

IGF-Forschungsvorhaben-Nr: 365 ZN  
Bewilligungszeitraum: 01.11.2010 bis 31.10.2013  
Forschungsthema: **Ursachen und Minderung von Korrosionsschäden im Abgasweg von Drehofenanlagen der Zementindustrie**

## 1 Einleitung

Die aktuellen wirtschaftlichen Entwicklungen und insbesondere die schwache Baukonjunktur haben den Druck auf die Zementhersteller verstärkt, kosteneffizienter zu produzieren, um die Produktionsstandorte zu sichern. In den vergangenen Jahren hat die deutsche Zementindustrie ihre Herstellkosten durch Personalabbau und verstärkten Einsatz von alternativen Ersatzstoffen optimiert. Allerdings sind diese Maßnahmen heute weitgehend erschöpft. Ein weiterer wichtiger Kostenfaktor eines Zementwerkes sind die Instandhaltungskosten, die maßgeblich während der so genannten „Winterreparatur“ anfallen. In diesem Zeitraum, der in der Regel und absatzbedingt 4 - 8 Wochen dauert, findet in jedem Zementwerk eine Grundreparatur statt, in der die gesamte Anlage gewartet, erneuert und für die kommende einjährige Ofenreise vorbereitet wird.

Der Anteil der Korrosionsschäden im Temperaturbereich unterhalb von 300 °C an den gesamten Instandhaltungskosten ist nur sehr schwer zu beziffern, da die spezifischen Kosten für Korrosionsschäden nicht separat bzw. im Detail aufgeschlüsselt erfasst werden. Weiterhin werden Produktionsverluste durch ausfallbedingte Betriebsstörungen nicht den Korrosionsursachen zugeordnet. Andererseits ist bekannt, dass Anlagenteile wie Filtergehäuse, Ausläufe der Verdampfungskühler etc. regelmäßig kostenintensiv und vollständig ausgetauscht werden müssen, da sie vollkommen korrodiert sind. All diese Elemente werden überwiegend aus einfachem Baustahl der Sorte S 235 (St 37) gefertigt. In einigen Zementwerken werden präventive Schritte getroffen, z. B. Wanddickenmessungen während der Winterrevisionen, um die Ausmaße der Korrosionsschäden abzuschätzen und rechtzeitig Maßnahmen ergreifen zu können. Leider ist zu verzeichnen, dass der Großteil der in der Industrie auftretenden Korrosionsschäden erst bei Ausfall der Anlage oder starker Beeinträchtigung des Produktionsprozesses behoben werden. Auch wird in den seltensten Fällen eine vollständige Schadensanalyse der betroffenen Bereiche durchgeführt, da diese kosten- und zeitaufwändig sind. Folglich wird die Ursache des vorliegenden Schadens nicht identifiziert und die Implementierung wirksamer und adäquater Maßnahmen zur Korrosionsvermeidung unterlassen.

Weiterhin ist zu beobachten, dass die Korrosionsschäden in diesem Temperaturbereich in den vergangenen Jahren deutlich zugenommen haben. Ein naheliegender Schluss wäre, dass dies auf erhöhte Chlor- und Schwefeleinträge infolge des erhöhten Einsatzes alternativer Brennstoffe zurückzuführen ist. Allerdings ist dieser Schluss aus drei Gründen nicht eindeutig:

- Das Niveau an Kreislauf bildenden (und korrosiven) Stoffen (v.a. Schwefel, Chlor) ist in der Ofenanlage begrenzt: Oberhalb eines Eintrages von 400 - 600 mg (Cl) / t (Klinker) [VDZ 04] muss eine sogenannte Bypassanlage installiert werden, die das Konzentrationsniveau senkt, um übermäßige Ansatzbildung in der Anlage zu vermeiden. Dies ist in den meisten deutschen Zementwerken in den letzten Jahren erfolgt. Welche Rolle spielt also der Eintrag kreislaufbildender Stoffe?

- Die Abgaswerte der bekannten korrosiven Komponenten ( $\text{SO}_2$ , HCl) haben sich in den vergangenen Jahren nicht signifikant verändert. Dies passt mit dem Stand des Wissens überein, demnach sowohl  $\text{SO}_2$  als auch HCl weit überwiegend in der Ofenanlage selbst gebunden werden und kaum in den Abgasweg gelangen (eine Ausnahme stellt rohmateriialbedingtes  $\text{SO}_2$  dar, das zwar zeitlichen Schwankungen unterliegt, aber nicht insgesamt ansteigt) [VDZ 01, VDZ 02, VDZ 03]. Welche Rolle spielen also Abgasbestandteile wie  $\text{SO}_2$ , HCl oder ggf. andere Komponenten, über deren Konzentrationsniveau bisher wenig bekannt ist?
- Die chemische Atmosphäre im Abgasweg einer Zementdrehofenanlage ist bestimmt durch hohe Konzentrationen alkalischer Rohmaterialstäube, die saure Abgaskomponenten nach bisherigem Kenntnisstand sofort chemisch binden oder absorbieren sollten. Auch sollten Ablagerungen dieser Stäube auf den Oberflächen im Abgas Korrosion verhindern oder zumindest vermindern. Welche Rolle spielen also diese alkalischen Stäube im Hinblick auf korrosionshemmende Wirkung?

Diese offenen Fragen bedurften dringend einer wissenschaftlichen Klärung, um den Zementwerkbetreibern kosteneffiziente Lösungsmöglichkeiten zu eröffnen.

In dem betrachteten Temperaturbereich (Abgasweg) sind Anlagen wie Entstaubungseinheiten, Kamine sowie die Gas führenden Rohrleitungen am stärksten durch Korrosionsschäden betroffen. Die häufigsten und regelmäßigsten Berichte über Korrosionsprobleme in der Industrie werden über die Hauptfilter und Bypassfilter verzeichnet. Die Reparaturen an den Filtern sind sehr kostenintensiv und müssen durchgeführt werden, damit sichergestellt ist, dass die Staubemissionsgrenzwerte eingehalten werden. Aus den angeführten Gründen wurde im folgenden für das hier durchgeführte Forschungsvorhaben die Anlagenkomponente „Filter“ als Untersuchungsobjekt ausgewählt. Zudem wurde sichergestellt, dass die diesem Forschungsprojekt erarbeiteten Ergebnisse auf alle metallischen Konstruktionen, die in dem Temperaturbereich  $< 300\text{ °C}$  betrieben werden, übertragbar sind.

Der Korrosionsproblematik im Tieftemperaturbereich von Zementdrehofenanlagen wurde bis zum heutigen Tage in der Forschung sehr wenig Beachtung geschenkt. Dies wird deutlich bei der Betrachtung der geringen Anzahl, der zu dieser Thematik veröffentlichten Publikationen. Weiterhin wird aus den vorhandenen Publikationen ersichtlich, dass es fast gänzlich an systematischen Untersuchungen fehlt. Gemeinsam mit den oben beschriebenen offenen Fragen verdeutlicht dieser Umstand, dass großer Nachholbedarf an wissenschaftlichen Untersuchungen besteht.

## **2 Ziel und Umfang der Untersuchungen**

Mit dem hier durchgeführten Forschungsvorhaben sollte die Problematik der Korrosion im Niedertemperaturbereich von Zementdrehofenanlagen untersucht und werkstoffliche bzw. betriebstechnische Lösungsvorschläge erarbeitet werden. Schäden, die an metallischen Anlagenteilen durch Korrosion hervorgerufen werden, verursachen hohe Kosten und stellen eine bedeutende Belastung für alle Betriebe dar. Insbesondere kleine und mittelständische Betriebe müssen ihre Produktion kosteneffizient gestalten.

Im Rahmen des durchgeführten Forschungsvorhabens wurden Betriebsversuche der Forschungsstellen FIZ (Anpassung des  $\text{SO}_3$ -Messverfahrens, Untersuchung des  $\text{SO}_3$ - und HCl-Absorptionsverhaltens verschiedener Filterstäube, Messung der Säuretaupunkte) und IEHK

(Versuche zur Korrosionsbeständigkeit von unterschiedlichen Legierungszusammensetzungen) an Industrieanlagen sowie Laboruntersuchungen durchgeführt. Folgende Fragestellungen wurden dabei untersucht:

- Welche relevanten Schadstoffe sind als Quelle für die beobachteten Korrosionserscheinungen verantwortlich?
- Wie können diese messtechnisch repräsentativ und reproduzierbar erfasst werden?
- Welche Korrosionsmechanismen treten an unterschiedlichen Stellen des Abgasweges von Elektrofilteranlagen auf? Welche Lebensdauer kann für einzelne Stahlsorten erwartet werden?
- Welche werkstofflichen Lösungen können der Industrie unter Berücksichtigung der Kosten vorgeschlagen werden?
- Welche betrieblichen bzw. anlagentechnischen Maßnahmen sind geeignet, die Korrosionsgeschwindigkeit zu verlangsamen?

