

## **AiF – Forschungsvorhaben 13230 N**

### **Experimentelle Untersuchung und Modellierung des Verhaltens von Spurenelementen im Zementklinkerbrennprozess**

Das Forschungsvorhaben wurde aus Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Arbeit (BMWA) über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen "Otto von Guericke" e. V. (AiF) gefördert (AiF-Nr. 13230 N).

Laufzeit:	01.03.2002 bis 29.02.2004
Projektbegleitender Ausschuss:	Ausschuss Umwelt- und Verfahrenstechnik
Bearbeiter:	Dipl.-Ing. Henning Klein
Projektverantwortlicher:	Dr.-Ing. V. Hoenig

#### **Anlass und Ziel des Forschungsvorhabens**

Die deutsche Zementindustrie stellt genormte Standardprodukte als homogene, transportkostenintensive Massengüter mit entsprechend geringen Gewinnmargen her. Die wirtschaftlichen Rahmenbedingungen haben sich in den letzten Jahren auf Grund des schwachen Bausektors und der Absenkung der Zementpreise deutlich verschlechtert. Weiterhin sind die Kosten für in Art und Umfang aufwändiger gewordene Maßnahmen zur Emissionsverminderung und –überwachung und auch für vom Markt und vom Gesetzgeber geforderte Zertifizierungsmaßnahmen von Produkten, Prozessen, Labors und Unternehmen gestiegen. Insbesondere sind jedoch die Preise für die in den Drehrohröfen der Zementindustrie eingesetzten Regelbrennstoffe wie der Kohle deutlich angehoben worden.

In der Zementindustrie wird die Brennstoffenergie im Wesentlichen für das Brennen des Zementklinkers aufgewendet. In geringem Umfang wird thermische Energie auch für die Trocknung von Rohstoffen und weiteren Zement-Hauptbestandteilen wie z. B. dem Hüttensand eingesetzt. Die traditionellen Brennstoffe in der Zementindustrie sind seit Mitte der 70er-Jahre Steinkohle und Braunkohle, in geringem Umfang auch schweres Heizöl. Seit den 90er-Jahren wird ein nennenswerter Teil der Kohle durch Petrolkoks ersetzt. Petrolkoks ist eine kohleähnliche Fraktion des Mineralöls, die bei der Rohölaufbereitung entsteht. Zum Anfahren der Öfen sowie für die Trocknungsprozesse werden darüber hinaus leichtes und schweres Heizöl sowie Gas verwendet. In **Tafel 1** ist der Energieeinsatz über diese Energieträger für die Jahre 2001 bis 2003 dargestellt.

Den effektivsten und auch nachhaltigsten Weg zur Reduzierung der Brennstoffkosten stellt aus heutiger Sicht die Substitution der fossilen Regelbrennstoffe durch abfallstämmige sogenannte Sekundärbrennstoffe dar. Der Substitutionsanteil am gesamten Brennstoffenergieeinsatz ist bis zum Jahr 2003 auf 38,3 % gestiegen und in den nächsten Jahren ist hier eine weitere deutliche Steigerung zu erwarten. Die Art der Sekundärbrennstoffe und deren Massenströme und mittlere Heizwerte für das Jahr 2003 zeigt die **Tafel 2**.

**Tafel 1:** Brennstoffenergieeinsatz in der deutschen Zementindustrie nach Energieträgern

Brennstoff	Energieeinsatz in Mio. GJ für die Jahre		
	2001	2002	2003
Steinkohle	21,8	19,3	19,1
Braunkohle	28,0	24,5	27,4
Petrolkoks	7,6	7,4	5,7
Heizöl S	3,4	3,4	2,7
Heizöl EL	0,3	0,4	0,4
Erdgas und andere Gase	0,4	0,4	0,3
Sonstige fossile Brennstoffe	1,1	0,6	0,8
Fossile Brennstoffe	62,6	55,9	56,4
Sekundärbrennstoffe	27,2	29,9	34,9
Thermischer Energieeinsatz insgesamt	89,8	85,8	91,3
Anteil der Sekundärbrennstoffe in %	30,3	34,8	38,3

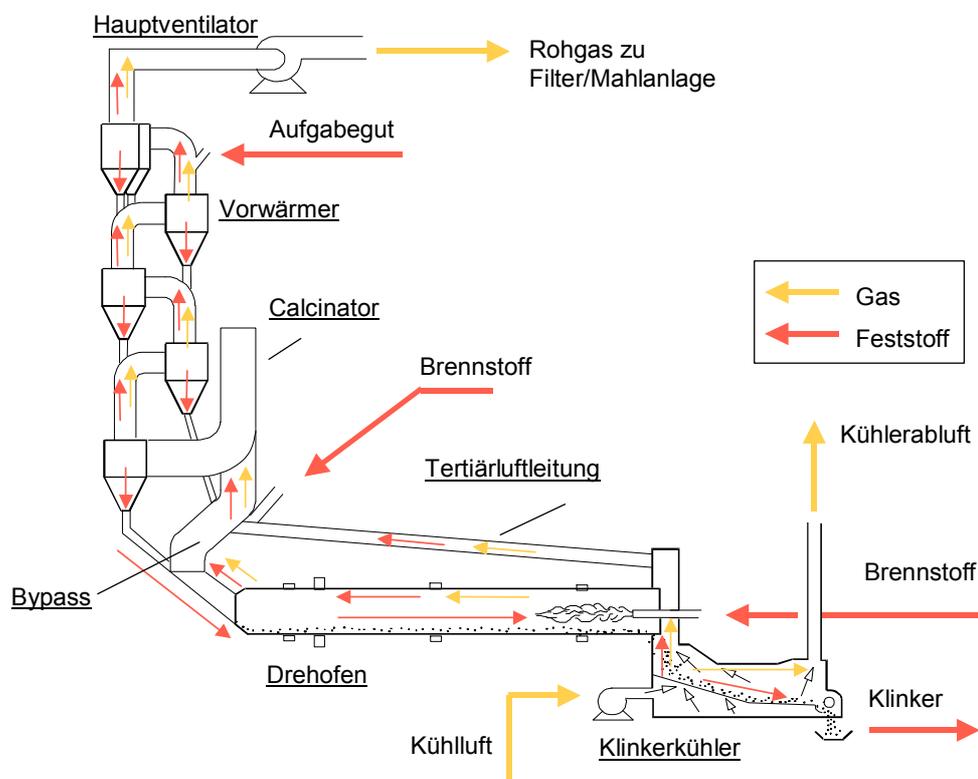
**Tafel 2:** Einsatz und durchschnittliche Heizwerte von Sekundärbrennstoffen im Jahr 2003

Sekundärbrennstoffeinsatz im Jahr 2003	Einsatz in 1.000 t	Heizwert in MJ/kg
Altreifen	247	26
Altöl	116	30
Fraktionen aus Industrie-/Gewerbeabfällen		
- Zellstoff, Papier und Pappe	156	19
- Kunststoff	177	21
- Verpackungen	9	25
- Abfälle aus der Textilindustrie	15	21
- Sonstige	269	22
Tiermehle und -fette	452	18
Aufbereitete Fraktionen aus Siedlungsabfällen	155	17
Altholz	48	13
Lösungsmittel	48	25
Bleicherde	20	12
Klärschlamm	4	11
Sonstige, wie:	17	18
- Ölschlamm		
- Organische Destillationsrückstände		

Bei diesen Sekundärbrennstoffen handelt es sich um Abfälle, die ohne oder auch nach einer Aufbereitung für die thermische Verwertung in den Feuerungen der Zementanlagen geeignet sind. Aus Sicht der Anlagenbetreiber ist natürlich der Hauptgrund für den Einsatz dieser Abfallbrennstoffe, dass die heizwertbezogenen Kosten unterhalb derjenigen der Regelbrennstoffe liegen. Unter für die Zementindustrie günstigen Umständen erhalten die Anlagenbetreiber auch Zuzahlungen für die verwertende Beseitigung.

