, oder für Brom, einerseits Elemente wie Calcium, Zink etc. und andererseits Ammonium. Für den Fall des Ammoniumchlorids ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) rückt somit das Gas Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) in den Fokus. Ammoniak ist der Reaktionspartner zur Reduktion der Stickoxide im Rauchgas und wird bei Verfahren zur nicht katalytischen Entstickung (SNCR) im heißen Teil des Dampferzeugers zugegeben. Sofern Anteile des zugeführten Ammoniak nicht mit den Stickoxiden reagieren und auch nicht oxidiert werden („abbrennen“), erreicht diese Fracht das kalte Ende des Dampferzeugers (sog. Schlupf).

Anhand von Fallbeispielen (Kapitel 3 und 4) wird auf die aus der Deliqueszenz-Korrosion ableitbaren Erfordernisse an die Konstruktion und Betriebsweise von Dampferzeugern eingegangen und es werden sensorische Methoden vorgestellt, sog. Belagsmonitore, mit deren Hilfe die jeweiligen kritischen Temperaturschwellen der Korrosion und auch die Korrosionsursachen ermittelt werden können. Die Belagsmonitore eignen sich zudem für einen betriebsbegleitenden Einsatz, um Änderungen der Temperaturschwellen der Korrosion, z.B. bedingt durch veränderte Brennstoffe oder Betriebsweisen, erkennen und rechtzeitig abwehrende Maßnahmen ergreifen zu können.

Eine besondere Bedeutung erhält die Thematik der Korrosion am kalten Ende dadurch, dass zukünftig an vielen Standorten von MVA und EBS-/Biomassekraftwerken Maßnahmen zur Steigerung der Energieeffizienz ergriffen werden. Dies ist absehbarer Teil der „Energiewende“. Ein Baustein diesbezüglicher Optimierungen ist die Absenkung der Temperatur am Kesselende. Verschärfend, in Bezug auf die Deliqueszenz-Korrosion, kann sich auswirken, dass die Grenzwerte für Stickoxide im Reingas aus Sicht des Gesetzgebers weiter abgesenkt und/ oder der NO<sub>x</sub>-Abscheidungsgrad erhöht werden sollen. Als erste Anpassung des Betriebs könnte der Einsatz von Ammoniak in SNCR-Verfahren in eher „hoher“ Dosierung erfolgen (d.h. ggf. auch erhöhter Schlupf). In die gleiche Richtung wirken die Investitionskosten der anderen Entstickungsverfahren und auch die zunehmend großen Kessel mit der damit verbundenen Begrenzung gleichmäßiger Feuerungs- und Rauchgasmilieus (Strähnen, Schieflagen).

Aus dem Blickwinkel verfügbarer Literatur ist die Problematik eines Ammoniak-Schlupfs, z.B. in Folge von unvollständiger Durchmischung, Regelungsproblemen etc., sowie dessen korrosives Potenzial bekannt [1] [2] [3] [4]. Die Behinderung der Bildung oder die Beseitigung von Ammoniumsalzen im Zusammenhang mit SNCR, deren winzige Aerosole sogar Gewebefilter passieren können und die Fahne am Kamin weiß färben, sind das Ziel aktueller Forschung [5]. Es wird auch beschrieben, dass Korrosion am kalten Ende immer wieder unerwartet auftritt [6]. Andere Autoren berichten, dass die Bildung von Salz-Belägen und nachfolgende Korrosion beim aktuellen Streben nach geringeren ECO-Temperaturen zur Steigerung des Kessel-Wirkungsgrades „sehenden Auges“ angefahren werden [7]. Im Gegensatz dazu heben andere Betreiber gezielt die ECO-Temperaturen an, um Ablagerungen von Ammoniumchlorid auf den ECO-Rohren zu vermeiden, die eine Minderung der Verfügbarkeit verursachen [8].

Aus Sicht der Praxis werden sowohl beim unerwarteten Auftreten von Korrosion am kalten Ende, als auch im Rahmen von angewandten Forschungsprojekten zum Austesten der niedrigsten noch möglichen ECO-Temperatur, Abzehrungen in Temperaturbereichen beobachtet, die bei deutlich höheren Temperaturmilieus stattfinden, als durch die „üblichen“ Taupunkte erklärbar wäre und die auch nicht mit entsprechenden SO<sub>3</sub>-Konzentrationen einhergehen, die meist im Bereich von  $\ll 1$  mg/Nm<sup>3</sup> liegen, d.h. nahe der Nachweisgrenze der einschlägigen Analyseverfahren. Die vor allem muldenförmige Morphologie dieser Abzehrungen deckt sich trotz Temperaturen  $>100^\circ\text{C}$  mit den typischen Gefügemerkmalen einer wässrigen, also elektrolytisch geprägten Korrosion. Die orts aufgelösten analytischen Untersuchungen an Korrosionsprodukten solcher elektrolytisch geprägter Korrosionen (Eisenoxide und Eisenhydroxide) belegen - meist lokal angereichert - einen Überschuss an Chlor, zu dem zunächst proportionale Mengen an Kationen fehlen (z.B. Na, K, Ca etc.). Solche Ergebnisse geben dann ein analytisches Rätsel auf [9]. Aber nach Anpassung der analytischen Methoden kann z.B. Ammoniumchlorid nachgewiesen werden.

Der vorliegende Beitrag beginnt mit Grundlagen zu möglichen Korrosionsmechanismen und korrosiven Agenzien am kalten Ende der Dampferzeuger, sowie den hier relevanten Zusammenhängen von Brennstoffen und Feuerungen. Dazu wurden Daten aus der Literatur über Rostfeuerungen und Wirbelschichten (zirkulierend und stationär) ausgewertet. Anschließend werden Fallbeispiele aus Heizkraftwerken zur Verbrennung von Biomasse und Abfall vorgestellt. Die Beispiele umfassen das zur Zeit gegebene Spektrum an Befunden, also zum einen indifferente Befunde zur Korrosionsursache, und zum anderen Befunde, die einer Deliqueszenz-Korrosion durch Ammoniumchlorid zugeordnet werden konnten.

## 2 Grundlagen

Die nachfolgende Reihung und Tiefe der Informationen zieht einen roten Faden hin zur Deliqueszenz-Korrosion durch Ammoniumchlorid, weitere deliqueszente Salze werden randlich behandelt. Wie oben bereits ausgeführt, ist die schwierige analytische Nachweisbarkeit von Stickstoff aus Sicht der Autoren der wesentliche Grund, warum diese Korrosionsursache in vielen Fällen bisher nicht erkannt und ggf. fälschlicherweise der Schwefelsäure zugeschrieben wurde.

Zudem werden nachfolgend fast ausschließlich korrosive Phänomene betrachtet und der oftmals auch relevante Anteil an Erosion nur in einem Fallbeispiel gestreift.

### 2.1 Taupunktkorrosion

Sinkt die Temperatur eines Gases, so nimmt die Löslichkeit der darin gasförmig gelösten Stoffe ab; der gelöste Stoff kommt in Sättigung. Bild 1 macht das anhand der Sättigungen im „heißen Teil“ der Dampferzeuger deutlich. Am Beispiel von Wasser ausgedrückt bedeutet das, dass die relative Feuchte (rF, oder engl.: rH, relative Humidity) zunimmt. Am Taupunkt kondensieren flüssige Tropfen oder sie schlagen sich schon vorher auf relativ kälteren Oberflächen nieder, wenn das Gas diese Oberflächen berührt.

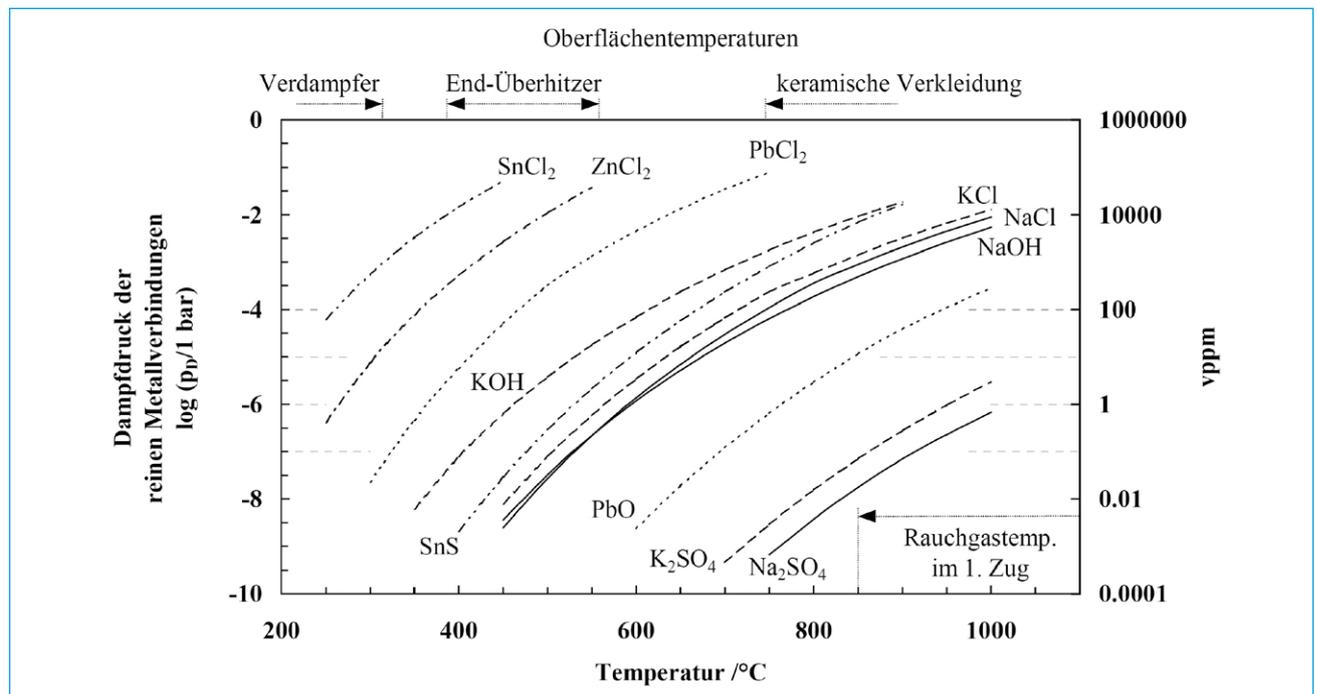


Bild 1: Sättigungskurven verschiedener Spezies mit Bezug zu Oberflächentemperaturen der Bauteile in einem Dampferzeuger für die Brennstoffe Abfall und Biomasse. Quelle: [10]

Der Begriff des Säuretaupunktes bringt das korrosive Medium ins Spiel, in der Kraftwerkstechnik wird dies allgemein mit der Schwefelsäure verbunden. Die Schwefelsäure erreicht Taupunkte, die höher als die von anderen Säuren liegen (schwefelige Säure, Chlorwasserstoff, Fluorwasserstoff etc.). Damit werden beim Abkühlen die Taupunkte der Schwefelsäure zuerst erreicht. Bild 2 zeigt die Taupunkte der Schwefelsäure im Temperaturbereich <250°C in Abhängigkeit der Schwefelsäurekonzentration und der Feuchte im Rauchgas.

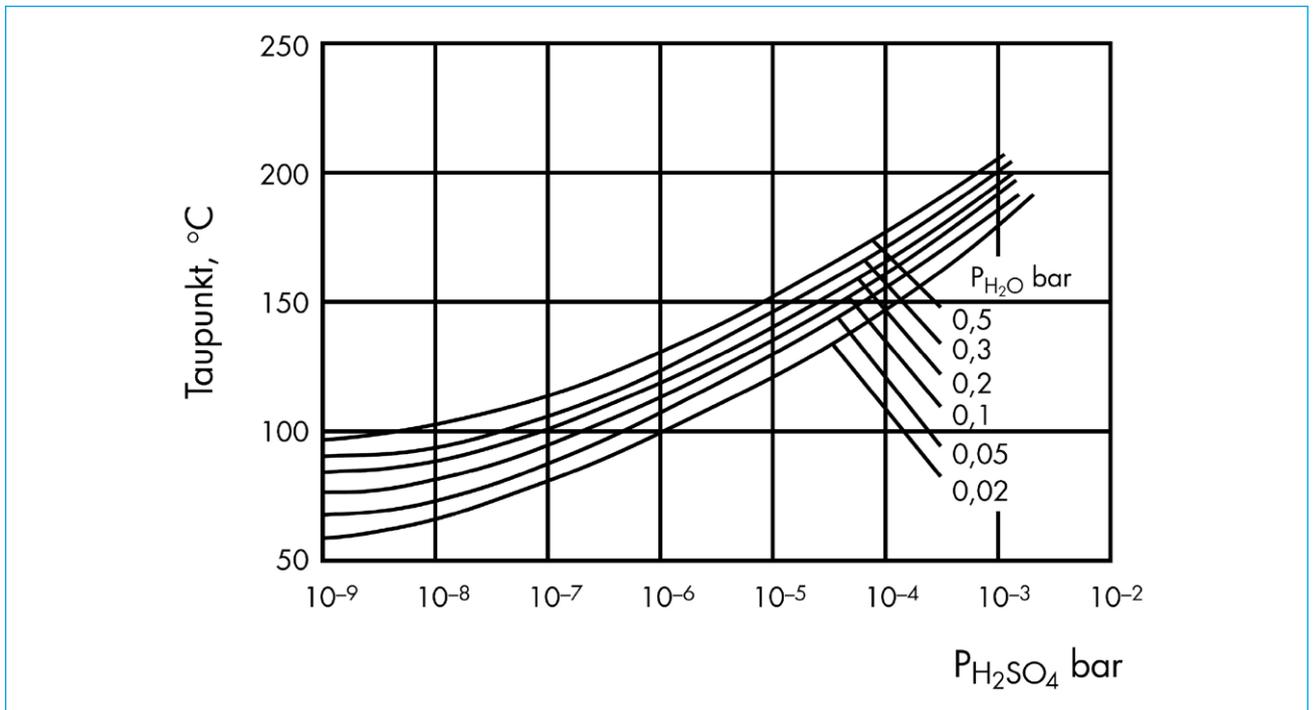


Bild 2: Taupunktkurven der Schwefelsäure in Abhängigkeit von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Konzentration und Abgasfeuchte. Quelle:[11]

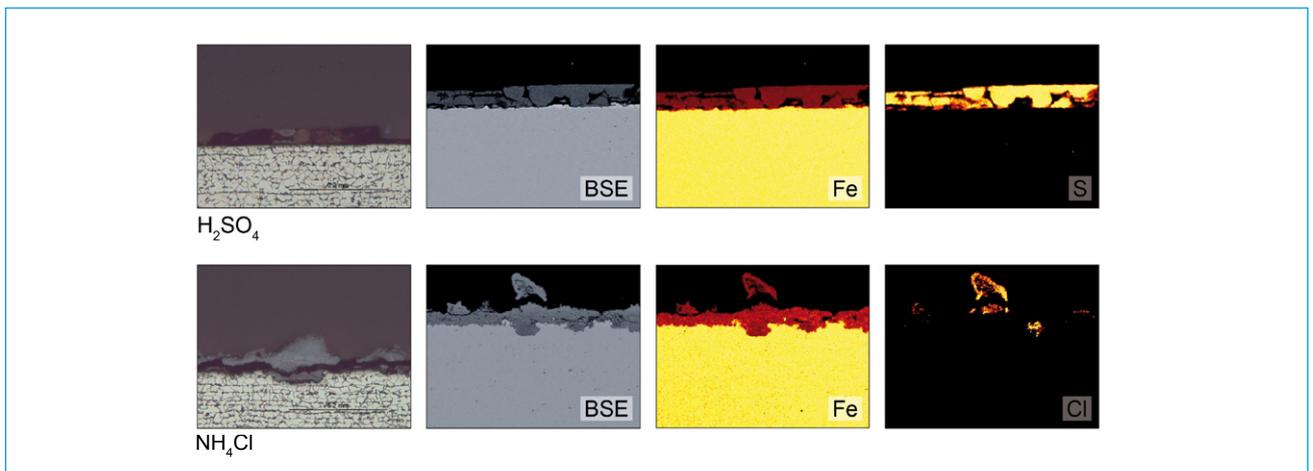


Bild 3: Mikroskopische Merkmale (Metallografie, Nital-Ätzung) und mikroanalytische Untersuchung (REM-EDX) einer Taupunktkorrosion durch Schwefelsäure (obere Bildreihe), sowie einer Deliqueszenz-Korrosion durch NH<sub>4</sub>Cl-Salz (untere Bildreihe). Die Schwefelsäure greift flächig an, der Elektrolyt des Ammoniumchlorids muldenförmig. Ergebnis einer Reihenuntersuchung zu Korrosionsmerkmalen und relativer Korrosivität verschiedener Agenzien im Labor mit der im Kapitel 2.3.2 vorgestellten Apparatur.

