



# BEHANDLUNG VON ABFÄLLEN IN DER ZEMENTINDUSTRIE

Barbara REITER  
Reinhard STROH

**MONOGRAPHIEN  
BAND 72**

Wien, Dezember 1995

Bundesministerium für Umwelt



**Autoren:** Barbara Reiter, Reinhard Stroh  
**Übersetzung:** Irmgard Zach

**Titelphoto:** Drehrohfen des Perlmooser Zementwerkes in Mannersdorf/Niederösterreich,  
(B. Gröger). Mit freundlicher Genehmigung der Werksleitung

*Das Umweltbundesamt bedankt sich bei der Österreichischen Zementindustrie für die gute Zusammenarbeit*

## **Impressum**

Medieninhaber und Herausgeber: Umweltbundesamt, 1090 Wien, Spittelauer Lände 5

Druck: Riegelnik, 1080 Wien

© Umweltbundesamt, Wien, Dezember 1995  
Alle Rechte vorbehalten  
ISBN 3-85457-279-4

## RESÜMEE

### 1. Abfalleinsatz in der Zementindustrie

In Österreich wurden im Jahr 1993 an 13 Standorten rund 3.700.000 t Klinker und daraus 4.900.000 t Zement produziert. Importen, vorallem aus Slowakei, Tschechien und Ungarn von 840.000 t im Jahr 1994 steht ein Export an Zement von 35.000 t gegenüber. Die Zementindustrie zählt zu den rohstoff- und energieintensiven Industriezweigen. Zur Produktion von 3.678.293 t Klinker im Jahr 1993 wurden 5.830.089 t Rohmehl eingesetzt. Der spezifische Energiebedarf liegt bei 3,45 GJ/ t<sub>Klinker</sub>, wodurch sich ausgehend von der maximalen Klinkerkapazität der österreichischen Zementanlagen ein maximaler Energiebedarf zum Brennen des Klinkers von 18.186 TJ/a errechnet. Im Jahr 1993 lag der Anteil der Zementindustrie mit etwa 14.100 TJ Gesamtenergiebedarf (ca. 90 % = 12.690 TJ sind Brennenergiebedarf) bei 6,2 % des Energiebedarfes der Industrie.

Beim Zementerzeugungsprozeß gibt es vier Möglichkeiten der Zufuhr von Material:

- als Rohmaterial
- in der Sekundärfeuerung zur Vorcalciniierung
- in der Hauptfeuerung des Drehrohrofens
- als Zumahlstoff bei der Zementmahlung.

Neben natürlichen Rohstoffen und fossilen Brennstoffen setzt die Zementindustrie Abfälle als sogenannte „Sekundärrohstoffe“, „Sekundärzumahlstoffe“, „Sekundärbrennstoffe“ bzw. „Ersatzbrennstoffe“ ein.

*Abfälle, die in der österreichischen Zementindustrie im Jahr 1993 eingesetzt wurden*

Abfallart	Menge [t/a]
<b>Ersatzbrennstoffe</b>	
Altreifen	32.000
Kunststoffe	242
Altöl	21.273
Lösemittel	4.755
Talölpech	179
Papierschlämme	13.808
sonstige	6.304
<b>Sekundärrohstoffe</b>	
Gießereialtsande	3.938
LD-Schlacke	27.888
sonstige	57.258
<b>Sekundärzumahlstoffe</b>	
Hochofenschlacke	611.927
REA-Gips	37.593
Flugasche	136.947

Die im Kapitel 5.1. (Tabelle 5.1.4.) angegebenen Heizwerte zeigen, daß es sich bei den Abfällen, die als „Ersatzbrennstoffe“ eingesetzt werden mit Ausnahme des Papierschlammes um Stoffe handelt, die oftmals einen höheren Heizwert als konventionelle Brennstoffe haben und somit in einem energiewirtschaftlich sehr interessanten Bereich liegen.

## II

## Behandlung von Abfällen in der Zementindustrie

Im Jahr 1993 wurden 14,3 % des Energiebedarfs zum Brennen des Klinkers aus dem Einsatz von Abfällen gedeckt. Gegenüber 1988, als der Anteil 6,0 % betrug, ist das eine Steigerung um 8,3 % bzw. ein Anstieg von 36.528 t auf 78.568 t „Ersatzbrennstoffe“ einschließlich Altreifen. Bei den Sekundärrohstoffen erfolgte im Zeitraum 1988 - 1993 ein Anstieg von 71.213 t auf 89.084 t.

Die zahlreichen vorliegenden Anträge um Genehmigung für Versuchs- bzw. Probetriebe für den Abfalleinsatz lassen ein weiteres Ansteigen der Mengen an eingesetzten Abfällen in der Zementindustrie erwarten. Beispielsweise wurden von sechs Zementwerken Anträge für die Genehmigung von Versuchs- bzw. Probetrieb für den Einsatz von Kunststoffen gestellt. Drei Werke (Wietersdorf, Wopfing und Mannersdorf) von diesen sechs verbrennen bereits Kunststoffe. Das gesteigerte Bemühen um Abfälle erfolgt vorallem aus wirtschaftlichen Gründen, da die Zementindustrie verstärkt um Wettbewerbsfähigkeit mit Zementimporten aus dem Osten ringt. Eine Kostenersparnis ergibt sich aus dem kostengünstigeren Abfall (z. B. sind brennbare Flüssigabfälle in der Größenordnung von 80 % billiger als Heizöl Schwer) bzw. aus dem Erlös bei der Kunststoffverbrennung.

Die nachfolgende Aufstellung gibt eine Abschätzung des Entsorgungsanteils der Zementindustrie am Gesamtanfall in Österreich für einige Abfälle an.

## Größenordnung des Entsorgungsanteils der Zementindustrie

Abfall	Gesamtanfall [t/a]	Behandlung in Zementindustrie [t/a]	Prozent
<b>Ersatzbrennstoffe</b>			
Abfälle von Mineralölen und synthetischen Ölen	47.600	25.000	52,5 %
Abfälle von halogenfreien org. Lösemittel und Lösemittelgemischen	16.800	6.561	39,1 %
Altreifen	45.000	32.000	71 %
Kunststoffe	92.000	zur Zeit ca. 8000 t; ab 1996 mind. 20.000 t/a in zwei Werken* Geplante Projekte für insgesamt 80.000 t [2]	geplant: 87 %
Papierschlämme	250.000	50.000	20 %
<b>Sekundärrohstoffe</b>			
Gießereialtsande	40.000	4.000	10 %
LD-Schlacke	450.000	28.000	6,2 %
<b>Sekundärzumahlstoffe</b>			
REA-Gips aus Kraftwerken	75.000	40.000	53 %
Hochofenschlacke	1.100.000	612.000	56 %
Flugasche aus Kraftwerken	255.000	150.000	59 %

\* Wietersdorf und Mannersdorf

## **Für den Einsatz von Abfällen in der Zementindustrie gibt es Grenzen aus**

- ökologischen Forderungen
- verfahrenstechnischen Möglichkeiten
- Qualitätsanforderungen an das Produkt
- Belangen des Arbeitnehmerschutzes

Nachfolgend sind einige zu beachtende Kriterien für den Abfalleinsatz in der Zementindustrie angeführt. Die beispielhaft angeführten Ausschließungsgründe sollen unterstreichen, daß auch bei einem vermehrten Einsatz von Abfällen in der Zementindustrie weiterhin Anlagen, die auf die Behandlung von Abfällen spezialisiert sind, erforderlich sind. Die Zementindustrie kann nur ein Teilaspekt von abfallwirtschaftlichen Überlegungen sein.

### **Hinsichtlich der Emissionen ist zu achten auf:**

- Verflüchtigbare organische Verbindungen in Sekundärrohstoffen, die während der Mahltrocknung emittiert werden könnten.
- Leichtflüchtige Schwermetalle wie Quecksilber und Thallium in Sekundärrohstoffen und Ersatzbrennstoffen
- Erhöhte SO<sub>2</sub>-Emissionen können bei schwefelhaltigen Abfällen auftreten, wenn kein ausreichender Alkalienüberschuß gegeben ist.
- Je nach Einbringungsort - Primärfeuerung oder Sekundärfeuerung - ist bei Ersatzbrennstoffen auf organische Verbindungen zu achten. Bei der Sekundärfeuerung ist eine Verweilzeit von vier Sekunden oberhalb 1200 °C, die für die sichere Zerstörung organischer Stoffe notwendig ist, nicht gegeben. Somit scheidet die Sekundärfeuerung für die Einbringung z. B. PCB-haltiger Abfälle aus.

### **Verfahrenstechnik**

- Insbesondere Chloride und Alkalien können bei kritischen Konzentrationen zu Verfahrensstörungen durch Ansatz und Ringbildung führen.
- Nicht sinnvoll ist der Abfalleinsatz, wenn sich dadurch der Gesamtenergiebedarf des Klinkerherstellungsprozesses erhöht.
- Der Einsatz von Sekundärbrennstoffen in der Sekundärfeuerung stößt dort auf Grenzen, wo die Menge des eingesetzten Brennstoffes zu übermäßiger Erwärmung des Abgases führt bzw. wo durch Ansatz- und Krustenbildung der Materialfluß so behindert wird, daß eine gleichmäßige Verfahrensführung nicht mehr möglich ist.

### **Qualitätsanforderungen**

- Die Sekundärrohstoffe müssen in das Rohmischungskonzept integrierbar sein
- Der Gehalt an Schadstoffen (z. B. Schwermetalle) im Klinker darf sich durch den Abfalleinsatz nicht erhöhen.

### **Arbeitnehmerschutz**

- Auszuschließen sind jedenfalls radioaktive und infektiöse Abfälle

Ausgehend davon, daß die Behandlung eines Abfalls im Zementherstellungsprozeß weder auf das Verfahren noch auf das Produkt negative Auswirkungen hat, wobei als Maßstab die Situation ohne Abfalleinsatz herangezogen wird, sind weitergehende Maßnahmen zur Verbesserung der Umwelt zu setzen. Aus Sicht des Umweltbundesamtes reicht es nicht aus, daß sich die Emissionssituation des Zementwerkes durch den Abfalleinsatz nicht

## IV

## Behandlung von Abfällen in der Zementindustrie

verschlechtert. Vielmehr ist aus Gründen des vorsorgenden Umweltschutzes eine Minimierung der Emissionen anzustreben, wobei als Maßstab der Stand der Technik der Luftreinhaltung bei Abfallverbrennungsanlagen heranzuziehen ist.

## 2. Emissionen aus der Zementindustrie

Die österreichische Zementindustrie hat kürzlich einen Bericht [Hackl, 1995] über die Emissionen, die aus den Drehrohröfen der 13 Produktionsanlagen ausgehen, veröffentlicht. Da es sich hierbei größtenteils um Summenergebnisse bzw. Hochrechnungen handelt, können daraus keine Aussagen über die Emissionen aus einem einzelnen Werk gemacht werden, und somit auch keine Korrelationen zum Abfalleinsatz in den jeweiligen Werken getroffen werden.

Jedoch kann generell festgehalten werden, daß im Vergleich zu den Anforderungen an Abfallbehandlungsanlagen die Emissionsbegrenzungen bei Anlagen zur Zementerzeugung bedeutend weniger streng sind. Da die Zementindustrie jedoch bereits jetzt eine wesentliche Stellung in der Abfallbehandlung inne hat und beabsichtigt diese weiter auszubauen, besteht hier ein Handlungsbedarf.

In Betracht kommt hierzu eine Verordnung gem. § 29 Abs. 18 AWG, in der die Anforderungen an Anlagen zur thermischen Behandlung von Abfällen festgelegt werden sollen. Als Diskussionsgrundlage wurde im Vorfeld vom Umweltbundesamt die Studie „Grundlagen für eine Technische Anleitung zur thermischen Behandlung von Abfällen“ [1] erstellt. Nach einer angemessenen Übergangsfrist sollten an alle Anlagen, die Abfälle thermisch behandeln, die selben Anforderungen gestellt werden.

*Streubreite der mittleren Emissionskonzentrationen [mg/Nm<sup>3</sup>] diverser Schadstoffe aus Anlagen der österreichischen Zementindustrie für das Jahr 1993 (auf 10 Vol. % O<sub>2</sub> bezogen) [Hackl, 1995]*

Schadstoff	mittlere Emissionskonzentration	max. Emissionskonzentration	min. Emissionskonzentration
Staubförmige Emissionen	16,79	44,25	1,00
Stickstoffoxide (als NO <sub>2</sub> )	739,31	1.200,00	286,90
Schwefeldioxid (SO <sub>2</sub> )	98,15	729,00	9,25
Kohlenmonoxid (CO)	1.348,21	3.751,00	61,50
As, Co, Ni, Pb (gesamt)	0,025743	0,105984	0,002042
Cadmium (Cd)	0,004586	0,029081	0,000100
Thallium (Tl)	0,004697	0,022180	0,000208
Quecksilber (Hg)	0,006635	0,017250	0,000140
Beryllium (Be)	0,000457	0,001264	0,000026
Chlorwasserstoff (HCl)	2,190	9,793	0,770
Fluorwasserstoff (HF)	0,230	0,698	0,147
org. Gesamtkohlenstoff (TOC)	28,086	93,563	0,900

Das Umweltbundesamt hat in der Studie „Grundlagen für eine Technische Anleitung zur thermischen Behandlung von Abfällen“ [1] einen Vorschlag für Emissionsgrenzwerte für Anlagen, die Abfälle thermisch behandeln, veröffentlicht. Nachfolgend wird auf einige

vorgeschlagene Grenzwerte für Luftschadstoffe in Bezug auf die in obiger Tabelle angegebenen mittleren Konzentrationen eingegangen.

Die Zementindustrie hat im letzten Jahrzehnt offenbar erfolgreich die **Staubemissionen** reduziert. Wurden im Jahr 1988 pro Tonne Zement 46,20 g Staub aus den Ofenanlagen emittiert, so konnte eine Minderung um rund 38 % im Jahr 1993 auf 28,76 g / t<sub>Zement</sub> erreicht werden. Ein Grenzwert von 20 mg/Nm<sup>3</sup> (HMW) bzw. 10 mg/Nm<sup>3</sup> (TMW) für Staub wie er in [1] für Zementwerke als derzeitiger Stand der Technik betrachtet wird, wird z. B. im Zementwerk Gmunden (Jahresmittelwert im Jahr 1993 5,4 mg/Nm<sup>3</sup>) bereits heute weitgehend unterschritten.

Zu momentan erhöhten Staubemissionen kommt es, wenn die Elektrofilter aus Sicherheitsgründen z. B. wegen erhöhter CO-Werte abgeschaltet werden oder ein sonstiger Störfall eintritt. Für den Fall von Abschaltungen des E-Filters aufgrund erhöhter CO-Werte ist weitergehende Entwicklungsarbeit wünschenswert, die Technologien hervorbringt, die diese Staubmengen abfängt.

Wie obiger Tabelle zu entnehmen ist, unterliegen die **Schwefeldioxidemissionen** einem weiten Schwankungsbereich, der u. a. durch die verschiedenen Schwefelgehalte in den Rohmaterialien begründet ist. In [1] wird ein Grenzwert von 50 mg/Nm<sup>3</sup> (HMW) vorgeschlagen, der bei einigen Werken zur Zeit nicht eingehalten werden könnte. In diesen Fällen wäre eine Rauchgasentschwefelung vorzusehen.

Für **Stickoxide** konnte in der Zementindustrie eine spezifische Minderung im Zeitraum 1988 bis 1993 um 6 % erreicht werden, jedoch haben die Gesamtemissionen zugenommen und betragen mit 6.315 t im Jahr 1993 rund 15 % der NO<sub>x</sub>-Emissionen aus der Gesamtindustrie. Zur Zeit könnte kein Zementwerk in Österreich ohne weitergehende Maßnahmen den in [1] vorgeschlagenen Emissionsgrenzwert von 100 mg/Nm<sup>3</sup> (HMW) bzw. 70 mg/Nm<sup>3</sup> (TMW) einhalten.

Unabhängig vom Abfalleinsatz sollten aus Sicht des Umweltbundesamtes in der Zementindustrie insbesondere bei den Stickoxidemissionen weitergehende Minderungsmaßnahmen gesetzt werden. In Deutschland wurden in den letzten Jahren das SNCR-Verfahren (selectiv non catalytic reduction) und die gestufte Verbrennung in vier Pilotprojekten in der Zementindustrie erprobt. Diese Projekte stehen kurz vor dem Abschluß und die bisherigen Ergebnisse zeigen, daß ein Emissionsgrenzwert von 800 mg/Nm<sup>3</sup> bei Altanlagen als Stand der Technik für Stickoxide zu bezeichnen ist. Der limitierende Faktor zur Stickoxidminderung mittels SNCR sind u. a. die entstehenden NH<sub>3</sub>-Emissionen.

Durch die Anwendung des SCR-Verfahrens (selectiv catalytic reduction), wie es bei Abfallverbrennungsanlagen, bei kalorischen Kraftwerken und in der Glasindustrie erfolgreich zur Entstickung eingesetzt wird, ist eine Stickoxidemissionsminderung von ca. 90 % technisch möglich. In der Zementindustrie wird dieses Verfahren bislang noch nicht angewendet. In Anbetracht des beträchtlichen Stickoxidausstosses aus Zementwerken sollten entsprechende Pilotprojekte ehestens in Angriff genommen werden.

Die **CO-Emissionen** aus Zementwerken sind teilweise sehr hoch, und werden unter Umständen durch den Altreifeneinsatz in unzerkleinerter Form erhöht. Gleichzeitig ist dabei jedoch oftmals eine NO<sub>x</sub>-Minderung gegeben. Über etwaige Forschungstätigkeit und Entwicklungsarbeit zur Minderung der CO-Emissionen aus Zementanlagen liegen kaum Informationen vor. Die mangelnde Forschungstätigkeit mag ihren Grund darin haben, daß CO-Emissionen üblicherweise bei Zementanlagen nicht limitiert werden. Auch in [1] sind die CO-Emissionen für Anlagen zur Zementproduktion nicht limitiert.

Durch die Trocknung des Rohmaterials kann es zum Auftreten von **Kohlenwasserstoffen** kommen. Deshalb wird in [1] vorgesehen, daß der vorgeschlagene Grenzwert von 10 mg/Nm<sup>3</sup> (HMW) für Corg. nach der Sekundärfeuerung zu messen ist.

Obige Ausführungen zeigen, daß im Falle des Abfalleinsatzes in Zementwerken jedenfalls ein Nachrüstbedarf gegeben ist, damit dem Stand der Technik von Abfallverbrennungsanlagen entsprochen wird.

Als Definition für den Stand der Technik kann § 71a GewO bzw. § 2 (2) des Luftreinhaltegesetzes für Kesselanlagen herangezogen werden: "Der Stand der Technik im Sinne dieses Bundesgesetzes ist der auf einschlägigen wissenschaftlichen Erkenntnissen beruhende Entwicklungsstand fortschrittlicher technologischer Verfahren, Einrichtungen und Betriebsweisen, deren Funktionstüchtigkeit erprobt und erwiesen ist. Bei der Bestimmung des Standes der Technik sind insbesondere vergleichbare Verfahren, Einrichtungen und Betriebsweisen heranzuziehen."

### **3. Vorrangige Kriterien für den Abfalleinsatz in der Zementindustrie aus Sicht des Umweltbundesamtes**

- Die Vermeidungsmaßnahmen und die stoffliche Verwertung von Abfällen dürfen durch den Abfalleinsatz in Zementwerken nicht unattraktiv werden.
- Es sind jene Emissionsgrenzwerte und Emissionsmeßtechniken anzustreben, die für spezialisierte Abfallbehandlungsanlagen nach dem Stand der Technik Gültigkeit haben. Ausnahmen sind nur bei prozeßbedingten Emissionen, die nach dem Stand der Technik nicht vermeidbar sind, vorzusehen.
- Die Stickoxidemissionen sind entsprechend dem Stand der Technik zu minimieren, wobei das SCR-Verfahren erprobt werden sollte.
- Die Ressourcenschonung durch Ersatz von konventionellen Brennstoffen und Rohstoffen
- Optimale Nutzung des Energieinhaltes aller Einsatzstoffe
- Gewinnung und Nutzung der Energie nach dem Stand der Technik
- Eine definierte Qualität aller Einsatzstoffe
- Für die Abfälle, die als Sekundärrohstoffe, -zumahlstoffe oder Ersatzbrennstoffe eingesetzt werden, sind Schadstoffobergrenzen festzulegen.
- Der Klinker bzw. Zement darf durch den Einsatz von Abfällen nicht mit Schadstoffen angereichert werden. Hierzu wäre eine Schadstoffbegrenzung im Klinker zweckdienlich.

Unter Beachtung dieser Kriterien kann der Ersatz von natürlichen Rohstoffen und/oder Brennstoffen durch Abfälle in Zementwerken eine ökologisch vertretbare Möglichkeit der thermischen Abfallbehandlung sein.

[1] „Grundlagen für eine Technische Anleitung zur thermischen Behandlung von Abfällen“, F. Neubacher et al., Reports UBA-95-112, Wien, März, 1995.

[2] H.-J. Glinz „Brennstoff aus Kunststoff für die Zementindustrie“, anlässlich des Fachgespräches „Zementerzeugung und Abfallwirtschaft, veranstaltet vom Umweltbundesamt, 24.10.1994

## SUMMARY AND CONCLUSIONS

### 1. Use of waste material in the cement industry

In 1993 about 3.700,000 t of clinker and out of it 4.900,000 t of cement were produced at 13 different sites in Austria. In 1994 840,000 t of cement were imported mainly from the Czech and Slovak Republics and Hungary, and 35,000 t were exported. The cement industry belongs to the branches of industry where both raw material and energy requirements are very high. In 1993 5.830,089 t of raw meal were used to produce 3.678,293 t of clinker. The specific demand for energy amounts to 3.45 GJ/t<sub>clinker</sub> which - based on the maximum clinker capacity of the Austrian cement plants - results in a maximum energy demand for clinker burning of 18,186 TJ/a. In 1993 the total energy requirement of the cement industry (some 14,100 TJ; about 90 percent of the energy = 12,690 TJ are used for fuelling) made up 6.2 percent of the overall energy demand of the Austrian industry.

When producing cement materials can be introduced in four different ways:

- as a raw material
- in the secondary firing system for precalcination
- in the main firing system for the rotary kiln
- as an additive in the cement grinding process.

Apart from the natural raw materials and the fossil fuels the cement industry uses waste material as so-called "secondary raw materials", "secondary additives", "secondary fuels" or "substitute fuels".

*Waste material used in the Austrian cement industry in 1993*

Waste material	Quantity [t/a]
<b>Secondary fuels</b>	
old tyres	32,000
plastics	242
used oil	21,273
solvents	4,755
liquid rosin	179
paper slurry	13,808
others	6,304
<b>Secondary raw materials</b>	
used foundry sand	3,938
LD slag	27,888
others	57,258
<b>Secondary additives</b>	
blast furnace slag	611,927
desulphogypsum	37,593
fly ash	136,947

The calorific values given in chapter 5.1 (Table 5.1.4) show that, with the exception of the paper slurry, the waste materials used as "secondary fuels" are materials which often have a higher calorific value than conventional fuels and, thus, are of great interest in terms of energy requirement.

## VIII

## Behandlung von Abfällen in der Zementindustrie

In 1993 14.3 percent of the energy for burning the clinker was recovered from waste materials. Compared to 1988, when only 6.0 percent of the energy required came from waste materials, an increase by 8.3 percent or a rise from 36,528 t to 78,568 t of "secondary fuels" including old tyres could be registered. As regards the secondary raw materials a rise from 71,213 t to 89,084 t was observed between 1988 and 1993.

The numerous applications for approval concerning operational trials for the use of waste material indicate a further rise in the quantities of waste materials to be used in the cement industry. Six cement plants, e.g., applied for the approval of trial runs of production processes using plastics. Three of them (at Wietersdorf, Wopfing and Mannersdorf) already burn plastics. This increase in the use of waste materials is mainly aimed at because of economic reasons as the cement industry has to keep up its compatibility with the cement imports from the Eastern countries. Costs can be reduced by using cheaper waste materials (it is e.g. less costly to use 80 percent of combustible liquid wastes instead of heavy fuel) or by burning plastics.

The following table gives the estimated proportion of disposal of a selected range of waste materials with regard to the total waste arisings in Austria.

*Proportion of waste disposal of the cement industry*

Waste Material	Total Waste Arisings [t/a]	Treatment in the Cement Industry [t/a]	Percent
<b>Secondary fuels</b>			
wastes from mineral and synthetic oils	47,600	25,000	52.5 %
wastes from halogen-free organic solvents and solvent mixtures	16,800	6,561	39.1 %
old tyres	45,000	32,000	71 %
plastics	92,000	at present 8,000 t; from 1996 onwards at least 20,000 t/a in two plants; projects planned for altogether 80,000 t [2]	planned: 87 %
paper slurry	250,000	50,000	20 %
<b>Secondary raw materials</b>			
used foundry sands	40,000	4,000	10 %
LD slag	450,000	28,000	6.2 %
<b>Secondary additives</b>			
desulphogypsum from power plants	75,000	40,000	53 %
blast furnace slag	1.100,000	612,000	56 %
fly ash from power plants	255,000	150,000	59 %

**The use of waste materials in the cement industry is restricted by**

- ecological demands

- process engineering possibilities
- demands on the product quality
- measures taken for the protection of the employees

Some of the criteria to be observed when using waste materials in the cement industry will be discussed in the following. The reasons for exemption given are to underline the importance of waste treatment plants even though waste materials are increasingly used in the cement industry. The cement industry can only be one aspect of waste management.

**With regard to the emissions attention must be paid to:**

- volatile organic compounds contained in secondary raw materials which may be emitted during the drying and grinding process
- highly volatile heavy metals such as mercury and thallium in secondary raw materials and secondary fuels
- SO<sub>2</sub> emissions may increase when sulphurous waste materials are used and when there is no sufficient excess of alkalis.
- Depending on the introduction of the secondary fuels - either in the primary or secondary firing system - attention must be paid to their content of organic compounds. In the secondary firing system a residence time of 4 sec. above 1,200 °C, which is required to destroy organic substances, cannot be guaranteed. Thus, waste materials containing e.g. PCB cannot be introduced in the secondary firing system.

**Process technology**

- Particularly chlorides and alkalis, at critical concentrations, may disturb the operational process through coating and ring formation.
- The use of waste materials is futile if, thus, the overall energy demand of the clinker production process is increased.
- The use of secondary fuels in the secondary firing system comes up against limits where the quantity of the fuel used leads to excessive heating of the exhaust gas or where the material flow is so obstructed by coating and encrustation that uniform process operation is no longer possible.

**Quality requirements**

- The secondary raw materials must be suitable to be integrated into the raw mix scheme.
- The use of waste materials must not increase the pollutant concentrations (e.g. heavy metals) in the clinker.

**Protection of the employees**

- Radioactive and infectious wastes must not be used.

Even though - as compared to the situation without the use of waste materials - the treatment of waste materials in the cement production process does not have any negative effects neither on the production process nor on the product itself, it must be emphasized that further measures are to be taken to improve the environmental situation. According to the Austrian Federal Environment Agency it is insufficient that there is no increase in the emissions of the cement-producing plant when waste material is used. Quite on the contrary, for reasons of precautionary environmental protection a minimization of the emissions is to be aimed at, the present technological development of the air protection measures at waste incineration plants serving as the standard.

## 2. Emissions from the cement industry

Recently, the Austrian cement industry has published a report [Hackl, 1995] on the emissions from the rotary kilns of its 13 production plants. As this report mainly contains sums and projections, no information on the emissions of each plant is provided and, thus, a correlation with the use of waste materials in the individual plants cannot be deduced.

In general, however, it can be said that, when compared to the requirements set up for waste treatment plants, the emission limits for cement-producing plants are considerably less strict. Nevertheless, as the cement industry already occupies a central position in the waste treatment process and plans to extend its activities in this direction, measures need to be taken.

One of the measures to be considered is an ordinance according to § 29, paragraph 18 of the Austrian Waste Management Act, where the requirements concerning plants for thermal treatment of waste materials shall be laid down. The basic technical study on thermal waste treatment [1], carried out by the Federal Environment Agency, serves as a basis for discussions. After an appropriate transitional period all thermal waste treatment plants should comply with the same standards.

*Scattering range of the mean emission concentrations [mg/Nm<sup>3</sup>] of various pollutants from plants of the Austrian cement industry for the year 1993 (related to 10 percent by volume of oxygen) [Hackl, 1995]*

Pollutant	Mean Emission Concentration	Maximum Emission Concentration	Minimum Emission Concentration
dust-like emissions	16.79	44.25	1.00
nitrogen oxides (as NO <sub>2</sub> )	739.31	1,200.00	286.90
sulphur dioxide (SO <sub>2</sub> )	98.15	729.00	9.25
carbon monoxide (CO)	1,348.21	3,751.00	61.50
As, Co, Ni, Pb (total)	0.025743	0.105984	0.002042
cadmium (Cd)	0.004586	0.029081	0.000100
thallium (Tl)	0.004697	0.022180	0.000208
mercury (Hg)	0.006635	0.017250	0.000140
beryllium (Be)	0.000457	0.001264	0.000026
hydrogen chloride (HCl)	2.190	9.793	0.770
hydrogen fluoride (HF)	0.230	0.698	0.147
total organic carbon (TOC)	28.086	93.563	0.900

In its study on the basic technical requirements for thermal waste treatment [1] the Federal Environment Agency published a proposal for limiting values concerning the emission in plants where thermal waste treatment is carried out. In the following, some of the proposed limiting values for air pollutants with respect to the mean concentrations given in the table above will be dealt with in detail.

