

Flue Gas Behind Boiler – Corrosion Risks and Potentials

Marie Kaiser, Werner Schmidl and Gabriele Magel

Recent developments in the market of power plant technology for the combustion of difficult fuels, such as waste, RDF, biomass, sewage sludge, and paper residues, mean that exhaust gas after the boiler in existing plants will be cooled further in the future. It should be noted here, that expanded heat utilization is being discussed at many plant locations as part of municipal heat planning. However, the integration of new technologies, such as those required for CO₂ capture, is also leading to changes in the operating conditions and thus to a need for lower exhaust gas temperatures. Existing power plants for varying difficult fuels have discovered restrictions resulting from corrosive species, which often make it impossible to lower the flue gas temperature without additional protective measures.

This article discusses differences in flue gas composition in the context of fuel, different plant designs, and in relation to the position along the flue gas path after the boiler. Furthermore, an overview of possible corrosive species is provided, supplemented by practical examples and an overview and findings on various material protection measures. Finally, a concluding assessment is made with reference to possible adjustment screws that enable a further reduction in flue gas temperatures for extended heat utilization in existing plants.

Abgas nach Kessel – Korrosionsrisiken und Potential

Marie Kaiser, Werner Schmidl und Gabriele Magel

1.	Abgas nach Kessel – Was ist das?	534
2.	Korrosionsrelevante Spezies im Abgas	535
3.	Korrosionsrelevante Spezies im Rohgas	536
3.1.	Deliqueszente Salze	536
3.2.	Säuren.....	540
3.3.	Beispiele aus der Praxis	540
4.	Korrosionsrelevante Spezies im Bereich der Rauchgasreinigung	541
4.1.	Deliqueszente Salze	542
4.2.	Säuren.....	542
5.	Korrosionsrelevante Spezies im Reingas	543
5.1.	Deliqueszente Salze	543
5.2.	Säuren.....	543
5.3.	Beispiele aus der Praxis	543
6.	Kann Korrosion durch Werkstoffanpassung verhindert werden?	544
7.	Potentiale bei der energetischen Nutzung des Abgases nach Kessel	545
8.	Fazit	546
9.	Quellen	546

Aktuelle Entwicklungen im Markt der Kraftwerkstechnik zur Verbrennung schwieriger Brennstoffe, wie Müll, EBS, Biomasse, Klärschlamm und Papierreststoffe führen dazu, dass das Abgas nach dem Kessel in Bestandsanlagen zukünftig weiter abgekühlt wird. Zu nennen ist hier z.B., dass an vielen Standorten, im Rahmen von kommunalen Wärmeplanungen, eine erweiterte Wärmenutzung diskutiert wird. Aber auch die Anbindung neuer Technologien, wie sie z.B. zur CO₂-Abscheidung nötig sind, führen zu veränderten Rahmenbedingungen und somit dem Bedarf niedrigerer Abgastemperaturen.

Aus bereits bestehenden Anlagen gibt es zahlreiche Befunde in Bezug auf Einschränkungen, welche sich durch korrosive Spezies ergeben, die eine Absenkung der Rauchgastemperatur, ohne weitere Schutzmaßnahmen, oftmals nicht möglich macht.

Im Rahmen des vorliegenden Beitrages werden Unterschiede in der Abgaszusammensetzung im Kontext zu Brennstoff, unterschiedlichem Anlagendesign und mit Bezug zur Position entlang des Rauchgasweges nach Kessel diskutiert. Die Übersicht ergibt sich hierbei aus Erkenntnissen, die seitens CheMin in den letzten Jahren beobachtet wurden. Des Weiteren erfolgt eine Übersicht möglicher korrosiver Spezies, ergänzt um Beispiele aus der Praxis, sowie ein Überblick und Befunde zu unterschiedlichen werkstofflichen Schutzmaßnahmen. Abschließend erfolgt eine Bewertung mit Bezug auf mögliche Stellschrauben, die eine weitere Absenkung der Rauchgastemperaturen zur erweiterten Wärmenutzung an Bestandsanlagen möglich machen.

1. Abgas nach Kessel – Was ist das?

Unter Abgas nach Kessel wird im Allgemeinen das Abgas am Ende der konvektiven Heizflächen, beginnend am Eintritt in die Rauchgasreinigung mit einem T-Niveau von etwa 200 bis 250 °C entlang seines Rauchgasweges durch die Aggregate der Rauchgasreinigung bis zum Verlassen der Anlage über den Kamin, verstanden. Hierbei wird grundsätzlich zwischen Roh- und Reingas unterschieden, der Zustand dazwischen im Bereich der Rauchgasreinigung ist nicht näher definiert.

Die lokale chemische Zusammensetzung des Abgases (Gasspezies und Feststoffe) entlang der Abkühl- und Reaktionsstrecke von Kesselende bis hin zum Kamin unterscheidet sich stark und hängt im Wesentlichen von folgenden Faktoren ab:

- Brennstoff,
- Feuerungstechnik,
- Maßnahmen im Kessel (z.B. SNCR, Additive, online Reinigungen),
- Auswahl der Rauchgasreinigungsaggregate und
- örtlicher Bezug: vor der Rauchgasreinigung (Rohgas), auf dem Weg durch die Rauchgasreinigung oder nach der Rauchgasreinigung (Reingas).

Die Wechselwirkungen der Abgase mit den gegebenen Bauteilen (z.B. Wärmetauscherflächen, Blechwänden und Rauchgasreinigungsaggregaten) führen zu lokal stark unterschiedlichen Verschmutzungs- und Korrosionsbedingungen. Neben der chemischen Zusammensetzung des Abgases spielen hierbei auch die lokalen Rauchgastemperaturen in Kombination mit dazu lokal vorliegenden Werkstofftemperaturen eine entscheidende Rolle für die Dynamik solcher Prozesse.

Zur vollständigen Analyse der chemischen Zusammensetzung des Abgases können Sonden eingesetzt werden [12]. Hierbei handelt es sich um zusätzliche Messungen, die standardmäßig nicht durchgeführt werden. Verfügbar hingegen sind aufgrund von gesetzlichen Vorgaben (17. BImSchV) ausgewählte emissionsrelevante Parameter, die veröffentlicht werden müssen. In Tabelle 1 sind exemplarisch für drei verschiedene

Anlagen (zwei Müllverbrennungsanlagen und ein Biomasseheizkraftwerk) die Jahresemissionswerte im Vergleich zu den Tagesgrenzwerten aus der 17. BImSchV gegenübergestellt. Bereits diese Betrachtung zeigt eine große Varianz in der chemischen Zusammensetzung des Reingases in Bezug auf unterschiedliche Brennstoffe und Rauchgasreinigungstechniken.