Die bisherigen Erfahrungen aus dem Einsatz von Sekundärbrennstoffen zeigen, dass die Anlagen- und Verfahrenstechnik des Klinkerbrennprozesses (**Bild 1**) sehr gut für die Mitverbrennung unterschiedlichster Energieträger geeignet ist. Dies liegt zum einen an den ho-

hen Prozesstemperaturen, die auf Grund der hohen Wärmekapazitäten der Anlagen sehr stabil sind. Die Materialtemperaturen erreichen etwa 1450 °C, wobei auch die nichtoxidierbaren Ascheanteile der Brennstoffe vollständig in das teilweise schmelzflüssige Brenngut und damit später in das Produkt Zementklinker rückstandsfrei eingebunden werden. Bei Gastemperaturen von etwa 2000 °C im Drehrohrföfen und um 850 - 1000 °C in dem Calcinator, ein dem Ofen vorgeschalteter Reaktionsraum, kommt es in Verbindung mit einer oxidierenden Gasatmosphäre zu einem vollständigen Brennstoffumsatz. Hierzu tragen auch die langen Gasverweilzeiten von etwa 3 - 4 Sekunden im Ofen und gut 3 - 6 Sekunden im Calcinator bei. Die intensive Durchmischung des Prozessgases mit dem feinen, sehr reaktiven alkalischen Calciumoxid (CaO) führt sowohl im Vorwärmer als auch in der Rohmühle zu einer effektiven Absorption von eventuell im Gas enthaltenen umweltschädlichen Gaskomponenten wie Schwefeldioxid (SO<sub>2</sub>) oder Chlorwasserstoff (HCl). Diese prozessintegrierte Rauchgasreinigung macht aufwändige, kostspielige und mit zu entsorgenden Rückständen verbundene End-of-Pipe-Maßnahmen überflüssig.



**Bild 1:** Der Zementklinkerbrennprozess mit den Feststoff- und Gasströmen innerhalb der Drehofenanlage mit Zyklonvorwärmer

Bei der Beschaffung der geeigneten Sekundärbrennstoffe steht die Zementindustrie im Wettbewerb mit anderen industriellen Feuerungsanlagen und den Müllverbrennungsanlagen. Die Lenkung der Stoffströme erfolgt dabei nicht ausschließlich durch die Mechanismen des freien Marktes. Vielmehr bestimmen Gesetze und Verordnungen, welcher Behandlung die Abfallstoffe zugeführt werden können. Eine wichtige Rolle spielt hier die im Dezember des Jahres 2000 verabschiedete Europäische Richtlinie 2000/76/EG über die Verbrennung von Abfällen, die über das Bundes-Immissionsschutzgesetz (BImSchG) in deutsches Recht imp-

lementiert wurde. Die Errichtung und der Betrieb von Zementwerken unterliegen den Bestimmungen des Bundes-Immissionsschutzgesetzes. Somit werden Anforderungen an die einzuhaltenden Emissionskonzentrationen gestellt. Falls ausschließlich Regelbrennstoffe eingesetzt werden, sind die Regelungen der Technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA Luft) maßgeblich. Bei Abfalleinsatz gelten zusätzlich die z. T. strengeren Bestimmungen der 17. Verordnung zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (17. BImSchV). Die Einhaltung der in den Genehmigungsbescheiden festgeschriebenen Emissionsgrenzwerte müssen über entsprechende Messungen nachgewiesen werden. Darüber hinaus verlangt das Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz, dass nicht zu vermeidende Abfälle der „umweltverträglicheren Verwertungsart“ zugeführt werden müssen. In Umweltverträglichkeitsprüfungen (UVP) und bereits vor dem Einsatz eines Abfallstoffes muss dargelegt werden, dass der Einsatz von Abfällen in Zementanlagen im Vergleich zu konkurrierenden Verfahren umweltverträglicher ist und Vorrang haben sollte. Insgesamt sind die Anlagenbetreiber somit zunehmend verpflichtet, die Höhe der zu erwartenden Emissionen genau anzugeben, anstatt – wie bisher – lediglich das Einhalten von Emissionsgrenzwerten nachzuweisen.

Für die Umweltverträglichkeit des Einsatzes von Sekundärbrennstoffen sind insbesondere deren Spurenelementgehalte sowie deren letztlicher Verbleib von Bedeutung. Spurenelemente werden mit allen Roh- und Brennstoffen in den Zementherstellungsprozess eingetragen. Da die Verwertung von Sekundärbrennstoffen bei diesem Prozess rückstandsfrei erfolgt, verlassen die Spurenelemente den Prozess entweder mit dem Produkt oder die Emission. Für die Zementindustrie ist es daher von außerordentlicher Bedeutung, wissenschaftlich fundiert vorhersagen zu können, welcher Anteil der mit einem Sekundärbrennstoff eingetragenen Spurenelemente ins Produkt gelangt und welcher Anteil emittiert wird. Die bisher vorliegenden Untersuchungen über das Verhalten der Spurenelemente beim Klinkerbrennprozess erlauben es, die Auswirkungen auf das Emissionsverhalten der Anlagen und die Qualität der hergestellten Zemente zu prognostizieren, ohne dass hierzu in jedem Einzelfall aufwändige Bilanzmessungen an den Ofenanlagen erforderlich sind. Die Genauigkeit dieser Prognosen war bisher ausreichend, um die Einhaltung von Grenzwerten sicher abschätzen zu können. Die Anforderungen an die Emissionsbegrenzungen von industriellen Anlagen, die Abfälle als Sekundärstoffe einsetzen, sind jedoch in den letzten Jahren deutlich gestiegen. Für einen entsprechend dem Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz legitimen Vergleich mit anderen Verwertungsarten für Abfallbrennstoffe sind somit detailliertere Kenntnisse über das Verhalten von Spurenelementen im Klinkerbrennprozess erforderlich als bisher vorliegen.

Übergeordnetes Ziel dieses Forschungsvorhabens ist es, die deutsche Zementindustrie beim umweltverträglichen und wirtschaftlichen Einsatz von Sekundärbrennstoffen zu unterstützen. Hierzu sollen vertiefte Erkenntnisse über das Verhalten von Spurenelementen beim Zementklinkerbrennprozess durch experimentelle Untersuchungen zu gewonnen werden und in ein am Forschungsinstitut der Zementindustrie vorhandenes mathematisches Simulationsmodell einfließen.

