



**Gemeinschaftskraftwerk
Schweinfurt GmbH**

GKS • Hafenstraße 30 • 97424 Schweinfurt

50 Jahre und kein bisschen weise!?
**- Korrosion und Verfahrenstechnik in thermischen
Abfallbehandlungsanlagen -**

von: Dr.-Ing. Ragnar Warnecke

Inhalt

1	Einleitung	3
2	Hochtemperatur-Chlor-Korrosion in der Abfallverbrennung	4
2.1	Bis 1970	4
2.2	Von 1970 bis 1990	6
2.3	1990 bis 2005	7
2.4	Ab 2005.....	9
3	Verfahrenstechnik in der Abfallverbrennung.....	10
3.1	Bis 1970	10
3.2	1970 bis 1995	10
3.3	Ab 1995.....	11
4	Zusammenfassung und Ausblick	12
	Quellenangaben	14

1 Einleitung

Die Verbrennung von Abfall ist schon aus dem Mittelalter überliefert. In diesen Zeiten, aber auch schon vorher, wurde aus großer Armut in der Tat schon so viel verwertet wie irgend möglich war. Verwertung, stofflich und energetisch, ist also keine neue Errungenschaft. Trotz größter Verwertungsanstrengungen ist stets ein restlicher Abfall übrig geblieben, der unglücklicherweise direkt (z.B. über Sporen etc.) bzw. indirekt (durch z.B. Ratten) hygienisch bedenkliche Eigenschaften aufwies. Somit hat sich heute im Vergleich zu früher nicht viel geändert (außer, dass zum Glück in der Regel nicht mehr die Armut zum Verwerten anregt, sondern strategische bzw. ideologische Überlegungen). Der „Restabfall“ wurde in den „alten Zeiten“ deponiert und führte zu verschiedenen Seuchen mit teilweise katastrophalen Auswirkungen (z.B. im Rahmen der Pest mit Millionen Toten). Als diese Korrelation erkannt wurde und man sich der „reinigenden Kraft des Feuers“ (eines der „vier Grundelemente“) als wirksames Gegenmittel bewusst wurde, konnte die Verbrennung von Abfall zum Gesundheitsschutz eingesetzt werden. Um die Verbrennung kontrollierter ablaufen zu lassen (ohne dass sich dabei z.B. nicht gewollt Dinge entzündeten) wurden im 19. Jahrhunderts zunächst im Ausland (London-Paddington 1870; New York 1885; Paris 1893), dann in Deutschland (Hamburg-Bullerdeich 1895) Anlagen gebaut, die zentral den Abfall verbrannten und bereits 1897 wurde in England in einer solchen Anlage die Nutzung der Energie des Abfalls zur Dampferzeugung eingesetzt [Keller 2009], [Hösel 1990], [Günther 1929], [www.stadtreinigung-hh.de]. Aus den ersten 60 Jahren der Müllverbrennung sind bisher keine Erkenntnisse zum Umgang mit Korrosionen in den Anlagen bekannt. Aus den Skizzen dieser Anlagen kann vermutet werden, dass diese Anlagen eher als Warmwasser- oder Sattdampfkessel betrieben wurden und damit das Temperaturniveau für „katastrophale Korrosion“ zu gering war. Seit etwa Anfang der 1960er Jahre können jedenfalls in Anlagen mit überhitztem Dampf definitiv Literaturstellen zur Korrosion ausgemacht werden. Das bedeutet, dass man sich seit ziemlich genau 50 Jahren nachweislich intensiv mit der rauchgasseitigen Korrosion in müllbefeuerten Dampferhitzern beschäftigt. Gleichzeitig wurden versucht, die komplexen verfahrenstechnischen Vorgänge verfahrenstechnisch zu begreifen und in bessere Anlagenkonzepte umzusetzen. Interessant ist die Frage, ob man in dieser Zeit intensiver Untersuchungen viel, und wenn ja was, dazu gelernt hat. In Anlehnung an Curd Jürgens (etwas Älteren sicher bekannt), der 1975 sang „60 Jahre und kein bisschen weise!“ könnte man fragen „50 Jahre und kein bisschen weise? – Forschung zur Hochtemperatur-Korrosion in MVA“.

Die nachfolgende Übersicht erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit, ist lediglich eine grobe Darstellung des aktuellen Wissens und fasst die anstehenden Aufgaben zusammen.

2 Hochtemperatur-Chlor-Korrosion in der Abfallverbrennung

Die Korrosion (hier ist stets die Hochtemperatur-Korrosion ab ca. 250 °C bis etwa 550 °C gemeint) ist in den vergangenen Jahrzehnten untersucht worden, wobei sich die Untersuchungen gerade in jüngerer Zeit oft wiederholt haben.

2.1 Bis 1970

Nachdem in den sechziger Jahre die ersten Großmüllverbrennungsanlagen mit maximalen Rohrwandtemperaturen um 500° C errichtet worden waren, häuften sich die Schadensfälle durch Rohrwandkorrosionen [Köhle, 1966], [Nowak, 1966], [Nowak, 1967]. Die ersten Rohrreißer traten an den Rohren höchster Wärmebelastung (Überhitzerrohre) auf und wurden in der Hauptsache auf die Einwirkung der Salzsäure aus der PVC-Verbrennung auf die hoch temperaturbelasteten Rohre unter FeCl_3 -Bildung zurückgeführt [Huch, 1966].

Bald darauf folgten starke Korrosionen auch an den Verdampferrohren mit Rohrwandtemperaturen um (aber auch unter) 300° C, in einem Bereich, für den keine Korrosion durch Reaktion mit HCl mehr erwartet wurde. Derartige theoretische Aussagen sind bereits in den 60er-Jahren mittels thermodynamischer Berechnungen bestimmt worden (z.B. [Boll 1961]). Diese Art der Berechnung war bereits „State-of-the-Art“. Während damals diese Berechnungen noch mühsam „von Hand“ in Tagen durchgeführt werden mussten, geht das heute mit Hilfe von Computerprogrammen sehr schnell in Minuten. Im Vergleich zu den früheren Jahren besteht heute auch die Möglichkeit immer mehr Einzelspezies und deren Phasen in die Berechnung einzubinden. Dadurch ergeben sich zwar größere Ergebnisbandbreiten allerdings mit immer weniger Möglichkeiten zur Validierung der Daten. Denn ein Großteil der Stoffdaten sind bereits vor den 1970er Jahren ermittelt worden, während die solide Stoffdatenermittlung heute leider in den Hintergrund getreten ist. Somit können wir zwar heute mehr und schneller rechnen, allerdings mit abnehmender Hinterfragung der Ergebnisse.

Eine Reihe von Bearbeitern hatte damals versucht, die Korrosionsvorgänge zu deuten, ohne dass bis 1969 eine einheitliche Anschauung erzielt werden konnte. Im April 1970 wurde in Düsseldorf eine internationale VGB-Tagung über die Korrosionen in Müllverbrennungsanlagen abgehalten, die einen Überblick über die bis dahin angenommenen Korrosionsursachen gab. Danach wurden für die Korrosionen vier Vorgänge als verantwortlich für möglich gehalten:

- a) Korrosion durch HCl und evtl. Cl_2 ,
- b) Korrosion durch Sulfate und SO_3 ,
- c) Korrosion durch Einfluss reduzierender Gase (Indikator: CO) über dem Feuerraum

d) Korrosion durch (z.T. katalytische) Einwirkung von Bleioxiden.

