

Auswirkungen des Phosphateintrags auf den Betrieb von Drehofenanlagen der Zementindustrie sowie auf die Produkteigenschaften

Einleitung

Die Regelungen des Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetzes sowie der steigende Entsorgungsdruck für einzelne Stoffe führen dazu, dass immer mehr Materialien für eine Verwertung im Zementherstellungsprozess diskutiert werden. Die Zementindustrie verwendet allerdings nur solche Abfälle als Sekundärroh- und -brennstoffe, die die Produktqualität sowie die Umweltverträglichkeit des Herstellungsprozesses und der hergestellten Produkte nicht beeinträchtigen. Beim Einsatz von Tier- und Knochenmehl, aber auch von Klärschlamm, als Sekundärbrennstoff sind aufgrund der Erhöhung des Phosphatgehalts im Brenngut Auswirkungen auf die Produkteigenschaften nicht auszuschließen. Darüber hinaus kann der Einsatz dieser Stoffe Auswirkungen auf die Brenn- und Kühlbedingungen im Drehrohr verursachen sowie die thermische NO_x -Bildung im Drehofen beeinflussen.

Gesamtziel des Forschungsvorhabens war es, die begrenzenden Faktoren des Phosphateintrags beim Klinkerbrennprozess herauszuarbeiten, die sich aus Gründen der Prozesssicherheit und Produktqualität ergeben. Für die Zementwerke werden dadurch die Voraussetzungen geschaffen, in größerem Umfang phosphathaltige Roh- und Brennstoffe einsetzen zu können und damit die Herstellungskosten zu senken.

Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens sollte das Verhalten phosphathaltiger Brennstoffe (Tier- und Knochenmehle) in Drehofenanlagen der Zementindustrie untersucht werden. Durch Anlagenuntersuchungen sollte zunächst ermittelt werden, welche Abhängigkeiten zwischen der Höhe des Phosphateintrags und dem Ofenbetrieb selbst, den Emissionen sowie möglicherweise - infolge der Veränderung der Brennbarkeit des Brennguts - dem spezifischen Brennstoffenergieverbrauch bestehen. Über diese verfahrenstechnischen Parameter hinausgehend haben veränderte Brenn- und Kühlbedingungen im Drehrohr unmittelbare Auswirkungen auf die Bildung der Klinkerphasen und damit die Produkteigenschaften. Daher sollten die Ergebnisse des Forschungsvorhabens zeigen, ob und in welchem Umfang ein erhöhter Phosphateintrag selbst zu veränderten Reaktionen bei der Bildung der Klinkerphasen führen und/oder die Gebrauchseigenschaften von Zement beeinträchtigen kann. Begleitend zu Betriebsuntersuchungen an Ofenanlagen sollten daher im Labormaßstab Modellklinker unter Verwendung der großtechnisch eingesetzten Rohmehle mit variierenden Phosphatzusätzen gebrannt und zunächst auf ihre Reaktionskinetik und Klinkermineralogie untersucht werden. Anhand der dabei erzielten Ergebnisse sollte in weiteren Schritten der Einfluss des Phosphats auf die Festigkeitsentwicklung und das Erstarrungsverhalten von Zementen aufgezeigt werden.

Auswirkungen des Tiermehleinsatzes auf den Ofenbetrieb

An drei Ofenanlagen wurden umfangreiche Betriebsuntersuchungen mit und ohne Tiermehleinsatz durchgeführt, bzw. der Zugabeort des Tiermehls wurde variiert. Bei zwei der untersuchten Ofenanlagen handelt es sich um klassische Zyklonvorwärmeröfen. Die dritte Dreh-

Ofenanlage ist als Vorcalcineranlage ausgeführt. Bei den Ofenversuchen wurde der Einfluss des Tiermehleinsatzes auf den Brennstoffenergiebedarf, die Feuerungsbedingungen, die NO_x -Emissionen sowie die Chlor- und Schwefelkreisläufe untersucht.