Zur Beantwortung der formulierten Fragestellungen wurden folgende Arbeitspakete definiert:

- Weiterentwicklung bzw. Anpassung einer  $\text{SO}_3$ -Messtechnik an die Bedingungen im Abgas einer Zementdrehofenanlage
- Untersuchungen zur Absorptionswirkung verschiedener Stäube auf saure Gaskomponenten
- Betriebsmessungen zur Ermittlung der Konzentrationsniveaus wichtiger Abgaskomponenten und zur Verminderung dieser durch geeignete Maßnahmen
- Begehung der Anlagen und Untersuchungen / Feststellung von Korrosionsschäden.
- Laboruntersuchungen zum Korrosionsverhalten verschiedener Legierungen in synthetischen Rohgasen
- Auslegung von Korrosionsproben in realer Atmosphäre (Korrosionsproben)

### **3            Verfahrensführung des Klinkerbrennprozesses**

Der Klinkerbrennprozess erfolgt in Deutschland vorwiegend in Öfen mit Zyklonvorwärmer. Im Zyklonvorwärmer wird das Ofenmehl im Gegenstrom zu den Abgasen des Drehrohrofens erwärmt und teilweise „entsäuert“ bzw. „calciniert“. Hierunter versteht man die Reaktion des im Kalkstein enthaltenen Calciumcarbonats zu Calciumoxid unter Bildung von Kohlenstoffdioxid. Diese Reaktion wird dann je nach Anlagenart entweder in einem Calcinator oder im Drehrohröfen abgeschlossen. Das Abgas wird im Gegenstrom geführt und verlässt den Vorwärmer mit einer Temperatur von 280 bis 400 °C. Je nach Betriebsart wird es zur Trocknung der Rohstoffe in der Rohmühle (Verbundbetrieb) genutzt oder aber direkt zur Entstaubungseinrichtung geführt (Direktbetrieb). Für die Entstaubung des Prozessgases werden in der Zementindustrie Elektrofilter oder Gewebefilter ggf. mit Vorabscheider verwendet. Die erforderliche Abgaskonditionierung erfolgt im Verdampfungskühler.

## 4 Ergebnisse

### 4.1 Anforderungen an ein Probenahmesystem

Die Messung von hochreaktiven Gaskomponenten im staubhaltigen Abgas von Zementwerken stellt eine anspruchsvolle Messaufgabe dar. Insbesondere gilt dies in Fällen, bei denen Gasspezies bestimmt werden sollen, die mit den auf den Filtern abgeschiedenen Staubmengen reagieren. Für die Bestimmungen von reaktiven Gasen (insbesondere  $\text{SO}_3$ ) im Rohgas bestand deshalb der Bedarf für ein adäquates Probenahmesystem. Es sollten zweckmäßig folgende Voraussetzungen erfüllt sein:

- Die zuverlässige Abscheidung des Prozessstaubes während der gesamten Probenahme muss gewährleistet sein.
- Das Durchströmen des zu analysierenden Gases durch den abgeschiedenen Staub muss ausgeschlossen bzw. minimiert werden.
- Alle mit dem zu messenden Gas in Kontakt tretenden Komponenten der Sonde müssen chemisch inert sein.
- Die vollständige gasführende Strecke muss beheizt sein, um vorzeitige Kondensation zu vermeiden.
- Das ganze Messsystem muss kompakt und mobil realisiert werden, da die Messstellen teilweise schwer erreichbar sind und wenig Arbeitsraum zur Verfügung steht.

Zur Erfüllung dieses Anforderungsprofils wurde das Probenahmesystem „High Dust Titanium Probe 300“ (HDTP300) neuentwickelt.

### 4.2 Aufbau und Funktionsweise des HDTP300

Die Messsonde (**Bild 4-1**) arbeitet nach dem Prinzip eines elektrischen Abscheiders, hier als Röhrenelektrofilter. Das Filter besteht aus einer Röhre und einer eingeführten metallischen Lanze. Die Lanze besteht aus Titan und nimmt die Funktion der Sprühelektrode ein. Mit dem Anschluss der Sprühelektrode an eine Hochspannungsquelle bildet sich um diese die sogenannte Korona aus. Bei der Koronaentladung werden in der aktiven Zone Elektronen in Richtung Niederschlagselektrode beschleunigt. Durch Stoßprozesse werden Gaspartikel ionisiert die sich an die in der Gasphase suspendierten Staubpartikel anlegen. Dadurch werden die Staubpartikel makroskopisch betrachtet aufgeladen bzw. "ionisiert". Durch die Einwirkung des elektrischen Feldes wandern nun die aufgeladenen Partikel quer zur Strömungsrichtung des Gases zur Niederschlagselektrode, in diesem Fall der Röhre, und werden an der Oberfläche abgeschieden [WHI 69].

Die Sonde des HDTP300 ist aus einem separaten Innenrohr, einem Schutzrohr, einer Sondenheizung und dem Sondenkopf aufgebaut. Alle gasführenden Teile sind aus Titan gefertigt. Zur Minimierung des Totvolumens der Sonde ist das Innenrohr vor der Abscheidestrecke verjüngt. Zur Vermeidung von Kondensation innerhalb der Sonde wurde die Sondenheizung auf der vollen Länge des Innenrohres installiert. Des Weiteren ist der Sondenkopf mit einer zusätzlichen Heizung ausgestattet, um zusätzliche Wärmeverluste auszuschließen. Das äußere Rohr dient zum Schutz der Heizung und der mechanischen Stabilität der Sonde. Das zu messende Prozessgas wird mit Hilfe einer Messgaspumpe abgesaugt und strömt in die Sonde ein. Der

Staub wird an der Rohrwand abgeschieden und das staubfreie Messgas abgezogen. Die für nasschemische Untersuchungen eingesetzten Gerätschaften werden direkt an den dazu vorgesehenen Gasausgang A angeschlossen. Für weitere Gasmessungen steht der zweite Gasausgang B zu Verfügung.



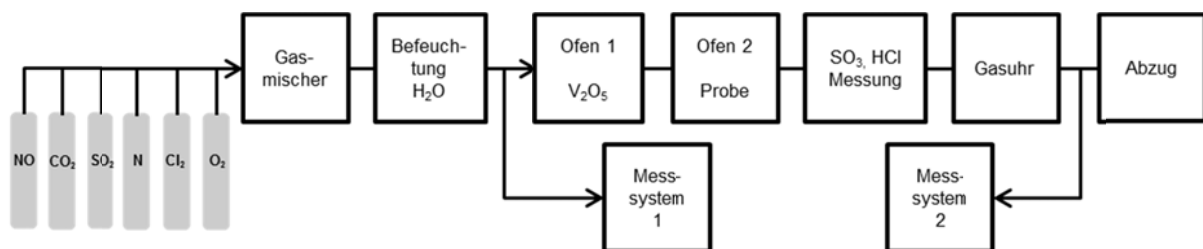
**Bild 4-1** Messsonde der HDTP300; 1: Sondenspitze (Gaseintritt), 2: Gasausgang A (nasschemische Gasmessungen), 3: Gasausgang B (kontinuierliche Gasmessungen), 4: beheizter Sondenkopf, 5: Anschlüsse zum Schaltkasten

Abhängig von der Staubkonzentration des Abgasstromes und dem Messgasvolumenstrom muss das Filter in entsprechenden Zeitintervallen gesäubert werden. Im Fall des HDTP300 erfolgt die Reinigung je nach Staubmenge im Prozessgas nach einer bzw. mehreren Messungen mit trockener Druckluft.

Mit Hilfe von Laboruntersuchungen wurde untersucht, ob die Messsonde den Anforderungen entspricht.

### 4.3 Laborversuche zum Absorptionsverhalten verschiedener Filterstäube

Die Versuche wurden am Forschungsinstitut der Zementindustrie durchgeführt. Der realisierte Versuchsaufbau ist in **Bild 4-2** schematisch dargestellt.



**Bild 4-2** Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus für die Vorversuche

Die untersuchten Stäube wurden aus industriellen Anlagen jeweils während Betriebsphasen Verbund- (VB) und Direktbetrieb (DB) entnommen. Die Entnahmestelle befand sich jeweils direkt an den Austrägen der Hauptabgasfiltertröge. Die Stäube haben den Abgasweg somit bereits einmal durchströmt.