In jedem Falle wurde davon ausgegangen, dass das korrodierende Agens zunächst mit der den Stahl stets bedeckenden Eisenoxidschicht (Magnetit (Fe_3O_4) und Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)) reagiert. Direkte Reaktionen mit dem Stahl sollten eine untergeordnete Rolle einnehmen, da dieser unter normalen Betriebsbedingungen sofort wieder oxidiert.

Zu a): Korrosionen durch Chlorwasserstoff und Cl_2

Nach Berechnungen von [Rasch, 1970] und Messungen von [Sundström und Steen, 1969] ist im Rauchgasstrom Chlor nur in Form von HCl zu finden.

Nach Überlegungen von [Fäßler et al. 1968] könnte elementares Chlor durch katalytische Einwirkung des Fe_2O_3 kurzfristig an der Oxidschutzschicht des Stahles entstehen. Weiterhin können sich aufgrund thermodynamischer Berechnungen von Reaktionen an den Heizflächen steinkohlegefeuerter Kessel aus der Reaktion von Alkalichloriden mit SO_3 und O_2 zu Sulfaten wenigstens kurzfristig Chloridionen bilden [Halstead und Hart 1970]. Das bedeutet, dass Korrosionen durch Reaktionen der Eisenoxid-Schichten und evtl. des Stahls, sowohl mit HCl als auch mit elementarem Chlor oder Cl-Ionen auftreten können. Die Berechnungen von [Rasch 1970] zeigten auch, dass unter normalen Rauchgasbedingungen (genügend Anwesenheit von O_2) Fe_2O_3 nicht und Fe_3O_4 nur sehr geringfügig mit HCl reagieren können. In reduzierender Atmosphäre (z.B. CO-haltig) jedoch, wenn statt Eisen (III)-Oxiden zunehmend Eisen (II)-Oxide in den Schutzschichten entstehen, soll Korrosion unter FeCl_2 -Bildung erfolgen. Diese Korrosionsreaktion, die auch für Eisen und im Stahl enthaltene Eisencarbide gelten soll, erstreckt sich über den Bereich von 250 – 550° C; oberhalb und unterhalb dieser Temperaturen nehmen die Reaktionsraten schnell ab.

Zu b): Sulfatkorrosionen

Während die Beteiligung des Chlors an den Korrosionen durch die gefundene Anreicherung des Chlors auf korrodierten Rohren als sicher angesehen werden konnte, beruhten die Annahmen über den Einfluss von Sulfaten oder SO_3 auf die Korrosionen nur auf theoretischen Überlegungen, chemischen Belag-Analysen oder Übertragung von Beobachtungen aus steinkohlegefeuerten Kesseln. So wurden als Korrosionsursachen angenommen:

1. die Bildung von Alkalipyrosulfaten und Reaktionen der Alkalipyrosulfate mit der Eisenoxidschicht des Stahls zu Alkalieisensulfaten [Fäßler et al. 1968],
2. Die Zersetzung von Alkalieisensulfaten zu Eisenoxid, Alkalisulfat und SO_3 , das den Stahl korrodiert [Fäßler et al. 1968] sowie die Zersetzung von Alkalipyrosulfaten zu Sulfaten und SO_3 [Aeberli 1970] und
3. die Bildung von Sulfatschmelzen (Eutektika tiefschmelzender Sulfate [Rahmel, 1970] mit evtl. Schmelzpunkterniedrigung durch den Einfluss von Chloriden.

Zu c): Korrosionen in „reduzierender“ Atmosphäre

Die häufig an Verdampferrohren auftretenden Korrosionen wurden oft in Zusammenhang mit der Tatsache gebracht, dass in den Rauchgasen in der Nähe der Verdampferrohre CO gemessen wurde. Ohne dass der Korrosionsmechanismus aufgrund von Untersuchungen wenigstens wahrscheinlich gemacht werden konnte, wurde ein Einfluss von CO oder sogar CO als Korrosionsursache angenommen [Wolfskehl, 1970], [Rasch 1970].

Zu d.): Korrosionen durch Einfluss von Bleioxiden

Da Flugaschebeläge in Hausmüllverbrennungsanlagen bis zu einigen Gewichtsprozenten Bleiverbindungen enthalten können, schlossen [Bryers und Kerekes 1970], dass ein Teil der Korrosionen auf Reaktion von vierwertigem Blei in Bleioxiden entweder mit katalytischen Auswirkungen oder verbunden mit Sauerstoffspaltung (= Sauerstoffkorrosion) zurückgeführt werden kann.

Nur die Reaktion von Stahl bzw. dessen Oxidschutzschichten mit Chlor in irgendeiner chemischen Form konnte durch die Anreicherung von Eisenchlorid ($\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) [Huch 1966] an der Grenze Stahl/Zunder einiger korrodierter Rohre bis dahin als bewiesen betrachtet werden. Der Ablauf der Eisenchloridbildung, d.h. der Korrosionsmechanismus, musste aus Unkenntnis der ursprünglich an den Rohrwänden vorhandenen Verbindungen Vermutung bleiben. Das galt in verstärktem Maße für die übrigen angenommenen Korrosionsvorgänge, die nur auf der Übertragung von Beobachtungen aus steinkohlegefeuerten Kesseln, thermodynamischen Berechnungen und Interpretationen von chemischen Analysen im rohrfernen Bereich beruhten.

Zwei Versuche waren unternommen worden, durch Röntgenanalyse Auskunft über die Phasenzusammensetzung der Rohrbeläge zu erhalten:

[Fäßler et al. 1968] konnten aus der Vielzahl von damals nicht identifizierbaren Verbindungen in Belägen einiger Abfallverbrennungsanlagen der chemischen Industrie (nur bedingt zu vergleichen mit Belägen aus Hausmüllverbrennungsanlagen) Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), ZnFe_2O_4 , K_2SO_4 , $(\text{K}, \text{Na})_2\text{SO}_4$ und CaSO_4 nachweisen. [Pollmann 1967] vermutete neben CaSO_4 , Quarz (SiO_2) und Hämatit das Auftreten von $\text{K}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ und $\text{K}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$. Aus diesen noch unvollständigen Untersuchungen konnten jedoch keine Hinweise für oder gegen eine der Korrosionstheorien erhalten werden.

2.2 Von 1970 bis 1990

Das war der „unklare“ Stand der Kenntnisse bis etwa 1970. Danach begannen sowohl in Deutschland ([Kautz, 1971], [Kautz, 1972], [Kautz, 1975], [Thömen et al. 1976], [Kautz, 1978]) als auch in den USA ([Hecklinger et al. 1978], [Miller et al., 1972], [Vaughan, 1978]) gezielte und breiter angelegte Untersuchungen, welche die Korrosionsvorgänge, wissenschaftlich besser untermauert, verstehen ließen. Auch in den Niederland wurden in gewissem Umfang gezielte Untersuchungen durchgeführt (z.B. [Elshout et al. 1970]). Diese können insgesamt bis 1978 als abgeschlossen betrachtet werden.

