

AiF-Forschungsvorhaben-Nr.: 14547 N  
Bewilligungszeitraum: 01.02.2006 – 31.01.2008  
Forschungsthema: **Betriebstechnische Möglichkeiten zur Minderung von Hg-Emissionen an Drehofenanlagen der Zementindustrie**

## 1 Einleitung

In der Europäischen Verbrennungsrichtlinie, die bis Ende 2002 in nationales Recht umgesetzt werden musste, ist ein Grenzwert für Quecksilber (Hg) von 0,05 mg/m<sup>3</sup> gefordert. Die Umsetzung dieser Richtlinie in deutsches Recht erfolgte durch die Novellierung der 17. Bundes-Immissionsschutz-Verordnung (17. BImSchV). Mit ihr wurde das in Deutschland bisher schon geltende hohe immissionsschutzrechtliche Anforderungsniveau an Anlagen festgeschrieben, in denen Abfälle eingesetzt werden. In dieser deutschen Verordnung ist ein Grenzwert für Quecksilber von 0,03 mg/m<sup>3</sup> für Abfallverbrennungsanlagen und für Mitverbrennungsanlagen – wie z. B. Zementwerke – festgelegt.

Für Zementwerke wird – unabhängig vom Substitutionsgrad - ein Quecksilber-Grenzwert von 0,03 mg/m<sup>3</sup> als Tagesmittelwert gefordert. Ein solcher Hg-Emissionsgrenzwert von 0,03 mg/m<sup>3</sup> ist jedoch in manchen Zementwerken - unabhängig vom Sekundärbrennstoffeinsatz – im Dauerbetrieb kaum einzuhalten. Im Rahmen einer Ausnahmeregelung kann ein Grenzwert von 0,05 mg/m<sup>3</sup> im Tagesmittel festgelegt werden, wenn der Nachweis erbracht werden kann, dass die Quecksilber-Emissionen vornehmlich rohmaterialbedingt sind und nicht aus den Abfällen stammen.

Vor diesem Hintergrund war es zwingend erforderlich, die bestehenden Erkenntnisse über die Herkunft und das Verhalten des Quecksilbers im Klinkerbrennprozess bei wechselnden Betriebszuständen zu vertiefen, um daraus Möglichkeiten abzuleiten, Hg-Emissionen kostengünstig zu minimieren und somit den wirtschaftlich notwendigen Sekundärbrennstoffeinsatz zu sichern.

Das Element Quecksilber reagiert beim Klinkerbrennprozess zu Verbindungen, die im Ofen und Vorwärmer ausschließlich gasförmig vorliegen. Eine Einbindung des Quecksilbers in den Klinker findet nach bisherigem Kenntnisstand nicht statt. Ein Teil des mit dem Rohgas aus dem Vorwärmer ausgetragenen Quecksilbers wird mit dem Rohgasstaub oder dem Staub aus der Mahltrocknungsanlage in den Gasreinigungsanlagen abgeschieden. In welchem Umfang das Quecksilber im Bereich der Abgasreinigungseinrichtungen an Staubpartikel gebunden wird, ist dabei u. a. abhängig vom Temperaturniveau und der Staubbelastung des Gasstroms. Unter stationären Bedingungen bewirkt eine Absenkung der Abgastemperatur, dass im Rohgas dampfförmig vorliegende Quecksilberverbindungen verstärkt an Staubpartikel angelagert und im Abgasfilter abgeschieden werden können.

Diese von Kirchartz unter stationären Bedingungen der Ofenanlagen getroffenen Aussagen, reichen jedoch nach heutigem Kenntnisstand nicht aus, um das dynamische Verhalten von Hg-Kreisläufen bzw. Hg-Emissionen vollständig zu beschreiben. Fasst man die durchgeführ-

ten Untersuchungen zum Verhalten von Quecksilber in Drehofenanlagen der Zementindustrie zusammen, war vor Beginn des Forschungsvorhabens nicht eindeutig geklärt,

- wie groß die Hg-Einträge über Roh- bzw. Brennstoffe sind,
- welche Rolle Langzeitschwankungen von Hg-Einträgen bzw. Kreisläufen im Hinblick auf die Hg-Emission spielen,
- welche Rolle unterschiedliche Betriebsweisen der Anlagen (z. B. Verbundbetrieb/Direktbetrieb, Zeiten, Rückführung von Filterstaub ins Ofenmehlsilo oder in den Prozess, Ausschleusung von Filterstaub) spielen,
- welche Rolle unterschiedliche Abgaswegsicherungen im Hinblick auf das dynamische Verhalten von Quecksilber spielen,
- in welchen Bindungsformen Quecksilber in den Rohstoffen sowie im Abgas vorliegt sowie
- welche Auswirkungen diese Bindungsformen auf die Abscheidung von Hg in der Rohmühle bzw. im Abgasfilter haben.