In the past decade the cement industry has obviously been successful in reducing the **emissions of dust**. Whereas in 1988 46.20 g of dust per tonne of cement were emitted from the kilns this figure could be reduced by about 38 percent to amount to only 28.76 g/t<sub>cement</sub>. The emissions of the cement plant Gmunden e.g. (annual mean value of 5.4

mg/Nm<sup>3</sup> in 1993) lie already more or less below the limiting values of 20 mg/Nm<sup>3</sup> (half-hourly average value) or 10 mg/Nm<sup>3</sup> (daily average value) for dust which are regarded in [1] as the present standard for the cement industry.

Temporarily increased dust emissions arise when the electrostatic filters are turned off for safety reasons such as an increase in the CO values or if any other failure occurs. It would be desirable to develop new technologies which absorb the amount of dust released when the electrostatic filter has to be turned off due to increasing CO values.

As described in the table above, the **emissions of sulphur dioxide** vary greatly, which may be ascribed to the different sulphur contents in the raw materials. In [1] a limiting value of 50 mg/Nm<sup>3</sup> (half-hourly average value) is suggested which, at present, could not yet be observed by some plants. In such a case flue gas desulfurization would be required.

With regard to **nitrogen oxides** the cement industry was able reduce the emissions by 6 percent between 1988 and 1993; in 1993, the total emissions, however, increased and reached 6,315 t, which is about 15 percent of the NO<sub>x</sub> emissions of all branches of industry together. At present, no Austrian cement plant could comply with the emission limiting values of 100 mg/Nm<sup>3</sup> (half-hourly average value) or 70 mg/Nm<sup>3</sup> (daily average value) proposed in [1] without taking further emission-reducing measures.

Irrespective of the use of waste materials, the Federal Environment Agency holds the view that the cement industry should develop further measures to reduce the emissions of nitrogen oxides in particular. In Germany in recent years the selective non catalytic reduction process (SNCR) and stage combustion have been tested in 4 pilot projects in the cement industry. The projects are about to be finished and the results gained so far suggest that an emission limiting value of 800 mg/Nm<sup>3</sup> can be regarded as the latest technological development for nitrogen oxides in old plants, the limiting factor for the reduction of the emission of nitrogen oxide by means of SNCR being e.g. the respective NH<sub>3</sub> emissions.

When using the selective catalytic reduction process as successfully applied for denoxing in waste incineration plants, caloric power plants and in the glass industry, a reduction in the emission of nitric oxides by about 90 percent is technically feasible. So far, the cement industry has not yet adopted this technique, with regard to the considerable nitric oxide emissions from the cement plants, however, pilot projects of this kind should be started as soon as possible.

The **CO emissions** from cement plants are partly very high and may be further increased by the use of old tyres as a whole whereas, at the same time, the NO<sub>x</sub> content is frequently reduced. There is hardly any information on research and development work carried out to reduce the CO emissions in cement plants. This lack in research activities may be ascribed to the fact that, in general, the CO emissions in cement plants are not limited (see also [1]).

The drying of the raw material may lead to the formation of **hydrocarbons**. The different origins of the raw materials serve as an explanation for the great fluctuations in the total hydrocarbon concentrations measured. Thus [1] recommends that the limiting value of 10 mg/Nm<sup>3</sup> (half-hourly average value) proposed for Corg. is to be measured after secondary firing.

The comments given above show that for the use of waste materials in cement plants retrofitting is required to meet the standards set up for waste incineration plants.

According to § 71a of the Austrian Industrial Code or § 2 (2) of the Austrian Clean Air Act for boiler plants the standard of technological development may be defined as the well-founded and scientifically-based stage of development of modern technological processes, equipments and operating procedures the feasibility of which has been tested and proved. In

order to determine the standard of technological development, comparable processes, equipments and operating procedures are to be used.

**3. Important criteria for the use of waste material in the cement industry as demanded by the Austrian Federal Environment Agency**

- The use of waste materials in cement plants must not have a discouraging effect on the measures of waste avoidance and the treatment and recycling of waste materials.
- The emission limiting values and the emission measurement techniques chosen must correspond with the standards of the plants specialised in waste treatment. Only process-specific emissions which cannot be avoided according to the standard of technological development may be exempted.
- The emissions of nitrogen oxide are to be reduced in line with the technological development; if possible the SCR process has to be applied.
- Protection of resources by using conventional fuels and raw materials.
- Optimal use of the energy contained in all materials used.
- Generation and use of energy according to the present technological development.
- Defined quality of all materials used.
- Upper limiting values for pollutants are to be introduced for all waste materials which are used as secondary raw materials, secondary additives or secondary fuels.
- The use of waste materials must not cause pollution of clinker or cement; a limiting value for pollutants in clinker would be desirable.

If all these criteria are observed, the replacement of natural raw materials and/or fuels by waste materials in cement plants may be regarded as an ecologically acceptable possibility for thermal waste treatment.

[1] „Grundlagen für eine Technische Anleitung zur thermischen Behandlung von Abfällen“ („Basic technical study of waste treatment in Austria“), F. Neubacher et al., Reports UBA-95-112, Vienna, March, 1995.

[2] H.-J. Glinz "Brennstoff aus Kunststoff für die Zementindustrie" ("Plastics as fuel for the cement industry"), on the occasion of a technical meeting "Zementerzeugung und Abfallwirtschaft" ("Cement production and waste management") organised by the Federal Environment Agency, 24.10.1994.

## INHALTSVERZEICHNIS

1 EINLEITUNG .....	1
2 HERSTELLUNG VON ZEMENT .....	3
2.1 Definition von Zement .....	3
2.2 Rohmehlherstellung .....	6
2.2.1 Zusammensetzung .....	6
2.2.2 Mahlen.....	8
2.3 Klinkerbrand .....	11
2.3.1 Chemismus.....	11
2.3.2 Anlagentechnik .....	15
2.3.3 Feuerung, Brennstoffe.....	18
2.3.4 Verbrennungstechnischer Vergleich mit Abfallverbrennungsanlagen .....	26
2.4 Klinkerkühlung .....	27
2.4.1 Abkühlverhalten im Zementdrehrohr.....	27
2.4.2 Kühlung des Klinkers nach Austrag aus dem Drehrohr.....	28
2.5 Klinkermahlung .....	30
3 STOFFKREISLÄUFE.....	34
3.1 Einleitung .....	34
3.2 Anlagenfließschemen.....	37
3.3 Bilanzierung wichtiger Schadstoffe.....	40
3.3.1 Bilanzierung von Staub.....	41
3.3.2 Bilanzierung von Alkalien und Schwefel.....	42
3.3.3 Bilanzierung von Halogenen .....	43
3.3.4 Bilanzierung von Blei und Zink.....	43
3.3.5 Bilanzierung von Nickel und Chrom .....	44
3.3.6 Bilanzierung von Arsen.....	44
3.3.7 Bilanzierung von Cadmium .....	44
3.3.8 Bilanzierung von Thallium.....	45
3.3.9 Bilanzierung von Quecksilber .....	45
3.4 Bypassstechnik .....	46

4 EIGENSCHAFTEN VON ZEMENT .....	50
4.1 Zementhärtung.....	50
4.2 Chemische Zusammensetzung .....	53
4.3 Toxikologie.....	54
4.4 Eluatverhalten von Zementen.....	55
5 EINSATZ VON ABFÄLLEN IN DER ÖSTERR. ZEMENTINDUSTRIE.....	57
5.1 Struktur der österreichischen Zementindustrie .....	57
5.2 Altöle und Lösemittel - Brennbare Flüssigabfälle.....	62
5.2.1 Altöl- und Lösemittelaufkommen in Österreich.....	62
5.2.2 Verwertung in der Zementindustrie .....	62
5.2.3 Technische Voraussetzungen.....	63
5.2.4 Emissionssituation .....	66
5.2.5 Einfluß auf die Produktqualität .....	69
5.3 Altreifen.....	70
5.3.1 Altreifenaufkommen in Österreich.....	70
5.3.2 Verwertung in der Zementindustrie .....	71
5.3.3 Technische Voraussetzungen.....	72
5.3.4 Emissionssituation .....	73
5.3.5 Einfluß auf die Produktqualität .....	73
5.4 Kunststoffe .....	74
5.4.1 Kunststoffaufkommen in Österreich.....	74
5.4.2 Verwertung in der Zementindustrie .....	74
5.4.3 Technische Voraussetzungen.....	75
5.4.4 Emissionssituation .....	75
5.5 Papierschlämme .....	79
5.5.1 Aufkommen in Österreich .....	79
5.5.2 Verwertung in der Zementindustrie .....	80
5.5.3 Technische Voraussetzungen.....	82
5.5.4 Emissionssituation .....	84
5.5.5 Einfluß auf die Produktqualität .....	85
5.6 Mineralische Reststoffe aus der Herstellung von Eisen- und Nichteisenmetallen.....	86
5.6.1 Aufkommen in Österreich .....	86
5.6.2 Verwertung in der Zementindustrie .....	90
5.6.3 Technische Voraussetzungen.....	93

5.6.4 Emissionssituation .....	93
5.6.5 Einfluß auf die Produktqualität .....	93
5.6.6 Diskussion .....	94
5.7 Aschen, Schlacken und Rauchgasreinigungsrückstände aus Kraftwerken.....	95
5.7.1 Aufkommen in Österreich .....	95
5.7.2 Verwertung in der Zementindustrie .....	96
5.7.3 Technische Voraussetzungen.....	97
5.7.4 Emissionssituation .....	97
5.7.5 Einfluß auf die Produktqualität.....	98
5.8 Aschen, Schlacken und Rauchgasreinigungsrückstände aus der thermischen Behandlung von Abfällen .....	99
5.8.1 Aufkommen in Österreich .....	99
5.8.2 Verwertung in der Zementindustrie .....	99
6 EINSATZ VON ABFÄLLEN IN AUSLÄNDISCHEN ZEMENTANLAGEN (BEISPIELE)....	100
6.1 Die Situation in der Schweiz.....	100
6.1.1 Altholzverbrennung im Zementwerk Rekingen [Holderbank 1989].....	101
6.1.2 Verbrennung von Klärschlamm.....	101
6.2 Beispiele in Deutschland .....	103
7 EMISSIONSSITUATION .....	104
7.1 Allgemeines .....	104
7.1.1 Staubemissionen .....	104
7.1.2 Gasförmige Emissionen.....	105
7.1.3 Lärm und Erschütterung .....	109
7.2 Regelwerke für Emissionen.....	109
7.2.1 Emissionsgrenzwerte für Zementanlagen.....	109
7.2.2 Emissionsgrenzwerte für Abfallverbrennungsanlagen .....	110
7.2.3 Regelungen für kombinierte Anlagen.....	114
7.3 Emissionssituation von Anlagen zur Zementerzeugung, die Abfälle oder Reststoffe behandeln oder verwerten.....	116
7.3.1 Emissionen aus Werken der österreichischen Zementindustrie.....	117
7.3.2 Zementwerk Louisville, Nebraska .....	118
7.3.3 Zementwerk Lägerfeld (Alsen Breitenburg) .....	119

7.4 Emissionsminderungstechniken .....	122
7.4.1 NO <sub>x</sub> .....	122
7.4.2 Staub .....	127
7.4.3 SO <sub>2</sub> .....	128
7.4.4 NH <sub>3</sub> .....	128
8 KRITERIEN FÜR DEN EINSATZ VON ABFÄLLEN ODER RESTSTOFFEN IN DER ZEMENTINDUSTRIE .....	130
8.1 Allgemeine Kriterien .....	130
8.1.1 Kriterien für den Zementherstellungsprozeß .....	130
8.1.2 Kriterien für die Luftreinhaltung .....	133
8.1.3 Kriterien für die Abfallwirtschaft .....	134
8.1.4 Kriterien der Energiewirtschaft .....	134
8.2 Stoffbezogene Kriterien .....	134
8.3 Beispiele für stoffbezogene Einsatzkriterien .....	136
8.3.1 Zementwerk Gmunden / Österreich .....	136
8.3.2 Zementwerk Peggau / Österreich .....	137
8.3.3 Zementwerk Obourg / Belgien .....	138
8.3.4 Regelungen in der Schweiz .....	139
9 QUELLENANGABEN .....	143
ANHANG: Zementerzeugung und Abfallwirtschaft, Fachgespräch vom 24.10.1994	

## 1 EINLEITUNG

Die vorliegende Studie betrachtet den Einsatz von Abfällen und Reststoffen als Ersatz für natürliche Rohstoffe und Brennstoffe in der Zementindustrie. Es werden einerseits Beispiele von Anlagen gebracht, in denen Abfälle verwertet oder behandelt werden, andererseits werden aufgrund der technologischen Bedingungen der Zement- bzw. Klinkerherstellung allgemeine Aussagen darüber abgeleitet, auf welche Weise Abfälle den Produktionsprozeß, die Emissionen und die Produktqualität beeinflussen können.

Ziel der Studie ist eine Beschreibung der derzeitigen und möglichen zukünftigen Stellung der Zementindustrie innerhalb der österreichischen Abfallwirtschaft. Nicht Inhalt der Studie ist eine ökologische und ökonomische Beurteilung der Herstellung und Verwendung von Zement an sich, da diese Frage nicht in unmittelbarem Bezug zur Verwertung oder Behandlung von Abfällen steht.

Die Ziele und Grundsätze der Abfallwirtschaft sind im Abfallwirtschaftsgesetz (BGBl. 1990/325) § 1 festgelegt:

(1) Die Abfallwirtschaft ist danach auszurichten, daß

1. schädliche, nachteilige oder sonst das allgemeine menschliche Wohlbefinden beeinträchtigende Einwirkungen auf Menschen sowie auf Tiere, Pflanzen, deren Lebensgrundlage und deren natürliche Umwelt so gering wie möglich gehalten werden,
2. Rohstoff- und Energiereserven geschont werden,
3. der Verbrauch von Deponievolumen so gering wie möglich gehalten wird,
4. nur solche Stoffe als Abfälle zurückbleiben, deren Ablagerung kein Gefährdungspotential für nachfolgende Generationen darstellt (Vorsorgeprinzip).

(2) Für die Abfallwirtschaft gelten folgende Grundsätze:

1. Die Abfallmengen und deren Schadstoffgehalt sind so gering wie möglich zu halten (**Abfallvermeidung**);
2. Abfälle sind zu verwerten, soweit dies ökologisch vorteilhaft und technisch möglich ist, die dabei entstehenden Mehrkosten im Vergleich zu anderen Verfahren der Abfallbehandlung nicht unverhältnismäßig sind und ein Markt für die gewonnenen Stoffe vorhanden ist oder geschaffen werden kann (**Abfallverwertung**);
3. Abfälle, die nicht verwertbar sind, sind je nach ihrer Beschaffenheit durch biologische, thermische oder chemisch-physikalische Verfahren sonst zu behandeln. Feste Rückstände sind möglichst reaktionsarm und konditioniert geordnet abzulagern (**Abfallentsorgung**).

An dieser Stelle wird besonders auf §1 Abs. 2 Punkt 2 AWG verwiesen, wonach der Grundsatz der Abfallverwertung an das Kriterium "ökologisch vorteilhaft und technisch möglich" gebunden ist. Daraus ergibt sich, daß die Tatsache einer Verwertung im Zementwerk alleine noch keine Erfüllung des Grundsatzes der Abfallverwertung bedeutet. Es wird zu diskutieren sein, anhand welcher Kriterien ein ökologischer Vorteil oder Nachteil zu bewerten ist.

Abfälle im Sinne des Abfallwirtschaftsgesetzes (§2 Abs.1) sind bewegliche Sachen,

1. deren sich der Eigentümer oder Inhaber entledigen will oder entledigt hat, oder
2. deren Erfassung und Behandlung als Abfall im öffentlichen Interesse (§1 Abs.3 AWG) geboten ist.

Gefährliche Abfälle im Sinne des Abfallwirtschaftsgesetzes (§2 Abs. 5) sind Abfälle, deren ordnungsgemäße Behandlung besondere Umsicht und besondere Vorkehrungen im Hinblick auf die öffentlichen Interessen (§1 Abs.3) erfordert und deren ordnungsgemäße Behandlung jedenfalls weitergehender Vorkehrungen oder einer größeren Umsicht bedarf, als dies für die Behandlung von Hausmüll entsprechend den Grundsätzen des §1 Abs.3 erforderlich ist. Für gefährliche und nicht gefährliche Abfälle gilt das AWG in unterschiedlicher Weise (siehe §3 AWG).

Die vorliegende Studie beschäftigt sich mit der gestellten Problematik aus verfahrenstechnischer und stofflicher Sicht, sodaß bewußt die Begriffe "Sekundärbrennstoffe", "Sekundärrohstoffe" oder "Reststoffe" verwendet werden.

**Reststoffe** im Sinne dieser Studie sind jene Stoffe deren Herstellung nicht primärer Zweck industrieller oder gewerblicher Produktion sind, aber bei der Herstellung von Stoffen und Gütern entstehen. In diesem Sinne ist der Begriff umfassender als der Begriff "Abfall" des AWG.

**Sekundärbrennstoffe** im Sinne dieser Studie sind Reststoffe oder Abfälle, die als Ersatz für konventionelle Brennstoffe im Zementherstellungsprozeß eingesetzt werden.

**Sekundärrohstoffe** im Sinne dieser Studie sind Reststoffe oder Abfälle, die als Ersatz für konventionelle Rohstoffe im Zementherstellungsprozeß eingesetzt werden.

Es wird innerhalb der Studie kein Versuch unternommen, zu entscheiden, ob eine Sache im konkreten Fall gefährlicher oder nicht gefährlicher Abfall bzw. Altöl darstellt.

Die Grundsätze des Abfallwirtschaftsgesetzes werden durch diese Begriffswahl keinesfalls in Frage gestellt, sondern vielmehr als Grundlage für die Betrachtungen verwendet.

## 2 HERSTELLUNG VON ZEMENT

### 2.1 Definition von Zement

Die ÖNORM B 3310 (1. September 1995) definiert Zement wie folgt:

Zement ist ein hydraulisches Bindemittel für die Herstellung von Mörtel und Beton. Zement gemäß dieser ÖNORM ist ein Gemisch verschiedener feinkörniger Stoffe, die statistisch betrachtet homogen verteilt sind. Eine hohe Vergleichmäßigung aller Zementeigenschaften muß durch eine kontinuierliche Herstellung in großen Massenströmen, vorallem durch adäquate Mahl- und Homogenisierungsverfahren erzielt werden.

Zement gemäß dieser ÖNORM wird aus Portlandzementklinker und allenfalls aus weiteren Bestandteilen wie Hüttensand, Flugasche, Kalkstein, Füller, Calciumsulfat und Hilfsstoffen hergestellt. Je nach der Zusammensetzung unterscheidet man Portlandzement (PZ), Eisenportlandzement (EPZ), Flugaschenzement (FAZ), Compositzement (CMZ), Hochofenzement (HOZ) und erhöht sulfatbeständige Zemente.

Portlandzementklinker wird durch Brennen mindestens bis zur Sinterung einer genau festgelegten Rohstoffmischung, die  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und geringe Mengen anderer Stoffe enthält, hergestellt.

Die verkaufsfähigen Zemente werden durch Mahlen von Portlandzementklinker und bestimmten Zumahlstoffen erzeugt. Diese Zumahlstoffe haben teilweise latent hydraulische Eigenschaften.

Als Zumahlstoffe sind nach dieser ÖNORM folgende Stoffe erlaubt:

#### Hydraulische Stoffe

- Hüttensand (granulierte Hochofenschlacke)
- Flugasche, deren chemische Zusammensetzung in der ÖNORM B 3310 (1995) festgelegt ist

#### Erstarrungsregler

- Calciumsulfat in Form von Gips (Calciumsulfatdihydrat  $\text{CaSO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ ), Halbhydrat ( $\text{CaSO}_4 \times 1/2 \text{H}_2\text{O}$ ) oder Anhydrid (kristallwasserfreies  $\text{CaSO}_4$ ) oder eine Mischung davon.

#### Andere Zumahlstoffe

- Kalkstein, der für die Herstellung von PZ(K), PZ(C) und CMZ folgende Anforderungen erfüllen muß:

Gehalt an $\text{CaCO}_3$	$\geq 75 \%$ Masseanteil
Methylenblau-Adsorption	$\leq 1,2 \text{ g/100g}$
Gehalt an organischen Bestandteilen (TOC)	$\leq 0,20 \%$ Masseanteil

- Füller sind besonders ausgewählte, natürliche oder künstliche anorganische mineralische Stoffe, die nach entsprechender Aufbereitung aufgrund ihrer Korngrößenverteilung die physikalischen Eigenschaften von Zement (z.B. Verarbeitbarkeit oder Wasserrückhaltevermögen) verbessern können. Sie können inert sein oder schwach ausgeprägt hydraulische oder puzzolanische Eigenschaften aufweisen. Der Massenanteil des Füllers im Zement darf nicht mehr als 5 % betragen.
- Mahlhilfsmittel und andere Hilfsstoffe, die nur bis 1% zugesetzt werden dürfen.

Die erlaubten Mengen an Zusatzstoffen für die einzelnen Normenzemente sind nachfolgender Tabelle 2.1.1 zu entnehmen.

**Tabelle 2.1.1.: Anteil an Zusatzstoffen in Prozent Masseanteil, bezogen auf Zement nach ÖNORM B 3310**

Zementart	Hüttensand	Flugasche	Kalkstein	Füller <sup>1</sup>	Summe der Bestandteile <sup>2</sup>
PZ...				≤ 5 %	≤ 5 %
PZ...HS				≤ 5 %	≤ 5 %
PZ...(H)	> 5 %			≤ 5 %	≤ 20 %
PZ...(F)		> 5 %		≤ 5 %	≤ 20 %
PZ...(K)			> 5 %	≤ 5 %	≤ 20 %
PZ...(C)	mind. 2 Bestandteile, jeder > 5 %			≤ 5 %	≤ 20 %
EPZ	21 % - 35 %			≤ 5 %	21 % - 35 %
FAZ		21 % - 35 %		≤ 5 %	21 % - 35 %
CMZ	mind. 2 Bestandteile, jeder > 5 %; Kalkstein ≤ 20 %			≤ 5 %	21 % - 35 %
HOZ	36 % - 80 %			≤ 5 %	36 % - 80 %

<sup>1</sup>Als Füller können auch Hüttensand, Flugasche oder Kalkstein eingesetzt werden

<sup>2</sup>Hüttensand + Flugasche + Kalkstein + Füller

PZ...	Portlandzement
PZ...HS	Portlandzement mit stark erhöhtem Widerstand gegen Sulfatangriff
PZ...(H)	Portlandzement mit mehr als 5 % Hüttensand
PZ...(F)	Portlandzement mit mehr als 5 % Flugasche
PZ...(K)	Portlandzement mit mehr als 5 % Kalkstein
PZ...(C)	Portlandzement mit einer Mischung aus Zusatzstoffen gemäß Tabelle 2.1.1.
EPZ	Eisenportlandzement
FAZ	Flugaschezement
CMZ	Compositzement
HOZ	Hochofenzement

Darüberhinaus werden Zemente mit speziellen Eigenschaften hergestellt, z.B. Zemente mit hohem Sulfatwiderstand (siehe auch Tabelle 2.1.4.).

Zemente gemäß ÖNORM B 3310 (1995) müssen u.a. folgende Eigenschaften haben:

**Tabelle 2.1.2.: Eigenschaften von Zement gemäß ÖNORM B 3310**

Parameter	Massenanteil	Anmerkung
Glühverlust	< 5%	Beschränkung gilt nicht für PZ(K), PZ(C) und CMZ
Gehalt an Sulfaten, angegeben als SO <sub>3</sub>	< 4%	Festigkeitsklasse 475 und HOZ
	< 3,5%	Festigkeitsklasse 275 und 375, sowie EPZ, FAZ, CMZ
Chloridgehalt	< 0,1%	
MgO- Gehalt	< 5%	gilt für Portlandzementklinker

Die **Erstarrung** des Zementes darf frühestens 60 min nach dem Herstellen des Zementbreies beginnen und muß spätestens zwölf Stunden nach dem Herstellen beendet sein (Prüfung mit dem Nadelgerät gemäß ÖNORM B 3310).

Die Erstarrung und spätere Aushärtung des Zements geschieht durch Bildung von Hydratphasen. Die Geschwindigkeit und das Ausmaß der Härtung werden von der Klinkerzusammensetzung, den Zumahlstoffen, der Mahlfeinheit und der Menge an verwendetem Wasser beeinflusst.

Die **Festigkeitsentwicklung** von normgerechtem Zement wird an einer genormten Mörtelmischung, bestehend aus einem Massenteil Zement, einem Massenteil Normensand Körnung I (fein), zwei Massenteilen Normensand Körnung II (grob) sowie 0,6 Massenteilen Wasser, bestimmt. Es müssen die Bedingungen von Tabelle 2.1.3 erfüllt sein:

**Tabelle 2.1.3.:** Mindestwerte für die Festigkeit des Normzementmörtels gemäß ÖNORM B 3310 (1995)

Festigkeits- klasse	Festigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]	Mindestwerte nach			
		1 Tag	3 Tagen	7 Tagen	28 Tagen
275	Biegezug	-	-	2,9	4,9
	Druck	-	-	10,8	27,0
375	Biegezug	-	2,9	3,9	5,9
	Druck	-	14,7	22,1	36,8
475	Biegezug	2,9	4,9	5,9	6,9
	Druck	9,8	29,4	35,5	46,6

Das Prüfverfahren für die Festigkeit ist im „Prüfbuch für Zement“, Abschnitt A angegeben und inhaltlich ident mit ÖNORM B 3310, Ausg. 1.Aug. 1990, Abschnitt 6.6. Die Zahlenwerte der Festigkeitsklassen leiten sich von der früher verwendeten Maßeinheit kp/cm<sup>2</sup> ab.

Die chemische Zusammensetzung verschiedener in Deutschland genormter Zemente wird in Tabelle 2.1.4 angegeben. Die Angaben gelten auch für Österreich.

**Tabelle 2.1.4.:** Chemische Zusammensetzung verschiedener Normzemente [Winnacker-Küchler 1983]

Parameter	PZ	PZF	PZHS	EPZ	HOZ
CaO	61-69	66	64	50-66	44-61
SiO <sub>2</sub>	18-24	20	21	19-28	21-30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4-8	5	4	4-12	6-15
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1-8	3	7	1-4	1-3
MgO	<5	<2	<2	<6	<7
SO <sub>3</sub>	2-4	3-4	2-4	2-4	2-4

Hierbei bedeuten PZ-Portlandzement, PZF-Portlandzement (früh-hochfest), PZHS-Portlandzement mit hohem Sulfatwiderstand, EPZ-Eisenportlandzement und HOZ- Hochofenzement.

Weitere Zementtypen sind Traß- und Ölschieferzemente, Flugaschezement und Tonerdezement, jeweils benannt nach deren Zumahlstoffen.

## 2.2 ROHMEHLHERSTELLUNG

### 2.2.1 Zusammensetzung

Die chemische Zusammensetzung des Rohmehls muß so gewählt werden, daß nach der Zersetzung des Kalziumkarbonates und dem Klinkerbrand die gewünschte Klinkerzusammensetzung erreicht wird (siehe Tabelle 2.1.4). Das erreicht man durch Mischen von geogenen Rohstoffen (Kalke, Tone, Mergel) und gegebenenfalls Sekundärrohstoffen (z.B. Kiesabbrand, Stahlwerksschlacke, Bleicherde).

Sowohl geogene Rohstoffe als auch Sekundärrohstoffe können Beimengungen enthalten, die das Brennverhalten negativ beeinflussen (z.B.: Alkalien, Halogenide), die Produktqualität bestimmen (Sulfate, Schwermetalle) oder zu erhöhten Emissionen führen (z.B. flüchtige Schwermetalle wie Tl, Cd, oder Hg).

Die folgenden Tabellen 2.2.1.1 und 2.2.1.2 geben einen Überblick über die Zusammensetzung von geogenen Rohstoffen und Zementrohmehl [Sprung 1982].

**Tabelle. 2.2.1.1.:** Zusammensetzung der Zementrohstoffe und des Rohmehls [Sprung 1982]. Die Angaben erfolgen in Gew.-%.

	Kalkstein	Kalkmergel	Ton	Sand	Rohmehl
Glühverlust	40-44	2-42	1-20	<5	32-36
SiO <sub>2</sub>	0,5-3	3-50	37-78	80-99	12-16
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiO <sub>2</sub>	0,1-1	1-20	7-30	0,5-3	2-5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1-0,5	0,5-10	2-15	0,5-2	<2
CaO	52-55	5-52	0,5-25	0,1-3	40-45
MgO	0,5-5	0,5-5	<5	<0,5	0,3-3
SO <sub>3</sub> (1)	<0,1	0,1-4	<3	<0,5	<1,2
K <sub>2</sub> O	<0,3	<3,5	0,5-5	<1	0,2-1,4
Na <sub>2</sub> O	<0,1	<0,2	0,1-0,3	<0,5	<0,3
Cl-	-	-	-	-	0,01-0,1
F-	-	-	-	-	0,02-0,07

(1) Gesamtschwefelgehalt

Tabelle 2.2.1.2. beschreibt den Gehalt von Neben- und Spurenelementen in Rohstoffen und in Rohmehl. Der Rohmehlgehalt wurde aus der Mischung von Ton und Kalkstein im Verhältnis 1:3 berechnet, ohne die Zugabe von Flugstaub (der zu einer Konzentrationserhöhung bestimmter Elemente führen würde). Der Spurenelementgehalt der Rohstoffe wurde anhand von geochemischen Untersuchungen ermittelt.

