

IGF-Forschungsvorhaben-Nr:	17365 N
Bewilligungszeitraum:	01.02.2012 bis 31.07.2015
Forschungsthema:	Verbesserung von Auswahl und Lebensdauer metallischer Werkstoffe im Hochtemperaturbereich von Zementdrehöfen unter Berücksichtigung der einwirkenden Gasatmosphäre

1 Einleitung

Für die bindenden und festigkeitsentwickelnden Eigenschaften des Zementes sind die hydraulisch aktiven Mineralphasen Tricalciumsilikat (C_3S) und Dicalciumsilikat (C_2S) verantwortlich. Zur Herstellung der hydraulischen Zementklinkerphasen werden sehr hohe Brenntemperaturen benötigt, die bis zu 2000 °C (Gasphase) in der Sinterzone des Drehrohrofens betragen können. Um eine hohe thermische Effizienz des Produktionsprozesses zu erreichen und den Schutz der Stützkonstruktion aus Stahl zu gewährleisten, müssen die Innenwände aller am Herstellungsprozess beteiligten Anlagenteile mit Feuerfestmaterial ausgekleidet werden. Vor allem in den senkrecht angeordneten Vorwärmerbereichen müssen die Ausmauerungen mit metallischen Befestigungssystemen an der äußeren Stützkonstruktion fixiert werden. In diesen Bereichen erreicht die Gasatmosphäre Temperaturen von bis zu 1200 °C. Dadurch, dass die heiße Gasatmosphäre große Anteile an korrosiven Substanzen wie Schwefeldioxid (SO_2), Chlorwasserstoff (HCl) und sowohl chloridische als auch sulfatische Alkalisalze enthält, sind die in diesen Bereichen eingesetzten Metallkomponenten besonders der Hochtemperaturkorrosion ausgesetzt. Zurzeit wird diesem Problem durch hoch mit Chrom und Nickel legierte Stahlwerkstoffe begegnet. Diese Legierungselemente sollen den Werkstoff zum einen vor dem chemischen Angriff bewahren und sich zum anderen positiv auf die mechanischen Eigenschaften auswirken. Jedoch zeigt die praktische Erfahrung in den Zementwerken, dass das Korrosionsproblem nicht ausreichend mit dieser Werkstoffklasse gelöst werden kann. Gerade der Einsatz neuer Legierungskonzepte, wie z. B. mangan- und stickstoffhaltiger, austenitischer Stahlwerkstoffe, hat noch keinen Zugang zu diesen Anwendungen gefunden. Ein wesentlicher Grund dafür ist, dass bisher keine Langzeituntersuchungen zur Korrosionsbeständigkeit und zur Gefügestabilität sowohl der üblicherweise eingesetzten Legierungen als auch der Alternativen durchgeführt wurden.

Stoffe, die im Hochtemperaturbereich von Zementdrehofenanlagen korrosiv wirken, werden mit den Brenn- und Rohstoffen in den Prozess eingetragen. Insofern werden Korrosionsschäden bereits seit jeher festgestellt. Allerdings hat der in den vergangenen Jahren deutlich zugenommene Einsatz alternativer Brenn- und Rohstoffe zu einer Veränderung der Ofenatmosphäre geführt, die die Werkstoffkonzepte vor neue Herausforderungen stellt. Aus wirtschaftlichen Gründen ist die Herstellung von Zement ohne Einsatz dieser Stoffe heute in Deutschland nicht mehr realisierbar. In einzelnen Zementwerken werden bereits 80 - 90 % des Brennstoffbedarfs durch alternative Brennstoffe gedeckt. Zur Illustration dieses Trends dient, **Bild 1**, das den Anteil der eingesetzten alternativen Brennstoffe am Gesamtbrennstoffenergiebedarf der deutschen Zementindustrie seit 1987 darstellt. Mittlerweile liegt die durchschnittliche Substitutionsrate bei 63 % (2014).

Um diesen Veränderungen des Brennstoffmixes gerecht zu werden, war das Ziel dieses von der AIF/IGF geförderten Forschungsvorhabens, die bestehenden Werkstoffkonzepte auf ihre

Tauglichkeit zu überprüfen und neue am Markt verfügbare Konzepte zu testen, um einen sicheren Anlagenbetrieb in den bisher üblichen Wartungsintervallen von mindestens einem Jahr sicherstellen zu können. Die Notwendigkeit einer Neubewertung der Anlagenkomponenten auf ihre Korrosionsbeständigkeit ergab sich aus der Tatsache, dass es in den Bereichen des Ofeneinlaufs, den unteren Zyklonstufen, dem Bypassabzug und dem Drehrohrföfenmantel immer wieder zu Schädigungen der Haltesysteme und der Ofenmantelschüsse kam. Zur Instandhaltung der Anlage müssen damit mehr Zeit und Geldmittel durch die Betriebe aufgewendet werden. Ein weiteres Ziel bestand in der Identifizierung der Hauptschadensmechanismen in den unterschiedlichen Temperaturzonen der Ofenanlagen.

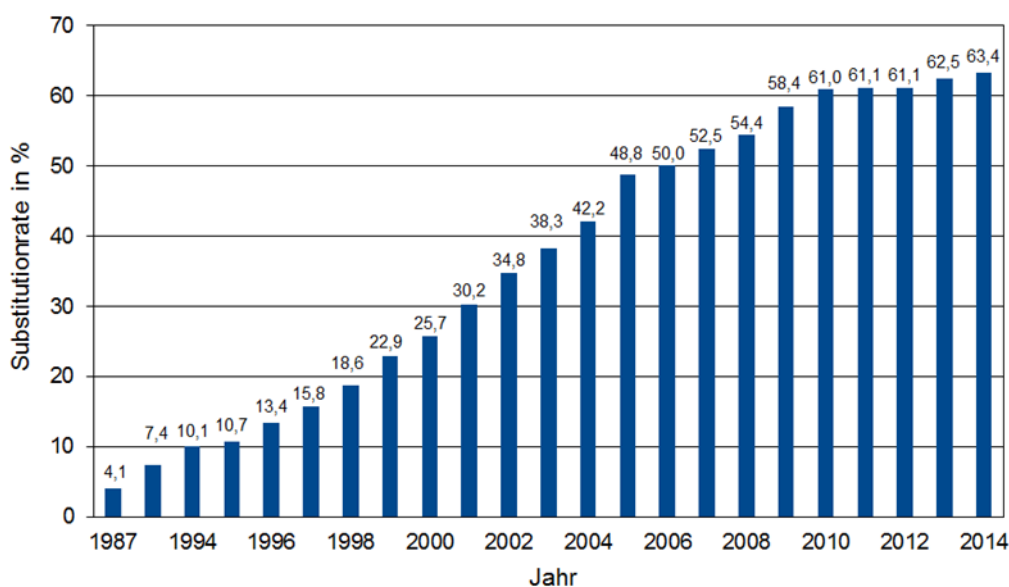


Bild 1 Anteil alternativer Brennstoffe am Gesamt-Brennstoffenergiebedarf der deutschen Zementindustrie

Eine Übertragung vorliegender Erkenntnisse aus der Müllverbrennungstechnik auf die Bedingungen der Zementindustrie ist kaum möglich. Ein Hauptgrund dafür liegt in den unterschiedlichen Verbrennungsgasatmosphären. **Tabelle 1** gibt einen vergleichenden Überblick über die Gehalte relevanter Gaskomponenten der verschiedenen Verbrennungsanlagen wieder. Vor allem die Größenordnungen der reaktiven Substanzen in einem Zementwerkprozessgas unterscheiden sich von denen der Energie- und Wärmeerzeugungsanlagen.