Deshalb war das Ziel des Forschungsvorhabens, die vorgenannten Fragen zu klären und daraus betriebstechnische und somit kostengünstige Möglichkeiten zur Minderung von Hg-Emissionen aufzuzeigen.

## **2            Forschungsziel und Lösungsweg**

Das übergeordnete Ziel der Untersuchungen bestand darin, den umweltverträglichen Einsatz von Sekundärbrennstoffen in der Zementindustrie zu ermöglichen. Das ist aus Sicht der Zementindustrie wirtschaftlich notwendig und ökologisch sinnvoll. Vor diesem Hintergrund, bestand das Hauptziel des Forschungsvorhabens darin, betriebstechnische und somit kostengünstige Möglichkeiten zur Minderung von Hg-Emissionen aufzuzeigen. Dabei wurde insbesondere das dynamische Verhalten des Hg sowie die Zusammenhänge der betriebstechnischen Variationsmöglichkeiten im Brennprozess eingehend untersucht. Im Vordergrund standen dabei Untersuchungen im äußeren Kreislauf von Zementdrehofenanlagen. Dabei war die Abscheidung von Hg-Verbindungen in den Abgasreinigungsanlagen (Elektrofilter oder Gewebefilter) in Abhängigkeit von der Temperatur zu quantifizieren und die darüber hinaus beeinflussenden Faktoren zu erforschen. Andererseits wurde – insbesondere in Laborversuchen - untersucht, in welchen Formen das Hg insbesondere mit den Rohstoffen in den Klinkerbrennprozess eingetragen und in Abhängigkeit von der Abgastemperatur freigesetzt wird. Abschließend wurde auf Grundlage der gewonnenen Ergebnisse ein am Forschungsinstitut bestehendes Hg-Kreislaufmodell weiterentwickelt, mit dessen Hilfe Hg-Emissionen von Zementdrehofenanlagen vorhergesagt sowie gezielte Minderungsmaßnahmen für Zementdrehofenanlagen allgemeingültig abgeleitet werden können.

Die erforderlichen Versuche wurden im Labor als auch direkt an industriellen Ofenanlagen durchgeführt, da nur in diesen das Kreislaufverhalten der genannten Stoffe realistisch untersucht werden kann. Zur Erreichung des Forschungsziels wurden drei Betriebsversuche in drei Zementwerken durchgeführt.

### 3 Ergebnisse

Die Bilanzierung der Ofenanlagen, an denen neben Kohle auch Sekundärbrennstoffe eingesetzt wurden, ergab, dass die Hg-Einnahmen maßgeblich durch den Eintrag aus dem Rohmaterial bedingt sind. Diese Einnahmen sind in den untersuchten Fällen um den Faktor 4 - 10 höher als der Eintrag über die Brennstoffe. Wird kein Filterstaub aus den Ofenanlagen ausgeschleust, so kommt es zu einer Ausbildung eines Hg-Kreislaufes zwischen Vorwärmer, Rohmühle und Abgasfilter. Dabei erweist sich das Ofenmehlsilo als ein zeitlicher Puffer für diesen äußeren Hg-Kreislauf, der den überwiegenden Teil des Hg im System zwischenzeitlich bevorratet und zeitverzögert in den Vorwärmer wieder abgibt. Insbesondere hat dabei die Dauer des Rohmühlenbetriebes sowie die Abgastemperaturen einen Einfluss auf die Höhe des Hg-Kreislaufes.