**Tabelle 4-1** Versuchsmatrix der untersuchten Stäube bei verschiedenen Temperaturen

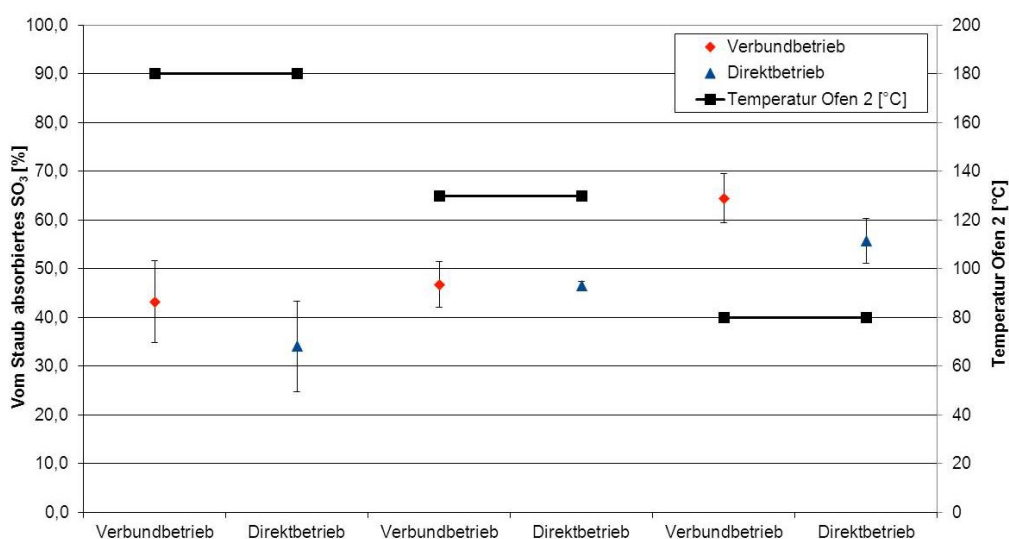
	Verbundbetrieb			Direktbetrieb		
	Filterstaub Werk 1	Filterstaub Werk 2	Filterstaub Werk 3	Filterstaub Werk 1	Filterstaub Werk 2	Filterstaub Werk 3
Temperatur	80	80	80	80	80	80
Ofen 2 [°C]	130	130	130	130	130	130
	180	180	180	180	180	180

Die jeweilige Staubprobe wurde in ein Tragerrohrchen aus Glas eingebracht und mit Quarzwolle fixiert. Mit einer Probenmenge von 3,5 g wurde auf dem Durchmesser des Tragerrohrchens eine Materialdicke aufgebaut die der Staubschicht entsprach, die sich während einer Messung auf dem Filterelement einer konventionellen Rohgassonde bildete.

Die Gaskomponenten HCl und SO<sub>3</sub> (gemessen in Form von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) wurden nach DIN EN 1911 bzw. VDI-Richtlinie 2462 Blatt 2 nasschemisch beprobt. Die quantitative Analyse erfolgte jeweils mit einem Ionenchromatographen. Die Absaugzeit für die HCl-Messung betrug 45 Minuten. Die Probenahmezeit für SO<sub>3</sub> wurde auf 15 Minuten begrenzt, damit die Bildung von Sauretropfen im temperierten SO<sub>3</sub>-Sammler ausgeschlossen werden konnte.

#### 4.3.1 Ergebnisse der Laboruntersuchungen

Die Laborversuche zeigten, dass bei allen untersuchten Bedingungen SO<sub>3</sub> zu einem gewissen Grad vom Staub absorbiert wurde (**Bild 4-3**). Je niedriger das Temperaturniveau des Prozessgases unterhalb des Schwefelsauretaupunktes lag, desto höher war die Absorptionsrate des Staubes. Aber in keinem Fall wurden Absorptionsraten von annähernd 100 % erreicht. Entsprechend muss damit gerechnet werden, dass sobald SO<sub>3</sub> im Abgas auftrat, dieses nicht vollständig neutralisiert wurde. Weiterhin bestätigten die Laborversuche, dass HCl bei den Bedingungen im Abgasweg von Zementdrehhofen keine nennenswerten Reaktionen mit den suspendierten Stäuben eingingen.

**Bild 4-3** Ergebnisse der SO<sub>3</sub>-Absorptionsversuche mit den Filterstäuben der Ofenanlage Werk 1

## 5 Betriebsmessungen in Zementdrehofenanlagen

Für die Untersuchungen wurden drei Ofenanlagen auf Basis der beobachteten Korrosionsschäden an den Anlagen, der Prozessführung und des SO<sub>2</sub>-Konzentrationsniveaus am Kamin ausgewählt. Die Ofenanlagen wiesen moderate bis sehr starke Korrosionsschäden im Abgasweg auf. Die detaillierte Übersicht über die Auswahlkriterien der verschiedenen Ofenanlagen ist in **Tabelle 5-1** zusammengefasst.

**Tabelle 5-1** Auswahlkriterien der untersuchten Drehofenanlagen

Ofenanlage	Ausmaß der Korrosionsschäden im Hauptabgas-filter	SO <sub>2</sub> - Konzentrationsniveau am Kamin (10 Vol.-% O <sub>2</sub> ) [mg/Nm <sup>3</sup> ] <sup>1)</sup>		Ca(OH) <sub>2</sub> -Eindüsung	Bypasszuführung zum Abgas
		Verbundbetrieb	Direktbetrieb		
Ofen 1	Sehr hoch	50	200	nein	nein
Ofen 2	Sehr hoch <sup>2)</sup>	165	450	ja	ja (Einleitung Rohgas)
Ofen 3	Hoch	3	10	nein	nein

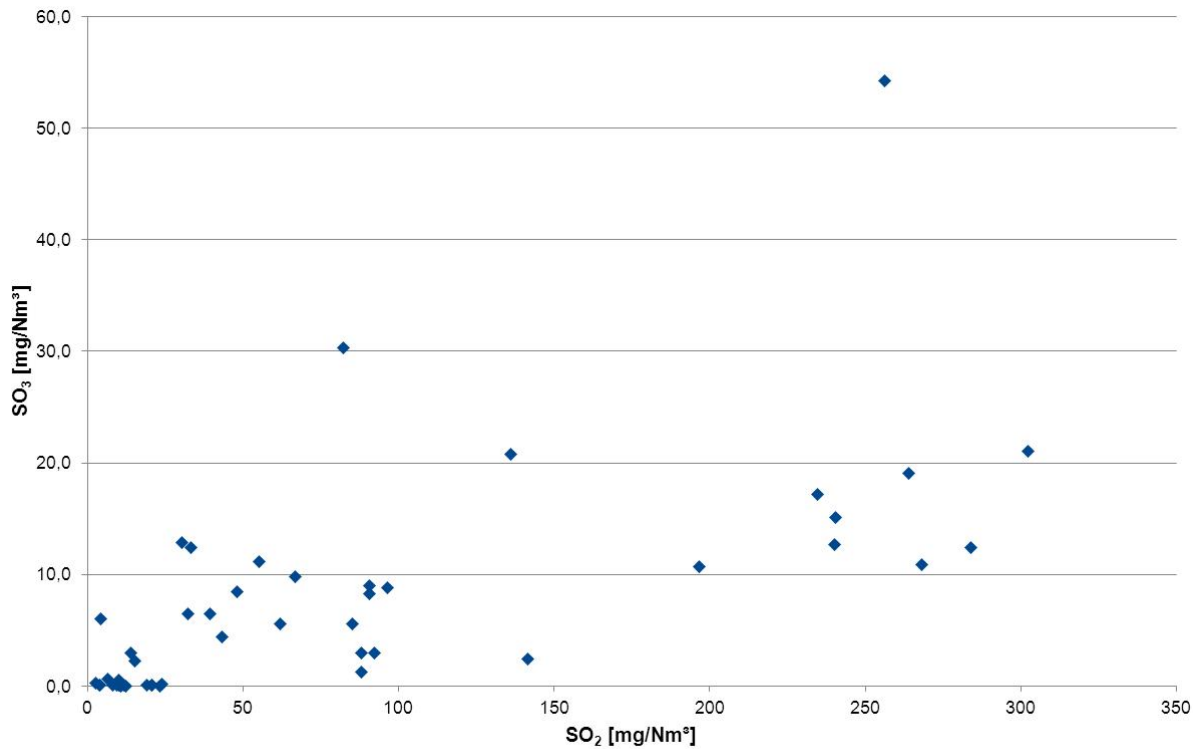
<sup>1)</sup> Jahresmittelwerte des Direkt- bzw. Verbundbetriebes

<sup>2)</sup> Sehr hohe Korrosionsschäden wurden auch im Vorabscheidefilter beobachtet

Die Messungen wurden bei quasistationären Betriebsbedingungen durchgeführt. Der Versuchszeitraum betrug bei jeder Betriebseinstellung (Verbund- und Direktbetrieb) sechs bis acht Stunden. Die eingehenden Material- und Brennstoffströme wurden während der Messzeiträume so konstant wie möglich dosiert. Für die Bewertung der Messungen wurden neben den diskontinuierlichen nasschemischen Probenahmen kontinuierliche Gasanalysen, regelmäßige Entnahmen von Material- und Brennstoffproben sowie Volumenstrommessungen durchgeführt.