Korrosionsmechanismus mit Schwefelsäure hinterlässt eher flächig abgezehrte Gefüge, d.h., er kann visuell von der mulden- und lochförmigen Korrosion durch andere Elektrolyten unterschieden werden; Bild 3. Die kondensierte Schwefelsäure bildet mit dem Stahl Eisen-Schwefelverbindungen, z.B. Eisensulfat. Sollte freies Wasser die Korrosionsprodukte benetzen, dann kann Eisensulfat im Wasser wieder in Lösung gehen, wobei erneut korrosive Schwefelsäure freigesetzt wird.

Sind oder werden die Beläge (Ablagerungen aus dem Rauchgas, d.h. Salze, Oxide, Silikate etc.) dicker, dann wird das korrosive Kondensat an Stelle der Bauteiloberflächen vor allem die Oberflächen der Partikel in diesen Belägen benetzen. So mildert ein Belag die Korrosion; je dicker der Belag wird, umso mehr wirkt er mildernd. Allerdings wirken Wärmetauscheroberflächen stets als relative Kältefalle, da die auflagernden Beläge heißer sind.

## 2.2 Korrosion durch hygroskopische und deliqueszente Salze

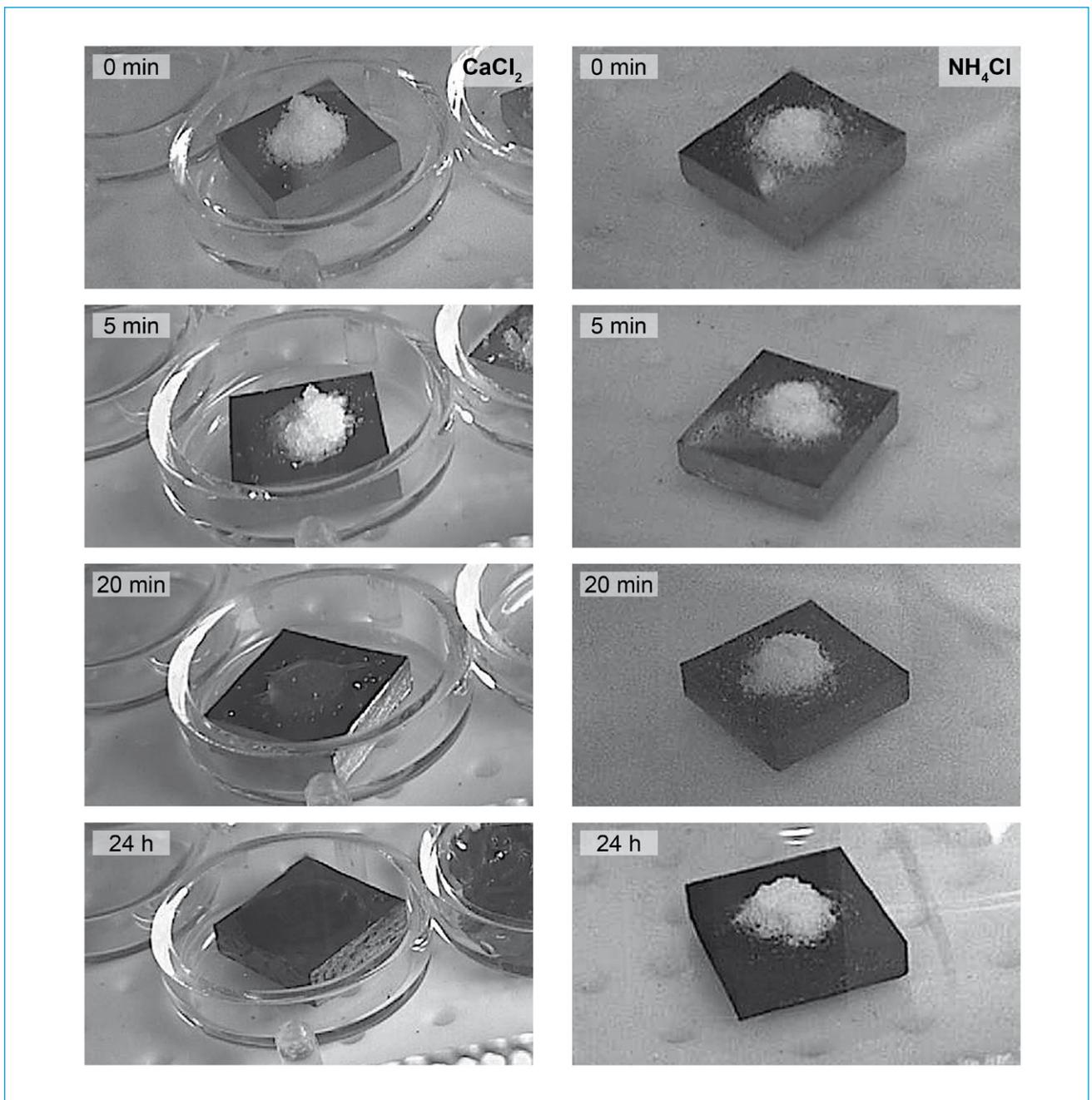


Bild 4: Deliqueszentes Calciumchlorid und Ammoniumchlorid zerfließen. Laborversuch mit voreingestellter Materialtemperatur und Feuchte über die Dauer von 24 h. Die Apparatur erläutert das Kapitel 2.3.2.

Viele Salze, meist Chlorsalze (Chloride), besitzen die Eigenschaft aus der umgebenden Atmosphäre die Feuchte anzuziehen, sie reagieren hygroskopisch. Liegen diese Salze als Feststoffe vor, z.B. als Partikel auf Rohren eines ECO oder Blechen in der Rauchgasreinigung, und ist die Abgasfeuchte (bezogen auf die jeweilige Temperatur) gering, dann bleiben die Partikel trocken und damit fest (staubförmig). Nimmt aber die relative Feuchte (rH) aufgrund sinkender Rauchgastemperaturen zu, dann können sich bestimmte Salze mit der verfügbaren Feuchte nicht nur selbst befeuchten, sondern auch in dem aufgesaugten Wasser zerfließen (engl.: deliquescence); Bild 4.

In der Chemie und Atmosphärenforschung wird für diesen Punkt, bis zu dem sich die Salze aufgrund ihrer hygroskopischen Eigenschaft selbst befeuchten und dann zerfließen, der Begriff der Deliqueszenzfeuchte verwendet (engl.: Deliquescence Relative Humidity, DRH). Eine ausführliche Darstellung geben Lindau & Goldschmidt in [12]; der zunächst in Schwedisch verfasste Bericht wurde 2008 auf Englisch übersetzt [13].

Phänomene der Selbstbefeuchtung sind z.B. für Calciumchlorid technisch relevant, da bei Gewebefiltern die Fließfähigkeit des Reststoffs durch dieses Verhalten reduziert werden kann. Das Zerfließen, das der Selbstbefeuchtung folgt, wird durch den Anteil inerter Aschen und anderer Salze gemildert.

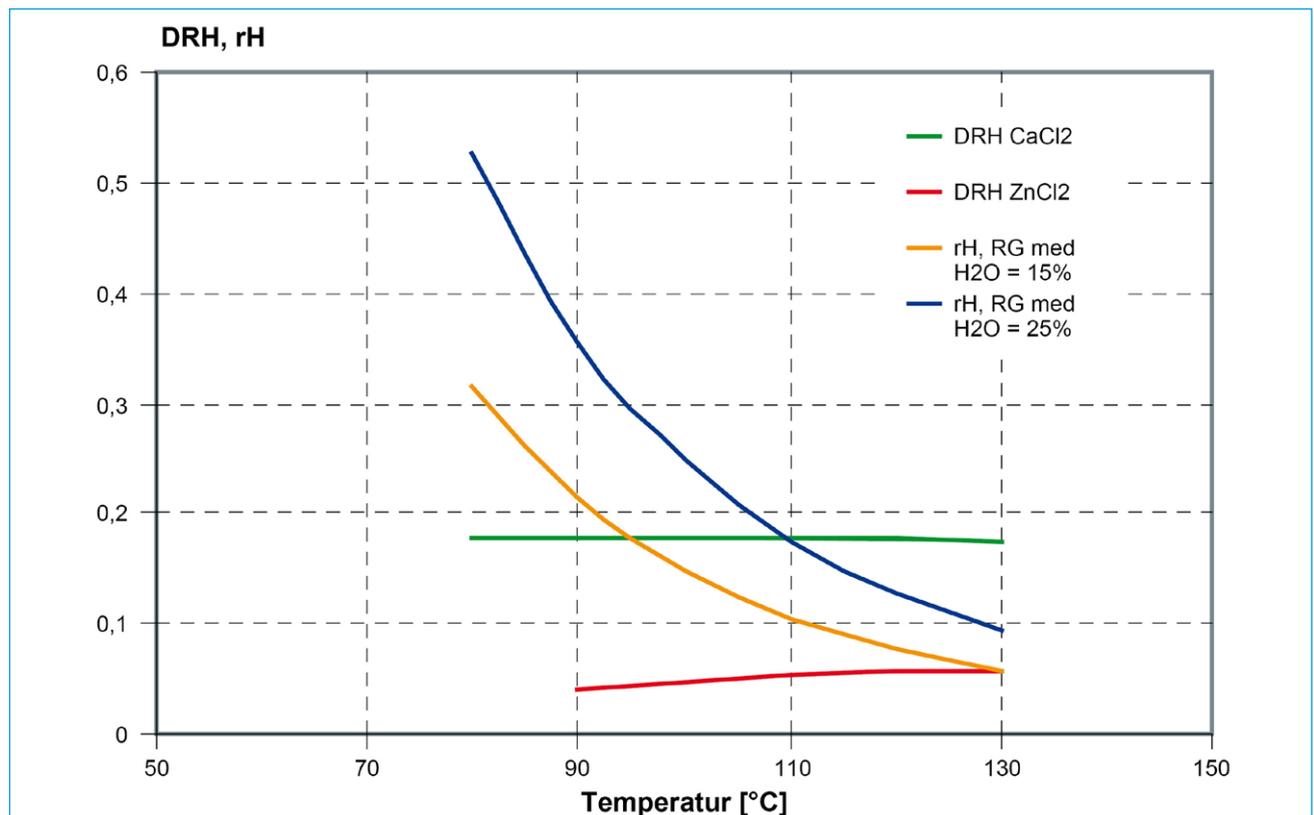


Bild 5: DRH-Kurven von Calcium- und Zinkchlorid (CaCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>), sowie die Sättigungskurven (relative Humidity, rH) für eine absolute Abgasfeuchte von 15 und 25 Vol.-%. Quelle: [13]

Bild 5 zeigt die DRH-Kurven von Calcium- und Zinkchlorid (CaCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>), sowie die Sättigungskurven (relative Humidity, rH) für eine Abgasfeuchte von 15 und 25 Vol.-%. Calciumchlorid kann mit einer absoluten Abgasfeuchte von etwa 25 Vol.-% unterhalb von etwa 110°C eine gesättigte Salzlösung bilden; bei etwa 15 Vol.-% Abgasfeuchte unterhalb von etwa 95°C. Mit sinkender Temperatur kann die Salzlösung zunehmend verdünnt

werden.

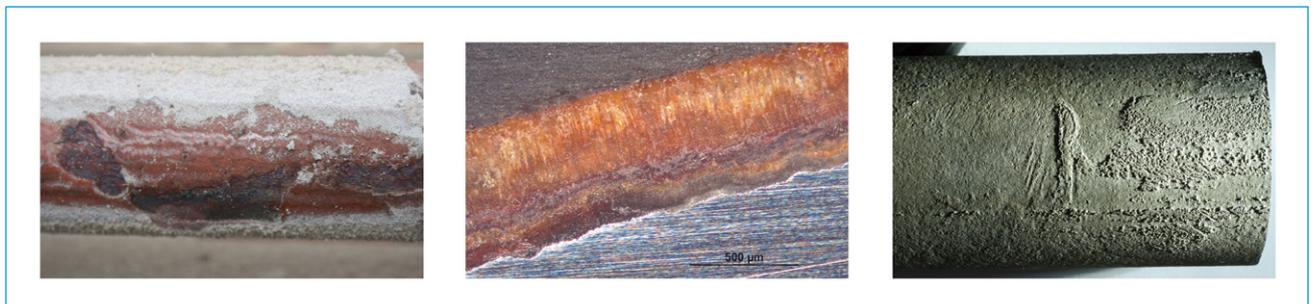
Weitere deliqueszente Salze sind, neben dem bereits genannten Zink-, Calcium- und Ammoniumchlorid, z.B. Ammoniumnitrat oder auch Ammoniumsulfat.

Im Gegensatz zu einer flächigen Korrosion greift die von deliqueszenten Salzen gebildete gesättigte Lösung als Elektrolyt punktförmig oder kleinräumig an und hinterlässt mulden- und lochförmige Gefüge; Bild 3 und 15 bis 23. Es werden, je nach angreifendem Salz bzw. Salzgemenge, die entsprechenden Eisen-Schwefel- und/ oder Eisen-Chlorverbindungen gebildet, neben Eisenoxiden und -hydroxiden.

Auch hier gilt, so wie bei der Taupunktkorrosion (s. oben), dass die „eher sauberen“ Oberflächen, die mit einer dünnen Schicht aus deliqueszenten Salzen belegt sind, am effektivsten mit der Abgasfeuchte reagieren können. Eine zunehmende Dicke der Beläge behindert u.a. den Zutritt von Abgasfeuchte. Und eine zunehmende Dicke erhöht die Oberflächentemperaturen der Beläge, d.h. dass die deliqueszenten Salze zunehmend schlechter die Abgasfeuchte anziehen können, dargestellt im Diagramm von Bild 5.

Zudem besteht der Zusammenhang, dass die Partikelgröße der Salze deren Deliqueszenzverhalten beeinflusst. Feinste Partikel/ Aerosole von deliqueszenten Salzen weisen eine hohe spezifische Oberfläche auf und können damit besonders wirksam mit der Abgasfeuchte reagieren.

Mittels Provokationstests in einer MVA (SNCR) wurde anhand modularer Einbauten ein Testlauf mit einer Mediumtemperatur 90°C und Rauchgastemperatur 145 °C bzw. 235°C nach etwa 4.000 Betriebsstunden bewertet. Die analytische Untersuchung zeigt einen stärkeren Korrosionsangriff ausgelöst durch Calciumchlorid (aus der Rauchgasreinigung stammend) und einen schwächeren Korrosionsangriff ausgelöst durch Ammoniumchlorid (aus der SNCR stammend). Die Merkmale beider Angriffe sind sehr ähnlich, aber in der Dynamik bei den vorliegenden Randbedingungen (Material-, Rauchgastemperatur) unterschiedlich; Bilder 6 und 7.



*Bild 6: Belagsschicht nach einem Provokationstest in einer MVA mit Mediumtemperatur 90°C, Rauchgastemperatur etwa 145°C nach etwa 4.000 Bh unter Einbeziehung von Produkten der Rauchgasreinigung. Kolloidale Korrosionsprodukte, die durch deliqueszentes Calciumchlorid geprägt sind. Im streifenden Licht tritt die Abzehrungsmorphologie des gereinigten Rohres plastisch hervor.*



*Bild 7: Provakationstest in einer MVA mit Mediumstemperatur 90°C, Rauchgastemperatur etwa 235°C nach etwa 4.000 Bh unter Einfluss der SNCR. Ungereinigtes und gereinigtes Rohr (Korrosionsmorphologie im streifenden Licht), Belagsaufbau und Schliffpräparat (unten) sowie mikroskopisches Bild der rohrnahen Zone (rechts oben). Die analytische Untersuchung der stängeligen Belagsschicht sowie der rohrnahen Zone ergibt Ammoniumchlorid, darunter chloridische Korrosionsprodukte des Rohrwerkstoffs.*

### 2.3 Beprobung von hygroskopischen/ deliqueszenten Salzen im Dampferzeuger und Untersuchung im Labor

Hygroskopische und deliqueszente Salze sind „empfindliche“ Phasen, was deren Stabilität und Reaktivität betrifft. Um sie im laufenden Betrieb zu erfassen und nachfolgend im Labor untersuchen zu können, werden Belagsmonitore eingesetzt. Zudem sind Versuche im Labormaßstab unter festlegbaren Randbedingungen notwendig, um die Reaktivität und Korrosivität der auf den Belagsmonitoren diagnostizierten Stoffe zu quantifizieren und unter gezielt veränderten Randbedingungen (z.B. Feuchte, Temperatur, Werkstoff) in ihrer korrosiven Wirkung erfassen zu können. Beide Möglichkeiten - Vor Ort mittels Belagsmonitoren und im Labor mittels eines Korrosionsversuchsstandes - werden nachfolgend vorgestellt.