Zur Entlastung des äußeren Hg-Kreislaufes und damit zur Minderung der Hg-Emissionen hat es sich als zweckmäßig erwiesen, den anfallenden Filterstaub teilweise auszuschleusen, da auch bei dem insgesamt niedrigen Hg-Input ein merkbarer Einfluss auf die Hg-Emission zu verzeichnen ist. Im Zeitraum, in dem Staub kontinuierlich ausgeschleust wurde, fällt die Zunahme der Hg-Emissionen im Direktbetrieb geringer aus. Hingegen wurde im Zeitraum, in dem kein Staub ausgeschleust wurde, der Hg-Kreislauf überwiegend im Direktbetrieb über die Emission begrenzt, da eine Entlastung über ausgeschleusten EGR-Staub fehlt. Die Hg-Emission steigen in allen Fällen im Direktbetrieb deutlich an.

Die Ausschleusung des Filterstaubes im Direktbetrieb gegenüber der Ausschleusung im Verbundbetrieb erweist sich dabei als effektivere Methode den Hg-Kreislauf zu entlasten, da die Hg-Gehalte in den Stäuben während der Direktbetriebszeit (Betrieb ohne Abgasverwertung) höher sind als im Verbundbetrieb. Dabei unterscheiden sich an der einen untersuchten Ofenanlage die Hg-Gehalte in den Stäuben der einzelnen Kammern des Filters signifikant. An der anderen untersuchten Ofenanlage konnte dieser Effekt nicht beobachtet werden. Die Hg-Gehalte waren in allen drei Kammern gleich. In der dritten untersuchten Ofenanlage, die mit einem Gewebefilter ausgestattet ist, konnte dieser Effekt ebenfalls nicht festgestellt werden.

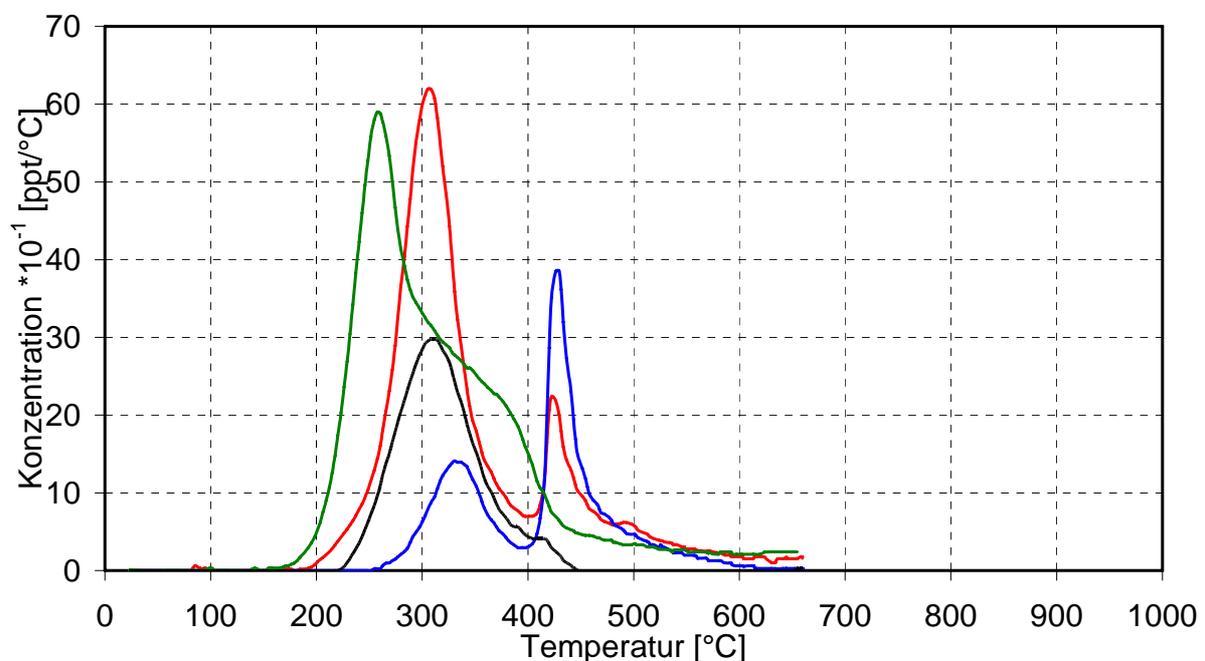
Der Einfluss der Temperaturänderung im Filter zeigte in allen Fällen den erwarteten Effekt. Mit zunehmender Temperatur (von 120 °C nach 170 °C) steigt die Hg-Emission an und die Hg-Gehalte in den abgeschiedenen Stäuben nimmt ab. Während die Effekte im Temperaturbereich zwischen 120 bis 145 °C signifikant sind, konnten oberhalb von 150 °C nur geringe Effekte an den Ofenanlagen beobachtet werden.

