

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Klimaschutz

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages



Forschungsvereinigung:	VDZ Technology gGmbH (Zementwerke)
Forschungseinrichtung 1:	VDZ Technology gGmbH Forschungsinstitut der Zementindustrie
Forschungseinrichtung 2:	Lehrstuhl für Energieanlagen und Energieprozess- technik (LEAT) der Ruhr-Universität Bochum
IGF-Vorhaben-Nr.:	20691 N
Bewilligungszeitraum	01.04.2019 – 30.04.2022
Veröffentlicht VDZ-Webseite	https://vdz.info/ebs22

Forschungsthema:

Untersuchung der Wechselwirkung von Brennstoffpartikeln und Zementklinker mit dem Ziel der Erhöhung des Ersatzbrennstoffeinsatzes

1 Ausgangssituation

Bei der Zementherstellung wird ein wesentlicher Anteil der Brennstoffwärme für das Brennen des Zementklinkers im Drehrohr aufgewendet. Die Brennstoffkosten betragen 40 bis 60 % der Produktionskosten. Um die Kosten zu senken, werden in der deutschen Zementindustrie fossile Brennstoffe in zunehmendem Maße durch Alternativbrennstoffe substituiert. Der derzeitige Alternativbrennstoff-Anteil am gesamten thermischen Energieeinsatz in deutschen Zementwerken liegt bei durchschnittlich 69 % [VDZ 21]. Zu den gängigen Alternativbrennstoffen zählen neben flüssigen Brennstoffen (z. B. Altöl) und festen grobstückigen Brennstoffen (z. B. Altreifen) vor allem aufbereitete Fraktionen aus Industrie- und Gewerbeabfällen (sogenannter „Fluff“, ca. 50 Mio. GJ/a, ca. 75 % des Energieinputs aus ABS). Die Art und Qualität von Fluff - und damit auch seine Eigenschaften und Zusammensetzung - unterliegen regionalen und saisonalen Schwankungen [BEC 07, MER 14]. Im Folgenden wird der Begriff Ersatzbrennstoff (EBS) für den Begriff „Fluff“ verwendet. Die deutsche Zementindustrie ist bestrebt, den EBS-Einsatz weiter zu steigern, um ihre Wettbewerbsfähigkeit zu erhalten bzw. zu erhöhen. Bisher werden in den Zementwerken unterschiedliche Substitutionsanteile erreicht. Während an einigen Drehrohröfen über 90 % im Langzeitbetrieb möglich sind, kommen andere nicht über 40 % hinaus. Insbesondere der Einsatz in der Drehrohröfenfeuerung (Hauptfeuerung) lässt sich bisher nur begrenzt steigern, da der Ofenbetrieb und insbesondere die Produktqualität nicht beeinträchtigt werden darf.

Eine Störung des Klinkerbrennprozesses und damit potentiell auch der Produktqualität kann dadurch hervorgerufen werden, dass bestimmte EBS-Brennstoffpartikel, die deutlich größer

sind als Kohlestaubpartikel (fossiler Regelbrennstoff), nicht vollständig in der Flamme ausbrennen, sondern teilverbrannt in das Klinkerbett fallen und dort weiterreagieren und ausbrennen. Die Weiterreaktion der Brennstoffpartikel auf und im Bett mit Luftstauerstoff oder den Klinkermineralien kann zu lokal reduzierenden Brennbedingungen [IGF 18, BOE 09, BOE 12, BOE 15, BOE 18] und damit potentiell zu einer Beeinflussung der Klinkereigenschaften führen. Darüber hinaus haben Untersuchungen gezeigt, dass Inhomogenitäten im Klinker auftreten können, wenn der Eintrag von Brennstoffaschen (hierzu können auch Störstoffe, wie z. B. Eisennägel, Metallklammern, Aluminiumfolien gezählt werden) in das Klinkerbett in erheblichem Umfang Schwankungen unterliegt [IGF 10, IGF 18]. Im Fokus dieses Forschungsvorhabens steht deshalb die Identifikation derjenigen Partikel im EBS, die diese ungünstigen Effekte hervorrufen. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die beschriebenen Effekte unter günstigen Bedingungen beim Klinkerbrand auch wieder ausheilen können. Es ist bisher nicht bekannt, welche der im EBS enthaltenen Brennstoffpartikel die gravierendsten lokalen Auswirkungen auf das Klinkerbett und damit potentiell auf die Klinkerqualität haben. Entsprechend fehlen allgemeingültige Qualitätskriterien für EBS.