Da das Kreislauf- und Anreicherungsverhalten der Spurenelemente elementspezifisch ist und entscheidend durch deren Flüchtigkeiten sowie Einbinde- und Abscheidegrade in den verschiedenen Anlagenteilen bestimmt wird, wurden zunächst an drei Ofenanlagen umfangreiche Betriebsuntersuchungen durchgeführt. Neben der Erweiterung und der Verbesserung des Verständnisses für die betrieblichen Einflussfaktoren auf die Emission, das Kreislaufver-

halten und die Einbindung von Spurenelementen beim Brennen von Zementklinker wurden insbesondere Kenntnisse über Korngrößenabhängige Staub- und Spurenelementabscheidegrade angestrebt. Die Messungen wurden durch Labor- und Technikarbeiten begleitet und ergänzt. Letztlich sollen sogenannte Transferkoeffizienten für die einzelnen Anlagenteile des Klinkerbrennprozesses, den Ofen, den Calcinator, die einzelnen Zyklonstufen, den Verdampfungskühler, die Rohmahlanlage und den Elektrofilter, ermittelt werden. Diese Koeffizienten beschreiben die Aufteilung des in einen der genannten Bilanzräume eintretenden Stoffes auf die austretenden Gase und Feststoffe und ermöglichen somit eine detaillierte Stoffstromanalyse. Um bei der Stoffstromberechnung für die Gesamtanlage die Abhängigkeiten dieser Faktoren von den Prozessbedingungen und insbesondere von der Temperatur berücksichtigen zu können, fließen die Ergebnisse in ein mathematisches Modell ein. Das Modell soll anlagenspezifische Berechnungen zum Einsatz unterschiedlicher Sekundärbrennstoffe und eine Bewertung der Auswirkungen des Brennstoffeinsatzes ermöglichen.

## **Betriebsuntersuchungen**

### ***Bilanzierung der Anlagen bzw. Anlagenteile***

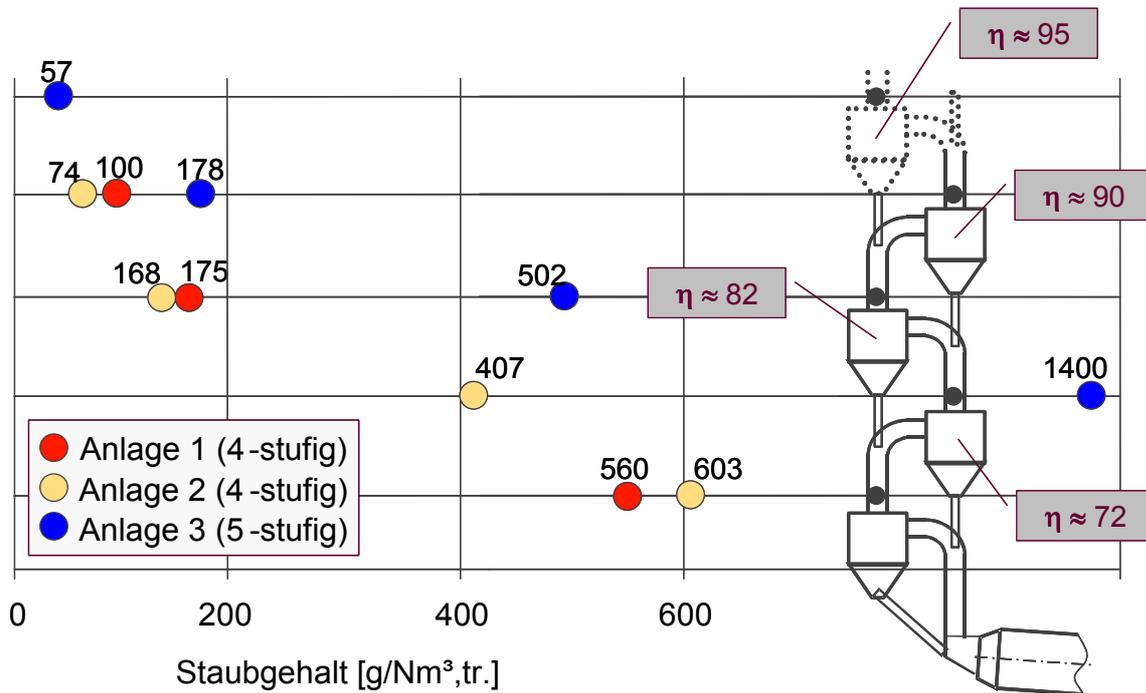
An drei Ofenanlagen wurden Schwermetallbilanzmessungen durchgeführt. Hierzu wurden alle über die Bilanzgrenzen ein- und austretenden Massenströme beprobt, zu Durchschnittsproben vereinigt, analysenfein aufbereitet und die Schwermetallgehalte ermittelt. Um die Ausgabenseite zu erfassen, wurden außerdem die Emissionskonzentrationen der Spurenelemente ermittelt. Es wurden jeweils äußere und innere Bilanzen aufgestellt, wobei die äußere Bilanz den gesamten Prozess vom Rohmaterial bis zum fertigen Klinker betrachtet, während die innere Bilanz nur den Klinkerbrennprozess von der Ofenmehlaufgabe bis zum Klinker umfasst.

Darüber hinaus wurden erstmalig Spurenelementbilanzen für einzelne Zyklonstufen sowie für die Anlagenkomponenten Rohmühle, Verdampfungskühler, Ofenabgasfilter, Kühlerablufffilter und Bypass erstellt. Für die Bilanzierung von einzelnen Zyklonstufen wurden alle in den Zyklonen abgeschiedenen Heißmehle beprobt und die aufsteigenden Heißgase kontinuierlich analysiert. Weiterhin wurden Staubproben aus den Gassteigschächten zwischen den Stufen abgesaugt und versucht, die Staubgehalte in den Tauchrohren der Zykclone zu bestimmen.

Während die Messtechnik für die Anlagenteile des Abgaswegs, d. h. bei Temperaturen unter 350 °C, verfügbar war, war es notwendig, für die Bilanzierungen im Heißbereich, vor allem zwischen den Zyklonstufen des Vorwärmers, neue Wege bei der Probenahme von Mehlen bzw. Schwermetallproben zu begehen. Aufgrund der äußerst harschen Bedingungen (hohe Temperaturen, extreme Staubgehalte und reagierendes bzw. klebendes Brenngut) konnten nicht alle geplanten Weiterentwicklungen erfolgreich durchgeführt werden.

Staubgehaltbestimmungen in den Zykloнтаuchrohren erfolgten mittels einer neuen Staubmesstechnik mit Quarzfließhülsen und luftgekühlter Gasentnahmesonde. Bei den Messungen hatte der Anstellwinkel der Staubentnahmesonde große Auswirkungen auf die gemessene Staubkonzentration. Die höchsten Staubgehalte wurden bei einem Anstellwinkel von 45° gegenüber der Rohrleitung gemessen. Die Messungen ergaben in den Tauchrohren der oberen Zyklonstufen bzw. im Rohgas deutlich geringere Staubkonzentrationen als bei den unteren Zyklonstufen, bei denen Staubkonzentrationen von bis zu 1400 g/m<sup>3</sup> gemessen wurden (**Bild 2**). Die Messergebnisse bestätigen somit die Vermutung, dass die Abscheidegrade

von Zyklonen mit zunehmender Temperatur deutlich schlechter werden. Während in den obersten Zyklonstufen Abscheidegrade von bis zu 95 % erreicht werden, liegen die Abscheidegrade in der untersten Zyklonstufe nur bei ca. 50 %



**Bild 2:** Staubgehalte in den Zyklonsteigrohren verschiedener Wärmetauscher

Die durchgeführten Bilanzmessungen bestätigten das bekannte Verhalten von Schwermetallen im Klinkerbrennprozess. Die Schwermetallbilanzen der einzelnen Zyklonstufen zeigten, dass u. a. das Kreislaufverhalten der schwerflüchtigen Elemente Blei und Cadmium stark von der Höhe der Chlorkreisläufe beeinflusst wird.