Tabelle 1 Charakteristische Volumenprozent der Prozessgaskomponenten von Zementwerken, Müllverbrennungsanlagen und Kohlekraftwerken im Vergleich, n.a. = nicht angegeben

Spezies:	SO ₂	HCl	O ₂	CO ₂	H ₂ O	N ₂
	Gehalt, Vol.-%					
Zementwerke	0,5 - 2	0,0015	1-4	25	4-7	~ 64
Müllverbrennungsanlagen	0,01	0,2	7	n.a.	10	Rest
Kohlekraftwerke	0,2	0,005	7	n.a.	10	Rest

2 Ziel und Umfang der Untersuchungen

Um Lösungsvorschläge für eine Verminderung von Korrosion zu erarbeiten, wurde im Rahmen dieses Forschungsprojektes untersucht

- wie die Ofenatmosphäre in den Heißbereichen der untersuchten Ofenanlagen zusammengesetzt war,
- wie hoch die Konzentration an schädigenden Komponenten wie z.B. SO₂ oder HCl in der Gasatmosphäre war,
- welche Korrosionsprodukte in Abhängigkeit von der zementwerksspezifischen Gasatmosphäre und den vorkommenden Salzen bei Temperaturen zwischen 700 und 1000 °C gebildet wurden,
- inwieweit Rückschlüsse aus den Korrosionsprodukten am Drehrohr auf die Gasatmosphäre im Drehrohrfen gezogen werden können.

Im Hinblick auf die spätere Auswahl der Werkstoffe wurde untersucht,

- wie groß die Korrosionsbeständigkeit verschiedener Stahlsorten (Ferrite, Duplex-SS, Austenite) gegenüber unterschiedlichen Gaszusammensetzungen und Salzmischungen und
- wie stark die Neigung zu Phasenausscheidungen unter Laborbedingungen bei den untersuchten Legierungen war.

Darauf basierend sollten Maßnahmen zur Unterdrückung der Schadensbilder getroffen und Werkstoffkonzepte vorgeschlagen werden, die die Anlagenlebensdauer kosteneffizient verlängern können. Weiterhin sollten Maßnahmen aufgezeigt werden, die den Korrosionsfortschritt des Ofenmantelmaterials verringern sollten.

Folgende Untersuchungen wurden durchgeführt:

- Betriebsmessungen zur Bestimmung der Ofenatmosphäre
- Auswertung von Betriebsdaten der Ofenanlagen
- Einbau von Opferblechen
- Laborversuche an verschiedenen Legierungen mit simulierten Gasatmosphären
- Einbau von Ankern in Versuchsfeldern zur in situ-Untersuchung
- Begehung der Anlagen und Untersuchung / Feststellung von Korrosionsschäden

3 Korrosion im Heißbereich von Ofenanlagen der Zementindustrie

3.1 Innere Kreisläufe von leichtflüchtigen und korrosionsinduzierenden Verbindungen im Heißbereich der Klinkerherstellung

Die zur Klinkerproduktion benötigten Rohstoffe Kalkstein, Mergel, Ton und die verschiedenen Korrekturstoffe beinhalten je nach Herkunft unterschiedlich starke Konzentrationen kreislaufbildender und gleichzeitig korrosiver Stoffe. Diese liegen als organisch und anorganisch gebundene Sulfate, Sulfide, Chloride und Alkalien vor, die bei der Erhitzung des Rohmehls im Wärmetauscher bei unterschiedlichen Temperaturen freigesetzt werden. Des Weiteren werden zusätzlich signifikante Massenströme von Sulfaten und Chloriden durch die eingesetzten Brennstoffe in das System eingebracht.

Ohne den Einsatz von Maßnahmen zur Entlastung des inneren Kreislaufs, können die Chlor- und Schwefelsalze Konzentrationsniveaus erreichen, die zu starker Ansatzbildung bis hin zu Betriebsstörungen führen können. Aus diesem Grund wird üblicherweise ab einem Chlorinput von 0,4 - 0,6 g (Cl-)/kg (Klinker) ein sogenannter Bypass am Ofeneinlauf installiert. [VDZ13; SPR82; LOC72; MEI79].

3.2 Feuerfestbau im Wärmetauscher

Im Zyklonvorwärmer einer Zementdrehofenanlage werden in der Regel hochlegierte hitzebeständige Stähle mit hohen Anteilen von Chrom und Nickel eingesetzt. Weiterhin sind je nach Stahlsorte weitere Legierungselemente wie Silizium, Mangan, Stickstoff und etc. vertreten. Diese Werkstoffklasse wird heutzutage als Standardmaterial ausgewählt, um den Ansprüchen an die Korrosionsbeständigkeit und eine ausreichende Zeitstandfestigkeit für den Einsatzbereich in der Feuerfestausmauerung gerecht zu werden. Bei detaillierter Betrachtung kann festgestellt werden, dass durch die Einbettung im Feuerfestmaterial nur einige wenige Faktoren die auftretende Hochtemperaturkorrosion am Anker verursachen. Dabei sind nur diejenigen Einflüsse von Relevanz, welche direkt an der Grenzfläche Anker – Feuerfestmaterial auftreten. Demnach kommen die Faktoren Temperatur, an der Grenzschicht vorhandene Salz- bzw. Mineralmischungen und die durch die Feuerfestausmauerung diffundierte Gasatmosphäre in Betracht, die Ankerkorrosion wesentlich zu beeinflussen.

Die in der Atmosphäre im Heißbereich des Wärmetauschers in unterschiedlicher Konzentration auftretenden chloridischen und sulfatischen Alkalisalze sowie korrosive Gase greifen die einzelnen Legierungskomponenten selektiv an und schädigen somit die Stahlanker. Die Feuerfestausmauerung ist aufgrund der Materialeigenschaften, ihres strukturellen Aufbaus und der Einbauweise nicht vollkommen gas- bzw. diffusionsdicht. Durch Dehnungsfugen im Mauerwerk, Fehler während des Einbaus, Mikro- und Makrorisse im Gefüge des eingesetzten Materials und Degradationseffekte im Laufe der Einsatzzeit entstehen für korrosiv wirkende Medien eine Vielzahl von nicht vermeidbaren Eintrittsmöglichkeiten. Bei den gegebenen Gastemperaturen im Ofeneinlauf, Calcinator und den untersten Zyklonstufen diffundieren dampfförmige Salze wie NaCl, Na₂SO₄, KCl und die korrosionsrelevanten Gase SO₂ und HCl durch die Verschleißschicht der Feuerfestausmauerung.