Der Tiermehleinsatz hatte an allen drei Ofenanlagen nur geringen Einfluss auf den Brennstoffenergiebedarf. Bei allen drei Ofenanlagen wurden während des Tiermehleinsatzes geringfügig höhere Rohgastemperaturen nach Wärmetauscher gemessen als ohne Tiermehleinsatz, was zu geringfügig höheren Abgasverlusten führte. Die höheren Abgasverluste wurden jedoch teilweise durch andere Effekte überlagert (z. B. geringere Wandwärmeverluste infolge Ansatzbildung im Ofen, höhere Sauerstoffgehalte im Rohgas bei einzelnen Betriebseinstellungen), sodass der Tiermehleinsatz nicht generell einen erhöhten Brennstoffenergiebedarf zur Folge hatte.

An allen drei Ofenanlagen hatte der Tiermehleinsatz in der Hauptfeuerung eine längere Flamme im Drehofen zur Folge. Dies kann einerseits aus erhöhten Temperaturen im Ofeneinlaufbereich bzw. im gesamten Vorwärmer abgeleitet werden. Andererseits wurde an einer Ofenanlage auch eine veränderte Temperaturverteilung auf der Ofenwandung festgestellt, die auf eine verlängerte Flamme bei Tiermehleinsatz schließen lässt. In **Bild 1** ist die mittlere Ofenwandtemperatur dieser Ofenanlage über der Ofenlänge bei verschiedenen Brennstoffeinstellungen dargestellt. Die schwarze Kurve stellt die mittlere Ofenwandtemperatur bei Einsatz von Steinkohlenstaub, Fluff und Altöl dar. Die dunkelblaue Kurve zeigt das Temperaturprofil bei Einsatz von 2,5 t/h Tiermehl in der Hauptfeuerung, wobei die Zugabemenge von Fluff gegenüber der ersten Messung konstant gehalten wurde und statt dessen Kohlenstaub

