

IGF-Forschungsvorhaben Nr.: 18023 N
Bewilligungszeitraum: 01.01.2014 – 30.06.2016
Forschungsthema: **Senkung der Hg-Frachten in Zementdrehofenanlagen durch den Einsatz von Sorbentien – Emissionsminderung bei gleichzeitiger Beibehaltung der Produktqualität**

1 Einleitung

Vor dem Hintergrund zunehmender, auch internationaler Diskussionen über die Bedeutung von Quecksilber (Hg) und den damit verbundenen Risiken für Mensch und Natur ist die deutsche Zementindustrie bestrebt, ihre Quecksilberfrachten im Zementherstellungsprozess zukünftig weiter zu senken. Für eine nachhaltige Zementproduktion ist es dafür unumgänglich, dass mit einem ökologisch und ökonomisch vertretbaren Verfahren eine Minderung der Quecksilberemissionen unter Ausschluss von Auswirkungen auf Produkt und Prozess erreicht wird.

Eine mögliche wirtschaftlich vertretbare Technologie zur Minderung der Hg-Frachten kann die Eindüsung von Sorptionsmitteln in den Abgasweg bei anschließender reststofffreier und umweltverträglicher Nutzung des angefallenen Staubes im Produkt sein, sofern die hohen Qualitätsanforderungen weiterhin erfüllt werden und eine Beeinflussung des Endprodukts gänzlich ausgeschlossen werden kann.

In den Betriebsgenehmigungen der meisten deutschen Zementwerke ist entsprechend der geltenden Gesetzgebung nach 17. BImSchV bzw. TA Luft ein Quecksilber-Emissionsgrenzwert von $0,03 \text{ mg/m}^3$ als Tagesmittelwert (TMW; 10 % O_2 -Bezugswert, trocken) und einen Halbstundenmittelwert (HMW) von $0,05 \text{ mg/m}^3$ festgelegt [1, 2]. Während die Tagesmittelwerte meist eingehalten werden, führen die primär rohmaterialbedingten Hg-Einträge in den Prozess in der sogenannten Direktbetriebszeit (DB, keine Abgasverwertung in der Rohmühle) – der 10 % bis 15 % der Gesamtbetriebszeit ausmacht – gelegentlich zu Überschreitungen des Halbstundenmittelwertes. Betriebserfahrungen und Untersuchungen, auch im Rahmen der industriellen Gemeinschaftsforschung, belegen, dass alleine durch betriebstechnische Maßnahmen die Grenzwerte im Direktbetrieb nicht immer eingehalten werden können [3, 4].

Während sich der Einsatz von Sorbentien in anderen Industrien wie z. B. der Kraftwerksindustrie als erfolgversprechend herausgestellt hat, lagen in der Zementindustrie hierzu bisher nur begrenzte Erfahrungen vor. Einzelne Versuche mit Sorbentien in Zementwerken zeigten zwar vielversprechende Ansätze, allgemeingültige Aussagen zur Wirkungsweise unter den Abgasrandbedingungen von Zementdrehofenanlagen und den optimalen Betriebsbedingungen konnten jedoch nicht abgeleitet werden. Dies bestätigend zeigen bisherige Versuche, dass die erzielte Minderung der Hg-Emissionen – je nach Betriebszustand – sehr unterschiedlich ausfallen kann.

Darüber hinaus werden die im Abgasfilter abgeschiedenen Stäube, bei denen es sich überwiegend um das ermahlene Rohmehl handelt, in den Prozess zurückgeführt. Ein Teil der Stäube kann ausgeschleust werden. Diese Materialien werden in der Regel als Nebenbestandteil dem Zement zur gezielten Einstellung der Produktqualität zugegeben.

Vor diesem Hintergrund wurden im Rahmen dieses IGF-Vorhabens gezielte Untersuchungen zur Minderung der Quecksilberfrachten aus dem Abgasweg von Zementdrehrohrofenanlagen durch die Eindüsung von Sorbentien im Direktbetrieb durchgeführt. Dabei wurden neben den Auswirkungen auf den Prozess auch mögliche Auswirkungen eingedüster Sorbentien auf das Produkt betrachtet.