**Tabelle 2.2.1.2.:** Spurenelementgehalt von Zementrohstoffen [Sprung 1982], angegeben in mg/kg.

Element	Tone und Tonschiefer	Kalkstein und Kalkmergel	Gehalt im Rohmehl (25 : 75 Gemisch ohne Staub)
V	98 - 170	10 - 80	32 - 102
Zn	59 - 115	22 - 24	31 - 47
Cr	90 - 109	1,2 - 16	23 - 39
Ni	67 - 71	1,5 - 7,5	18 - 23
Pb	13 - 22	0,4 - 13	4 - 15
As	13 - 23	0,2 - 12	3 - 15
Cd	0,016 - 0,3	0,035 - 0,1	0,04 - 0,15
Tl	0,7 - 1,6	0,05 - 0,5	0,21 - 0,78
Cl	15 - 450	50 - 240	40 - 290
F	300 - 990	100 - 940	300 - 950
Br	1 - 58	5,9	4,7 - 18,9
J	0,2 - 2,2	0,25 - 0,75	0,24 - 1,1

**Tabelle 2.2.1.3.:** Chemische Zusammensetzung eines Rohmehls [Rosemann 1987]

Bestandteil	Konzentration (Gew. %)
CO <sub>2</sub>	34,6
Feuchte	0,1
Hydratwasser	1,1
Kohlenstoff	0,3
SiO <sub>2</sub>	15,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,6
TiO <sub>2</sub>	0,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,6
CaO	43,1
MgO	0,5
K <sub>2</sub> O	0,5
Na <sub>2</sub> O	0,06
Cl	0,05
SO <sub>3</sub>	0,2

In der betrieblichen Praxis hat es sich als zweckmäßig erwiesen, die Eigenschaften des Rohmehls vor der Kalzination anhand von Kennzahlen (sogenannten "Moduln") zu beschreiben.

Der **Kalkstandard (KSt)** gibt an, wieviel ursprünglich vorhandener Kalk zu Klinkerphasen reagieren kann. Zu viel überschüssiger Kalk bildet Freikalk und ist nicht erwünscht. Der Kalkstandard berechnet sich nach folgender Formel (Gehalte in Gewichts-%):

$$\text{KSt} = (\text{CaO} + 0,75 \times \text{MgO}) / (2,8 \times \text{SiO}_2 + 1,18 \times \text{Al}_2\text{O}_3 + 0,65 \times \text{Fe}_2\text{O}_3)$$

Der Kalkstandard liegt normalerweise im Bereich von 90-102, bei gutem Zement über 96.

Der **Silikatmodul (SM)** bringt die Menge an Schmelzphase während der Sinterung zum Ausdruck. SiO<sub>2</sub> liegt bei Sintertemperatur in fester Phase vor, während Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bzw. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> die flüssige Phase bilden. Der Silikatmodul ist wie folgt definiert (Gehalte in Gewichts-%):

$$\text{SM} = \text{SiO}_2 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$$

Aus dieser Festlegung folgt, daß ein niedriger Silikatmodul gleichzusetzen ist mit einem höheren Schmelzphasenanteil. In technischen Zementen liegt SM im Bereich zwischen 1,8 und 3,0.

Der **Tonerdemodul (TM)** hingegen beschreibt die Viskosität der Schmelze. Steigender Eisenoxidgehalt und daher abnehmender TM läßt die Viskosität der Schmelze sinken, das bedeutet, daß sie dünnflüssiger und damit reaktionsfähiger wird.

$$TM = Al_2O_3 / Fe_2O_3.$$

TM liegt im Bereich zwischen 1,3 und 4,0. In besonderen Fällen kann er bis etwa 0,4 erniedrigt werden.

### 2.2.2 Mahlen

Die Rohmaterialien Kalkstein, Tonstein oder Mergel werden im Steinbruch bis zu Schottergröße in Brechern zerkleinert. Die Mahlung und Homogenisierung der Rohmaterialien ist notwendig für eine schnelle und vollständige Reaktion im Brennprozeß.

Üblicherweise wird das Rohmehl so fein gemahlen, daß 85-90% des Rohmehls eine Kornfeinheit von weniger als 90 µm besitzt.

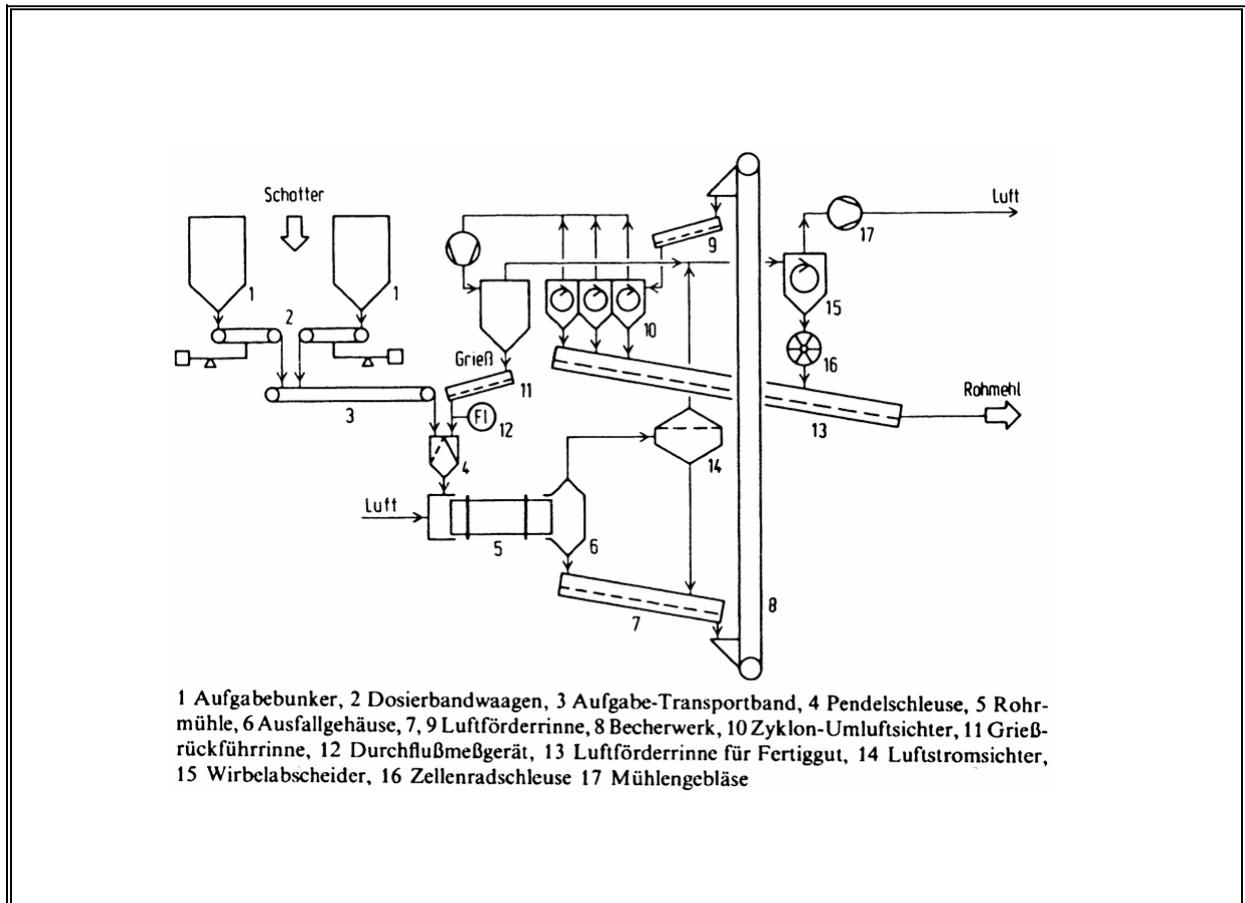
Zur Herstellung von 1 t Zementklinker müssen ungefähr 1,5 bis 1,8 t Rohstoffe (Rohmehl und Kohle im Falle einer Kohlefeuerung) gemahlen werden. Der spezifische Energiebedarf für die Mahlung liegt bei 36-72 MJ/t Rohmehl [Winnaker-Küchler]. Eine wirksame Mahlung erfordert trockenes Mahlgut, so daß die Rohstoffe, die noch etwa 3-8% Feuchtigkeit enthalten, getrocknet werden müssen. Die notwendige Wärme für die Trocknung wird entweder durch eine Zusatzfeuerung erzeugt oder durch die heißen Ofenabgase bereitgestellt, was den energietechnisch besseren Weg darstellt (Verbundbetrieb).

Als Mahlaggregate werden Kugelmühlen oder Walzenschüsselmühlen verwendet.

Kugelmühlen bestehen aus einem rotierenden Zylinder, in dem sich das Mahlgut und kugelförmige Mahlkörper befinden. Der Zylinder ist mit Panzerplatten ausgekleidet. Die Mahlung erfolgt durch Reib- und Prallwirkung der Kugeln an der Zylinderwand. Die Mahlkörperfüllung beträgt etwa 30% des Mühlenvolumens.

Zur Vorzerkleinerung bzw. Vortrocknung werden mitunter beheizte Brecher (Hammer- oder Prallbrecher) oder Trockner (Trommel- oder Fallschachttrockner) vorgeschaltet.

Den schematischen Aufbau einer Rohrmühlenanlage zeigt Abbildung 2.2.2.1.



**Abb. 2.2.2.1.:** Schematischer Aufbau einer Rohrmühlenanlage [Winnacker-Küchler 1983]

Walzenschüsselmühlen werden dort verwendet, wo grobstückiger Schotter mit leichter oder mittlerer Mahlbarkeit und hohem Feuchtigkeitsgehalt gemahlen werden soll. Das Mahlgut wird auf einen rotierenden Teller aufgegeben, auf dessen Rinne 4 Mahlwalzen drücken und das Mahlgut zerkleinern. Dieses tritt über den Tellerrand und wird von einem Luftstrom zu einem Sieber gefördert. Der Feinstaub wird ausgetragen und der Grobstaub noch einmal auf die Mühle aufgebracht.

Die Vorteile der Walzenschüsselmühlen gegenüber Kugelmühlen sind eine höhere Trocknungskapazität (bis zu 20% Feuchte des Eingangsgutes), 10% geringerer Energiebedarf, geringere Lärmemissionen und größere Aufgabestückgröße (bis 150 mm).

Nachteilig ist eine größere Anfälligkeit bei abrasivem Rohmaterial, hohe Unterhaltskosten, Empfindlichkeit gegen Überlastung und die Notwendigkeit von gut ausgebildetem Bedienungspersonal [Winnacker-Küchler 1983].

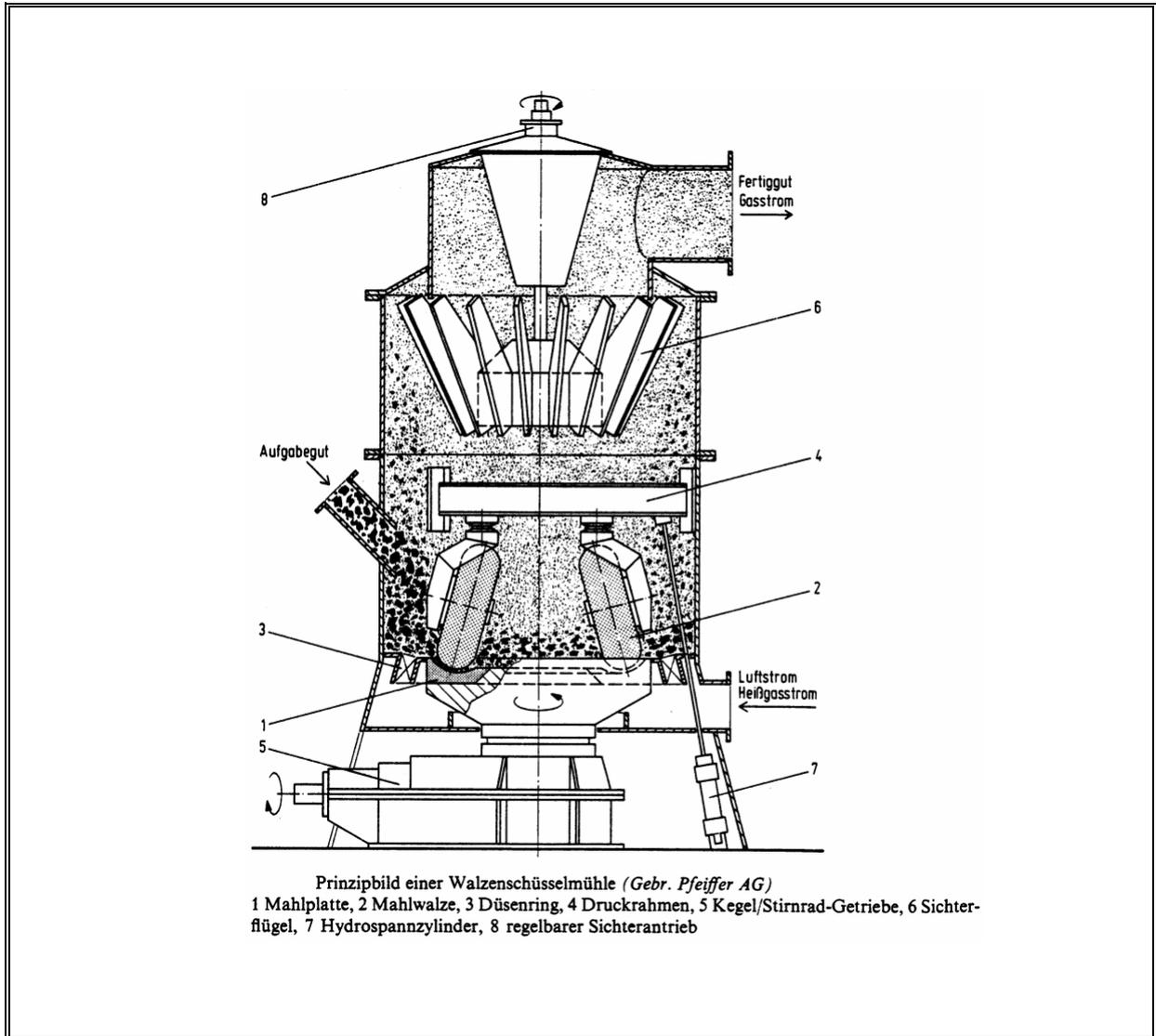


Abb.2.2.2.2.: Walzenschüsselmühle [Winnacker-Küchler 1983]

## 2.3 KLINKERBRAND

### 2.3.1 Chemismus

Zementklinker wird aus den gemahlene Rohstoffen gebrannt. Die dabei auftretenden Reaktionen lassen sich in zwei Kategorien teilen: Die Zersetzung von Kalziumkarbonat (auch als "Entsäuerung" oder "Kalzination" bezeichnet) und die Bildung der Zementklinkerphasen durch Sinterung. Tabelle 2.3.1.1. gibt die einzelnen Vorgänge beim Brennen von Zementklinker wieder.

**Tabelle 2.3.1.1.: Vorgänge beim Brennen von Zementklinker [Winnaker-Küchler 1983]**

Temperaturbereich	Chemisch- Physikalische Vorgänge
Bis 200°C:	Abgabe von freiem Wasser (Trocknung)
100-400°C:	Abgabe von adsorbiertem Wasser
400-750°C:	Tonzersetzung, dabei wird z.B. Metakaolinit gebildet $\text{Al}_4[(\text{OH})_8 \text{Si}_4\text{O}_{10}] \rightarrow 2(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) + 4\text{H}_2\text{O}$
600-900°C:	Metakaolinit- u.a. Zersetzungen, dabei Bildung reaktiver Oxidmischungen $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2$
600-1000°C:	Kalksteinzerersetzung, dabei Bildung von CS und CA $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ $3\text{CaO} + 2\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 2(\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) + \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
800-1300°C:	Kalkaufnahme durch CS und CA, Bildung von C <sub>4</sub> AF, C <sub>3</sub> A und CS <sub>2</sub> $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CaO} \rightarrow 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ $2\text{CaO} + \text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{CaO} \rightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 4 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$
1250-1450°C:	Weitere Kalkaufnahme durch C <sub>2</sub> S, Bildung von C <sub>3</sub> S $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CaO} \rightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$

Die Kalzination des CaCO<sub>3</sub> wird im wesentlichen von folgenden Parametern begünstigt:

- hohe Temperatur
- geringer CO<sub>2</sub>- Partialdruck
- abnehmende Feststoffbeladung des Gasstromes im Kalzinator
- abnehmende Korngröße des CaCO<sub>3</sub>
- abnehmende Kristallinität des CaCO<sub>3</sub>

Keramische Gemische besitzen im Gegensatz zu Metallen keinen Schmelzpunkt, sondern einen weiten Temperaturbereich, innerhalb dessen sich bereits Schmelzphasen zu bilden beginnen, ohne daß eine vollständige Flüssigphase entsteht. In diesem Temperaturbereich findet Verfestigung, Kornwachstum und die chemische Reaktion zum Klinker statt. Dieser Vorgang wird in seiner Gesamtheit als "Sinterung" bezeichnet.

Die Sinterung ist eine Diffusionsreaktion an den Korngrenzen. Die Diffusion kann dabei über die feste Phase stattfinden oder über flüssige Phasen, die sich zwischen den Körnern befinden. Im letzten Fall genügt eine vollständige Bedeckung der Kornoberfläche, was mit relativ geringen Flüssigkeitsmengen (ca. 5%) erreicht werden kann. Die Diffusion in flüssiger

Phase ist wesentlich schneller als in fester Phase. Daher erklärt sich, daß der Anteil von Flüssigphase (Silikatmodul) und deren Viskosität (Tonerdemodul) ausschlaggebend für die Reaktionsgeschwindigkeit sind.

Voraussetzung für eine gute Sinterbarkeit sind demzufolge:

- eine hohe Mahlfeinheit
- eine homogene Verteilung der Rohstoffe
- ein niedriger Silikatmodul (gleichzusetzen mit einer Erhöhung der Schmelzmenge)
- ein niedriger Schmelzpunkt (der niedrigste Schmelzpunkt ist bei  $TM = 1,38$ )

Die Viskosität der Schmelze wird auch von anderen Bestandteilen beeinflusst.  $CaSO_4$  und  $MgO$  erniedrigen die Zähigkeit der Schmelze, während Alkalien deren Zähigkeit erhöhen.

Verunreinigungen des keramischen Systems reichern sich in der Flüssigphase an, sodaß sie schon bei geringem Gesamtgehalt wirksam werden können. Insofern kann ein keramisches System empfindlich auf Verunreinigungen reagieren. Diese Eigenschaft kann bewußt ausgenützt werden bei der Zugabe von sogenannten Flußmitteln und Mineralisatoren.

**Flußmittel** setzen die Temperatur der ersten Schmelzenbildung herab und beeinflussen die Viskosität der Schmelze.

**Mineralisatoren** fördern die Bildung der gewünschten Phase C3S auch ohne Schmelze.

Laboruntersuchungen belegen, daß z.B. Schwermetalle als Mineralisatoren wirken können. Während in Betriebsklinkern Schwermetalle bis zu etwa 0,05% enthalten sind, wurden für Forschungszwecke Schwermetallgehalte bis 3% untersucht [Sprung 1982]. Die folgende Tabelle gibt den Einfluß von Schwermetallen aber auch anderen Nebenbestandteilen auf den Klinker wieder, die aus den veränderten Sinterereigenschaften resultieren.

**Tabelle 2.3.1.2.:** Einfluß von Schwermetallen auf die Klinkereigenschaften [Sprung 1982]

Stoff	Gehalt	Veränderungen am Klinker
Ce	<3%	kein Einfluß nachweisbar
Cr	<3%	höhere Frühfestigkeit
Ba,Sr,Ti,Zn,(P)	<3%	verzögerte Hydratation
$V_2O_5$ , $Cr_2O_3$ , BaO	0,5%	verbesserte Mahlbarkeit
Ba,P,Cr, $SO_3$ ,Na,Ti	0,2-1%	Mineralisator
Cu,Cr,Mn,Ti,Zn,Co,Pb		Mineralisator
Cr	<0,5%	Förderung der C3S-Bildung
Cr	>0,5%	C3S-Zerfall

Fluoride wirken sowohl als Flußmittel als auch als Mineralisatoren. Im Laborversuch trat vollständige Sinterung bereits im Temperaturbereich von 1200-1300°C ein.  $MgO$  und Kaliumsulfat unterstützen die Wirkung der Fluoride. Für eine nahezu vollständige Sinterung bei 1300°C wären 0,3% Fluorid notwendig.

Der Zusatz von Fluoriden, der zeitweilig diskutiert wurde, ist aus zwei Gründen negativ zu beurteilen: Einerseits wird das Fluorid nicht vollständig in den Klinker eingebunden, so daß mit hohen Emissionen zu rechnen ist (etwa 20% des eingesetzten Fluorids), andererseits erhöht sich die Klinkerfestigkeit, so daß die benötigte Mahlenergie um ca 20% steigt [Sprung 1982].

Die Reaktionsenthalpien für den Klinkerbrand sind aus Tabelle 2.3.1.3 zu entnehmen. Sie gilt für die in Tabelle 2.2.1.3 angegebene Ofenmehlzusammensetzung und ist entsprechenden Schwankungen unterworfen. Der Schwankungsbereich liegt zwischen 1630 und 1840 kJ/kg Klinker [Sprung 1982].

**Tabelle 2.3.1.3.:** Reaktionsenthalpien beim Herstellen von Portlandzementklinker (ohne Verbrennung des Kohlenstoffs im Rohmehl [Rosemann 1987])

Reaktion	Enthalpie (kJ/kg Klinker) bezogen auf eine Ofenmehlzusammensetzung wie in Tabelle 2.3.1.3
Verdampfung von H <sub>2</sub> O	+ 4
Kaolinit- Zersetzung	+ 78
MgCO <sub>3</sub> -Dissoziation	+ 22
CaCO <sub>3</sub> -Dissoziation	+ 2111
CA-Bildung	- 8
C <sub>2</sub> F-Bildung	- 6
β-C <sub>2</sub> S-Bildung	- 493
C <sub>4</sub> AF-Bildung	+ 3
C <sub>3</sub> A-Bildung	+ 1
C <sub>3</sub> S-Bildung	+ 35
<b>Gesamtreaktion</b>	<b>+ 1747</b>

Beim Brennprozeß entstehen die sogenannten Klinkerphasen, die für die Eigenschaften des Zementes maßgeblich sind. Tabelle 2.3.1.4 gibt eine Übersicht über die wichtigsten Klinkerphasen, sowie deren mineralogische Abkürzungen.

**Tabelle 2.3.1.4.:** Mineralogische Phasen im Zementklinker

Mineralogische Phase	Zusammensetzung, Hauptbestandteil	Abkürzung
Kalziumoxid	CaO	C
Siliziumoxid	SiO <sub>2</sub>	S
Aluminiumoxid	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A
Eisen(III)-oxid	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F
Trikalziumsilikat ("Alit")	3 CaO · SiO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> S
Dikalziumsilikat ("Belit")	2 CaO · SiO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> S
Aluminatphase	3 CaO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> A
Ferritphase	2 CaO · (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	C <sub>2</sub> (A,F)

**Trikalziumsilikat**, auch als Alit-Phase bezeichnet, bildet den Hauptbestandteil von Zementklinker. Es enthält eine Reihe von Fremdoxiden, z.B. bis 2% MgO, daneben Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> u.a. [Winnacker-Küchler 1983]. Die Zusammensetzung des Rohmehls und die Temperaturführung des Prozesses bestimmen wesentlich die einbaubare Menge.

Trikalziumsilikat (C<sub>3</sub>S) bildet sich beim Brennprozeß erst während der Sinterung im Temperaturbereich von 1260-1310°C. Unterhalb 1250°C kann C<sub>3</sub>S bei sehr langsamer Kühlung in CaO und C<sub>2</sub>S zerfallen. Diese Reaktion wird besonders durch Anwesenheit von Fe<sup>++</sup> (bei reduzierendem Brand) gefördert.

$C_3S$  ist maßgebend für die Festigkeitsentwicklung bei der Hydratation von Zement verantwortlich (siehe Tabelle 2.3.1.5), sodaß sichergestellt werden muß, daß die Klinkerbrenntemperatur immer über  $1250^\circ\text{C}$  ist.

Jedoch ist darauf zu achten, daß sich eine zu lange Haltezeit bei Temperaturen über  $1350^\circ\text{C}$  wieder negativ auf den  $C_3S$ -Gehalt auswirkt, da dessen Gehalt durch Resorptionsvorgänge verringert wird.

**Dikalziumsilikat**, Belit ( $C_2S$ ) enthält wie  $C_3S$  Fremdoxide. Er liegt bei den Sintertemperaturen überwiegend fest vor. Belit entwickelt bei der Hydratation langsamer seine Festigkeit als Alit, erreicht aber schließlich dieselbe Festigkeit. Belit kann sich bei Raumtemperatur unter Volumsvergrößerung in eine andere Modifikation verwandeln. Dabei wird Zementklinker zerstört. Diese unerwünschte Reaktion kann durch den Einbau von Fremdionen, sowie rasche Abkühlung des Klinkers unterdrückt werden.

Die **Aluminatphase** ( $C_3A$ ) bildet sich gemeinsam mit der Ferritphase bei der Erstarrung der flüssigen Phase aus der Sinterung. Sie enthält Fremdionen, besonders Alkalien ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ), die jeweils bis über 5% eingebaut werden können.  $C_3A$  hydratisiert zu rasch für gängige Anwendungen von Zement, so daß es notwendig ist, dessen Reaktivität gezielt zu erniedrigen. Das geschieht durch Zugabe von 2-4% Sulfat (z.B. durch Gips, REA-Gips). Allerdings ist darauf zu achten, daß zu hohe Sulfatgehalte den ausgehärteten Zement durch sogenanntes "Sulfatreiben" zerstören können.

Die **Ferritphase** besteht aus einer Mischkristallreihe zwischen  $C_2A$  und  $C_2F$ . Die Zusammensetzung richtet sich nach dem Eisen- bzw. Aluminiumgehalt des Rohmehls und entspricht häufig der mineralogischen Formel  $C_4AF$ . Die Ferritphase ist reaktionsträge und für die Hydratation ohne wesentliche Bedeutung.

Neben den genannten Phasen enthält Klinker bis zu 2% Freikalk. Bei Freikalkgehalten über 2,5% kann es durch die Reaktion von  $\text{CaO}$  zu  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  zu einer Volumsvergrößerung kommen, die die Festigkeit von Beton und Mörtel herabsetzt (Kalktreiben).

Periklas (freies  $\text{MgO}$ ) findet sich im Klinker bei zu hohem Gesamt-  $\text{MgO}$ - Gehalt. Etwa 2,0 - 2,5%  $\text{MgO}$  können in das Gitter anderer Klinkerphasen eingebaut werden. Darüber hinaus liegt  $\text{MgO}$  als Periklas vor, der ähnlich dem Freikalk zu einer Volumsvergrößerung und damit verbundener Festigkeitsverringerung führt. Feinverteilter Periklas führt dabei zu geringeren Volumsänderungen als solcher in "Nestern".

Die folgende Tabelle gibt die Anteile der Klinkerphasen im Zement sowie deren wichtigste Eigenschaften wieder:

**Tabelle 2.3.1.5.: Eigenschaften der Zementklinkerphasen**

Klinkerphase	Anteil im Klinker	Hydratation	Hydratationswärme	Anfangsfestigkeit	Endfestigkeit
$C_3S$	40-80%	schnell	mittel	hoch	hoch
$C_2S$	0-30%	langsam	gering	gering	hoch
$C_3A$	7-15%	schnell	hoch	fördert Anfangsfestigkeit.	-
$C_2(A,F)$	4-15%	langsam	mittel	gering	gering

Für den Brennprozeß ist oxidierende Ofenatmosphäre notwendig, da sonst die Endfestigkeit des Zementes gemindert und dessen Hydratation unerwünscht beschleunigt wird. Untersuchungen ergaben, daß dieses Verhalten auf einen höheren  $C_3A$ -Gehalt im Klinker

zurückzuführen ist, der dadurch entsteht, daß  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zu  $\text{FeO}$  reduziert wird und der Bildung von  $\text{C}_2(\text{A},\text{F})$  entzogen wird. Vor allem wirkt sich reduzierendes Brennen dann negativ aus, wenn im Temperaturbereich von 1450 bis 1200 °C langsam gekühlt wird. Reduzierendes Brennen ist daran zu erkennen, daß der Klinker braun statt graugrün gefärbt ist.

Reduzierende Bedingungen können sich durch unzureichende Luftzufuhr oder schlechte Verteilung der Verbrennungsluft ergeben. Insbesondere treten Probleme auf, wenn Rohstoffe mit größeren Mengen an Pyrit oder schwer entflammbarem Kohlenstoff verwendet werden. Ebenso ist bei der Umstellung von Brennstoffen, auf etwaige veränderte Flammenform und die dadurch verursachten Änderungen in der Verbrennungscharakteristik zu achten [Sprung 1982].