Die nasschemischen Bestimmung der gas- oder dampfförmig vorliegenden Schwermetalle im Abgasweg bzw. zwischen den Zyklonstufen führten bei den meisten nicht flüchtigen Spurenelementen zu den erwarteten Ergebnissen. Diese konnten in den meisten Fällen nicht in der Gasphase nachgewiesen werden. Entgegen den Erwartungen wurden für die Elemente Zinn und Zink vergleichsweise hohe Konzentrationen im filtergängigen Anteil festgestellt, die allerdings möglicherweise darauf zurückzuführen sind, dass feinste Staubpartikel den Staubfilter passieren und somit Konzentrationen von gasförmigen Anteilen vortäuschen können. Die schwerflüchtigen Elemente Blei und Cadmium wurden vor allem im Heißbereich des Vorwärmers (unterste Zyklonstufen) in der Gasphase nachgewiesen, was der Ausbildung eines inneren Kreislaufs in diesem Temperaturbereich entspricht. Das leichtflüchtige Element Thallium wurde – wahrscheinlich aufgrund der insgesamt niedrigen Konzentrationsniveaus – praktisch nicht in der Gasphase gefunden. Quecksilber wurde wie erwartet vor allem im Abgasweg dampfförmig gefunden.

Trotz der insgesamt sehr schwierigen Versuchsbedingungen konnten aufgrund der Betriebsuntersuchungen erstmalig geschlossene Teilbilanzen für die Vorwärmer und Abgaswege der untersuchten Anlagen elementspezifisch aufgestellt werden.

### ***Korngrößenabhängige Spurenelementgehalte***

Ziel dieser Untersuchungen war es, experimentelle Daten für das Anreicherungs- und Abreicherungsverhalten flüchtiger Spurenelemente beim Klinkerbrennprozess für die Modellierung des Spurenelementverhaltens zu gewinnen.

#### Betriebsuntersuchungen

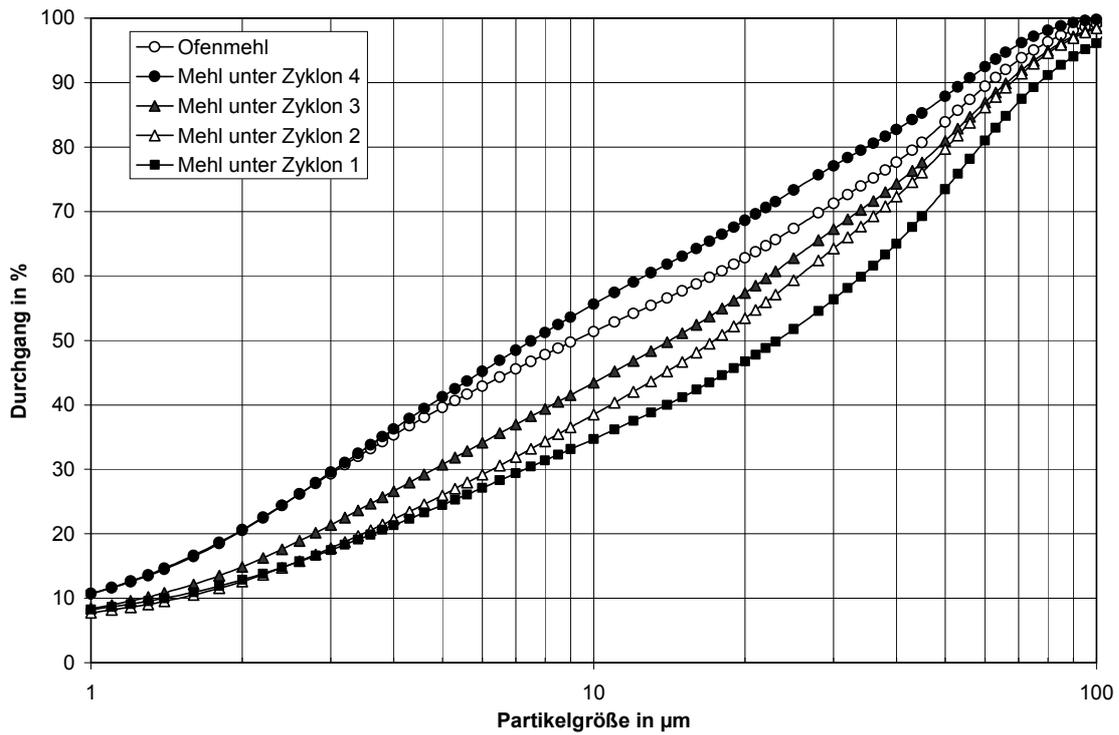
Die fraktionierenden Staubmessungen im Reingas bestätigten die vorliegenden Erfahrungen, dass ein Großteil des emittierten Staubs (ca. 80 - 90 %) der Fraktion PM10 (d.h. <10 µm) und ca. 60 % der Fraktion PM2,5 zuzuordnen ist. Besonderes Augenmerk wurde auf das Anreicherungsverhalten von Spurenelementen in Abhängigkeit von der Korngröße gerichtet. Eine Anreicherung von Schwermetallen in den feineren, oberflächenreichen Kornfraktionen konnte nur an einer Anlage bei einzelnen Schwermetallen festgestellt werden.

Insgesamt zeigen diese Messungen, dass die Zusammenhänge, die mögliche Anreicherungen von Spurenelementen im Reingasstaub von Drehofenanlagen der Zementindustrie bestimmen, komplexer sind als bisher angenommen. Möglicherweise spielen eine unterschiedliche Abgasführung, unterschiedliche Ausbildung von Chlor- und Schwefelkreisläufen oder auch eine unterschiedliche Mühlentechnik eine Rolle. Darüber hinaus dürfte die Mahlbarkeit der einzelnen Rohstoffkomponenten und deren Spurenelementgehalte eine gewisse Rolle spielen. Eine allgemeingültige, d. h. werksunabhängige, eindeutige Schlussfolgerung über das Anreicherungsverhalten der Spurenelemente im Reingasstaub von Zementdrehöfen ist aus den Untersuchungsergebnissen somit nicht ableitbar.