Tabelle 1: Emissionsmessergebnisse exemplarisch für zwei Müllverbrennungsstandorte und einen Biomassestandort im Vergleich zu den Grenzwerten aus der 17. BImSchV [1, 2, 9, 10]

emissionsrelevante Elemente	Grenzwert Tagesmittelwert MVA mg/m³ *	MVA 1	MVA 2	BHKW 1
	Bestandsanlage	Rauchgasreinigungsaggregate		
		SNCR, Zugabe von Ca(OH) ₂ , Sprühabsorber Zugabe HOK, Zugabe NaHCO ₃ , Gewebefilter	E-Filter, HCl-Wäscher, SO ₂ -Wäscher, SCR, Zugabe von HOK, Gewebefilter	SNCR, Zyklon, Zugabe Kalk und HOK, Gewebefilter
		Jahresmittelwerte, mg/m³*		
CO	50	18,7	14,28	39,1
NO _x	150	141,6	66,94	125,3
SO ₂	40	8,6	1,44	20,98
NH ₃	10	1,5	0,1	2,44
HF	0,9	0,1	0,2	n.n.
HCl	8	6,7	1,25	6,33
C _{ges}	10	0,1	0,15	1,12
Staub	5	0,2	0,05	2,30
Hg	0,01	0,001	n.n.	0,001
Summe Cd/Tl	0,05	n.n.	0,009	0,002
Summe Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V, Sn	0,5	0,0023	0,018	0,127
Summe As, Benz(a)-pyren, Cd, Co, Cr	0,05	0,0005	0,0032	0,013
Dioxine/Furane, ng/m³*	0,1	0,0024	n.n.	0,001

n.n.: nicht nachgewiesen

* Volumenstrom in der Einheit Kubikmeter je Stunde (m³/h) und bezogen auf das Abgasvolumen im Normzustand (Temperatur 273,15 Kelvin (K), Druck 101,3 Kilopascal (kPa)) nach Abzug des Feuchtegehalts an Wasserdampf; die Emissionsgrenzwerte beziehen sich auf einen Bezugssauerstoffgehalt von 11 Prozent [2]

2. Korrosionsrelevante Spezies im Abgas

Wie im obigen Kapitel beschrieben, ergeben sich entlang des Rauchgasweges große Unterschiede in der Rauchgaszusammensetzung und den lokalen Temperaturniveaus an einzelnen Bauteilen. Da dies auch in gleicher Weise für das Vorliegen von

korrosionsrelevanten Spezies gilt, wird in den folgenden Kapitel 3 bis 5 zur Einordnung eine Unterteilung nach Roh- und Reingas und dem Bereich der Rauchgasreinigung vorgenommen.

Wo und ob es zur Ablagerung von korrosiven Spezies kommt, hängt des Weiteren auch davon ab, ob Oberflächenentstaubungen einen lokalen und direkten Einfluss auf Werkstoffe haben, wie dies z.B. bei Druckluftabreinigungen gegeben sein kann. Diese können immer wieder *saubere* und damit *kalte* Werkstoffoberflächen erzeugen, auf denen es zu selektiven Anreicherungen korrosiver Spezies kommen kann. Solche Aggregate können nötig sein, damit Beläge nicht akkumuliert werden und betriebsgefährdende Zuwachungen und Verhärtungsreaktionen stattfinden.

Aber auch die Erstverschmutzung beim Anfahren nach einer Revision kann einen entscheidenden Einfluss auf lokale Abzehrungsorte haben. Wird z.B. in einem Stillstand der Strahlungszug und die konvektiven Heizflächen nicht gereinigt, können Salze weit durch den Rauchgasweg transportiert werden, bis diese erstmalig auf *kalte* Oberflächen treffen, sich dort selektiv anreichern und somit Korrosionsprozesse starten.

3. Korrosionsrelevante Spezies im Rohgas

Betrachtet werden die Ablagerungsorte vom Kesselende bis zum Eintritt in die Rauchgasreinigung. Als relevante Bauteile sind hier Blechkanäle, Kompensatoren, Mannlöcher, Einbauten auf der Rohgasseite von Filtern usw. zu nennen.

Im Rohgas am Kesselende liegt ein Großteil der Salze bereits als Feststoff vor, daneben finden sich inerte Aschepartikel sowie gasförmige Spezies. Die Feuchte variiert stark je nach Brennstoff und je nachdem ob temporär online Reinigungstechnik zur Anwendung kommt (z.B. Showercleaning).

3.1. Deliqueszente Salze

Bei deliqueszenten Salzen handelt es sich um Spezies, welche sich bei passenden Milieubedingungen (Feuchte und Temperatur) oberhalb des jeweiligen Wassertaupunkts selbst verflüssigen können. Handelt es sich bei diesen Salzen um Chloride, so bilden diese bei der Verflüssigung einen chloridischen Elektrolyten (= gesättigte, saure Lösung), welcher in Kontakt mit metallischen Komponenten Korrosion verursacht. Im Rohgasmilieu finden sich oftmals Calciumchloride, Ammoniumchloride und ggf. auch Zinkchloride. Neben den Chloriden liegen in Einzelfällen auch Bromide vor.

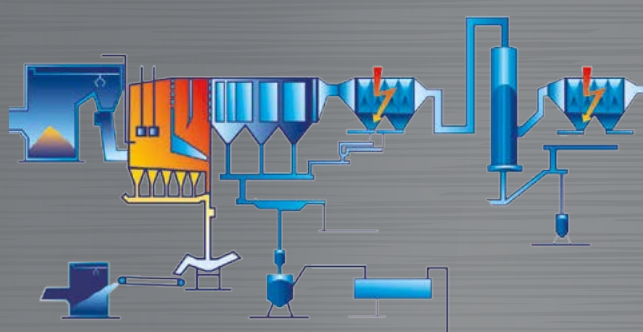
Neben den chloridischen Salzen können z.B. auch KOH, NaOH, KCO_3 sowie ausgewählte Sulfate hygroskopisch wirken und somit zu feuchten Milieubedingungen im Belag führen. Dies kann dazu führen, dass die chloridischen Salze auch oberhalb ihrer spezifischen Deliqueszenztemperaturen und -feuchten verflüssigt werden und somit elektrolytisch korrosiv wirksam werden können. Besonders für Ammoniumchlorid ist dies ggf. entscheidend, da dessen Deliqueszenztemperatur nur knapp oberhalb des Wassertaupunkts liegt.