### 2.3.1 Diagnose im Betrieb

Zur Bewertung von Betriebs- oder Brennstoffvariationen (z.B. Luftführung, Feuchte, Brennstoffzusammensetzung), Werkstoffvariationen, Auswirkungen einer online Reinigung, abgesenkten Speisewassertemperaturen oder anderen Effekten, in Bezug auf deren korrosive Auswirkungen am kalten Ende der Dampferzeuger, eignen sich die oben bereits erwähnten Belagsmonitore. Diese können im laufenden Betrieb eingesetzt und entnommen werden. Dies bietet eine Reihe von Vorteilen, gegenüber der Option einer Beprobung im Stillstand. Hierzu gehört u.a.:

- Die Diagnose der Partikel und der durch Kondensation und Desublimation abgelagerten Beläge wird nicht durch kurzfristige Prozesse des Abfahrvorgangs (z.B. letzte Reinigung) gestört.
- Der Ein- und Ausbauzeitpunkt des Belagsmonitors ist frei wählbar und damit auf den Zeitpunkt und die Dauer von relevanten (interessierenden) Betriebszuständen exakt begrenzbar.
- Durch periodischen Ersatz des Monitors (z.B. monatlich) lassen sich längere Betriebszeiträume in kürzere Intervalle aufteilen und für jedes Intervall steht eine spezifische Information zum Korrosionsverhalten am kalten Ende zur Verfügung.
- Vorhersehbare Änderungen bzgl. Betriebsweise oder Brennstoff lassen sich gezielt mit einer entsprechenden Staffelung von Monitoren abbilden.

Der Belagsmonitor besteht aus einem Rohr, das von innen her, beginnend an der Spitze, gekühlt wird. Mittels Thermoelementen wird innen und außen die Oberflächentemperatur über die Länge des Monitors gemessen, Bild 8. Anhand der Messsignale erfolgt eine kontinuierliche Regelung der Kühlung. So stellt sich über die Länge des Belagsmonitors ein Temperaturgradient ein. Dieser ist abhängig von der gewählten Solltemperatur und der Rauchgastemperatur. Die Länge der Belagsmonitore kann in Abhängigkeit von den gegebenen örtlichen Bedingungen variiert werden. Es können also auf einem Monitor gezielt Materialtemperaturen eingestellt und Taupunkte, z.B. ab dem von Wasser, provoziert werden.

Nach der Entnahme des Belagsmonitors werden im Labor an gewünschten/ interessierenden Temperaturpositionen und/ oder an korrodierten Stellen Rohrsegmente herausgetrennt und der gesamte Aufbau aus Rohr, Korrosionsprodukten und Belägen in ungestörter Lagebeziehung zu Schliffen präpariert. Die Präparation der Schliffe muss dabei absolut trocken erfolgen, damit die wasserlöslichen Salze (z. B. Calciumchlorid, Ammoniumchlorid etc.) erhalten bleiben. Die Schliffe werden mit Lichtmikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie und anderen Methoden orts aufgelöst untersucht.

Zudem können die Rohrsegmente bzgl. der Abzehrrate (mm/ 1.000 h) pro Temperatur ausgewertet werden. Mit dieser Kette aus (A) Sammeln von Betriebseinflüssen (Belagsmonitor im Kessel) und (B) den präparativen Schritten im Labor (Reinigen, ätzen, präparieren von Schliffen etc.) und (C) den spezifisch auf die vorgefundenen Phänomene abstimmbar analytischen Verfahren steht eine sehr aussagekräftige Sensorik zur Verfügung. Die Belagsmonitore bieten damit für den Bereich des kalten Endes einen Sensor für elektrolytische Korrosion, der über die Information einer Taupunktsonde weit hinausgeht. Denn es werden folgende Informationen mittels Belagsmonitor erfasst:

- 1) Diagnose, ob in einem frei wählbaren Temperaturfenster (z.B. von 80°C bis 150°C) ein Korrosionsangriff gegeben ist.
- 2) Für den Fall, dass 1) zu bejahen ist: Diagnose, ab welcher Temperatur und ggf. bis zu welcher Temperatur der Korrosionsangriff stattfindet, also Ermittlung eines Korrosions-Temperaturfensters.

- 3) Pro Temperaturfenster: Ermittlung der Korrosionsdynamik mit sich ändernder Temperatur. Ggf. Ermittlung verschiedener Zonen von Korrosionsphänomenen in Abhängigkeit der Temperatur innerhalb des Temperaturfensters.
- 4) Pro Zone: Ermittlung der Korrosionsursache(n) (Salze, Säuren, Wasser etc.).
- 5) Pro Zone: Ermittlung der Abzehraten (dieser Diagnoseschritt setzt Verweilzeiten des Belagsmonitors im Kessel von zumindest einigen Wochen voraus).

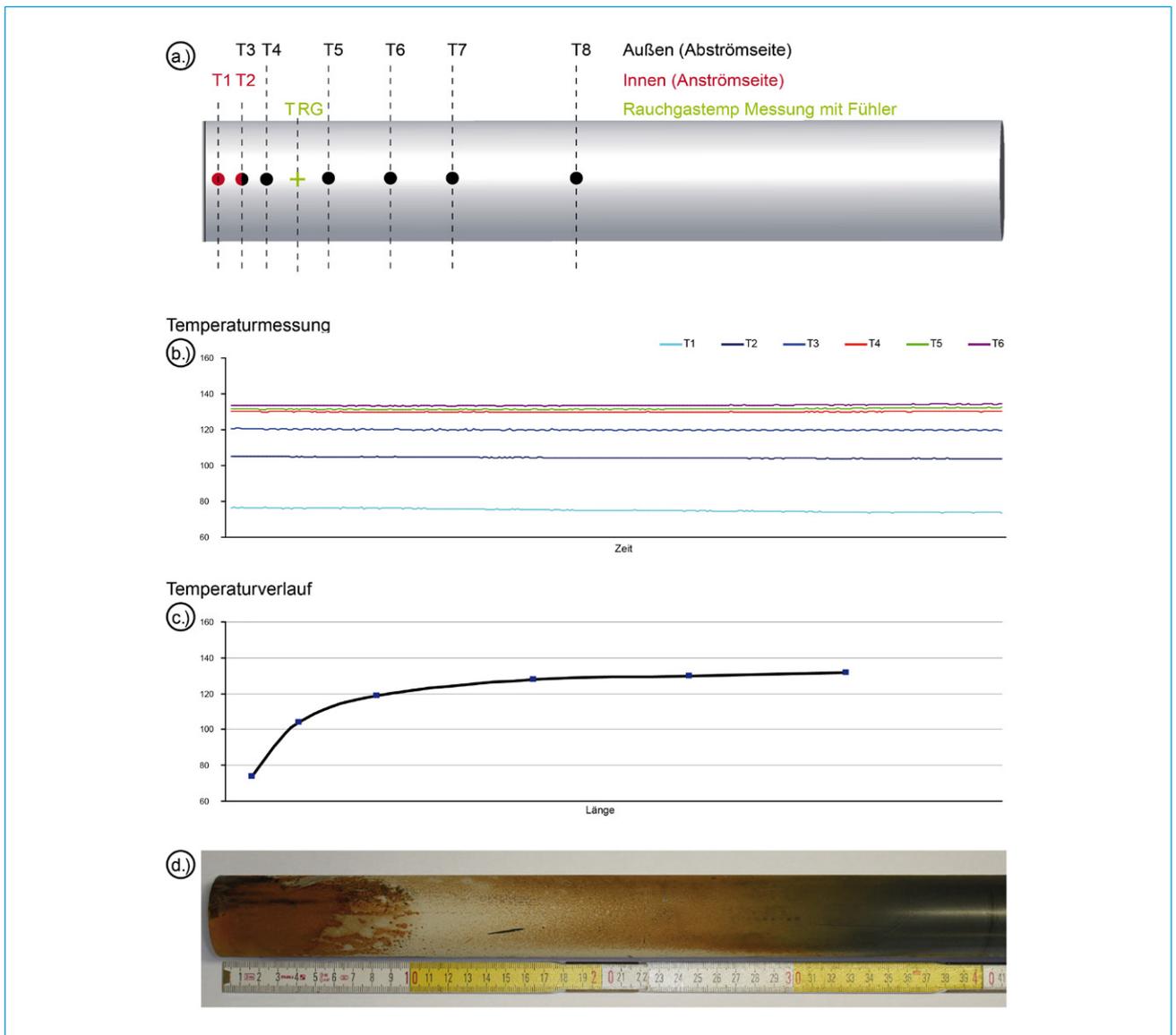


Bild 8: Belagsmonitor. a) Skizzierter Aufbau der Temperaturmessungen in und auf dem Monitor. b) Beispielhafter Verlauf einer Temperaturmessung und -regelung über die Zeit. c) Temperaturgradient über die Länge eines Monitors. d) Belagsmonitor nach Entnahme aus dem Dampferzeuger. Das Foto zeigt die temperaturabhängige Ausbildung von Belägen und Korrosion.

### 2.3.2 Korrosionsversuche im Labor



Im Labor können in Reihenversuchen unterschiedliche korrosive Agenzien und Werkstoffe getestet werden, Bild 9. Eine Beurteilung der relativen Korrosivität unterschiedlicher Stoffe und Stoffkonzentrationen (im Elektrolyten) sind möglich. Die Bedingungen der Korrosionsversuche können u.a. in Bezug auf Feuchte, Sauerstoffgehalt und Materialtemperaturen konstant gehalten werden. Beispiele aus den Versuchen zeigen Bild 3 und Bild 4.

*Bild 9: Apparatur für Korrosionsversuche an unterschiedlichen Werkstoffen und korrosiven Agenzien unter vorgegebenen Materialtemperaturen, Sauerstoffgehalten und Feuchten.*

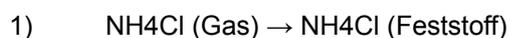
## 2.4 Deliqueszentes Ammoniumchlorid und -bromid

Ammoniumchlorid ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; Sublimationspunkt: etwa  $340^\circ\text{C}$ ) ist ein natürlich vorkommendes Mineral und als weißes, meist körniges Salz auch unter dem Namen Salmiak (engl.: Sal ammoniac) bekannt. In der Kraftwerkstechnik sind Probleme durch zum Teil massive Ablagerungen bzw. Zuwachsungen von Ammoniumchlorid bekannt. Hediger gibt in [8] eine umfassende und praxisnahe Darstellung zu vielfältigen Betriebsproblemen durch Zentimeter dicke Ablagerungen und deren Vermeidung, z.B. durch Anhebung der ECO-Temperaturen auf  $145^\circ\text{C}$ , sowie den Betrieb einer Schlupf-Messung zur Optimierung der SNCR-Eindüsung. Aber auch feinste Ablagerungen von Aerosolen können problematisch sein, weil sie z.B. im Gewebefilter die Poren der Filterschläuche zusetzen und so den Druckverlust erhöhen [9] [14]. In diesem Zusammenhang wird diskutiert, dass sich  $\text{NH}_4\text{Cl}$  im Gewebefilter bildet bzw. die Partikel so fein sind, dass der Gewebefilter kein Hindernis für das Salz darstellt [5] [9]; eine Deliqueszenz-Korrosion nach dem Gewebefilter zeigt Bild 12.

Ammoniumbromid ( $\text{NH}_4\text{Br}$ ; Sublimationspunkt: etwa  $450^\circ\text{C}$ ) bildet, im Gegensatz zum Ammoniumchlorid, keine natürlich vorkommenden Minerale. In den Dampferzeugern kann es in Fällen mit ausreichend Brom im Brennstoff zusammen mit Ammoniumchlorid gefunden werden, d.h. als  $\text{NH}_4\text{Br-NH}_4\text{Cl}$ -Mischkristall.

### 2.4.1 Bildung von Ammoniumchlorid im Dampferzeuger

Einerseits wächst Ammoniumchlorid auf ECO-Rohren meistens in Form feiner, eng stehender Nadeln auf; Bild 10. Diese Wachstumsform belegt, dass Ammoniumchlorid nicht als Partikel im Dampferzeuger vom Rauchgasstrom transportiert wird, sondern durch Desublimation aus einer  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Gasphase heraus kristallisiert:



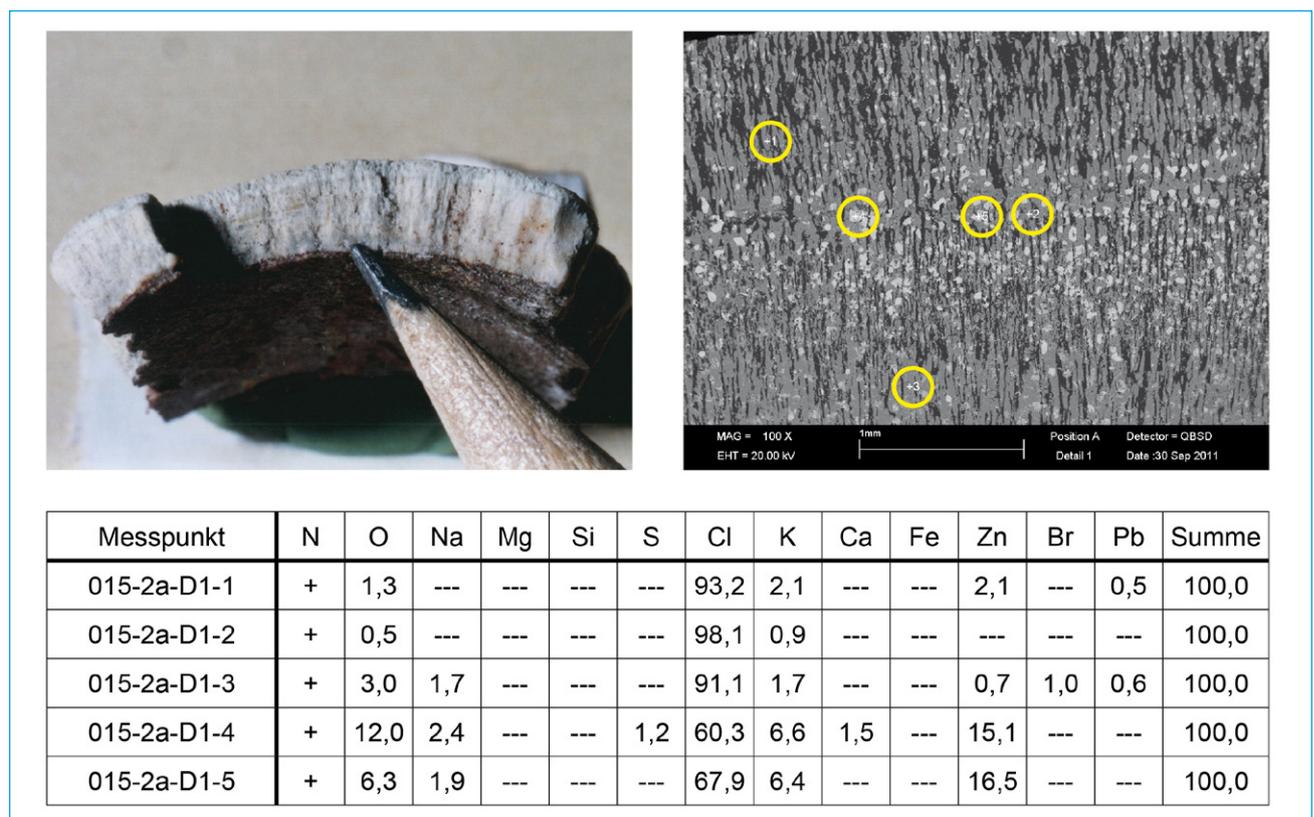
Andererseits ist aus dem Chemieunterricht der Versuch bekannt, dessen Ergebnis in Bild 11 zu sehen ist. Über einem Becherglas mit Salzsäure sättigt sich die Luft mit  $\text{HCl}$ . Das Reagenzglas enthält flüssiges  $\text{NH}_3$ , das

ebenfalls die Luft sättigt. Zusammen bilden beide Gase unmittelbar weiße Kristalle von Ammoniumchlorid, d.h., sie überspringen den flüssigen Aggregatzustand:



Chemisch betrachtet beschreibt Gleichung 2 nicht die Desublimation einer Gasphase, sondern eine Komplexbildung zweier Gase. Dieses Verhalten könnte auch im Rauchgas des Dampferzeugers vorliegen, d.h. dass dort möglicherweise keine gasförmige  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Phase gegeben ist.