Durch die unterschiedlichen Betriebsweisen der Ofenanlagen (Verbundbetrieb, Semi-Verbundbetrieb (ein Teil des Abgases wird an der Rohmühle vorbeigeführt) und Direktbetrieb) sowie die Dauer der jeweiligen Betriebsphase konnten die Hg-Emissionen beeinflusst werden. Im Direktbetrieb sind die Hg-Emissionen aufgrund der höheren Abgastemperaturen sowie der fehlenden Adsorption von Hg-Verbindungen an den Rohmehlpartikeln in der Mühle deutlich höher als im Verbundbetrieb. Diesbezüglich zeigte sich an einer Ofenanlage im Semi-Verbundbetrieb, dass das Rohgas welches in der Mühle verwertet wird, zu einem geringen aber merkbaren Anteil an den Staubpartikeln adsorbiert wird. Der Teil des Abgases, welcher an der Mühle vorbeigeführt wird, wies tendenziell höhere Hg-Gehalte auf. Diese Be-

obachtungen wurden an den beiden anderen Ofenanlage durch die Vergleichsmessungen im Verbund- und Direktbetrieb bestätigt.

Bei den Untersuchungen stellte sich auch heraus, dass im Rohgas der Ofenanlage der größte Teil des Hg vermutlich in gebundener Form vorliegt. Die Verteilung zwischen elementarem und gebundenem Hg im Reingas ist je nach Ofenanlage sehr unterschiedlich. An der Ofenanlage A liegen die elementaren Anteile und gebundenen Anteile in der gleichen Größenordnung, an der Ofenanlage B überwiegt der gebundene Anteil und an der Ofenanlage C der elementare Anteil. Inwiefern Umwandlungen im Filtersystem zu dieser Umverteilung führen können, ist zum jetzigen Zeitpunkt nicht geklärt.