### 5.1 Ergebnisse der Betriebsversuche

Mit den durchgeführten Messungen konnte nachgewiesen werden, dass SO<sub>3</sub> bzw. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter bestimmten Voraussetzungen in signifikanten Mengen im Abgas von Zementdrehofenanlagen auftrat. Bei dem Vergleich der Messergebnisse von unterschiedlichen Anlagen wurde deutlich, dass ein Zusammenhang zwischen den jeweils auftretenden SO<sub>2</sub>- und SO<sub>3</sub>-Konzentrationen zu beobachten war. Dies führte zu dem Schluss, dass ein Teil des im Abgas anwesenden rohmehlbedingten SO<sub>2</sub> über heterogen katalytische Reaktionsprozesse zu SO<sub>3</sub> umgewandelt wurde. **Bild 5-1** verdeutlicht diesen Zusammenhang. Trotz der starken Streuung war eine Tendenz zu erkennen, dass je höher die SO<sub>2</sub>-Konzentration im Abgas war, desto höher war die beobachtete SO<sub>3</sub>-Konzentration.



**Bild 5-1** Korrelationsvergleich zwischen ermittelten SO<sub>3</sub>-Konzentrationen und SO<sub>2</sub>-Konzentrationen in Abgasströmen ohne SO<sub>2</sub>-Minderungsmaßnahmen und Bypassgasen

Alle durchgeführten Messungen im Direktbetrieb zeigten höhere, z.T. deutlich höhere SO<sub>3</sub>-Konzentrationen auf als im Verbundbetrieb. Im Direktbetrieb sind im Rohgas wesentlich weniger Material in der Gasphase suspendiert als im Verbundbetrieb. Dadurch standen weniger Reaktionspartner für die Neutralisationsreaktion zur Verfügung. Des Weiteren wurde während des Verbundbetriebes zusätzlich ein hohes Maß an SO<sub>2</sub> und SO<sub>3</sub> während der Rohmahlung gebunden. Die während der Mahlung generierten frischen Oberflächen der Rohmaterialien weisen eine sehr hohe Reaktivität auf und besitzen ein großes Potential, insbesondere SO<sub>2</sub> und SO<sub>3</sub> aus der Gasphase zu binden.

Im Direktbetrieb lagen die berechneten Säuretaupunkttemperaturen stets unterhalb den Prozessgastemperaturen. Lediglich während einiger Messungen in den Ofenanlagen 2 erreichten die Säuretaupunkte nahezu die gemessenen Prozessgastemperaturen.

„Im Verbundbetrieb hingegen wurden z.T. Prozessgastemperaturen unterhalb des Säuretaupunktes gemessen. Bei der Mahltrocknung wurde dem Abgas während der Verdampfung der Rohmaterialfeuchte thermische Energie entzogen. Dementsprechend wurde dadurch die Prozessgastemperatur signifikant abgesenkt. Gleichzeitig stieg die Konzentration der Abgasfeuchte und in der Folge auch der Säuretaupunkt. Im Zusammenhang mit den niedrigeren Gastemperaturen stieg die Möglichkeit der Säurekondensation im Abgas stark an.“; nach [SUC 14]

Alle durchgeführten Messungen ergaben, dass in keinem Fall die berechnete Salzsäuretaupunkttemperatur die entsprechende Prozessgastemperatur überschritten hatte.



## 6 Laboruntersuchungen zum Korrosionsverhalten verschiedener Legierungen

In Laboruntersuchungen wurden acht verschiedene Werkstoffe im gleichen Temperaturbereich unter Einsatz eines synthetischen Prüfgases auf ihr korrosives Verhalten untersucht. Als Referenz diente ein unlegierter Baustahl (1.0037), welcher häufig in der Zementindustrie zum Einsatz kommt. Verglichen wurde dieser mit sieben RSH-Stählen mit verschiedenen Legierungskonzepten und Gefügen (**Tabelle 6-1**).

**Tabelle 6-1:** Chemische Analyse der untersuchten Werkstoffe (nicht nachgewiesene Legierungselemente sind grau markiert)

Werkstoff (Gefüge)	Anteile der Legierungselemente in Massenprozent											
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	N	Mo	Ti	Nb	Al
1.0037 (Baustahl)	0,027	0,011	0,248	0,006	0,007	0,014	0,012	0,020	-	-	-	-
1.4301 (Austenit)	0,037	0,340	1,340	0,028	0,001	18,27	8,030	0,064	-	-	-	-
1.4362 (Duplex)	0,022	0,280	1,370	0,028	0,001	22,13	3,63	-	0,13	0,009	-	-
1.4509 (Ferrit)	0,015	0,640	0,450	0,022	0,001	17,55	-	-	-	0,152	0,380	-
1.4510 (Ferrit)	0,018	0,350	0,340	0,022	0,001	17,56	0,330	0,020	-	0,426	-	0,003
1.4512 (Ferrit)	0,016	0,500	0,290	0,020	0,001	11,69	0,110	0,011	-	0,170	-	-
1.4571 (Austenit)	0,040	0,500	1,030	0,028	0,001	16,60	10,54	-	2,03	0,382	-	-
1.4607 (Ferrit)	0,015	0,450	0,270	0,020	0,001	19,25	-	-	-	0,134	0,361	-

Die zu untersuchenden Werkstoffe wurden in den einzelnen Versuchen unterschiedlich definierten atmosphärischen Bedingungen ausgesetzt. Die Zusammensetzung der Prüfgase stehen in der folgenden Tabelle.

**Tabelle 6-2** Zusammensetzung der Prüfgase

Gaskomponente	Konzentration Prüfgas 1	Konzentration Prüfgas 2
Sauerstoff (O <sub>2</sub> )	10 Vol.-%	8 Vol.-%
Schwefeldioxid (SO <sub>2</sub> )	30 mg/m <sup>3</sup>	94 ppm
Chlorwasserstoff (HCl)	10 mg/m <sup>3</sup>	6,5 ppm
Stickstoff (N <sub>2</sub> )	Rest	Rest

Zur metallographischen Charakterisierung wurde die lichtoptische Mikroskopie eingesetzt. Anhand metallographischer Aufnahmen war es möglich den Korrosionsangriff und die Gefüge-

Veränderungen über den zeitlichen Verlauf zu dokumentieren. Es wurde bei der Auswertung ein besonderes Augenmerk auf die Erscheinung von Mulden und Löchern an der Werkstoffoberfläche gelegt. So zeigten die mit „++“ gekennzeichneten Proben einen starken Angriff durch Mulden bzw. Löcher am Randbereich der Probe, während die mit „+“ markierten Proben diesen nur in stark abgeschwächter Form erkennen ließen. Die Kategorisierung „-“ erfolgte, wenn keine Mulden erkennbar waren.

**Tabelle 6-3** Zusammenfassung der metallografisch gewonnenen Ergebnisse aus den Laborversuchen.

Versuch/Werkstoff	Baustahl	Ferrit				Duplex	Austenit	
	1.0037	1.4509	1.4510	1.4512	1.4607	1.4362	1.4301	1.4571
Gas 1 - 150 °C - 0 %rF - 1000 h	++	++	+	++	++	+	+	+
Gas 1 - 150 °C - 100 %rF - 1000 h	++	++	+	+	+	-	-	-
Gas 1 - 80 °C - 100 %rF - 10 h	++	-	-	-	-	+	-	-
Gas 2 - 80 °C - 90 g/m <sup>3</sup> - 100 h	++	-	+	+	+	+	-	-
Gas 2 - 80 °C - 90 g/m <sup>3</sup> - 200 h	+	-	-	+	-	+	+	+
Gas 2 - 80 °C - 90 g/m <sup>3</sup> - 100 h mit Staub	-	-	-	-	-	-	-	-
Gas 2 - 80 °C - 90 g/m <sup>3</sup> - 200 h mit Staub	+	-	-	-	-	-	-	-

Eine aussagekräftige Differenzierung innerhalb der untersuchten Stahlgüten konnte hier nicht vorgenommen werden.

