

Rohmaterialbedingte SO₂-Emissionen



Das Auftreten erhöhter Schwefeldioxidemissionen ist bei Drehofenanlagen der Zementindustrie fast ausschließlich auf leichtflüchtige Schwefelverbindungen in den Rohstoffen zurückzuführen, die in Kalksteinlagerstätten einiger Regionen Deutschlands auftreten.

Zur Beurteilung des Reaktionsverhaltens der Schwefelverbindungen im Vorwärmer kann nach Ergebnissen von Labor- und Ofenuntersuchungen davon ausgegangen werden, daß der Schwefel im Ofenmehl als leichtflüchtiges Sulfid, mittelflüchtiges Sulfit und schwerflüchtiges Sulfat vorliegt. Nach der Aufgabe des Ofenmehls in den Vorwärmer wird der sulfidische Schwefel im Temperaturbereich zwischen 370 und 420 °C ausgetrieben und zu SO₂ oxidiert. Calciumsulfit disproportioniert zwischen 500 und 600 °C zu Calciumsulfid und Calciumsulfat. Das Calciumsulfat ist bis zu hohen Temperaturen stabil und gelangt mit dem Brenngut in den Ofen.

Grundsätzlich kann davon ausgegangen werden, daß Calciumsulfid und -sulfit quantitativ zersetzt werden. Für die Höhe der SO₂-Emissionen wären dann vor allem der Sulfid-Gehalt im Rohstoff und das Maß der Wiedereinbindung des Schwefeldioxids entscheidend. Die bisher im Forschungsinstitut durchgeführten Untersuchungen lassen jedoch erkennen, daß die SO₂-Emission einer Ofenanlage sich nicht proportional zum Sulfidgehalt im Ofenmehl verhält und die Einbindung offenbar auf unterschiedliche Weise beeinflusst werden kann.

Bild I zeigt SO₂-Konzentrationsprofile in Zyklonvorwärmern mit vier, fünf bzw. sechs Stufen sowie im nachgeschalteten Abgasweg verschiedener Anlagen. In allen betrachteten Fällen enthält das Ofenmehl erhöhte Gehalte an sulfidischen Schwefelverbindungen. Aus dem Bild wird deutlich, daß bei allen Ofenanlagen in den beiden untersten Zyklonstufen kein SO₂ gemessen wurde, obwohl im Ofeneinlauf z.T. erhebliche SO₂-Gehalte vorlagen, die den inneren Schwefelkreislauf zwischen Ofen und Vorwärmer kennzeichnen. Im Calcinationsbereich tritt eine vollständige Bindung des SO₂, durch CaO aus frisch entsäuertem CaCO₃ ein. Die SO₂-Konzentration im Rohgas nimmt mit höherer Anzahl an Zyklonstufen und damit geringerer Gastemperatur bei der Mehlaufgabe deutlich zu.

Dieser Anstieg ist auf eine Verlangsamung der Einbindungsreaktion und die Zersetzung und Oxidation von Sulfiden aus dem Rohmaterial zurückzuführen. Das freigesetzte SO₂ wird in um so geringerem Maße eingebunden, je niedriger die Brennguttemperatur wird. Erst in der Rohmühle kommt es durch neugebildete reaktive Oberflächen in Verbindung mit einer feuchten Gasatmosphäre zu einer Wiedereinbindung des SO₂, so daß die SO₂-Konzentration im Reingas in der Regel geringer ist als die im Rohgas der Zyklonstufen. Dem entspricht auch der in **Bild II** wiedergegebene Zusammenhang zwischen SO₂-Einbindungsgrad, bezogen auf den Sulfideintrag über das Ofenmehl und der Rohgastemperatur verschiedener Anlagen.