Danach ließen sich, jetzt gut wissenschaftlich untermauert, die Korrosionsvorgänge an Wärmetauscherrohren weitgehend auf Reaktion des Rohrwandmaterials mit Chlorverbindungen zurückführen; nur in einem Falle konnte „Sulfatkorrosion“ festgestellt werden:

- a) zeitlich begrenzte Eisenchloridbildung bei der ersten Oxidschichtbildung am blanken Stahl während der Inbetriebnahme [Kautz 1971],
- b) Korrosion durch $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$ -Bildung und –Verflüchtigung in sauerstofffreier Rauchgasatmosphäre (angezeigt durch u. a. hohen CO-Gehalt im Rauchgas [Kautz 1971], [Kautz 1975],
- c) Korrosionen durch Chlor, das bei der Sulfatisierung von an den Rohrwänden „kondensierten“ Alkalichloriden freigesetzt wird [Kautz 1971],
- d) Korrosion durch eutektische Schmelzbildung von Alkali- und Schwermetallchloriden [Kautz et al. 1972],
- e) Korrosion durch Alkalisulfatschmelzen bei hohen Alkali- und Schwermetallgehalten im verfeuerten Müll und Rohrwandtemperaturen über 550°C [Thömen et al. 1976],

Mit [Thömen et al. 1976] und [Schirmer u. Thömen 1984] wurde auch der Einfluss der Müllzusammensetzung und der Anlagenauslegung auf Korrosionsvorgängen (erstmalig) eingehender diskutiert.

2.3 1990 bis 2005

Zwar sind seit Anfang der 1980 nur wenig grundlegende neuen Erkenntnisse zu den Ursachen und Mechanismen der Korrosionsvorgänge gewonnen worden, es sind jedoch die Modelle besser herausgearbeitet und über z.B. thermodynamische Berechnungen ein besseres Verständnis ermöglicht worden [Born u. Seifert 1997] und [Born u. Bachhiesl, 2003], sowie über Betrachtungen zur Kinetik der Vorgänge [Hohmann 2003].

Es wurden detaillierte Untersuchungen zum Mechanismus der durch HCl bzw. durch feste Alkalichloride induzierten Korrosion durchgeführt. So wurde von Grabke und Mitarbeitern gezeigt [Grabke 1995], dass die HCl induzierte Korrosion dem Mechanismus der ‚aktiven Oxidation‘ zu Grunde liegt, d.h. eine komplizierte Abfolge von katalytischer Oxidation des HCl auf der Oberfläche des oxidierten Stahles, der Einwärtsdiffusion von Chlor an die Phasengrenze Metall/Oxid mit anschließender Reaktion zu FeCl_2 und anschließendem Verdampfen als $\text{FeCl}_2(\text{g})$. Die Auswärtsdiffusion und anschließende Reoxidation führt dann zu den erwähnten Korrosionsschäden. Ein geschwindigkeitsbestimmender Schritt dieser Reaktion ist möglicherweise die Auswärtsdiffusion des FeCl_2 , daher ist der Dampfdruck der gasförmigen Chloride für die Korrosionsgeschwindigkeit von entscheidender Bedeutung und ab etwa 10^{-5} bar relevant.

Im Falle fester Chloride aus Belägen sind andere chlorbildende Reaktionen vorgelagert, insbesondere Reaktionen fester Chloride mit Oxidschichten und der Stahloberfläche.

Zur salzschmelzeninduzierten Korrosion wurde die Wirkung schmelzflüssiger schwermetallhaltiger Sulfate und Chloride systematisch dargestellt und Korrosionsmodelle

auf der Basis des sauren und basischen Aufschlusses durch Sulfat bzw. Auflösungs- und Wiederausscheidungsmechanismen durch flüssiges Chlorid dargelegt [Spiegel M., 1999, 2003]

Eine zusammenfassende Beschreibung dieser Korrosionsformen sowie die Wirkung einzelner Legierungselemente findet sich bei Spiegel [Spiegel M. 2003].

Schwerpunkt ab 1990 ist außerdem die Erarbeitung von Lösungen zur Korrosionsminderung gewesen, dazu sind vielfältige Beschichtungsarten und Beschichtungswerkstoffe untersucht worden [Mayrhuber 1992], [Spiegel M. 2000], [Ansey 2003], [Crimmann 2004] und viele Andere.

Weiterhin haben sich über die Veränderung des verfeuerten Mülls und die konstruktiven Änderungen an den Anlagen die Probleme verschärft und zum Teil in ihren Gewichtungen verlagert. Dazu sind verschiedene Analysen im Hinblick auf die Wechselwirkung der Korrosion mit der Konstruktion und Verfahrenstechnik von Feuerung und Kessel durchgeführt worden [Warnecke u. Kautz, z.B. 2000].

Ein Schwerpunkt der Tätigkeit in dieser Periode war die Untersuchung diverser metallischer und nicht-metallischer Schutzschichten für die Wärmeübertrager. Insbesondere stand für Verdampferwände die Optimierung des Auftragsschweißens („Claddings“) von Nickel-basierten Werkstoffen im Vordergrund. Während im Verdampferbereich sehr gute Ergebnisse mit Cladding und hinterlüfteten Feuerfestplatten [Krüger 1997] erzielt werden konnten, wurde ein Durchbruch zur signifikanten, wirtschaftlichen Verringerung der Korrosion im Bereich der Überhitzer nicht erreicht. Neben Cladding stand hier insbesondere das thermische Spritzen mit den verschiedensten Verfahren im Fokus. Tiefgreifende Erkenntnisse für das Verständnis der Korrosion konnten im Rahmen dieser Arbeiten eher nicht gewonnen werden.

Ein weiterer Erklärungsansatz wurde über die Charakterisierung der Aerosolphase im Rauchgas besprochen. Hintergrund der Überlegungen war die sich durchsetzende Erkenntnis, dass die Hochtemperatur-Chlor-Korrosion (HT-Cl-Korrosion) stets in Verbindung mit Belägen einhergeht. Diese Beläge resultieren aus der Ablagerung von Aerosolen (feste, flüssige und fest-flüssige Partikel) auf den Wärmeübertragerflächen. Bereits 1999 wurden erste systematische Messungen zur Bestimmung der Aerosolphase in MVA-Kesseln durchgeführt [Warnecke 1999], die zwar auf eine einzelne Anlage begrenzt waren, jedoch das vollständige Spektrum der Partikel vom 1. Zug bis zum Überhitzer unter Berücksichtigung einer anlagenscharfen Massenbilanz mit der Auskunft über Fraktionenverteilung und chemische Zusammensetzung darstellte. Weitere Tastversuche im Kessel wurden von der Arbeitsgruppe um W. Spiegel durchgeführt [Metschke 2004].

Sehr ausgeprägt begann Ende der 90er-Jahre die deskriptive Behandlung von Korrosionserscheinungen. Insbesondere durch Fa. CheMin (z.B. [Spiegel W. 2002]) wurden zahlreiche Schadensfälle aufgenommen, umfassend dokumentiert und bewertet.

Zudem wurde in verschiedenen Publikationen das bisher bekannte Wissen zusammengefasst (z.B. [Schroers 2002]; [Warnecke 2004]).

2.4 Ab 2005

Nach 2005 wurden die Anstrengungen zur Korrosionsminderung durch verschiedene thermische Spritzverfahren und Auftragung von anorganischen Schutzschichten verstärkt. Bei bestimmten Anwendungen mit sogenannten Nachverdichtungen konnten teilweise positive Erfolge erzielt werden, die sich aber bisher nicht großflächig durchsetzen konnten.