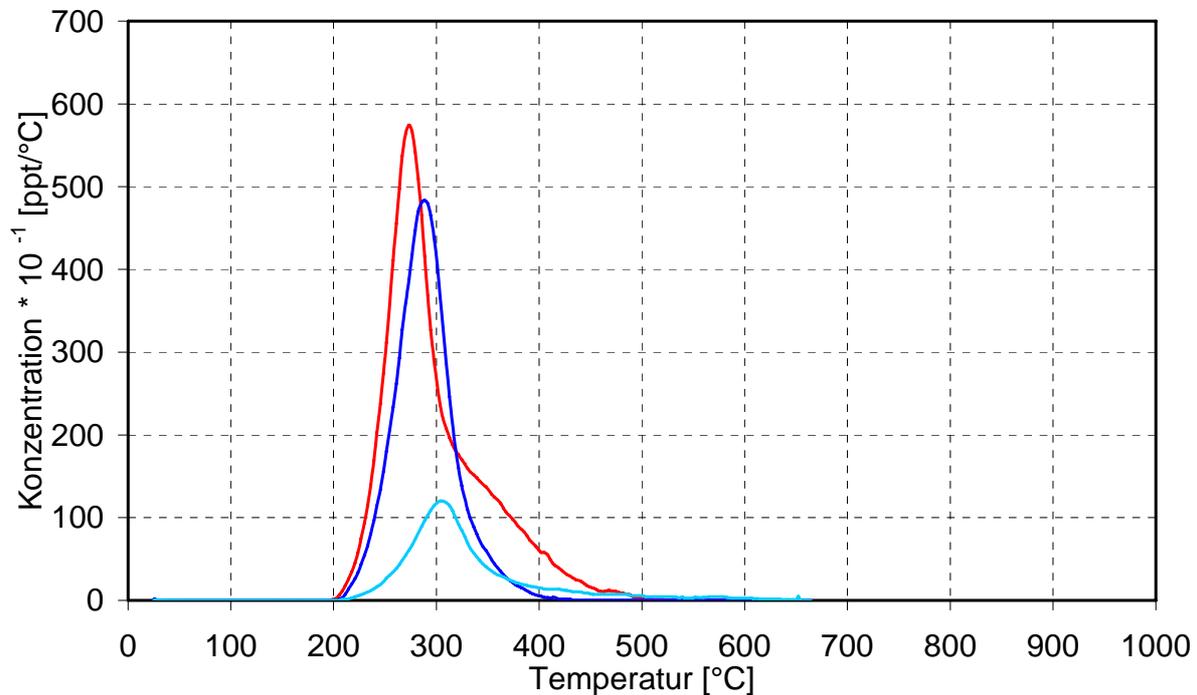
Zur Klärung der Frage, in welcher Form das Hg im Rohmehl und im Filterstaub vorliegt bzw. gebunden ist, wurden neben den vorgenannten Untersuchungen in den Ofenanlagen A und B zudem Ausgasungsversuche in der FIZ-eigenen Laborapparatur durchgeführt. Zur Analyse der Hg-Emissionen wurde der in diesem Projekt angeschaffte Hg-Analysator eingesetzt. Die Laborversuche zeigen, dass das Quecksilber in den Rohmehlen und damit auch in den Rohstoffen in unterschiedlichen Bindungsformen vorliegt. Es liegt nicht nur als elementares oder an der Oberfläche adsorbiertes Quecksilber vor, sondern auch in gebundener Form als HgO, Quecksilberhalogenid und/oder in anderer gebundener Form. Diese Quecksilberverbindungen werden im Temperaturbereich zwischen 180 und 500 °C vornehmlich aus den Feststoffen freigesetzt (siehe **Bild 1**). Das heißt, dass das Quecksilber vornehmlich in den beiden oberen Zyklonstufen eines Zyklonvorwärmers freigesetzt wird. Je nach geologischer Lagerstätte können dabei die Anteile von gebundenen und elementarem Quecksilberverbindungen sehr unterschiedlich sein.



**Bild 1:** Hg-Ausgasungskurven verschiedener Rohmehle unter Rohgasbedingungen

In den Filterstäuben überwiegt hingegen elementares bzw. an der Oberfläche adsorbiertes Quecksilber, welches schon im Temperaturbereich zwischen 180 und 400 °C größtenteils freigesetzt wird (siehe **Bild 2**). Dementsprechend sollten zur Abscheidung des Quecksilbers

die Abgastemperaturen – insbesondere in Direktbetriebszeiten möglichst unterhalb von 140 °C gehalten werden.



**Bild 2:** Ausgasungskurven von Filterstäuben unter Rohgasbedingungen

Auf Grundlage der vorgenannten Versuchsergebnisse konnte nunmehr das am FIZ vorhandene Kreislaufmodell deutlich weiterentwickelt und angepasst werden, um die Hg-Emissionen von Drehofenanlagen zielgerichteter vorhersagen zu können.

Das Modell wurde auf Grundlage der vorgenannten Untersuchungen soweit erweitert, dass der sich auf Grundlage der verfahrenstechnischen Randbedingungen ausbildende Hg-Kreislauf in einer Ofenanlage mathematisch differenziert beschrieben werden kann. Neben Auswirkungen möglicher verfahrenstechnischer Änderungen (z.B. Temperaturänderung bzw. Brennstoffwechsel oder Änderung des Staubabscheidegrades) können nunmehr auch Auswirkungen sich auf- bzw. abbauender Hg-Kreisläufe, Änderungen des Hg-Emissionsfaktors in Abhängigkeit der Hg-Bindungsform im Rohmehl (Anteil des gebundenen und elementaren Quecksilbers) sowie möglicher Ausschleusszenarien für Filterstäube in das Modell integriert werden, um die möglichen Hg-Emissionen in verschiedenen Betriebsphasen – und zuständen vorherzusagen. Dazu muss die jeweilige Anlagentechnik und Abgasschaltung in dem Modell detailliert hinterlegt werden. Diese muss im Vorfeld zur Modellierung individuell vorgegeben und anlagenspezifisch angepasst und ermittelt werden. Darüber hinaus müssen die jeweiligen Hg-Frachten und die unterschiedlichen Abgastemperaturen und Abgasvolumenströme in das Modell eingepflegt werden. Auf dieser Basis rechnet das Programm die zu erwartenden Hg-Emissionen für unterschiedliche Betriebszustände der Ofenanlage aus. Dabei kann zwischen Werten in der Direktbetriebszeit und der Verbundbetriebszeit unterschieden werden. Auf Basis dieses Modells können nunmehr allgemeingültige als auch individuell angepasste prozessintegrierte Hg-Minderungsmaßnahmen abgeleitet werden.