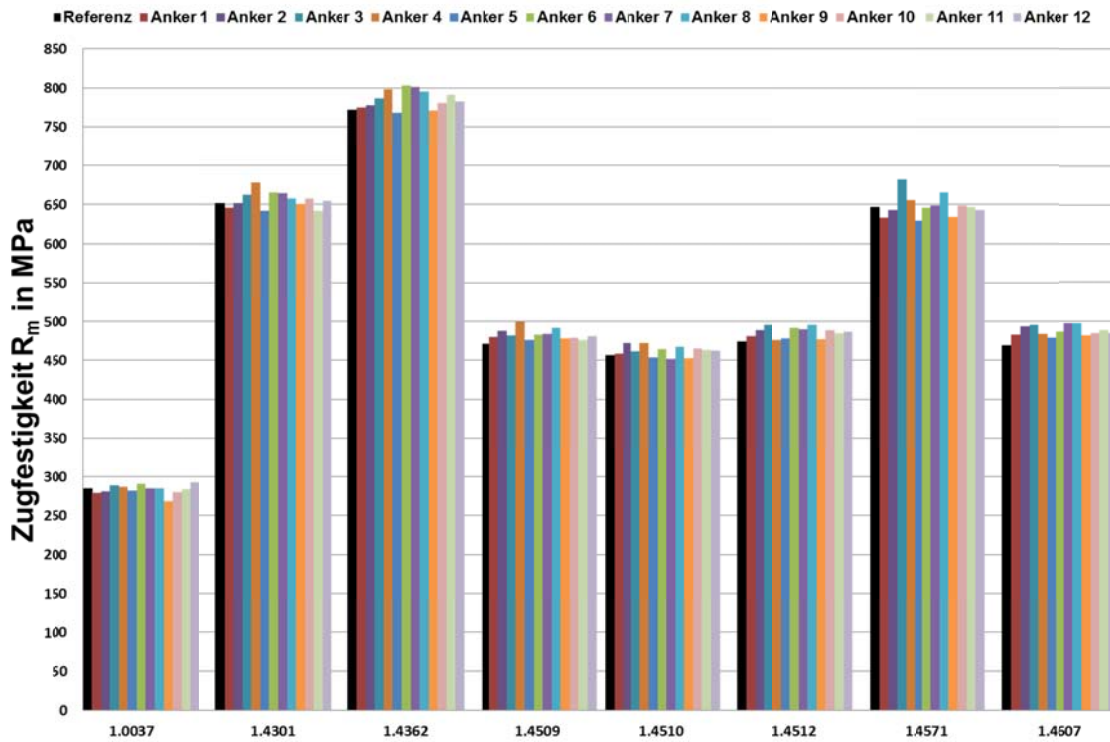
## 7 Auslegung von Korrosionsproben in realer Atmosphäre

Es wurden vergleichende Langzeitauslagerungen unter realen Bedingungen in den Elektrofiltern dreier Zementwerke vorgenommen. Anhand von nichtproportionalen Flachzugproben konnten sowohl die spezifische Massenänderung über die Prüfzeit als auch die Veränderung der mechanischen Kennwerte analysiert werden.

Der Einfluss der Korrosion auf die ausgelagerten Werkstoffe wurde anhand der mechanischen Kennwerte Zugfestigkeit ( $R_m$ ) und Bruchdehnung ( $A_{80}$ ) untersucht.

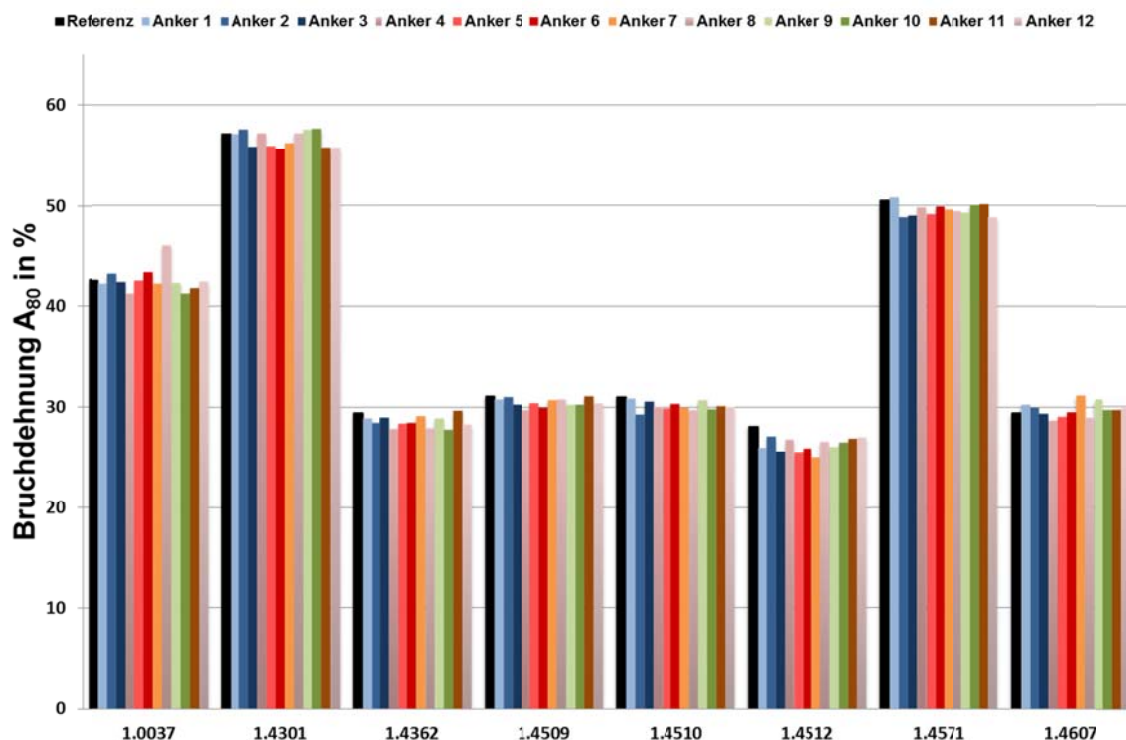
Zugfestigkeit ( $R_m$ ): Der unlegierte Werkstoff 1.0037 zeigte für alle Proben nur eine geringe Abweichung von dem Referenzwert. Der austenitische Stahl 1.4301 wies ebenfalls Schwankungen der Zugfestigkeit in beide Richtungen um den Referenzwert auf. Die Legierung 1.4571 zeigte im Vergleich über alle Auslagerungszeiten ebenfalls eine geringe Schwankung der Werte. Die Werte der Zugfestigkeit für den austenitisch-ferritischen Werkstoff 1.4362 bewegten sich innerhalb einer geringen Spannbreite um den Referenzwert. Die ferritischen Stähle

1.4509, 1.4510, 1.4512 und 1.4607 zeigten, wie die bereits beschriebenen Stahlgüten, ebenfalls nur kleinste Abweichungen um ihren jeweiligen Referenzwert. Die in **Bild 7-1** dargestellten Ergebnisse der Proben Werk 1 verdeutlichen dies exemplarisch.



**Bild 7-1** Mittelwerte der Zugfestigkeit ( $R_m$ ) mit Referenzwerten der in Werk 1 ausgelagerten Proben nach allen Auslagerungszeiten

Bruchdehnung ( $A_{80}$ ): Der Baustahl 1.0037 wies, ähnlich wie bei den Werten der Zugfestigkeit, nur eine geringe Schwankung der Bruchdehnung um den Referenzwert auf. Die austenitischen Werkstoffe 1.4301 und 1.4571 zeigten ebenfalls nur eine geringe Schwankung um den jeweiligen Referenzwert. Die austenitischen Legierungen 1.4301 und 1.4571 wiesen ebenfalls Schwankungen der Bruchdehnung ( $A_{80}$ ) um den Referenzwert auf. Beim Duplex-Stahl 1.4362 verhielt es sich ebenso. Die weiteren Werkstoffe mit einer ferritischen Gefügestruktur zeigten in den hier dargestellten Ergebnissen für die Bruchdehnung ein gleichfalls einheitliches Verhalten. Exemplarisch sind folgend die Bruchdehnungen der Proben Werk 1 graphisch dargestellt (**Bild 7-2**).