In Ofenanlagen mit Rostvorwärmern (LEPOL-Vorwärmer) wird das Brenngut im Gegensatz zu Anlagen mit Zyklonvorwärmer in Form von Granalien mit einem Wassergehalt von 10-14 M.-% aufgegeben. In der Trockenkammer des Vorwärmers werden die Granalien auf eine Temperatur von 350 bis 450 °C erwärmt. In der nachfolgenden Heißkammer wird das Brenngut auf über 800 °C erwärmt und anschließend dem Ofen aufgegeben. Betriebsversuche des FIZ zeigen, daß bis zum Eintritt des Brennguts in die Heißkammer in den Granalien ca. 20 bis 50 % des Sulfids zersetzt werden. Bei einer Gastemperatur von ca. 1000 °C in der Heißkammer setzt von der Granalienoberfläche ins Innere fortschreitend die Entsäuerung des Calciumcarbonats ein. Gleichzeitig wird das verbliebene Sulfid zersetzt und das entstandene SO₂ diffundiert zur Oberfläche der Granalien. Eine Wiedereinbindung des SO₂ kann dabei, ähnlich dem Einbindungsvorgang im Calcinationsbereich von Anlagen mit Zyklonvorwärmer, noch in den Granalien durch CaO aus dem frisch entsäuerten CaCO₃ erfolgen. Dem bereits in der Trockenkammer entstandenen oder in der Heißkammer in den Granalien gebildeten und nicht wieder eingebundenen SO₂ stehen als weitere Reaktionspartner die CaO-haltigen Bestandteile des Zwischengasstaubes oder aber das CaCO₃ des Brenngutes in Verbindung mit einer feuchten Gasatmosphäre in der Trockenkammer zur Verfügung. Aufgrund dieser Reaktionsabläufe ist nach den bisherigen Untersuchungsergebnissen mit keinen nennenswerten rohmaterialbedingten Emissionen im Rohgas zu rechnen. **Bild III** zeigt den Sulfidgehalt von Aufgabegut, Filter- und Zwischengasstaub sowie den Verlauf des Sulfidgehaltes der Granalien einer Rostvorwärmeranlage bei den entsprechenden Prozeßtemperaturen. Die Granalien wurden entlang der rechten und linken Rostseite von der Aufgabe bis zum Ende der Heißkammer beprobt.

Die vorliegenden Untersuchungsergebnisse haben gezeigt, daß bei Anlagen mit Zyklonvorwärmer ohne zusätzliche Maßnahmen allein durch verfahrenstechnische oder betriebliche Maßnahmen eine erfolversprechende Minderung rohmaterialebedingter SO_2 -Emissionen kaum möglich ist. Der Betrieb der Ofenanlage im Verbund mit der Mahltrocknung gehört dabei noch zu den wirksamen Primärmaßnahmen zur Emissionsminderung. Eine Fahrweise der Ofenanlage mit erhöhtem Luftüberschuß begünstigt die SO_2 -Einbindung im Bereich der oberen Zyklonstufen nicht, da die Temperaturen in diesem Bereich für eine wirksame Einbindung zu gering sind. Zudem stehen dieser Fahrweise eine Reihe von wirtschaftlichen Gründen entgegen. Bei mehreren deutschen Zementwerken wurden daher Versuche zur sekundären SO_2 -Minderung mit dem Trockenadditivverfahren durchgeführt. Dabei wird ein Additiv, meist Calciumhydroxid, bei Temperaturen von 350 und 500 °C dem Rohgas zudosiert oder erfolgt als Zugabe zum Ofenmehl. Versuche mit anderen, preisgünstigeren Additiven, wie z.B. teilentsäuertem Rohmehl oder Branntkalk führten nicht zum gewünschten Ziel. Bei einer Zugabe von Calciumhydroxid als Additiv konnten die SO_2 -Konzentrationen im Reingas unter den TA Luft-Grenzwert von 0,40 g/m³ gesenkt werden. Das Additiv muß dabei jedoch in einer deutlich überstöchiometrischen Menge zugegeben werden, da die Partikeloberflächen des Kalkhydrats durch Konkurrenzreaktionen mit CO_2 passiviert werden und es zudem zu keiner vollständigen Vermischung des Rohgases mit dem Additiv kommt.

Das SO_2 wird durch das Additiv überwiegend als Sulfat oder Sulfit gebunden und mit dem Rohmehl bzw. dem Elektrofilterstaub in den Ofen zurückgeführt. Diese Schwefelmengen erhöhen den inneren Schwefelkreislauf und können zu gravierenden Störungen des Gesamtsystems infolge verstärkter Ansatzbildung im Ofen oder im Steigschacht führen. Wie aus **Bild IV** hervorgeht, ist das in erster Linie dann der Fall, wenn das Kreislaufniveau von Schwefel und Chlor in der Ofenanlage bereits ohne Additivzugabe verhältnismäßig hoch ist und der Schwefelkreislauf durch die SO_2 -Einbindung weiter erhöht wird. Aus dem Bild geht in der Tendenz hervor, daß die Neigung zur Ansatzbildung mit steigendem Sulfat- bzw. Chloridgehalt im Heißmehl zunimmt. Während bei der Ofenanlage A beispielsweise eine starke Ansatzbildung festzustellen war, konnten die Anlagen B, G und L im Dauerbetrieb mit Calciumhydroxidzugabe betrieben werden. Ofenanlage A ist aus diesem Grund nur dann ohne Störung zu betreiben, wenn die Sulfat- und Chloridkreisläufe durch einen Bypass verringert werden.

In den Fällen, in denen Sekundärmaßnahmen an Ofenanlagen mit Rostvorwärmer erforderlich sind, bieten sich als Zugabeorte für Calciumhydroxid die Trockenkammer und die Rohgasleitung an. Die Zugabe des Additivs in die Trockenkammer ist aufgrund der geringen Oberfläche der Granalien jedoch weniger effektiv. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Zugabe des Additivs in das Rohgas. Bei einer Temperatur von 100 bis 120 °C wäre allerdings eine längere Reaktionsstrecke notwendig.