Thermochemische Prozesse verstehen und verbessern





IHR ANSPRUCH. UNSERE LÖSUNG.



- Stahlbau
- Anlagenbau
- Maschinenbau
- Entstaubungstechnik
- Dienstleistungen
- Montagen
- Instandhaltung
- Reparaturen

➔ 24/7 HOTLINE 0800 2388 330

➔ HOFFMEIER.DE

In Bild 1 ist die Deliqueszenztemperatur ausgewählter Salze dargestellt. Hier zeigt sich deutlich, dass sich z.B. CaCl_2 bereits bei höheren Temperaturen im Vergleich zu Ammoniumchlorid deliqueszent verhält. CaCl_2 ist somit in der Lage, Ammoniumchlorid oberhalb dessen relativer Deliqueszenztemperatur zu verflüssigen. Des Weiteren ist bekannt, dass sich Salzmischungen bereits bei höheren Temperaturen deliqueszent verhalten können, als dies für die jeweiligen Einzelsalze möglich wäre [5].

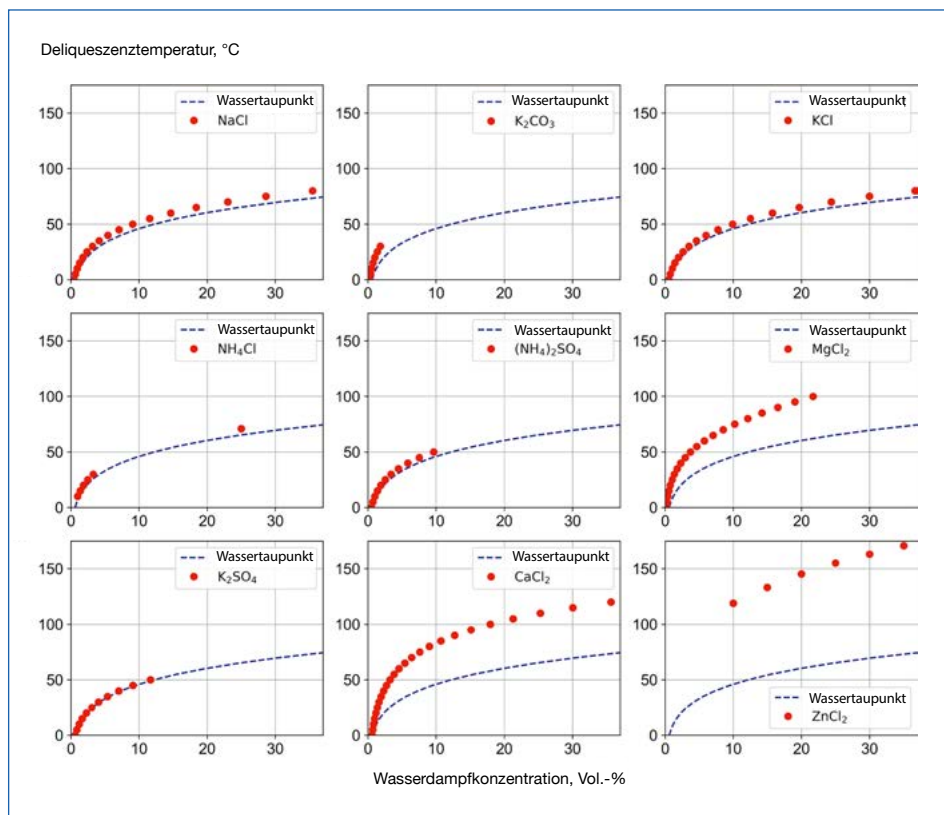


Bild 1: Deliqueszenztemperaturen ausgewählter Chloride, Sulfate und Carbonate in Bezug auf veränderte Wasserdampfkonzentrationen und im Vergleich zum Wassertaupunkt [3].

Welches der oben genannten Salze auftritt, hängt stark von den gegebenen Rahmenbedingungen ab. Calciumchlorid findet sich im Rohgas bevorzugt an Standorten, an denen Altpapiere, Papierreststoffe oder hohe Anteile an Kunststoff verbrannt werden. Calciumchlorid hat seinen Ursprung oftmals in feinpartikulär gegebenen Calciumcarbonaten im Brennstoff, welche mit HCl reagieren [11].

Ammoniumchlorid hingegen entsteht aus der Reaktion von NH_3 mit HCl und zeigt sich daher besonders an Standorten an denen NH_3 im Rauchgas gegeben ist. Dieses kann aus der Anwendung einer SNCR oder auch aus dem Zusammenspiel von Brennstoff und Feuerungsbedingungen entstehen. Zinkchlorid zeigt sich besonders an Standorten, die

Stoffströme aus dem Metallrecycling aufnehmen. KOH ist besonders wahrscheinlich, wenn Biomasse verbrannt wird und der Anteil an HCl und SO₂ im Rauchgas relativ niedrig ist [3, 8]. NaOH kann relevant sein, wenn Müll verbrannt wird.

Besonders für Ammoniumsalze sind des Weiteren lokale Temperaturbedingungen entscheidend (zum Thema Salzsättigung siehe die Ausführungen in [4]). Werden die Wärmetauscher mit ausreichend hohen Temperaturen betrieben und liegen keine lokalen Kältebrücken an z.B. Blechanälen, Kompensatoren usw. vor, dann passiert die Spezies diesen Bereich gasförmig und kommt erst weiter hinten im Rauchgasweg, im Bereich der Rauchgasreinigung oder sogar erst im Reingas in Sättigung und desublimiert dort als Feststoff. Aus Korrosionssicht ist diese Spezies im gasförmig gelösten Zustand unkritisch.

3.2. Säuren

Aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe wie Kohle oder Schweröl ist bekannt, dass es zum Austauen von Schwefelsäure kommen kann. Je nach SO₃-Fracht und Feuchtegehalt im Rauchgas liegt der Säuretaupunkt im Temperaturbereich von 100 bis >150 °C [13].

Im Falle von Brennstoffen mit hohem Anteil an chloridischen Salzen spielt der Schwefelsäuretaupunkt hingegen meist eine stark untergeordnete Rolle. SO₃, welches auch bei der Verbrennung von z.B. Müll, EBS oder Altholz entsteht, reagiert mit chloridischen Salzen auf dem Weg zum Kesselende (Stichwort: Sulfatierung) und ist somit nur in geringen Frachten am Kesselende gegeben. Da SO₃ für die Entstehung von Schwefelsäure bedingend ist, liegt somit auch die Schwefelsäurefracht bei solchen Brennstoffen typischerweise niedrig.