3.3 Feuerfestbau im Drehrohrofen

Der Drehrohrofen kann aufgrund unterschiedlicher thermischer und chemischer Beanspruchung in mehrere Zonen eingeteilt werden. Auf dieser Basis werden die Qualitäten der jeweils einzusetzenden Feuerfeststeine ausgewählt und eingebaut. Die Steine bilden einen selbsttragenden Ring, der sich in manchen Fällen bei Betrieb in Relativbewegung zum Drehrohrmantel befindet. Ein Nachteil aller auf dem Markt verfügbaren Steine ist deren Porosität und die damit verbundene mangelnde Diffusionsdichtigkeit. Dies führt dazu, dass auch der Ofenmantel den korrosiven Medien ausgesetzt wird, sodass erhöhte Einträge korrosiver Stoffe zur in der Praxis beobachteten erhöhten Ofenmantelkorrosion führen können. Maßnahmen zur Vermeidung der Ofenmantelkorrosion, wie z. B. die Behandlung des Ofenmantels mit Phosphorsäure, ist in der Literatur kontrovers diskutiert worden [MOS97, KÖT93]. Auch sind bisherige Untersuchungen von Schäden und Versuche mit Hilfe von Beschichtungen und Diffusionsbarrieren nur vereinzelt und nicht systematisch durchgeführt worden [NIE06; POT04; JON99].

4 Auswahl der Ofenanlagen für Betriebsuntersuchungen

Als wichtiges Kriterium bei der Auswahl der Zementwerke für die Betriebsuntersuchungen diene die Substitutionsrate der fossilen Brennstoffe durch alternative Brennstoffe, da durch die alternativen Brennstoffe zusätzliche korrosive Substanzen in die Ofenanlage gelangen. Die mittlere Substitutionsrate der teilnehmenden Werke A, B und C lag bei 65 %. **Bild 2** zeigt die Chlorid- und SO_3 -Konzentrationen im Heißmehl verschiedener Zementwerke und die damit verbundene Problematik der Ansatzbildung. Die Heißmehle der untersuchten Werke (im Bild in rot, gelb und grün) repräsentierten damit die möglichen drei Fälle – von relativ niedrigen bis hohen Konzentrationen von Chlorid und Sulfat. Sie stellten ein weiteres Auswahlkriterium für die zu untersuchenden Werke dar, da die Konzentrationen von Chlorid und Sulfat im Heißmehl als Indikatoren für die Intensität der inneren Zirkulation korrosiver Substanzen gelten.

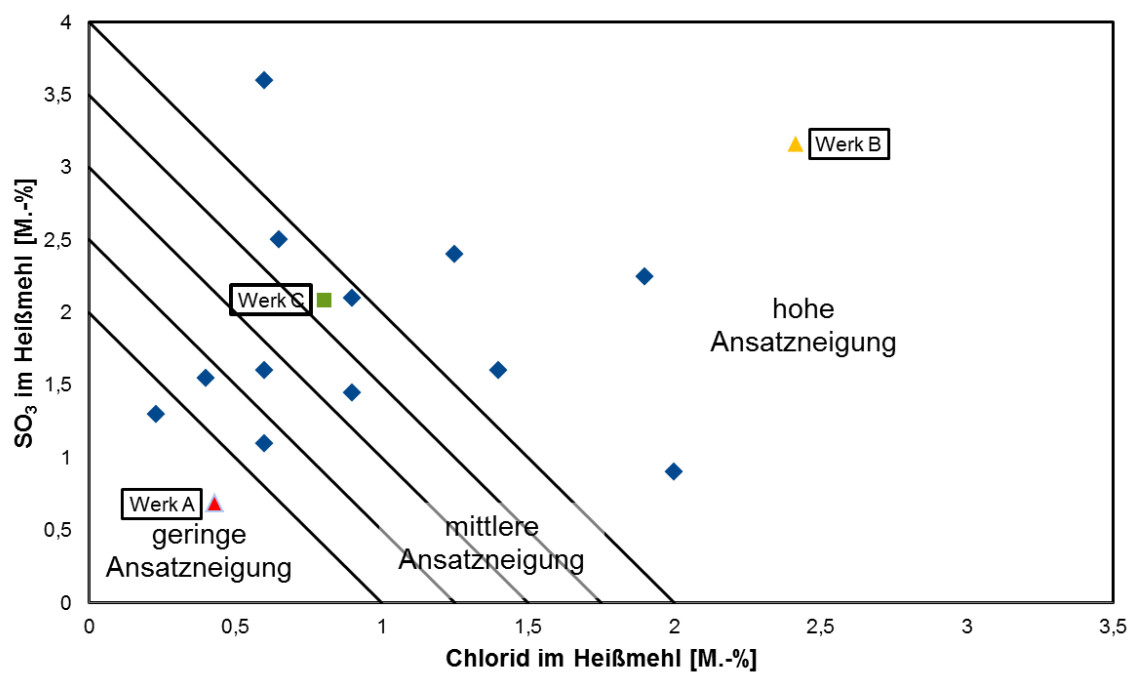


Bild 2 Vergleich der Sulfat- (als SO_3) und Cl^- - Konzentrationen im Heißmehl

5 Umfang der Untersuchungen

5.1 Durchführung von Betriebsmessungen

Zur Bestimmung der Zusammensetzung der Ofenatmosphäre wurden Gasanalysemessungen in den drei Zementwerken, je nach Anlagenkonfiguration und lokalen Gegebenheiten, im Ofeneinlauf bzw. im Steigschacht (vgl. **Bild 3**) durchgeführt, da dieser Bereich am stärksten von Korrosionserscheinungen betroffen ist und er die Ofenatmosphäre in Abhängigkeit der ausgebildeten Stoffkreisläufe repräsentiert. Durch die Messungen sollten die möglichen Quellen der korrosiven Gaskomponenten qualitativ und quantitativ ermittelt werden. Bei den In-situ-Gasanalysemessungen wurde eine wassergekühlte Sonde mit Keramikfilter eingesetzt. Dabei wurden die Gaskonzentrationen von Kohlenstoffdioxid (CO_2), Kohlenstoffmonoxid (CO), Sauerstoff (O_2), Stickstoffdioxid (NO_2), Schwefeldioxid (SO_2) und Stickstoffmonoxid (NO) im Ofenabgas kontinuierlich gemessen. Darüber hinaus wurden maximal mögliche Konzentrationen der wichtigen Kreislaufkomponenten (SO_2 und HCl) auf Basis der Analysedaten berechnet.