Grundlegende wissenschaftliche Untersuchungen wurden um verschiedene Arbeitsgruppen der Dechema herum durchgeführt und auf internationalem Feld zusammengetragen (z.B. [Galetz 2012]).

In die Ursachenforschung für die HT-Chlor-Korrosion wurde die Wärmestromdichte einbezogen [Spiegel W. 2009]. Durch die Feststellung des Übereinstimmens von Hauptkorrosionszonen und Hauptzonen hoher Wärmestromdichten wurde durch die Korrelation der beiden Mechanismen eine Kausalität abgeleitet, die jedoch nicht unumstritten ist.

Verstärkt wurde die Charakterisierung der Partikelphase vorangetrieben. Dazu wurden u.a. die Arbeiten von [Warnecke 1999] vorangetrieben. Es konnten somit in verschiedenen Anlagen vergleichende Untersuchungen gemacht werden, die eine weitergehende Interpretation der Zusammenhänge ermöglichte [Deuerling 2005], [Nordsieck 2010].

Unter Berücksichtigung des Fokuses auf die Partikelphase wurden von der Universität Augsburg erstmals in Laboranlagen Versuche mit chloridhaltigen Aerosolen zur realitätsnahen Untersuchung der Korrosionsprozesse vorgenommen [Maisch 2010]. In der gleichen Arbeitsgruppe wurde mit der Aufnahme kinetischer Daten für die Sulfatierungsreaktionen begonnen [Haider 2010].

Trotz zahlreicher Aktivitäten konnte der Durchbruch im vollständigen, durchgängigen Verständnis der Korrosionsvorgänge in MVA noch nicht erreicht werden.

3 Verfahrenstechnik in der Abfallverbrennung

Die Verfahrenstechnik in der Abfallverbrennung soll sich hier insbesondere auf den brennstoff- und rauchgasseitigen Bereich von Feuerung und Kessel reduzieren und dabei im Wesentlichen den korrosionsrelevanten Bezug herleiten.

3.1 Bis 1970

Die Verfahrenstechnik in der Abfallverbrennung orientierte sich, schon geschichtlich bedingt, weitgehend an den Kenntnissen aus Kohlekraftwerken und teilweise von kleineren Holzöfen.

Grundlegend basiert die Auslegung auf den bekannten Verbrennungsrechnungen wie sie z.B. bei [Baehr 2005] zusammengefasst werden und auf der stöchiometrischen Zuweisung von Spezies zum Sauerstoff und den entsprechenden Enthalpien der vollständigen Verbrennung. Zum Stoffumsatz in der Verbrennung wurden u.a. bereits von [Gumz 1961] die wichtigen Teilprozesse der Verbrennung, d.h. Trocknung, Pyrolyse, Vergasung, Verbrennung, Nachverbrennung, herausgearbeitet. D.h. bereits zur Zeit, in der man sich begann intensiver mit der Korrosion in MVA zu beschäftigen, waren in der Verbrennungstechnik die Grundlagen bereits bekannt. Die wesentlichen Stoffdaten für die Berechnung des Umsatzes der Grundelemente C, H, O, N, S, Cl zu den Verbrennungsprodukten waren schon lange ermittelt. Selbst die Umwandlung der Minoritätskomponenten wie Alkalien, Erdalkalien, Schwermetalle etc. zu Einzelphasen konnte im Rahmen thermodynamischer Berechnungen bereits zuverlässig berechnet werden.

3.2 1970 bis 1995

In den Jahren bis 1990 wurden die Anlagen neben der Berechnung von Globalverbrennungsrechnungen im Wesentlichen auf der Basis von Erfahrungen bzw. Trail-and-Error errichtet. Wissen wurde in verschiedenen Nomogrammen niedergelegt. Zahlreiche davon sind bei [Reimann und Hämmerli 1995] und [Thomé-Kozmiensky 1994] zusammengetragen worden. Weitere Ausführungen, insbesondere zur Prozessbilanzierung und zu Emissions-Schadstoffbildungen finden sich z.B. in [Scholz 1991].

Zu korrosionsrelevanter Verfahrenstechnik wurde eher wenig Substantielles publiziert. Allerdings ist in dieser Zeit das sogenannte Flingernsche Korrosionsdiagramm entstanden. In diesem wurde von [Kümmel 1994] ein Bezug zwischen der Rohrwandtemperatur und der Rauchgastemperatur aus Erfahrungswerten sowie aus Daten eines vom BMBF geförderten

Forschungsprojektes an der Anlage Düsseldorf-Flingern abgeleitet. Dieses Korrosionsdiagramm erhielt nachfolgend zunehmend Bedeutung für die Argumentation hinsichtlich der korrosionssicheren Auslegung von Kesseln.

3.3 Ab 1995

Ab etwa 1995 wurden interessante verfahrens- und apparatetechnische Anstrengungen unternommen, um der Korrosion Einhalt zu gebieten. Neben den schon erwähnten hinterlüfteten Platten, mit denen in Kombination mit Cladding die Korrosion im 1. Zug auf ein wirtschaftlich vernünftiges Maß reduziert werden konnte, wurden Überlegungen umgesetzt die Endüberhitzung in separaten Einheiten durchzuführen. So wurde in der MVA Mannheim in einem sogenannten Rucksack-Überhitzer mit Gasbeheizung die Endüberhitzung vorgenommen, so dass die Überhitzer im Müllkessel bei niedrigeren Temperaturen erfolgen konnten [Albert 2003]. Die Reduzierung der Rohrwandtemperatur im Überhitzer durch nachgeschaltete Endüberhitzung wurde z.B. auch in der MVA Moerdijk, Niederlande, durch die Übergabe des vorüberhitzten Dampfes an ein nebenstehendes Gaskraftwerk realisiert.

Während die Verminderung der Endüberhitzungstemperatur des Dampfes zwar eine Möglichkeit der Korrosionsminderung ist aber in der Regel zu Lasten des elektrischen Wirkungsgrades geht, wurde alternativ versucht die Rauchgastemperatur bei möglichst hoher Dampf Temperatur so niedrig wie möglich zu halten. Die dafür eingesetzten Verfahren reinigen im Wesentlichen mit Wasser die Züge vor dem Konvektionsteil des Kessels, um die Wärmeübertragung aus dem Rauchgas in den Wasser-Dampf-Kreislauf zu verbessern [Krüger 2010]. Alternativ sorgen Online-Reinigungen mit z.B. Sprengstoff für einen ähnlichen Effekt.

Ein weiterer Ansatz war das Abscheiden von Schadstoffen vor dem Konvektionsteil. Über eine Schadstofffalle, d.h. ein Eco- oder Verdampferbündel mit einer engen Teilung, kann ein erheblicher Anteil (beispielsweise rund 25 %) der chlorhaltigen Aerosolphase vor den Überhitzern abgeschieden werden [Müller 2008]. Durch die kostenintensive Installation hat sich das System bisher insbesondere für Nachrüstungen nicht durchsetzen können.

Grundlegende feuerungstechnische Betrachtungen sind an zahlreichen Stellen durchgeführt worden (z.B. [Scholz 2001]), die aber weniger die Korrosion im Fokus hatten.