### 2.3.2 Anlagentechnik

Zement wird in Schachtöfen und Drehrohröfen gebrannt. Schachtöfen werden in Österreich nicht mehr betrieben. Deren Einsatz ist auch weltweit stark rückläufig.

Bei Drehrohröfen unterscheidet man nach der Art der Rohmehlaufgabe

Naßverfahren

Halbtrocken bzw. Halbnaßverfahren und

Trockenverfahren.

Tabelle 2.3.2.1. gibt eine Übersicht über die verschiedenen Verfahren.

**Tabelle 2.3.2.1.:** *Kenndaten verschiedener Ofensysteme [Winnacker-Küchler 1983]*

Ofensystem	Trockenverfahren		Halbtrockenverfahren		Naßverfahren
	Dopol-Ofen mit Recupol-Kühler	langer Trockenofen mit Schubrostkühler	Lepol-Ofen halbtrocken mit Recupol-Kühler	Lepol-Ofen halbnaß mit Recupol-Kühler	langer Naßofen mit Schubrostkühler
Länge	80m	170m	65m	70m	180m
Durchmesser	5,2m	5,0m	4,0m	4,6/4,2m	5,0/4,35m
Abgastemp.	305°C	800°C	88°C	110°C	180°C
Rohmehlfeuchte	0,4%	0,5%	12,2%	21,9%	37%
Wärmezufuhr pro kg Klinker					
- gesamt	3146 kJ	5095 kJ	3192 kJ	3877 kJ	5720 kJ
Wirkungsgrad (1)	56%	34%	55%	45%	31%

(1) Der Wirkungsgrad bezieht sich auf einen theoretischen Wärmeverbrauch zum Brennen von Zementklinker von 1750 kJ/kg Klinker

Den günstigsten Energieverbrauch haben Trockenöfen mit Zyklonvorwärmer und Kalzinator. Im Zementwerk Mannersdorf (Österreich) konnte so ein durchschnittlicher Energieverbrauch von 3000 kJ/kg Klinker realisiert werden.

Beim **Naßverfahren** wird das naß vermahlene Rohmaterial mit Wassergehalten von 30-40% dem Drehrohr aufgegeben. Trocknen, Kalzinieren und Sintern finden im Drehrohr statt. Nachteil dieses Verfahrens ist ein schlechter energetischer Wirkungsgrad (Siehe Tabelle 2.3.2.1). Das Naßverfahren kommt in Österreich nicht zur Anwendung.

Beim **Halbtrocken bzw. Halbnaßverfahren** werden Granulate bzw. Formlinge auf einen Wanderrost aufgebracht und mit Hilfe des Ofenabgases in ein oder zwei Stufen vorgewärmt. Beim zweistufigen Verfahren wird zuerst der ofennahe Teil des Wanderrostes (der

Heißkammer) mit dem heißen Ofenabgas durchströmt, anschließend wird das Gas in Zyklonen entstaubt und durch den ofenfernen Teil des Wanderrostes (der Trockenkammer) geleitet. Anschließend erfolgt die Entstaubung des Abgases, üblicherweise durch Elektrofilter (siehe Abb. 2.3.2.1).

Die beiden Verfahren unterscheiden sich dadurch, daß beim Halbtrockenverfahren das trockene Mahlgut unter Zugabe von Wasser auf Granuliertellern granuliert wird, während beim Halbnaßverfahren das feuchte Mahlgut mechanisch entwässert und zu Formlingen verarbeitet wird.

Die ersten Anlagen für das Halbtrockenverfahren wurden 1930 unter der Bezeichnung LEPOL-Öfen (nach dem Erfinder LEllep und der Herstellerfirma POLysius) gebaut.

Es ist möglich, Abgas über den Kamin der Heißkammer zu entnehmen. Die genaue Ofenauslegung hängt vom gewünschten Klinkerdurchsatz und der Rohmehlbeschaffenheit ab. Die Leistung von Rostvorwärmeröfen beträgt 300 bis 3 300 t/d. Die spezifischen Abgasmengen betragen 1,8-2,2 m<sup>3</sup>/kg Klinker [Sprung 1982].

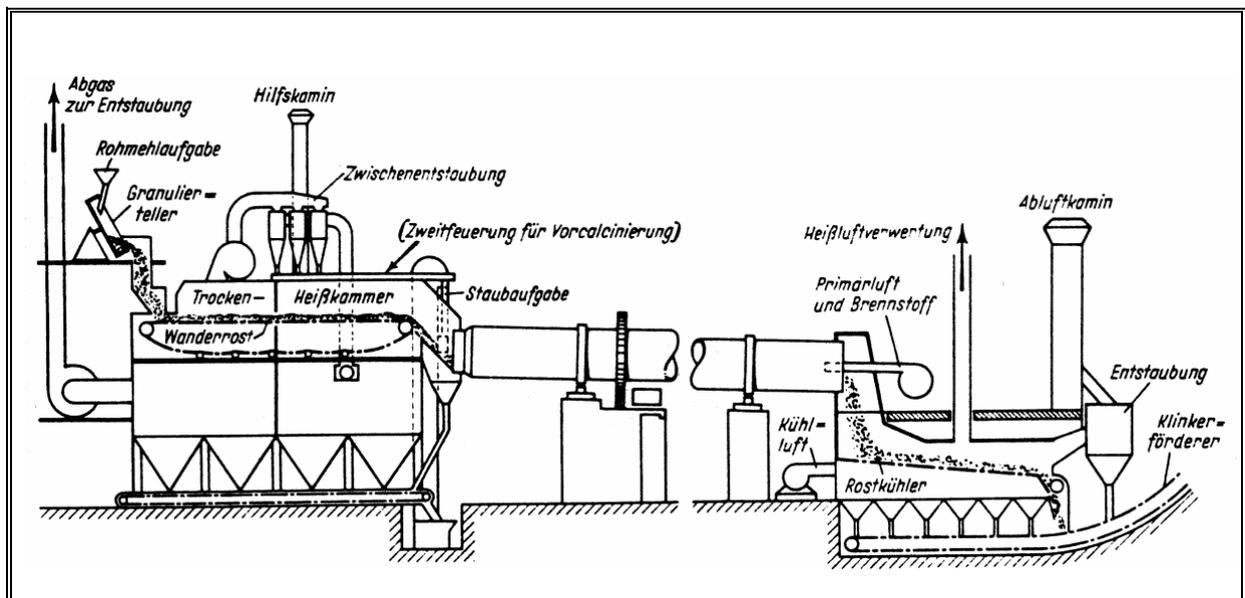


Abb. 2.3.2.1.: Lepolofenanlage [Ullmann]

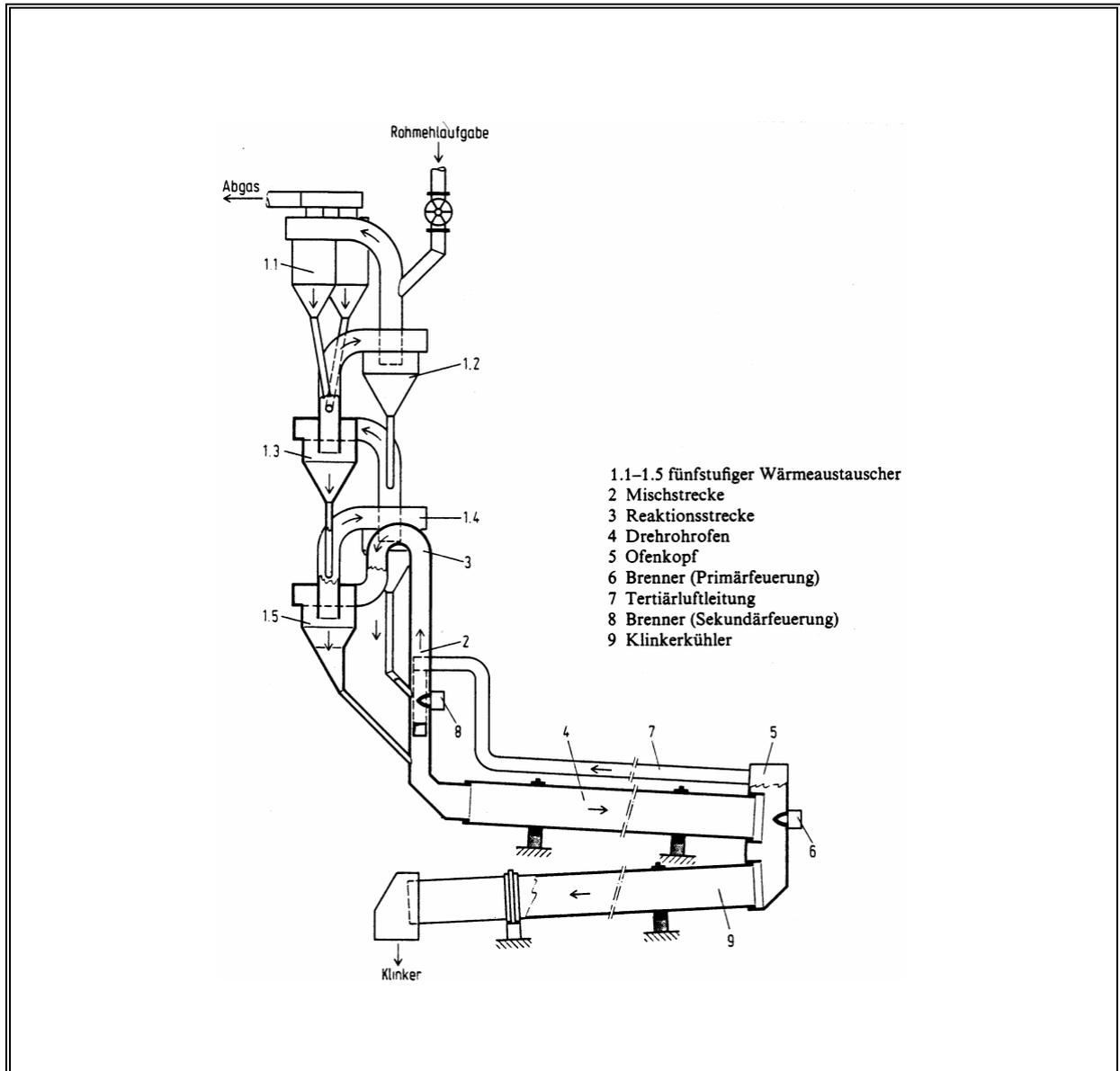
Beim **Trockenverfahren** wird das trockene Rohmehl dem Drehrohr aufgegeben (siehe Abb. 2.3.2.2).

Das Trockenverfahren hat die größte Bedeutung erlangt. Es werden lange Drehrohröfen mit Einbauten, kurze Drehrohröfen mit Abhitzekegel zur Stromerzeugung und kurze Drehrohröfen mit Vorwärmer eingesetzt. Lange Drehrohröfen erweisen sich als vorteilhaft bei extrem hohem Alkali- und Chlorgehalt [Winnaker-Küchler 1983].

Kurze Drehrohröfen (40-100m Länge, bis 7m Durchmesser) sind dominierend. Die Leistung von Zyklonvorwärmeröfen ohne Vorkalcination beträgt 300 bis 4500 t/d. Die spezifischen Abgasmengen betragen rund 2,1-2,5 m<sup>3</sup>/kg Klinker bei Mahltrocknungsbetrieb und bei Direktbetrieb ohne Berücksichtigung des eingedüsten Kühlwassers 1,5-1,8 m<sup>3</sup>/kg Klinker [Sprung 1982].

Beim Trockenverfahren werden zur Vorwärmung Zyklon- und Schachtvorwärmer verwendet, wobei in Österreich nur Zyklonvorwärmer zur Anwendung kommen.

Beim Zyklonvorwärmer sind 4 oder 5 Zyklonstufen in Serie geschaltet. Das Rohmehl wird innerhalb eines Zyklons im Gleichstrom, auf die gesamte Anlage bezogen aber im Gegenstrom vom Ofenabgas durchströmt. Ofenseitig hat das Abgas eine Temperatur von 1000°C - 1200°C, nach der letzten Zyklonstufe etwa 300-400°C.



**Abb. 2.3.2.2.** Zyklonvorwärmerofen mit Kalzinierreaktor und Rohrkühler [Quelle: Winnacker-Küchler]

Bei der Vorwärmung wird das Rohmehl bereits teilweise entsäuert (ca. 20-40%). Durch Brennstoffaufgabe am Drehföfeneinlauf oder in den Vorwärmer kann der Entsäuerungsgrad bis zu 90% gesteigert werden. Für eine 90 prozentige Entsäuerung müssen etwa 60% der Brennstoffwärme des Drehrohrföfens von einer Sekundärfeuerung zusätzlich aufgebracht werden [Sprung 1982]. Derart hohe Brennstoffwärmeleistungen bedingen einen eigenen Kalzinatorbrennraum vor dem Zyklonvorwärmer.

Sekundärfeuerungen können auf zwei Arten ausgeführt werden. Entweder wird die Verbrennungsluft für die Sekundärfeuerung durch das Drehrohr angesaugt, oder die Sekundärfeuerung wird mit Tertiärluft (Abluft aus der Klinkerkühlung) gespeist (siehe Abb. 2.3.2.3).

Im ersten Fall kann die Zusatzfeuerung in die Heißgasleitung zwischen der letzten Zyklonstufe und dem Drehrohr eingebaut werden (bis 30% des Brennstoffbedarfes lassen sich so für die Vorkalzination einsetzen), oder es wird eine eigene Brennkammer gebaut, so daß 50-60% des Gesamtwärmebedarfes von der Sekundärfeuerung bereitgestellt werden können.

Im zweiten Fall gibt es auch mehrere Varianten. Die Tertiärluft kann mit der Verbrennungsluft des Ofens vor der Kalzinator-Brennkammer vermischt werden (Abb. 2.3.2.3 links), oder erst nach der Brennkammer zur weiteren Rohmehlvorwärmung.

Es ist auch möglich die beiden Abgasstränge vollständig getrennt zu halten und zwei Vorwärmstufen zu betreiben. Das bietet sich insbesondere bei Rohmehlen mit hohem Alkali- und Chloridgehalt an, um eine Anreicherung der Alkalien zu vermeiden.

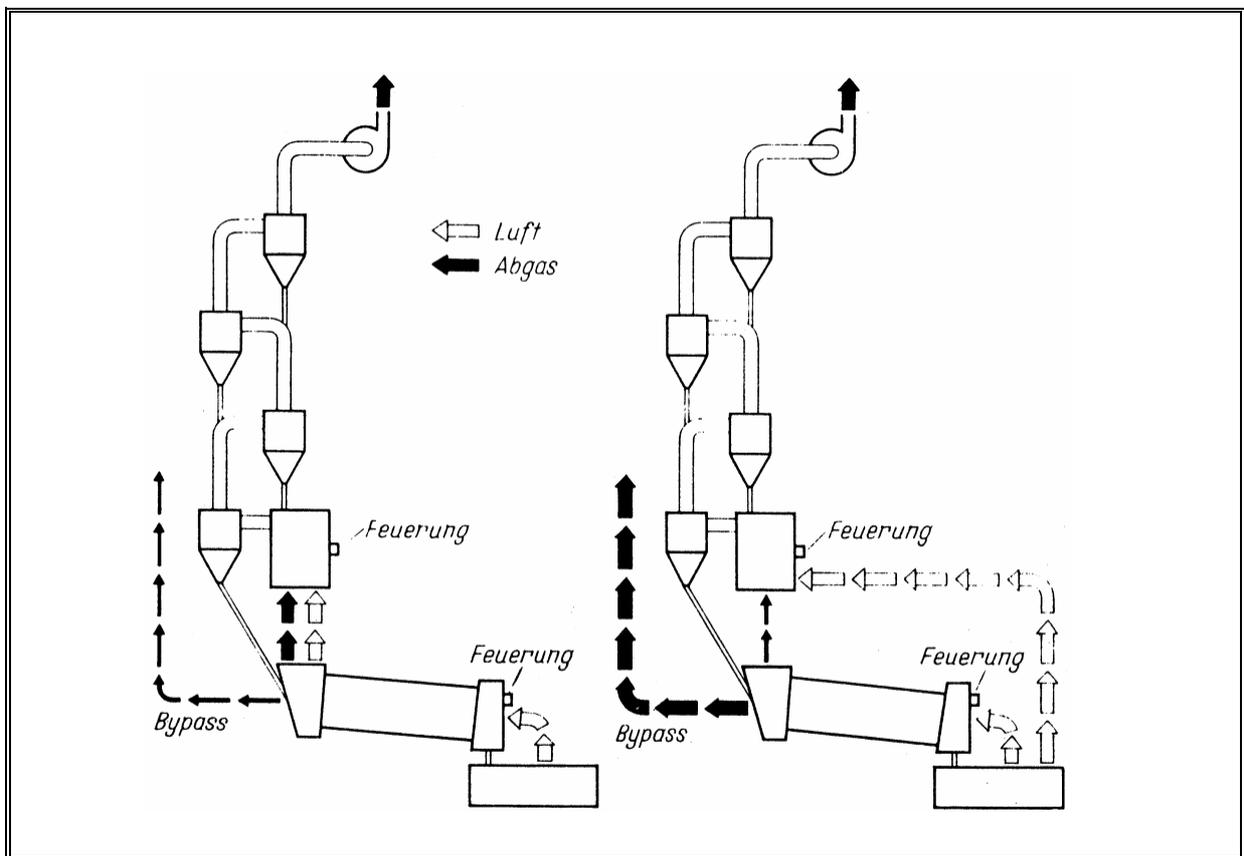


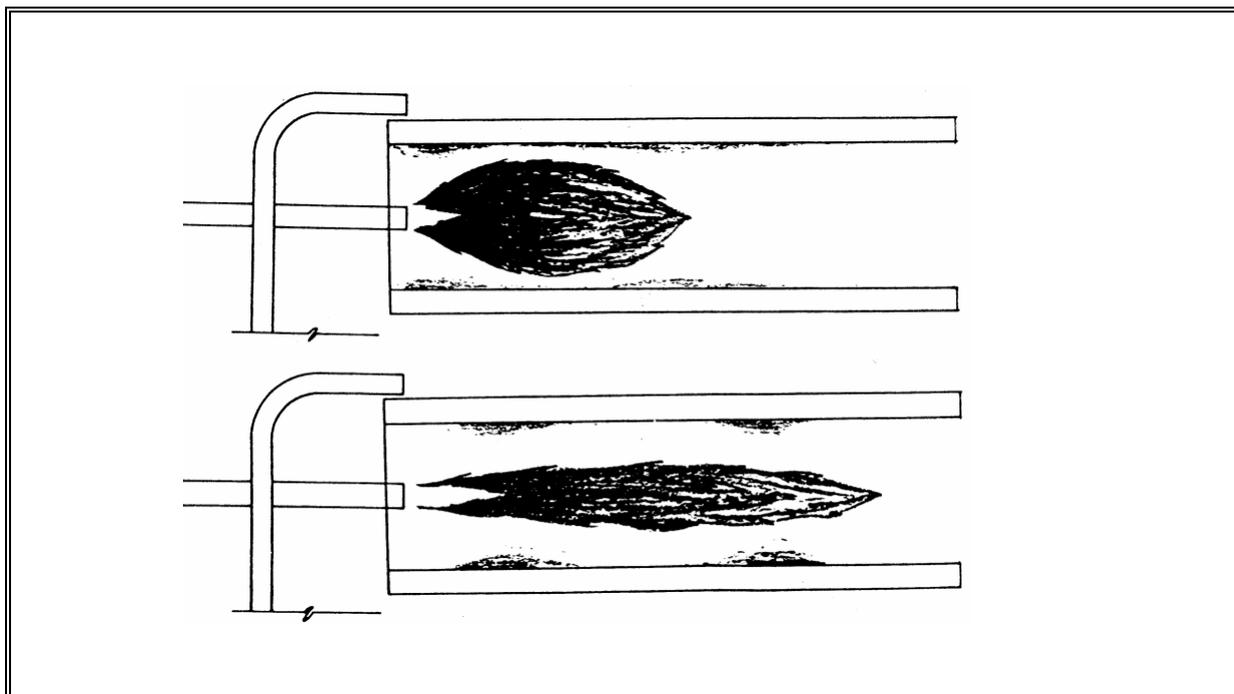
Abb. 2.3.2.3.: Unterschiedliche Verbrennungsluftführung bei Kalzinatoren [Kwech 1979]

### 2.3.3 Feuerung, Brennstoffe

Ein Zementdrehrohr wird von der Seite des Klinkeraustrages befeuert, so daß die Verbrennungsgase im Gegenstrom zur keramischen Phase geführt werden. Im Falle der Kalzinierreakortertechnik wird außerdem eine Sekundärfeuerung betrieben, die je nach Bauart Ofenabgase und/oder Tertiärluft als Verbrennungsluft verwendet.

Durch Brennstoffe werden Metalle und mineralische Bestandteile in den Brennprozeß eingebracht. Daher ist die Zusammensetzung der Brennstoffe, insbesondere deren Aschen, bei der Rohmehlmischung zu berücksichtigen.

Die Flammenform im Drehrohröfen muß variabel einstellbar sein (Abb.2.3.3.1) um verschiedenen Betriebsbedingungen zu genügen. Für den Klinkerbrand selbst scheint eine kürzere Flamme von Vorteil zu sein, während aus Gründen der NO<sub>x</sub>-Minderung eine längere Form bevorzugt wird.



**Abb. 2.3.3.1.:** Kurze und lange Flamme im Zementrohr [Braun 1989]

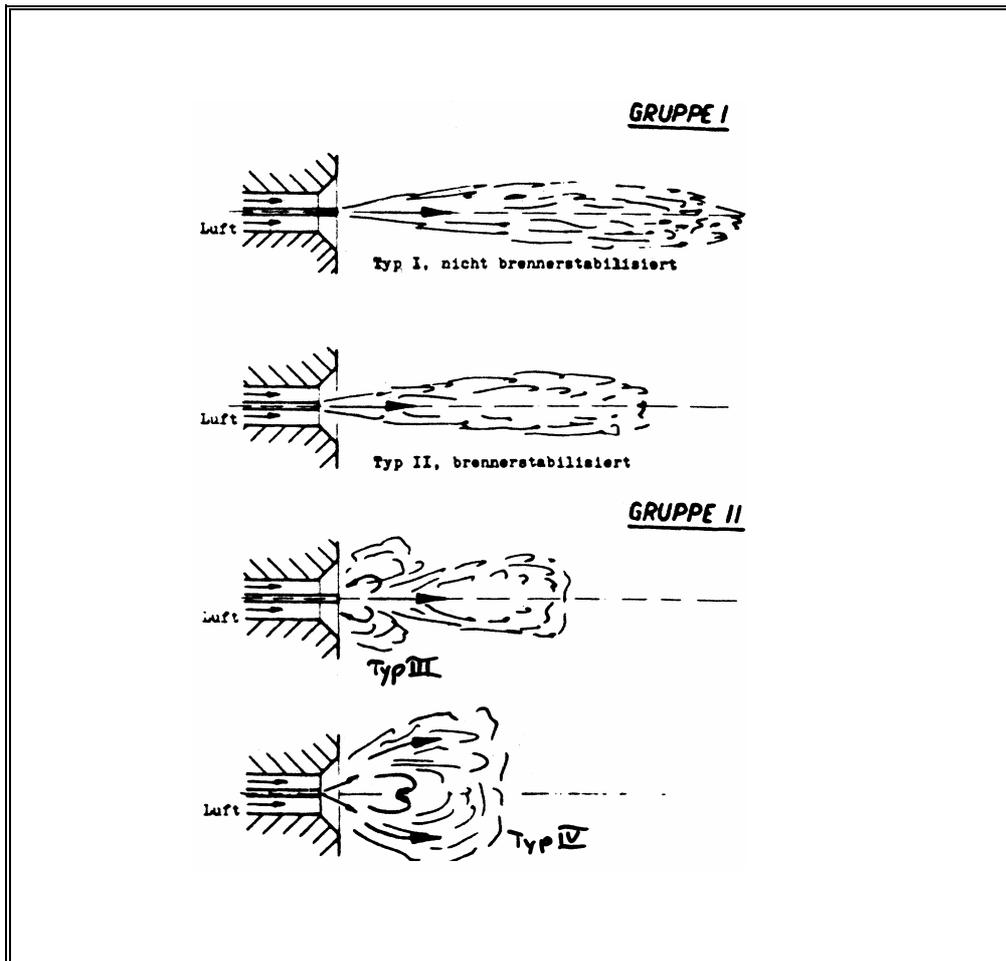
Eine variabel einstellbare Flamme bietet folgende Vorteile [Braun 1989]:

- Beeinflussung der Ansatzbildungen im Ofenrohr
- Minimierung des Wärmeverbrauches
- Erhöhung der Standzeit der Ofenauskleidung
- Minimierung der thermischen NO-Bildung.

In Abb. 2.3.3.2 werden typische Flammenformen angegeben. Gruppe I umfaßt Flammen mit niedriger Verbrennungsintensität, niedriger Brennstoff/Luft-Mischungsrate und unterschiedlichen Stabilisierungen. In Zementdrehrohröfen kommen vor allem abgehobene Flammen vor, das sind Flammen, die nicht direkt an der Brennermündung zu brennen beginnen.

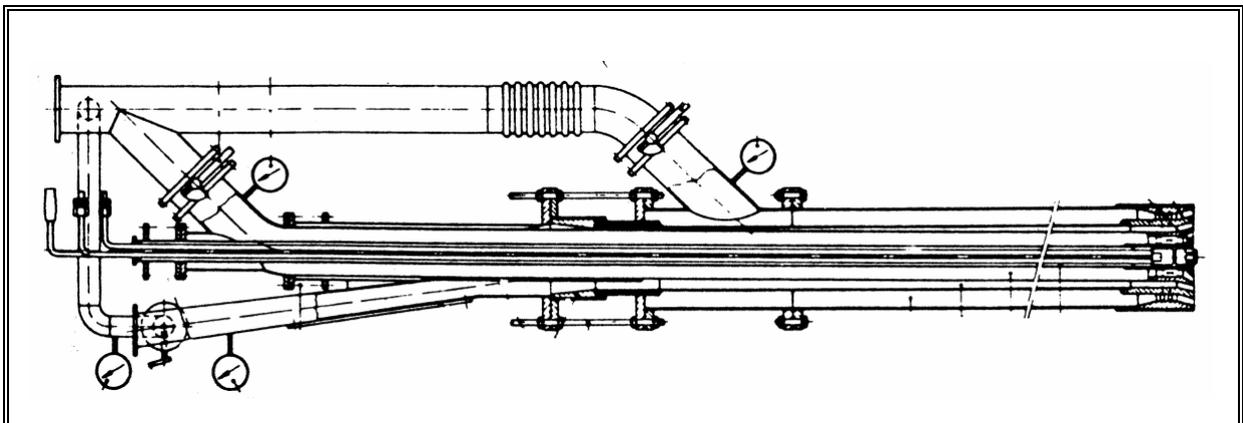
Die Flammen der Gruppe II zeichnen sich durch hohe Verbrennungsintensität, durch Erhöhung der Drallintensität bzw. der Brennergeometrie aus. Die beiden Flammentypen unterscheiden sich dadurch, daß die innere Rezirkulationszone durchbrochen oder offen ist.

Flammen des Typs 4 (Dampferzeuger etc.) führen zu hohen NO<sub>x</sub>-Emissionswerten, wohingegen Flammen des Typs 2 die niedrigsten NO<sub>x</sub>-Emissionswerte besitzen.



**Abb. 2.3.3.2.:** Typische Flammenformen [Braun 1989]

Die folgenden Abbildungen zeigen Schnitte durch einen 3-Kanalbrenner und einen 5-Kanalbrenner, die zur Mischfeuerung von Heizöl Schwer, Kohle und Erdgas in Drehrohröfen eingesetzt werden.



**Abb. 2.3.3.3.:** Dreikanalbrenner zur Verfeuerung von Kohle, Öl und Gas [Braun 1989]

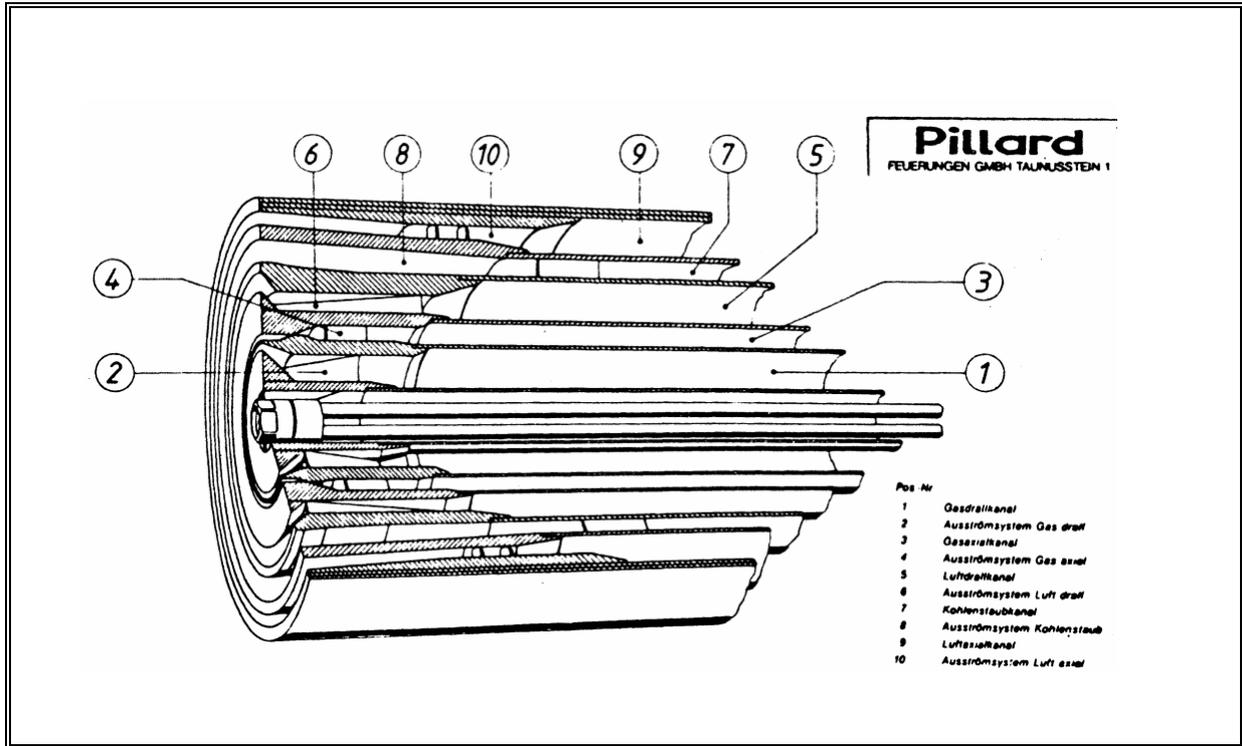


Abb. 2.3.3.4.: Fünfkanalbrenner zur Verfeuerung von Kohle, Öl und Gas [Braun 1989]

Aus der folgenden Abbildung sind die Strömungsverhältnisse am Brenneraustritt zu erkennen.