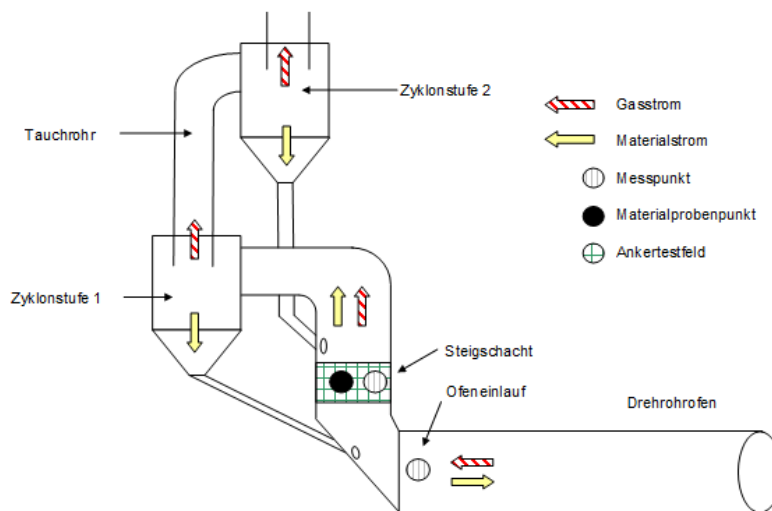


Bild 3 Prinzipskizze des Heißbereichs des Zementklinker-Brennprozesses mit Messpunkten

5.2 Auswertung von Betriebsdaten der Ofenanlagen

Zur Bewertung der Betriebssituation (einschl. Kreislaufsniveau) wurden Betriebsdaten der Werke gesichtet und analysiert. Folgende für den Projektzeitraum relevante Daten wurden von den Werken – sofern vorhanden – zur Verfügung gestellt: Aufgabemengen und Zusammensetzung von Roh- und Brennstoffen, produzierte Klinkermengen und die chemische Zusammensetzung des Klinkers, Temperaturen in den Zyklonstufen und Ofeneinlauf, Analysenergebnisse von Rohmaterialien, Heißmehlen, Brennstoffen und Stäuben sowie die Emissionswerte. Mithilfe dieser Daten wurden Input- und Outputströme der korrosiven Substanzen in SO_3 - und Cl^- Äquivalent für die drei Werke erstellt. **Bilder 8** und **9** zeigen die Input- und Outputströme in SO_3 - und Cl^- Äquivalent als Pfeildiagramme von einem der Werke.

Da sich erwartungsgemäß zwischen den Input- und Outputströmen immer ein gewisser Bilanzfehlbetrag ergab, handelt es sich bei den Outputströmen um keine genauen Prozentangaben, sondern eher um Größenordnungen, die um den angegebenen Bereich schwanken können. Ferner geben die erstellten Pfeildiagramme der Input- und Outputströme keine Auskunft über das Kreislaufniveau der Komponenten.

5.3 In situ-Untersuchungen im Drehrohrofen

Um die Verminderung von Korrosionserscheinungen am Ofenmantel zu untersuchen, wurde in den drei Ofenanlagen jeweils ein Testfeld mit einem sog. Opferblech in der Sinterzone des Drehrohrofens eingebaut. Die Opferschicht (vgl.) dient als Diffusionsbarriere und gleichzeitig als Opfermaterial, sodass der „Ofenmantel“ ausreichend vor Korrosion geschützt ist.

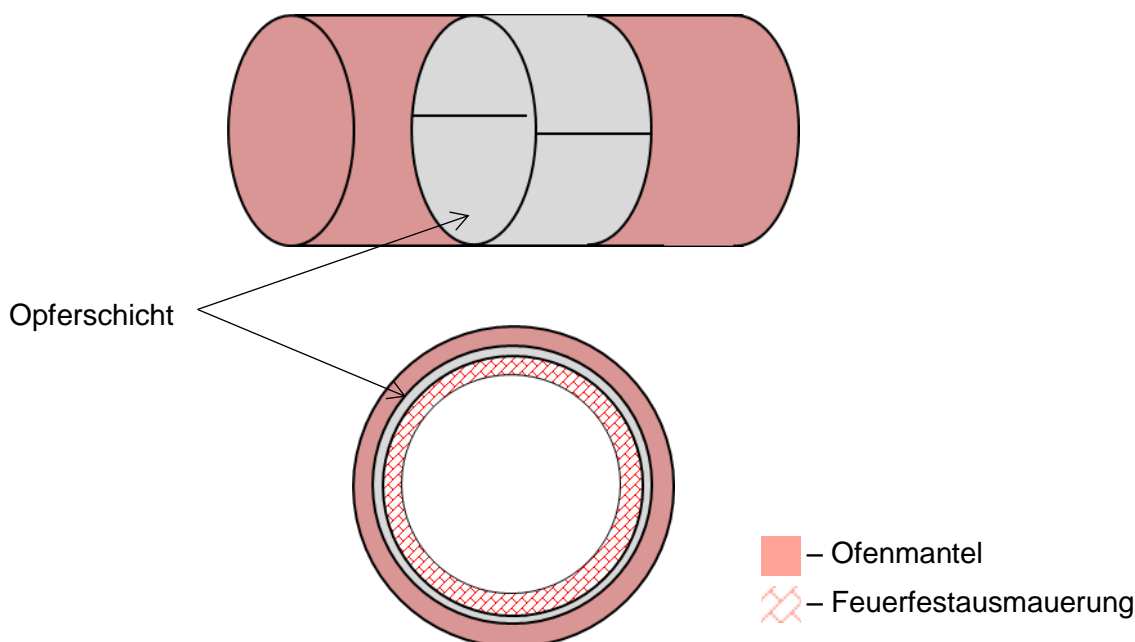


Bild 4 Schematischer Aufbau einer Opferschicht im Drehrohrofen

Das Testfeld, bestehend aus einzelnen Stahlblechen der Größe 2000 mm x 1000 mm x 0,6 mm und der Qualität 1.4404 (ein nichtrostender austenitischer Chrom-Nickel-Molybdän-Stahl mit niedrigem Kohlenstoffgehalt), wurde in einem stark belasteten Bereich (Sinterzone)

des Drehrohrofens eingebaut (vgl. **Bild 5**), wo die Feuerfestausmauerung üblicherweise jedes bzw. alle zwei Jahre ausgetauscht wird. **Tabelle 2** gibt einen Überblick über die Zeiträume, in denen die Opferstahlbleche im Drehrohrofen eingebaut waren.



Bild 5 Opferbleche beim Einbau (links) und nach dem Ausbau (rechts)

Tabelle 2 Zeitraum über den die Opferstahlbleche in-situ eingebaut waren

	Werk A	Werk B	Werk C
Dauer	2 Jahre	1 Jahr	0,5 Jahre

5.4 Laborversuche an verschiedenen Legierungen mit simulierten Gasatmosphären

Bei den Laboruntersuchungen wurden unterschiedliche Werkstoffe in Form von Metallzylindern einem für den Heißbereich einer Zementofenanlage charakteristischen Gasgemisch ausgesetzt (vgl. **Tabelle 1**). Bei der Auswertung der Versuche wurden die spezifischen Massen-/Volumenänderungen und Angriffstiefen (Kennwerte) bestimmt sowie die auftretenden Korrosionserscheinungen metallografisch charakterisiert. Für eine Auswahl der Werkstoffe wurden ebenfalls elektronenmikroskopische Untersuchungen durchgeführt.

In den Laborversuchen wurden fünf unterschiedliche Werkstoffe (Metallzylinder) untersucht:

- 3 austenitische Edelstähle (1.4404, 1.4828, 1.4845)
- 1 Duplexstahl (1.4462)
- 1 ferritischer Stahl (1.4762)

Bei der Auswahl der Legierungen wurden im Wesentlichen die Legierungselemente Nickel und Chrom variiert, einen Überblick liefert hierzu **Bild 6**. Einhergehend mit der Variation der Legierungselemente liegt für die untersuchten Werkstoffe ein unterschiedliches Grundgefüge vor.