Klärschlamm ist bei dieser Betrachtung hervorzuheben, vorausgesetzt es handelt sich um einen Schlamm mit hohen Schwefelgehalten, es also bei der Verbrennung zu hohen SO₂ und SO₃ Frachten im Rauchgas kommt. Ist dieser Fall gegeben, kann es zu relevanten Frachtanteilen an Schwefelsäure im Rauchgas kommen, siehe hierzu das folgende Beispiel in Bild 2. Die Schwefelsäure kann für sich korrosiv wirken, aber auch als Verflüssiger für chloridische Salze dienen und diese somit zu einem chloridischen Elektrolyten umwandeln, der für sich ebenfalls korrosiv wirkt.

Andere Säuren wie HCl und HBr, deren Taupunkte nahe am Wassertaupunkt liegen, sind nicht relevant, aufgrund der gegebenen Temperaturbedingungen deutlich > 80 °C Werkstofftemperaturen (auch typischerweise in Bereichen lokaler Kältefallen) an metallischen Oberflächen mit Rohgaskontakt [13, 15].

3.3. Beispiele aus der Praxis

Bild 2 zeigt exemplarisch zwei Beispiele zu einem korrosiven Angriff auf schwarzem Blechmaterial im Rohgasmilieu.

Im oberen Bereich der Abbildung (a) ist ein Befund aus einer Sondenanwendung (Temperature-Range-Probe) in einer Klärschlammverbrennungsanlage dargestellt. Im absteigenden Ast eines Umlenkrektors (vor Zugabe des Additivs) kommt es zu

einem massiven Korrosionsangriff am Blech des Rauchgaskanals. Zur Ermittlung der Korrosionsursache und zur Feststellung der Schwellentemperatur des Korrosionsangriffs wurde eine Temperature-Range-Probe für eine Betriebszeit von 1.000 h eingesetzt. Die Sonde dient hierbei als temporäre Werkstoffoberfläche und kann nach dem Einsatz zerstörend geprüft werden. Es zeigt sich, dass im Belagsaufbau neben einer Lage aus NH_4Cl / NH_4Br auch eine Lage aus FeSO_4 gegeben ist. Dies ist ein Nachweis, dass zwei unterschiedliche Korrosionsmechanismen wirksam waren: zum einen der Angriff durch Ammoniumsalze und zum anderen der durch Schwefelsäure. Die ermittelte Abzehr-rate liegt im Temperaturbereich von etwa 95 °C bei 1 mm / 1.000 Bh. In der unteren Abbildung (b) ist der Befund an einem korrodierten Blechmaterial, welches in einer EBS-Anlage verbaut ist, in der hohe Anteile an Papierreststoffen mitverbrannt werden, dargestellt. Hier zeigt sich eine Mischung der deliqueszenten Salze Ammoniumchlorid und Calciumchlorid als Korrosionsursache für einen elektrolytischen Korrosionsangriff.

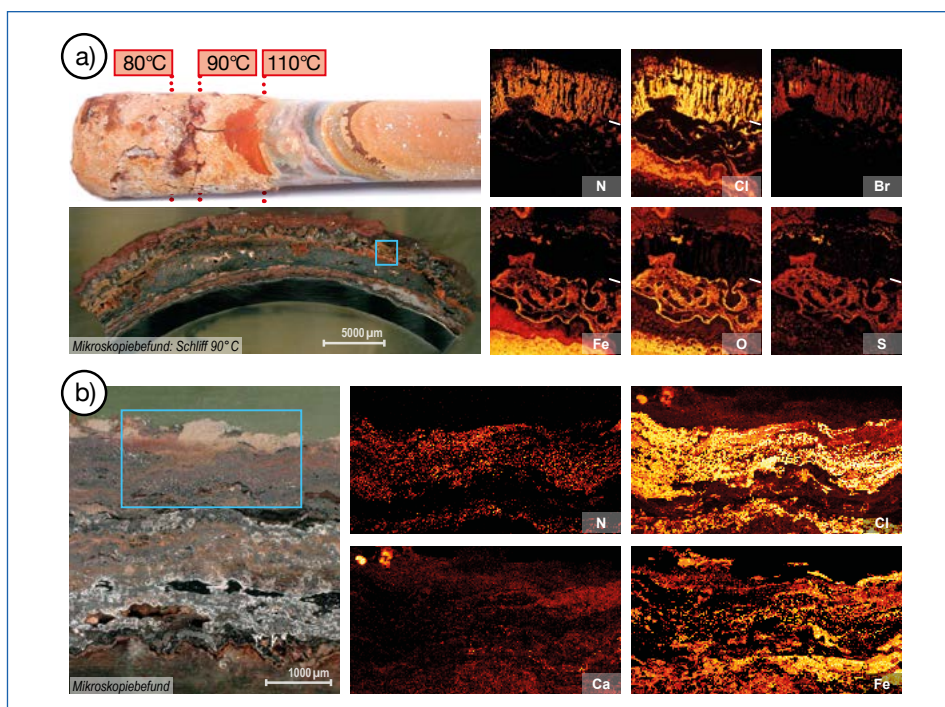


Bild 2: Rohgasmilieu, exemplarische Auswahl für Korrosionsprozesse a) Anwendung einer Temperatur-Range-Probe aus schwarzem Stahl im Rohgas einer KVA, RG-T 180 °C, dargestellt sind makro- und mikroskopische sowie mikroanalytische (Elementverteilungsbilder) Befunde, b) Analytische Befunde zu einem korrodierten Blechmaterial aus dem Rauchgaskanal einer EBS-Verbrennung

4. Korrosionsrelevante Spezies im Bereich der Rauchgasreinigung

Ob und wo es im Bereich der Rauchgasreinigung zu einem korrosiven Angriff kommt, hängt stark von der jeweiligen Verschaltung und der Auswahl der einzelnen Reinigungsaggregate sowie der Auswahl der zum Einsatz kommenden Additive ab.