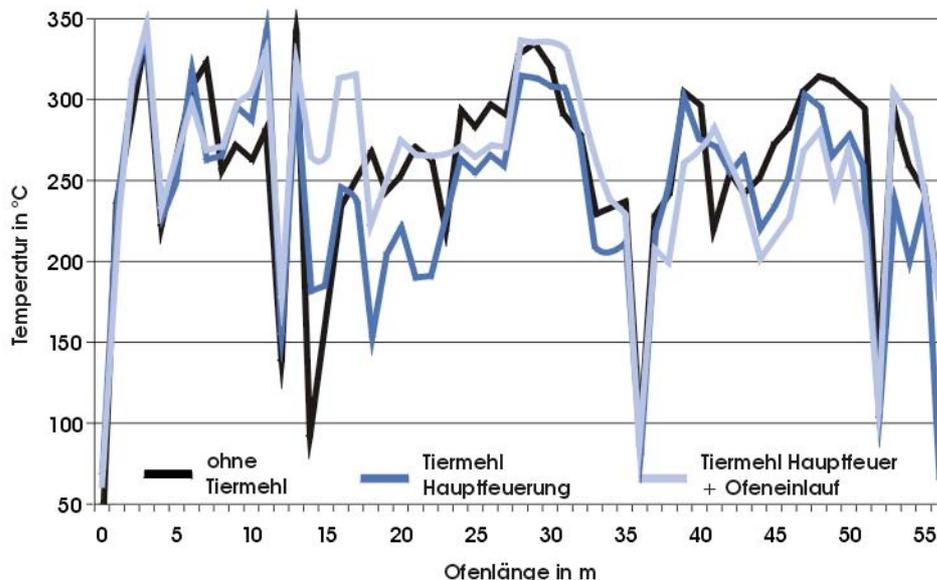


Bild 1: Mittlere Ofenwandtemperatur bei unterschiedlichem Einsatz von Tiermehl

und Altöl reduziert wurden. Bei Tiermehleinsatz zeigten sich tendenziell geringere Temperaturen im Bereich des Ofenauslaufs bei gleichzeitig etwas höheren Temperaturen im Bereich des Ofeneinlaufs. Die hellblaue Kurve stellt die Temperaturverteilung auf der Ofenwand bei Einsatz von 1,8 t/h Tiermehl in der Hauptfeuerung und 0,7 t/h im Ofeneinlauf dar. Die übrigen Brennstoffe blieben gegenüber der dunkelblauen Kurve unverändert. Hier zeigt sich eine noch geringere Ofenwandtemperatur im Bereich des Ofenauslaufs und noch etwas höhere Wandtemperatur im Ofeneinlaufbereich. Die gemessenen Wandtemperaturen deuten auf eine längere Flamme bei Tiermehleinsatz hin. Auch die mikroskopischen Bilder von Klinkeranschliffen bestätigen, dass sich bei Tiermehleinsatz eine längere Vorkühlzone ausbildete. An zwei der drei Drehofenanlagen hatte der Tiermehleinsatz in der Hauptfeuerung eine Erhöhung der NO_x -Emissionen bis zu 20 % zur Folge. Tiermehle enthalten vergleichsweise hohe Gehalte an Brennstoff-Stickstoff, der bei Verbrennung je nach Sauerstoffangebot in der Sinterzone zu einer NO-Bildung beitragen kann. Die Erfahrungen aus anderen Zementwerken zeigen, dass eine solche Erhöhung der NO_x -Emissionen jedoch vermieden werden kann, wenn die Einstellung der Feuerung entsprechend angepasst wird. Der Einsatz von Tiermehl im Ofeneinlauf oder im Calcinator führte dagegen zu einer Verringerung der NO_x -Emissionen gegenüber dem Einsatz anderer Brennstoffe. Besonders niedrige NO_x -Emissionen ergaben sich, wenn Blutmehl anstatt von Tiermehl im Ofeneinlauf oder Calcinator eingesetzt wurde. Analog zu den Erfahrungen mit dem Einsatz von Altreifen im Ofeneinlauf bewirkt die Verbrennung des Tiermehls in diesem Bereich der Ofenanlage lokal nah- oder unterstöchiometrische Bedingungen, die zur Unterdrückung der NO-Bildung aus dem Tiermehl oder sogar zur Minderung des NO aus der Hauptfeuerung führen können.

Die Zugabe von Tiermehl im Calcinator wurde an der dritten Ofenanlage untersucht. In **Bild 2** sind die NO_x -Konzentrationen im Rohgas (bezogen auf 10 % O_2) der Ofenanlage in Abhängigkeit vom Sauerstoffangebot im Ofeneinlauf dargestellt. Aus dem Bild wird ersichtlich, dass der eingesetzte Brennstoff einen maßgeblichen Einfluss auf die im Calcinator ablaufende NO-Bildung bzw. den NO-Abbau hat. Bei der Brennstoffart spielen der Flüchtigengehalt, der Gehalt an Brennstoff-Stickstoff, die Bindungsform des Brennstoffstickstoffs und die Feinheit des Brennstoffs eine entscheidende Rolle. Bei einem hohen Flüchtigengehalt werden während der Pyrolyse des Brennstoffs größere Mengen an Kohlenwasserstoffradikalen und NH_3 -Verbindungen freigesetzt, durch die NO abgebaut werden kann. Weist der Brennstoff zudem höhere Stickstoffgehalte auf, so werden bei der Pyrolyse deutlich größere Mengen an NH_3 -Verbindungen freigesetzt, wodurch der NO-Abbau ebenfalls begünstigt wird. Blutmehl ist mit einem Stickstoffgehalt von ca. 18 M.-% deutlich stickstoffreicher als Tiermehl mit rd. 9 M.-%, sodass bei Blutmehleinsatz bei der Pyrolyse wahrscheinlich deutlich größere Mengen von NH_3 -Verbindungen und Kohlenwasserstoffen als Zwischenprodukte entstehen, die über eine SNCR-Reaktion zu einer NO-Minderung führen. Dagegen läuft die Verbrennung von Brennstoffen mit geringem Flüchtigengehalt (z.B. Kohlenstaub) deutlich langsamer ab. Dadurch wird der zur Verfügung stehende Sauerstoff nicht so schnell verbraucht und der NO-Abbau fällt geringer aus. Zudem weist Kohlenstaub mit ca. 0,6 M.-% nur geringe Stickstoffgehalte auf, sodass die Bildung von NH_3 -Verbindungen und somit der NO-Abbau deutlich geringer ist, als bei Einsatz von Tiermehl oder Blutmehl.