2 Ziele des Forschungsvorhabens

In diesem Projekt wurde auf Basis der Auswertung statistischer EBS-Eigenschaften und CFD-Simulationen zunächst die Brennstoffpartikel identifiziert, die in größeren Mengen teilverbrannt ins Klinkerbett gelangen, und die typischen Auftrefforte der Partikel wurden ermittelt. Anschließend wurden in Laborversuchen die Vorgänge bei der Umsetzung von Brennstoffpartikeln im Klinkerbett untersucht und dabei die Reaktionen im Klinkerbett und die Auswirkung auf die Klinkereigenschaften ermittelt. Es wurde ein Berechnungstool zur Abschätzung von EBS-Partikel-Auftrefforten bzw. Wurfweiten entwickelt. In einem Werksversuch und begleitenden CFD-Berechnungen wurden die erarbeiteten Ergebnisse überprüft. Basierend auf allen Ergebnissen wurden Ansätze für Qualitätskriterien für EBS hergeleitet und verfahrenstechnische Vorschläge ausgearbeitet mit dem Ziel, den EBS-Einsatz weiter zu erhöhen.

3 Umfang der Untersuchungen

Insgesamt gliedert sich das Projekt in verschiedene Arbeitsbereiche (siehe **Bild 1**). Der VDZ befasste sich in den Arbeitspaketen (AP) 2 bis 4 mit den Laborversuchen, in denen die Reaktionen von Brennstoffpartikeln im Klinkerbett und damit die potentiellen Auswirkungen auf die Klinkerqualität untersucht werden. Zusätzlich diente der VDZ als Kontakt zu den Zementwerken und stellte die Probenahmen für eine deutschlandweite EBS-Übersicht zusammen (AP 1). Außerdem übernahm der VDZ die Planung, Durchführung und Auswertung der Werksmessung (AP 9). Der LEAT führte die Auswertung und Analyse der EBS-Probenahmen (AP 1, AP 7) und die CFD-Simulationen zu Orientierung und Begleitung der Laborversuche (AP 6) und der Werksmessung (AP 10) durch. Eine weitere Aufgabe war die Entwicklung des Berechnungstools (AP 8).