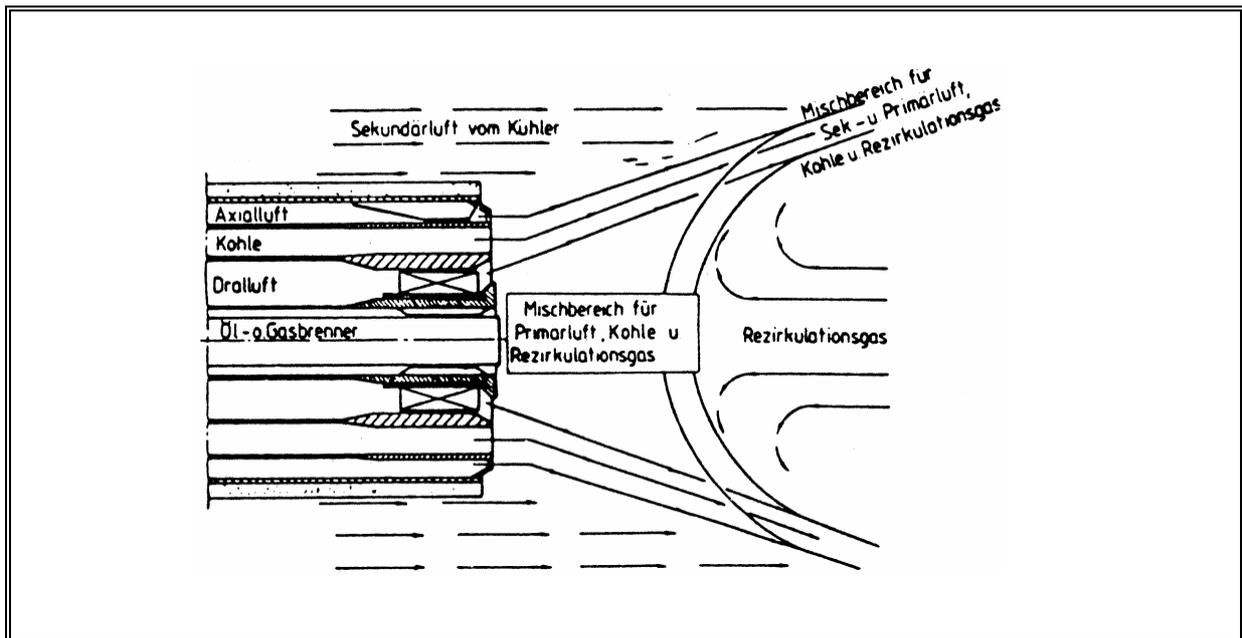


Abb. 2.3.3.5.: Ausströmsituation bei einem Drehofenbrenner [Braun 1989]

### 2.3.3.1 Heizöl

Heizöl ist ein wesentlicher Energieträger bei der Zementerzeugung. Vor allem Heizöl Schwer (HS) kommt aus Kostengründen zum Einsatz. In Österreich werden HS-Qualitäten mit 1 oder 2% Schwefelgehalt angeboten.

Der Schwefel wird zu  $\text{SO}_2$  oxidiert und durch Reaktion mit Alkalien und CaO in den Zementklinker eingebunden. Er beeinflusst später das Erstarrungsverhalten.

HS enthält 0,01 bis 0,1% Asche, die neben  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eine Reihe von Elementen enthält, die in folgender Tabelle dargestellt sind [Sprung 1982].

**Tabelle 2.3.3.1.1:** Chemische Zusammensetzung von Heizöl Schwer [Sprung 1982] Angaben in mg/kg

	Heizöl S
Asche	100-1000
$\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$	25-153
Cl	<10-(1100)
F	10-20
J	-
Zn	5-85
Cr	2-4
Ni	5-43
Pb	1-34
As	<0,01-0,1
Cd	0,02-0,4
Tl	<0,02-0,12
V	2-117

### 2.3.3.2 Kohle

Kohle weist je nach Entstehungsbedingung sehr unterschiedliche Zusammensetzung auf. Wesentliche Merkmale für die Feuerung sind der Heizwert, Gehalt an flüchtigen Bestandteilen und der Gehalt an Asche und Schwefel. Kohlenasche entsteht aus den mineralischen Beimengungen der Kohle, zu denen Kaolinit, Illit, Quarz, Karbonatminerale sowie Pyrit gehören.

Kohle muß vor der Verfeuerung fein gemahlen werden. Diese Forderung ergibt sich aus dem Abbrandverhalten. Die folgende Tabelle gibt die Brenndauer und die Länge des Flugweges für oberbayrische Pechkohle im Abhängigkeit vom Korndurchmesser wieder [Braun 1989]. Die Werte basieren auf einer Luftzahl von 1,3 und einer mittleren Gasgeschwindigkeit von 5 m/s.

**Tabelle 2.3.3.2.1.:** Brenndauer und Flugweg bei Kohleverbrennung basierend auf einer Luftzahl von 1,3 und einer mittleren Gasgeschwindigkeit von 5 m/s [Braun 1989].

Korndurchmesser	Brenndauer	Flugweg
0,1mm	0,13s	0,7m
0,2mm	0,45s	2,3m
0,5mm	1,8s	9m

Die Kohlemahlung muß wegen der Explosionsgefahr feucht bzw. unter Inertgas durchgeführt werden.

Der Aschegehalt von Kohlen beträgt 3-30%. Saure Kohlenaschen bewirken die Bildung von flüssigen Klinkerschmelzen und führen zur Bildung von Ansätzen im Drehrohr. Die folgende Tabelle zeigt den Aschegehalt von Kohle am Beispiel westdeutscher Braun- und Steinkohle [Sprung 1982].

**Tabelle 2.3.3.2.2.:** Chemische Zusammensetzung westdeutscher Kohleaschen [Sprung 1982]

	Steinkohle	Braunkohle
SiO <sub>2</sub>	25-45%	8-18%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15-21%	4-9%
TiO <sub>2</sub>	-	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10-45%	2-6%
CaO	2-4%	25-40%
MgO	0,5-1%	0,5-6%
Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	1-5%	0,6-3%
SO <sub>3</sub>	4-10%	0-50%

Wichtig für die Klinkerqualität ist eine homogene Einbindung der Aschen, die am besten bei Zyklonvorwärmern durch die dort stattfindende innige Vermischung gewährleistet ist. Bei Öfen mit Rostvorwärmern reichern sich die Aschen an der Pelletoberfläche an.

Besonders gut ist die Vermischung von Aschen und Rohmehl, wenn Kohle als Sekundärfeuerung verwendet wird. Jedoch sind dabei besonders die Emissionen von flüchtigen organischen Verbindungen, CO und SO<sub>2</sub> zu beachten.

Der Schwefelgehalt beträgt einige Prozent (z.B. Westdeutschland: 0,5-1,2%). Der Chloridgehalt beträgt 0,01 bis 0,3 %, in einzelnen Fällen bis 0,4%. Zu hoher Eintrag von Chloriden kann im Drehrohr zu Ringbildung führen. Der Gesamtalkaligehalt ist mit 0,1% gering.

Neben- und Spurenelemente von westdeutschen Kohlen sind in folgender Tabelle angegeben [Sprung 1982].

**Tabelle 2.3.3.2.3.:** Neben- und Spurenelemente westdeutscher Kohlen [Sprung 1982]. Angaben in mg/kg.

	Steinkohle	Braunkohle
Cl	100-2800	1000-1300
F	50-370	-
Br	7-11	-
J	0,8-11,2	-
Zn	16-220	1-70
Cr	5-80	0,9-8
Ni	20-80	0,6-1,9
Pb	11-270	0,8-6
As	9-50	0,3-9
Cd	0,1-10	0,1-2,4
Tl	0,2-4	0,07-0,30
V	30-50	2-7

### 2.3.3.3 Erdgas

Erdgas weist keine Bestandteile auf, die sich auf die Klinkerproduktion auswirken könnten.

### 2.3.3.4 Ballastreiche Brennstoffe

Als ballastreiche Brennstoffe bezeichnet man solche, die einen geringen Gehalt an brennbarer Substanz und einen dementsprechend höheren Aschegehalt aufweisen. Bedingt durch den hohen Aschegehalt (bestehend aus  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ist eine Korrektur der  $\text{CaCO}_3$ -Zugabe zum Rohmehl notwendig.

Die folgende Tabelle enthält exemplarisch die Kenndaten dreier Ballastbrennstoffe [Sprung 1982]:

**Tabelle 2.3.3.4.1.:** Kenndaten einiger Ballastbrennstoffe [Sprung 1982]

	Ölschiefer	Kohleschiefer	Schlammkohle
Heizwert	3.900 kJ/kg	9.300 kJ/kg	6.500-22.000 kJ/kg
Aschegehalt	80%	69%	31-74%
$\text{K}_2\text{O}$	2,0%	2,7%	1,1-1,2%
$\text{Na}_2\text{O}$	0,3%	0,2%	0,1-0,2%
S	3,0%	2,0%	1,1-3,7%
Cl	n.b.	0,04%	0,1-0,14%

Wegen der stark unterschiedlichen Beschaffenheit der Ballastkohlen ist eine Vergleichmäßigung und ständige Analyse des Aschegehaltes sowie eine ständige Überwachung der Rohmehlzusammensetzung notwendig.

Aufgrund betrieblicher Erfahrung können Ballastkohlen bis zu einer Aschezufuhr von 50-75 kg/t Klinker als Brennstoffsubstitut eingesetzt werden, ohne daß es zu Ansatzbildungen im Drehrohr kommt.

Das würde für Ölschiefer eine Einsatzmenge von rund 60-90 kg/t Klinker oder 230-350 MJ/t Klinker bedeuten, das sind rund 10% der benötigten Wärmezufuhr zum Brennen von einer Tonne Klinker [Sprung 1982].

Bei besonders fein gemahlene Ballastkohlen soll die Zufuhr von 100-150 kg Asche/t Klinker möglich sein [Parisis 1978].

Verfahrenstechnisch günstiger ist die Verbrennung von Ballastkohle zum Vorkalzieren des Rohmehls. Selbst dann, wenn nur  $\text{CaCO}_3$  als Rohmehl aufgegeben wird und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  ausschließlich über ballastreiche Brennstoffe eingetragen werden, tritt vollständige Vermischung ein [Sprung 1982].

### 2.3.3.5 Ersatzbrennstoffe

Unter Ersatzbrennstoffe fallen verschiedene Arten brennbarer Abfälle. Wie für ballastreiche Brennstoffe sind der Aschegehalt dieser Brennstoffe, der Gehalt der Asche an Hauptbestandteilen sowie der Gehalt an Alkalien, Chlorid und Schwefel zu berücksichtigen.

Daher sind Brennstoffe wie Schreddermüll und Chlorkohlenwasserstoffe wegen des hohen Chloridgehaltes nicht für den Einsatz in Zementöfen geeignet. Chloride können interne Ofenkreisläufe aufbauen und zur Ansatzbildung führen.

Weiters ist der Zn- und Pb-Gehalt von Ersatzbrennstoffen zu beachten, da diese Metalle die Klinkereigenschaften beeinflussen, wenn sie zu mehr als 0,02% in den Klinker eingebunden werden.

Die folgende Tabelle gibt exemplarisch die Eigenschaften von Ersatzbrennstoffen an [Sprung 1982].

**Tabelle 2.3.3.5.1.: Kenndaten einiger Ersatzbrennstoffe [Sprung 1982]**

	<b>Altöl</b>	<b>Bleicherde</b>	<b>Säureharz</b>	<b>Petrolkoks</b>	<b>Altreifen</b>
Heizwert (MJ/kg)	34,9-42,4	12,6-17,6	13,4-22,7	30,2-34,9	27,1-33,6
Asche (%)	0,1-1,3	40-70	2-6	2,5-4	12,5-18,6
Schwefel (%)	0,2-0,7	0,5-1,8	10-16	5-6	1,3-2,2
Alkalien (%)	0,003-0,04	0,1-1,3	0-0,3	0,06-0,16	<0,1
Cl (%)	0,01-0,22	<0,005	0,3	0,0013	0,2
Zn (ppm)	240-3000	10-480	56-3900	n.b.	9300-20500
Cr (ppm)	<5-50	2-11	20-330	5-104	97
Ni (ppm)	3-30	<0,01-30	8-87	300-355	77
Pb (ppm)	10-21700	2-2500	150-6400	6-102	60-760
Cd (ppm)	4	<0,01-2	9-50	0,1-0,3	5-10
Tl (ppm)	<0,02	0,2	0,03-0,07	0,04-3,1	0,2-0,3

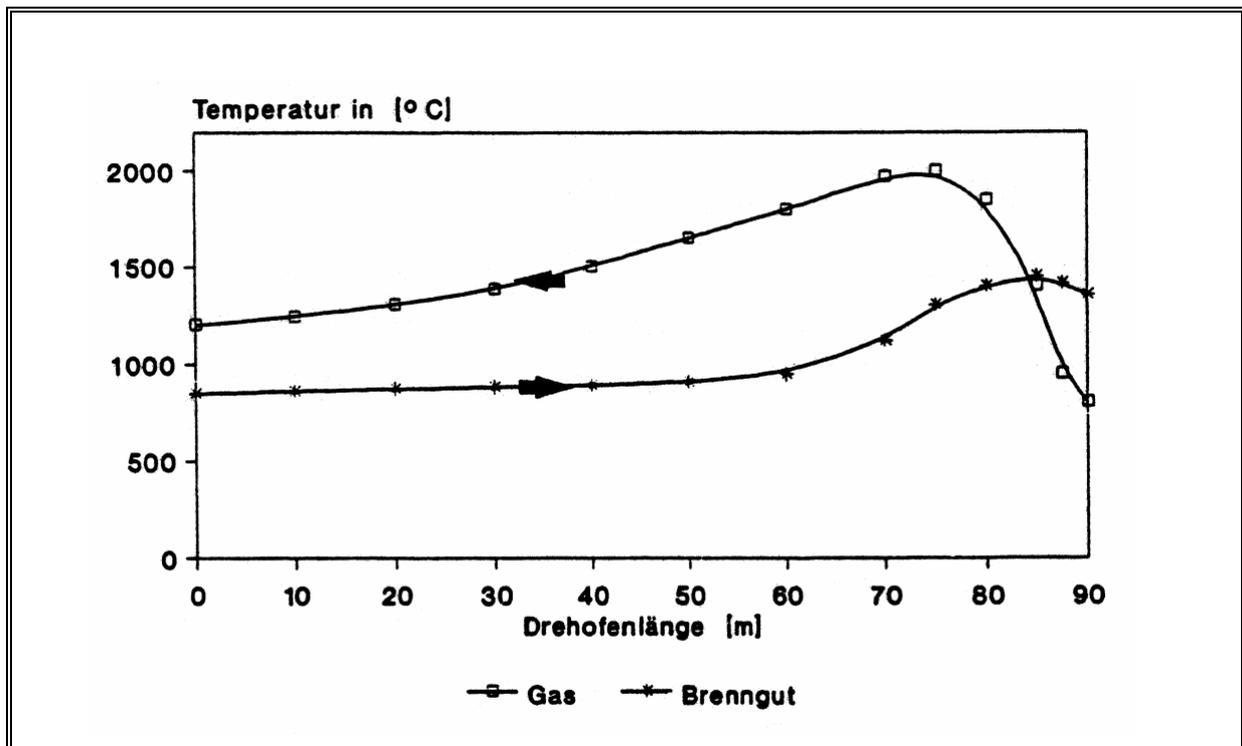
### 2.3.4 Verbrennungstechnischer Vergleich mit Abfallverbrennungsanlagen

Drehrohröfen, die im Bereich der Verbrennung von Abfällen eingesetzt werden, haben eine typische Länge von 12 m, das bedeutet, sie sind wesentlich kürzer als Zementdrehrohre, so daß die Durchsatzzeit für das Verbrennungsgut kürzer ist.

Die Durchsatzmenge kann allerdings nicht durch Verlängerung des Drehrohres erhöht werden. Sie wird durch den querschnittbezogenen Füllungsgrad des Drehrohres bestimmt.

Die Feuerung eines Zementdrehrohres befindet sich an der Seite des Klinkeraustrages. Das bedeutet, daß die Verbrennungsgase im Gegenstrom zum Zementklinker geführt werden. Im Gegensatz dazu wird ein Drehrohrfen für Abfallverbrennung von der Eintragseite des Gutes her gefeuert, so daß die Verbrennungsgase im Gleichstrom geführt werden.

Dadurch ergibt sich auch die typische Temperaturverteilung dieser beiden Öfen. Ein Zementdrehrohrfen hat an der Seite des Rohmehleintrages im Falle eines Kalzinierreaktors eine Temperatur von etwa 1000°C, erreicht in der Mitte des Rohres 1450°C und an der Seite des Klinkeraustrages unter 1000°C.



**Abb. 2.3.5.1.:** Temperaturverlauf in einem Zementdrehrohrfen [Rosemann 1992]

Ein Drehrohrfen zur Abfallverbrennung hat die höchste Temperatur am Ende des Drehrohres beim Schlackenaustrag, gefolgt von einer Nachbrennkammer mit über 1200°C. Ein derartiges Nachbrennen wird beim Zementdrehrohr nicht realisiert. Dort ist die höchste Temperatur am unteren Drittel des Drehrohrens. Auch ein Kalzinierreaktor erreicht nicht diese Temperaturen, sondern etwa 1000°C.

Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal betrifft die Verteilung der festen und flüssigen Phasen. In einem Drehrohrfen zur Abfallverbrennung wird ein flüssiger Schlackenaustrag

angestrebt, während im Inneren des Drehrohrs die Schlacke teigig gehalten wird, um die Ausmauerung zu schonen. Die flüssige Schlacke bei der Abfallverbrennung ist deshalb erwünscht, weil bei deren raschen Kühlung in Wasser glasartige Erstarrung eintritt. Glasartige Schlacke besitzt höhere Beständigkeit gegen Auslaugung als kristalline Schlacke.

Bei der Klinkererzeugung darf keinesfalls der flüssige Zustand eintreten, so daß ausschließlich im teigigen Bereich gearbeitet wird.

Abgasseitig wird bei der Zementerzeugung in Österreich zur Zeit nur entstaubt, während bei Abfallverbrennungsanlagen in Österreich mehrere Wäscher- bzw. Adsorberstufen nachgeschaltet sind.

Die Verweilzeit von Gasen und Feststoffen im Zementofen wird in Tabelle 2.3.5.1 angegeben. Tabelle 2.3.5.2. enthält eine zusammenfassende Darstellung der unterschiedlichen Feuerungssysteme:

**Tabelle 2.3.5.1.: Verweilzeit von Gasen und Feststoffen im Zementofen [Braun 1992]**

Anlagenteil	Medium	Temperatur	Verweilzeit
Drehrohr:	Gas	2000°C	1s
	Gas	1400°C	2s
	Gas	1000°C	4-5s
	Brenngut	bis 1500°C	60 min
Wärmetauscher:	Gas	bis 1000°C	4-5s
	Brenngut	bis 1000°C	50 s

**Tabelle 2.3.5.2.: Vergleich zwischen Abfalldrehrohrofen und Zementdrehrohrofen**

	Abfalldrehrohrofen	Zementdrehrohrofen
Länge	12 m	60 m
Temperatur	bis 1200°C	bis 1450°C
max. Temp.	Drehrohrende	Drehrohrmitte
Schlacke/Klinker	flüssig	teigig/fest
Nachverbrennung	ja	nein
Abgasreinigung	mehrere Stufen	Entstaubung

## 2.4 KLINKERKÜHLUNG

### 2.4.1 Abkühlverhalten im Zementdrehrohr

Der Abkühlvorgang nach der Klinkerreaktion bei 1450°C beeinflusst wesentlich die Eigenschaften des Klinkers.

Im Gegensatz zu silikatischen Schmelzen erstarren die Klinkerphasen trotz hoher Abkühlgeschwindigkeit kristallin.

Wesentlich für die Festigkeitsentwicklung des Zementes ist die Kühlgeschwindigkeit im Bereich über 1300°C, also im Drehrohr, so daß die Kühlgeschwindigkeit des Klinkers nach Verlassen des Ofens und damit die Auswahl des Kühlertyps nicht entscheidend ist.

Bei sehr langsamer Kühlung im Ofenende zersetzt sich  $C_3S$  entsprechend dem Reaktionsgleichgewicht zu  $C_2S$  und  $CaO$ . Da  $C_3S$  für die Qualität (Hydratation, Festigkeit) des Klinkers ausschlaggebend ist, wird eine schnelle Kühlung angestrebt.

Hohe Kühlgeschwindigkeiten ( $> 40$  K/min) bewirken ein feinkristallines Kristallgefüge (das mit Wasser langsam reagiert) und zudem die Bildung von Spannungsrissen. Dadurch wird der notwendige Energieeinsatz für die Klinkermahlung geringer.

Weiters wird durch rasche Kühlung vermehrt  $MgO$  in die Klinkerphasen eingebaut, sodaß es bei der Härtung des Zementes zu geringeren Treiberscheinungen durch freies  $MgO$  kommt [Winnacker-Küchler 1983].

#### 2.4.2 Kühlung des Klinkers nach Austrag aus dem Drehrohr

Der Klinker verläßt rotglühend den Drehrohrföfen und wird anschließend in Klinkerkühlern auf  $100-300^\circ C$  gekühlt. Aufgabe des Klinkerkühlers ist eine möglichst hohe Rückgewinnung an Klinkerwärme für den Brenn- oder Trockenprozeß.

Die Kühlung erfolgt durch Luft. Zwei Bauarten haben größere Bedeutung erlangt: Rostkühler und Trommelkühler.

**Trommelkühler** werden als Rohrkühler und Satellitenkühler ausgeführt. Der Klinker wird in einem rotierenden Drehrohr ( $2-3$  min $^{-1}$ ) gekühlt. Das Drehrohr ist mit Einbauten ausgestattet, die zur besseren Verteilung des Klinkers führen. Beim Satellitenkühler wird der Klinkerstrom auf meist 10 Kühlrohre aufgeteilt, die am Umfang des Ofenendschusses parallel und symmetrisch befestigt sind [Winnacker-Küchler 1983]. Trommelkühler können etwa 72-73% der Klinkerwärme für den Prozeß rückgewinnen.

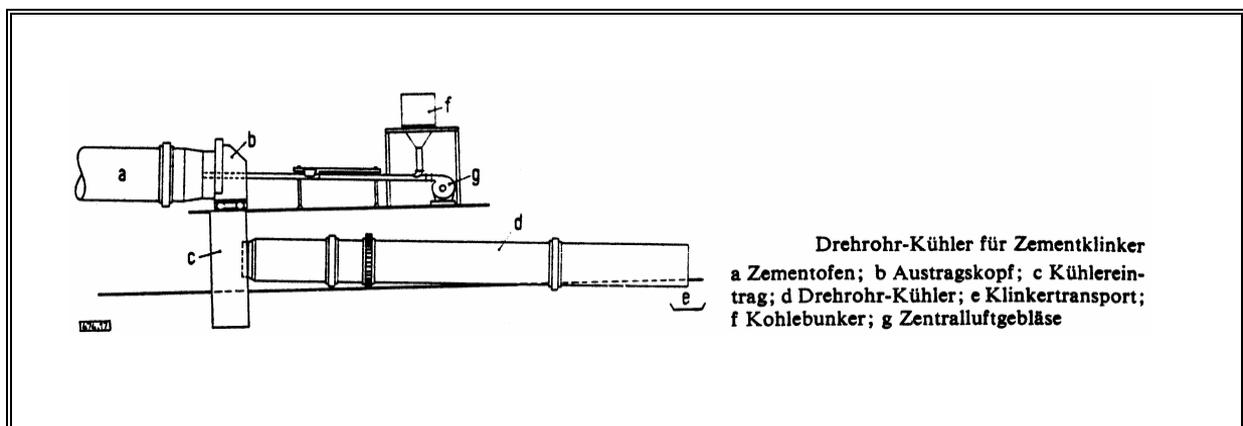
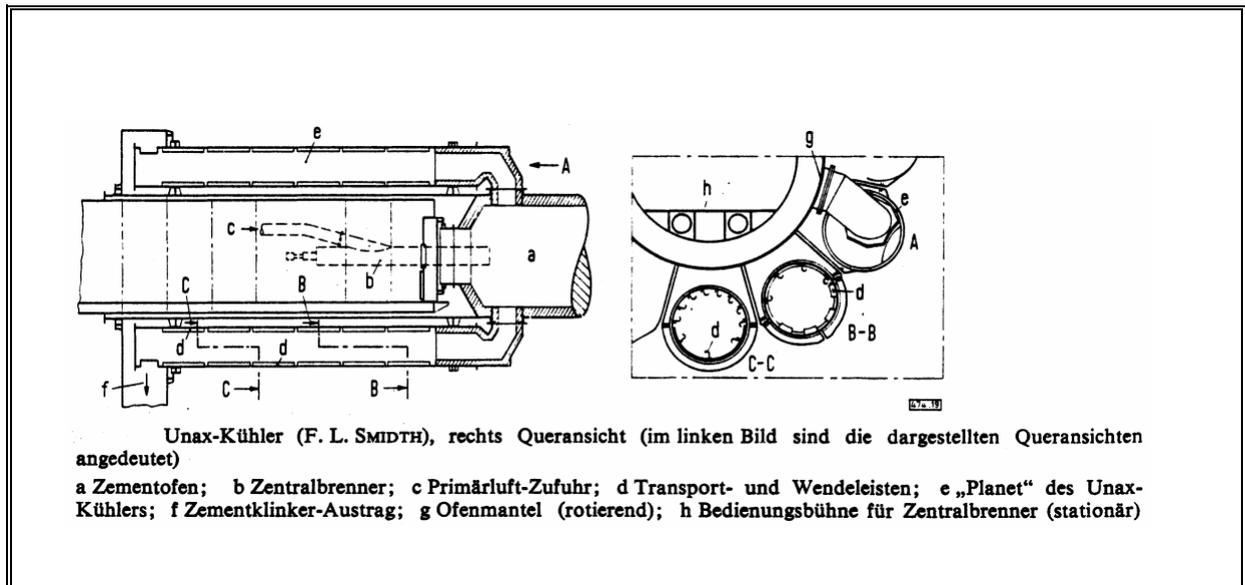
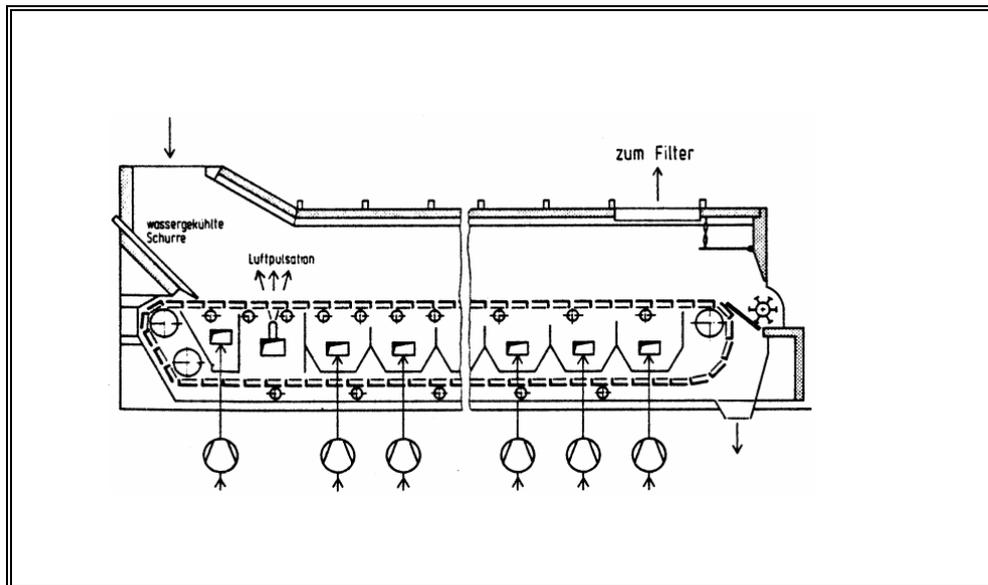


Abb. 2.4.2.1.: Rohrkühler [Winnacker 1983]



**Abb. 2.4.2.2.: Satellitenkühler [Ullmann]**

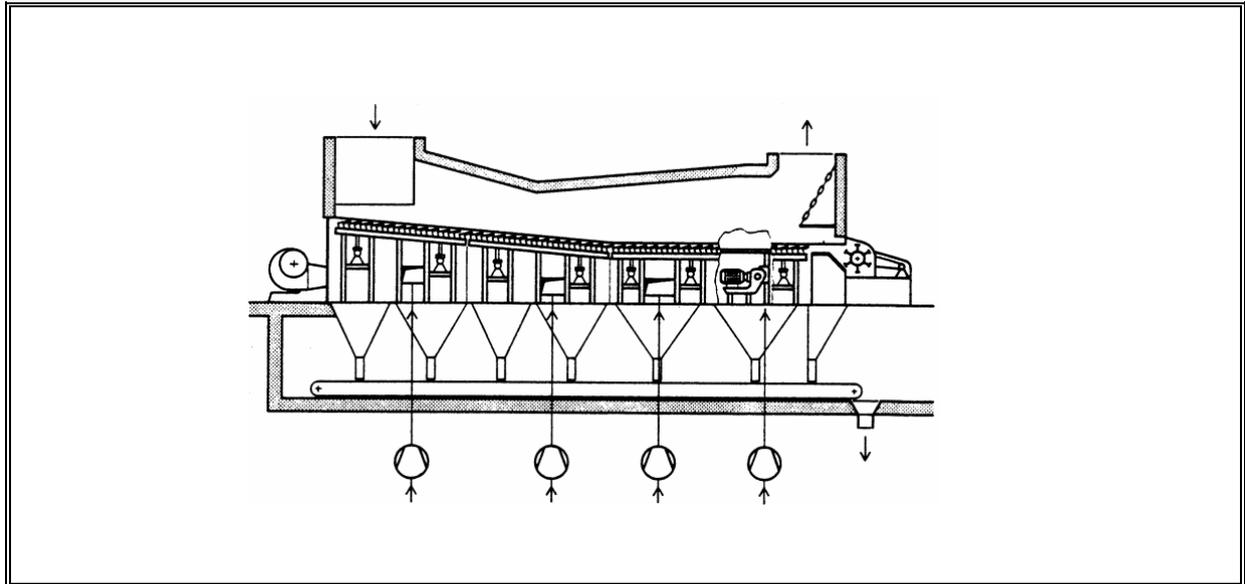
**Rostkühler** werden als Wanderrostkühler oder Schubrostkühler ausgeführt. Im Falle des Wanderrostkühlers wird der glühende Klinker auf ein endloses luftdurchströmtes Plattenband aufgegeben und auf Temperaturen von 120-150°C abgekühlt.