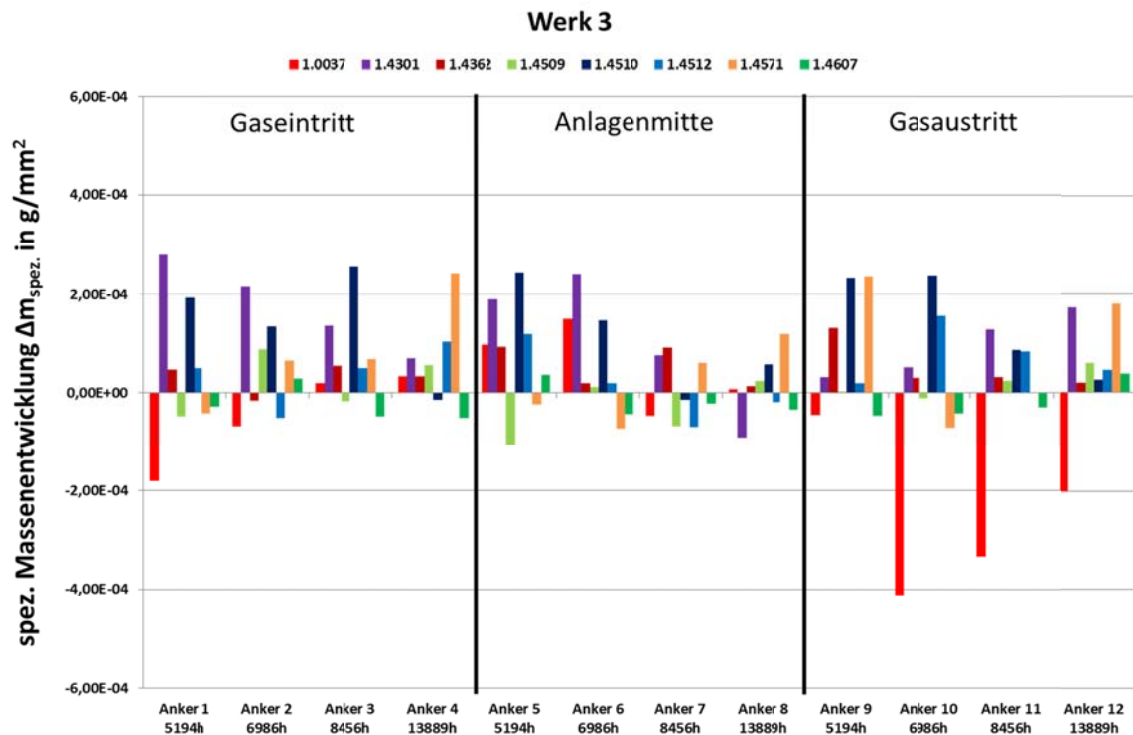


**Bild 7-2** Mittelwerte der Bruchdehnung ( $A_{80}$ ) mit Referenzwerten der in Werk 1 ausgelagerten Proben von allen Auslagerungszeiten

Zusammenfassend war festzustellen, dass für alle drei Werke an den drei Auslagerungsorten und über alle Werkstoffe nur geringe Veränderungen gegenüber dem jeweiligen Referenzwert der Bruchdehnung beobachtet wurden.

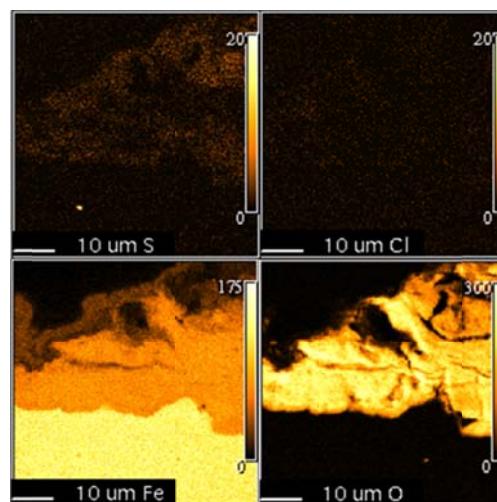
Spezifische Massenänderung: Insgesamt zeigten die Anker aus den Werken 1 und 2 nur eine geringe Abweichung der spezifischen Masse.

Bei den Ankern Werk 3 war auffällig, dass die Werte der spezifischen Massenentwicklung deutlich höher lagen im Vergleich zu den Werten der anderen Werke. Sie erreichten Werte von bis zu  $\pm 1 \cdot 10^{-4} \text{ g/mm}^2$  (**Bild 7-3**).



**Bild 7-3** Mittelwert der spezifischen Massenänderung ( $\Delta m_{\text{spez.}}$ ) der einzelnen Werkstoffe nach Auslagerung in Werk 3, gruppiert nach Werkstoff und zeitlicher Entnahme aus dem Elektrofilter

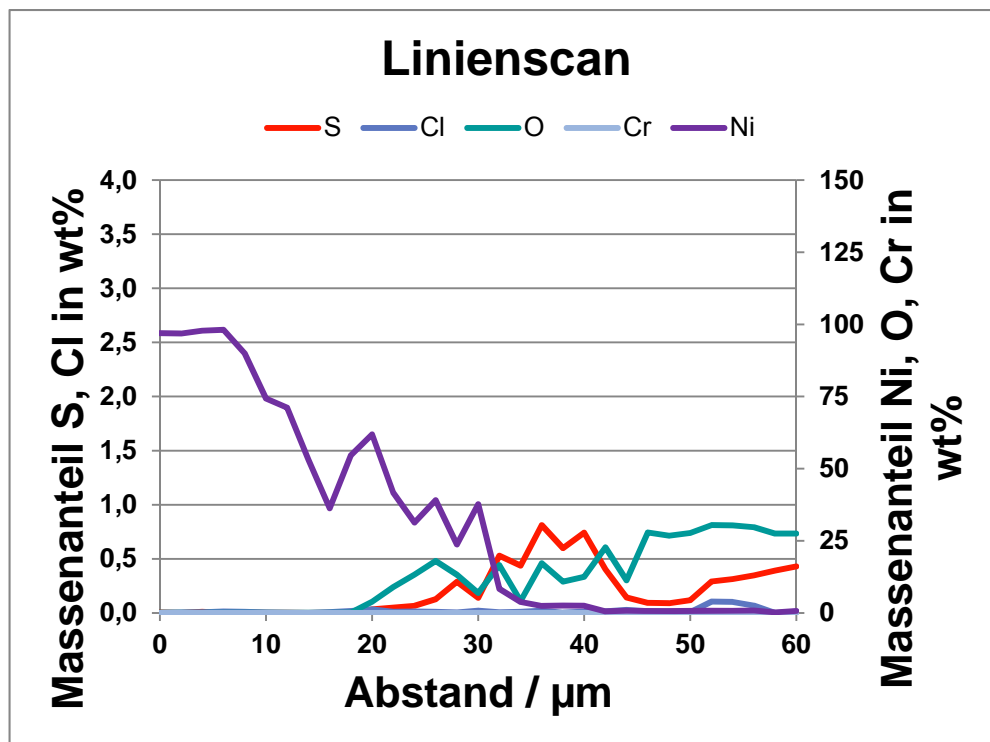
Elektronenmikroskopische Untersuchungen: Die elektronenmikroskopische Untersuchung der Baustahl-Proben für die maximale Auslagerungsdauer zeigte, dass eine Anlagerung von Schwefel und Chlor im Übergangsbereich zum Grundwerkstoff hin zu erkennen war. Die Konzentration im Grundwerkstoff war gering. Ebenfalls zu erkennen war, dass das Element Sauerstoff nach wie vor im Randbereich vorhanden war und die Menge zugenommen hatte (**Bild 7-4**).



**Bild 7-4** Oberflächennahe Untersuchung der Verteilung der Elemente Schwefel, Chlor, Eisen und Sauerstoff für den unlegierten Stahl 1.0037 aus Werk 1 Anker 4 mit Hilfe der Elektronenstrahl-Mikroanalyse

Die Untersuchungen an den ferritischen und austenitischen Stählen sowie des Duplexstahls zeigten ebenfalls eine Anreicherung der Elemente Chlor und Schwefel im Randbereich der Probe.

Linien-scans: Zur weiteren Charakterisierung der vorliegenden Proben wurden Linescans der Elementkonzentrationen angefertigt. Eine weitere Erkenntnis war die Beobachtung der Abnahme des Elementes Eisen in Verbindung mit einer Zunahme von Sauerstoff im Bereich des Randes wie hier beim in Werk 1 ausgelagerten Baustahls zu erkennen ist (**Bild 7-5**).