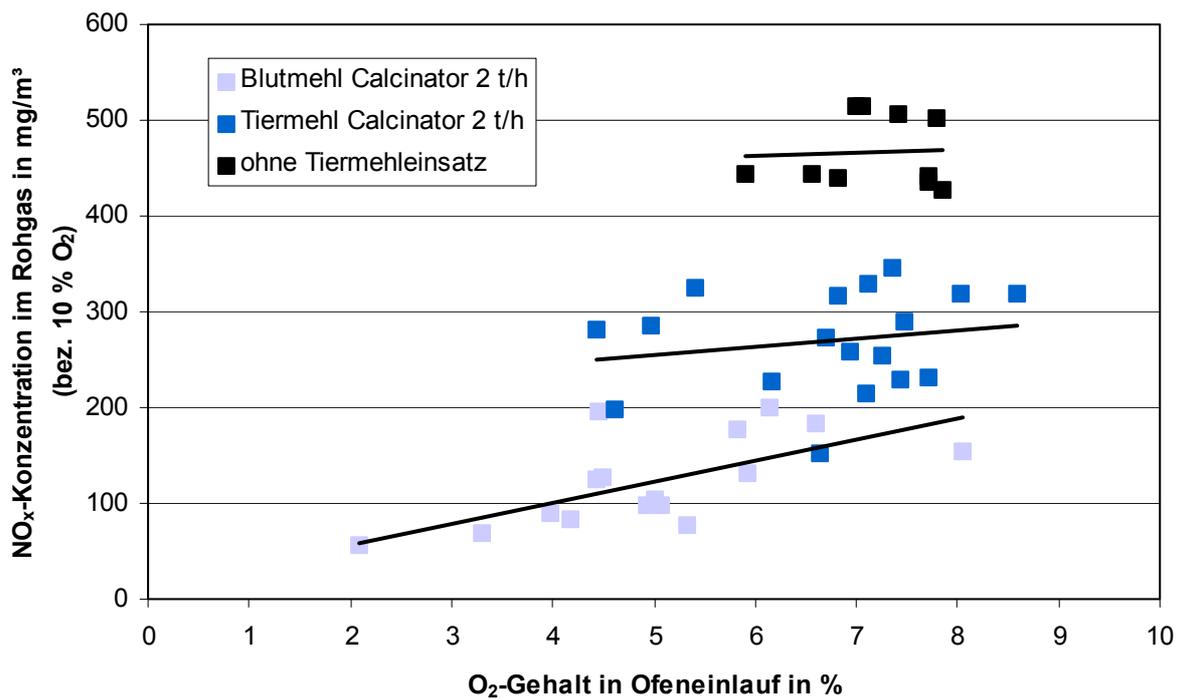


Bild 2: Einfluss des Tiermehleinsatzes auf die NO_x-Konzentration im Rohgas einer Drehofenanlage

Durch den Tiermehleinsatz erhöhten sich in allen untersuchten Fällen vor allem die Chlor- und in geringerem Umfang auch die Schwefeleinträge in die Ofenanlage. Da während der Versuche die Bypass-Systeme mit gleichbleibender Bypassrate betrieben wurden, hatte der erhöhte Chloreintrag auch einen Anstieg der Chlorgehalte im Heißmehl zur Folge.