Somit beschreiben die Gleichungen 1 und 2 verschiedene Reaktionsabläufe. Da sich der vorliegende Beitrag mit konkreten Schadensbefunden der Praxis beschäftigt, wird diese Betrachtung nicht weiter vertieft.



*Bild 10: Massive Ammoniumchlorid-Schicht. Das nadelige Wachstum belegt eine Kristallisation von festem  $\text{NH}_4\text{Cl}$  aus einer  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Gasphase. Probe von einem ECO-Rohr, Biomasse-Heizkraftwerk mit SNCR-Entstickung, Altholzklassen A1 bis AIV. Zur Tabelle: Da Stickstoff nur qualitativ nachweisbar ist, wird dies mit einem „+“ in der Spalte für N angegeben. Da der Stickstoffgehalt nicht in die Berechnung der Summe (100%) eingeht, sind die Chlorgehalte (Cl) – und proportional auch alle anderen Elementgehalte – relativ zu hoch angegeben.*

Ab welcher Rauchgastemperatur die Bildung von Ammoniumchlorid im Dampferzeuger einsetzt wird durch die im Rohgas gelösten Konzentrationen von  $\text{NH}_3$  und  $\text{HCl}$  bestimmt. In der Literatur sind Hinweise zu finden, dass das Salz bei Temperaturen  $<180^\circ\text{C}$  vorhanden ist [15] bzw. bei Temperaturen  $<140^\circ\text{C}$ , in Verbindung mit hohen  $\text{HCl}$ -Konzentrationen und Ammoniak schlupf [16] [17].

Die Rohgasfeuchte spielt vermutlich während und nach der Bildung der Ammoniumchlorid-Aerosole ebenfalls eine Rolle. Anschließend können bei zunehmender relativer Feuchte die gebildeten  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Keime wieder als  $\text{NH}_3$  und  $\text{HCl}$  in Lösung gehen [18]. Die erreichte Größe des Keims und die momentane relative Feuchte entscheiden also, ob er „überlebt“. Für analytische Untersuchungen bedeutet das, dass geringe Mengen an

Ammoniumchlorid, z.B. Bild 17, leicht und auch schnell verloren gehen können, sofern es sich nicht um stabile, gut kristallisierte Desublimatate handelt, so wie in Bild 7 und 10 gezeigt.



Bild 11: Gasförmiges  $\text{NH}_3$  bildet mit gasförmigem  $\text{HCl}$  feste, weiße Kristalle. Quelle: Wikipedia, Stichwort „Ammoniumchlorid“

Begünstigend können sich auch die Milieubedingungen des jeweiligen Ortes der Ablagerung der Keime bzw. deren Wachstum durch Desublimation auswirken. So wird Ammoniumchlorid z.B. bevorzugt auf der Abströmseite von ECO-Rohren gefunden. Eine Wirbelbildung begünstigt die Durchmischung des Gases und erhöht die Wahrscheinlichkeit für Reaktionen der Gasspezies untereinander. Ebenso können sich der Filterkuchen und das Filtergewebe begünstigend auf die Reaktionskinetik durch längere Verweilzeit der Gase im Porenraum auswirken.

Parallel zur Betrachtung der Bildung von  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , egal ob durch die Desublimation einer  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Gasphase (Gleichung 1), oder durch Reaktion von zwei Gasphasen (Gleichung 2), ist auch die Betrachtung der Bildung bzw. Vermeidung von  $\text{NH}_3$  und  $\text{HCl}$  interessant. Es wird nachfolgend nur kurz auf die  $\text{HCl}$ - ( $\text{HBr}$ )Bildung in der Feuerung und im Kessel eingegangen, weil die Grundlagen dazu nicht zuletzt im Rahmen der Buchserie „Energie aus Abfall“ ausführlich behandelt wurden und werden. Zudem ist ein Vermeiden von  $\text{HCl}$  - bei fast allen schwierigen Brennstoffen - kein erfolgsversprechender Ansatz. Ausführlicher werden die Randbedingungen der  $\text{NH}_3$ -Bildung bzw. deren Vermeidung in der Feuerung beschrieben.

#### 2.4.2 Bildung von $\text{HCl}$ ( $\text{HBr}$ ) durch Brennstoff und Feuerung

Die online Messung des gasförmigen  $\text{HCl}$  im Rohgas gehört zum Standardequipment vieler Kraftwerke mit schwierigen Brennstoffen.

##### **Brennstoff Abfall:**

In mit Abfall befeuerten Heizkraftwerken sind die Konversion von Chlor aus dem Brennstoff und die Bildung von  $\text{HCl}$  in der Feuerung eine online gemessene Tatsache.

Die Freisetzung von Chlor und Brom wurden von Vehlow [19], sowie von Tohka & Zevenhoven [20] im Rahmen der zunehmenden Mengen an Elektronikschrott intensiv erforscht. Grundlegende Betrachtungen zum thermodynamischen Verhalten im Rauchgas und der Korrosion durch Chlor- und Bromwasserstoff geben Rademakers

et al. [21].

### **Brennstoff Biomasse:**

In mit Biomasse befeuerten Kraftwerken ist die (Hochtemperatur-) Chlorkorrosion, im Vergleich zu Abfallheizkraftwerken, in oft gleichwertiger Weise anzutreffen. Typische Chlorgehalte in Biomassen sind:

- bis zu etwa 0,02 Gew.-% in Hölzern
- bis zu etwa 0,3 Gew.-% in Getreidekörnern (Weizen, Roggen, Raps, Sonnenblume etc.)
- bis zu etwa 0,8 Gew.-% in Strohsorten
- bis zu etwa 1,4 Gew.-% in Grassorten/ halmartige Biomasse (Grünschnitt, Miscanthus etc.)

In der skandinavischen Literatur ist die (Hochtemperatur-) Chlorkorrosion seit der Inbetriebnahme der ersten industriellen Strohfeuerungen (20 MW thermisch) in Haslev seit 1989 ein Thema und wurde in 2011 von Montgomery et al. [22] in eine Übersicht gebracht. Aktuelle Forschung an Brennstoff und Feuerung zielen vor allem auf das meist als korrosives Agens erkannte Kaliumchlorid (KCl) ab, weniger auf die HCl-Bildung. Diese wurde wiederum im skandinavischen Markt ausführlich im Zusammenhang mit der Mitverbrennung von Biomasse betrachtet [23].

Die thermodynamischen Mechanismen sind dieselben wie bei der Verbrennung von Abfall (z.B. Deacon-Gleichung:  $\text{HCl} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$ ), allerdings spielen hier die spezifischen Temperaturen, Stückigkeiten, Brennstoffeigenschaften (vor allem die Pflanzenstruktur) und der Wassergehalt eine wichtige Rolle. Diese Parameter werden nachfolgend in Bezug auf ihre Bedeutung für die Bildung von  $\text{NH}_3$  näher betrachtet.

Zu Bromgehalten in Biomasse liegt den Autoren keine Literatur vor. Allerdings gehört Brom, nach C, O, H, N, S, Cl und F zur „ultimate analysis“ [24], d.h., dass es gleichwertig wie das Chlor betrachtet werden sollte.

### **2.4.3 Bildung von $\text{NH}_3$ durch Brennstoff und Feuerung**

Ammoniumchlorid ist auch in Dampferzeugern ohne SNCR-Eindüsung zu finden. Somit gibt es andere  $\text{NH}_3$ -Quellen als den Schlupf von Ammoniak aus der SNCR.

Bild 12 zeigt als Beispiel die Deliqueszenz-Korrosion in den Rezigasleitungen eines Biomasseheizkraftwerks (Altholzklassen AI und AII); d.h. in einem Kraftwerk ohne SNCR. Alle Leitungen nach dem Gewebefilter sind betroffen. Die ersten Schäden wurden an den kältesten Stellen unter  $140^\circ\text{C}$  bis etwa  $120^\circ\text{C}$  beobachtet. Als korrosives Agens wurde  $\text{NH}_4\text{Cl}$  bzw. das Korrosionsprodukt Zink-Ammonium-Chlorid diffraktometrisch nachgewiesen (das Zink stammt vom verzinkten Stahlblech, auf dem das  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ausgefällt wurde). Ammoniak und Salzsäure werden aus dem Brennstoff in der Feuerung gebildet und finden später zu Ammoniumchlorid zusammen, das in Bereichen, die dem Gewebefilter nachgeschaltet sind, Korrosion auslöst.

In der Literatur sind weitere Hinweise zu finden, speziell in Beiträgen zur  $\text{NO}_x$ -Bildung, in der  $\text{NO}_x$ -Vorläufer wie das  $\text{NH}_3$  betrachtet werden; sowohl in Rost-, als auch in Wirbelschichtfeuerungen. Beispiele hierzu:

- Bezüglich Bildungswege: Die aktuellste Publikation zu dem Thema stellt ausführlich die Reaktionswege des Stickstoffs bei der Verbrennung von Biomasse dar, Bild 13.
- Bezüglich Temperatur: Bei  $800^\circ\text{C}$  wird eine max. Freisetzung von  $\text{NH}_3$  aus Braunkohle beobachtet [26] [27]. Brennstoffuntersuchungen werden häufig bei  $850^\circ\text{C}$  durchgeführt [28]. Bei Pyrolyseversuchen wurde festgestellt, dass der in Biomasse gebundene Stickstoff bei Temperaturen  $>1.000^\circ\text{C}$  weitgehend in gasförmigen Stickstoff übergeht (d.h. verbrennt) und so die  $\text{NH}_3$ -Bildung reduziert wird [29].

- Bezüglich Stückigkeit: Während der Pyrolyse oder einer unvollständigen Verbrennung nimmt die NH<sub>3</sub>-Bildung zu, wenn die äußere, verkohlte Hülle der Brennstoffstücke aufreißt [31]. Generell hat die Stückigkeit des Brennstoffs einen Einfluss auf die NH<sub>3</sub>-Bildung [30].
- Bezüglich struktureller Brennstoffeigenschaften: Die maximal freisetzbare NH<sub>3</sub>-Menge hängt sehr von der Anwesenheit und Art der Aminosäuren (z.B. Klärschlamm) oder der Pflanzenstruktur ab [28] [32] [33] [34]. Besonders das phenolische Makromolekül Lignin, mit dem Pflanzensubstanz verholzt (Lignifizierung), begünstigt die Bildung von NH<sub>3</sub>. So setzen z.B. Reisstroh, Platanenblätter und Sägemehl von Kiefern in Brennstoffversuchen (600-1.200°C) mehr NH<sub>3</sub> als Sojabohnenmehl frei, obwohl sie weniger Stickstoff als die Sojabohnen enthalten [29].
- Bezüglich Wassergehalt: Der Wassergehalt in der Biomasse kann Wasserstoffradikale bereitstellen und so die NH<sub>4</sub>-Bildung begünstigen [27] [35].

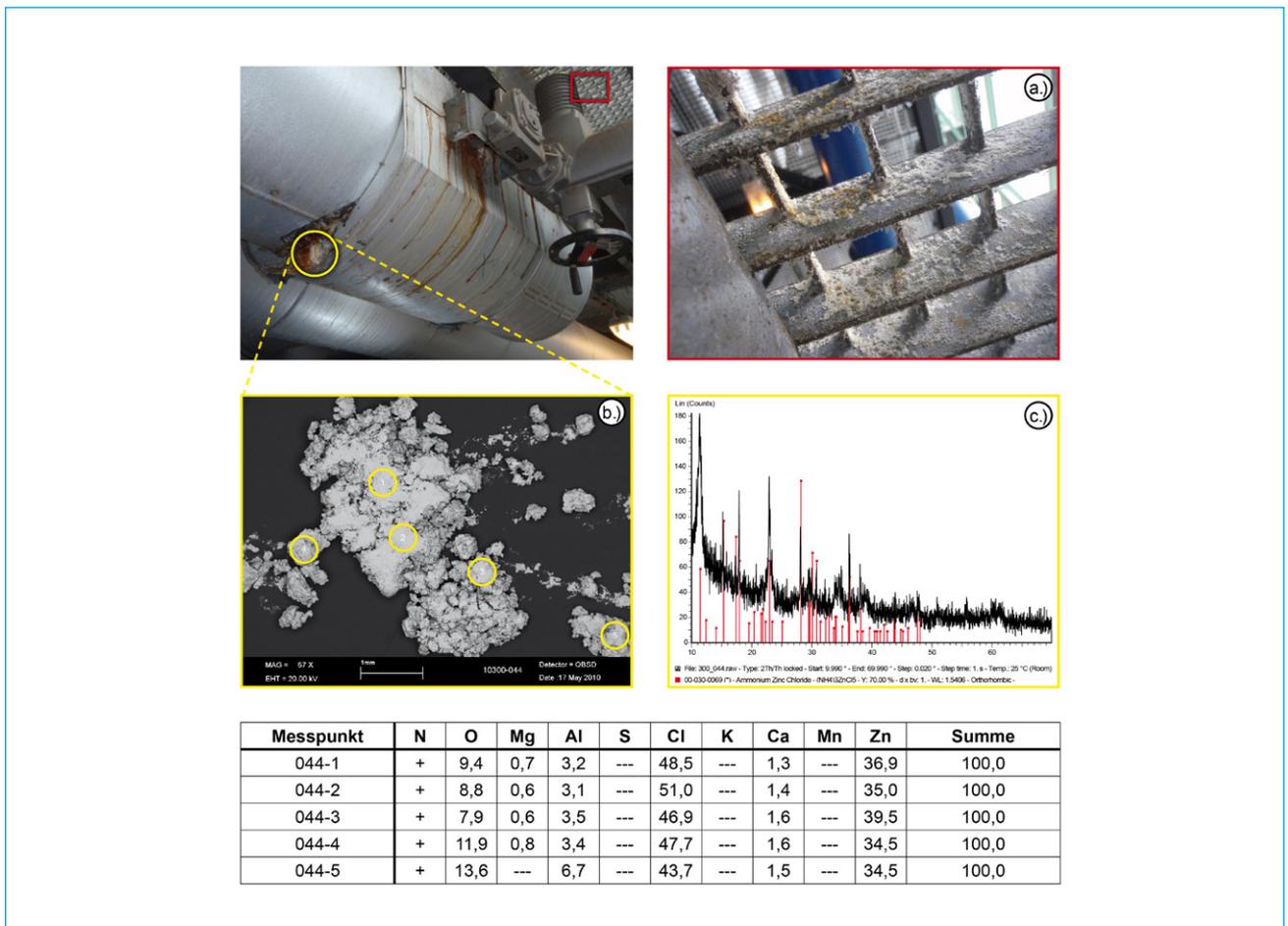


Bild 12: Deliquescenz-Korrosion durch Ammoniumchlorid nach dem Gewebefilter in Rezigasleitungen einer Altholzverbrennung (Al-All). An undichten Stellen entweicht Ammoniumchlorid und greift nicht nur die Leitungen von innen, sondern alle umliegenden Bauteile an (a: z.B. Gitterroste). b: Die Probe weißer Salze besteht Bild 13: Schematische Darstellung der Reaktionswege von Stickstoff in einer Wirbelschichtfeuerung. Quelle: [25] aus Zink-Ammoniumchlorid, belegt durch das Röntgendiffraktogramm in (c) und die chemische Analyse (Tabelle).