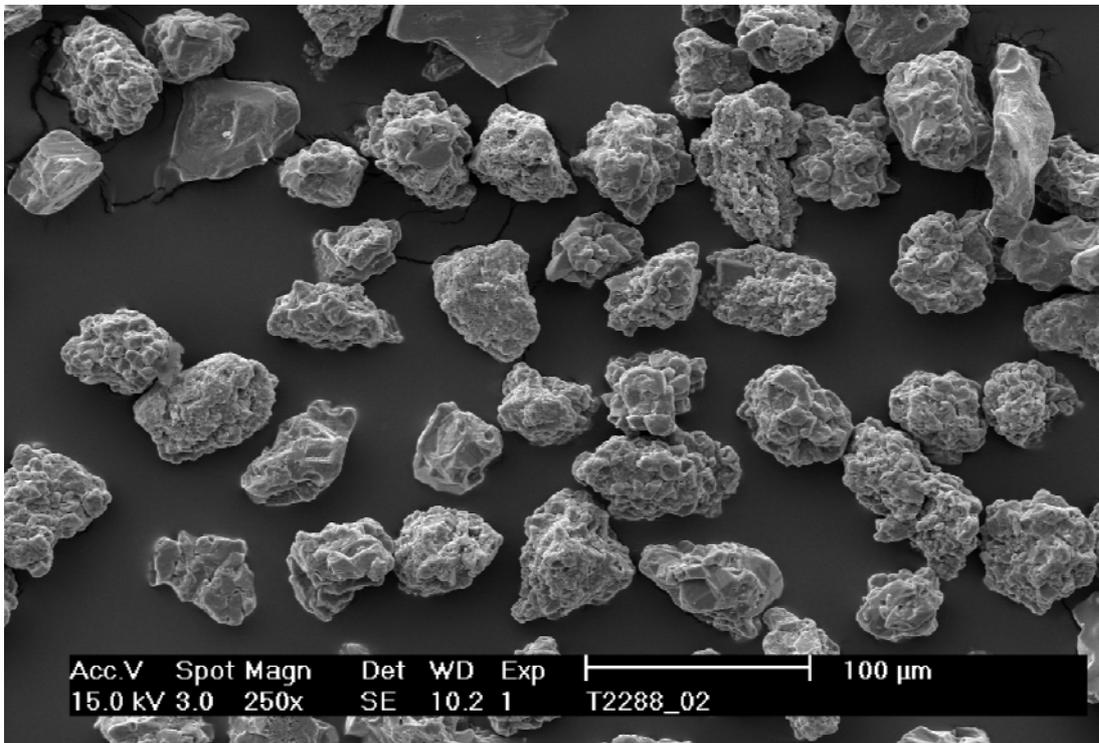
#### Ergebnisse der Laboruntersuchungen

Von den bei den Betriebsversuchen genommenen Mehlproben wurden die Korngrößenverteilungen ermittelt. Es zeigte sich, dass sich die Korngrößenverteilung des Ofenmehls beim Durchlaufen des Zyklonvorwärmers verändert. Bei allen drei Anlagen wiesen die Mehlproben der unteren Zyklone eine deutlich gröbere Korngrößenverteilung auf, als das Ofenmehl und die Heißmehle der oberen Zyklonstufen (**Bild 3**). Einige der Proben wurden mittels Siebung in Fraktionen zerlegt. Die Korngrößenfraktionen > 20 µm wurden mittels Trockensiebung mit Hilfe einer Luftstrahl-Siebmaschine hergestellt. Die Fraktionen der Korngrößenklassen < 10 µm und 10 bis 20 µm wurden durch Nasssiebung erzeugt. Zur Beurteilung der Deagglomeration und der Trennschärfe der durch Siebung getrennten Prozessstäube wurde eine Siebreihe unter dem Rastelektronenmikroskop (ESEM) untersucht. Es zeigte sich, dass sämtliche Fraktionen größer 10 µm fast vollständig aus Primärpartikeln bestehen (**Bild 4**).

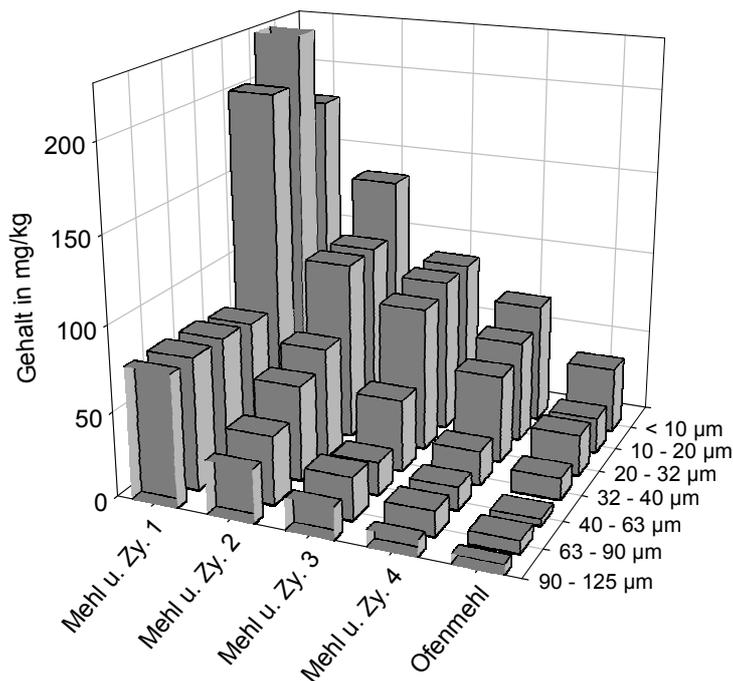
Die mittels Siebung hergestellten Fraktionen wurden auf ihre Schwermetallgehalte untersucht. Bei einigen Schwermetallen (insbesondere bei den schwerflüchtigen Elementen Blei und Cadmium) konnten im Feinbereich die theoretisch erwarteten höheren Gehalte nachgewiesen werden (**Bild 5**). Bei den nichtflüchtigen Elementen (z. B. Arsen, Nickel, Chrom, Kobalt, Mangan und Vanadium) wurden dagegen wie erwartet keine Anreicherungen von Schwermetallen in den feinen Kornfraktionen gefunden. Bei einigen nichtflüchtigen Elementen (z.B. Kupfer, Zink) wurden etwas erhöhte Gehalte im Heißmehl der untersten Zyklonstufe gefunden. Da jedoch keine Anreicherungen in den feinen Kornfraktionen nachgewiesen werden konnten bzw. sogar höhere Gehalte in den gröberen Fraktionen festzustellen waren, ist anzunehmen, dass die erhöhten Gehalte durch Aschebestandteile der Brennstoffe hervorgerufen werden, die mit dem Abgasstrom bis zur untersten Zyklonstufe gelangen.



**Bild 3:** Korngrößenverteilungen von Ofenmehl und Heißmehlen



**Bild 4:** Siebfraktion 32 bis 40 µm



**Bild 5:** Bleigehalte von Heißmehlen in Abhängigkeit der Korngröße

#### Ergebnisse der Technikumsversuche

Die Fraktionierung der im Vorwärmer entnommenen Prozessmehle im Feinbereich erfolgte in einer Strömungstrecke im Technikum des Forschungsinstituts. Zunächst musste die für die Dosierung des Aufgabeguts eingesetzte Vibrationsdosierrinne modifiziert werden, um einen Massenstrom von weniger als 1 kg/h gleichmäßig dosieren zu können und so die notwendige Staubkonzentration in der Strömungstrecke von unter  $0,5 \text{ g/m}^3$  einzustellen zu können. Anschließend wurden die Geschwindigkeitsverteilung im Messquerschnitt, die Wiederfindungsrate bei der Staubmessung und die Staubkonzentration im Leerlauf der Anlage bestimmt, um die Eignung des Versuchsaufbaus nachzuweisen. Weiterhin wurden Kontaminationsversuche mit einem blindwertarmen Pulver durchgeführt, um Aufschluss darüber zu gewinnen, inwieweit die bei den Versuchen benutzten Geräte Schwermetalle an die Proben abgeben. Es konnte gezeigt werden, dass es mit Ausnahme des Elements Nickel durch die Vorbehandlung der Probe und die eingesetzte Dosiereinrichtung zu keiner Kontamination des Versuchsmaterials kommt.