**Bild 7-5** Linescan des Werkstoffes 1.0037 aus Werk 1 von Anker 4

## 8 Begehung der Anlagen und Untersuchungen / Feststellungen von Korrosionsschäden

Die Ofenfilter haben sich als stark belastetes Aggregat herausgestellt und wurden für die Auslagerung der Korrosionsproben definiert. Hierfür kamen innerhalb der Elektrofilter drei Stellen in Frage:

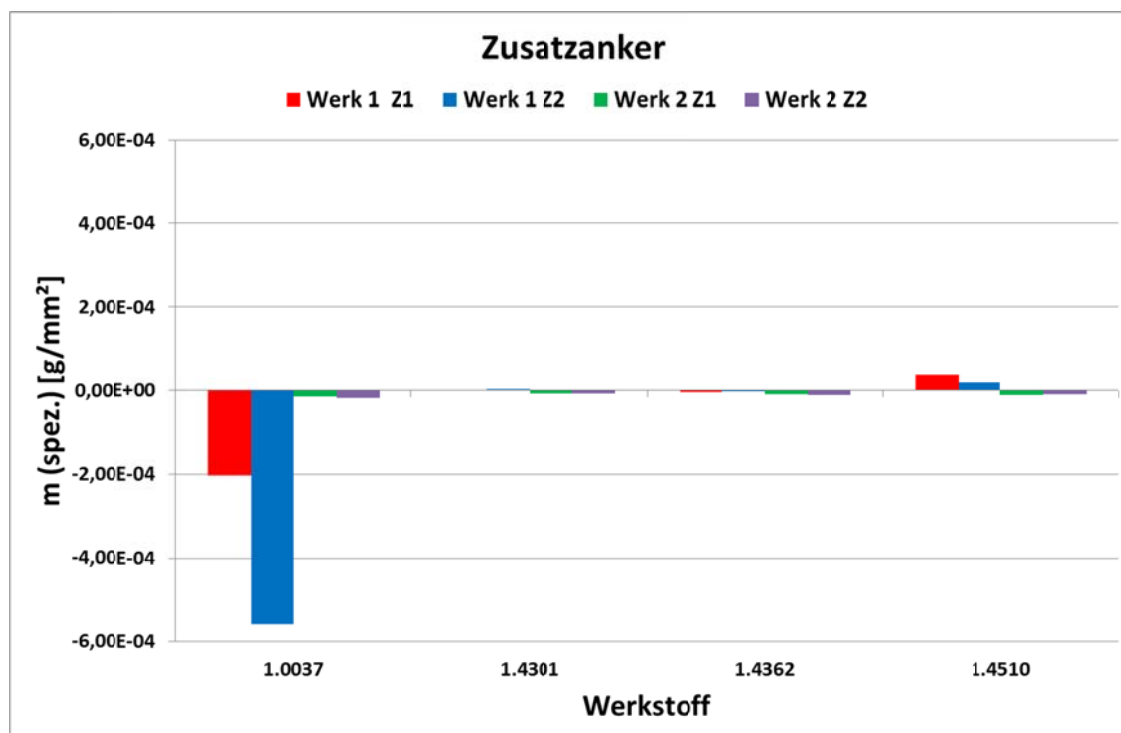
- unterer Bereich der Schweißnähte zwischen Seiten- und Bodenblechen am Gaseintritt
- Bleche an der Deckenverkleidung in der Mitte des Filters
- unterer Bereich der Schweißnähte zwischen Seiten- und Bodenblechen am Gasaustritt.

Hier wurden Taupunktunterschreitungen und damit eine repräsentative Aussage zur Beständigkeit der Werkstoffe unter realen Einsatzbedingungen erwartet.

## 8.1 Zusätzlich angebrachte Proben in den Werken 1 und 2

Es wurden zusätzliche Proben in einem reduzierten Umfang in den teilnehmenden Werken ausgelagert. Ziel hierbei war es, die neuen Auslagerungsorte in stark angegriffene Bereiche zu verlegen. Des Weiteren sollte ein wandnaher Einbau stattfinden, um den Einfluss niedrigerer Temperaturen durch mögliche Kältebrücken und einer möglichen stattfindenden Kondensation zu untersuchen.

Spezifische Massenänderung ( $\Delta m_{\text{spez}}$ ): **Bild 8-1** zeigt die Entwicklung der spezifischen Masse für die zusätzlich angebrachten Anker. Auffällig hierbei war die Entwicklung des Baustahls. Bereits nach 7004 Stunden der Auslagerung wurden die Werte der maximalen Auslagerungszeit deutlich überschritten. Die restlichen Proben zeigten nur eine äußerst geringe spezifische Massenänderung.



**Bild 8-1** Spezifische Massenänderung ( $\Delta m_{\text{spez}}$ ) der einzelnen Werkstoffe für die Zusatzanker nach Auslagerung in Werk 1 (7004 Std.) und 2 (7357 Std.).

## 9 Zusammenfassung und Diskussion der erzielten Ergebnisse

In den Laborversuchen zum Absorptionsverhalten von Filterstäuben wurde nachgewiesen, dass  $\text{SO}_3$  in Form von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zum Einem bei Temperaturen deutlich oberhalb des Säuretaupunktes von Stäuben des Abgasweges teilweise absorbiert bzw. neutralisiert und zum Anderen unter keiner der betrachteten Bedingungen vollständig absorbiert wurde. Weiterhin haben die Untersuchungen gezeigt, dass HCl unter Abgasbedingungen eines Zementdrehofens nicht nennenswert an den betrachteten Stäuben absorbiert wird. Die in der Gasphase vorliegende Salzsäure reagiert demnach unter Rohgasbedingungen nicht mit den Staubinhaltsstoffen. Somit muss davon ausgegangen werden, dass genügend Säure im Abgas vorhanden ist, um potentiell Korrosion zu verursachen, sobald der jeweilige Säuretaupunkt unterschritten wird.

Weiterhin ist festzuhalten, dass die bisher eingesetzte Technik zur Probenentnahme im Rohgasbereich für Messungen von  $\text{SO}_3$  bzw.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nicht anwendbar ist. Aufgrund der Staubablagerungen auf den Filterelementen kann nicht ausgeschlossen werden, dass während der Probenahme relevante Mengen  $\text{SO}_3$  absorbiert werden und dadurch Minderbestimmungen auftreten. Aus diesem Grund wurde das Probenahmesystem „HDTP300“, das auf einer Entstaubung mittels Elektrofilter basiert, entwickelt und für die  $\text{SO}_3$ -Messungen im Rohgas eingesetzt.

Die Betriebsmessungen haben gezeigt, dass ein Zusammenhang der  $\text{SO}_3$ -Konzentration im Abgas von dem  $\text{SO}_2$ -Niveau besteht. Während des Direktbetriebes wurden z. T. hohe  $\text{SO}_3$ -Konzentrationen nachgewiesen. Die auftretenden Mengen waren jedoch bezüglich der Korrosionsprozesse in den untersuchten Anlagen während des laufenden Prozesses überwiegend von geringer Bedeutung, da die Rohgastemperaturen stets höher als die jeweiligen bestimmten Säuretaupunkttemperaturen waren. Im Verbundbetrieb wurde ein Großteil des  $\text{SO}_3$  in der Rohmühle chemisch gebunden. Der Reaktionsprozess ist ähnlich dem der  $\text{SO}_2$ -Einbindung [SEI 05]. Das verbliebene  $\text{SO}_3$  und insbesondere die hohe Abgasfeuchte führten bei dieser Betriebsweise zu relativ hohen Schwefelsäuretaupunkten. Aufgrund niedriger Abgastemperaturen im Verbundbetrieb lag die Säure in kondensierter Form vor. Obwohl die absolute Menge Säure geringer als im Direktbetrieb war, besteht im Verbundbetrieb somit ein höheres Korrosionsrisiko als im Direktbetrieb.

Die durchgeführten HCl-Messungen im Verbund- und Direktbetrieb zeigten, dass der Salzsäuretaupunkt in keinem Fall die entsprechende Prozessgastemperatur überstieg und daher auch keine Kondensation auftrat. Somit kann davon ausgegangen werden, dass Salzsäure für den Korrosionsmechanismus der nasschemischen Säurekorrosion von geringer Relevanz ist.

Nicht im Detail betrachtet wurde im Rahmen dieser Untersuchung die Wirkung von Falschlufteintritten und Kältebrücken. Der Abgasweg von Zementdrehofenanlagen ist in den seltensten Fällen völlig gasdicht. Häufig treten während des Betriebes z. B. Defekte an Dichtungen von Klappen, Mannlöchern usw. auf, die im Laufe einer Ofenreise zunehmend Falschlufteinbrüche bewirken. Die Abkühlung infolge solcher Falschlufteintritte kann bis zu mehreren zehn Grad betragen, wodurch die Schwefelsäure lokal auch unter Betriebsbedingungen auskondensieren kann, bei denen die Prozessgastemperatur deutlich oberhalb des korrespondierenden Schwefelsäuretaupunktes liegt.

Auf Basis der durchgeführten Untersuchungen wurden folgende Maßnahmen abgeleitet um die beobachteten Korrosionsschäden zu vermindern:

- Verminderung der  $\text{SO}_3$ -Bildung:

Für das  $\text{SO}_2$ -Konzentrationsniveau im Rohgas ist neben der Konzentration leichtflüchtiger Schwefelverbindungen im Rohmaterial auch die Temperatur in den oberen Zyklonstufen des Wärmetauscherturms ausschlaggebend, da diese die heterogene katalytische  $\text{SO}_3$ -Bildung beeinflusst. Die dort auftretenden  $\text{SO}_2$ -Mengen waren fast ausschließlich geogenen Ursprungs. Durch den Einsatz von Rohmaterialien mit sehr geringen Anteilen leichtflüchtiger Schwefelverbindungen, ließe sich das  $\text{SO}_2$ -Niveau theoretisch verringern und somit auch die  $\text{SO}_3$ -Bildung stark absenken. Diese Maßnahme ist allerdings wirtschaftlich nicht realisierbar. Die Kosten für den benötigten Transport der Mengen Kalkstein bzw. Mergel, würden die Produktionskosten des Zements bereits bei geringen Mengen auf ein nicht vertretbares Niveau steigen lassen.