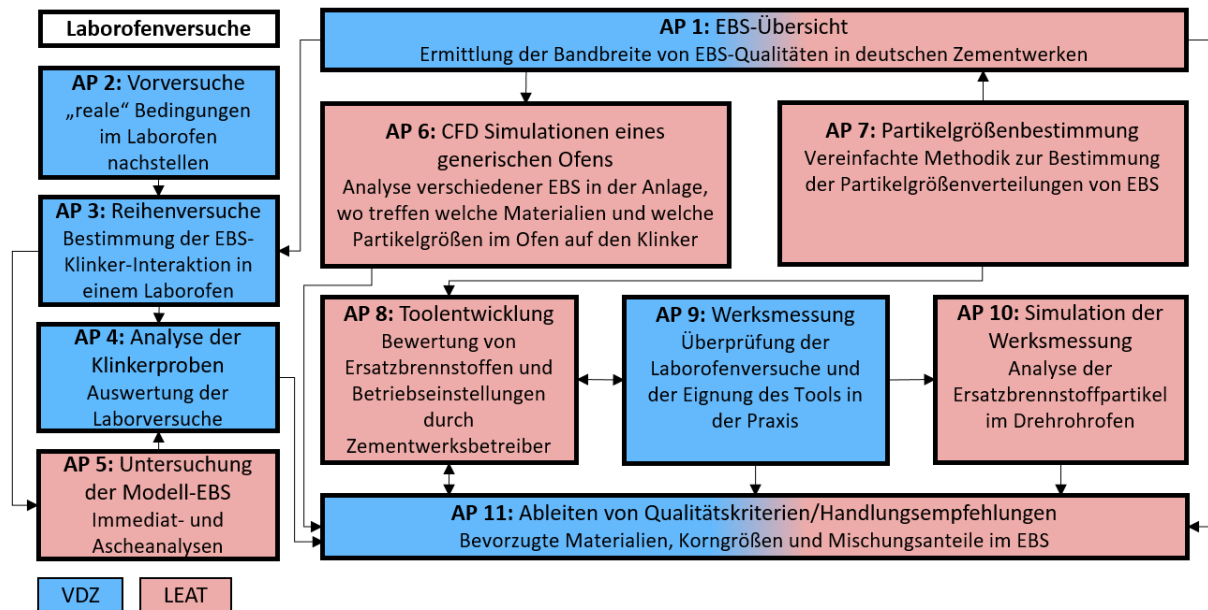


Bild 1 Übersicht der Arbeitspakete (AP)

Arbeiten in den einzelnen Arbeitspaketen und erzielte Teilergebnisse:

AP 1: Es wurden EBS-Probenahmen in acht Zementwerken durchgeführt und die Proben mittels Sortieranalyse analysiert. Die EBS bestehen in erster Linie aus vier Material-Fraktionen: dünnen Kunststofffolien, 3-dimensionalen Kunststoff-Partikeln, Papier/Pappe-Partikeln und Textil-Partikeln. Es wurde ein repräsentatives Bild der in Deutschland eingesetzten EBS erarbeitet und in einer Datenbank abgespeichert.

AP 2: Erstmals wurde eine Methode entwickelt, mit der die Ausbildung von lokal reduzierenden Brennbedingungen in einem Laborofen nachgestellt werden kann.

AP 3: Mittels Versuchsreihen (Variation der Brennstoff-Partikelmasse, der Sinterdauer, der Modellbrennstoff-Art) im Laborofen konnte das Verständnis der Zusammenhänge zwischen EBS-Partikel-Eigenschaften und mögliche Auswirkungen auf die Klinkereigenschaften erheblich erweitert werden. Der Modellbrennstoff Polypropylen repräsentiert ein Kunststoffpartikel, der Modellbrennstoff PPK repräsentiert ein teilverbranntes Papier/Pappe-Partikel (und Textilpartikel), der Modellbrennstoff Kohlekoks repräsentiert Brennstoff-Restkoks.

AP 4: Aus den Versuchen im Labormaßstab wurden für unterschiedlichen Modellbrennstoffgruppen auf Basis verschiedener Qualitätsparameter Empfehlungen bezüglich ungünstiger Brennstoffpartikel und Sinterdauer erarbeitet.

AP 5: Die im Laborversuch verwendeten Modellbrennstoffe wurden hinsichtlich ihrer stofflichen Zusammensetzung analysiert.

AP 6: Es wurden Auftreffschwerpunkte der EBS-Materialfraktionen in Zusammenhang mit den initialen Partikeldurchmessern ermittelt und Umsatzraten in der Flamme berechnet.

AP 7: Um die Bestimmung der Größenverteilung der EBS-Fraktionen, die für die CFD-Simulationen benötigt wird, zu beschleunigen, wurde eine optische Auswertungsmethode entwickelt.

AP 8: Es wurde ein Tool entwickelt und bereitgestellt, dass die Flugweite unterschiedlicher EBS-Partikel berechnen kann.

AP 9+10: Beobachtungen und Empfehlungen aus den Laboruntersuchungen wurden im Werksversuch und in begleitenden CFD-Simulationen überprüft und größtenteils bestätigt.

AP 11: Die gewonnenen Erkenntnisse wurden zusammengefasst und Empfehlungen abgeleitet, um eine Beeinträchtigung der Klinkereigenschaften bei Erhöhung der Einsatzraten von Ersatzbrennstoffen zu vermeiden.