Zur Überprüfung der erfolgten Trennung in insgesamt 7 Fraktionen wurde ein kompletter Filtersatz einer Probemessung unter dem Elektronenmikroskop untersucht, um die theoretisch berechneten Trenngrenzen auch optisch zu bestätigen. Die mikroskopischen Aufnahmen der einzelnen Impaktorstufen zeigten, dass die Proben im Kaskadenimpaktor wie gewünscht fraktioniert wurde. Nur in der größten Impaktorstufe waren einige Agglomerate zu erkennen, die anscheinend weder im Wärmetauscher noch in der Strömungstrecke dispergiert wurden. Bei den übrigen Impaktorstufen stimmten die projizierten Durchmesser der Partikel gut mit der berechneten Trenngrenze der jeweiligen Impaktorstufe überein.

Die mittels Kaskadenimpaktor hergestellten Fraktionen wurden auf ihre Schwermetallgehalte untersucht. Eine eindeutige chemische Analyse der belegten Filter ist erst ab einer Beladung von 5 mg möglich. Andererseits darf die Beladung einer Impaktorstufe 15 mg nicht überschreiten, um die Abscheidecharakteristik des Impaktors nicht zu stören. Ein unbelegtes Filter wiegt ca. 200 mg. Trotz einer Modifikation der Impaktormessungen mit dem Ziel, alle Impaktorstufen für die Spurenelementanalyse ausreichend zu belegen, konnte dies jedoch in der Regel nur für die gröberen Impaktorstufen 1 bis 5 erreicht werden.

Für die Analyse der Spurenelementgehalte musste das gesamte belegte Filter analysiert werden, da eine Trennung von Staub und Filter nicht möglich ist. Diese Randbedingungen stellen höchste Anforderungen an die Präzision der Analytik. Anhand des Elementes Mangan, das in allen Proben im dreistelligen ppm-Bereich vorkommt, wurde nachgewiesen, dass die eingesetzte Mess- und Analysetechnik plausible Ergebnisse liefert, wenn die betrachteten Schwermetalle in entsprechend hohen Konzentrationen vorliegen. Dies galt ebenso für andere nicht flüchtige Elemente, wie Vanadium, Zinn und Zink. Von den flüchtigen Elementen konnte nur Blei in allen Impaktorstufen nachgewiesen werden, während die leichtflüchtigen Elemente (zum Teil erwartungsgemäß) in nicht nachweisbaren Konzentrationen in Heißmehlen vorlagen.

Insgesamt führten somit die Siebungen zu belastbareren Ergebnissen als die an der Technikanlage gewonnenen Ergebnisse.

### **Modellierung**

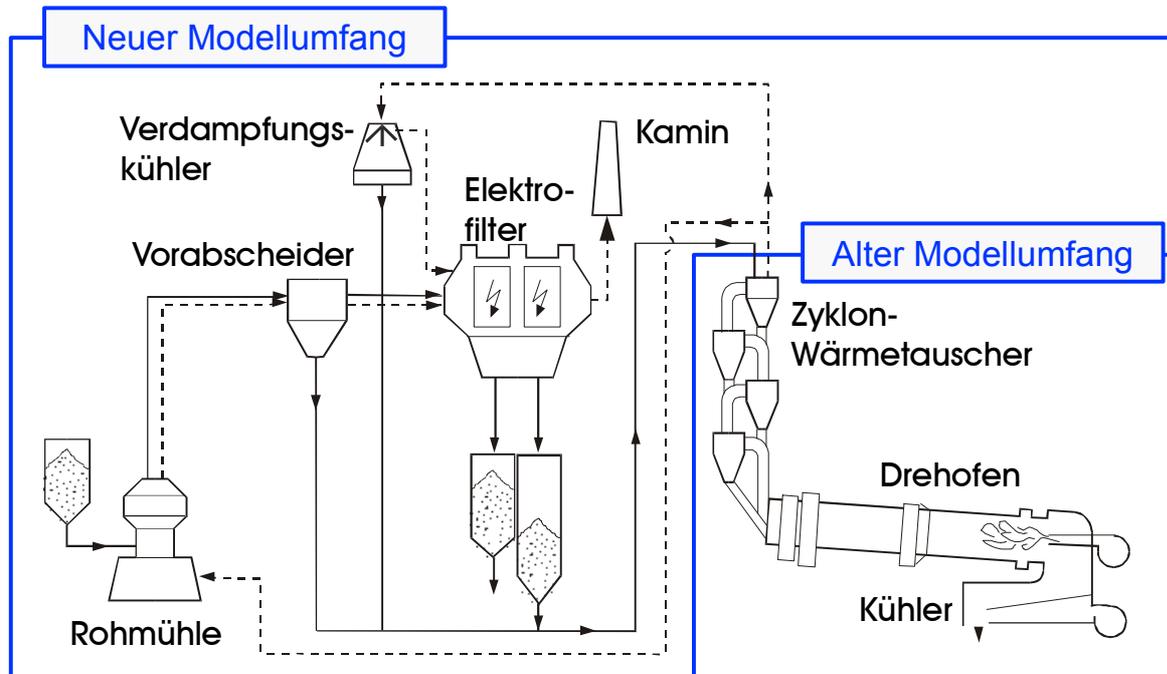
Zu Beginn des Forschungsvorhabens stand bereits ein am Forschungsinstitut der Zementindustrie entwickeltes verfahrenstechnisches Modell des Zementklinkerbrennprozess zur Verfügung. Dieses Modell beschrieb den Prozess vom Eintrag der Rohmaterialien und der Brennstoffe bis zum Austritt des Klinkers aus dem Kühler und des Ofenabgases aus dem Kamin. Es umfasste Einzelmodelle für den Vorwärmer, den Calcinator, den Bypass, den Drehrohrofen sowie den Rost- bzw. Satellitenkühler. Zementanlagen konnten somit bereits individuell hinsichtlich der Parameter der einzelnen Anlagenteile, der Anlagenschaltung und der Rohmaterialien und Brennstoffe abgebildet werden.

Im Rahmen der betriebstechnischen Untersuchungen war deutlich geworden, welchen maßgeblichen Einfluss die Ausbildung von Chlor und Schwefelkreisläufen in der Ofenanlage auf das Temperaturprofil im Vorwärmer ausüben. Somit erwies es sich als unbedingt erforderlich, zusätzlich zu den geplanten Schritten wie der Erweiterung des Modells um die Anlagenteile des Abgaswegs bzw. des äußeren Kreislaufs sowie der Implementierung der Spurenelemente zusätzlich das Verhalten von Schwefel, Chlor und Alkalien einzubauen. Dieser unerwartete zusätzliche Aufwand führte letztlich dazu, dass der letzte Schritt, die Modellierung des Spurenelementverhaltens, nicht in dem vollen geplanten Umfang durchgeführt werden konnte.

### Erweiterung der Anlage um den Abgasweg

Der äußere Kreislauf wurde mit einer relativ einfachen, aber häufig anzutreffenden Gas- und Materialführung modelliert (**Bild 6**). Im Verbundbetrieb wird das Rohgas aus dem Zyklonvorwärmer im Modell der Mahltrocknungsanlage zugeführt und anschließend in einem Filter

gereinigt. Hierbei kann ein Zyklonvorabscheider vorgeschaltet werden. Im Direktbetrieb wurde zur Gaskonditionierung ein Verdampfungskühler in das Programm eingebaut. Für die Anlagenteile Verdampfungskühler, Rohmühle, Vorabscheider, Filter und Ofenmehlsilo wurden entsprechende Module erstellt, wobei die bestehenden Grundoperationen Mischen zweier Feststoffströme, Abkühlen/Erhitzen von Gas, Abkühlen/Erhitzen von Feststoff, Verdampfen von Wasser, Kondensieren von gasförmigen Bestandteilen und Abscheiden von Feststoffen verwendet wurden.