4.1. Deliqueszente Salze

Auch im Bereich der Rauchgasreinigung spielen deliqueszente Salze eine entscheidende Rolle. Calciumchlorid entsteht bei der Reaktion von Kalkadditiven mit gasförmigen HCl. Hierbei handelt es sich um eine gewollte Reaktion zur Abscheidung des sauren Schadgases. Liegen die Oberflächentemperaturen der Werkstoffe (z.B. Bleche oder metallische Komponenten in Filtern), mit denen Calciumchlorid in Kontakt kommt, ausreichend hoch ist nicht von einem korrosiven Angriff auszugehen. Kommt es allerdings zu lokalen Kältefällen, dann kann diese Spezies massiv korrosiv wirken.

Hinzu kommt, dass auch Ammoniumchlorid oder auch Ammoniumbromid vorliegen kann. Besonders relevant sind diese Spezies dort, wo lokale selektive Anreicherungen möglich sind. Dies ist z.B. gegeben, wenn Ammoniumsalze die erste Filterstufen (Gewebefilter, E-Filter, Zyklon) zur Abscheidung von Flugasche als Gasspezies passieren können und die lokalen Temperaturniveaus dazu führen, dass diese Spezies lokal begrenzt desublimieren (Phasenübergang gasförmig-fest) kann. Des Weiteren können Ammoniumsalze nach einer SCR, unter der Voraussetzung, dass ein Ammoniakslupf gegeben ist und dass im Vorfeld dieser Positionen noch keine umfängliche Abscheidung des HCl aus dem Rauchgas stattgefunden hat, vorliegen.

So können z.B. wenige ppm Brom aus dem Brennstoff lokal zu mehreren Prozent Brom in Belägen lokal angereichert werden. Brom hat seinen Ursprung im Brennstoff, z.B. durch bromierte Flammenschutzmittel in Kunststoffen oder Abwässern in Müll, EBS oder Klärschlamm oder geogen bedingt in Biomassen mit Meereseinfluss [6,9,14]. Aus Untersuchungen ist bekannt, dass besonders Ammoniumbromid eine stark korrosive Wirkung aufweist. Bild 3 zeigt Befunde aus Laborversuchen, bei denen Ammoniumchlorid, Ammoniumbromid und deren Mischung unter definierten Laborbedingungen (Werkstofftemperatur 90 °C, Feuchte 30 % und O₂-Gehalt 5 %) in Bezug auf deren korrosive Wirkung vergleichend getestet wurden. Ammoniumbromid ist bei diesen Versuchsbedingungen etwa um den Faktor 2 korrosiver als Ammoniumchlorid.

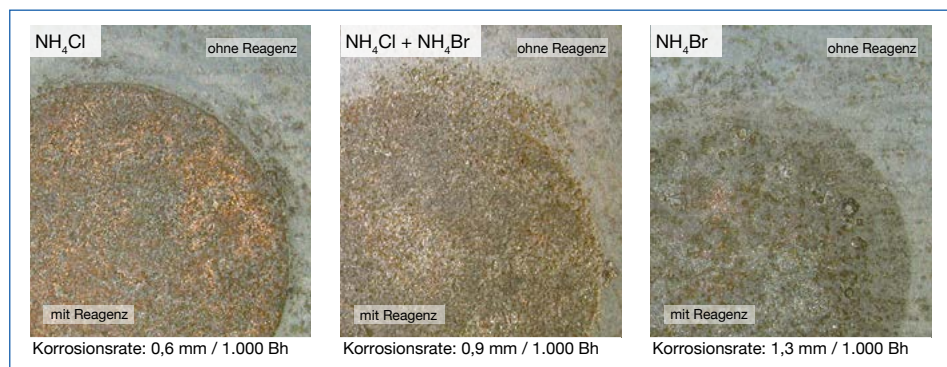


Bild 3: Vergleichende Befunde aus Laborversuchen zur Korrosionswirkung von Ammoniumchlorid und -bromid sowie deren Mischung bei definierten Milieubedingungen

4.2. Säuren

Schwefelsäure kann vorliegen, wenn in der Rauchgasstrecke nach einer Entstaubung und vor der Abscheidung von SO₂ eine SCR angeordnet ist. Der Katalysator kann neben der gewünschten Reduktion der Stickoxide, eine Aufoxidation von SO₂ zu SO₃

bewirken. Somit besteht die Möglichkeit, dass dieses SO_3 zu Schwefelsäure reagiert und somit zu korrosiven Prozessen an den Blechen, Wärmetauschern und Aggregaten der Rauchgasreinigung führt.

Ob andere Säuren wie HCl oder HBr wirksam werden, hängt davon ab, ob lokale Milieubedingungen, die das Austauen dieser Säuren ermöglichen, gegeben sind. Da die Säuretaupunkte nahe am Wassertaupunkt liegen, ist es möglich, dass z.B. lokale Abreinigungen mit kalter Druckluft zum Austauen dieser Spezies im Bereich der Rauchgasreinigung führen [13].

5. Korrosionsrelevante Spezies im Reingas

Die in Kapitel 2.2. eingeordneten möglichen selektiven Anreicherungen spielen besonders im Reingas eine bedeutende Rolle. Dies liegt daran, dass die partikulär gegebene Fracht im Reingas deutlich reduziert ist. Kommt es zu Orten, an denen Salze in Sättigung kommen, werden diese dort durch andere Spezies nur wenig verdünnt und können somit ihre korrosive Wirkung besonders gut entfalten. Ergänzend kommt hinzu, dass die Rauchgastemperatur in diesem Bereich der Anlage relativ niedrig ist und Wärmetauscherflächen ebenfalls mit niedrigen Mediumstemperaturen betrieben werden. Auch potentielle Kältefallen an Gehäusen kommen aufgrund der insgesamt niedrigen RG-Temperaturen besonders zum Tragen.

5.1. Deliqueszente Salze

Vergleicht man die Sättigungseigenschaften spezifischer Salze, so zeigt sich, dass Ammoniumsalze (NH_4Cl , NH_4Br , NH_4I , NH_4F) im Gegensatz zu Calcium-, Alkali- oder Schwermetallsalzen erst spät, d.h. bei niedrigen Temperaturen deutlich unter 200°C , in Sättigung kommen. Dies führt dazu, dass diese Salze die Rauchgasreinigung als Gasspezies oder feine Aerosole passieren können.

Des Weiteren liegen bei hohen Rauchgasfeuchten Oberflächentemperaturen ggf. nahe am Wassertaupunkt vor. Dies fördert das deliqueszente Verhalten der genannten Salze. Hohe Rauchgasfeuchten ergeben sich z.B. bei der Verbrennung von Rinde.