- Anpassung des Temperaturniveaus des Abgases:

Durch die Anhebung der Abgastemperatur auf oberhalb des jeweiligen Säuretaupunktes könnte die Kondensation der Schwefelsäure vermindert werden. Häufig beträgt die Differenz zwischen der Abgastemperatur und dem korrespondierenden Schwefelsäuretaupunkt lediglich wenige °C. In vielen Fällen würde eine Temperaturerhöhung von 10 – 40 °C bereits ausreichen. Jedoch hat diese Maßnahme auch negative Aspekte. In Bezug auf Wirtschaftlichkeit und das Bestreben, den Produktionsprozess hinsichtlich thermischer Energieeffizienz zu optimieren, bedeutet eine Temperaturerhöhung des emittierten Abgases einen zusätzlichen Verlust von nutzbarer Wärme.

Eine Anpassung des Temperaturniveaus könnte auch durch die Optimierung der Wassereindüsung (Düsenoptimierung, Temperaturregelung usw.) und den Einsatz von Filterschläuchen für Temperatur im Verdampfungskühler erfolgen. Dadurch könnte die Menge des eingedüsten Wassers reduziert und das Temperaturniveau im Abgas erhöht werden.

Theoretisch ist die Erhöhung der Abgastemperatur durch Zugabe von Brennstoff oder eine Wärmeverschiebung nach [ROH 13] möglich. Während die erstgenannte Option einen zusätzlichen Wärmeverlust bewirkt, sind beide Maßnahmen mit erheblichen Zusatzkosten verbunden.

- Vermeidung von Kältebrücken:

Durch regelmäßige Kontrolle der äußeren Isolation und gegebenenfalls deren Instandsetzung können Korrosionsschäden kosteneffizient verhindert werden. Des Weiteren sollte im Einzelfall auch geprüft werden, ob die Strömungsverhältnisse zum Filter optimiert werden können, um sehr niedrige Gasgeschwindigkeiten auch lokal zu vermeiden. Beides kann zu einer Unterschreitung der Säuretaupunkte und daraus resultierender Korrosion führen.

- Vermeidung von Falschlufteintritten:

Durch die regelmäßige Überprüfung und Austausch von defekten Dichtungen während längerer Stillständen könnte die Anzahl von Falschlufteintrittsstellen signifikant gesenkt werden.

- Verminderung der absoluten Feuchte im Abgas:

Durch eine Verminderung des Eintrags von Wasser (z. B. über die Brennstoffe, Wassereindüsung im Verdampfungskühler) kann der Säuretaupunkt abgesenkt werden. Diese Option muss anlagenspezifisch geprüft werden, auch hinsichtlich ihrer wirtschaftlichen Randbedingungen.

- Angepasster Einsatz von SO<sub>2</sub>-Minderungsmaßnahmen:

Die bekannten und in der Praxis bewährten SO<sub>2</sub>-Minderungsmaßnahmen [VDZ 13, SEI 05] haben sich auch als effektiv bezüglich der SO<sub>3</sub>-Minderung erwiesen. Da die Reaktivität von SO<sub>3</sub> höher als die von SO<sub>2</sub> ist, kann auch geschlossen werden, dass die SO<sub>2</sub>-Minderungsmaßnahmen bei SO<sub>3</sub> sogar wirkungsvoller sind als bei SO<sub>2</sub>. Durch den angepassten Einsatz von SO<sub>2</sub>-Minderungsmaßnahmen können die SO<sub>3</sub>-Mengen und dementsprechend der Taupunkt somit effektiv reduziert werden.

Die durchgeführten Laborversuche mit verschiedenen Legierungen haben ergeben, dass die Baustahlproben unter allen untersuchten Bedingungen die stärksten korrosiven Schädigungen am Randbereich erlitten haben. Somit erwies sich diese Stahlqualität gegenüber den untersuchten Gasatmosphären als wenig resistent. Die ferritischen wie auch austenitischen Werkstoffe haben bei den untersuchten Temperaturen von 80 °C und 130 °C bei einer relativen

Feuchte von 100 % gleichartige Schädigungen erfahren. Die Proben zeigten für diese Temperaturen mit wenigen Ausnahmen keine Veränderungen am Randbereich. Besonders stechen hier die Werkstoffe 1.4509 (Ferrit) und 1.4301 (Austenit) positiv hervor.

Die Messungen haben zudem einen deutlichen Einfluß der Temperatur aufgezeigt. Bei 80 °C wurden Schäden beobachtet, die bei 130 °C nicht zu detektieren waren. Weiterhin zeigte sich, dass das Ausmaß der Korrosionserscheinungen bei den mit Staub bedeckten Proben deutlich geringer war als bei den unbedeckten Proben. Unabhängig von den Untersuchungsbedingungen (Gasatmosphäre, Temperatur und Feuchtigkeit) haben bis auf den Baustahl alle Legierungen keine bzw. unwesentliche Korrosion aufgezeigt.

Die in den Werksversuchen ausgelagerten Baustahlproben zeigten in allen Werken ein vergleichbares Verhalten. Alle Proben wiesen massive Korrosionserscheinungen auf. Die ausgelagerten höherlegierten Proben zeigten dagegen ein deutlich besseres Korrosionsverhalten. Ein Angriff des Grundgefüges wurde in einem Fall festgestellt. Untermuert wurde diese Feststellung durch die ermittelten Kennwerte aus den durchgeführten Zugversuchen. Diese schwankten nur geringfügig um den jeweiligen Referenzwert. Eine kritische Änderung des Probenquerschnittes oder Grundgefüges, welcher zur Änderung der Kennwerte führen könnte, wurde nicht nachgewiesen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass der Baustahl für die Bedingungen im Abgasweg von Drehöfen der Zementindustrie nur bedingt geeignet ist. Die ferritischen wie auch austenitischen Werkstoffe zeigten eine deutlich bessere Korrosionsresistenz gegenüber den Gasatmosphären aus den Laborversuchen sowie den Abgasbedingungen in den verschiedenen Werken. Die bereits in den Laborversuchen für gut befundenen Werkstoffe 1.4509 und 1.4301 erfuhren auch bei den Werksversuchen die niedrigsten Schädigungen. Der bei den Laborversuchen ermittelte korrosionsbehebende Effekt des Staubbelages wurde besonders bei den Werksversuchen wiedergefunden.

Auf Basis der Ergebnisse kann der Werkstoff 1.4509 allgemein für den Einsatz im Abgas von Zementdrehöfen empfohlen werden. Dieser zeigte über alle Versuche unter den jeweiligen Bedingungen ausreichende Korrosionsbeständigkeit. Für einen Einsatz in Bereichen mit höheren Temperatur kann der Einsatz des austenitischen Werkstoffes 1.4301 empfohlen werden. Die gewonnenen Erkenntnisse aus Labor- und Werksversuchen führen zu der Erkenntnis, dass ein Wechsel in der Werkstoffauswahl in Kombination mit den genannten verfahrenstechnischen Maßnahmen zu einer wesentlichen Verlängerung der Lebenszeit der von Korrosion betroffenen Aggregate im Abgasweg von Zementdrehöfen beitragen können.

**„Das Ziel des Vorhabens wurde erreicht.“**

## 10 Förderhinweis

Das Forschungsvorhaben Nr. IGF 365 ZN „Ursachen und Minderung von Korrosionsschäden im Abgasweg von Drehofenanlagen der Zementindustrie“ 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

**11 Literaturverzeichnis**

- [ROH 13] Rohrdorf Zement: Innovation aus Tradition; ZKG International 66 (2013) 7-8; S. 24-31
- [SUC 14] Suchak C.: Ursachen der Niedertemperaturkorrosion im Abgasweg von Zementdrehofenanlagen; Dissertation; Technische Universität Clausthal; 2014; (in Vorbereitung)
- [VDZ 13] Verein Deutscher Zementwerke: VDZ-Merkblatt Vt 13; SO<sub>2</sub>-Minderung / Stoffkreisläufe; Düsseldorf; 2004
- [VDZ 14] Verein Deutscher Zementwerke: VDZ-Merkblatt Vt 14, Betriebsverhalten von Vorcalcineranlagen; Düsseldorf; 2005
- [WHI 69] White H. J.: Entstaubung industrieller Gase mit Elektrofiltern; Leipzig; VEB Dt. Verl. f. Grundstoffindustrie; 1969