



Sekundärbrennstoffe beeinflussen die Emissionen der Drehrohröfen nicht

**Ein Schwerpunkt in der Diskussion um den Einsatz von Sekundärbrennstoffen in der Zementindustrie ist die Frage, inwieweit diese die Emissionen der Drehrohröfen der Zementindustrie beeinflussen. Wie Untersuchungen des Forschungsinstituts bestätigen, ist der überwiegende Anteil der Emissionen von Zementwerken nicht auf die eingesetzten Brennstoffe zurückzuführen, sondern auf die zur Stoffumwandlung eingesetzten Rohstoffe und auf die hierfür erforderlichen Prozeßbedingungen.**

Die für die Klinkerherstellung eingesetzten Rohstoffe Kalkstein, Mergel, Ton, Sand usw. enthalten, da es sich um natürliche Gesteine handelt, neben den erwünschten Hauptbestandteilen auch eine Vielzahl von Nebenbestandteilen. In Abhängigkeit von ihrer chemischen Zusammensetzung können diese in unterschiedlicher Form zu Emissionen beitragen. So resultieren organische und Kohlenmonoxidemissionen aus der organischen Matrix, die in praktisch allen Gesteinsformationen enthalten ist. Auch das Auftreten von erhöhten Schwefeldioxidemissionen ist in fast allen Fällen allein auf den Rohstoff zurückzuführen. Sie entstehen beim Abrösten sulfidischer Rohstoffbestandteile wie Pyrit und Markasit. Schwermetalle liegen als Spurenstoffe in der Natur in anorganischer Bindung praktisch überall vor. Auch organisch gebundene Metalle wie Eisen, Kupfer, Vanadium, Arsen, Zink wurden in sogenannten Kerogenen, das sind organische Komponenten fossilen Ursprungs, gefunden. Chloride und Fluoride sind in der Natur stark verbreitet. Fluoride finden sich in Ton, Chloride als Nebenbestandteile im Kalkstein und Mergel. Die Fluoridemissionen sind niedrig, da das Fluor in das Produkt eingebaut wird. Chlor wird in sehr geringen Mengen als Salz gebunden emittiert oder über Chloridbypässe aus dem Ofensystem abgezogen. Auch Stickstoffoxide können in geringen Mengen durch flammenlose Erhitzung von Rohstoffen entstehen. Weiterhin werden auch Ammoniak und Ammoniumsalze in geringen Konzentrationen aus den Rohstoffen freigesetzt und teilweise emittiert.

### Organische Emissionen

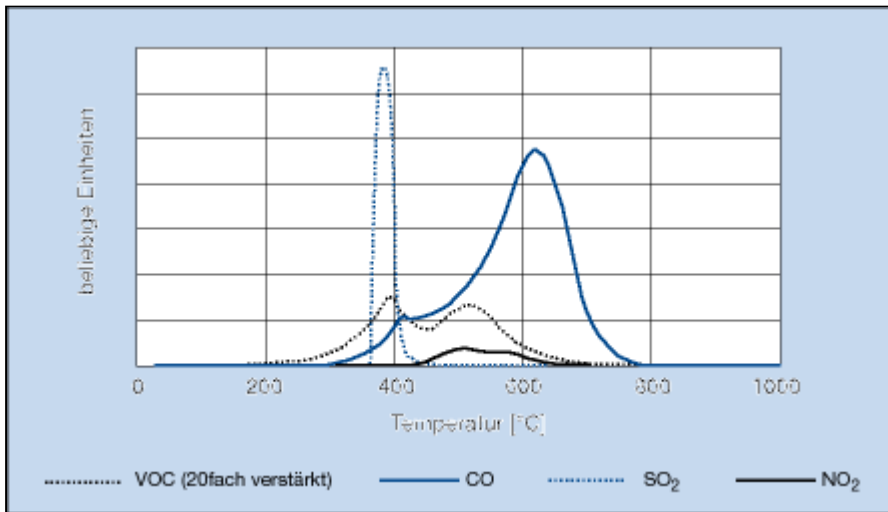
Wie das Bild zeigt, beginnt die Freisetzung von Kohlenmonoxid und von organischen Verbindungen bereits bei Temperaturen unter 300 °C und ist bei 650 °C abgeschlossen. Wie die Kurve zeigt, werden zunächst flüchtige organische Bestandteile aus dem Mehl ausgetrieben. Mit zunehmender Temperatur werden diese Verbindungen zu Kohlenmonoxid oxidiert, bis etwa bei Temperaturen oberhalb von 700 °C die vollständige Umsetzung zu Kohlendioxid möglich ist. Schwerflüchtige, bitumenartige Verbindungen, die ebenfalls in den Rohstoffen enthalten sind, werden erst bei noch höheren Temperaturen zersetzt. Bei diesen erfolgt dann eine vollständige Verbrennung zu CO<sub>2</sub>. Bei 850 °C, das entspricht etwa der Mehltemperatur im Ofeneinlauf einer Ofenanlage, sind die organischen Stoffe bis auf Spuren von Restkoks abgebaut. Nach Untersuchungen des Forschungsinstituts werden nur etwa 0,5 bis 2 % als organische Verbindungen und 5 bis 25 % als Kohlenmonoxid emittiert. Der größte Teil wird vollständig zu Kohlendioxid oxidiert. Eine Verminderung dieser Emissionen durch betriebstechnische Maßnahmen, z. B. durch Erhöhung des Luftüberschusses, ist nicht möglich.