5.2. Säuren

Auch Säuren können analog zu den Salzen lokal aufkonzentriert vorliegen, da die verdünnende Komponente Flugasche in diesem Bereich nur in sehr geringem Maße gegeben ist. Wird das Rauchgas weit unterhalb des Wassertaupunkts abgekühlt, wie dies bei einer Rauchgaskondensation erfolgt, kann das Wasser als verdünnende Komponente wirken.

Ob Säuren wirksam werden, hängt stark davon ab, wie umfänglich die vorgeschaltete Rauchgasreinigung relevante Spezies wie SO_3 eliminieren kann und welche Werkstofftemperaturen vorliegen und ob es somit ggf. zu einer Verdünnung der Säuren kommt.

5.3. Beispiele aus der Praxis

Bild 4 zeigt exemplarisch zwei Beispiele zu einem korrosiven Angriff auf schwarzem Blechmaterial im Reingasmilieu.

Im oberen Bereich des Bildes (a) ist der Befund aus einem Einsatz einer Temperatur-Range-Probe im Reingas einer MVA dargestellt. Hintergrund war das Bestreben, im Zuge einer angedachten erweiterten Wärmeauskopplung, die Rauchgastemperaturen und somit auch die Werkstoffoberflächentemperaturen zu reduzieren. Die Sonde kam zur Ermittlung der Schwellentemperatur für eine Betriebszeit von etwa 4.000 h zum Einsatz. Es zeigt sich, dass es knapp unterhalb von 115 °C zu Korrosion am schwarzen Blechmaterial kommt. Diese nimmt mit weiterer absinkender Temperatur stark zu. An der Temperaturposition von etwa 105 °C wurde die Korrosionsursache im Detail untersucht. Hierfür erfolgte die Erstellung eines Anschliffpräparates, welches mikroanalytisch untersucht wurde. Es zeigt sich, dass lokal hohe Gehalte an Chlor und Brom vorliegen. Ammoniumsalze als Korrosionsursache sind hier wahrscheinlich. Im unteren Bereich des Bildes (b) ist ein korrosiver Angriff am Blechkanal im Bereich nach dem Reingaswärmetauscher zu erkennen. Der korrosive Angriff zeigt sich hierbei an Orten mit Kältefallen, welche sich aufgrund einer unzureichenden Isolierung ergeben. Das Rauchgas weist hier eine Temperatur von etwa 120 °C auf, die Oberflächentemperatur des Blechs ist nicht bekannt.

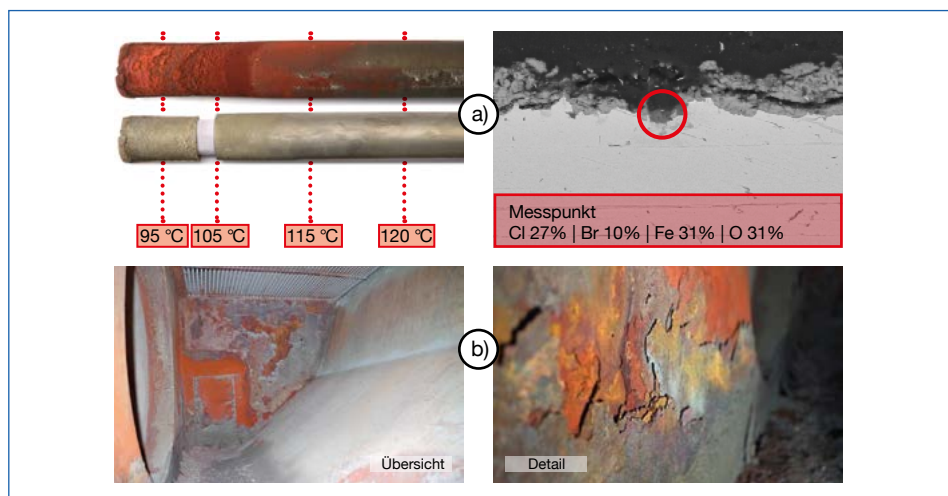


Bild 4: Reingasmilieu, exemplarische Auswahl für Korrosionsprozesse a) Anwendung einer Temperatur-Range-Probe aus schwarzem Material im Reingas vor Kamin in einer MVA b) Korrosion am Blechkanal im Reingas einer Biomasseverbrennungsanlage, besonders ausgeprägt an Orten mit unzureichender Isolation, RG-Temperatur im Umfeld 120 °C

6. Kann Korrosion durch Werkstoffanpassung verhindert werden?

Ob Korrosion durch Werkstoffanpassung verhindert werden kann, lässt sich nicht pauschal beantworten. Im Markt liegen hierzu unterschiedliche Erfahrungswerte vor. Umfangreiche Erfahrungen liegen aus dem *heißen* Wärmetauscherbereich im Kessel vor, in dem meist die Beobachtung gemacht wird, dass Korrosion durch alternative Werkstoff- oder Schutzschichtwahl nicht wirklich eliminiert werden kann. Meist wird nur eine deutliche Korrosionsminimierung erreicht. Dies ist auch nicht für alle Anlagen konsistent und oft gibt es widersprüchliche Aussagen hinsichtlich der Effizienz einer Korrosionsschutzmaßnahme.

Auch im *kalten* Bereich liegen unterschiedliche Beobachtungen vor. Dies liegt, wie in den oberen Kapiteln beschrieben, an stark unterschiedlichen Milieubedingungen (chemische Komponenten im Rauchgas, Temperaturen, Feuchtegehalt) für die jeweiligen Korrosionsorte.

Eine Werkstoffanpassung kann durch den Ersatz von Vollmaterial oder durch das Aufbringen einer Schutzschicht erfolgen. Als Vollmaterial sind z.B. metallische Werkstoffe wie Edelstähle oder auch Nickelbasislegierungen, Kunststoffe wie PPS- Graphit, GFK oder auch Glas im Einsatz. Als Beschichtung bzw. Schicht finden sich u.a. Zinkoxidanstriche, Schichten auf Kunstharzbasis oder Teflon-Folien.

Das folgende Beispiel zeigt Befunde aus einem Versuch mit zwei unterschiedlichen Schutzschichten, welche jeweils mittels Temperature-Range-Probes getestet wurden. An dem Standort, an dem überwiegend Hühnermist verbrannt wird, zeigt sich, dass die beiden Schichten eine stark unterschiedliche Korrosionsbeständigkeit, nach einer Expositionszeit von 2.300 h im Rauchgas, aufweisen. Die Schicht aus Zinkoxid, links im Bild (a), wird korrosiv stark angegriffen, die Schicht auf Kunstharzbasis, rechts im Bild (b), hingegen zeigt keine Abzehrung.