4 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die wesentlichen Erkenntnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- 3-dimensionale Kunststoffpartikel werden in vergleichsweise geringem Umfang in der Flamme umgesetzt und machen daher einen erheblichen Teil des im Klinkerbett landenden EBS aus. Dies ist in **Bild 2** dargestellt. Je kleiner die EBS-Partikel sind, desto höher ist tendenziell ihre Umsatzrate in der Flamme.
- Je größer die EBS-Partikel sind, desto eher nähert sich ihr Flugverhalten einer Flugparabel an, die unbeeinflusst von Strömungseigenschaften ist. Die Flugbahn wird dann primär von der Partikelmasse und der Partikelinitialgeschwindigkeit beeinflusst. Dies kann dazu führen, dass an in einer bestimmten Zone im Klinkerbett eine große Menge an massereichen EBS-Partikeln auftrifft.
- Die Initialgeschwindigkeit ist am stärksten ausschlaggebend für die Flugweite großer Partikel. Durch Erhöhung der Förderluftmenge kann die Flugweite - und damit die Verweildauer im Klinkerbett - erhöht werden.
- Bezüglich der Sicherstellung der Klinkerqualität lassen sich folgende Aussagen treffen:
 - Bei den Laborversuchen lässt sich eine ungünstige EBS-Partikelmasse definieren, bei der hinsichtlich aller Qualitätsparameter Auswirkungen auf die Klinkerqualität zu erwarten sind. Diese Masse liegt zwischen 50 und 100 mg Brennstoff. Diese Angabe lässt sich allerdings nicht 1:1 auf Drehrohröfen übertragen, da dort in erheblichem Umfang Oxidationsreaktionen stattfinden, die in den Laborversuchen nicht nachsimuliert werden konnten. Grundsätzlich gilt aber die Beobachtung: Je kleiner der Brennstoffeintrag in das Klinkerbett, desto geringer fällt der negative Einfluss auf das Klinkergefüge aus.
 - Bei allen Klinkerproben lässt sich eine Intensivierung der Auswirkung der lokal reduzierenden Brennbedingungen durch Beeinträchtigung der Qualitätsparameter in folgender Reihenfolge beobachten: Verhältnis C_3A/C_4AF → Alitzerfall → elementares Eisen/Calciumsulfid.
 - Sobald ein Brennstoffpartikel im Klinkerbett landet, wird das Verhältnis der Grundmassephasen (C_3A und C_4AF) beeinträchtigt. Es bildet sich mehr C_3A . Diese Beobachtung ist umso relevanter, je niedriger der zementchemische Parameter Tonerdemodul voreingestellt ist. Die Änderung des Verhältnisses kann auch als

erstes Anzeichen für lokal reduzierende Brennbedingungen im Klinkerbett betrachtet werden.

- Sowohl ein Alitzerfall als auch das Vorkommen von elementarem Eisen und von Calciumsulfid konnten bei relevanten Mengen an Brennstoffpartikeln im Klinkerbett beobachtet werden.
- Für Brennstoff-Restkoks mit hohem Anteil an siliziumreicher Asche beobachtete man bei den Laborversuchen unabhängig von der Sinterdauer neben braunverfärbten Bereichen auch einen Alitzerfall. Bei Sinterdauern von 7 Minuten traten im Laborversuch sogar elementares Eisen und Calciumsulfid auf. Dieses Phänomen ist für die betriebliche Praxis besonders relevant, wenn Brennstoff-Restkoks-reiche Partikel weit entfernt vom Brenner landen und eine entsprechend lange Verweilzeit im Klinkerbett haben.
- Bei Papier/Pappe/Karton (PPK)-Brennstoffpartikeln mit hohem Anteil an calciumreicher Asche wurde bei den Laborversuchen ein Alitzerfall nur bei sehr kurzer Sinterdauer beobachtet. Braunverfärbungen konnte im Bereich der Asche unabhängig von der Sinterdauer beobachtet werden. Auftreten von elementarem Eisen konnte nicht beobachtet werden.
- Die Brennstoffe Polypropylen und Holz werden nach Auftreffen im Klinkerbett relativ schnell in die Gasphase umgesetzt. Bei kurzen Verweilzeiten (2 Minuten im Laborversuch) im Klinkerbett treten deutliche Braunverfärbung verbunden mit Alitzerfall und eventuellem Entstehen von elementarem Eisen auf. Diese Effekte haben sich nach 3 bis 7 zusätzlichen Minuten Verweilzeit zurückgebildet. Für diese Brennstoffpartikel kann folglich abgeleitet werden, dass eine längere Verweilzeit in der Sinterzone zur Re-Oxidation führt und so das Klinkergefüge ausheilt.
- Das Potential zur Ausbildung einer Braunverfärbung des Klinkers stieg bei den Laborversuchen proportional zum lokalen Sauerstoffbedarf bei der Brennstoff-Verbrennung im Klinkerbett an.
 - EBS-Materialien mit einem höheren spezifischen Sauerstoffbedarf können im Klinkerbett lokal zu mehr Braunverfärbung führen (z. B. Kunststoffpartikel gegenüber PPK-Partikel). Dies liegt darin begründet, dass in PPK-Partikeln in erheblichem Umfang ein zellulosehaltiger Anteil und damit chemisch gebundener Sauerstoff vorhanden ist, der dann zur Re-Oxidation führt. Holz hatte bei den Laborversuchen im Vergleich zu Polypropylen daher zu deutlich geringer Zunahme der Braunverfärbung geführt (bei 2 Minuten Sinterdauer um 75% geringer).
 - Je mehr EBS-Brennstoff an einem Ort im Klinkerbett auftritt, desto höher ist dort das Potential zur Braunverfärbung (Diese Aussage gilt allgemein, bezieht sich aber auf ein theoretisches Potential. Die Braunverfärbung des tatsächlich produzierten Klinkers ist von weiteren Einflussgrößen abhängig, die im Rahmen des Projektes nicht umfassend genug betrachtet werden konnten: z. B. Rückbildung der Braunverfärbung durch Re-Oxidation bei Kontakt mit Sauerstoff aus der Ofenatmosphäre bei längeren Verweilzeiten in der Vorkühlzone des Drehrohrs und/oder Klinkerkühler, Porosität der Klinkergranalien, Teilverbrennung des im Klinkerbett liegenden EBS an der Ofenatmosphäre).
- Besteht der EBS nahezu ausschließlich aus Kunststoff-Partikeln mit einem hohen Anteil an 3-dimensionalen-Partikeln, fällt viel unverbrannter Brennstoff in das Klinkerbett und die Auftreffzone verschiebt sich in Richtung Ofenauslauf. Dadurch und durch