Ein besseres Verständnis des Verbrennungsprozesses kann bei dem Ansatz helfen, bestimmte besonders korrosive Chloride entweder gar nicht entstehen zu lassen oder in weniger korrosive umzuwandeln. Dazu wurden Messungen, Simulationen und Berechnungen angestellt, um Zustände zu finden, die potentiell zu den besonders korrosiven Chloriden führen bzw. diese vermeiden [Warnecke 2008]. Zusätzlich hat seit Ende der 90er Jahre die Simulation von Kesseln mittels CFD-Programmen ein weiteres Optimierungspotential eröffnet. Ebenso ist die Simulation der Feuerung große Schritte vorangekommen und mittlerweile in der Lage die Freisetzung bestimmter Chlorspezies zu prognostizieren [Warnecke 2011].

Im Feld des verfahrenstechnischen Verständnisses ist nichtsdestotrotz noch viel Arbeit zu leisten, da die Prozesse schnell unter hohen Temperaturen mit einer extrem hohen Zahl von Species ablaufen.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Es kann zusammenfassend festgehalten werden, dass vor 50 Jahren bereits in kurzer Zeit ein erhebliches Wissen sowohl im Bereich der Hochtemperatur-Chlor-Korrosion als auch im Bereich der Verfahrenstechnik von Abfallverbrennungsanlagen zusammengetragen wurde. Diese wesentlichen Erkenntnisse haben sich dann nur sehr langsam weiterentwickelt. Es scheint hier eine systematische Koordinierung zu fehlen, die offene Fragen zu den richtigen Lösungsgebern kanalisiert.

Die folgenden Fragen sind dabei sicherlich die brennendsten:

1. Verfahrenstechnik:
 - a. Exaktes Freisetungsverhalten der chlorhaltigen Partikel aus dem Brennbett
 - b. Umbildung der Chloride insbesondere in Feuerraum und 1. Zug (mit der Frage, ob Chloride in der Flugphase umgewandelt werden können – z.B. durch bestimmte Temperaturbereiche)
 - c. Anlagerung der Chloride an Rohr und Belag
2. Korrosion:
 - a. Stofftransport der Chloride durch den Belag zur Rohrwand
 - b. Kinetische Beschreibung der chemischen Umsetzung der Chloride in Belag
 - c. Ermittlung des geschwindigkeitsbestimmenden Prozesses.

Die Bearbeitung dieser Fragestellungen wird in den kommenden 3 Jahren mit Hilfe des BMBF-geförderten Forschungsprojektes „VOKos“ im Rahmen des MatRessource-Programms möglich werden.

Besonders relevant ist dabei die Kenntnis der Umsetzung der Chloride im Belag, da die hohen Chloridgehalte der im Rauchgas enthaltenen und teilweise als Belag abgeschiedenen Aerosole dort (d.h. im Belag) massiv reduziert werden (Abbildung 4.1).

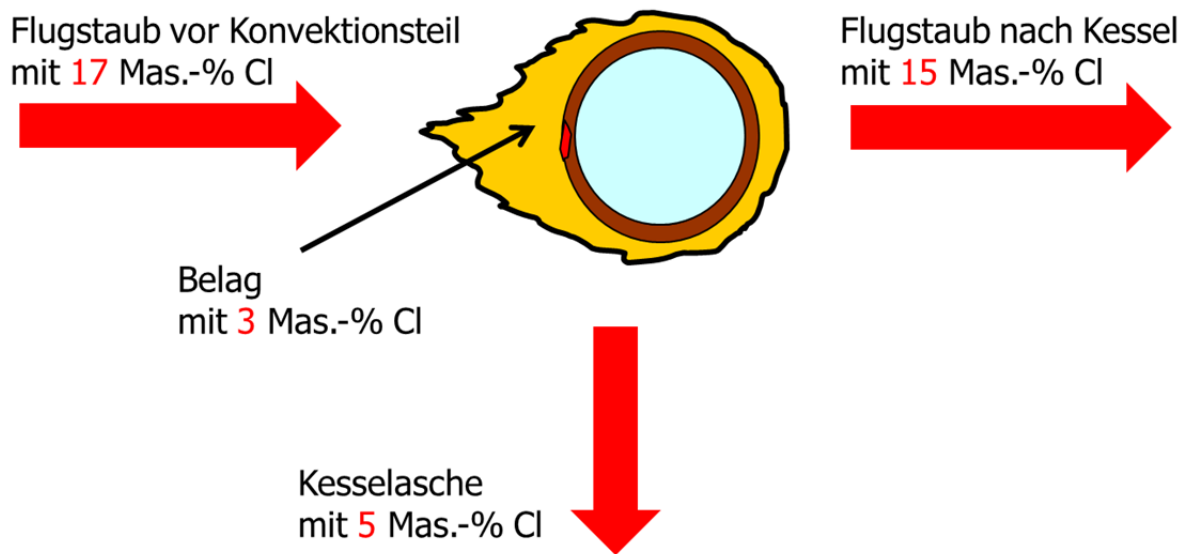


Abbildung 4.1: Chlorgehalte in der Bilanz um den Konvektionsteil eines Kessels

Wichtig ist ferner, dass alle relevanten Einflussgrößen in Betracht gezogen werden. So zeigt gerade die Betrachtung der vergangenen Jahrzehnte oft einen einseitigen Blick auf die Problemstellung. Beispielsweise wurde lange Zeit die Erosion gerade an Stellen hoher Strömungsgeschwindigkeit als ergänzender Mechanismus überbewertet, obwohl der nur in sehr wenigen Fällen relevant sein kann, da die Rohre offensichtlich durch den Belag „geschützt“ sind [Harpeng 2006]. Diese Beobachtungen sowie Messungen von [EU 46 2007] zeigten jedoch den großen Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit. Um deren Einfluss wurde das Flingernsche Korrosionsdiagramm erweitert [Warnecke 2003a]. Da selbstverständlich auch die Höhe des Chlorgehaltes im Rauchgas, als Gas wie auch als Aerosol, ein wichtiges Kriterium sein muss, wird vorgeschlagen, auch diesen Einfluss in das Korrosionsdiagramm aufzunehmen (Abbildung 4.2). Die dort eingefügte gestrichelte Linie ist eine grobe Skizzierung der Zusammenhänge basierend auf lediglich 3 Anlagendatensätzen.