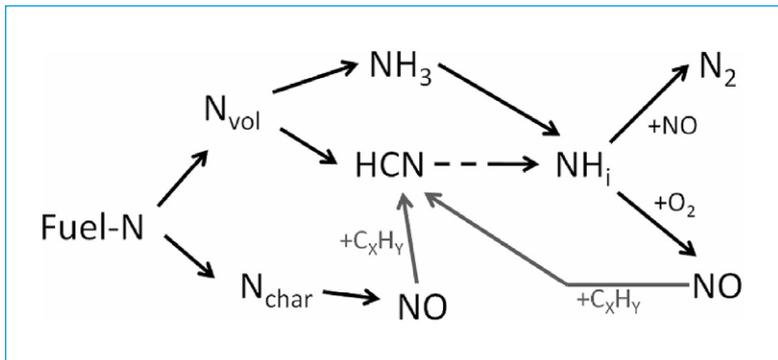


Bild 13: Schematische Darstellung der Reaktionswege von Stickstoff in einer Wirbelschichtfeuerung. Quelle: [25]

Für Kraftwerksstandorte, die die Chance haben, verschiedene Brennstoffe zu trennen oder zu mischen, ergeben sich aus den gelisteten Parametern Potenziale zur Minderung der Korrosivität am kalten Ende der Dampferzeuger. Dies bedingt zunächst die Kenntnis über die stofflichen Eigenschaften, sofern verschiedene Brennstoffe vorliegen (z.B. Papierschlamm, Rejekte, Klebe- und Leimstoffe in Verbundmaterialien etc.). Einige dieser Eigenschaften sind analytisch zu erfassen, andere können in den Datenblättern nachgelesen werden. Die Anforderung, den Brennstoff in eine geeignete Stückigkeit zu bringen, bedingt meist größeren maschinellen Aufwand. Grundsätzlich stehen dem Betreiber aber hier viele Beeinflussungsmöglichkeiten offen.

Eine primäre NO<sub>x</sub>-Reduktion im 1. Zug, d.h., durch Reaktion mit dem in der Feuerung gebildeten Ammoniak, scheint nur begrenzt möglich zu sein oder zumindest nicht gesichert und vollständig abzulaufen. Das NH<sub>3</sub> aus der Feuerung wird bei Temperaturen von etwa 600-850°C gebildet, gemäß der oben genannten Literatur, und kann bei weiterer Temperaturzunahme oxidiert (verbrannt) werden. Bei der Entstickung mittels SNCR, durch Eindüsen von wässriger Harnstoff- (Urea) oder Ammoniaklösung wird im Temperaturbereich von etwa 1.000°C eine effiziente NO<sub>x</sub>-Reduktion durch NH<sub>3</sub> erreicht, Bild 14. Das SNCR-Ammoniak wird aber in der Regel nicht vollständig verbraucht, da es anschließend noch bei Gasmessungen (Schlupf) und eben auch als Desublimat, zusammen mit HCl in Form von NH<sub>4</sub>Cl, zu finden ist.

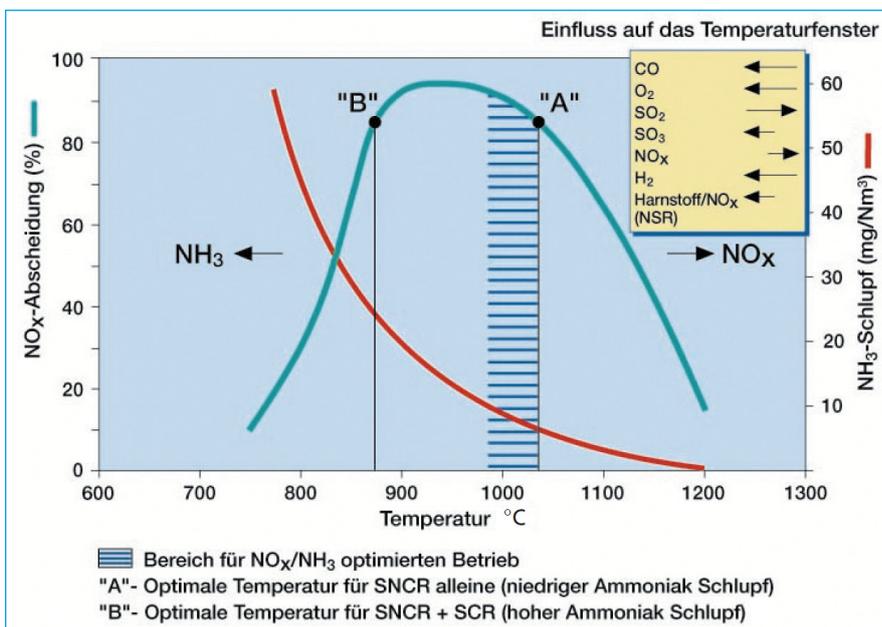


Bild14: NO<sub>x</sub>-Abscheidung beim SNCR-Verfahren in Abhängigkeit von der Temperatur, mit Hinweisen auf den Einfluss bei Über-/ Unterschreitung des optimalen Temperaturfensters. Quelle: [1]

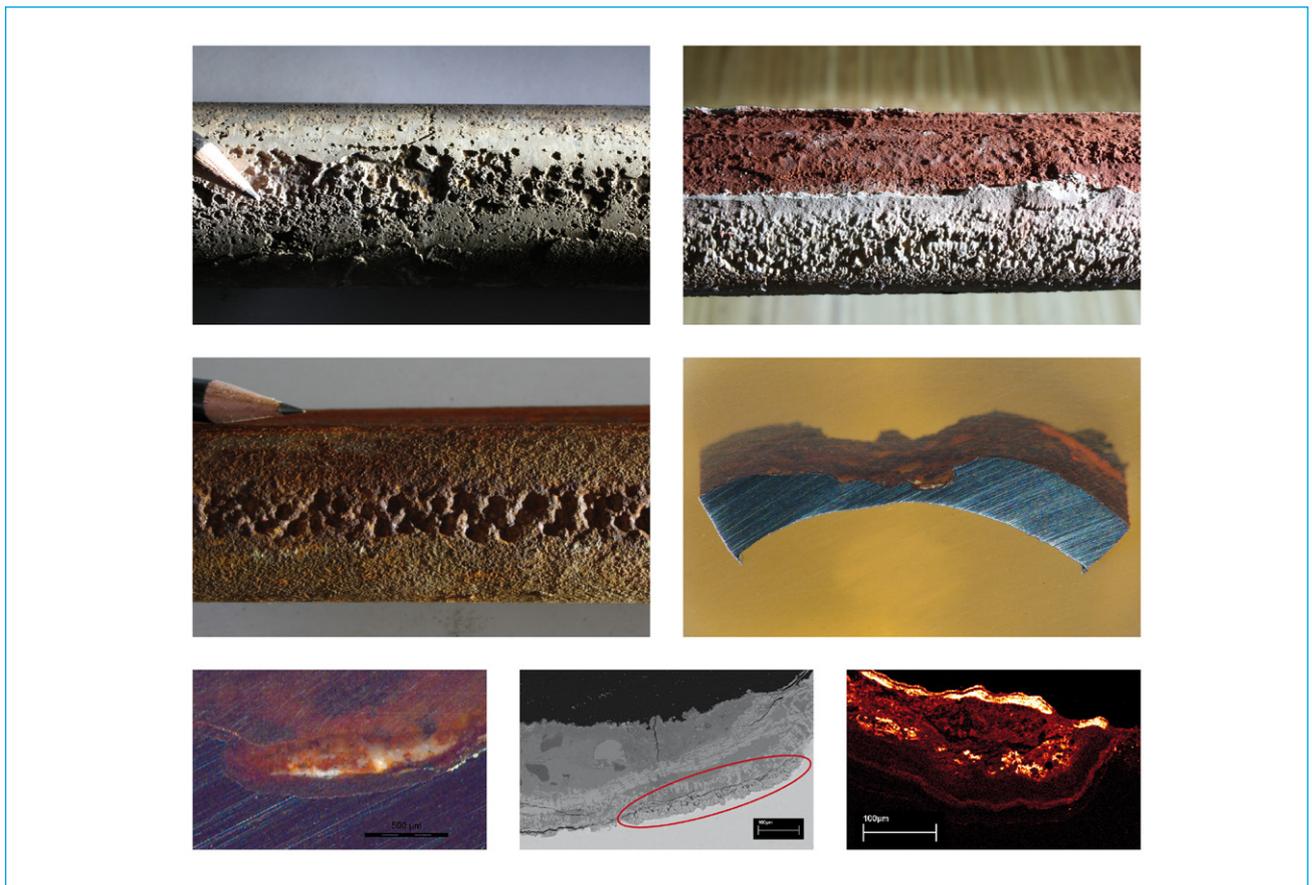
### 3 Fallbeispiele zu NaWaRo-Brennstoffen

Im Zuge von Schadensbegutachtungen an Economizern in Biomasseheizkraftwerken, befeuert mit nachwachsenden Brennstoffen (NaWaRo) des Naturholzmarktes, wurden wiederholt Abzehrungsphänomene vorgefunden, die sich nicht allein durch Erosion erklären lassen. Gemeinsam ist diesen Schäden, dass sie insbesondere bei Eintrittstemperaturen des Speisewassers in den ECO knapp über 100°C bis etwa 120°C auftreten.

In diesen Kraftwerken werden keine SNCR-Einrichtungen betrieben.

Analytische Untersuchungen im Hinblick auf eine Unterschreitung des Schwefelsäuretaupunkts und dadurch verursachte Korrosion bzw. im Hinblick auf Erosions-Korrosion führten zu dem Befund, dass oft unter sulfatisch dominierten Ablagerungen unmittelbar an der Korrosionsfront Chloride angereichert sind.

Die Ergebnisse basieren neben chemischen Belagsuntersuchungen und röntgendiffraktometrischen Mineralphasenanalysen auch auf ortsauflösenden mikroanalytischen Befunden an Schliiffpräparaten, die einschließlich ihrer anhaftenden Beläge hergestellt wurden. Das Bild 15 zeigt Beispiele solcher Befunde.

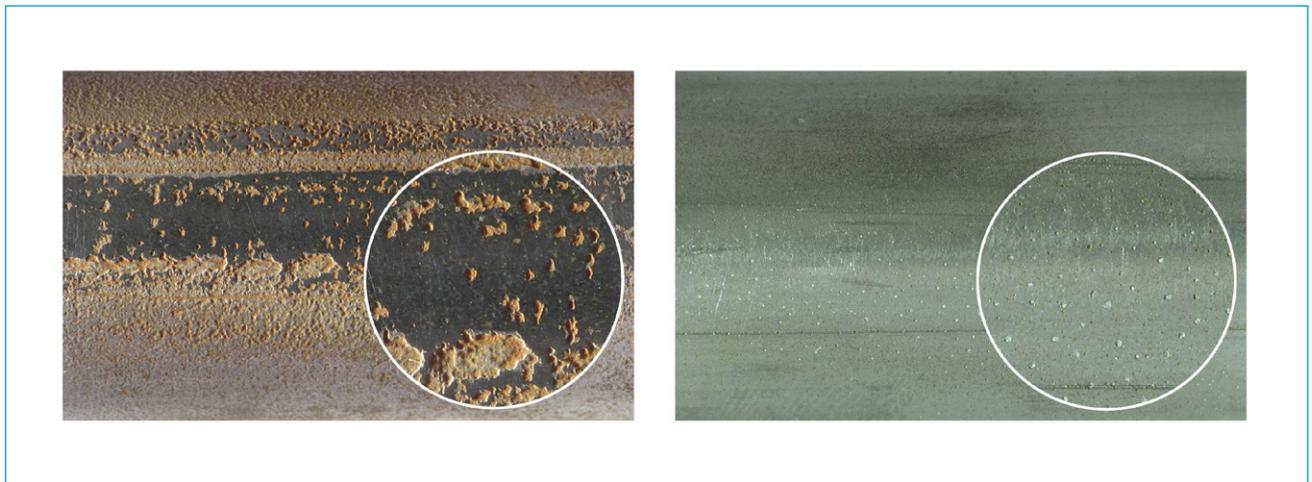


*Bild 15: Oben und Mitte: Abgezehrte ECO-Rohre verschiedener Standorte (teilweise gereinigt) sowie Schliiffpräparat mit Belagsresten in den Abzehrungsmulden. Unten: Lichtmikroskopische Bewertung der Korrosionsfront (Salze und Korrosionsprodukte mit Tröpfchenbildung) sowie rasterelektronenmikroskopisches Graustufenbild. Der markierte Bereich enthält ausschließlich Chloride, keine Schwefelverbindungen. Nebenstehend ein Elementverteilungsbild von Chlor mit Anreicherung unmittelbar an der Werkstoffgrenze (von schwarz über rot nach hellgelb steigende Anreicherung).*

In den rohrferneren Belagsschichten auf den ECO-Rohren findet sich neben inerten silikatischen Ascheanteilen, Sulfaten und Chloriden des Calcium und Kalium auch Calciumcarbonat („Kalk“) und Calciumoxid. Calciumoxid und Calciumcarbonat können bis zu ihrem vollständigen Verbrauch eine kondensierende Schwefelsäure neutralisieren (Pufferwirkung). Vorwiegend an Sonderpositionen wurde dieser vollständige Verbrauch vorgefunden. Gleichzeitig erhöht deliqueszentes Calciumchlorid aufgrund der lokalen Feuchteerhöhung möglicherweise die Neigung der Schwefelsäurebildung aus dem SO<sub>3</sub> der Gasphase. Dabei können die vorhandenen Chloride in Sulfate umgewandelt werden und wiederum HCl freisetzen.

Die muldenförmigen bis canyonartigen Abzehrungen des Rohres enthalten neben aufquellenden Eisenoxiden und -hydroxiden Sulfate des Calcium und Kalium, daneben auch Chloride (meist Kaliumchlorid und untergeordnet Calciumchlorid). Hervorzuheben ist, dass unmittelbar an der Korrosionsfront immer wieder rein chloridische Säume auftreten, bei denen mittels der typischerweise verwendeten Nachweismethoden keine Kationen-Partner (z.B. K oder Ca) für das Chlor nachweisbar sind. Die Kationen müssen demnach aus Elementen bestehen, die mit diesen Methoden nicht erfasst werden können (z.B. N und H).

Für vertiefende Untersuchungen im laufenden Betrieb zur Bewertung von Abzehrungsmechanismen und -ursachen wurden Belagsmonitore eingesetzt. Die Belagsmonitore werden im Kapitel 2.3.1 erläutert. Anhand der Oberflächenmorphologie der Belagsmonitore erfolgt eine erste Einschätzung, ob es im Kesseleinsatz zu lokalem Korrosionsangriff kam. Bild 16 zeigt diesbezüglich die Oberflächenmorphologie von gereinigten Belagsmonitoren (unterschiedliche Werkstoffe) nach Betrieb im LUVO-Bereich eines BMHKW.



*Bild 16: Oberflächenmorphologie der Belagsmonitore nach dem Einsatz unterschiedlicher Werkstoffe im LUVO-Milieu; links: ferritischer Werkstoff; rechts: austenitischer Werkstoff.*

Die auf den Monitoren abgelagerten Beläge werden z.B. chemisch (Chloridgehalt) und phasenanalytisch auf ihre Inhaltsstoffe untersucht. Über die röntgendiffraktometrische Phasenanalyse kann auch der Nachweis einer Beteiligung von Ammoniumsalzen, insbesondere Ammoniumchlorid und Ammonium-Eisen-Chlorid erfolgen. Anhand der trocken präparierten Schiffe zeigen sich unter dem Mikroskop die typischen Korrosionsphänomene. Auf den Belagsmonitoren bilden sich bei Korrosionsangriff schollenartige bis wolkig diffuse (nicht blättrige), rotbraune Korrosionsprodukte und in den darunter liegenden Korrosionsmulden aufquellende Korrosionsprodukte. Detaillierte ortsauflösende mikroanalytische Untersuchungen führen zum Nachweis der Chloranreicherungen und der Charakterisierung ihrer Bindungsform.

Bild 17 gibt Beispiele der Schlibbfunde dieser Belagsmonitore für den Temperaturbereich 100°C bis 120°C nach wenigen Wochen Einsatzzeit im ECO-Bereich (Befunde durch Mikroskopie und Rasterelektronenmikroskopie). Rechts unten ist das Spektrum mit dem Nachweis von Stickstoff neben Chlor unmittelbar an der Korrosionsfront dargestellt (orts aufgelöster Nachweis von Ammoniumchlorid bzw. Ammonium-Eisen-Chlorid).