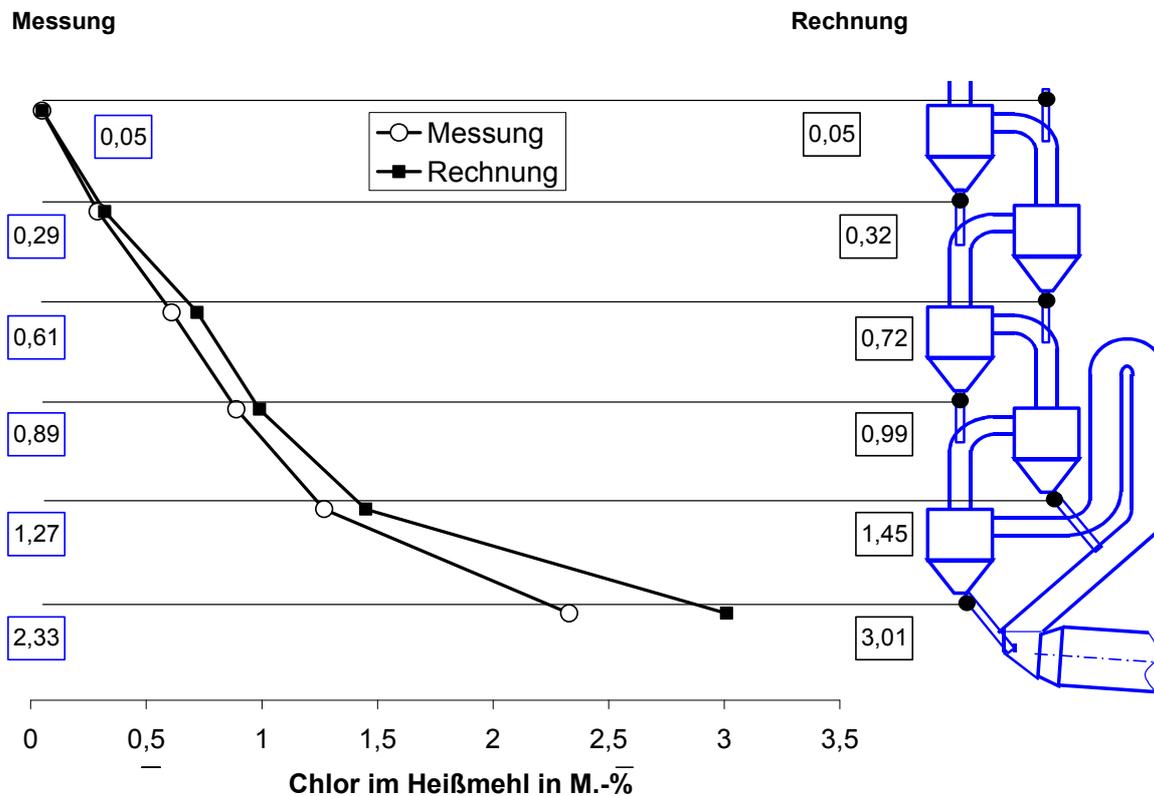


**Bild 6:** Erweiterung des verfahrenstechnischen Modells um die Berechnungsmodule für die Anlagenteile des äußeren Kreislaufs

#### Implementierung der Schwefel-, Chlor- und Alkalienkreisläufe

Die Kreisläufe der Schwefel-, Chlor- und Alkalienverbindungen sind relevant für das Temperaturprofil innerhalb einer Anlage und haben damit entscheidenden Einfluss auf die Orte der Verdampfung und Kondensation der Spurenelemente. Das Modell wurde daher um die chemischen Verbindungen  $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $KCl$ ,  $NaCl$ ,  $K_2SO_4$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $CaSO_4$  und  $CaCl_2$  erweitert. Sowohl der Eintrag als auch die Bildung dieser Verbindungen wurde in das Modell eingepflegt, wobei die Bildungsprozesse nur bei entsprechend der Praxis vorliegenden Randbedingungen wie geeigneten Temperaturen, der ausreichenden Verfügbarkeit der Reaktionspartner und der Unterschreitung von Sättigungspartialdrücken in der Gasphase gerechnet werden. Neben der Bildung von Verbindungen ist auch die Dissoziation von Verbindungen in die Einzelkomponenten berücksichtigt, sofern ausreichend hohe Temperaturen vorliegen. Somit stehen diese Komponenten innerhalb der Gasphase wieder für die Bildung neuer Alkalichlorid- oder Alkalisulfat-Verbindungen zur Verfügung. Weiterhin können die chemischen Verbindungen verdampfen und kondensieren, wobei die Verdampfung wiederum durch das Erreichen des Sättigungspartialdrucks im Gas begrenzt wird. Für alle chemischen Verbindungen wurden Temperaturfenster definiert, innerhalb derer diese Reaktionen ablaufen können. Somit werden die unterschiedlichen Flüchtigkeiten der Verbindungen berücksichtigt. Nach einer aufwändigen Modellvalidierung wurden die Stoffströme, insbesondere die damit

verbundenen Gehalte an  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_2\text{O}$  in den Heißmehlen (**Bild 7**), und der Energietransport und somit auch die sich einstellenden lokalen Temperaturen korrekt abgebildet.



**Bild 7:** Berechnete Chloridgehalte in den Heißmehlen des Vorwärmers im Vergleich zu Analyseergebnissen

#### Modellierung des Spurenelementverhaltens

Nachdem das Modell das energetisch sehr relevante Verhalten der Chlor-, Schwefel- und Alkaliverbindungen zufriedenstellend abbildete und auch die Anlagenteile des äußeren Kreislaufs in den Berechnungen berücksichtigt werden konnten, erfolgte die Erweiterung zur Beschreibung des Spurenelementverhaltens.

Die Spurenelemente kommen im Klinkerbrennprozess nicht nur in elementarer Form sondern ebenso in zahlreichen Verbindungen vor. Vorherrschend sind hier Verbindungen mit Sulfaten, Chloriden und anderen Halogenen. Der Modellierungsansatz, das Verhalten der Spurenelementverbindungen nach dem Prinzip der Minimierung der Gibbs'schen Freien Enthalpie zu berechnen, erscheint für den durch einen ständigen Gasaustausch und Reaktionshemmnisse in der Feststoffphase gekennzeichneten Klinkerbrennprozess nicht als unbedingt geeignet. Daher wurden die Spurenelemente als Elementarkomponenten in das Modell implementiert. Somit sollte das Verhalten durch die Berechnung wiedergegeben werden können, ohne eine Vielzahl an eher unsicheren Parametern in das Modell integrieren zu müssen. Auf die Erweiterung um Spurenelementverbindungen wurde zunächst verzichtet, da trotz einer umfangreichen Literaturstudie die für die Modellierung notwendigen Parameter dieser Verbindungen und deren Wechselwirkung untereinander nicht in ausreichendem Maße ermittelt werden konnten. Für die Abbildung der Verdampfung und Kondensation der Elemente wurden die gleichen Mechanismen angewendet wie zuvor bereits für Schwefel,

Chlor und die Alkalien. Sie wurden größtenteils aus der Literatur abgeleitet oder durch die anhand zahlreicher Messungen am Institut gesammelten Erfahrung definiert.