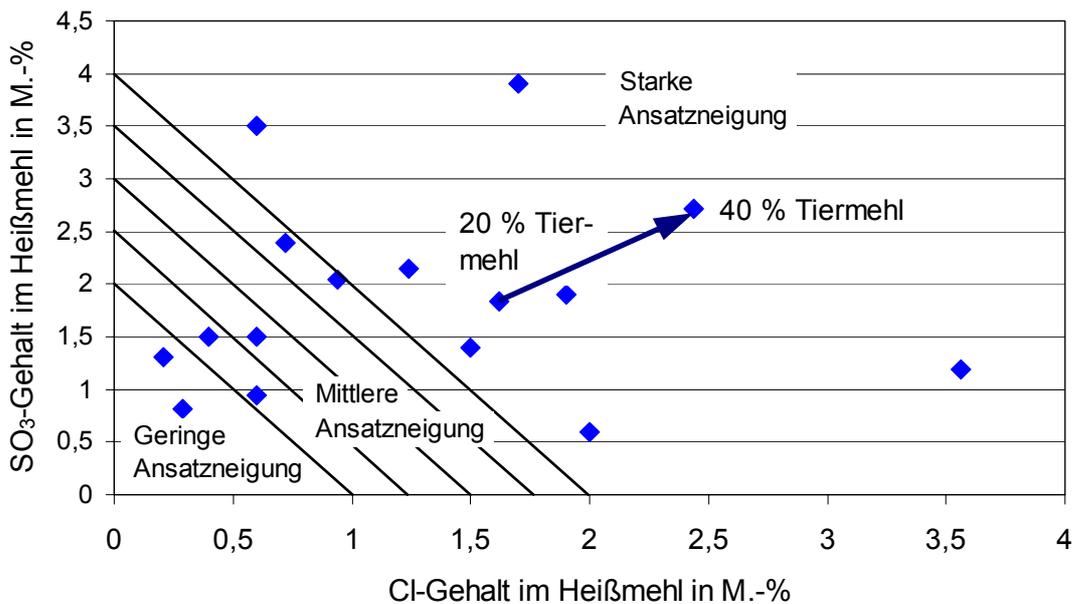


Bild 3: Einfluss des Tiermehleinsatzes auf die Ansatzneigung einer Drehofenanlage

Besonders starke Erhöhungen der Stoffkreisläufe wurden in Werk 1 festgestellt, wo in einem Bilanzversuch der Tiermehleinsatz von ursprünglich 20 % auf 40 % der Feuerungswärmeleistung gesteigert wurde. Wie aus dem **Bild 3** hervorgeht, erhöhte sich durch den 40 %igen Tiermehleinsatz der Chlorgehalt im Heißmehl innerhalb eines Tages gegenüber 20 %igem Tiermehleinsatz von 1,6 M.-% auf 2,5 M.-%. Zudem hatte die längere Flamme bei erhöhtem Tiermehleinsatz auch eine veränderte Schwefeleinbindung im Klinker zur Folge. Trotz des Anstiegs der Chlor- und Schwefelgehalte im Heißmehl war die Ansatzbildung im Vorwärmer während des Versuchszeitraums jedoch beherrschbar. Im Dauerbetrieb würde man auf die Erhöhung des Chlorgehalts im Heißmehl mit einer Anpassung der Bypassrate reagieren, um das Niveau des Chlorkreislaufs auf das übliche Niveau abzusenken.

Auswirkungen des Phosphatgehalts auf die Zementeigenschaften

Mit der Verwendung von Tiermehl beim Klinkerbrennprozess ist im Allgemeinen ein vermehrter Phosphateintrag verbunden. In der Praxis bestehen überwiegend positive Erfahrungen hinsichtlich der Produktqualität, solange der Phosphatgehalt im Zementklinker deutlich unterhalb von 1 % liegt. Die Auswirkungen höherer Phosphatgehalte auf die Klinkermineralogie und damit auf das Erstarrungsverhalten und die Festigkeitsentwicklung von Zement waren bislang noch nicht hinreichend bekannt.

Untersuchungen an den Werksklinkern

Zur Untersuchung der Auswirkungen des Phosphatgehaltes auf die Zementeigenschaften wurden aus den gemahlenden Werksklinkern durch Zugabe entsprechender Sulfatträger Zemente hergestellt und die Zementeigenschaften untersucht. Bei den untersuchten Zementen zeigte sich durch den erhöhten Phosphateintrag keine wesentliche Veränderung des Erstarrungsverhaltens. Bei zwei der untersuchten Klinker wurde keine Veränderung der Festigkeitsentwicklung festgestellt. Bei einem Klinker wurden geringfügig niedrigere Frühfestigkeiten bei höherer 28 d-Festigkeit gemessen.

Untersuchungen an Laborklinkern

Im Labor wurden Klinker mit repräsentativer Zusammensetzung und Phosphatgehalten von bis zu 8,0 M.-% P_2O_5 gebrannt. Dabei wurde der Einfluss des Phosphatgehalts auf den Verlauf der chemisch-mineralogischen Reaktionen in Abhängigkeit von der Temperatur beobachtet. Im Anschluss wurden aus den Klinkern Zemente hergestellt und hinsichtlich ihrer Produkteigenschaften untersucht. Neben der Durchführung der üblichen, genormten Zementprüfverfahren wurde besonderes Augenmerk auf anwendungsnahe Prüfbedingungen gelegt. Somit galt das Interesse auch dem Temperatureinfluss auf die Zementhydratation und die Festigkeitsentwicklung sowie der Wechselwirkung mit marktüblichen Fließmitteln.