2 Ziel und Umfang der Untersuchungen

Das Hauptziel dieses Forschungsvorhabens bestand darin zu untersuchen, inwieweit die Quecksilberfrachten von Zementdrehrofenanlagen durch eine sorbensunterstützte Staubausschleusung im Direktbetrieb effektiv gemindert werden können. Zudem wurde betrachtet, ob bei einer Einbindung des Sorbens-Staubgemisches in das Produkt eine sichere und umweltverträglichen Immobilisierung des Quecksilbers weiterhin gewährleistet ist und es durch eine einfache selektive Abtrennung aus dem Filterstaub ausgewaschen werden kann. Mit Blick auf die Einbindung in das Produkt wurden mögliche Auswirkungen untersucht.

Im ersten Schritt wurden im Labormaßstab sechs verschiedene am Markt verfügbare Sorbentien auf ihre Abscheideleistung hinsichtlich des Quecksilbers im simulierten Abgas einer Zementdrehrohrofenanlage hin untersucht: Braunkohlenkoksstaub, Aktivkoks (mit 5 M.-% H_2SO_4), bromierte Aktivkohle (mit 5 M.-% HBr), ein Mischadsorbens bestehend aus 90 M.-% Calciumhydroxid und 10 M.-% Aktivkoks, ein Mischadsorbens bestehend aus 65 M.-% Calciumhydroxid und 35 M.-% Aktivkoks und Trass.

Der Einfluss unterschiedlicher Temperaturen (160 °C und 130 °C) und variierender Gaskonzentrationen (SO_2 , NO, CO) auf die Minderungswirkung der Sorbentien auch hinsichtlich ihrer Speziierung (Hg(0), Hg(II)) wurden betrachtet.

Im folgenden Schritt wurden mit vier in den Laborversuchen ausgewählten Sorbentien, Braunkohlenkoksstaub, bromierte Aktivkohle, Mischadsorbens (35 % M.-% Aktivkoks, 65 M.-% Calciumhydroxid) und Trass, zehn Werksversuche zur Betrachtung des Abscheideverhaltens im realen Abgas einer Zementdrehrohrofenanlage durchgeführt, wobei der Betrieb ohne Eindüsung als Referenz diente.

Die Versuche sollten Aufschluss darüber geben, wie sich die Eindüsung von Sorbentien auf die Quecksilberabscheideleistung im Abgasweg auswirkt. Zudem wurden die Quecksilbergehalte im Staub an verschiedenen Stellen im Rohgasquerschnitt vor Filter bestimmt. Außerdem wurde ohne und mit Eindüsung eines bromhaltigen Sorbens die Bromidkonzentration im Abgasstrom gemessen.

In einem dritten und letzten Schritt wurden die während der Werksversuche entnommenen Filterstaubproben eingehend auf ihre Eigenschaften und Einflüsse auf die Produkteigenschaften von Zement, Mörtel und Beton hin untersucht. Dabei wurde eine Untersuchung der Filterstäube hinsichtlich einer möglichen Trennung von Sorbens und Filterstaub durch eine einfache Waschung mit deionisiertem Wasser, Salzsäure und Bromwasserstoffsäure durchgeführt und durch Auslaugversuche über einen Zeitraum von 24 Stunden im Schüttelversuch

mit deionisiertem Wasser ergänzt. Mit während der Werksversuche entnommenen Filterstaubproben wurden Zemente und daraus Mörtel und Betone hergestellt, die auf ihre Produkteigenschaften hinsichtlich der Farbeigenschaften der Zemente und gegossener Mörtelplatten, der Mörtel-Zug- und Druckfestigkeiten, Rohdichten und Ausbreitmaße untersucht wurden. In einer Langzeitbetrachtung über einen Zeitraum von 64 Tagen wurde im Trogversuch abschließend das Auslaugverhalten an hergestellten Betonwürfeln untersucht.

3 Erzielte Ergebnisse

Aus den durchgeführten Untersuchungen lassen sich zusammengefasst folgende Schlussfolgerungen ableiten.