### Rohmaterialbedingtes SO<sub>2</sub>

Wie das dargestellte Bild zeigt, wird SO<sub>2</sub> in einem sehr schmalen Temperaturbereich zwischen 370 und 420 °C aus den Rohstoffen freigesetzt. Zurückzuführen ist dies auf die Umsetzung von Pyrit und Markasit (FeS<sub>2</sub>). Es ist davon auszugehen, daß die leichtflüchtigen Schwefelverbindungen zunächst vollständig zu SO<sub>2</sub> oxidiert werden. Für die Höhe der SO<sub>2</sub>-Emissionen dürfte deshalb allein das Maß der Wiedereinbindung des Schwefeldioxids entscheidend sein, die von den Reaktionsbedingungen (Temperatur, Sauerstoffgehalt) abhängen. Eine Korrelation zwischen dem Sulfidgehalt in den Rohstoffen und den SO<sub>2</sub>-Emissionen wurde bei den deutschen Zementwerken nicht festgestellt. Da die SO<sub>2</sub>-Einbindung mit sinkender Temperatur abnimmt, wurde bei Ofenanlagen mit fünf und sechs Zyklonstufen eine schlechtere SO<sub>2</sub>-Wiedereinbindung festgestellt als bei Ofenanlagen mit vier Zyklonstufen. Der Sauerstoffgehalt hat vor allem im Bereich zwischen 1 und 4 % O<sub>2</sub> eine wesentliche Auswirkung. Eine Erhöhung über 4 % O<sub>2</sub> hinaus führt zu keiner weiteren nennenswerten Minderung.

Als betriebliche Minderungsmaßnahme ist dieser Effekt jedoch kaum zu nutzen, da eine Erhöhung des Sauerstoffgehalts in der Ofenanlage sich negativ auf die NO<sub>x</sub>-Emission und die Abgasverluste, daß heißt auch auf den Energieverbrauch, auswirkt. Deshalb kommen heute bei Ofenanlagen, die pyrithaltige Rohstoffe verarbeiten, Sekundärmaßnahmen zum Einsatz. Bei dem sogenannten Trockenadditiv-Verfahren

wird ein Additiv, meist Calciumhydroxid, dem Ofenmehl oder dem Rohgas zugegeben. Das Kalkhydrat bindet das  $\text{SO}_2$  unter Bildung von Calciumsulfat. Da dieses im Elektrofilter abgeschieden und zusammen mit dem Staub in der Regel dem Ofenmehl wieder zugegeben wird, kommt es zur Verstärkung von Schwefelkreisläufen in der Ofenanlage. In Verbindung mit Chlor- und Alkalikreisläufen kann dies zu vermehrter Ansatzbildung im Ofeneinlaufbereich, im Gassteigschacht und in den unteren Zyklonstufen führen. Soweit dies technisch möglich ist, ist in diesen Fällen eine gezielte Ausschleusung von Schwefel aus dem inneren Kreislauf empfehlenswert.



Ausgaskurven verschiedener Gase (Thermogramme)