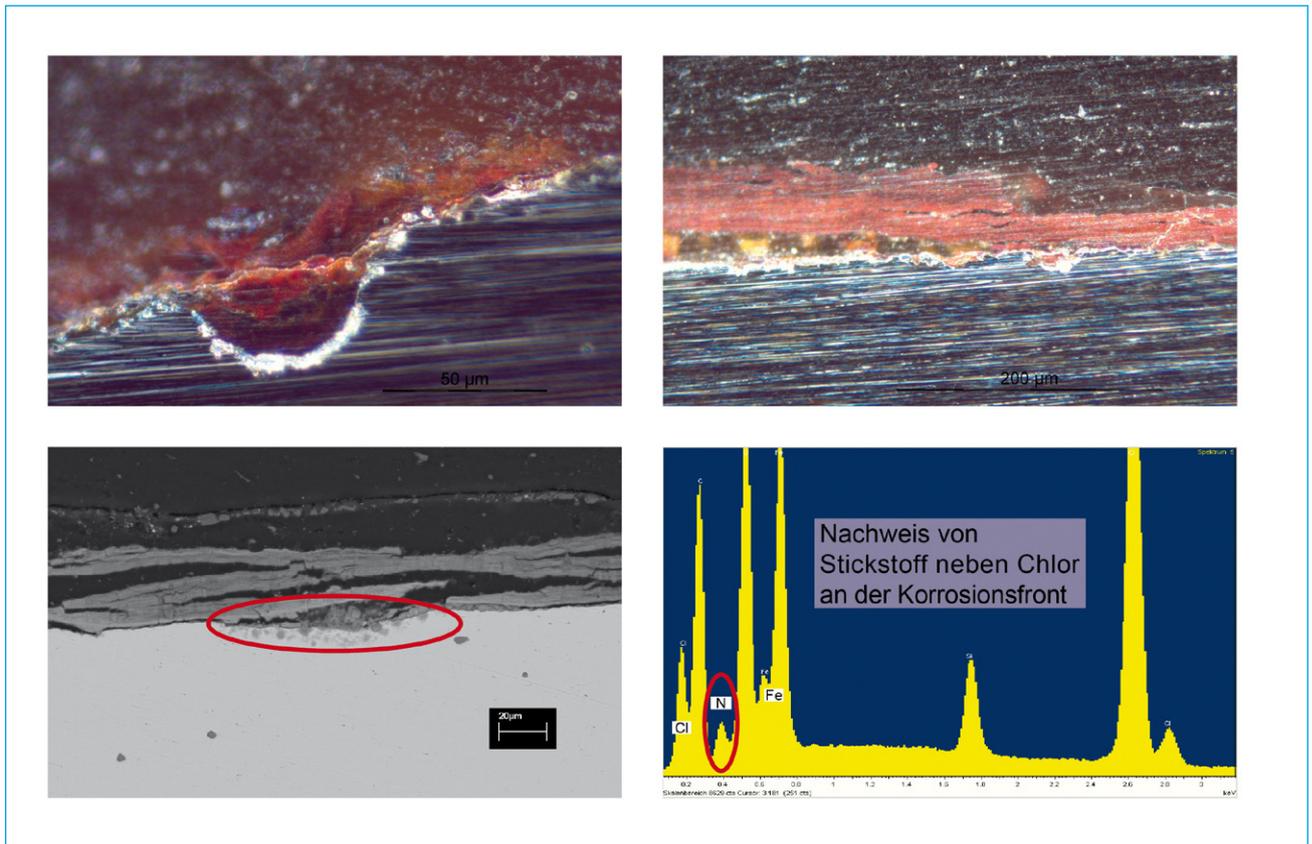


Bild 17: Schlibbfunde der Belagsmonitore für den Temperaturbereich 100 bis 120°C und Spektrum mit dem Nachweis von Stickstoff neben Chlor unmittelbar an der Korrosionsfront.

#### 4 Fallbeispiele zu Abfall-Brennstoffen

Die Entstickung wird in mit Abfall befeuerten Kraftwerken entweder in der Feuerung mit dem SNCR-Verfahren (Zugabe des Reduktionsmittels im 1. Zug), oder in der Rauchgasreinigung mit dem SCR-Verfahren (Zugabe vor Katalysator) durchgeführt. Nachfolgend werden zwei Beispiele mit korrosiver Schadensentwicklung im Bereich der ECO's dargestellt, eines aus einem Heizkraftwerk mit SNCR, eines mit SCR. Im Fall „mit SCR“ bedeutet das, dass die Feuerung die Quelle des NH<sub>3</sub> ist. Die zuvor für Biomasse-Brennstoffe genannten Parameter für eine NH<sub>3</sub>-Bildung sollten weitgehend auch auf den Brennstoff Abfall übertragbar sein (inwieweit diese Analogie zulässig ist, bedarf weiterer Untersuchungen).

Der einfachste Fall einer NH<sub>3</sub>-Verfügbarkeit ist der einer schlecht eingestellten oder durch den Betriebsablauf beeinträchtigten SNCR-Eindüsung oder einer ungleichmäßigen Rauchgasströmung, die aufgrund zu kalter oder zu heißer Strahlen im Bereich der SNCR-Düsen nicht ausreichend temperaturkonstant ist. Bild 18 zeigt ein Beispiel dafür. Die Befunde sind:

- An der Rückwand im 1. Zug belegen lockere, zapfenförmige Wechten, die von oben her aufwachsen, eine Rückströmung von oben nach unten.
- An der gegenüberliegenden Vorderwand ist während längerer Betriebsperioden eine „heiße Strähne“ messbar und anhand hart versinterter Wechten belegt.
- Eine vergleichsweise schlechte Effizienz der Entstickung, vermutlich in der Folge der schlechten Durchmischung im 1. Zug, ist durch entsprechende NO<sub>x</sub>-Frachten nachweislich.
- Zudem sind am Kesselende feinblättrige Schichten aus roten Korrosionsprodukten sichtbar, mit und ohne weiße Salze. Die Korrosionsschichten zerfallen leicht in pudrig feine Partikel, im Gegensatz zu den oft harten Zunderschichten der Hochtemperatur-Chlor-Korrosion in den heißen Zügen und auf den Überhitzern. Darunter ist die Stahloberfläche beige-braun gefärbt und kann schwarze Flecken (wie aufgeklatschte Tropfen) aufweisen. Mit der üblichen Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) lassen sich in den weißen Salzen neben Chlor und Eisen kaum andere Elemente nachweisen. Bei der Prüfung mittels Rasterelektronenmikroskopie kann, mit einem entsprechend geeigneten Gerät, zudem Stickstoff qualitativ nachgewiesen werden

Fazit für dieses Beispiel: Aufgrund der eher schlechten Durchmischung der SNCR resultiert ein Ammoniak-schlupf, der zusammen mit HCl zur Korrosion am kalten Ende des Kessels führt. Das korrosive Agens ist Ammoniumchlorid, das bei geeigneter Abgasfeuchte einen wässrigen Elektrolyten bildet.



**Bild 18:** SNCR-Schlupf in einem Abfall-Heizkraftwerk. a und b: Fotos aus zwei Verbrennungslinien, gleiche Höhe, Rückwand des 1. Zug: Wechten wachsen von oben her auf und belegen eine Rückströmung, die auch die Höhe der SNCR-Eindüsen erfasst. c: Deliqueszenz-Korrosion durch Ammoniumchlorid an Kältefallen (Seitenwände im Bereich des ECO).

#### 4.1 Fallbeispiel: Heizkraftwerk mit SNCR und mit Ammoniakschlupf

Bild 19 bis Bild 22 zeigen einen detailliert untersuchten Fall. Nach Jahrzehnten Betrieb kam der überraschende Befund einer muldenförmigen Korrosion auf der Rauchgasaustrittsseite des ersten ECO, d.h. auf den Abströmseiten der kältesten Rohre. In den Zügen ist keine Schiefelage der Rauchgasströmung sichtbar/ messbar, d.h., es kann von einer guten Durchmischung der SNCR-Eindüsung mit dem Rauchgas ausgegangen werden. Zudem konnte kein Zeitbezug zu einer Betriebsperiode mit abweichender Betriebsweise oder einem ungewöhnlichen Brennstoff, d.h., zu einer möglichen Anomalie im Betrieb, hergestellt werden. Ausgelöst durch den Korrosionsbefund wurden die stöchiometrisch nötigen Mengen der SNCR-Eindüsung zwischen Betreiber und dem Kesselbauer diskutiert. Um den Verdacht einer vom Ammoniakschlupf verursachten Korrosion verifizieren zu können, wurden erweiterte Untersuchungen durchgeführt.

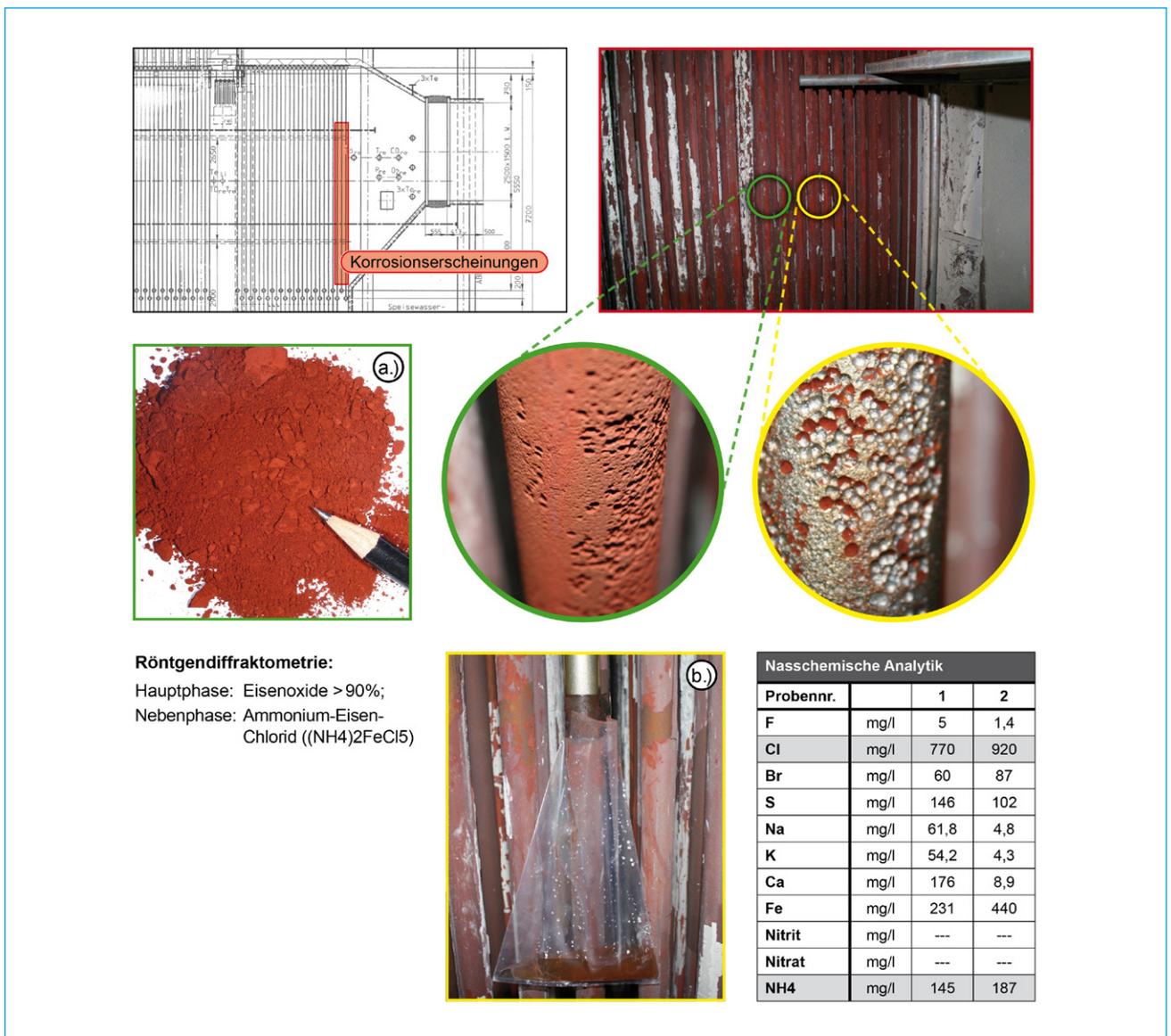


Bild 19: Muldenförmige Korrosion auf den Abströmseiten von ECO-Rohren einer MVA. a) Röntgendiffraktometrie der Beläge: Nachweis von Ammonium-Eisen-Chlorid in >90% Eisenoxiden. b) Nasschemische Analyse: Nachweis von Ammonium (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>).

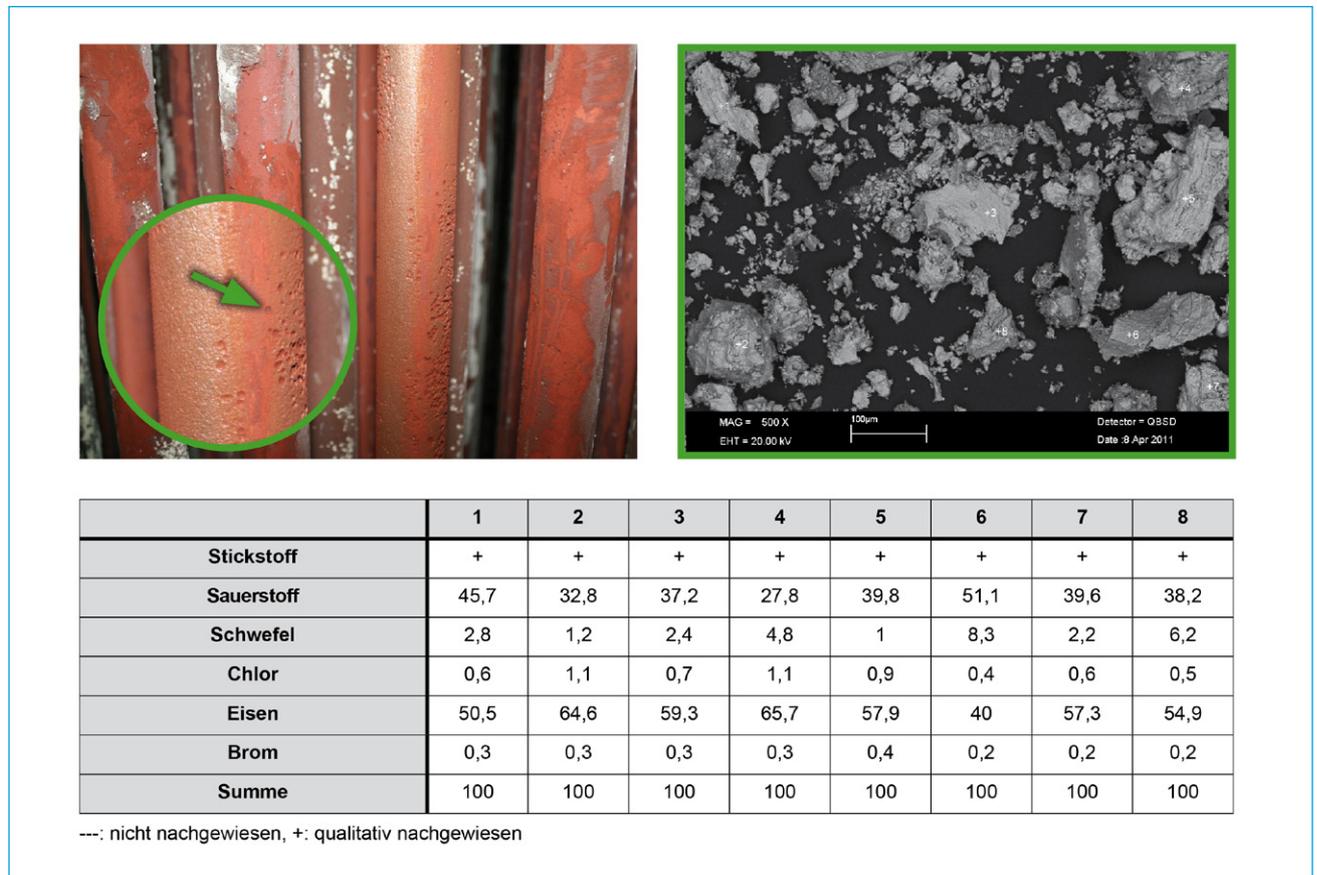


Bild 20: Gleiche Position wie Bild 19. Beläge aus den Mulden. Ergebnisse der REM-EDX-Analyse: Qualitativer Nachweis von Stickstoff (Symbole „+“). Entsprechend dem Ergebnis der Röntgendiffraktometrie, Bild 19, ist der Chloranteil des Ammonium-Eisen-Chlorids relativ klein. In diesem Fall ist die Röntgendiffraktometrie die besser geeignete Nachweismethode.