Einfluss des Phosphats auf die Klinkerzusammensetzung

Die Untersuchungen zeigten, dass Phosphat aktiv an den Reaktionen während des Klinkerbrandes beteiligt ist und die Stabilitätsgrenzen einzelner Phasen verschiebt. Dabei ist es so mobil, dass es auch bei einer äußerlichen Zufuhr weitgehend gleichmäßig über den Granalienquerschnitt der Klinker nachgewiesen werden kann. Das Phosphat wird während des

Klinkerbrennprozesses zunächst an Calcium in Form des Hydroxylapatits gebunden. Bei höheren Temperaturen wird dieser instabil und reagiert mit Silicium zunächst zu einem Mischkristall aus Dicalciumsilicat und Tricalciumphosphat (C_2S-C_3P), der mit $\beta-C_2S$ lückenlos mischbar ist. Reicht das CaO-Angebot aus, kann dieser phosphathaltige Mischkristall weiter zu einem phosphathaltigen Alit reagieren. Bedingt durch den Phosphateintrag verringert sich die Viskosität der Klinkerschmelze, so dass das Alitwachstum begünstigt wird. Mit zunehmendem Phosphateintrag bilden sich C_2S-C_3P -Mischkristalle mit der Struktur von $\alpha'-C_2S$ und $\alpha-C_2S$ (**Bild 4**). Diese Verbindungen können überstöchiometrisch Calcium einbauen. Daher steigt der Freikalkgehalt bei Phosphatgehalten von >2 M.-% P_2O_5 zunächst etwas an (**Bild 5**), nimmt aber bei Phosphatgehalten von >5 M.-% mit zunehmendem Anteil von $\alpha'-C_2S$ und $\alpha-C_2S$ wieder ab. In den Dicalciumsilicaten wird anteilig mehr Aluminium als in den mit steigendem Phosphateintrag abnehmenden Alit eingebaut. Die Grundmassephasen nehmen somit in Summe ab, wobei sich vor allem der C_3A -Anteil reduziert (Bild 5). Die aluminathaltigen Phasen bleiben phosphatfrei.

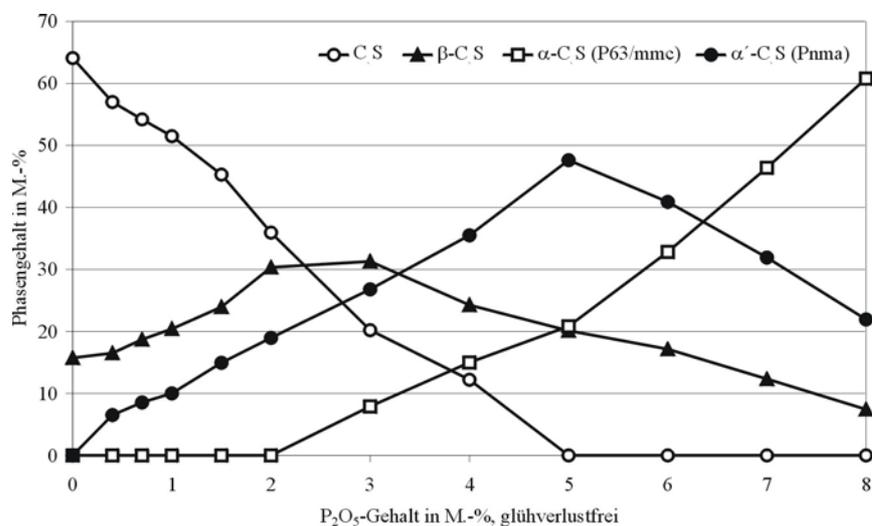


Bild 4: Silicatischer Phosphatbestand von Laborklinkern in Abhängigkeit vom Phosphatgehalt