Bei den Werkstoffen 1.4828 und 1.4845 handelt es sich um häufig verwendete Stahlsorten für den relevanten Anforderungsbereich. Sie dienen als Vergleich für die weiteren Stahlsorten und wurden zur Überprüfung ihrer Einsatzfähigkeit ebenfalls unter Laborbedingungen ausgelagert.

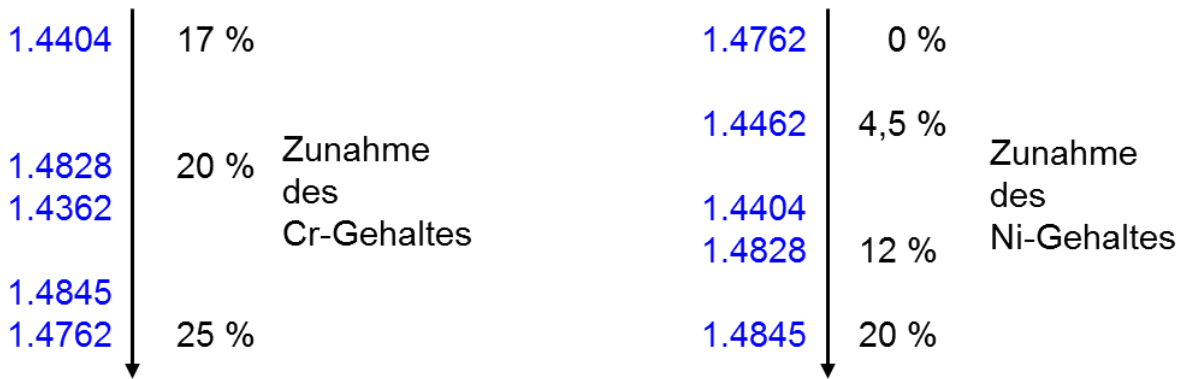


Bild 6 Variation der im Labor untersuchten Werkstoffe sortiert nach den Gehalten an Nickel sowie Chrom

Bei den Laborversuchen wurde die oft im Feuerfestmaterial vorherrschende Salzbelastung berücksichtigt. Dazu wurden die Metallproben von Salzmischungen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen beschichtet. Die Zusammensetzungen der Salzmischungen können der **Tabelle 3** entnommen werden.

Tabelle 3 Mineralogische und chemische Zusammensetzung der verwendeten Salzmischungen (Angaben in Massen-%)

Mineral	Sylvin	Halit	Arkanit		Anhydrit
Chem. Zusammensetzung	KCl	NaCl	K ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	CaSO ₄
Mischung 1 (M1)	50	30	10	10	-
Mischung 2 (M2)	10	10	50	10	20
Mischung 3 (M3)	10	10	60	20	-

Als Auslagerungsdauer für die Laborversuche wurden 1, 10, 100, 1000, 5000 und 10000 h gewählt bei Temperaturen von 700, 850 und 1000 °C.

5.5 Einbau von Ankern in Versuchsfeldern zur In situ-Untersuchung

In enger Rücksprache mit den Werken wurde während der Ofenlaufzeit ein Plan zur Entnahme der Anker erstellt. Die Anzahl der geborgenen Anker und die dazugehörigen Auslagerungszeiten sind der **Tabelle 4** zu entnehmen. Aufgrund betrieblicher Bedingungen konnten nicht alle Anker vollständig geborgen werden.

Tabelle 4 Auslagerungszeiten der in den Betriebsversuchen ausgelagerten Anker für die Werke A bis C sowie Anzahl der geborgenen wie auch verbauten Anker

Werk A	7008 h	12/12
Werk B	6960 h	11/35
Werk C	-	0/13

Zur Kennwertbestimmung der geborgenen Stahlanker wurde ein bekanntes Verfahren auf die in diesem Projekt vorliegenden Anforderungen angepasst. Die Volumenentwicklung der ausgelagerten Stahlanker wurde mittels einer Verdrängungsmessung (vgl. **Bild 7**) bestimmt. Da an den Proben anhaftende Korrosionsprodukte von Wasser zerstört werden können, kam dieses für die Verdrängungsmessung nicht in Frage. Daher wurde Quarzsand verwendet, welcher sich ähnlich dicht wie Wasser um den Anker legen kann. Des Weiteren wurden die Metallproben metallografisch sowie elektronenmikroskopisch untersucht.



Bild 7 Referenzmessung mittels Volumenverdrängung für einen der Anker

5.6 Begehung der Anlagen und Untersuchungen / Feststellungen von Korrosionsschäden

Die wesentlichen Problemstellen bezüglich Korrosion in den verschiedenen Anlagenteilen (Drehrohröfen, Ofeneinlauf und Steigschacht) wurden durch Begehungen während der Winterstillstände identifiziert. Der Steigschacht hat sich dabei als sehr stark belasteter Bereich in der Anlage herausgestellt und wurde deshalb für den Einbau der Proben festgelegt. Die jeweiligen Auslagerungspositionen der einzubauenden Anker und der Opferschichten wurden in Abstimmung mit der jeweiligen Werksleitung bestimmt, die Opferschicht und die Anker wurden eingebaut und später wieder ausgebaut.

Eine Übersicht der verwendeten Werkstoffe für die eingebauten Anker ist in der **Tabelle 5** wiedergegeben.

Tabelle 5 Verwendete Ankerwerkstoffe und ihre chemische Zusammensetzung in Mass.-%

Werkstoffnr./ Legierungselement	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	N
1.4828 (Austenit)	0,032	1,91	1,11	0,001	0,022	19,32	11,64	0,025
1.4845 (Austenit)	0,037	0,52	1,38	0,001	0,021	24,26	19,47	0,019
1.4841 (Austenit)	0,20	2,50	2,00	0,030	0,045	26,00	22,00	-

Als Ankerformat wurde das in der Industrie gängig eingesetzte CBH-Format, hergestellt nach dem 3D-Biegeverfahren, ausgewählt.

6 Zusammenfassung der Ergebnisse

Betriebsmessungen

Die Ergebnisse der Gasanalysemessungen, dienten der Absicherung der bei den Laborversuchen einzustellenden Gasatmosphäre.

Die aus den Betriebsversuchen gewonnenen Messergebnisse und die berechneten Höchstkonzentrationen der Komponenten SO₂ und HCl stimmten im Mittel gut mit den Gaskonzentrationen (vgl. **Tabelle 1**) überein, die für die Durchführung der Korrosionsversuche im Labor verwendet wurden. Die Laboratmosphäre war somit repräsentativ.

Betriebsdatenauswertung

Um ein möglich komplettes Bild über Kreislauf bildende und Korrosion verursachende Stoffe zu erhalten, wurden größere Mengen von Betriebsdaten ausgewertet und in Diagrammen dargestellt. Die Pfeildiagramme (vgl. **Bilder 8** und **9**, beispielhaft für Werk A) lieferten eine übersichtliche Darstellung über die Herkunft und das nachfolgende Verhalten von Chloriden und Sulfaten. Ferner wurden die Chlorid- und Sulfat-Konzentrationen im Heißmehl über längere Zeiträume nachverfolgt, um daraus auf die inneren Kreisläufe der korrosiven Medien zu schließen.