**Abb. 2.4.2.3.: Wanderrostkühler [Winnacker-Küchler 1983]**

Schubrostkühler sind dadurch gekennzeichnet, daß sich luftdurchströmte Platten rhythmisch schubartig bewegen und dadurch den Klinker transportieren. Sie werden als Schrägrostkühler (Neigung 5°), Horizontalrostkühler und Kombikühler ausgeführt. Im letzteren Fall kann eine Zerkleinerungsstufe zwischen dem schrägen und dem horizontalen Teil eingefügt werden, wodurch die Kühlintensität gesteigert wird.

Schubrostkühler können 67-68% der Klinkerwärme rückgewinnen [Winnacker-Küchler 1983].



**Abb. 2.4.2.4.:** Kombikühler [Winnacker-Küchler 1983]

Die Kühlleistung moderner Rostkühler ist höher als die von Trommelkühlern. Dadurch steigt die Sekundärlufttemperatur in Ofenanlagen mit Rostkühlern. Trommelkühler benötigen unter Umständen die Eindüsung von Wasser zur Erhöhung der Kühlleistung.

## 2.5 KLINKERMAHLUNG

Bei der Mahlung des Zements werden aus Zementklinker und Zumahlstoffen verschiedene Zementqualitäten erzeugt.

Zumahlstoffe sind Gips, Anhydrit oder REA-Gips zur Steuerung des Erstarrungsverhaltens, Flugasche, sowie latent hydraulische Stoffe wie Hüttensand. "Latent hydraulisch" bedeutet, daß diese Stoffe dann unter Wasser erhärten, wenn ein Anreger vorhanden ist. Ein solcher Anreger kann Kalk, aber auch Portlandzementklinker sein.

In der ÖNORM B 3310 (1995) sind Anforderungen an die Zumahlstoffe Flugasche und Hüttensand festgelegt.

**Flugasche** im Sinne der ÖNORM B 3310 wird bei der elektrostatischen oder mechanischen Abscheidung von staubartigen Partikeln aus Rauchgasen von Feuerungen, die mit gemahlener Kohle befeuert werden, erhalten. Flugasche aus Feuerungen, bei denen statt gemahlener Kohle andere aschehältige Brennstoffe homogener Beschaffenheit wie z.B. Papier eingesetzt werden, dürfen für Zemente gemäß ÖNORM B 3310 (1995) nur dann verwendet werden, wenn die Eignung im Rahmen einer hinsichtlich Dauerbeständigkeit des Betons erweiterten Erstprüfung nachgewiesen wird.

Tabelle 2.5.1. enthält die Bandbreite der geforderten chemische Zusammensetzung von Flugasche.

**Tabelle 2.5.1.: Anforderung an Flugasche zur Herstellung von Zement hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung (ÖNORM B 3310, 1995)**

Substanz	Flugasche
SiO <sub>2</sub>	38-60%
CaO reaktionsfähig	0 - 15%
MgO	0 - 7 %
Glühverlust	≤ 5 % <sup>1</sup>
Gehalt an Schwefelverbindungen als SO <sub>3</sub>	≤ 5 %
Chloridgehalt	≤ 0,1 %
Gehalt an ungebundenem CaO (Freikalk)	≤ 3 %

<sup>1</sup> Im Rahmen der Erstprüfung muß außerdem nachgewiesen werden, daß der Restkohlenstoff einen Wert von 3 % Masseanteil nicht überschreitet

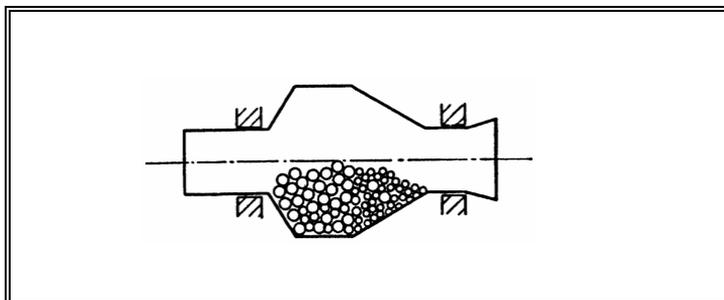
Hüttensand (granulierte Hochofenschlacke) wird durch schnelles Abkühlen einer Schlackenschmelze geeigneter Zusammensetzung, die im Hochofen bei der Verhüttung von Eisenerz anfällt, erhalten. Der Hüttensand muß nach Massenanteilen mindestens zwei Drittel glasig erstarrte Schlacke enthalten und die Summe der Massenanteile aus CaO, MgO und SiO<sub>2</sub> muß mindestens zwei Drittel betragen. Das Masseverhältnis (CaO + MgO)/SiO<sub>2</sub> muß größer als 1,0 sein. Der Gehalt an Schwefelverbindungen, angegeben als SO<sub>3</sub>, darf 4 % der Masse nicht übersteigen.

Der SO<sub>3</sub>-Gehalt ist genau einzustellen, weil zuviel Sulfat im Zement zu Treiberscheinungen führen kann. Der optimale Sulfatgehalt für C<sub>3</sub>A-reiche, alkalireiche und feingemahlene Zemente beträgt ca. 4,5%, der für C<sub>3</sub>A-arme, alkaliarme grobe Zemente beträgt etwa 2,5% [Winnaker-Küchler].

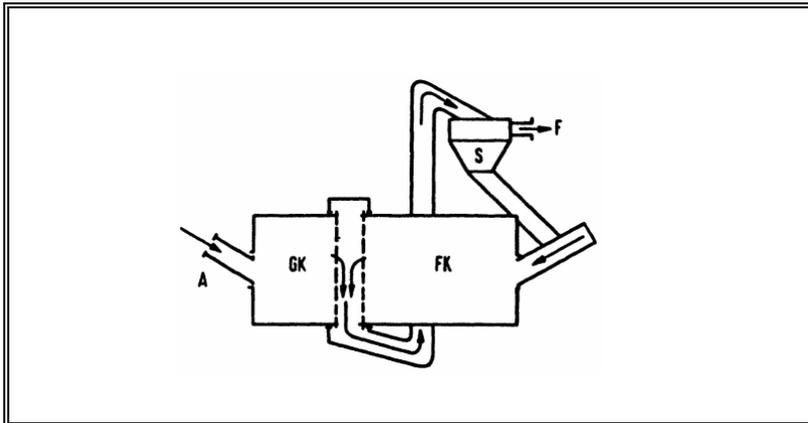
Der SO<sub>3</sub>-Gehalt wird sowohl von den Zumahlstoffen, als auch vom Schwefelgehalt des Klinkers beeinflusst.

Als Mahlanlagen werden fast ausschließlich Kugelmühlen (Rohrmühlen) verwendet. Walzenschüsselmühlen (Wälzmühlen) befinden sich in Erprobung. Es werden Verbundmühlen und Sichter-mühlen eingesetzt.

Nur etwa 2% der eingebrachten Energie können für Mahlzwecke genützt werden. Der Rest verursacht Abwärme, die entweder durch Luftkühlung oder durch Eindüsen von Wasser abgeführt werden muß. Aus diesem Grund ist bei der Klinkerproduktion darauf zu achten, daß beim Brennprozeß die Klinkerfestigkeit nicht zu hoch wird.

**Abb. 2.5.1.: Prinzip der Kugelmühle am Beispiel einer Konusmühle [Ullmann]**

Verbundmühlen sind in der Regel Zweikammermühlen. In der ersten Kammer wird der Klinker vorgemahlen. Sie ist mit Kugeln von 60-90 mm Durchmesser gefüllt und hat etwa 1/3 der Mühlenlänge. In der nachfolgenden Feinmahlkammer sind kleinere Mahlkugeln (30-50 mm) und zylindrische Stäbchen (12-20 mm) vorhanden. Zwischen beiden Kammern befindet sich eine Schlitzwand mit 3-6 mm Schlitzweite [Winnaker-Küchler 1986]. Sie können auch so ausgeführt sein, daß das Mahlgut über einen Sieber ausgetragen wird, der sich anstelle der Trennwand befindet. Der Feinstaub wird pneumatisch ausgetragen, der grobe Anteil über einen Zyklon der Feinmahlkammer zugeführt.



**Abb. 2.5.2.:** Doppelrotator - Zweikammermühle [Ullmann]

Die erreichbare Mahlfeinheit ( $0,3-0,35 \text{ m}^2/\text{g}$  nach Blaine) genügt für normale PZ-Qualität. Verbundmühlen sind wenig flexibel, die Mahlfeinheit kann nur durch Änderung der Aufgabemengen erzielt werden. Höhere Mahlfeinheiten (bis  $0,6 \text{ m}^2/\text{g}$  nach Blaine) können durch Siebtermühlen erreicht werden. Kennzeichnend für diesen Mühlentyp ist ein mehrmaliger Umlauf des Mahlgutes. Das Mahlgut wird nach der Kugelmühle über einen Sieber geführt, mit dem die Mahlfeinheit eingestellt wird. Der Grobanteil wird erneut auf die Kugelmühle aufgegeben.

Die kennzeichnenden qualitativen Unterschiede beider Mühlensysteme sind in folgender Tabelle dargestellt:

**Tabelle 2.5.2.:** Vergleich zwischen Zweikammermühle und Siebtermühle

	Zweikammermühle	Siebtermühle
Investitionskosten:	niedrig	hoch
Platzbedarf:	gering	hoch
Kühlung:	Luft, schwierig	Luft, einfach
Verfahrenstechnik:	einfach	kompliziert
Kornfeinheit:	mittel	hoch

Mahlhilfsmittel (Ethylenglykol, Propylenglykol, Triethanolamin) können beim Mahlen zugesetzt werden. Sie bewirken eine Erhöhung des Mühlendurchsatzes bei gleichbleibender Kornfeinheit. Bewährt hat sich der Einsatz zur Herstellung von Zementen mit einer Feinheit  $> 0,35 \text{ m}^2/\text{g}$  (Blaine).

---

Mahlhilfsmittel werden zu etwa 0,01-0,1% zugesetzt und erhöhen die Mühlenleistung um 10-50 %. Die Wirkung von Mahlhilfsmitteln läßt sich weitgehend dadurch erklären, daß sie die Agglomeration und die Verpelzung an den Mühleneinbauten verhindern und den Füllgrad der Mühle optimieren. Mahlhilfsmittel haben auch einen großen Einfluß auf die Fließeigenschaften des Mahlgutes und somit auf die Verweilzeit in der Mühle. Die Erhöhung der Mühlenleistung kann auch als Reduktion des spezifischen Energieeinsatzes aufgefaßt werden.

Mahlhilfsmittel wirken gut bei der Herstellung von Portlandzementen, jedoch sind bei der Mahlung von Hüttenzementen keine Vorteile zu beobachten [Winnacker-Kühchler 1983].

### 3 STOFFKREISLÄUFE

#### 3.1 EINLEITUNG

Ein Zementdrehrohrofen arbeitet nach dem Prinzip eines Gegenstromreaktors, bei dem die Gasphase (Verbrennungsgase, Reaktionsgase, überschüssige Verbrennungsluft) im Gegenstrom zur festen Phase (Rohmehl, Ofenmehl, Klinker) geführt wird. Dadurch kann es typischerweise zu einer Anreicherung von Stoffen kommen, die in heißen Ofenbereichen verdampfen, in die Gasphase gelangen und später in kühleren Bereichen kondensieren, adsorbiert werden oder auf sonstige Weise wieder in die feste Phase eingebracht werden. Mit dieser festen Phase gelangen die Stoffe wieder in heißere Zonen und verdampfen erneut. Dadurch kommt es zu einer Anreicherung. Diese Anreicherung führt in weiterer Folge zu einer Erhöhung der Emissionen bzw. zu einer Konzentrationserhöhung im Klinker.

Man unterscheidet üblicherweise innere Kreisläufe (im Bereich Vorwärmer und Drehrohrofen) und äußere Kreisläufe, die durch die Rückführung diverser Filterstäube in den Brennprozeß entstehen.

Die Betrachtung von Stoffkreisläufen hilft, relevante Bestandteile von Reststoffen und Rohstoffen ausfindig zu machen, die entweder den Produktionsprozeß stören können oder die Zementqualität bzw. die Emissionen des Zementwerkes beeinflussen können.

In Tabelle 3.1.1. wird der Zusammenhang zwischen Dampfdruck und Temperatur einiger im Zementofen auftretender Verbindungen angegeben.

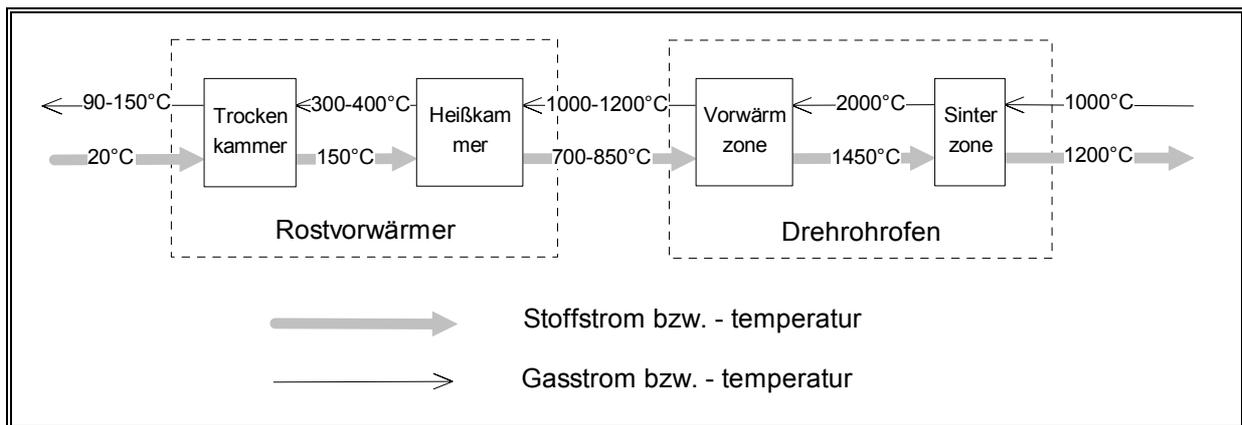
**Tabelle 3.1.1.:** Dampfdruck und Temperatur ausgewählter anorganischer Verbindungen [Handbook 1987]

Stoff	Siedetemperatur (°C) bei einem Druck von		
	13 mbar	133 mbar	1013 mbar
NaCl	1017	1220	1465
KCl	968	1164	1407
MgCl <sub>2</sub>	930	1142	1418
NH <sub>4</sub> Cl	210	272	338
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	260	333	457
BeCl <sub>2</sub>	346	411	487
Cd	484	611	765
CdCl <sub>2</sub>	656	797	967
CdO	1149	1341	1559
CrO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	14	58	117
Cu	1879	2207	2595
CuCl <sub>2</sub>	702	960	1490
Hg	184	262	357
HgCl <sub>2</sub>	180	237	304
Pb	1162	1421	1744
PbCl <sub>2</sub>	648	784	954
PbO	1085	1265	1472
Tl	983	1196	1457
TlCl	517	645	807
Zn	593	736	907
ZnCl <sub>2</sub>	508	610	732

Die Angaben in Tabelle 3.1.1. beziehen sich auf das thermodynamische Gleichgewicht. Unter realen Bedingungen können sich die betreffenden Verbindungen anders verhalten. Daher werden in Kapitel 3.3. Ergebnisse von Messungen an Öfen angeführt.

Aus Tabelle 3.1.1. ist zu entnehmen, daß Schwermetallchloride wesentlich niedrigere Siedepunkte besitzen als die entsprechenden Metalle oder Oxide.

Weiters sind für Kreislaufbetrachtungen die Temperaturverhältnisse im Ofen wichtig. In Abb. 3.1.1. und Abb. 3.1.2. werden schematisch die Temperaturverteilungen in Lepol- bzw. Kalzinatoröfen betrachtet. Die Werte sind als Anhaltspunkte zu verstehen und können in konkreten Anlagen Schwankungen unterworfen sein.

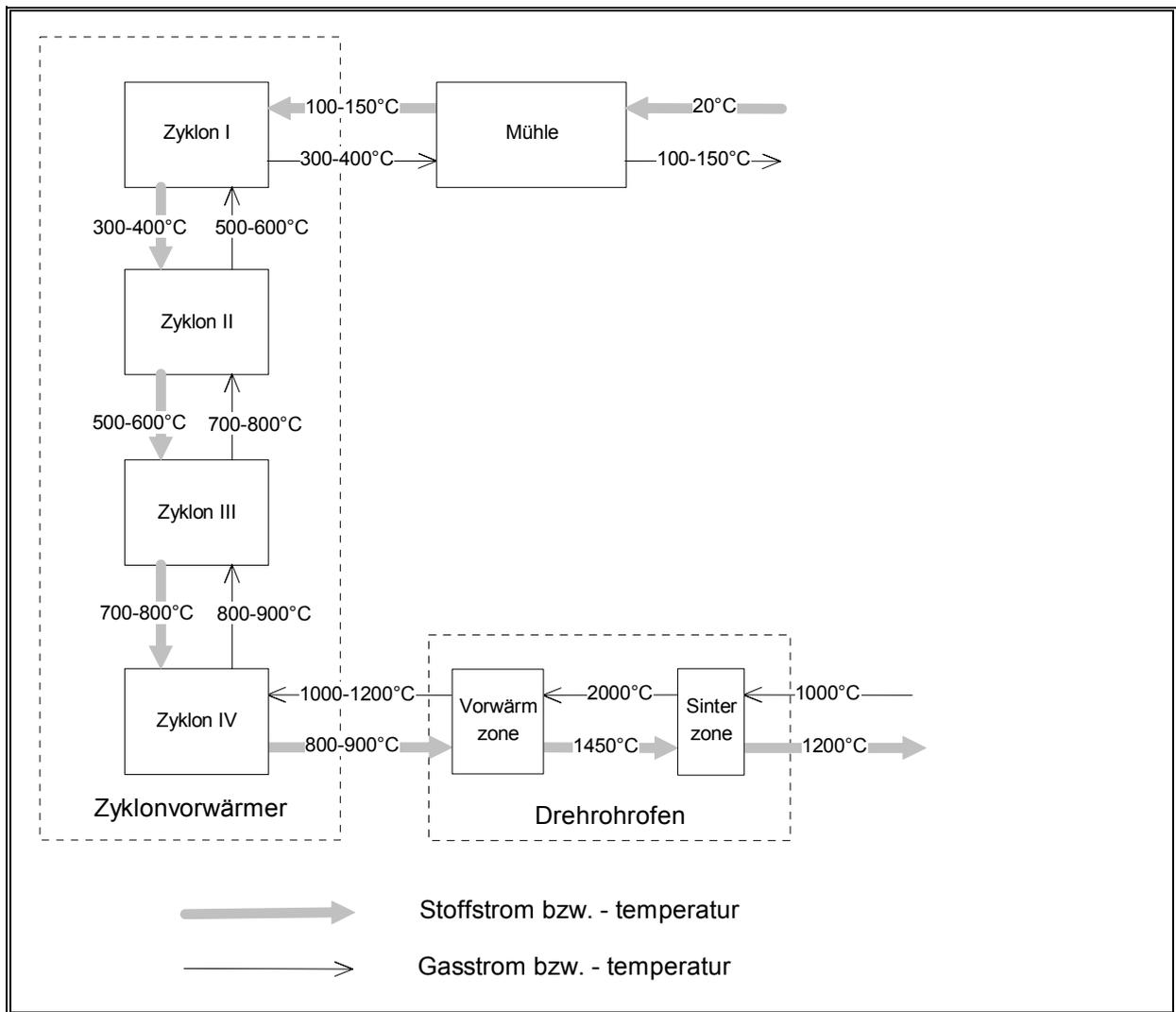


**Abb. 3.1.1.:** Temperaturverteilung in einem LEPOL-Ofen [nach Sprung 1982]

Für Kreislaufbetrachtungen reicht die Kenntnis von Dampfdruck und Temperaturniveaus alleine nicht aus, vor allem deshalb, weil in realen Systemen keine Gleichgewichte erreicht werden. Zum anderen unterscheiden sich die Anlagen bezüglich der Staubmenge im Abgas und dem Staubrückhaltevermögen der verschiedenen Anlagenteile (dies gilt insbesondere für den Unterschied zwischen LEPOL- und Kalzinatoröfen).

Ein weiterer Unterschied besteht in der Art und Weise, wie Filterstäube (auch Bypaßstäube oder Stäube aus der Zwischenentstaubung bei LEPOL-Öfen) weiter behandelt werden. Werden sie dem Rohmehl zugegeben, tragen sie zum Aufbau eines äußeren Kreislaufes bei. Andere Behandlungswege sind entweder die Deponierung oder die Zumahlung zu Zement.

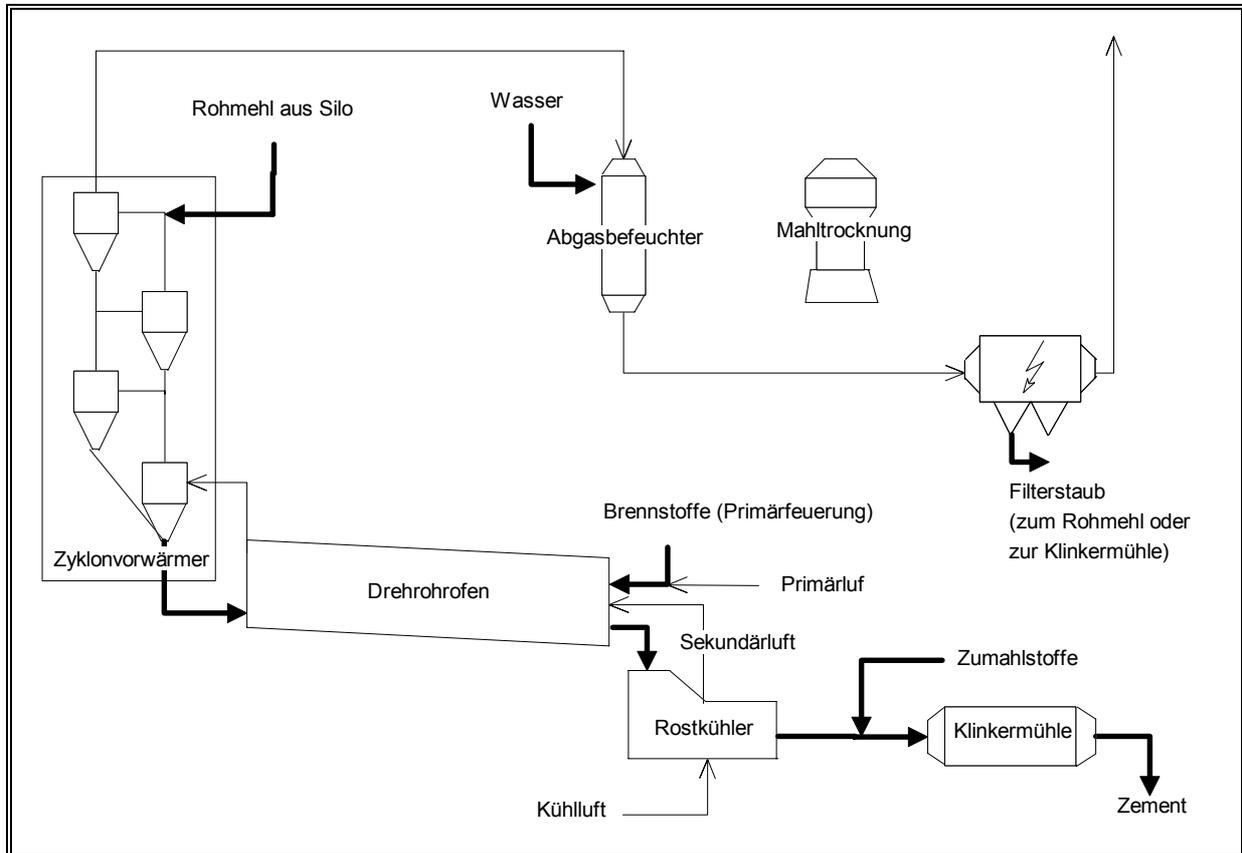
Daraus folgt, daß allgemeine Kreislaufbetrachtungen nur prinzipielle Zusammenhänge erläutern können. Für genauere Aussagen ist eine Bilanzierung des in Frage kommenden Zementwerkes im Einzelfall notwendig.



**Abb. 3.1.2.:** Temperaturverteilung in einem Zyklonvorwärmerofen [nach Sprung 1982, Kirchner 1986]

### 3.2 ANLAGENFLIESSCHEMEN

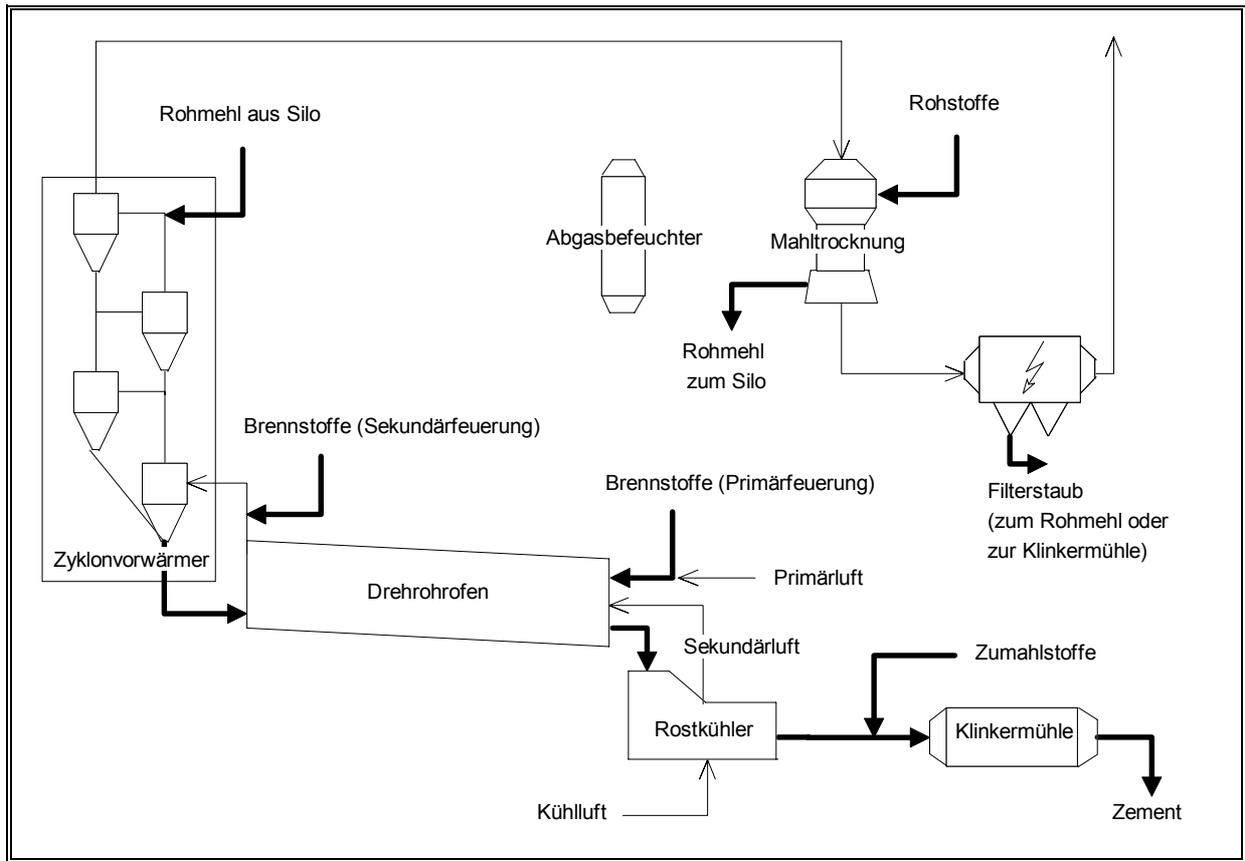
Die folgenden Fließschemen sollen typische Schaltungen eines Zementwerkes mit Zyklonvorwärmer illustrieren, wobei es eine Reihe von Variationsmöglichkeiten gibt.