### Untersuchung und Probenahme während der Revision:

- Vergleichende Beprobung der Beläge auf den ECO-Rohren an korrodierten und nicht korrodierten Bereichen. Chemische Analyse (Röntgenfluoreszenzanalyse) und Phasenanalyse (Röntgendiffraktometrie) der Proben.
- Entnahme der Korrosionsprodukte aus den muldenförmigen Vertiefungen, Bild 20. Untersuchung der Proben im Rasterelektronenmikroskop zur quantitativen Analyse (im Periodensystem ab Natrium aufwärts) und qualitativen Analyse von Stickstoff.
- Abwaschen der Rohroberflächen mit destilliertem Wasser, Bild 19. Das filtrierte Waschwasser wurde auf pH-Wert und Ammonium untersucht.

### Temperaturmessung und Probenahme während des Betriebs:

- Kontinuierliche Temperaturmessung der ECO-Oberflächentemperatur im Dampferzeuger, Bild 21. Die Rohre wurden oben und unten mit Thermoelementen während der Revision bestückt. Die Daten wurden ab Inbetriebnahme vom Betriebsleitsystem aufgezeichnet.
- Einbau eines Belagsmonitors, Bild 22. Erläuterungen zu den Belagsmonitoren gibt Kapitel 2.3.1.

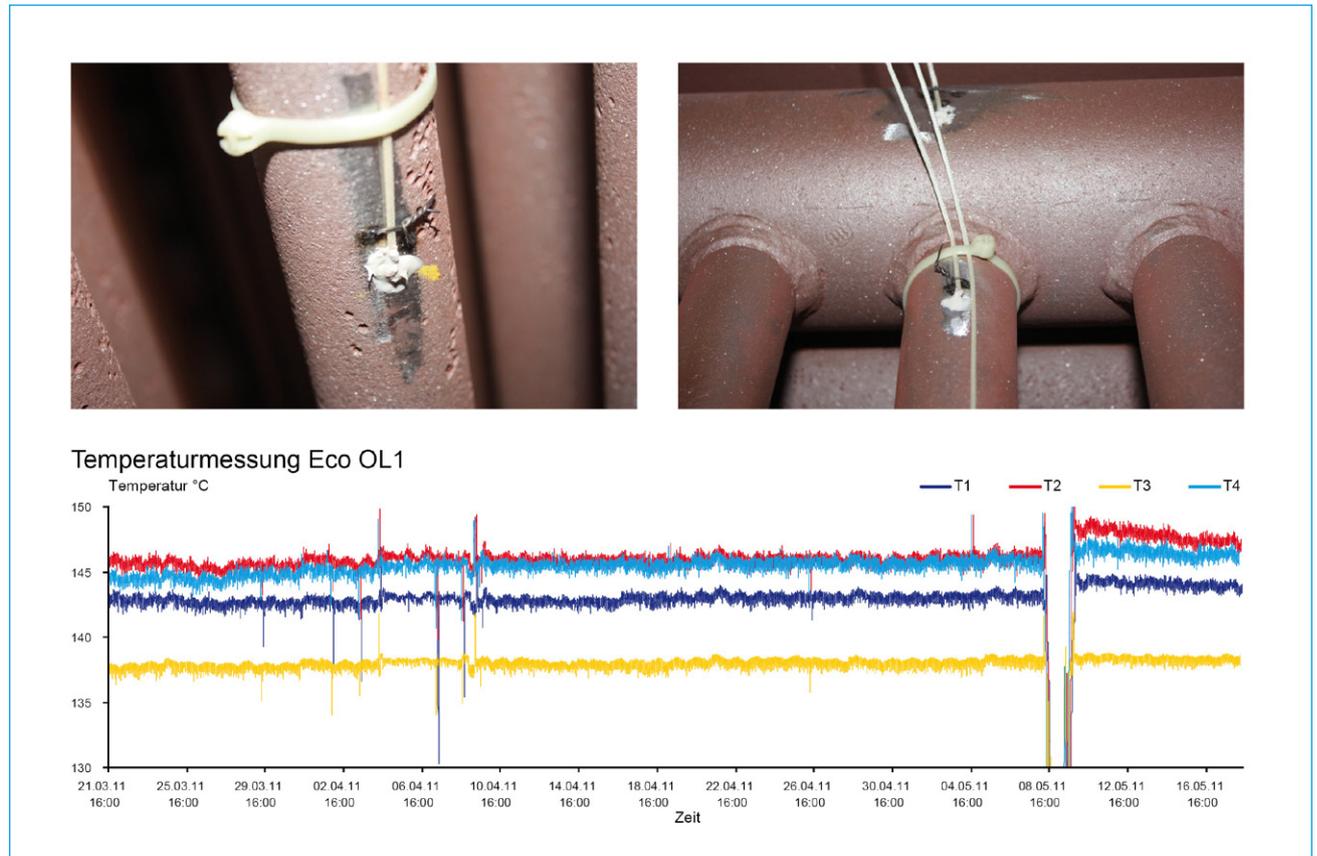


Bild 21: Fotos) Thermoelemente auf den ECO-Rohren. Diagramm) Kontinuierliche Temperaturmessungen von T1 (Oberflächentemperatur ECO-Rohr unten = ECO-Eintritt), T2 (Oberflächentemperatur ECO-Rohr oben), T3 (Speisewasserzuleitung vor dem ECO) und T4 (Oberflächentemperatur auf dem Sammler), ohne Anfahrbetrieb. Es sind keine betrieblichen Anomalien erkennbar.

### Messergebnisse:

- Die kontinuierliche Temperaturmessung erbrachte keinen Befund. Die Oberflächentemperaturen bleiben ab dem Start des Kessels auf dem gewünschten Niveau, Bild 21.
- Der Belagsmonitor wurde nach der Startphase im kontinuierlichen Betrieb eingebaut und einen Monat lang betrieben. Im Temperaturbereich etwa 145 bis 165°C ist eine blättrige Korrosion sichtbar. An der Stahloberfläche sind als Hauptbestandteile Stickstoff, Chlor und Eisen vorhanden, d.h. Eisen-Ammonium-Chlorid. Der in der Tabelle gelistete Sauerstoffgehalt ist in Abhängigkeit vorgegebener Stöchiometrien berechnet (übliche Methode am REM) und stammt zum größten Teil von H<sub>2</sub>O bzw. OH, das in die Salze und Korrosionsprodukte eingebunden ist. Weitere Elemente (<2 Gew.-%) sind Natrium, Kalium, Calcium, Aluminium, Silizium, Chrom und Zink, sowie Brom.
- In den beim Stillstand entnommenen Proben ist eine deutliche Anreicherung von Chlor auf den korrodierten Abströmseiten gegeben. Mittels Röntgendiffraktometrie wurde Eisen-Ammonium-Chlorid nachgewiesen (bestätigt das Ergebnis der Belagsmonitore), neben dem Hauptanteil von Eisenoxid (etwa 90% Hämatit). Das Ammonium-Ion wurde auch durch die Waschlösung bestätigt. Die Korrosionsprodukte in den muldenförmigen Vertiefungen bestätigen die Befunde auf den Belagsmonitoren. Die relativ höheren Schwefelgehalte können mit der Sulfatierung der Beläge oder Ablagerung von Sulfaten erklärt werden. Dies zeichnet sich

auch schon im Schliff aus dem Belagsmonitor ab (Elementverteilungsbilder), Bild 22.

Fazit für dieses Fallbeispiel: Auf Basis des Befunds der Deliqueszenz-Korrosion durch Ammoniumchlorid wurde die Investition für eine kontinuierliche Schlupfmessung von Ammoniak getätigt. Zur Zeit erfolgt anhand der Schlupfmessung, sowie der Emissionsmessungen und anderer Betriebsdaten, eine Optimierung der SNCR-Regelung, um so den Schlupf möglichst gering halten zu können. Dazu gehört auch eine Optimierung des Anfahrprozesses. Begleitend erfolgen aktuell weitere Untersuchungen mittels Belagsmonitor.

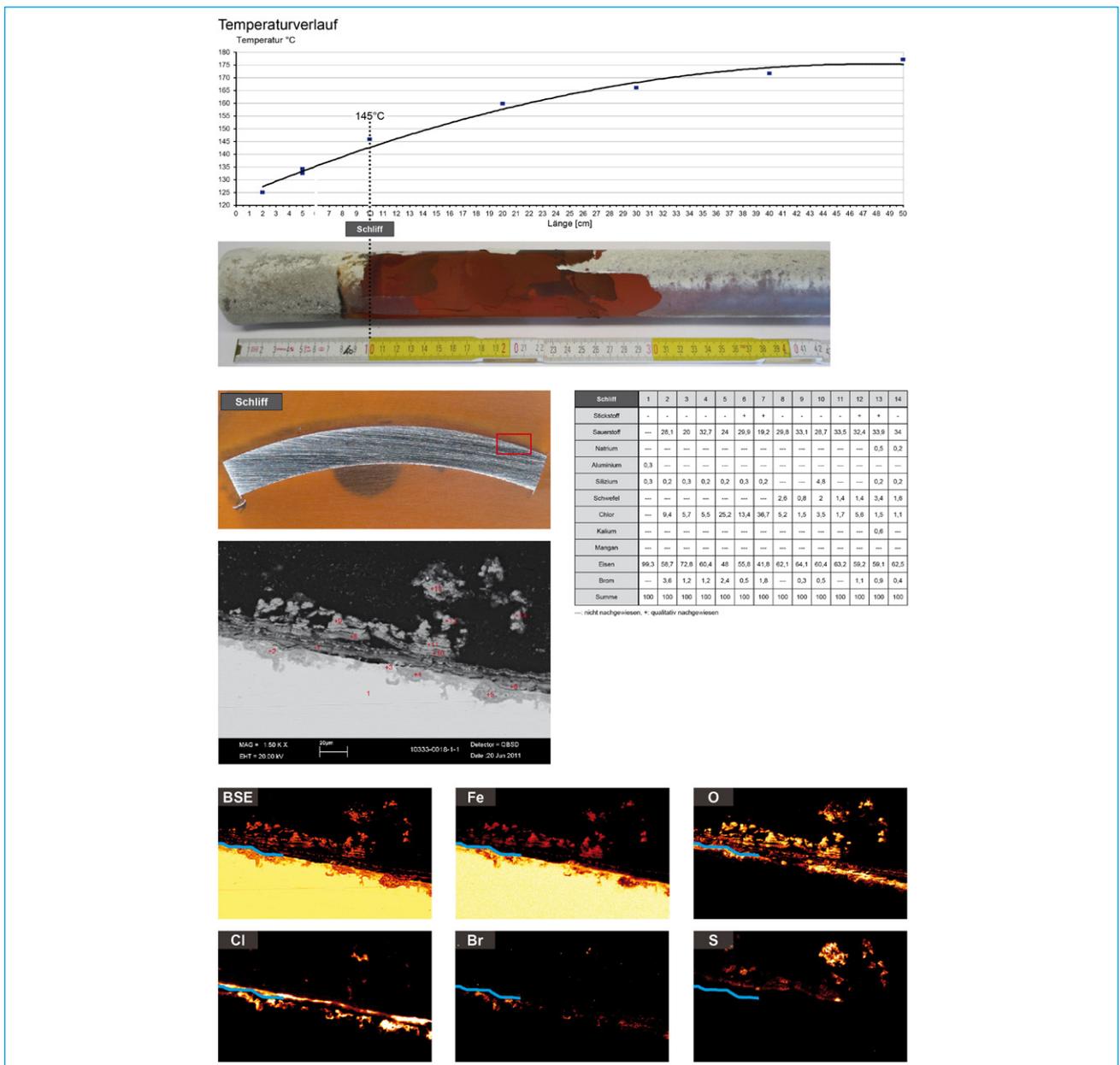


Bild 22: Belagsmonitor mit dem eingestellten Temperaturgradienten. Untersuchung der 145°C-Position. Der Schliff wurde mittels REM-EDX analysiert. Tabelle: Ergebnisse von Punktmessungen mit qualitativem Nachweis von Stickstoff. Farbige Bilder: BSE-Bild und Verteilungsbilder der Elemente Eisen (Fe), Sauerstoff (O), Chlor (Cl), Brom (Br) und Schwefel (S). Signifikanter Nachweis von Chlor an der Oberfläche des Belagsmonitors. An gleicher Stelle ist Stickstoff nachweisbar, s. Tabelle. Neben Chlor ist auch Brom nachweisbar. Die äußeren Schichten enthalten Sulfate (Bilder von S und O).

#### 4.2 Fallbeispiel: Heizkraftwerk mit SCR, NH<sub>3</sub>-Bildung in der Feuerung

In diesem Fallbeispiel erfolgt die Entstickung nicht mittels SNCR im 1. Zug, es kann also kein Ammoniakslupf vorliegen. Wie im einleitenden Kapitel beschrieben, können Brennstoff und Feuerung NH<sub>3</sub>-Anteile im Rauchgas erzeugen. Bild 23 zeigt die Korrosion von Blechen an Mannlöchern im Bereich der ECO's.

Anmerkung: In diesem Fall ist die auftretende Korrosion und der sich daraus entwickelnde Schaden weder ein Risiko für die Verfügbarkeit, noch entstehen hoher Aufwand und Kosten für die Instandhaltung – im Gegensatz zu dem zuvor gezeigten Fallbeispiel. Aber solche Schäden behindern andere Arbeiten an der engsten Stelle einer Revision, am Zugang zum Kessel.

##### Untersuchung und Probenahme während der Revision:

- Der Kasten zwischen ECO-Gehäuse und dem Mannloch ist relativ lang und bildet damit einen Totraum mit einer Kältefalle für das vorbei strömende Rauchgas.
- Der vorderste etwa 10 cm breite Rand des Kastens am ECO-Gehäuse ist mit einer wenige Zentimeter dicken, weiß-hellgrauen Schicht aus Aschen und Salzen belegt. Das Blech korrodiert darunter kaum.
- Der Boden des Kastens ist kaum angegriffen. Hier liegen während des Betriebs mehrere Zentimeter dicke Haufen aus Aschen und Salzen.
- Im Umfeld der Luke, die ein Stück weit in den Kasten steht, haften während des Betriebs Beläge und darunter ist kaum Korrosion vorhanden.
- Der korrodierte Bereich beschränkt sich auf die Seitenwände und die Decke des Kastens, also Flächen, die während des Betriebs gering mit Belägen bedeckt werden. Die stärkste Abzehrung, mit Löchern im Kasten, liegt nahe an der Luke, an der kältesten und zugleich am wenigsten mit Belägen bedeckten Stelle; Pfeile in Bild 23. Beim sukzessiven, schichtweisen Ablösen der Beläge ergab sich folgender Befund:
  - o Die äußerste, dem Rauchgas nächste Schicht, besteht aus einer dunklen, braun-lila-farbigen, harten Schicht. Sie besteht aus Eisenoxiden und darauf haften Aschen und Salze.
  - o Darunter haften mehrere aneinander liegende, blättrige, rote Schichten nur lose an der Blechwand. Sie zerfallen in der Probentüte in ein rotes Pulver. Zwischen den Blättern liegen einzelne Schichten weißer, faseriger Salze.
  - o Das Foto im Bild 23 zeigt deutlich, dass die Schichten während des Betriebs immer wieder abplatzen und sich erneut nachbilden.
- Im Blech sind Mulden und Gruben vorhanden. Beide haben an der Blechoberfläche einen rundlichen Umriss und dringen rundlich in das Blech ein. Größere Mulden werden zu Gruben mit steiler Wand und flachem Boden; ihr Umriss erreicht an der Blechoberfläche bis zu 2 cm Durchmesser. Die Gruben vereinigen sich und es sieht so aus, als ob die Wanddicke scheinbar flächig abgezehrt worden wäre. Entlang der Blechränder, an denen der Kasten zusammengefügt wurde, oder auch quer über die Bleche, verlaufen nicht nur rundliche, sondern auch längliche, grabenförmige Gruben. Wahrscheinlich wurde hier beim Anschleifen der Blechränder oder beim Transport der Bleche die Walzhaut verletzt, so dass das korrosive Agens punktuell an Löchern und entlang von Kratzern und Schleifspuren die Stahloberfläche erreichte. In den Mulden und Gruben stecken aufgequollene Korrosionsprodukte, buchstäblich wie Pfropfen; Detail im Bild 23. Beim Herauslösen der Pfropfen springen diese heraus, weil die Korrosionsprodukte durch ihre Volumenzunahme unter Spannung stehen.