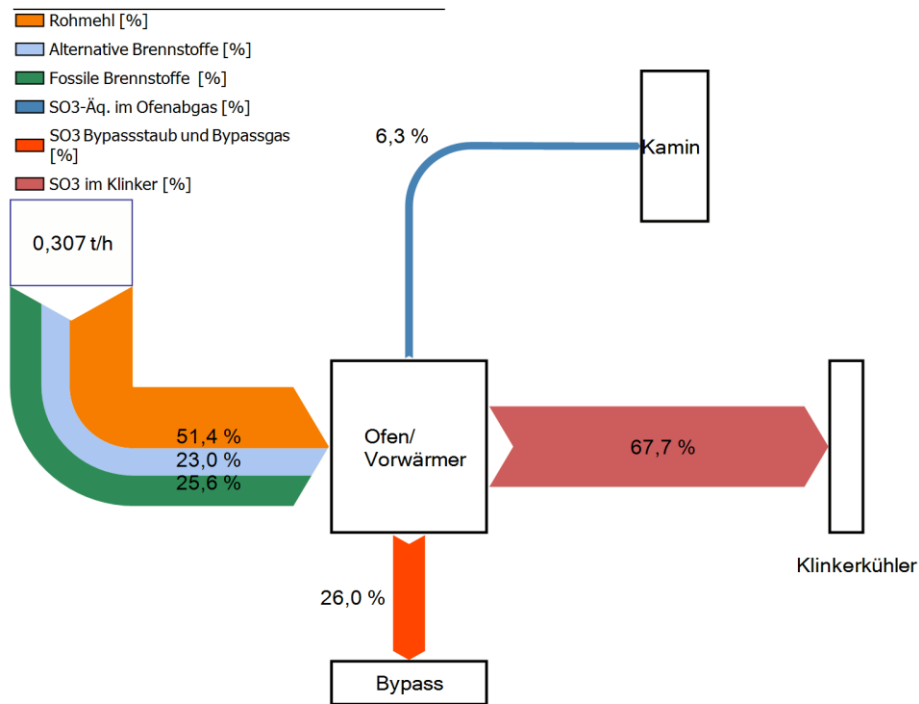


Bild 8 Pfeildiagramm, das die mit den Roh- und Brennstoffen eingebrachten bzw. mit dem Klinker und Bypassstaub ausgetragenen Input- und Outputströme in SO₃-Äquivalent zeigt (Werk A)

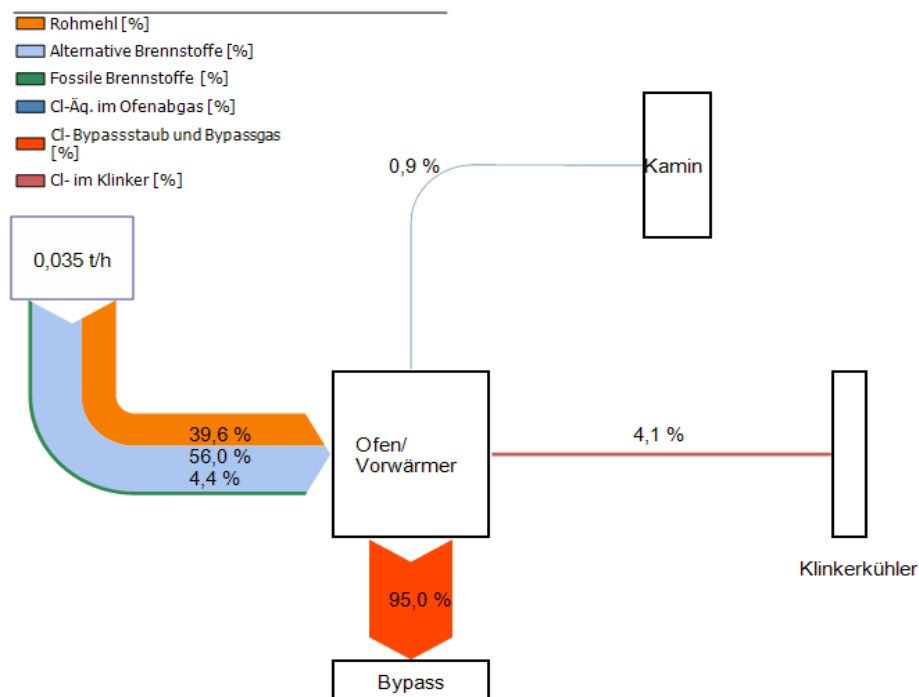


Bild 9 Pfeildiagramm, das die mit den Roh- und Brennstoffen eingebrachten bzw. mit dem Klinker und Bypassstaub ausgetragenen Input- und Outputströme in Cl-Äquivalent zeigt (Werk A)

Es kann festgehalten werden, dass die Höhe der mittleren Substitutionsrate der fossilen Brennstoffe einen direkten Einfluss auf die Konzentration der schädigenden Komponente im Heißmehl und damit auf deren Freisetzung in die Gasatmosphäre hat.

Die Analyse der Heißmehlzusammensetzung sollte immer bei Untersuchungen der Korrosionserscheinungen im Heißbereich der Ofenanlagen hinzugezogen werden, da diese einen wichtigen Hinweis auf das Kreislaufniveau der korrosiven Stoffe liefern.

Opferschicht

Opferstahlbleche des Stahls 1.4404 wurden in der Sinterzone von jeweils drei Drehrohröfen zum Schutz des Ofenmantels vor Korrosion eingebaut (vgl. **Bild 5**). Sie wurden über unterschiedlich lange Zeiträume – halbes Jahr, ein Jahr und zwei Jahre – den dort herrschenden Bedingungen ausgesetzt. Nach dem Ausbau der Opferstahlbleche wurden diese makro- und mikroskopisch auf Schäden untersucht.

Die makroskopische Untersuchung der Opferstahlbleche ergab, dass trotz der dauerhaften Relativbewegung zwischen dem Feuerfestmaterial und den Stahlblechen diese intakt geblieben sind, wenn auch ein Materialabtrag zu verzeichnen war.

Untersuchungen der Opferstahlbleche im Licht- und Rasterelektronenmikroskop ergaben, dass diese leichte bis moderate Schäden hauptsächlich durch Angriffe von Kalium- und Natriumsulfaten davongetragen haben. Unter anderem wurde deutlich, dass beide Seiten der Opferstahlbleche Schäden aufwiesen, die auf Korrosion zurückzuführen sind. In den Werken mit höherem Eintrag von Sulfaten und Chloriden wurden bei den Opferstahlblechen größere Schäden festgestellt.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Opferstahlbleche ihre Aufgabe erfüllt haben. Demnach wäre es sinnvoll, den Anwendungsbereich der Bleche zu erweitern. Des Weiteren haben die hier durchgeführten Untersuchungen gezeigt, dass auch eine Opferschicht mit einer geringeren Materialstärke (z. B. 0,35 mm) in gleicher oder ähnlicher Qualität die Aufgabe einer Schutzschicht bei gleichzeitiger Reduzierung des Eigengewichts erfüllen würde.