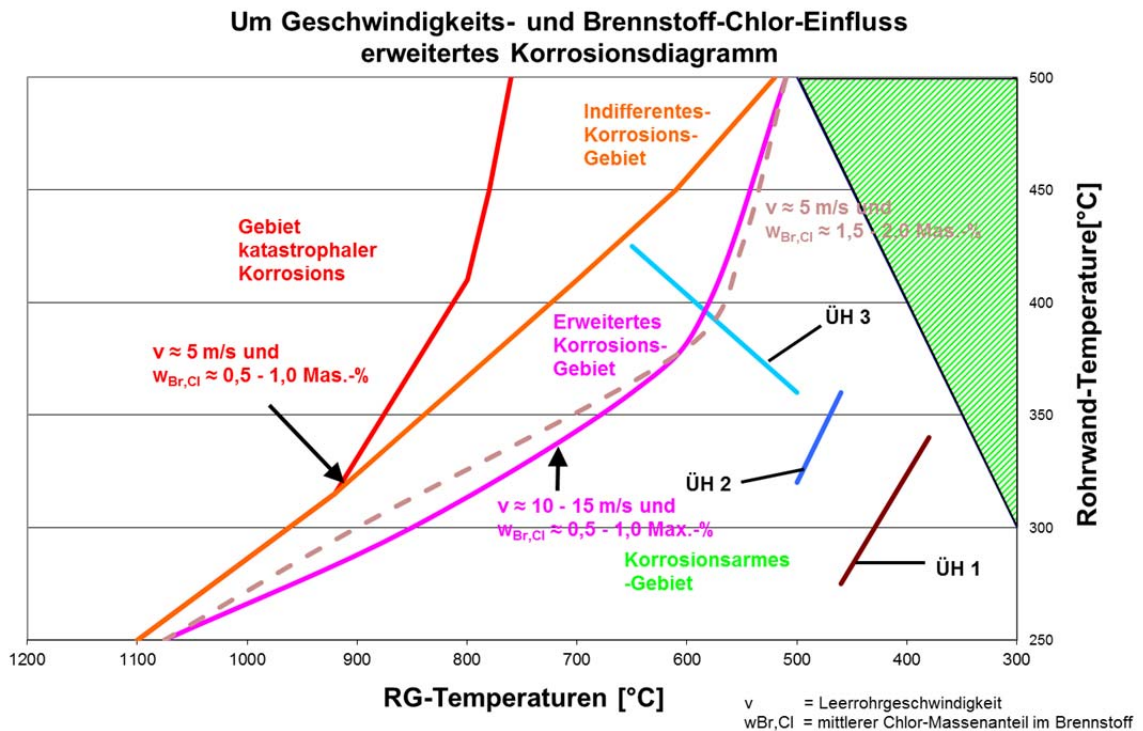


Abbildung 4.2: Um Geschwindigkeits- und Brennstoff-Chlor-Einfluss erweitertes Korrosionsdiagramm

Der hier vorgestellte Abriss der Entwicklung zur Hochtemperatur-Chlor-Korrosion und Verfahrenstechnik in thermischen Abfallbehandlungsanlagen ist sicher nicht vollständig und ersetzt keine eigene Literaturrecherche. Er soll jedoch die Komplexität der Problematik darstellen, die nur durch einen weitergehenden Gedankenaustausch als bisher gelöst werden kann. Zu dieser stärkeren Kooperation sein an dieser Stelle aufgerufen. Dies schließt aber auch Kritik an immer wieder gleichen, nicht weiterführenden Untersuchungen ein, und die Anregung zum Mut, ruhig mal schwierigere Teilprobleme anzugehen.

In dem Sinne sein ein guter Wirkungsgrad gewünscht!

Quellenangaben

[WWW.STADTREINIGUNG-HH.DE 2013] [HTTP://WWW.STADTREINIGUNG-HH.DE/SRHH/OPENCMS/UEBERUNS/UNTERNEHMEN/GESCHICHTE/](http://www.stadtreinigung-hh.de/srhh/opencms/ueberuns/unternehmen/geschichte/)

AEBERLI, H.: Die Müllverbrennung und ihre Probleme hinsichtlich rauchgasseitiger Korrosionen. VGB-Sonderheft „Korrosionen in Müll- und Abfallverbrennungsanlagen“, Düsseldorf, (1970) S. 22 – 29

ALBERT, F. A.: Korrosion bei müllgefeuerten Dampferzeugern – Beobachtungen, Maßnahmen, Erfolge, offene Fragen. In: M. Born (Herausgeber): Rauchgasseitige

Dampferzeugerkorrosion. (Erfahrungen bei der Schadensminderung). Verlag Saxonia, Freiberg i. S. (2003), S. 137-178

ANSEY, J.-W.; AHRENS, F.: Dickschichtvernicken als Korrosionsschutz für Bauteile in Kesselanlagen. VGB PowerTech, 12, 2003, S. 106-110

BAEHR, H.-D.: Thermodynamik. 12. Auflage. Springer Verlag, Düsseldorf (2005)

BOLL, R.H.; PATEL, H.C.: The role of chemical thermodynamics in analyzing gasside problems in boilers. Transaction of the ASME – Journal of Engineering for Power 83, 1961, p. 451-467

BORN, M.; SEIFERT, P.: Chlorkorrosion an Dampferzeugern, VGB-Kraftwerkstechnik 76 (1996)

BORN, M.; SEIFERT, P.: Thermodynamische Berechnungen aus Chlorinduzierten Korrosion an Heizflächen von Feuerungsanlagen. VGB-Techn. Wissensch. Berichte „Wärme Kraftwerke“, VGB-TW, 214 (1997)

BORN, M. U. BACHHIESL, M.: Thermodynamische Grundlagen und Mechanismen der Hochtemperatur-Chlorkorrosion an Dampferzeugern bei der Verbrennung und Mitverbrennung von Abfällen, in: Rauchgasseitige Dampferzeugerkorrosion, Verlag SAXONIA, Freiberg (2003) (ISBN 3-934409-20-2)

BRYERS, R.W.; KEREKES, Z.: Survey of ash deposits and corrosion in refuse fired boilers. VGB-Sonderheft „Korrosionen in Müll- und Abfallverbrennungsanlagen“; Düsseldorf (1970) S. 34 – 41

CRIMMANN, P.: Korrosionsschutz durch Thermisches Spritzen. Tagungsbeitrag, 9. Fachtagung thermische Abfallbehandlung, Berlin, Februar 2004

DEUERLING, CHR.; MAGUHN, J.; NORDSIECK, H.; REZNIKOV, G.; ZIMMERMANN, R.; WARNECKE, R.: Particle sampling in the hot flue gas of a municipal waste incineration plant. In: EAC – European Aerosol Conference 2005 – Conference Proceedings, Poster 373. Gent, 28.08.-02.09.2005

DUNDERDALE, J.; DURIE, R.A.; ET AL.: Studies relating to the behaviour of sodium during the combustion of solid fuels. In: Johnson, H.R.; Littler, D.J. (Hrsg.): Mechanisms of Corrosion by Fuel Impurities. Butterworth, London, 1963, p. 139 – 144

ELSHOUT, A.J.; VAN ENGELEN, B.L.; JELGERSMA, J.H.N.: Untersuchung von Elektrofilterkorrosionen in einer Müllverbrennungsanlage. VGB-Sonderheft „Korrosionen in Müllverbrennungsanlagen“, Düsseldorf (1970)

EU 46: Korrosion in Anlagen zur thermischen Abfallbehandlung – Weiterentwicklung und Optimierung einer online Korrosionssonde. Erstellt für: Bayerische Staatsministerium für Umwelt und Gesundheit. Erstellt von: S. Maisch, R. Warnecke, S. Horn, F. Haider, Schweinfurt; Bearbeitungszeitraum: November 2007 – Februar 2010

FÄßLER, K.; LEIB, H.; SPÄHN, H.: Korrosion an Müllverbrennungskesseln. Mitteilungen der VGB 48, S. 126 – 138, (1968)

GALETZ, M.C.; BAUER, J.T.; SCHÜTZE, M.; NOGUCHI, M.; TAKATOH, C.; CHO, H.: The influence of copper in ash deposits on the corrosion of boiler tube alloys for waste-to-energy plants. In: Materials and Corrosion, 2012, 63, No. 9999

GRABKE, H.J.; REESE, E.; SPIEGEL, M.: „High temperature corrosion of steels by chlorides and deposits from waste incineration.“ Corr. Sci., 37, (1995)

Gumz, W.: Kurzes Handbuch der Brennstoff- und Feuerungstechnik. Springer Verlag: Heidelberg (1962)