vergleichsweise geringe Zündfähigkeit kommt es in erhöhtem Maß zu einer Braunverfärbung und einem Alitzerfall im Klinker.

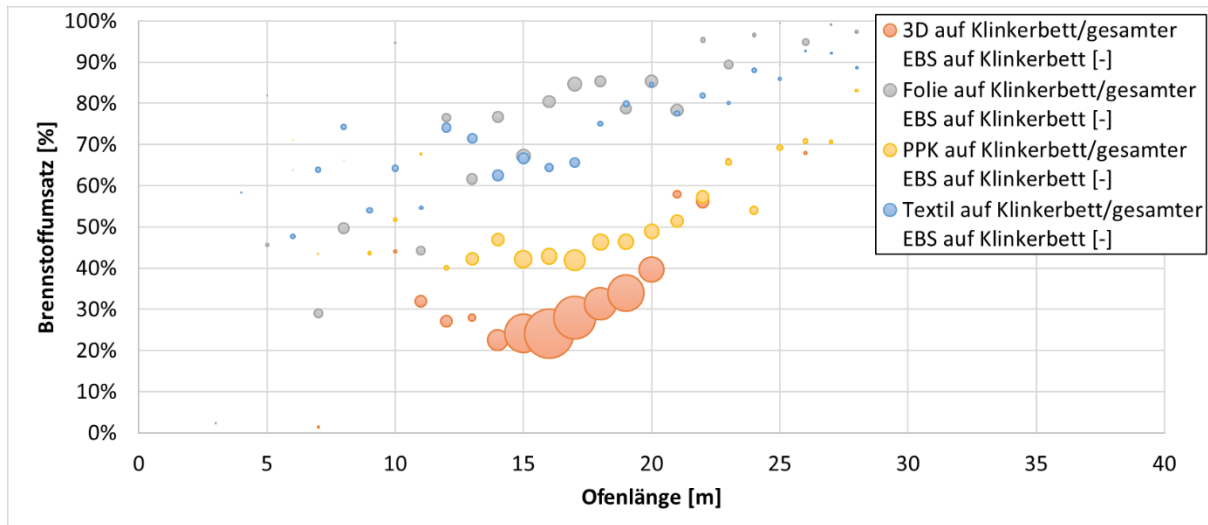


Bild 2 Ergebnis einer CFD-Simulation (generischer Ofen). Brennstoffumsatz und Anteil der teilweise verbrannten EBS-Partikel auf dem Klinkerbett über die Ofenlänge (Je größer die Fläche der Blase, desto größer die Masse, die im Klinkerbett auftrifft).