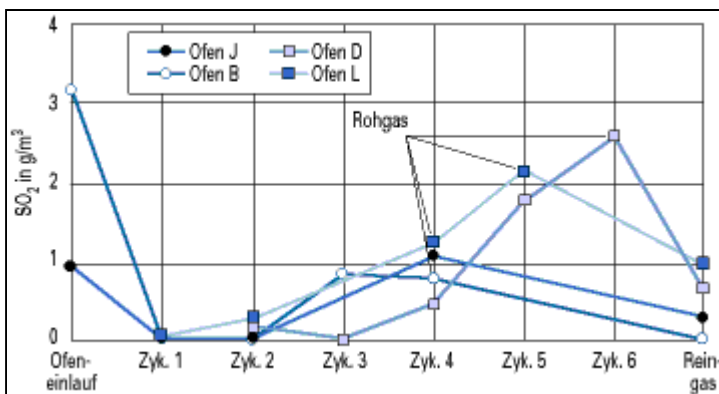


Bild I: SO_2 -Konzentrationsprofil in Zyklonvorwärmern mit unterschiedlicher Stufenzahl (Verbundbetrieb)

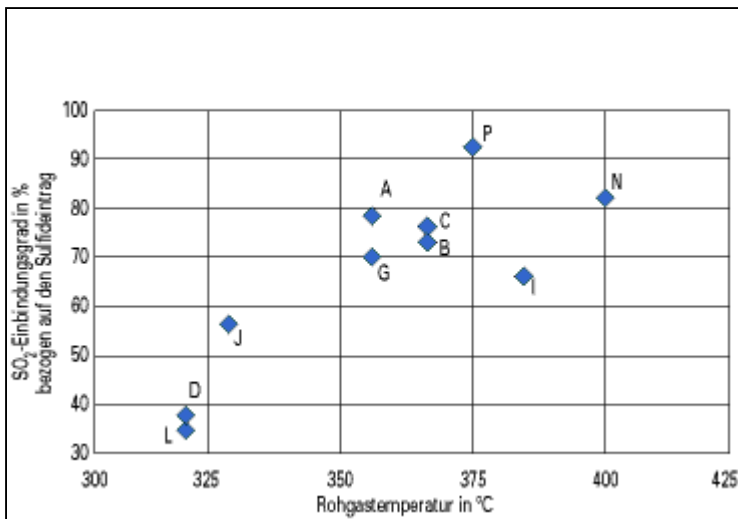


Bild II: Einfluß der Rohgastemperatur auf die SO₂-Einbindung

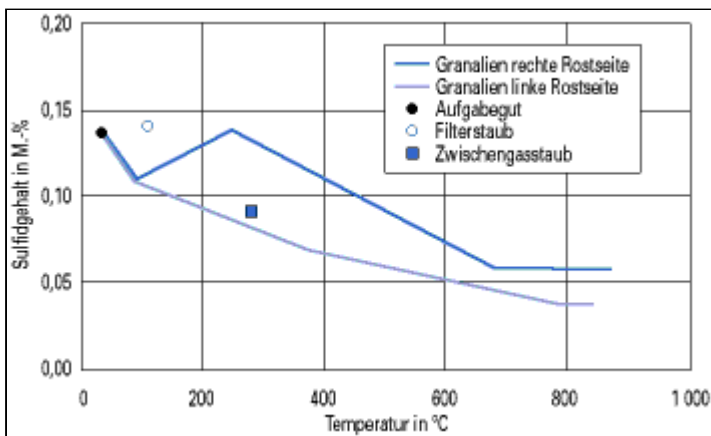


Bild III: Sulfid-Gehalt in Aufgabegut, Stäuben und Granalien bei einem Ofen mit Rostvorwärmer

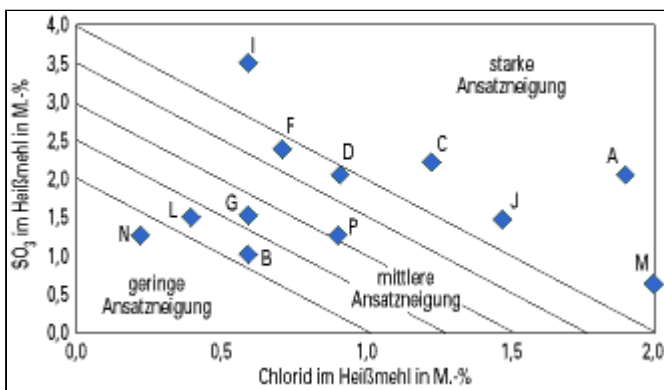


Bild IV: Ansatzneigung aufgrund von Schwefel- und Chlorkreisläufen