In weiteren Arbeiten ist geplant, die Implementierung der Spurenelemente fortzusetzen. Auch Spurenelementverbindungen und insbesondere die Sulfat- und Chloridverbindungen sollen integriert werden. Die Modellierung wird dabei von umfangreichen Vergleichen zwischen den nun durch das Forschungsprojekt vorliegenden Messergebnissen und den Berechnungsergebnissen begleitet werden.

### **Zusammenfassung**

Ziel dieses Forschungsvorhabens war, vertiefte Erkenntnisse über das Verhalten von Spurenelementen beim Zementklinkerbrennprozess durch experimentelle Untersuchungen zu gewinnen und wesentliche Erkenntnisse hieraus in ein am Forschungsinstitut der Zementindustrie vorhandenes Simulationsmodell einfließen zu lassen. Das Verhalten der Spurenelemente im Klinkerbrennprozess wird durch die Flüchtigkeit ihrer gebildeten Verbindungen sowie der Einbinde- und Abscheidegrade in den verschiedenen Anlagenteilen bestimmt. Um genauere Kenntnisse über das Verhalten von Spurenelementen beim Klinkerbrennprozess zu erlangen, wurden an drei Ofenanlagen umfangreiche Betriebsuntersuchungen durchgeführt. Neben den ein- und austretenden Stoffen wurden auch umfangreiche Probenahmen von Prozessmehlen- und stäuben durchgeführt und besondere Messtechniken (z.B. Staubgehaltsbestimmungen in Zyklontauchrohren) getestet bzw. angewendet. Die Untersuchungsergebnisse dienen als Basis für eine nachfolgende Modellierung des Verhaltens von Schwermetallen im Klinkerbrennprozess.

Die durchgeführten Bilanzmessungen bestätigten das bekannte Verhalten von Schwermetallen im Klinkerbrennprozess. Die Schwermetallbilanzen der einzelnen Zyklonstufen zeigten, dass das Kreislaufverhalten der schwerflüchtigen Elementen Blei und Cadmium stark von der Höhe der Chlorkreisläufe beeinflusst wird. Die Staubgehaltsbestimmungen in Zyklontauchrohren zeigten, dass die Staubabscheidegrade von Zyklonen mit zunehmender Temperatur deutlich schlechter werden. Die fraktionierenden Staubmessungen im Reingas bestätigten die vorliegenden Erfahrungen, dass ein Großteil des emittierten Staubes (ca. 80 - 90 %) der Fraktion PM10 (d.h.  $<10\ \mu\text{m}$ ) und ca. 60 % der Fraktion PM2,5 zuzuordnen ist. Eine Anreicherung von Schwermetallen in den feineren, oberflächenreichen Kornfraktionen konnte nur an einer Anlage bei einzelnen Schwermetallen festgestellt werden. Eine allgemeingültige, d. h. werksunabhängige, eindeutige Schlussfolgerung über die Tendenz des Anreicherungsverhaltens der Spurenelemente im Reingas von Zementdrehöfen ist aus den Untersuchungsergebnissen nicht ableitbar.

Von den bei den Betriebsversuchen genommenen Proben wurden die Korngrößenverteilungen ermittelt. Es zeigte sich, dass die Korngrößenverteilung des Ofenmehls beim Durchlaufen des Zyklonvorwärmers gröber werden. Einige der Proben wurden mittels Siebung in Fraktionen zerlegt und auf Schwermetalle untersucht. Bei einigen Schwermetallen (insbesondere bei den flüchtigen Elementen Cadmium, Blei und Thallium) wurden im Feinbereich deutlich höhere Gehalte als in den groben Fraktionen nachgewiesen. Bei den nichtflüchtigen Elementen (z. B. Arsen, Nickel, Chrom, Kobalt, Mangan und Vanadium) wurden dagegen wie erwartet keine Anreicherungen von Schwermetallen in den feinen Kornfraktionen gefunden.

Die Fraktionierung der im Vorwärmer entnommenen Prozessmehle im Feinbereich erfolgte in einer Strömungstrecke im Technikum des Forschungsinstituts. Zunächst musste die Strömungstrecke für die vorgesehenen Messungen modifiziert werden. Anschließend wurden Messungen durchgeführt, um die Eignung des Versuchsaufbaus nachzuweisen und Kontaminationen auszuschließen. Die mittels Kaskadenimpaktor hergestellten Fraktionen wurden auf ihre Schwermetallgehalte untersucht. Aufgrund der geringen Beladung der Impaktorstufen ließen sich bei einigen Messungen nur einige Schwermetalle auf den Impaktorstufen nachweisen, was Aussagen zu Anreicherungseffekten im Feinbereich erschwert.

Das am Forschungsinstitut vorhandene Computermodell zur Modellierung des Klinkerbrennprozesses wurde um den äußeren Stoffkreislauf und die chemischen Verbindungen  $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $KCl$ ,  $NaCl$ ,  $K_2SO_4$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $CaSO_4$ ,  $CaCl_2$ , Chlorid sowie die Spurenelemente erweitert. Als Modellansätze zur Verdampfung und Kondensation dieser Stoffe wurden entweder aus der Literatur abgeleitete oder selbst formulierte Modellansätze verwendet. Mit dem erweiterten Modell wurden mehrere Ofenanlage nachgerechnet und die Ergebnisse der Simulationsrechnungen mit Messwerten verglichen. Es zeigte sich, dass das Kreislaufverhalten von Alkalien, Schwefel und Chlor erhebliche Auswirkungen auf die Temperaturverhältnisse im Drehofen und im Vorwärmer hat. Mit dem erweiterten Modell konnten die Chlor-, Schwefel und Alkalikreisläufe gut abgebildet werden. Auch das Verhalten der Spurenelemente wurde im Simulationsprogramm abgebildet, zunächst jedoch nur für die Elementarkomponenten. Geplant ist die Erweiterung um die Spurenelementverbindungen, insbesondere mit Sulfaten und Chloriden, sowie ausführliche Vergleiche zwischen den nun vorliegenden Messwerten und den Berechnungsergebnissen.

Zusammenfassend stellen die Ergebnisse des Projektes einen wichtigen Schritt im Hinblick auf eine wissenschaftlich fundierte Bewertung des Verhaltens von Spurenelementen beim Klinkerbrennprozess dar.

### **Abschließende Bewertung**

Im Rahmen des Forschungsvorhabens ist es gelungen, auf Basis der experimentellen Untersuchungen wesentliche neue Erkenntnisse über das Verhalten von Spurenelementen zu erlangen. Insbesondere die Ergebnisse der Korngrößenabhängigen Bestimmungen gehen weit über den bisherigen Wissensstand hinaus. Ein wesentliches Ergebnis war die Tatsache, dass es nicht ausreicht das Spurenelementverhalten allein zu modellieren. Vielmehr musste auch das Verhalten von Chlor, Schwefel und Alkalien zunächst in das Modell eingebaut werden. Aus diesem Grund war es nicht möglich, die Modellierung des Verhaltens von Spurenelementen soweit voranzutreiben, wie es im Projektantrag ursprünglich geplant war. Zusammenfassend stellen die Ergebnisse des Projektes dennoch einen wichtigen Schritt im Hinblick auf eine wissenschaftlich fundierte Bewertung des Verhaltens von Spurenelementen beim Klinkerbrennprozess dar.

Der Schlussbericht zu dem AiF-Forschungsvorhaben Nr. 13230 N kann im Forschungsinstitut der Zementindustrie, Düsseldorf, eingesehen werden.