**Abb. 3.2.1.:** Fließschema eines Zyklonvorwärmeofens im Direktbetrieb (Fette Pfeile bezeichnen den Stofffluß, dünne Pfeile den Gasfluß inkl. Flugstaub)

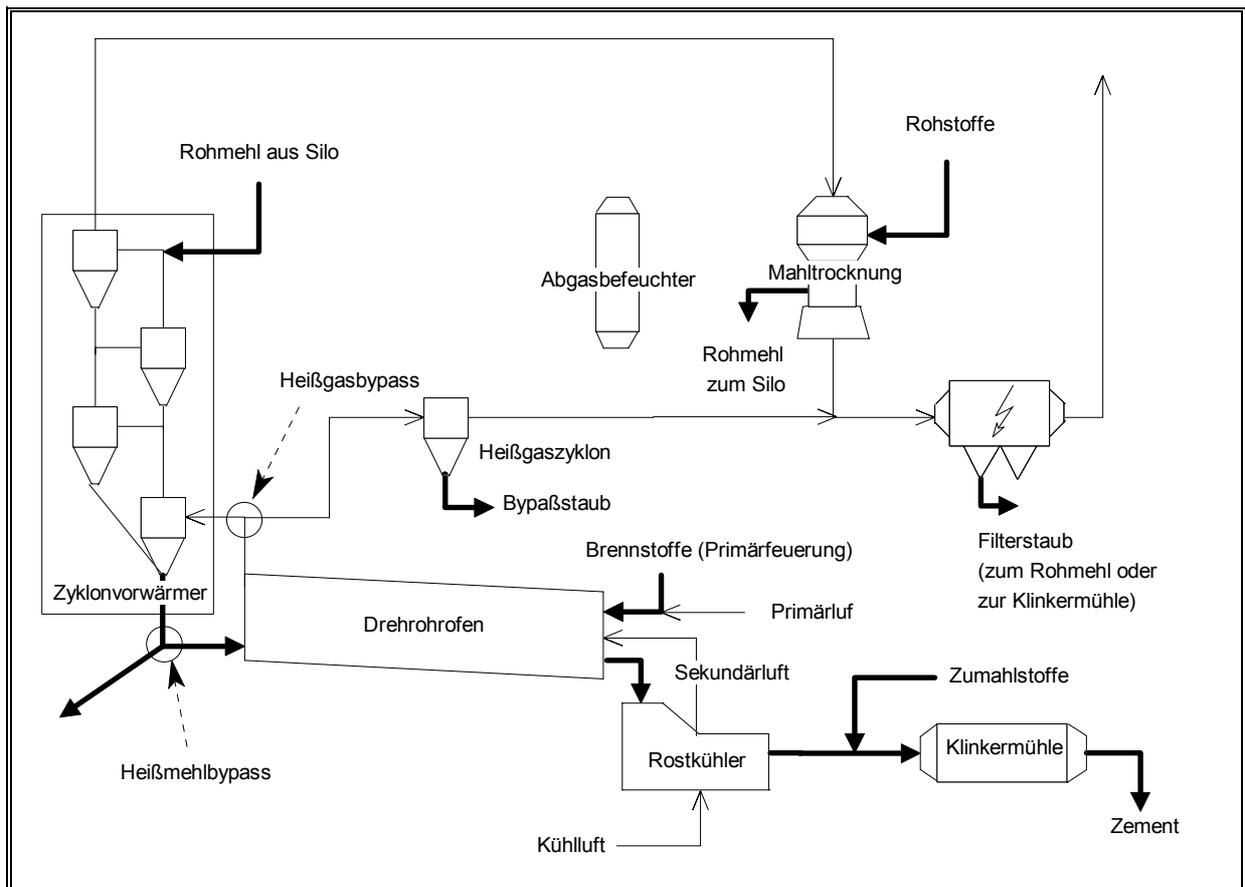
Beim Direktbetrieb wird das Abgas ohne Nutzung des Energieinhaltes zur Rohmaterialtrocknung entstaubt und über den Kamin ins Freie abgegeben. Der Zusatz von Wasser ist notwendig, um das Abgas für die Entstaubung im Elektrofilter zu konditionieren. Beim Verbundbetrieb (Abb. 3.2.2) wird das Abgas zum Trocknen des Mahlgutes verwendet. Dadurch wird es hinreichend konditioniert und kann entstaubt werden. Die Staubbelastung im Rohgas ist bei Verbundbetrieb aufgrund mitgerissener Partikel aus der Mahlung höher. Dadurch steigt gleichzeitig das Adsorptionsvermögen des Abgases, wodurch insbesondere flüchtige Metallverbindungen stärker abgeschieden werden als bei Direktbetrieb.

Aus anlagentechnischen Gründen ist die Rohmühle für einen höheren Durchsatz konzipiert als der Drehrohrofen. Es kann also so lange im Verbundbetrieb gefahren werden, bis die Rohmehlsilos gefüllt sind. Dann wird auf Direktbetrieb umgeschaltet.



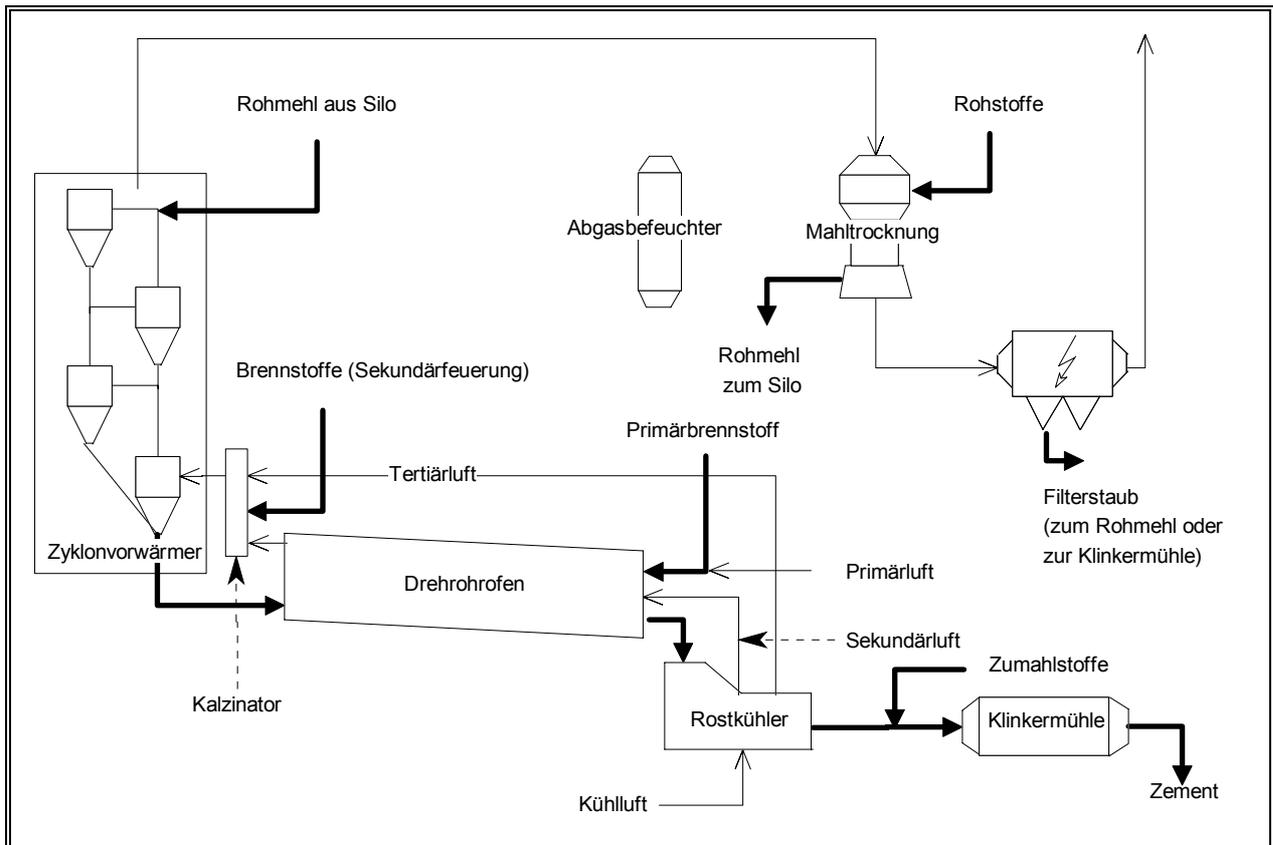
**Abb. 3.2.2.:** Fließschema eines Zyclonvorwärmeofens im Verbundbetrieb (Fette Pfeile bezeichnen den Stofffluß, dünne Pfeile den Gasfluß inkl. Flugstaub)

In Abb. 3.2.2. ist eine Sekundärfeuerung angeführt. Als Sekundärfeuerung gilt im allgemeinen auch die Zugabe von brennstoffhaltigem Material am Ofeneinlauf (z.B. Altreifen, Papierschlämme), aber auch eine extra ausgelegte Feuerung (z.B. bei gestufter Verbrennung -siehe Abb. 3.2.4.).



**Abb. 3.2.3.:** Fließschema eines Zyklonvorwärmeofens im Verbundbetrieb mit Heißmehl- und Heißgasbypass (Fette Pfeile bezeichnen den Stofffluß, dünne Pfeile den Gasfluß inkl. Flugstaub)

Zu Abb. 3.2.3. ist hinzuzufügen, daß im praktischen Betrieb nicht gleichzeitig ein Heißmehlbypass und ein Heißgasbypass eingerichtet wird. Das Abgas aus dem Heißgasbypass wird entstaubt und dann entweder über einen eigenen Kamin abgegeben oder dem Hauptstrom wieder zugeführt. Eine Verwertung des Wärmeinhaltes in der Mahlrocknung ist ebenfalls denkbar.



**Abb. 3.2.4.:** Fließschema eines Zyklorvorwärmeofens im Verbundbetrieb mit Tertiärluftleitung und Stufenverbrennung (Fette Pfeile bezeichnen den Stofffluß, dünne Pfeile den Gasfluß inkl. Flugstaub)

In Abb.3.2.4. wird heiße Kühlerabluft als Tertiärluft dem Kalzinator zugeführt. Ebenso ist es möglich, daß ein Teil der Kühlerabluft zum Trocknen von Mahlgut verwendet wird.

### 3.3 BILANZIERUNG WICHTIGER SCHADSTOFFE

(Nach [SPRUNG 1982])

Die Bilanzierung der Schadstoffe erfolgt nach einer Methode, die von S.Sprung veröffentlicht wurde. Die Datengrundlage stammt von Emissionsmessungen und Messungen in Stäuben und im Klinker an zahlreichen Rostvorwärmer- und Zyklorvorwärmeröfen.

Ziel der Bilanzierung ist, Kenntnis über den Verbleib von bestimmten Schadstoffen zu gewinnen. Besonders interessant sind sogenannte innere und äußere Stoffkreisläufe, die zu einer Anreicherung von Schadstoffen im Zementherstellungsprozeß führen können. Diese Anreicherungen können zu Betriebsstörungen und zu wesentlich erhöhten, zeitlich begrenzten Emissionen führen. Letztere sind deswegen zu beachten, da sie bei regelmäßigen Emissionsmessungen nicht (oder nur zufällig) erfaßt werden.

Innere und äußere Kreisläufe können unterbrochen werden, wenn daraus Teilmengen abgezogen werden. Solche Schadstoffsinken können dadurch realisiert werden, daß das Heißgas nicht oder nur teilweise zum Vorwärmen oder Trocknen des Rohmehls verwendet

wird ("Heißgasbypass"). Eine andere Möglichkeit ist die Abzweigung eines Teils des heißen Rohmehls ("Heißmehlbypass").

Eine Bilanzierung umfaßt die Gegenüberstellung der Input und Output Massenströme. Sprung unterscheidet zwischen innerer und äußerer Bilanz. Der innere Bilanzbereich umfaßt auf der Inputseite das Ofenmehl und die Brennstoffe. Das Ofenmehl enthält alle Stäube des äußeren, sowie Teile des inneren Kreislaufes. Kommt der Brennstoff mit Heißgas in Kontakt (in einer Mahltrockenanlage), müssen Bestandteile, die aus dem Rohgas stammen, mitberücksichtigt werden.

Der Outputstrom einer inneren Bilanz umfaßt den Klinker, das Rohgas und das Reingas.

Beim Verbundbetrieb, das bedeutet, bei Verwendung des Ofenabgases zur Mahltrocknung, ist der Rohgasstrom noch als Teil des inneren Kreislaufes anzusehen. Nach Verlassen der Mahltrocknung tritt das Abgas in den äußeren Kreislauf ein.

Die innere Bilanzierung, gegebenenfalls unter Einbeziehung des Ofen / Mahltrocknungskreislaufes, erlaubt Rückschlüsse auf betriebliche Maßnahmen, mit denen Kreisläufe abgebaut werden können. Innere Kreisläufe, die im Bereich des Ofens und des Vorwärmers existieren, werden jedoch nicht erfaßt.

Für die Aufnahme der äußeren Bilanz genügt die Erfassung der Brenn- und Rohstoffe auf der Input-Seite und der Bestandteile des Reingases bzw. nicht rückgeführte Stäube, sowie des Klinkers auf der Output-Seite.

Der Fehlbetrag in der äußeren Bilanz ist ein Maß für das Anwachsen der (inneren und äußeren) Kreisläufe.

### 3.3.1 Bilanzierung von Staub

Die folgende Tabelle beschreibt den mittleren Staubgehalt im Rohgas. Die Stäube gehören zum äußeren Kreislauf, sofern sie dem Rohmehl wieder zugegeben werden. Die Daten für diese Tabelle stammen aus einer Veröffentlichung von 1972 [Locher 1972] und dienen als Orientierungswerte. Inwieweit hier Änderungen durch moderne Ofentechnologien zu verzeichnen sind, kann nicht gesagt werden.

#### 3.2.1.1.: Staubbilanz verschiedener Ofensysteme

	Anfallender Staub (g/kg Klinker)	
	Mittelwert	Bandbreite
<b>Zyklonvorwärmer</b>		
E-Filterstaub:	83	44-129
Bypass-Staub (n=4):	8	0,5-14
<b>Rostvorwärmer</b>		
E-Filterstaub	8	1-20
Zwischengasstaub	10	3-21
Bypass-Staub (n=5)	10	6-13

Das Rohgas bei Zyklonvorwärmeröfen enthält etwa  $100 \text{ g/m}^3$  Staub. Zum Zeitpunkt der Messungen wurde das Rohgas auf etwa  $100$  bis  $150 \text{ mg/m}^3$  entstaubt. Moderne Zementanlagen erreichen Emissionswerte unter  $50 \text{ mg/m}^3$ , sodaß die anfallende Staubmenge nicht wesentlich höher wird und weit unter der Probenstreuung liegt.

Die angegebenen Werte bedeuten, daß zur Unterbrechung des äußeren Staubkreislaufes bei Zyklonvorwärmeröfen etwa die fünffache Staubmenge verglichen mit Rostvorwärmeröfen anfällt.

Der Bypaß-Staub ist bei beiden Ofenvarianten etwa gleich viel. Legt man die maximal gemessenen Werte (14 g/kgKl) und einen Bypaß-Anteil von 10% einer ersten Abschätzung zugrunde, so ergibt sich die Größe des inneren Staubkreislaufes mit etwa 140 g/kg Klinker [Sprung 1982]. Anderen Angaben zufolge beträgt der innere Kreislauf etwa 30 bis 1500 g/kgKl [Locher 1972].

Innere Kreisläufe können herabgesetzt werden, wenn etwa 1-15% des Ofengases in einem Bypass entnommen wird.

Den folgenden Bilanzierungen liegen die oben angegebenen Staubmengen zugrunde.

### 3.3.2 Bilanzierung von Alkalien und Schwefel

Alkalien und Schwefel werden als Alkalisulfat vor allem im Klinker und zu geringen Teilen in den Stäuben gebunden. Die Schwefeleinbindung im Klinker ist umso vollständiger, je höher der Alkalienüberschuß ist. Die nicht als Sulfat gebundenen Alkalien werden in die Klinkerphasen eingebaut.

Innere Alkalikreisläufe bilden sich durch Verdampfen von Alkalien in der Sinterzone (als Oxyde oder Chloride) und Kondensation von Alkaliverbindungen, hauptsächlich Alkalisulfaten, in kälteren Ofenbereichen. Die Alkalisulfate werden mit dem Klinker ausgetragen.

Ein innerer Schwefelkreislauf bildet sich durch Reaktion mit Alkalien, wenn ein Alkaliüberschuß vorhanden ist. Bei geringerem Alkaliangebot oder Schwefelüberschuß reagiert  $\text{SO}_2$  mit  $\text{CaO}$  oder  $\text{CaCO}_3$ , teilweise erst im Vorwärmer oder in der Mahlanlage, sodaß hier ein Beitrag zum äußeren Kreislauf stattfindet.

Der innere Kreislauf von Rostvorwärmern ist wegen der verhältnismäßig guten Durchlässigkeit des Granalienbettes geringer als der eines Zyklonofens. Daher reichern sich Alkalien bei Rostvorwärmeröfen vermehrt im äußeren Kreislauf an. Ähnliches gilt für Schwefelverbindungen.

In der Regel stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Input und Output ein. Bei besonders hohen Alkali- und Schwefelgehalten kann es aber zur Bildung von Ansätzen kommen, die unter Beteiligung von Alkalisulfat-Salzschnmelzen oder von Sulfatpurrit entstehen.

Der Alkaligehalt im Klinker kann besonders gut bei Rostvorwärmern durch Abzug von Filterstaub bzw. Heißgasbypaß erniedrigt werden. Ein Absenken des Schwefelhaushaltes verringert den Alkaligehalt von Klinker und erhöht gleichzeitig den Alkaligehalt im Ofenabgas.

Der optimale Sulfatisierungsgrad wird von Sprung mit 40-70% angegeben (das bedeutet, daß 40-70% des Schwefels als Alkalisulfat im Klinker gebunden wird).

Höhere Alkalisulfatgehalte führen zu einer verstärkten Klinkerstaubbildung im Ofen, Übersulfatisierung führt zu erhöhten  $\text{SO}_2$ -Emissionen.

### 3.3.3 Bilanzierung von Halogenen

Der größte Fluorideintrag stammt aus den Tonkomponenten Muskovit und Illit, sowie aus Montmorillonit und Kaolinit. Kalkhaltige Rohstoffe und Brennstoffe enthalten nur wenig Fluorid. Fluoride zersetzen sich bei hohen Temperaturen und reagieren mit dem CaO des Rohmehls zu  $\text{CaF}_2$ , wobei sie erneut den Ofen durchlaufen können. Es bildet sich ein innerer Fluoridkreislauf. Etwa 88 bis 98% des Fluorids werden im Zementklinker gebunden. Bei den - geringen - eingesetzten Fluoridgehalten bildet sich kein innerer Kreislauf. Bei Zusatz von Fluoriden als Mineralisatoren oder Flußmittel kann aber ein solcher entstehen.

Chloride werden praktisch nicht in den Klinker eingebunden (die Cl- Konzentration im Klinker liegt bei rund 0,01% bis 0,03%). Das Chlorid reagiert mit dem Brenngut oder in der Gasphase mit Alkalien und Schwermetallen und bildet flüchtige Verbindungen, die in kalten Ofenbereichen kondensieren und dadurch innere Kreisläufe bilden können.

Ein Bypaß für Alkalichloride wird nach [Sprung 1982] beispielsweise dann notwendig um einen ungestörten Ofenbetrieb zu gewährleisten, wenn die Cl- Zufuhr über Roh- und Brennstoffe (inklusive Abfälle) mehr als 0,2 g Cl-/kg Klinker und die Alkalizufuhr mehr als 10 g  $\text{K}_2\text{O}$ /kg KI beträgt.

Zu hoher Alkalichloridgehalt des Ofenmehls bewirkt Ansatz- und Ringbildung.

Bei Rostvorwärmern ist die im E-Filter und Zwischengasstaub gebundene Chloridmenge etwa dreimal so hoch wie bei Zyklonvorwärmern. Entsprechend den geringeren Staubmengen liegen Chloride in wesentlich höheren Konzentrationen vor.

Bei Zyklonvorwärmern muß ein Heißgasbypaß eingerichtet werden. Wenn etwa 5-15% des Heißgases entnommen werden, können 10-30% des Chlorids aus dem Ofen entfernt werden, was für viele praktische Fälle ausreichend ist. Größere Bypass-Mengen können nur bei Öfen mit Vorcalzinatoren, die eine Tertiärluftleitung besitzen, entnommen werden.

Untersuchungen haben gezeigt, daß sich Alkalichloride in der untersten Stufe des Zyklonvorwärmers anreichern. Allerdings kann durch Verschiebungen der Temperaturkurve ein Teil des Alkalichlorids bereits im Ofeneinlauf kondensieren oder bei kurzfristiger Temperaturerhöhung über den Rohgasstaub ausgetragen werden.

Wird das Chlorid nicht als Alkalichlorid, sondern als stärker flüchtiges Schwermetallchlorid gebunden, so reichern sich diese Verbindungen im äußeren Kreislauf an oder werden über das Reingas ausgetragen.

### 3.3.4 Bilanzierung von Blei und Zink

Der größte Teil des eingebrachten Zinks und unter bestimmten Umständen auch des Bleis, wird im Klinker bzw. in den Stäuben gebunden.

80-99% des Zinks [Sprung, 1988] werden bei Zyklonvorwärmeröfen im Klinker eingebunden. Die höchsten gemessenen Zn-Gehalte von Klinker betragen etwa 0,02 bis 0,05% [Sprung 1982]. In diesem Konzentrationsbereich beeinflusst Zink die Verarbeitbarkeit von Zementen und deren Wasseranspruch. Einflüsse auf die Festigkeit wurden nicht festgestellt.

Im E-Filterstaub bei Zyklonvorwärmern wurde 7% des Zinks gebunden, im E-Filterstaub von Rostvorwärmern 2% und in deren Zwischengasstäuben 3%. Im Reingas werden etwa 0,02 bis 0,1% des Zinks emittiert.

Der Fehlbetrag in der Bilanzsumme deutet auf eine Anreicherung im inneren Kreislauf hin. Für eine merkliche Anreicherung sind jedoch sehr lange Zeiten notwendig.

Blei wird wie Zink im Klinker eingebunden. Jedoch reichert sich relativ mehr Blei in den äußeren Kreisläufen an als Zink, wobei die absoluten Mengen wesentlich geringer sind. Ebenso existiert ein innerer Bleikreislauf. Besonders bei Rostvorwärmern reichert sich Blei vermehrt im äußeren Kreislauf an. Im Ofenmauerwerk wurde kein Zn bzw. Pb festgestellt.

Die Flüchtigkeit von Blei erhöht sich signifikant bei Anwesenheit von Chloriden. Dadurch ist die Entfernung des Bleis aus dem inneren Kreislauf über einen Bypass möglich.

Die stärkste Anreicherung von Blei in Form seiner Halogenide findet im Temperaturbereich von 800°C (also im Bereich zwischen der untersten Zyklonstufe und dem Ofeneinlauf bzw. dem Rostvorwärmer und dem Ofeneinlauf) statt [Weisweiler 1985]. Weisweiler fand keinen Einfluß der Anlagenkonfiguration (Lepol- oder Kalzinatorofen) auf den inneren Blei-Kreislauf. Jedoch erhöhte sich die umlaufende Pb-Menge bei Erhöhung des Schwefelangebotes im Ofen durch Zufeuerung von Säureteer.

### 3.3.5 Bilanzierung von Nickel und Chrom

Cr und Ni erweisen sich im Vergleich zu Pb als sehr schwer flüchtige Elemente. In den Zementrohstoffen sind Cr und Ni nach Zn am häufigsten anzutreffen. Bis zu 97% des Nickels werden im Klinker gebunden, der Rest geht in den Ofenstaub. Innere Kreisläufe werden nicht gebildet. Weniger als 0,01% der Bilanzsumme werden mit dem Reingasstaub emittiert.

Ähnliche Verhältnisse gelten für Chrom. Etwa 0,03% der Bilanzsumme werden über den Reingasstaub emittiert.

Die Hauptquellen für Chrom im Zementklinker sind die Tonkomponente (Mergel), der Abrieb von Chromatsteinen der Ofenausmauerung (sofern vorhanden) und der Mahlabrieb der Chromstahl-Mahlkugeln aus der Klinkermühle.

### 3.3.6 Bilanzierung von Arsen

Ein hoher Anteil von Arsen (83-91% der Bilanzsumme) wird in den Klinker eingebunden, der Rest wird an den Rohgasstaub gebunden.

[Kirchartz, 1994] rechnet Arsen den nichtflüchtigen Elementen zu, bei denen sich im Ofensystem keine ausgeprägten Elementkreisläufe bilden. Die Emission erfolgt praktisch ausschließlich in staubgebundener Form und wird daher im wesentlichen von der im Reingas vorliegenden Massenkonzentration an Gesamtstaub sowie den Gehalten in den Einsatzstoffen bestimmt.

### 3.3.7 Bilanzierung von Cadmium

Cadmium wird über Rohmaterialien und über Abfälle eingetragen. Auch Stein- und Braunkohle können merkliche Cd-Mengen enthalten.

Der Einbindungsgrad von Cadmium beträgt bei Zyklonvorwärmeröfen 74 - 88 % und bei Rostvorwärmeröfen 25 - 64 % [Kirchner, 1985]. Bei Zyklonvorwärmeröfen besteht ein innerer Kreislauf, sowie ein Ofen/Mahlrocknungskreislauf von Cadmium.

Da eine höhere Cd-Konzentration im Ofenmehl nicht zu einer höheren Einbindungsrate im Klinker führt, ist mit einer Erhöhung der in inneren und äußeren Kreisläufen umgewälzten Mengen und eventuell mit erhöhten Emissionen zu rechnen.

### 3.3.8 Bilanzierung von Thallium

Thallium weist die höchste Flüchtigkeit der von Sprung [Sprung 1982] untersuchten Elemente auf (Quecksilber wurde damals nicht untersucht). Bezogen auf die innere Bilanz ist der Einbindungsgrad von Thallium im Klinker kleiner als 2%. Der Eintrag von Thallium erfolgt zu 90% aus natürlichen Rohstoffen. Bedingt durch die hohe Flüchtigkeit reichte sich das Thallium in den Untersuchungen nur im Ofen/Vorwärmer- Kreislauf an.

Bei Zyklonvorwärmeöfen liegt das Konzentrationsmaximum von Thallium in der Zyklonstufe I (Temperaturniveau 450°C) [Weisweiler 1985].

Im Direktbetrieb reichert sich Thallium im äußeren Kreislauf an, wenn der Filterstaub in den Drehrohrofen eingebracht wird. Im Verbundbetrieb gelangt der Großteil des Thalliums über die Mühle in den Rohmehlsilo und entlastet so kurzzeitig den Ofen-Kreislauf. Das Thallium wird jedenfalls zu einem späteren Zeitpunkt wieder eingebracht.

Ebenso kommt es bei Lepolöfen zu einer Thalliumanreicherung, da sich Thallium-Verbindungen auf dem Granalienbett niederschlagen und so im Ofenkreislauf verbleiben.

Untersuchungen von Weisweiler zeigen, daß ein fast linearer Zusammenhang zwischen dem Thalliumgehalt des Filterstaubes und den Thalliumemissionen besteht [Weisweiler 1985].

### 3.3.9 Bilanzierung von Quecksilber

Eine japanische Arbeit [Fukuzaki 1986] geht den Quecksilberflüssen im Zementwerk nach. Tabelle 3.2.9.1. zeigt die Hg-Flüsse in diesem Zementwerk.