Laborversuche (Korrosion)

Zur Charakterisierung der Schädigungen wurden die Ergebnisse nach der Auslagerung von 10 h bzw. 100 h herangezogen, da diese besonders aussagekräftig erschienen und sich mit dem Schadensbild der im Werk ausgelagerten Anker deckten.

Bei den Laborversuchen waren die Metallproben in Form von Zylindern ohne Schutz durch das Feuerfestmaterial der korrosiven Atmosphäre ausgesetzt. Dieses Vorgehen bildete die sonst in einer Drehofenanlage viel längeren Auslagerungszeiten ab, sodass die Auslagerungszeiten zwischen Labor und Betrieb nicht direkt vergleichbar sind. Die drei folgenden Werkstoffkonzepte zeigten einen annähernd gleichen Kennwert (Gesamtschädigungstiefe) auf:

- 1.4762, ferritisches Gefüge, höchste Chromkonzentration aller untersuchten Werkstoffe, ausschließlich mit Chrom legiert
- 1.4845, austenitisches Gefüge, legiert mit hohem Gehalten an Chrom und Nickel
- 1.4462, Duplex-Gefüge, mittlerer Gehalt an Chrom und zusätzlich geringer Gehalt an Nickel

Für eine Auslagerungszeit von 10 h zeigt sich eine Abhängigkeit der Gesamtschädigungstiefe vom Chromgehalt der Werkstoffe. Von der Gesamtschädigungstiefe her ordnen sich die auste-

nitischen Legierungen 1.4828 (mittlerer Gehalt an Chrom und Nickel) sowie 1.4404 (geringster Gehalt an Chrom bei mittlerem Nickelgehalt) unter diesen ein. Somit zeigen die chromreichsten Werkstoffe die beste Resistenz gegenüber den korrosiven Bedingungen während der Auslagerung im Labor. Neben der als Referenz geprüften Legierung 1.4845 zeigen der ferritische Werkstoff und der Duplex-Stahl vergleichbare Ergebnisse.

Auch im zweiten Zeitfenster (100 h) zeigt sich ein vergleichbares Verhalten. Aufgrund leicht abweichender Kennwerte ist aber eine weitere Differenzierung der untersuchten Legierungen möglich. Der Werkstoff 1.4762 (Ferrit) und die Vergleichslegierung 1.4845 (Austenit) zeigen im Mittel geringe Schädigungstiefen gefolgt von dem Werkstoff 1.4462 (Duplex-Gefüge) mit höheren Schäden. Die Werkstoffe mit dem geringsten Gehalt an Chrom und einem ähnlichem Gehalt an Nickel (1.4404, 1.4828) zeigen im Vergleich die höchsten Gesamtschädigungstiefen.

Auch bei Auslagerungszeiten von 5000 h, was unter den gewählten Untersuchungsbedingungen eine extreme Belastung der Werkstoffe darstellt, zeigt sich in einem quantitativen Vergleich die Abhängigkeit der Korrosionsbeständigkeit vom Chromgehalt. So konnten bei den hochlegierten Werkstoffen (Chrom und Nickel) 1.4845 und 1.4462 je 4 der 9 untersuchten zylindrischen Metallproben vermessen werden, während die restlichen 5 Proben praktisch vollständig zerstört wurden. Beim Werkstoff mit dem höchsten Chromgehalt, jedoch ohne Nickel, (1.4762) blieben 2 messbare Proben übrig. Mit weiter abnehmendem Chromgehalt sank unter diesen Bedingungen auch die Anzahl an zurückbleibenden Metallzylindern. Beim Werkstoff 1.4828 konnte noch ein Metallzylinder vermessen werden, während beim Werkstoff 1.4404 kein intakter Metallzylinder mehr vorhanden war. Somit spielt der Chromgehalt unter der hier eingestellten Belastung eine wesentliche Rolle. Der Vergleich der Laborergebnisse zeigt, dass Nickel ebenfalls ein wichtiges Legierungselement ist. Insofern kommt es beim Schutz gegen die Heißgaskorrosion auf die Mischung der Legierungselemente Chrom-Nickel an.

Neben den unterschiedlichen Kennwerten zeigte sich bei Betrachtung der erstellten metallografischen Aufnahmen ein legierungsspezifisches Verhalten, welches abhängig vom eingesetzten Salzgemisch, der gewählten Auslagerungstemperatur sowie der Auslagerungszeit ist.

So zeigen alle austenitischen Werkstoffe bei 700 °C eine deutliche Neigung zum inneren Angriff der Korngrenzbereiche unter Belastung von Salzgemisch M1, welches den höchsten Anteil an Chlor aufweist. Mit einer Erhöhung der Temperatur auf 850 °C nimmt die Schädigung der Korngrenzen unter Belastung von Salz M1 weiter zu. Für den Werkstoff 1.4404 (niedrigster Chromgehalt) zeigt sich für diese Temperatur auch unter Belastung der anderen Salzgemische ein innerer Angriff. Im Vergleich zeigt die Legierung 1.4845 (höchster Chromgehalt der austenitischen Werkstoffe) trotz der erhöhten Temperatur weiterhin nur bei Salz M1 einen inneren Angriff. Bei 1000 °C zeigen alle untersuchten Werkstoffe mit einem austenitischen Ausgangsgefüge unabhängig vom geprüften Salzgemisch einen inneren Angriff. Dieser stellt sich als stark zeitabhängig dar.

Bereits nach einer Auslagerungsdauer von 1 h wurden auf der Werkstoffoberfläche verschiedene Oxide (Ni-, Cr-, Si-Oxide) festgestellt. Die Oxidschicht nimmt nach 100 h soweit ab, dass ein innerer Angriff erkennbar wird. Bei längeren Auslagerungszeiten zeigt sich für die untersuchten Werkstoffe nur noch ein aufgelöster Grundwerkstoff.

Des Weiteren wurde eine Temperaturabhängigkeit des korrosiven Angriffs, wie sie aus der Theorie der Heißgaskorrosion bekannt ist, festgestellt. Bei Auslagerung unter relativ niedrigen Temperaturen (bis 850 °C) wurde teilweise eine starke lokale Schwächung der Werkstoffe detektiert. Bei höheren Temperaturen (1000 °C) zeigte sich ein flächiger Angriff über den gesam-

ten Werkstoff. Abhängig von diesem Verhalten müssen unter diesen Bedingungen andere Schutz- und Legierungsmaßnahmen getroffen werden. So ist für den Bereich bis 850 °C ein hoher Anteil an Chrom zum Schutze des Werkstoffes empfehlenswert während bei höheren Temperaturen der Werkstoffschutz durch eine Al₂O₃-Deckschicht immer mehr an Bedeutung gewinnt.

Betriebsversuche (Ankerkorrosion)

Die für die Betriebsversuche in den Heißbereichen der Ofenanlagen eingebauten metallischen Anker haben der Auslagerungszeit von einem Jahr standgehalten. Bei Betrachtung der Kennwerte zeigte sich für die durchgeführten Betriebsmessungen ein unterschiedliches Verhalten der Volumenentwicklung. Die Volumenzunahme der in Werk A (geringes Stoffkreislaufniveau) ausgelagerten Proben 1.4828_10 und 1.4845_10 sind auf anwachsende Oxidschichten zurückzuführen, was ebenfalls in den Laborversuchen festgestellt wurde. Für die weiteren Auswertungen zeigt der Werkstoff 1.4841_10 die geringste Volumenänderung.