Folgende Empfehlungen für Betreiber von Drehofenanlagen können abgeleitet werden:

- Ein entscheidender EBS-Qualitätsparameter ist der Gehalt an 3-dimensionalen Kunststoffpartikeln. Diese Material-Fraktion hat potentiell die weitaus größten Auswirkungen auf die Klinkereigenschaften. Ggf. muss ihr Eintrag in die Ofenanlage begrenzt werden, wenn höhere Einsatzraten gefahren werden sollen.
- Die Verweilzeit von 3-dimensionalen-Kunststoffpartikeln im Klinkerbett sollte nicht zu kurz sein, damit ausreichend Zeit für eine Re-Oxidation zur Verfügung steht. Die Verweilzeit kann durch Steigerung der Förderluftgeschwindigkeit erhöht werden. Betriebserfahrungen aus den Werken zeigen, dass bei hohen Wurfweiten verstärkt Schäden an der Feuerfest-Ausmauerung auftreten können, die vermutlich auf den Umsatz von Brennstoff im Klinkerbett zurückzuführen sind. Ebenfalls kann es im ungünstigen Fall zu einer Ausbildung einer zweiten Flamme bzw. Sinterzone im Ofen kommen.
- Ein EBS sollte nicht ausschließlich aus Kunststoffpartikeln bestehen, sondern auch zellstoffhaltige Partikel enthalten (z. B. PPK, Holz). Zum Einen führt die Umsetzung von Zellstoff im Klinkerbett zu weniger Braunverfärbung, da er neben Kohlenstoff und Wasserstoff auch Sauerstoff enthält und damit ein geringeres Reduktionspotential hat als Kunststoff. Zum Anderen kann der EBS-Umsatz in der Flamme erhöht werden, wenn die Zündfähigkeit des Brennstoffes steigt.

5 Literatur

- [BEC 07] Beckmann M., Ncube S.: Charakterisierung von Ersatzbrennstoffen hinsichtlich brennstofftechnischer Eigenschaften, ISBN: 3928673505, 2007.

- [BOE 09] Böhmer M., Pierkes R.: Evaluation of portland cement clinker with optical microscopy – case studies, 12th Euroseminar on Microscopy Applied to Building Materials, 15.-19.09.2009, Dortmund, 2009.
- [BOE 12] Böhmer M.: Effects of alternative fuels and raw materials on clinker properties, Proceedings of the 34th international conference on cement microscopy, 01.-04.04.2012, Halle/Saale, 2012.
- [BOE 15] Böhmer M., Lipus K.: Evaluation of portland cement clinker with optical microscopy – case studies III, Proceedings of the 15th Euroseminar on microscopy applied to building materials, 17.-19.06.2015, Delft, 2015.
- [BOE 18] Böhmer M., Knöpfelmacher A., Pierkes R.: Alite Decomposition vs. Alite Corrosion, Euroseminar on Microscopy Applied to Building Materials, 14.-17.05.2017, Les Diableret, 2017.
- [IGF 10] Einfluss der Brenn- und Kühlbedingungen auf die Eigenschaften von Portlandzementklinker bei Einsatz von Sekundärbrennstoffen, IGF -Forschungsvorhaben-Nr.: 15251 N, Abschlussbericht, Düsseldorf, 2010.
- [IGF 18] Steigerung des Ersatzbrennstoffeinsatzes in der Hauptfeuerung von Zementdrehrohröfen, IGF-Forschungsvorhaben-Nr.: 18862 N, Abschlussbericht, Bochum, 2018
- [MER 14] Mersmann M.: Burning alternative fuels in cement kilns, ZGK International, Vol. 6, pp. 44–49, 2014.
- [VDZ 21] Verein Deutscher Zementwerke (VDZ): Umweltdaten der deutschen Zementindustrie 2021, Düsseldorf, 2022

Förderhinweis

Das IGF-Vorhaben Nr. 20691 N der VDZ Technology gGmbH, Toulouser Allee 71, 40476 Düsseldorf wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.