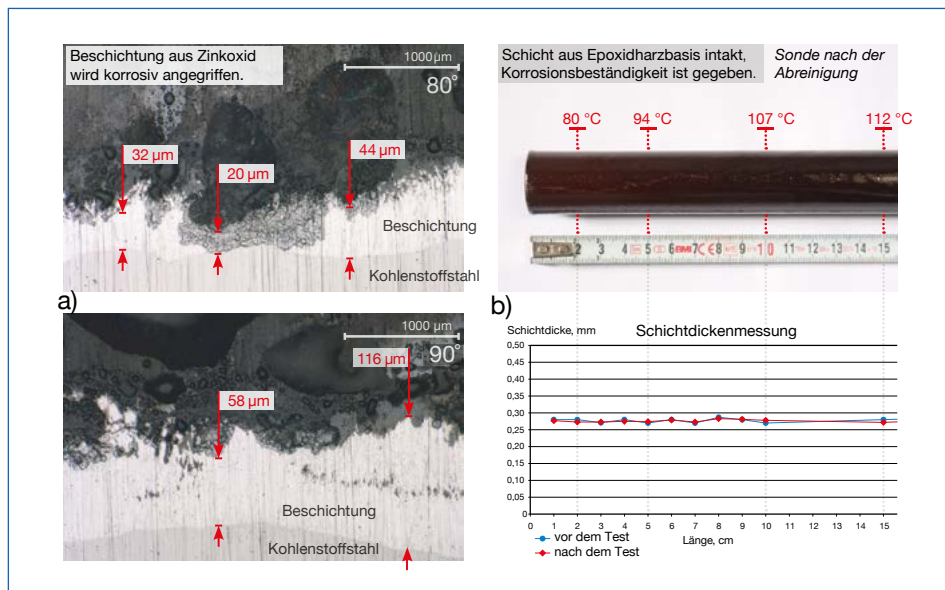


Bild 5: Befunde aus Werkstofftest an einem Biomassestandort im Reingasmilieu vor Kamin; zur Anwendung kamen zwei Schichten, getestet wurde jeweils mit einer Expositionszeit von 2.300 Betriebsstunden mit Hilfe von Temperature-Range-Probes (TRP) a) Mikroskopiebefund am Schliffpräparat; b) makroskopischer und messtechnischer Befund am Sondenkörper der TRP

7. Potentiale bei der energetischen Nutzung des Abgases nach Kessel

Wie im Kapitel 3 beschrieben, kann durch Werkstoffanpassungen ggf. ein korrosionsfreier Betrieb auch bei abgesenkten Abgastemperaturen sichergestellt werden. Welcher Werkstoff sich im individuellen Anwendungsfall eignet, muss im Einzelfall geprüft werden.

Da die Temperaturschwellen, an denen es zu einem Korrosionsangriff kommt, meist sehr eng (wenige K) sind, ist es oftmals sinnvoll, durch Versuche diese Erkenntnis zu erlangen, um dann gezielt knapp oberhalb dieser Schwelle den Betrieb sicherzustellen. Bei solchen Versuchen sollte berücksichtigt werden, dass jahreszeitliche Schwankungen und Zustände wie starke Lastschwankungen oder auch der Anfahrbetrieb nach einem Stillstand die Schwellentemperaturen für einen Korrosionsangriff verschieben können. Somit sollte dies beim Versuchsdesign mitberücksichtigt werden.

Falls Möglichkeiten bestehen, die Feuchte im Abgas zu reduzieren, kann dies ebenfalls ein Hebel für potentiell niedrigere Oberflächentemperaturen sein.

Auch das konsequent gute Isolieren, ohne Kältebrücken oder ggf. auch das Nachrüsten von RG-Reinigungs Komponenten kann ein sinnvoller Schritt sein.

Zur Ermittlung von Grenztemperaturen, wie auch zum Test von Werkstoffen eignen sich z.B. Versuche mit der Temperature-Range-Probe, die als temporäre Wärmetauscherfläche im laufenden Betrieb eingesetzt und entnommen werden kann, sowie im Nachgang zerstörend geprüft werden kann.

8. Fazit

An vielen Standorten ist, oftmals durch nötige Anpassungen von Rahmenbedingungen, ein Betrieb mit niedrigeren Abgastemperaturen möglich. Da sich die Milieubedingungen je nach Brennstoff, Feuerungstechnik, Auswahl der Rauchgasreinigungsaggregate um den örtlichen Bezug in der Rauchgasstrecke stark unterscheiden, ist eine Einzelfallbetrachtung zwingend notwendig. Besonders der Ansatz – Reingas ist *rein* – gilt für emissionsbezogene Betrachtungen, aber nicht zwingend bei starker Aufkonzentration über die Zeit für Korrosionsmöglichkeiten an den Hüllwerkstoffen zum Reingastransport. Um für den gegebenen Fall Sicherheit zu haben, ist es somit nötig, Transparenz zu schaffen, bevor die Entscheidung zur Absenkung der Rauchgastemperatur getroffen wird.

9. Quellen

- [1] AVA Abfallverwertung Augsburg GmbH (Hrsg.): Emissionsmessergebnisse 2020. 2021. In: https://www.ava-augsburg.de/wp-content/uploads/2021/11/AVA_Emissionsmessergebnisse_2020.pdf [Zugriff am 28.10.2025].
- [2] Bundesministerium der Justiz (Hrsg.): Verordnung über die Verbrennung und die Mitverbrennung von Abfällen (17. BImSchV). 2013. In: https://www.gesetze-im-internet.de/bimschv_17_2013/BJNR104400013.html [Zugriff am 28.10.2025].
- [3] Jafarihonor, F.; Vainio, E.; Hupa, L.; Hupa, M.: Low-temperature corrosion in large-scale biomass boilers. 2025. In: npj Materials Degradation (Hrsg.), <https://doi.org/10.1038/s41529-025-00640-4> [Zugriff am 28.10.2025].
- [4] Kaiser, M.; Spiegel, W.: Thermochemische Prozesse verstehen und verbessern. 2017. In: Beckmann, M.; Hurtado, A. (Hrsg.): Kraftwerkstechnik 2017 – Strategien, Anlagentechnik und Betrieb. Freiberg: Saxonia Standortentwicklungs- und -verwaltungsgesellschaft mbH, S. 329-341, https://www.chemin.de/wp-content/uploads/2022/12/Thermochemische_Prozesse_verstehen_verbessern.pdf [Zugriff am 28.10.2025].
- [5] Kelly, J.T.; Wexler, A.S.; Chan, C.K.; Chan, M.N.: Aerosol thermodynamics of potassium salts, double salts, and water content near the eutectic. 2008. In: Atmospheric Environment (Hrsg.), Volume 42, Issue 16, S. 3717-3728, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.01.001> [Zugriff am 28.10.2025].