- Mit dem grundlegenden Ziel der Minderung der Quecksilberfracht im Abgasweg bleibt eine Temperaturabsenkung in Verbindung mit der Staubausschleusung im Direktbetrieb weiterhin die zunächst effektivste Maßnahme, da hierdurch eine deutliche Erhöhung der Abscheideleistung am Filterstaub erreicht werden kann. Als Sorbentien wurden Trass, Mischadsorbentien aus Kalk und Aktivkohle, Herdofenkoks, Aktivkohle und bromierte Aktivkohle eingesetzt.
- Eine Eindüsung aller vorgenannter Sorbentien kann die Effektivität der Abscheidung merklich erhöhen. Die höchsten Abscheideraten wurden mit den kohlenstoffhaltigen Sorbentien erreicht. Eine Verbindung aus Temperaturabsenkung und Sorbenseindüsung erzielte hierbei die größte Effektivität. Unabhängig von den durchgeführten Untersuchungen sind hierbei jedoch zwei wichtige Überlegungen hinsichtlich der produktions- und verfahrenstechnischen Gegebenheiten im Abgasweg einer Zementdrehrohrofenanlage zu berücksichtigen, die die Möglichkeit der Temperaturabsenkung begrenzen können. Einerseits kann es bei einer großen Wassermenge, die im Verdampfungskühler (VDK) eingedüst wird, in Verbindung mit einer deutlich geringeren Temperatur und dem üblicherweise hohen Staubgehalt zu Problemen mit den Fördereinrichtungen für den VDK-Staub in Form von Verstopfungen bzw. Verschlammungen kommen. Andererseits kann die deutliche Temperaturabsenkung in Verbindung mit einem hohen Wassergehalt des Abgases zu einer Unterschreitung der Taupunkte der im Abgas enthaltenen Säuren führen. Dies kann unter Umständen zu Korrosionsschäden in den nachgeschalteten Anlagenteilen führen.
- Während der Werksversuche wurden bei verschiedenen Versuchseinstellungen Rohgasstaubproben vor Filter entnommen. Die Quecksilberkonzentrationen in den aus dem Gasstrom entnommenen Sorbens-Staub-Proben zeigten deutliche Unterschiede hinsichtlich der enthaltenen Quecksilberkonzentrationen in Abhängigkeit von der Position an der sie aus dem Gasstrom entnommen wurden auf. Zudem fand der überwiegende Anteil der Quecksilberabscheidung bereits im Flugstrom vor Filter statt. Daher sollten die Möglichkeiten einer Optimierung der sorbensunterstützten Staubausschleusung hinsichtlich der Verteilung von Staub und Sorbens im Gasstrom näher untersucht werden.
- Werden Sorbentien zur Minderung der Quecksilberfracht eingesetzt und der ausgeschleuste Filterstaub zur gezielten Einstellung der Produkteigenschaften verwendet, ergaben die Untersuchungen, dass keine signifikanten Auswirkungen auf die Festigkeitseigenschaften zu erwarten sind und von einem sicheren Einschluss des über den Filterstaub abgeschiedenen Quecksilbers ausgegangen werden kann. Jedoch besteht bei kohlehaltigen Sorbentien die Möglichkeit einer Beeinflussung des Produktfarbtons, der in

bestimmten Anwendungsbereichen eine unerwünschte und zu vermeidende Auswirkung ist. An dieser Stelle wird empfohlen, die durchgeführten Untersuchungen der Auswirkungen auf die Produkteigenschaften mit einer gezielten Einstellung der (kohlehaltigen) Sorbenskonzentration im Produkt auch auf andere Zementarten mit unterschiedlichen Festigkeitsklassen auszuweiten.

Es wurde gezeigt, dass eine gezielte Unterstützung der Staubausschleusung im Direktbetrieb durch die Eindüsung von Sorbentien in den Abgasweg eine technisch realisierbare und sinnvolle Maßnahme ist, um, sofern erforderlich, die Quecksilberfracht im Abgasweg von Zementdrehrohrofenanlagen zu mindern.

Das Ziel des Forschungsvorhabens wurde erreicht.

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Technologie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Das IGF-Vorhaben 18023 N der Forschungsvereinigung VDZ gGmbH wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

4 **Literaturverzeichnis**

- [1] Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft – TA Luft vom 24. Juli 2002
- [2] Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über die Verbrennung und die Mitverbrennung von Abfällen – 17. BImSchV) in der Fassung der Bekanntmachung vom 2. Mai 2013
- [3] Kirchartz, B.: *Reaktion und Abscheidung von Spurenelementen beim Brennen des Zementklinkers*. Düsseldorf : Beton-Verl., 1994 (Schriftenreihe der Zementindustrie 56). – Zugl.: Aachen, RWTH, Diss., 1994. – ISBN 3-7640-0333-2
- [4] Forschungsinstitut der Zementindustrie (Hg.): *Betriebstechnische Möglichkeiten zur Minderung von Hg-Emissionen an Drehofenanlagen der Zementindustrie*. Düsseldorf, 2008. – Forschungsbericht. AiF-Forschungsvorhaben Nr. 14547 N (Schlussbericht)