- Pfropfen in den Mulden und Gruben: Es sind Eisenoxide, z.B. Hämatit. Es sind keine Ammoniumverbindungen zu finden bzw. nicht mehr zu finden. Chlor und Brom sind vorhanden. Damit kann das Ammoniumchlorid entweder aufgrund von präparativen Artefakten nicht direkt nachgewiesen werden (ist sehr instabil und zersetzt sich z.B. mit Luftfeuchte, s. Kapitel zu den Grundlagen). Oder das Ammoniumchlorid in den Pfropfen der Mulden und Gruben ist „verbraucht“ (hat Chlor an Eisen „abgegeben“) oder sich soweit verteilt, dass die Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenzen der genutzten analytischen Methoden liegen.
- Schwarze Flecken in der Blechoberfläche und am Boden von Gruben: Wie bei den Pfropfen ist kein Ammonium, aber Chlor und Brom in einer Matrix aus Eisenoxiden nachweisbar.
- Verschließen durch Pfropfen oder Abfallen/ Neubildung der Schichten: Evtl. ist das Verschließen der Mulden und Gruben durch die Pfropfen die Ursache, dass der Korrosionsmechanismus zum Erliegen kommt und die Wanddicke nicht durchteuft wird. Die sehr schlechte mechanische Stabilität der blättrigen Schichten ist ein Problem, weil die Oberflächen immer wieder erneut angegriffen werden. Wahrscheinlich käme unter einer mechanisch stabilen Schicht der Korrosionsangriff ebenso zum Erliegen, wie das unter den Pfropfen der Fall ist.
- Geringe Belagsdicke: Berücksichtigt man die Verteilung der Korrosion und das im vorigen Absatz beschriebene Abfallen/ Neubildung der Schichten, so ist ein entscheidendes Kriterium bei diesem Korrosionsangriff, dass die Stahloberflächen quasi „sauber“ sein müssen. Anders formuliert: Je weniger Belag dauerhaft liegt bzw. je häufiger das Metall ungeschützt liegt, umso leichter kann die Korrosion arbeiten. Dies zeigt auch, dass für einen fortschreitenden Korrosionsangriff der Rauchgaszutritt notwendig ist, d.h. die Abgasfeuchte für die deliqueszenten Salze.

Fazit für dieses Fallbeispiel: Ammoniak kann von Brennstoff (Abfall) und Feuerung erzeugt werden und sich mit Rauchgas-HCl zu Ammoniumchlorid verbinden. Der Wirbel in den Totraum des relativ tiefen Kastens zum Mannloch scheint eine ideale Position für die Durchmischung zu bilden. Insofern ist kurzfristige Abhilfe durch ein Blech möglich, das den Totraum verhindert.

## 5 Zusammenfassung

Der beschriebene Korrosionsmechanismus durch deliqueszente Salze, z.B. Deliqueszenz-Korrosion durch Ammoniumchlorid, ist einerseits von der Ablagerung derartiger Salze und andererseits von der Abgasfeuchte abhängig. Beides ist temperaturabhängig.

Werden parallel zur Ablagerung deliqueszenter Salze auch andere Feststoffe (Oxide, Silikate, Sulfate etc.) abgelagert, d.h. es bildet sich ein dickerer Belag, kommt der Korrosionsangriff zum Erliegen.

Ammoniak kann durch den Schlupf einer SNCR-Eindüsung oder aus der Wechselwirkung von Brennstoff (Abfall oder Biomasse) und Feuerung (Rost oder Wirbelschicht) als Rauchgasbestandteil vorliegen.

In der Praxis erfolgt die Bildung von Ammoniumchlorid am kalten Ende der Dampferzeuger. Unterhalb von etwa 160-180°C wurde diese Phase als Bestandteil von Belägen und/oder Korrosionsprodukten mittels unterschiedlicher analytischer Maßnahmen nachgewiesen. Die unmittelbare Durchmischung der Rauchgasströmung (Wirbel) kann die Bildung und Ablagerung begünstigen.

Im Grundsatz betrachtet bilden NH<sub>3</sub> und HCl kein Kondensat (Flüssigkeit), sondern aus der Gasphase kristallisiert direkt ein Feststoff. Dieser Prozess ist im engeren Sinne keine Desublimation, sondern eine Komplexbildung zweier Gase; es sind also keine echten „Desublimationspunkte“ einer chemischen Verbindung. Das bedeutet,

dass anhand der Literatur nicht sicher bestätigt werden kann, ob sich eine Ammoniumchlorid-Gasphase bildet. Aber für eine solche Gasphase sprechen die bis mehrere Millimeter dicken, nadelig aufgewachsenen Schichten aus Ammoniumchlorid; das Gefüge belegt die Desublimation einer existierenden  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Gasphase.

Andere deliqueszente Salze, die Feuchte anziehen und dabei zu einer gesättigten Salzlösung zerfließen, sind z.B. Calciumchlorid und Zinkchlorid. Die mineralische und chemische Zusammensetzung der Korrosionsprodukte sollte jeweils ausreichend Aufschluss geben, welches Salz das korrosive Agens war. Es ist ggf. auch mit mehrdeutigen Befunden zu rechnen, da während des Betriebs zeitgleich und nacheinander unterschiedliche Salze abgelagert werden können.

Ammoniumchlorid/ -bromid können den Gewebefilter passieren und auf der Reingas- oder Rezirkulationsseite Korrosion auslösen.

Hygroskopische und deliqueszente Salze können nicht nur durch Korrosion negativ auf die betrieblichen Abläufe einwirken. Andere, die Verfügbarkeit und Effizienz mindernde Effekte sind u.a. Belegung der Wärmetauscher, Druckverlust am Gewebefilter und Behinderung von Austragsvorgängen von Stäuben aus Trichtern und Silos. Die Ablagerung deliqueszenter Salze und deren korrosive Wirkung kann in situ mit Belagsmonitoren untersucht werden. Dies ermöglicht, durch einen wählbaren Temperaturbereich entlang der Monitore, Taupunkte und „Desublimationspunkte“ deliqueszenter Salze, die in diesem Temperaturbereich vorliegen, zu erfassen. Die Belagsmonitore können z.B. während einer Testverbrennung oder kontinuierlich während des Betriebs eingesetzt werden.

Generell sollten die Belagsmonitore so eingesetzt und von Messungen der relevanten Werkstoff-Oberflächentemperaturen begleitet werden, dass verschiedene Betriebsphasen erfasst und ausgewertet werden können (Anfahren, Abfahren, instationärer Betrieb, Schlupf etc.). Eine korrekte Messung der Roh- oder Reingasfeuchte ist für eine Bewertung betrieblicher Zustände hilfreich.

Zudem können mit den Belagsmonitoren geplante Veränderungen der Betriebsparameter (z.B. Absenkung der Speisewassertemperatur) vorab simuliert werden.

Die relevanten Korrosionsmechanismen können im Labor in einem dafür geeigneten Apparat qualitativ und quantitativ gewichtet werden. Hierzu wirken die im Kessel detektierten deliqueszenten Salze bzw. elektrolytischen Salzlösungen bei den online gemessenen Abgasfeuchten auf ausgelagerte Probenkörper ein (originale oder alternative Werkstoffe, ggf. incl. Beschichtungen), bei Werkstofftemperaturen und Sauerstoffkonzentrationen, die denen im Kessel entsprechen.

**6 Literatur**

- [1] von der Heide, B.: Ist das SNCR-Verfahren noch Stand der Technik? In: Thomé-Kozmiensky, K. J.; Beckmann, M. (Hrsg.): Energie aus Abfall, Band 4. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2008, S. 275-293
- [2] von der Heide, B.: Das SNCR-Verfahren, Entwicklungsstand und Perspektiven. In: Thomé-Kozmiensky, K. J.; Beckmann, M. (Hrsg.): Energie aus Abfall, Band 8. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2011, S. 683-706
- [3] von der Heide & Langer: Effizienz und Wartungsfreundlichkeit des SNCR-Verfahrens, ein Erfahrungsbericht. In: Thomé-Kozmiensky, K. J.; Beckmann, M. (Hrsg.): Energie aus Abfall, Band 7. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2010, S. 729-753
- [4] Löschau, M. & Thomé-Kozmiensky, K.J.: Reinigung von Abgasen aus der Abfallverbrennung. In: Thomé-Kozmiensky, K. J.; Beckmann, M. (Hrsg.): Energie aus Abfall, Band 7. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2010, S. 453-617
- [5] Hwang, I.; Minoya, H.; Matsuo, T.; Matsuo, T.; Matsumoto, A. & Sameshima, R.: Removal of ammonium chloride generated by ammonia slip from the SNCR process in municipal solid waste incinerators. Chemosphere 74, 2009: S. 1379-1384
- [6] Krishna, B.V. & Sidhu, R.K.: Pitting corrosion of steel tubes on an air preheater. Practical Failure Analysis 2 (5), 2002: 67-73
- [7] Villani, K. & De Greef, J.: Exploiting the low-temperature end of wte-boilers. Waste Symposium 08.-11.11.2010 in Venedig: 10 S.
- [8] Hediger, R.: Einhaltung tiefer NO<sub>x</sub>-Werte mit dem SNCR-Verfahren. VDI-Wissensforum, Stuttgart 2009: 23 S.
- [9] Niu, Y.; Tan, H.; Wang, X.; Liu, Z.; Liu, Y. & Xu, T.: Study on Deposits on the Surface, Upstream, and Downstream of Bag Filters in a 12 MW Biomass-Fired Boiler. Energy and Fuels 24, 2010: 2127-2132
- [10] Schroer, C. & Konys, J.: Rauchgasseitige Hochtemperatur-Korrosion in Müllverbrennungsanlagen, Ergebnisse und Bewertung einer Literaturrecherche. Karlsruhe, Institut für Materialforschung, Forschungszentrum Karlsruhe, FZKA 6695, 2002: 85 Seiten
- [11] Römer, W.: Das Sanieren von Rauchgas-Reinigungsanlagen. Krupp-VDM Druckschrift N 569, 2000: 130 S.
- [12] Lindau, L. & Goldschmidt, B.: Lagtemperaturkorrosion i barkeldade mindre pannor. Värmeforsk Rapport Nr. 781, 2002: 35 S.; on-line verfügbar unter <http://www.varmeforsk.se/rapporter?action=show&id=1605>
- [13] Lindau, L. & Goldschmidt, B.: Low temperature corrosion in bark fuelled, small boilers. Värmeforsk Rapport Nr. 1053, 2008: 43 S.; on-line verfügbar unter <http://www.varmeforsk.se/rapporter?action=show&id=2025>
- [14] Beckmann, M.; Karpf, R.; Dütge, V. & Wen, T.: Vergleichende ökonomische Betrachtung verschiedener Einsatzstoffe bei Trockensorptionsverfahren zur Abgasreinigung. In: Thomé-Kozmiensky, K. J.; Beckmann, M. (Hrsg.): Energie aus Abfall, Band 8. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2011, S. 583-631
- [15] Krüger, J. & Krüger, S.: Neuartiges SNCR-Verfahren. In: Thomé-Kozmiensky, K. J.; Beckmann, M. (Hrsg.): Energie aus Abfall, Band 8. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2011, S. 709-722
- [16] Reynolds, T. & Teuber, Z.: Low-NO<sub>x</sub>-Brenner und 100/10 SNCR, Lösungsansatz für zukünftige Grenzwertanforderungen? In: Beckmann, M. & Hurtado, A.: Kraftwerkstechnik, Band 1. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2009: S. 193-205
- [17] Huber, K.; Teuber, Z. & Reynolds, T.: SNCR sprengt Leistungsgrenzen. In: Beckmann, M. & Hurtado, A.: Kraftwerkstechnik, Band 1. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2009: S. 73-95

- 
- [18] Hu, D.; Chen, J.; Ye, X.; Li, L. & Yang, X.: Hygroscopicity and evaporation of ammonium chloride and ammonium nitrate/ Relative humidity and size effects on the growth factor. *Atmospheric Environment* 45, 2011: S. 2349-2355
- [19] Vehlow, J., Bergfeldt, B.; Hunsinger, H.; Seifert, H. & Mark, F.E.: Bromine in Waste Incineration, Partitioning and Influence on Metal Volatilisation. *ESPR – Environmental Science & Pollutant Research* 10(5), 2003: 329-33
- [20] Tohka, A. & Zevenhoven, R.: Processing Wastes and Waste-derived Fuels containing brominated Flame Retardants. Helsinki University of Technology Department of Mechanical Engineering, 2001: 62 S.
- [21] Rademakers, P.; Hesseling, W. & Wetering, J. van de: Review on corrosion in waste incinerators, and possible effect of bromine. TNO Industrial Technology, Report I02/01333 /RAD, CEF-12, Project NO. 007.61037/01.01; 2002: 51 S
- [22] Montgomery, M.; Jensen, B.; Borg, U.; Biede, O. & Vilhelmsen, T.: Experiences with high temperature corrosion at straw-firing power plants in Denmark. *Materials and Corrosion* 62 (7), 2011: S. 593-605
- [23] Frandsen, R.B., Montgomery, M. & Larsen, O.H.: Field Test Corrosion Experiences when co-firing Straw and Coal: Ten Year Status within Elsam. *Materials at High Temperatures* 24 (4), 2007: S. 343-349
- [24] Van Loo, S. & Koppejan, J.: *The Handbook of Biomass Combustion and Co-Firing*. London, Earthscan Verlag, 2008: 442 S.
- [25] Vainio, E.; Brink, A.; Hupa, M.; Vesala, H. & Kajolinna, T.: Fate of fuel nitrogen in the furnace of an industrial bubbling fluidized bed boiler during combustion of biomass fuel mixtures. *Energy & Fuels*, zum Druck akzeptiertes Manuskript 28.11.2011
- [26] Tan, L.L. & Li, C. (2000): Formation of NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub> precursors during the pyrolysis of coal and biomass. Part II. Effects of experimental conditions on the yields of NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub> precursors from the pyrolysis of Victorian brown coal. *Fuel* 79 (15), 2000: S. 1891-1897
- [27] Tian, F.; Zhang, C.; Hayashi, J. & Li, C.: Formation of NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub> precursors during the pyrolysis of coal and biomass. Part X. *Fuel* 89 (5), 2010: S. 1035-1040
- [28] De Bari, I.; Barisano, D.; Cardinale, M.; Matera, D.; Nanna, F. & Viggiano, D.: Air Gasification of Biomass in a Downdraft Fixed Bed/ A Comparative Study of the Inorganic and Organic Products Distribution. *Energy & Fuels* 14(4), 2000: S. 889-898
- [29] Yuan, S.; Zhou, Z.; Li, J.; Chen, X. & Wang, F.: HCN and NH<sub>3</sub> Released from Biomass and Soybean Cake under Rapid Pyrolysis. *Energy & Fuels* 24 (11), 2010: S. 6166-6171
- [30] Becidan, M.; Skreiberg, O. & Hustad, J.E.: NO<sub>x</sub> and N<sub>2</sub>O Precursors (NH<sub>3</sub> and HCN) in Pyrolysis of Biomass Residues. *Energy & Fuels* 21(2), 2007: S. 1173-1180
- [31] Tan, L.L. & Li, C. (2000a): Formation of NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub> precursors during the pyrolysis of coal and biomass. Part I. Effects of reactor configuration on the determined yields of HCN and NH<sub>3</sub> during pyrolysis. *Fuel* 79 (15), 2000: S. 1883-188
- [32] Li, C. & Tan, L.L.: Formation of NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub> precursors during the pyrolysis of coal and biomass. Part III. *Fuel* 79 (15), 2000: S. 1899-1906
- [33] Tian, F.; Li, B.; Chen, Y. & Li, C.: Formation of NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub> precursors during the pyrolysis of coal and biomass. Part V. Pyrolysis of Sewage Sludge. *Fuel* 81 (17), 2002: S. 2203-2208
- [34] Ren, Q.; Zhao, C.; Chen, X.; Duan, L.; Li, Y. & Ma, C.: NO<sub>x</sub> and N<sub>2</sub>O precursors (NH<sub>3</sub> and HCN) from biomass pyrolysis: Co-pyrolysis of amino acids and cellulose, hemicellulose and lignin. *Proceedings of the Combustion Institute* 33 (2), 2011: S. 1715-1722
- [35] Chang, L.; Xie, Z.; Xie, K.; Pratt, K.C.; Hayashi, J.; Chiba, T. & Li, C.: Formation of NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub> precursors during the pyrolysis of coal and biomass. Part VI. *Fuel* 82 (10), 2003: S. 1159-1166