GÜNTHER, HANNIS: Gold auf der Straße – Was aus Abfallstoffen werden kann, Dieck & Co. Franckh's Technischer Verlag, Stuttgart, 1929

HAIDER, F.; HORN, S.; MAISCH, S.; WARNECKE, R.: Bestimmung kinetischer Daten zur Sulfatierung von Chloriden. In: VDI-Wissensforum (Hrsg.): Feuerung und Kessel - Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen – Fachkonferenz am 22.-23. Juni 2010 in Frankfurt. Düsseldorf: VDI-Verlag, 2010

HALSTEAD, W.D.; HART, A.B.: The role of chloride in corrosion by flue gas deposits. VGB-Sonderheft "Korrosionen in Müll- und Abfallverbrennungsanlagen", Düsseldorf (1970) S. 48 – 52

HARPENG, J.; WARNECKE, R.: Aussagekraft der Analysen von Belagsproben aus MVA-Kesseln, VDE-Wissensforum, Seminar 430503, Göttingen (2003)

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

HECKLINGER, R.S.; ET AL.: Three Years of Operating Experience with a Waterwall Boiler at the Oceanside Disposal Plant. In: Bryers, R.W. (Hrsg.): Ash Deposits and Corrosion due to Impurities in Combustion Gases. Hemisphere Publishing Corporation, Washington (1978)

- HOHMANN, U.: Kinetische Betrachtungen zur chlorinduzierten Hochtemperaturkorrosion, in: Rauchgasseitige Dampferzeugerkorrosion, Verlag SAXONIA, Freiberg (2003) (ISBN 3-934409-20-2)
- HÖSEL, GOTTFRIED: Unser Abfall aller Zeit: Eine Kulturgeschichte der Städtereinigung. Kommunalschriften-Verlag Jehle München GmbH, München, 1990
- HUCH, R.: Chlorwasserstoffkorrosionen in Müllverbrennungsanlagen. Brennstoff – Wärme – Kraft 18, S. 76 – 79 (1966)
- JACKSON, P. J.: The physicochemical behavior of alkali-metal compounds in fireside boiler deposits. In: JOHNSON, H.R.; LITTLER, D.J. (HRSG.): Mechanisms of Corrosion by Fuel Impurities. Butterworth, London, 1963, p. 484 - 495
- KAUTZ, K.: Korrosionsursachen in Hausmüllverbrennungsanlagen, Mitteilungen der VGB, 57 (1971)
- KAUTZ, K., TICHATSCHKE, J.: Zusammenhänge zwischen Rauchgasverhältnissen, Kesselbelastung und Korrosionen in einer kommunalen Müllverbrennungsanlage, Mitteilungen der VGB, 52, (1972)
- KAUTZ, K.: Kristallchemische Untersuchungen zu den Ursachen der Korrosionen an Dampferzeugern in Müllverbrennungsanlagen, N. Jb. Mineralogische Abhandlungen 123, 3, (1975)
- KAUTZ, K.: The causes of boiler metal wastage in the Stadtwerke Duesseldorf incineration plant. In: Bryers, R.W. (Hrsg.): Arch Deposits and Corrosion Due to Impurities in Combustion Gases. Hemisphere Publishing Corporation, Washington, (1978)
- KELLER, REINER: Müll – Die gesellschaftliche Konstruktion des Wertvollen. Die öffentliche Diskussion über Abfall in Deutschland und Frankreich. 2. Auflage. VS Verlag für Sozialwissenschaften / GWW Fachverlage GmbH, Wiesbaden, 2009.
- KÖHLE, H.: Feuerseitige Ablagerungen und Korrosionen bei Müllverbrennungskesseln. Mitteilungen der VGB, (1966), S. 177 – 179
- KRÜGER, J.; DREXLER, J.: Korrosionen an Membranwänden im Feuerraum durch thermisch-mechanische Beanspruchung der Feuerfestauskleidung. VGB-Fachtagung Thermische Abfallverwertung 1997
- Krüger, J.: Verhalten von Tropfen bei der Online-Kesselreinigung mit Wasser. In: Thomé-Kozmiensky, K.J.; Beckmann, M.: Energie aus Abfall – Band 7. TK Verlag: Neuruppin (2010) p. 313 - 325

KÜMMEL, J.: Dampfkessel in hausmüll- bzw. Restmüllverbrennungsanlagen. VDI (Hrsg.):

MAYRHUBER, J.: *Hochtemperaturkorrosion metallischer Werkstoffe in realen und synthetischen Rauchgasen der thermischen Müllentsorgung*. Dissertation. Universität Graz, 1992

MAISCH, S.; HAIDER, F.; HORN, S.; MÜLLER, V.; WARNECKE, R.: Quantifizierte Korrosionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Rohrwand- und Rauchgastemperatur. In: VDI-Wissensforum (Hrsg.): *Feuerung und Kessel - Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen – Fachkonferenz am 22.-23. Juni 2010 in Frankfurt*. Düsseldorf: VDI-Verlag, 2010

METSCHKE, J.; SPIEGEL, W.; GRUBER, K.; MAGEL, G.; MÜLLER, W.: Endbericht EU22 - Systematisierung und Bewertung von verfügbaren Maßnahmen zur Korrosionsminderung in der betrieblichen Praxis von MVA mittels partikelförmiger Rauchgasbestandteile. Bayerisches Staatsministerium für Umwelt, Gesundheit und Verbraucherschutz (2004)

MILLER, P.D.; ET AL.: The mechanism in High Temperature Corrosion in Municipal Incinerators, *Corrosion*, Vol. 28, (1972)

MÜLLER, V.; WARNECKE, R.: Erste Erfahrungen mit der „Schweinfurter Schadstofffalle“. In: VDI-Wissensforum (Hrsg.): *Technikforum – Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion in Großfeuerungsanlagen – Seminar am 12.-13. Juni 2008 in Oberhausen*. Düsseldorf: VDI-Verlag, 2008

NORDSIECK, H.; MÜLLER, V.; WARNECKE, R.: Partikel aus kondensierbaren Rauchgas-Bestandteilen in MVA-Kesseln. In: VDI-Wissensforum (Hrsg.): *Feuerung und Kessel - Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen – Fachkonferenz am 22.-23. Juni 2010 in Frankfurt*. Düsseldorf: VDI-Verlag, 2010

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

NOWAK, F.: Korrosionsprobleme bei der Müllverbrennung. *Mitteilungen der VGB* (1967), S. 388 – 396

POLLMANN, S.: Röntgenographische Untersuchungen rauchgasseitiger Verschlackungs- und Korrosionsprodukte in Dampferzeugeranlagen. *Chemie – Ingenieur – Technik*, 39, S. 955 – 963, (1967)

RADEMAKERS, P. ET AL.: Componenten voor Installaties voor Thermische Afvalverwerking, TCC (NCC-Project) Rapport 94 M. 07816/RAD (1994)