Zur Validierung des überarbeiteten Modells wurde ein weiterer Hg-Langzeitversuch durchgeführt. Unter Zugrundelegung der Versuchsergebnisse wurde eine Berechnung der zu erwartenden Hg-Emissionen bei unterschiedlichen Einsatzmengen von Klärschlamm in Abhängigkeit der Abgastemperatur im Direktbetrieb durchgeführt. Dazu wurde zunächst das modifizierte Kreislaufmodell an die vorliegenden Anlagentechnik angepasst und mit Hilfe der Versuchsdaten verifiziert.

Aus dem Vergleich der prognostizierten Hg-Emissionen mit den gemessenen Hg-Emissionen wurde deutlich, dass die prognostizierten Werte gut mit den Messergebnissen übereinstimmen und die getroffenen Annahmen bestätigt werden. Das modifizierte Modell gibt die Situation in den Werken nunmehr realistisch wieder.

## 4 Zusammenfassung

Für Zementwerke, die Sekundärbrennstoffe einsetzen, wird in Deutschland ein Quecksilber-Grenzwert von  $0,03 \text{ mg/m}^3$  als Tagesmittelwert gefordert. Ohne Sekundärbrennstoffeinsatz fordert die TA Luft einen Hg-Grenzwert von  $0,05 \text{ mg/m}^3$ . Ein Hg-Emissionsgrenzwert von  $0,03 \text{ mg/m}^3$  ist jedoch in manchen Zementwerken - unabhängig vom Sekundärbrennstoffeinsatz – im Dauerbetrieb kaum einzuhalten. Im Rahmen einer Ausnahmeregelung kann ein Grenzwert von  $0,05 \text{ mg/m}^3$  im Tagesmittel festgelegt werden, wenn der Nachweis erbracht werden kann, dass die Hg-Emissionen vornehmlich rohmaterialbedingt und nicht auf den Abfalleinsatz zurückzuführen sind.

Das übergeordnete Ziel der beantragten Untersuchungen bestand darin, den umweltverträglichen Einsatz von Sekundärbrennstoffen in der Zementindustrie weiterhin zu ermöglichen. Vor diesem Hintergrund, war das Hauptziel des Forschungsvorhabens, betriebstechnische und somit kostengünstige Möglichkeiten zur Minderung von Hg-Emissionen aufzuzeigen. Dabei wurde insbesondere das dynamische Verhalten des Hg sowie die Zusammenhänge der betriebstechnischen Variationsmöglichkeiten im Brennprozess eingehend untersucht. Im Vordergrund standen dabei Untersuchungen im äußeren Kreislauf von Zementdrehofenanlagen. Dabei war die Abscheidung von Hg-Verbindungen in den Abgasreinigungsanlagen (Elektrofilter oder Gewebefilter) in Abhängigkeit von der Temperatur zu quantifizieren und die darüber hinaus beeinflussenden Faktoren zu erforschen. Weiterhin wurde in Laborversuchen untersucht, in welcher Form das Hg insbesondere mit den Rohstoffen in den Klinkerbrennprozess eingetragen und in Abhängigkeit von der Abgastemperatur freigesetzt wird. Abschließend wurde auf Grundlage der gewonnenen Ergebnisse ein am Forschungsinstitut bestehendes Hg-Kreislaufmodell weiterentwickelt, mit dessen Hilfe Hg-Emissionen von Zementdrehofenanlagen vorhergesagt sowie gezielte Minderungsmaßnahmen allgemeingültig abgeleitet werden können.