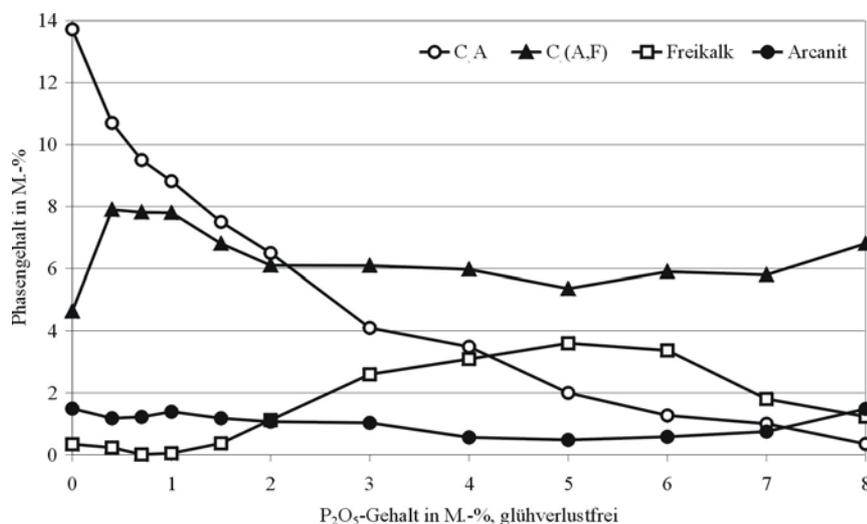


Bild 5: Weiterer Phasenbestand von Laborklinkern in Abhängigkeit vom Phosphatgehalt

Einfluss von Phosphat auf die Produkteigenschaften

Die Auswirkungen steigenden Phosphateintrags in den Klinker auf die Produkteigenschaften wurden an Laborzementen aus Klinkern mit P_2O_5 -Gehalten von bis zu 2,0 M.-% ermittelt. Die Frühfestigkeiten sinken bis zu ca. 1,0 M.-% P_2O_5 im Klinker bedingt durch den reduzierten Alit- und C_3A -Gehalt zunächst nur geringfügig. Bei höheren Phosphatgehalten nehmen sie dann stärker ab. Durch eine Erhöhung des Kalkstandards im Klinker kann der Verringerung des Alitgehalts und dem damit verbundenen Frühfestigkeitsverlust entgegengewirkt werden. Die 28-Tage-Festigkeiten nehmen bis 1,0 M.-% P_2O_5 leicht zu und sinken bis 2,0 M.-% P_2O_5 wieder auf das Ausgangsniveau des phosphatfreien Vergleichzements. Bedingt durch den abnehmenden C_3A -Gehalt sinkt der Sulfatbedarf, der benötigt wird, um ein optimales Erstarrungsverhalten sicherzustellen. Bleibt das Sulfatangebot gleich, nehmen die Erstarrungszeiten zunächst zu. Mit weiter abnehmendem C_3A -Gehalt führt dies, bei gleich bleibendem Sulfatangebot, zu einer Übersulfatisierung und der Bildung von Sekundärgips, der die Erstarrungszeiten wiederum verkürzt. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass die Einbindung des Phosphats in Klinker sich weniger auf die primäre Ettringitbildung auswirkt, sondern den Festigkeitsaufbau aufgrund einer verzögerten Bildung von CSH-Phasen behindern kann. Ein Einfluss von Phosphat auf die Wirkung von Fließmitteln konnte nicht beobachtet werden. Die Auswirkungen auf das Hydratationsverhalten bei Verwendung von Polycarboxylatether waren beispielsweise bei den untersuchten Mischungen sowohl bei 20 °C als auch bei 8 °C nur gering. Allerdings wurden bei 8 °C und Verwendung von Calciumligninsulfonat, das aufgrund seines Wirkstoffs verzögernd wirken kann, nur sehr geringe Frühfestigkeiten beobachtet. Dies ist jedoch nicht auf eine Wechselwirkung des Phosphats mit den Fließmitteln, sondern lediglich auf die zusätzliche, auch ohne Fließmittel beobachtete Minderung der Frühfestigkeit durch den Phosphateintrag in den Klinker zurückzuführen.

Die Untersuchungen zeigten, dass sich Phosphatgehalte von bis zu 1,0 M.-% nicht nachteilig auf die Klinker- und Zementeigenschaften auswirken. Der mit zunehmendem Phosphateintrag steigende Calcium-Bedarf kann jedoch eine Abnahme des Alit-Gehalts im Klinker bewirken und zur Herabsetzung insbesondere der Frühfestigkeit von Zement führen. Dieser Einfluss lässt sich durch eine Erhöhung des Kalkstandards vermindern.