- RAHMEL, A.: Einige physikalisch-chemische Gesichtspunkte der Korrosion durch Salzschmelzen. VGB-Sonderheft „Korrosionen in Müll- und Abfallverbrennungsanlagen“, Düsseldorf, (1970) S. 42 - 48
- RASCH, R.: Thermodynamik der Hochtemperaturkorrosionen – Ergänzung von Laboratoriums- und Betriebsversuchen. VGB-Sonderheft „Korrosionen in Müll- und Abfallverbrennungsanlagen“, Düsseldorf (1970) S. 52 – 59
- REIMANN, D.O.; HÄMMERLI, H.: Verbrennungstechnik für Abfälle in Theorie und Praxis. Schriftenreihe Umweltschutz, Bamberg (1995)
- SCHIRMER, U.; THÖMEN, H.J.: Korrosionen und Verschmutzungen in Müllverbrennungsanlagen – Ursachen, Wirkungen, Gegenmaßnahmen. In: Int. VGB-Konferenz „Verschlackungen, Verschmutzungen und Korrosionen in Wärmekraftwerken, Essen, (1984)
- SCHOLZ, R.; BECKMANN, M.; SCHULENBURG, F.: Möglichkeiten der Verbrennungsführung bei Restmüll in Rostfeuerungsanlagen. Müllverbrennung und Entsorgung. Tagung: Prozeßführung und Verfahrenstechnik der Müllverbrennung. VDI-Bericht Nr. 895. Essen 18./19. Juni 1991
- SCHOLZ, R.; BECKMANN, M.; SCHULENBURG, F.: Abfallbehandlung in thermischen Verfahren. Verbrennung, Vergasung, Pyrolyse, Verfahrens- und Anlagenkonzepte. B.G. Teubner. Stuttgart, Leipzig, Wiesbaden. 2001
- SPIEGEL, M.: „Salt melt induced corrosion of metallic materials in waste incineration plants“ Mater. and Corr. 50, (1999) M. SPIEGEL: „The Role of Molten Salts in the Corrosion of metals in Waste Incineration Plants“ Molten Salt Forum Vol. 7 (2003), Trans Tech Publications, Switzerland
- SPIEGEL, M.: Reaktionen und Korrosion im System Rauchgase, Flugasche und metallische Rohrwerkstoffe, Habilitationsschrift RWTH Aachen, shaker verlag, isbn 3-8322-1257-4, (2003)
- SPIEGEL, M.; WARNECKE, R.: Performance of thermal spray coatings under waste incineration conditions. NACE CORROSION' 00, Houston (Texas), paper no. 01182 (2000)
- SPIEGEL, M.; WARNECKE, R.: Korrosion hochlegierter Stähle und nichtmetallischer Werkstoffe unter Müllverbrennungsbedingungen. In: VDI-Werkstofftechnik (Hrsg.): *Korrosion in energieerzeugenden Anlagen – VDI/VGB-Fachtagung in Würzburg am 18.-19.09.2002*. Düsseldorf: VDI-Verlag, 2002

- SPIEGEL, W.; HERZOG, T.: Möglichkeiten zur Optimierung der Nutzungskapazität von Schweißplattierungen mit Nickel-Basislegierungen als Korrosionsschutz von Verdampferflächen und Überhitzerrohren in MVAs und Biomasse-HKW. In: VDI (Hrsg.): Korrosion in energieerzeugenden Anlagen – Tagung, September 2002. VDI: Düsseldorf, (2002)
- SPIEGEL, W.; MAGEL, G.; BECKMANN, M.; KRÜGER, S.: Nutzung der Wärmestrommessungen in MVA, Biomasse- und EBS-Verbrennungsanlagen zur Einflussnahme auf die Dampferzeugerkorrosion In: Born (Hrsg.): Dampferzeugerkorrosion 2009 – Tagung, September 2009. Saxonia: Freiberg, (2009)
- SCHROER, C.; KONYS, J.: RAUCHGASSEITIGE HOCHTEMPERATUR-KORROSION IN MÜLLVERBRENNUNGSANLAGEN – ERGEBNISSE UND BEWERTUNG EINER LITERATURRECHERCHE – FORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH, KARLSRUHE (2002)
- SUNDSTRÖM, G.; STEEN, B.: Untersuchung der Chlorwasserstoffemission bei der Verbrennung von Hausmüll unter Beimischung von PVC. Bericht des Komitees der Ingeniösvetenskapsakademi, Ingeniösvetenskapsakademi Mitteilung 160, Stockholm, 1969
- THÖMEN, K.H.; TICHATSCHKE, J.; KAUTZ, K.: Über den Einfluss der verstärkten Verfeuerung von vorzerkleinertem Sperrmüll. VGB Kraftwerkstechnik, 56 (1976)
- THOMÉ-KOZMIENSKY, K. J.: Thermische Abfallbehandlung. EF-Verlag. Berlin. 1994
- VAUGHAN, D.A.; KRAUSE, H.H.; BOYEL, W.K.: Chloride Corrosion and its inhibition in refuse firing, In: Bryers, R.W. (Hrsg.): Ash Deposits and Corrosion Due to Impurities in Combustion Gases, Hemisphere Publishing Corporation, Washington (1978)
- WALDMANN, B.; B.; HAIDER, F.; HORN, S.; WARNECKE, R.: Corrosion monitoring in Waste to Energy (WtE) Plants. In: European Federation of Corrosion (Hrsg.): The European Corrosion Congress 2008 – Tagung am 07.-11. September 2008 in Edinburgh. Frankfurt a. M.: Dechema, 2008
- WARNECKE, R.: Messungen an unterschiedlichen Messebenen in Feuerraum und 1. Zug der Linien 1 und 3 einer MVA. Würzburg: Noell - Interner Bericht, (1999)
- WARNECKE, R.; KAUTZ, K.: Die Auswirkungen der Mitverbrennung von Produktionsabfällen in Hausmüllverbrennungsanlagen auf feuerraum-/ rauchgasseitige Probleme in unterschiedlichen Anlagen, VDI-Berichte Nr. 1540 (2000)
- WARNECKE, R.: Neue Ansätze zum Verständnis der belagsinduzierten Korrosion bei unterschiedlichen physikalischen Bedingungen, VDI-Wissensforum, Seminar 430503, Göttingen (2003a)

- WARNECKE, R.: Korrosion unter Berücksichtigung von Strömungsgeschwindigkeit und Reaktionsenthalpie. In: „Rauchgasseitige Dampferzeugerkorrosion“, Verlag SAXONIA, Freiberg (2003b)
- WARNECKE, R.; KAUTZ, K.: Übersicht über die verschiedenen Korrosions-Modelle zur Hochtemperatur-Korrosion. In: VDI-Wissensforum (Hrsg.): Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen – Seminar am 04.-05. Mai 2004 in Göttingen. Düsseldorf: VDI-Verlag, (2004)
- WARNECKE, R.; HORN, S.; WEGHAUS, M.: Feuerungssimulation zur Aufdeckung korrosiver Chloride. In: VDI-Wissensforum (Hrsg.): Technikforum – Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion in Großfeuerungsanlagen – Seminar am 12.-13. Juni 2008 in Oberhausen. Düsseldorf: VDI-Verlag, 2008
- WARNECKE, R.; DANZ, P.; MÜLLER, V.; WEGHAUS, M.; ZWIELLEHNER, M.: Validierung des Feuerungsprogramms „CombAte“ zur Prognose des Feuerungsverhaltens. In: VDI-Wissensforum (Hrsg.): Feuerung und Kessel - Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen – Fachkonferenz am 07.-08. Juni 2011 in Kassel. Düsseldorf: VDI-Verlag, 2011
- WOLFSKEHL, O.: Verhütung und Reparatur von Korrosionsschäden in Müllverbrennungsanlagen. VGB-Sonderheft „Korrosionen in Müll- und Abfallverbrennungsanlagen“, Düsseldorf (1970) S. 19 – 22