- [6] Kuch, B.; Körner, W.; Hagenmaier, H.: Monitoring von bromierten Flammenschutzmitteln in Fließgewässern, Abwässern und Klärschlamm in Baden-Württemberg. Abschlussbericht FZKA – BWPLUS, Förderkennzeichen: BWB 99011, Institut für Organische Chemie, Universität Tübingen, 2001. In: <https://pudi.lubw.de/detailseite/-/publication/18803> [Zugriff am 28.10.2025].
- [7] MVV Umwelt Asset GmbH (Hrsg.): Information der Öffentlichkeit gemäß § 23 der 17. BImSchV über den Betrieb der Abfallverbrennungsanlage Heizkraftwerk (HKW) in Mannheim. 2022. In: https://www.mvv.de/fileadmin/user_upload/KW-Emissionswerte/jahres_emissionswerte/2022_Jahres-Emiwerte_MHKW.pdf [Zugriff am 28.10.2025].
- [8] Peters, B.; Smuła-Ostaszewska, J.: Simultaneous prediction of potassium chloride and sulphur dioxide emissions during combustion of switchgrass. 2012. In: Fuel (Hrsg.), <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0016236112000105?via%3Dihub> [Zugriff am 28.10.2025].
- [9] Soltermann, F.; Abegglen, C.; Götz, C.; Zimmermann-Steffens, S.; von Gunten, U.: Bromatbildung bei der Ozonung – Einschätzung der zukünftigen Situation. Bromid im Abwasser. 2016. In: Aqua & Gas (Hrsg.), No 10, S. 64-71. In: <https://micropoll.ch/Mediathek/bromid-im-abwasser-bromatbildung-bei-der-ozonung/> [Zugriff am 28.10.2025].
- [10] Stadtwerke Rosenheim (Hrsg.): Emissionsdaten und Verbrennungsbedingungen. 2024. In: <https://www.swro.de/sites/default/files/documents/2025-02/2024-Jahresbericht-Emissionsdaten.pdf> [Zugriff am 28.10.2025].
- [11] Spiegel, W.; Magel, G.; Müller, W.: Einfluss von Calciumspezies auf Korrosion und Verschmutzung in MVA und EBS-Kraftwerken. 2012. In: Lorber, K.E.; Pomberger, R.; Adam, J.; Aldrian, A.; Arnberger, A.; Kreindl, G.; Menapace, H.; Sarc, R.; Schwarz, T. (Hrsg.): DepoTech 2012 – Abfallwirtschaft – Abfalltechnik – Deponietechnik und Altlasten. Eigenverlag Montanuniversität Leoben, Institut für Nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik (IAE), S. 295-302, https://www.chemin.de/wp-content/uploads/2022/01/Einfluss_von_Calciumspezies_auf_Korrosion_und_Verschmutzung.pdf [Zugriff am 28.10.2025].
- [12] Spiegel, W.; Schneider, D.; Kaiser, M.; Molitor, D.; Brell, J.; Kuttner, T.: Korrosionsschutz und Werkstoffwahl in Abfallverbrennungsanlagen, Ersatzbrennstoff-Kraftwerken und Biomasseanlagen. 2015. In: Thomé-Kozminsky, K.J.; Beckmann, M. (Hrsg.): Energie aus Abfall, Band 12, Neuruppin: TK Verlag, S. 223-240.
- [13] Vainio, E.; Kinnunen, H.; Laurén, T.; Brink, A.; Yrjas, P.; DeMartini, N.; Hupa, M.: Low-temperature corrosion in co-combustion of biomass and solid recovered fuels. 2016. In: Fuel (Hrsg.), Volume 184, S. 957-965, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.03.096> [Zugriff am 28.10.2025].
- [14] Vainikka, P.; Hupa, M.: Review on bromine in solid fuels. Part 1: Natural occurrence. 2012. In: Fuel (Hrsg.), Volume 95, S. 1-14, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.11.068> [Zugriff am 28.10.2025].
- [15] ZareNezhad, B.: A General Correlation for Accurate Prediction of the Dew Points of Acidic Combustion Gases in Petroleum Industry. 2014. In: Petroleum Science and Technology, Volume 32, Issue 16, S. 1988-1995, <https://doi.org/10.1080/10916466.2012.730596> [Zugriff am 28.10.2025].

Ansprechpartnerin



Dipl.-Ing. Marie Kaiser
 CheMin GmbH
 Expert Witness, Prokuristin
 Am Mittleren Moos 46 A
 86169 Augsburg, Deutschland
 +49 821 74839 26
 m.kaiser@chemin.de

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.dnb.de> abrufbar

Stephanie Thiel, Elisabeth Thomé-Kozmiensky, Peter Quicker,
Alexander Gosten, Ella Stengler (Hrsg.):

Abfallwirtschaft und Energie, Band 3

ISBN 978-3-911006-65-1 Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH

Copyright: Elisabeth Thomé-Kozmiensky, M.Sc., Dr.-Ing. Stephanie Thiel
Alle Rechte vorbehalten

Verlag: Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH • Neuruppin 2026
Redaktion: Dr.-Ing. Stephanie Thiel, Dr.-Ing. Olaf Holm
Erfassung und Layout: Julia Joschko, Melina Schreiber, Janin Burbott-Seidel,
Roland Richter, Lena Stucke

Druck: Beltz Grafische Betriebe, Bad Langensalza

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funksendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland vom 9. September 1965 in der jeweils geltenden Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtsgesetzes

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürfen.

Sollte in diesem Werk direkt oder indirekt auf Gesetze, Vorschriften oder Richtlinien, z.B. DIN, VDI, VDE, VGB Bezug genommen oder aus ihnen zitiert worden sein, so kann der Verlag keine Gewähr für Richtigkeit, Vollständigkeit oder Aktualität übernehmen. Es empfiehlt sich, gegebenenfalls für die eigenen Arbeiten die vollständigen Vorschriften oder Richtlinien in der jeweils gültigen Fassung hinzuzuziehen.