In den Betriebsversuchen von Werk B (höchstes Stoffkreislaufniveau) zeigt der im Labor nicht geprüfte Werkstoff 1.4841 ebenfalls die beste Stabilität.

Anhand der makro- wie auch mikroskopischen Betrachtung ergibt sich für die in den Werken ausgelagerten Anker ein unterschiedlicher Angriff über die Länge, was auf einen Temperaturgradienten entlang des Ankers schließen lässt.

Vergleich Labor- zu Betriebsversuch (Korrosion)

Anhand der Kennwerte wurde eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse zwischen Labor- und Betriebsversuchen für verschiedene Auslagerungskombinationen festgestellt. Des Weiteren wurde

- bei den ausgelagerten Ankern der Güte 1.4845_12 eine Volumenabnahme festgestellt, die niedriger als die maximale Schädigungstiefe der Laborproben war,
- für den Werkstoff 1.4828_10 festgestellt, dass die Schädigung beim Betriebsversuch in Werk B bereits nach 10 h bis 100 h im Labor annähernd erreicht werden kann.

Somit ist es möglich, eine Aussage über das Schädigungsverhalten durch einen Kurzzeitversuch im Labor zu treffen. Das wurde durch die licht- sowie rasterelektronischen Aufnahmen (vgl. **Bild 10**) der Metallproben unterstützt. Diese zeigen in den oben beschriebenen Bereichen im Vergleich einen ähnlichen schichtweisen Aufbau des Randbereiches sowie einen Angriff der Grundmatrix des Werkstoffes.

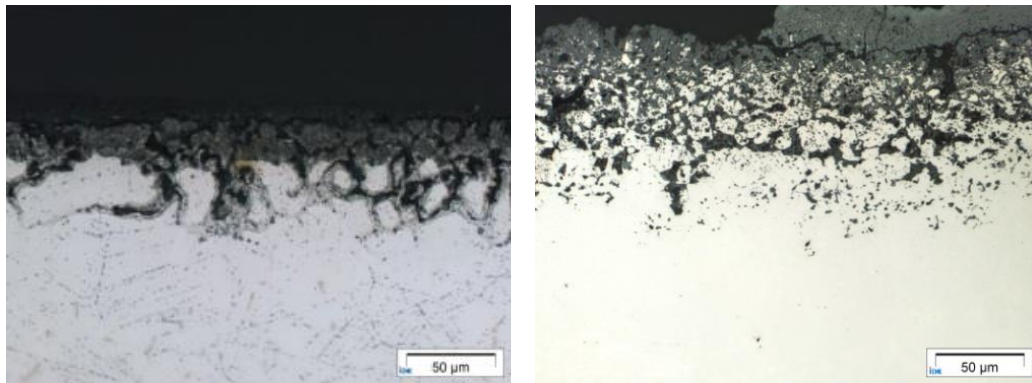


Bild 10 Vergleich der Schadenbilder zwischen den Proben aus Labor- und Betriebsversuchen (Werkstoff 1.4828). Links: Randbereich (500fach) nach 100 h bei 850 °C. Rechts: Randbereich (500fach) eines Ankers aus Werk B.

Festzuhalten bleibt somit:

- Das aus den Laborversuchen gewählte Prozessfenster von 10 und 100 Stunden Auslagerung bei 700 und 850 °C wurde anhand der Betriebsversuche als besonders aussagekräftig verifiziert werden.
- Die Referenzanker (Werkstoffe 1.4845 und 1.4828) bestätigen im Labor- wie auch Betriebsversuch ihre gute Beständigkeit gegenüber der herrschenden korrosiven Belastung.
- Andere Legierungskonzepte und damit einhergehende Gefüge (Duplex, Ferrit) stellen nach Untersuchungen im Labor gute Alternativen mit geringerem Legierungsaufwand dar.
- Mit abnehmendem Chromgehalt zeigt sich eine Zunahme der Schädigungstiefe.
- Austenitische Werkstoffe zeigen eine höhere Empfindlichkeit gegen Chlor in der Atmosphäre.
- Der nur in den Betriebsversuchen getestete Werkstoff 1.4841 erweist sich ebenfalls als geeignet für den Einsatz im Zementwerk.
- Kurzzeitversuche bilden die Realität gut ab; somit können weitere Werkstoffe für den Einsatz im Zementwerk nunmehr auch in Laborversuchen spezifiziert werden.

Nichtsdestotrotz ist eine genaue Kenntnis der werkspezifischen Bedingungen für eine Auswahl der Werkstoffe unerlässlich.

„Das Ziel des Vorhabens wurde erreicht.“

7 Förderhinweis

Das Forschungsvorhaben Nr. IGF 17365 N „Verbesserung von Auswahl und Lebensdauer metallischer Werkstoffe im Hochtemperatur-bereich von Zementdrehöfen unter Berücksichtigung der einwirkenden Gasatmosphäre“ wurde vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) über die AiF finanziert.

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Technologie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

8 Literaturverzeichnis

- [JON99] Jons, E. S.; Ostergard, M. J. L.; Untersuchungen zur Mantelkorrosion von Zementdrehöfen; ZKG International; 1999; vol. 52; pp. 68–79.
- [KÖT98] Kötter, E.; Investigations on shell corrosion on cement rotary kilns; 3rd International Symposium on Cement and Concrete; Beijing; 1993; pp. 156–159.
- [LOC72] Locher, F. W.; Sprung, S.; Opitz, D.; Reaktionen im Bereich der Ofengase. Kreislauf flüchtiger Stoffe: Ansätze, Beseitigen von Ringen; Zement-Kalk-Gips; 1972; vol. 25; pp. 1–12.
- [MEI79] Meintrup, E.; Chlor und sein Verhalten in Drehöfen mit Vorwärmeeinrichtung; Polysius teilt mit; 1979, 58; pp. 3–10.
- [MOS97] Mosci, R. A.; Ceramic coatings stop kiln shell corrosion; World Cement; 1997; vol. 28; pp. 28,30
- [NIE06] Nievoll, J.; Dávila, J.; Heindl, R.; Practical solutions to address precalciner kiln shell corrosion; RHI Bulletin; 2006; pp. 11–14.
- [POT04] Potgieter, J. H.; Godoi, R. H.; van Grieken, R.; A case study of high-temperature corrosion in rotary cement kilns; Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy; 2004; 104; pp. 603–606.
- [SEI06] Seidler T.; Minderung rohmaterialbedingter SO₂-Emissionen in der Zementindustrie; Verlag Bau+Technik GmbH; Düsseldorf; 2006
- [SPR64] Sprung S.; Das Verhalten des Schwefels beim Brennen von Zementklinker; Dissertation; Bergakademie Clausthal; 1964
- [SPR82] Sprung S.; Technologische Probleme beim Brennen des Zementklinkers, Ursache und Lösung; Beton-Verlag GmbH; Düsseldorf; 1982
- [VDZ13] VDZ-Merkblatt Vt 13; SO₂-Minderung / Stoffkreisläufe. In (Verein Deutscher Zementwerke Ed.): VDZ-Merkblatt, Düsseldorf.