Die Bilanzierung der Ofenanlagen, an denen neben Kohle auch Sekundärbrennstoffe eingesetzt wurden, ergab, dass die Hg-Einnahmen maßgeblich durch den Eintrag aus dem Rohmaterial bedingt sind. Diese Einnahmen sind in den untersuchten Fällen um den Faktor 4 - 10 höher als der Eintrag über die Brennstoffe. Wird kein Filterstaub aus den Ofenanlagen ausgeschleust, so kommt es zu einer Ausbildung eines Hg-Kreislaufes zwischen Vorwärmer, Rohmühle und Abgasfilter. Dabei erweist sich das Ofenmehlsilo als ein zeitlicher Puffer für diesen äußeren Hg-Kreislauf, der den überwiegenden Teil des Hg im System zwischenzeitlich bevorratet und zeitverzögert in den Vorwärmer wieder abgibt. Insbesondere hat dabei die Dauer des Rohmühlenbetriebes sowie die Abgastemperatur einen Einfluss auf die Höhe des Hg-Kreislaufes. Zur Entlastung des äußeren Hg-Kreislaufes und damit zur Minderung der Hg-Emissionen hat es sich als zweckmäßig erwiesen, den anfallenden Filterstaub teilweise auszuschleusen. Dabei ist von Vorteil, den Filterstaub im Direktbetrieb auszuschleusen, da die Hg-Gehalte in den Stäuben während der Direktbetriebszeit (Betrieb ohne Abgasverwertung in der Rohmühle) höher sind als im Verbundbetrieb (Betrieb mit Abgasverwertung in der Rohmühle).

Der erwartete Einfluss der Temperatur auf die Hg-Abscheidung an den Partikeloberflächen im Filter wurde bestätigt. Mit zunehmender Temperatur (von  $120 \text{ °C}$  nach  $170 \text{ °C}$ ) steigt die Hg-Emission an und die Hg-Gehalte in den abgeschiedenen Stäuben nimmt ab. Während

die Effekte im Temperaturbereich zwischen 120 bis 145 °C signifikant sind, wurden oberhalb von 150 °C nur geringe Effekte an den Ofenanlagen beobachtet.

Die Betriebsversuche zeigen auch, dass im Rohgas der Ofenanlage der größte Teil des Hg vermutlich in gebundener Form vorliegt. Im Reingas ist die Verteilung zwischen elementarem und gebundenem Hg je nach Ofenanlage sehr unterschiedlich. Zur Klärung der Frage, in welcher Form das Hg im Rohmehl und im Filterstaub vorliegt bzw. gebunden ist, wurden neben den vorgenannten Betriebsuntersuchungen zudem Ausgasungsversuche im Labor durchgeführt. Es zeigt sich, dass das Quecksilber in den Rohmehlen und damit auch in den Rohstoffen in unterschiedlichen Bindungsformen vorliegt. Es liegt nicht nur als elementares oder an der Partikeloberflächen adsorbiertes Quecksilber vor, sondern auch in gebundener Form. In den Filterstäuben überwiegt hingegen elementares bzw. an der Oberfläche adsorbiertes Quecksilber, welches schon im Temperaturbereich zwischen 180 und 400 °C größtenteils freigesetzt wird.

Auf Grundlage der vorgenannten Versuchsergebnisse konnte nunmehr das am FIZ vorhandene Kreislaufmodell deutlich weiterentwickelt und konkretisiert werden, um die Hg-Emissionen von Drehofenanlagen zielgerichtet vorhersagen zu können. Zur Validierung des überarbeiteten Modells wurde ein weiterer Hg-Langzeitversuch an einer Ofenanlage durchgeführt. Dazu wurde zunächst das modifizierte Kreislaufmodell an die vorliegende Anlagentechnik angepasst und mit Hilfe der Versuchsdaten verifiziert. Aus dem Vergleich der prognostizierten Hg-Emissionen mit den gemessenen Hg-Emissionen wurde deutlich, dass die prognostizierten Werte gut mit den Messergebnissen übereinstimmen und die getroffenen Annahmen bestätigt werden.

#### **Das Ziel des Forschungsvorhabens wurde erreicht.**

Das Forschungsvorhaben (AiF-Vorhaben-Nr.: 14547 N) der Forschungsvereinigung Verein Deutscher Zementwerke e. V. wurde aus Haushaltsmitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie (BMWi) über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e. V. (AiF) gefördert.