**Tabelle 3.2.9.1.: Hg-Flüsse im Zementwerk - Äußere Bilanz [Fukuzaki 1986]**

<b>Quecksilbereintrag</b>	<b>%</b>	<b>Quecksilberaustrag</b>	<b>%</b>
Kalkstein	91	Zement	2
Schiefer	2	Abgas Feuerung	96
Kupferschlacke	3	Abgas Kühler	2
Kohle	4	Filterstaub Feuerung	0
Schweröl	0	Filterstaub Kühler	0

Die Gesamtsumme für den Eintrag wird mit rund 640 g/d, der Austrag mit ca. 600 g/d angegeben. Ob sich der Differenzbetrag aufgrund von Meßungenauigkeiten oder aufgrund von Kreisläufen ergibt, konnte nicht geklärt werden. Die Tagesproduktion von Klinker beträgt ungefähr 3900 t/d, der Staubgehalt im Abgas rund 55 mg/m<sup>3</sup> (feuchtes Abgas, unbekannter Sauerstoffgehalt).

Es gibt Hinweise, daß bei Direktbetrieb etwa 50% des Quecksilbers im Elektrofilter abgeschieden werden, wohingegen beim Verbundbetrieb eine Abscheiderate von 98% erzielt wird [Schütte 1990]. Das bedeutet, daß es zur Anreicherung von Quecksilber zwischen Vorwärmer und E-Filter kommen kann, sofern der Filterstaub dem Rohmehl zugemischt wird. Würde der gesamte Filterstaub dem Zement zugemahlen, so ist nach den Angaben von Schütte mit einem Quecksilbergehalt des Klinkers von etwa 50 ppb zu rechnen.

Aus der Tatsache, daß die Rohgas-Staubbelastung bei Verbundbetrieb wesentlich höher als bei Direktbetrieb ist, folgt, daß die Quecksilberkonzentration im Staub bei vergleichbarer Fracht im Falle des Direktbetriebes höher ist. Daher würde eine Ausschleusung des Filterstaubes während des Direktbetriebes wohl die effektivste Senke für Quecksilber sein.

Nach Fukuzaki wird kein Quecksilber über den Filterstaub ausgetragen, während nach Schütte bis zu 98% des Quecksilbers im Filterstaub zu finden sind. Die Gründe für diese Diskrepanz sind nicht geklärt.

Auch [Kirchartz, 1994] geht den Quecksilberflüssen beim Brennen des Zementklinkers nach. Beispielsweise konnte bei Öfen mit Zyklonvorwärmern und Abgasverwertung eine Hg-Abscheidung im Bereich der Mahltrocknung beobachtet werden, die offensichtlich auf den Mahlgutschleier zwischen Rohmühle und Elektrofilter sowie die gleichzeitig sehr niedrigen Temperaturen von unter 100 °C zurückzuführen war. Dementsprechend wurde diese im Ofenabgas enthaltene Menge Quecksilber mit dem abgeschiedenen Rohmehl wieder in das System zurückgeführt.

Zusammenfassend kommt Kirchartz zu dem Ergebnis, daß das hochflüchtige Element Quecksilber zu Verbindungen reagiert, die im Bereich von Drehrohrofen und Vorwärmer nicht abgeschieden werden. Diese Verbindungen können deshalb ausschließlich im äußeren Kreislauf vorliegen. Das Ausmaß dieser Kreislaufbildung sowie die Emission des Quecksilbers wird maßgeblich von den Abgasrandbedingungen Abgastemperatur und Oberflächenangebot in den dem Vorwärmer nachgeschalteten Anlagenteilen beeinflusst.

### 3.4 BYPASSTECHNIK

Durch die Anwendung von Bypässen wird versucht, innere und äußere Kreisläufe im Ofenbetrieb zu unterbrechen und so eine selektive Ausschleusung von Schadstoffen zu erreichen.

Eine gängige Möglichkeit, die allerdings nicht im strengen Sinn als Bypasstechnik zu verstehen ist, besteht darin, Filterstäube nicht mehr dem Rohmehl zuzumischen. Wenn die chemische Zusammensetzung es erlaubt, kann Rohmehl dem Zement zugemahlen werden.

Die Zusammensetzung der Filterstäube, die bei Verbund- und Direktbetrieb anfallen, ist unterschiedlich.

Zur Minderung der Chloridkreisläufe bzw. der Alkalienkreisläufe kann ein Teil der heißen Ofenabgase vor dem Vorwärmer abgezogen und heiß entstaubt werden (Heißgasbypass). Nachteilig an diesem Verfahren ist der Wärmeverlust der Anlage. Der Vorteil besteht in einer hohen Chlorid-Ausschleusung. Das gefilterte Heißgas kann entweder über einen eigenen Kamin abgeführt werden, oder dem Hauptabgasstrom wieder zugeführt und gemeinsam entstaubt werden. Auch eine Verwertung des heißen Abgases bei der Mahltrocknung ist möglich.

Eine weitere Möglichkeit besteht in der Installation eines Heißmehlbypasses, wie er z.B. in einem Österreichischen Zementwerke (Wopfing) angewandt wird. Ein Teil des kalzinierten heißen Rohmehls wird durch einen gekühlten Schneckenförderer nach der fünften Zyklonstufe direkt vor dem Ofeneinlauf ausgeschleust. Die Minderungsrate für Chloride ist geringer als bei einem Heißgasbypass, allerdings entfällt die aufwendige Entstaubung von Heißgas. Außerdem ist der Wärmeverlust geringer. Das abgezogene Heißmehl wird dem Zement zugemahlen.

Tabelle 3.4.1. zeigt die Minderung von Kreislaufverbindungen in verschiedenen Ofenanlagen durch den Einsatz von Bypass- Anlagen. Beim Ofensystem DOPOL handelt es sich um einen Ofen mit Zyklonvorwärmer, beim System PREPOL ist ein Kalzinator eingebaut. Über die genaue Ausführung des Bypasses wurde nicht berichtet. Es ist jedoch anzunehmen, daß es sich um einen Heißgasbypass handelt (was aus den ausgeschleusten Chlorfrachten zu schließen ist).

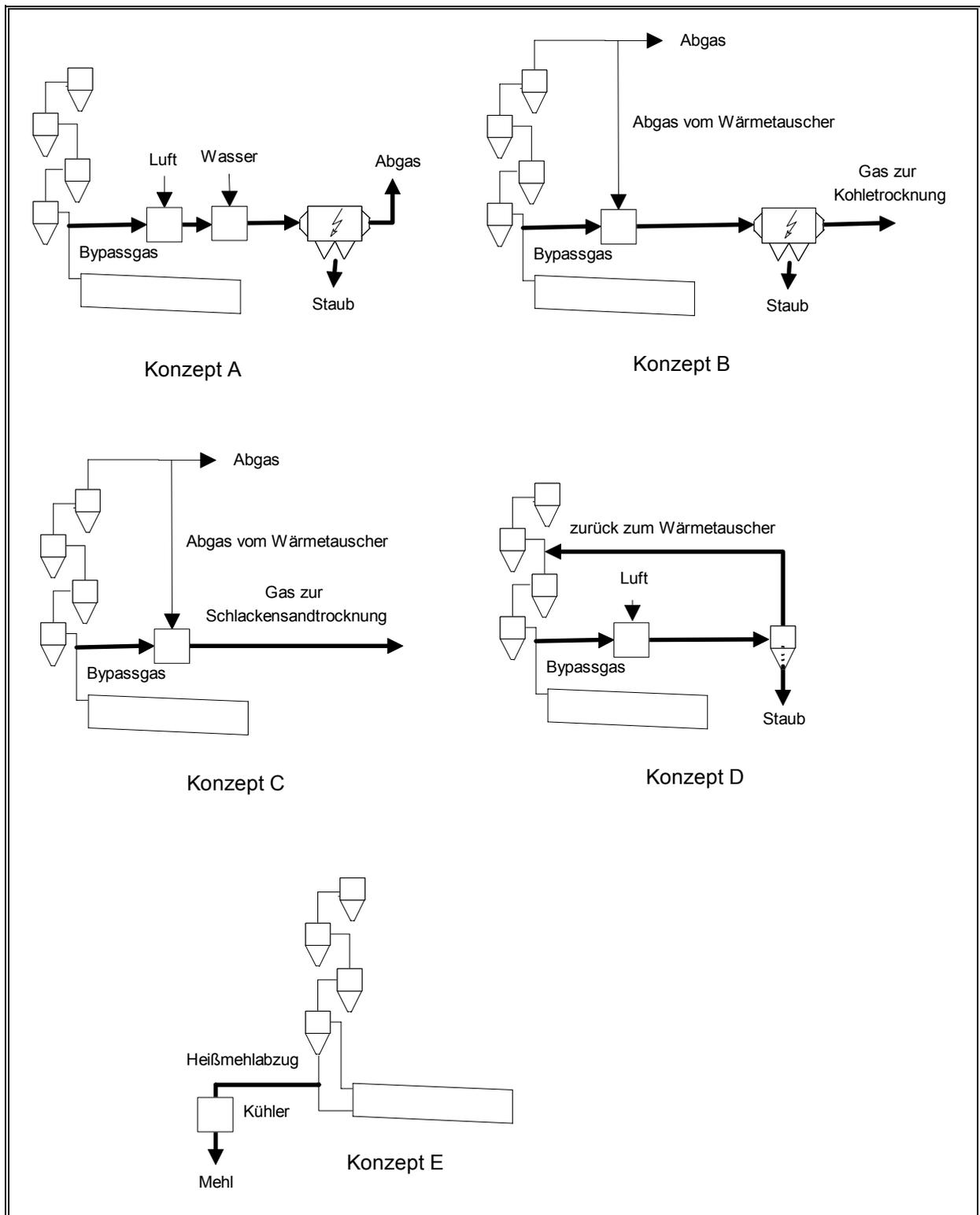
**Tabelle 3.4.1.: Betriebswerte von Bypassanlagen [Kreft 1987]**

Ofenanlage	DOPOL			PREPOL			DOPOL			DOPOL			PREPOL		
Bypassart	Alkali			Chlor			Alkali/S/Cl			Chlor			Chlor		
Bypassgrund	Klinker			Ansatz			Ansatz			Ansatz			Ansatz		
Bypassmenge	9-10%			3-4%			10-11%			5-6%			k.A.		
Bestandteil	K2O	SO3	Cl	K2O	SO3	Cl	K2O	SO3	Cl	K2O	SO3	Cl	K2O	SO3	Cl
Einnahmen (g/kg Kl)	10	2	0,3	15	24	0,6	10	19	0,9	20	12	0,6	6	4	0,5
Minderungsrate (%)	13	25	33	8	5	65	19	14	61	6	6	46	13	26	73

Eine gute Wirkung hat der eingebaute Bypass auf die Entfernung von Chlor. Kreft et al. stellten weiters fest, daß die Flüchtigkeit der angegebenen Substanzen bei Öfen mit Vorkalzination geringer ist als bei reinen Wärmetauscheröfen. Das bedeutet zwar, daß der Ofen selbst mit höheren Frachten belastbar ist, bevor Betriebsstörungen auftreten, jedoch können unerwünschte Bestandteile (z.B. Alkalien) nur mit höheren Bypassmengen ausgeschleust werden. Dies bedingt einen stärkeren Wärmeverlust der Anlage, sowie aufwendigere Entstaubungseinrichtungen.

Aufgrund des Alkalien bzw. Chlorgehaltes muß der abgeschiedene Bypassstaub deponiert werden, wenn die Erfordernisse an die Zementqualität eine Zumahlung nicht gestatten.

Im folgenden werden fünf Bypasskonzepte kurz dargestellt und miteinander verglichen. Das Augenmerk wird dabei auf die Nutzung der Abwärme gelegt.



**Abb. 3.4.1.:** Verschiedene Bypass-Konzepte [Kreft 1990b]

Bei Konzept A wird Bypassgas abgezweigt, mit Luft und Wasser gekühlt und nach einer Entstaubung ins Freie abgegeben. Konzepte B und C nutzen den Wärmehalt des Bypassgases zur Kohletrocknung bzw. zur Schlackensandrocknung. Bei Konzept D wird

das gekühlte Bypassgas entstaubt und in eine kühlere Stufe des Vorwärmers wieder eingebracht. Konzept E stellt den oben beschriebenen Heißgasbypass dar.

Eine grobe Bewertung der Konzepte wird in Tabelle 3.4.2 vorgenommen [Kreft 1990b].

**Tabelle 3.4.2.: Bewertung verschiedener Bypasskonzepte [Kreft 1990 b]**

<b>Bypasstyp</b>	<b>Effektivität</b>	<b>Wärmenutzung</b>	<b>Komplexität</b>
Heißgas (A)	100	nein	hoch
Heißgas, Kohletrocknung (B)	100	ja	hoch
Heißgas, Schlackensandtrocknung (C)	100	ja	niedrig
Heißgas, Rückführung zum WT (D)	80-90	ja	niedrig
Heißmehl (E)	100	nein	niedrig

## 4 EIGENSCHAFTEN VON ZEMENT

### 4.1 ZEMENTHÄRTUNG

Die Härtung des Zementes beruht auf der Bildung von wasserhaltigen Verbindungen, den Hydratphasen, die bei der Reaktion zwischen Zementbestandteilen und dem Anmachwasser entstehen. Diese Reaktion findet in dem Wasserfilm zwischen den Zementpartikeln statt. Dabei unterscheidet man die Erstarrung und die Erhärtung. Nach der Erstarrung liegt ein noch nicht belastbares Produkt vor, dessen anschließende Erhärtung hohe Festigkeiten entstehen läßt.

Das plastische Gemisch aus Wasser und Zement wird Zementleim genannt, wird Sand mit einer Korngröße bis 4mm zugemischt, erhält man Mörtel und bei größeren Zuschlagstoffen Beton. Solche Zuschlagstoffe können ebenfalls Reststoffe (z.B. Schlacken) sein, jedoch gehört diese Art der Verwertung strenggenommen nicht zur Zementindustrie und wird nicht weiter ausgeführt.

Die Zementhärtung wird durch verschiedene chemische Reaktionen verursacht. Dazu gehören Hydratations- und Hydrolysereaktionen, Löse- und Kristallisationsvorgänge, sowie die Bindung von Zementbestandteilen durch Oberflächenreaktionen.

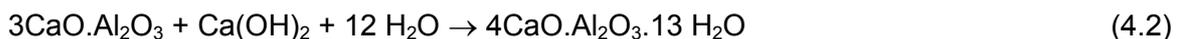
Die Festigkeitsbildung beruht auf der Bildung von Kalziumsilikathydrat ( $m\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ , "CSH") aus  $\text{C}_2\text{S}$  und  $\text{C}_3\text{S}$ . Der Wert  $m$  liegt zwischen 1,5 und 2,0. CSH besitzt nur einen geringen Kristallisationsgrad.

Die Aluminatphasen ( $\text{C}_3\text{A}$  und  $\text{C}_4\text{AF}$ ) reagieren zu  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ , wobei im Falle von  $\text{C}_4\text{AF}$  ein Teil des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  im Gitter durch  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ersetzt wird.

Die Hydratation der Aluminatphasen geschieht nach folgender Gleichung:



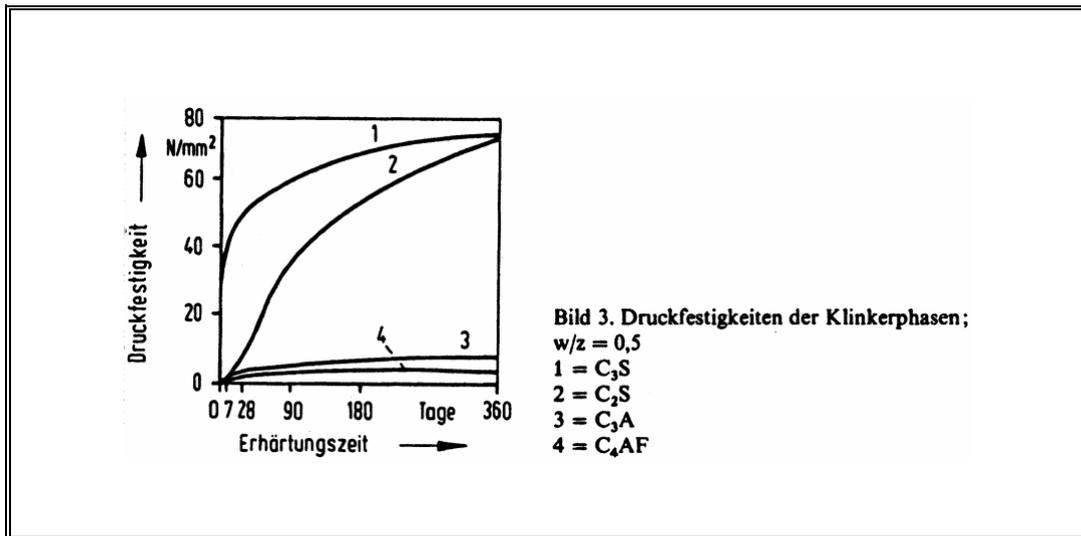
oder bei Anwesenheit von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  gemäß



Diese Reaktionen sind maßgeblich für die erste Phase der Festigkeitsentwicklung. Sie führen durch Bildung langer Nadeln zu einer sehr raschen Erhärtung des Zementleims.

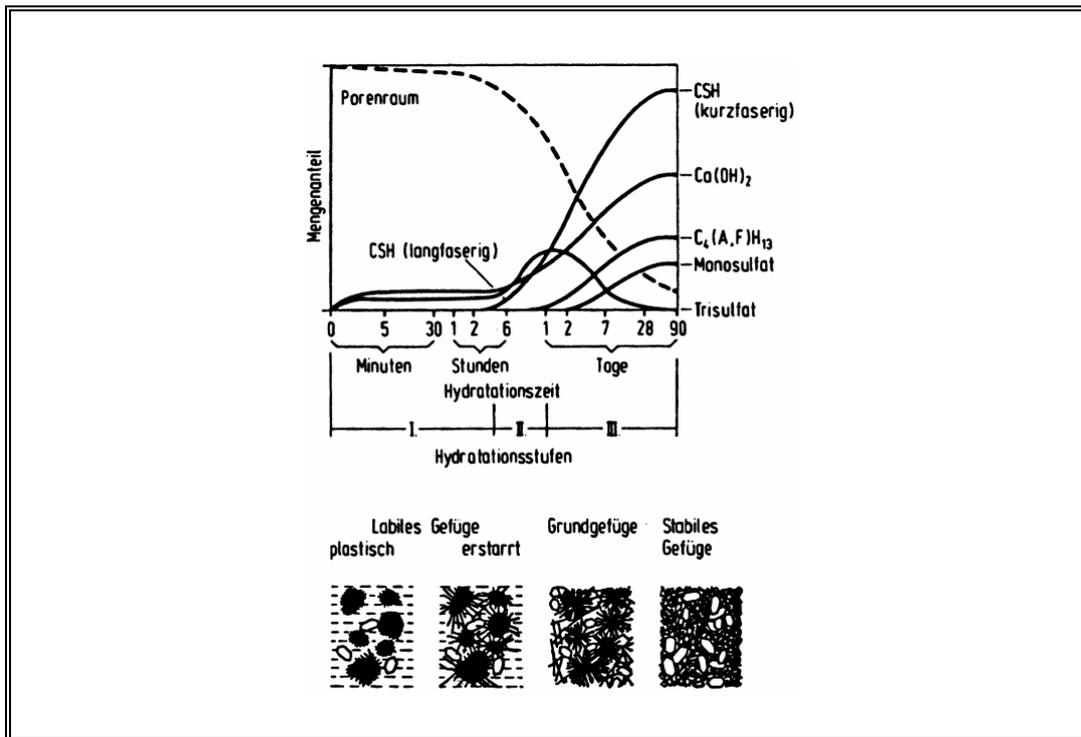
Die Silikatphasen ( $\text{C}_3\text{S}$  und  $\text{C}_2\text{S}$ ) reagieren mit Wasser zu kalkärmeren Kalziumsilikathydraten (CSH-Phasen) unter gleichzeitiger Abspaltung von Kalziumhydroxid. Die CSH-Phasen sind sehr feinkörnig und bewirken in erster Linie die Festigkeit des erhärteten Zementsteins.

Das durch die Reaktion entstandene  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  bewirkt im Mörtel bzw. Beton ein stark alkalisches Milieu ( $\text{pH}>12$ ), das z.B. das Rosten von Stahl im Beton (z.B. Stahlbewehrungen) verhindert. Durch Neutralisation (z.B. Reaktion mit sauren Luftbestandteilen oder Wasserbestandteilen) kann der Korrosionsschutz für diese Bewehrungen verloren gehen. Unter dem Einfluß von  $\text{CO}_2$  aus der Umgebungsluft bildet sich  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ , was keinen negativen Einfluß auf die Zementfestigkeit bewirkt. Jedoch ist es möglich, daß Bewehrungsstahl korrodiert, wenn der pH-Wert zu gering wird. Den unterschiedlichen Beitrag der Klinkerphasen zur Zementhärtung erläutert die folgende Abbildung. Zu beachten ist dabei, daß sich die Werte auf das Erstarrungsverhalten der reinen Phasen bezieht. Unter realen Bedingungen sind gewisse Abweichungen zu erwarten.



**Abb. 4.1.1.:** Festigkeitsentwicklung der Klinkerphasen [Winnacker-Küchler 1983]

Die Abbildung 4.1.2 zeigt die zeitlich abhängige Ausbildung verschiedener Hydratphasen [Winnacker-Küchler 1983]



**Abb.: 4.1.2.:** Bildung von Hydratphasen [Richartz 1969]

Die Festigkeitsentwicklung von Zement kann durch die Zugabe von Sulfat beeinflusst werden. Alit reagiert mit Sulfat gemäß (4.3) zu Ettringit (Trisulfat).



Durch die Reaktion mit Sulfat steht weniger  $C_3A$  für direkte Hydratation zur Verfügung, so daß die Erhärtung langsamer erfolgt.

Der Sulfatgehalt von Zement muß so eingestellt werden, daß spätestens nach 24 Stunden das gesamte Sulfat nach (4.3) verbraucht ist. Anderenfalls würde es durch weitere Ettringitbildung zu Treiberscheinungen kommen, da Ettringit ein größeres Volumen besitzt als  $C_3A$  und  $C_4AF$ .

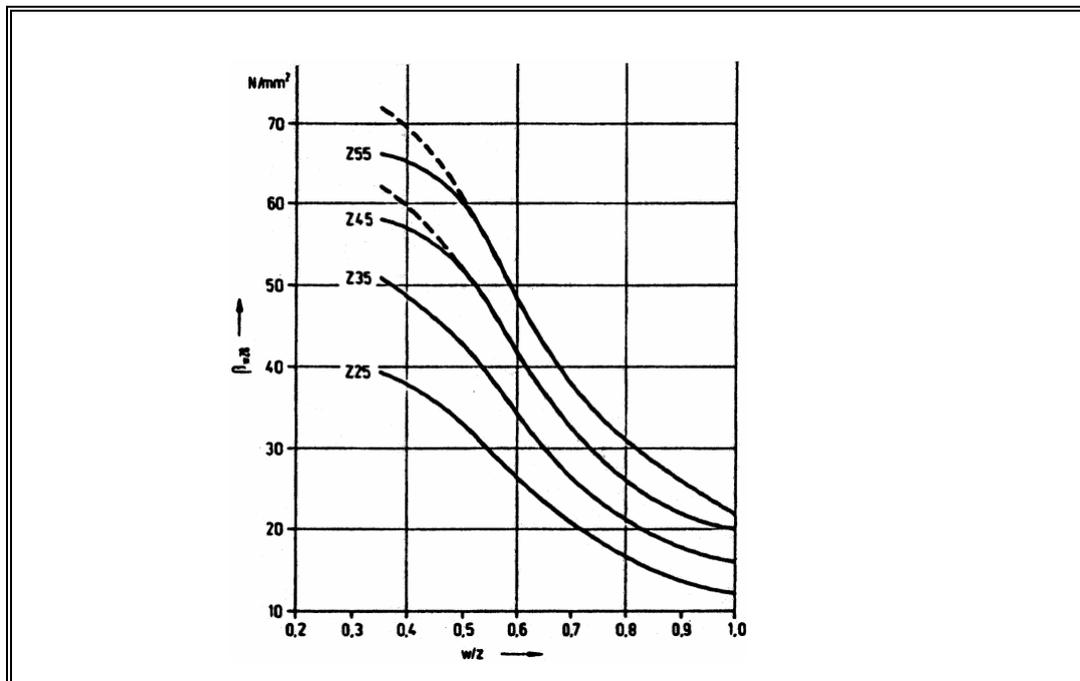
Bei Gegenwart von Sulfat (aus Alkalisulfat des Klinkers und Kalziumsulfat der Zuschlagstoffe) bilden sich Kalziumaluminatsulfathydrate, in sulfatreichen Lösungen das Trisulfat, der Ettringit ( $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ ), in sulfatarmen, kalkreichen Lösungen das Monosulfat ( $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ ). In beiden Sulfaten kann das Aluminium durch Eisen ersetzt werden [Ullmann].

Die Reaktion zu Ettringit kann auch bei erhärtetem Zement bzw. Beton durch einsickerndes sulfathaltiges Wasser stattfinden und führt dann ebenfalls zu Treiberscheinungen. Daher dürfen sulfatbeständige Zemente nur eine Höchstmenge an  $C_3A$  bzw.  $Al_2O_3$  enthalten (nach DIN 1164 sind das max. 3 %  $C_3A$  und max. 5%  $Al_2O_3$ ).

Chloridlösungen bilden FRIEDEL'sches Salz ( $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$ ), das ebenfalls nicht festigkeitsmindernd wirkt. Auch hier ist das Problem die Korrosion von Bewehrungsstahl durch Chlorid-Ionen.

Die Festigkeitsentwicklung hängt neben der Klinkerzusammensetzung auch von der Mahlfeinheit und insbesondere von der Menge an Anmachwasser ab. Die Wassermenge wird durch den sogenannten Wasserzementwert (W/Z) angegeben, der das Gewichtsverhältnis von Wasser zu Zement angibt. In der Baupraxis weisen Mörtel und Beton im allgemeinen W/Z-Werte zwischen 0,35 und 0,8 auf.

W/Z-Werte über 0,5 bewirken eine abnehmende 28-Tagefestigkeit des Betons, wie die folgende Abbildung für verschiedene Zementqualitäten zeigt:



**Abb. 4.1.3.:** Einfluß des w/z-Wertes auf die Festigkeitsentwicklung von Zement [Winnacker-Küchler 1983]

Zemente mit Hüttensand und anderen Puzzolanen (Traß, Flugasche) erhärten einerseits durch die beschriebene Reaktion des Zementklinkers. Andererseits werden Hüttensand, Traß und Flugasche selbst zur hydraulischen Härtung angeregt. Die Erhärtungsprodukte sind ähnlich denen von reinem Portlandzement, jedoch enthalten sie weniger  $\text{Ca(OH)}_2$ . Die Hydratationswärmen sind bei solchen Zementen geringer als bei reinen Portlandzementen, was besonders bei massivem Betonbau von Vorteil ist.

Eisenportlandzement und Hochofenzement erhärten langsamer als Portlandzement, was auf den geringeren Kalkgehalt und infolgedessen auf die langsamere Reaktion mit Wasser zurückzuführen ist. Ähnliches gilt für Flugaschezement.

Die letztgenannten Zementqualitäten besitzen auch eine geringere Hydratationswärme als PZ, was sie für den Einsatz in massiven Betonbauten geeignet macht.

## 4.2 CHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG

Tabelle 4.2.1 zeigt den Schwermetallgehalt im Klinker [Kuhlmann 1994]. Angegeben sind außerdem die Schwermetallgrenzwerte für Bodennutzung [Kloke und Eikmann 1991].

**Tabelle 4.2.1.:** Schwermetallgehalt von Zementklinker im Vergleich zu Grenzwerte für Bodennutzung [Kloke und Eikmann 1991], Angaben in mg/kg.

Element	Klinker	Multifunktionale Nutzungsmöglichkeit	Toleranzwert für landwirtschaftliche Nutzflächen, Obst und Gemüsebau	Toxizitätswert
Arsen	1-15	20	40	50
Blei	5-105	100	500	1000
Chrom	10-90	50	200	500
Nickel	10-50	40	100	200
Vanadium	20-100	-	-	-
Zink	35-600	150	300	600
Cadmium	0,01-0,9	1	2	5
Thallium	<0,01	0,5	2	20
Quecksilber	<0,01	-	10	50

Die folgende Tabelle zeigt die durchschnittliche Konzentration von Schwermetallen in der Erdkruste, die im Zementklinker relevant sind [Merian 1991] (Gehalte in mg/kg).

**Tabelle 4.2.2.: Schwermetallgehalt von Gesteinen in mg/kg [Merian 1991]**

	Tone (1)	Schiefer	Grauwacke	Kalk	Granit	Gneis	Basalt	Granulit	Kontinental-scholle
As	20	10	8	2,5	1,5	4,3	1,5	4	3,4
Pb	20	22	14	5	32	16	3,5	9,8	15
Cr	110	90	50	11	12	76	168	88	88
Ni	70	68	40	15	7	26	134	33	45
V	170	130	67	20	94	60	251	73	109
Zn	120	95	105	23	50	65	100	65	69
Cd	-	0,13	0,09	0,16	0,09	0,10	0,10	0,10	0,10
Tl	-	0,68	0,20	0,05	1,1	0,65	0,08	0,28	0,49
Hg	-	0,45	0,11	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02

(1) Quelle: [Sprung 1982], Obergrenze der dortigen Angaben

Die Schwermetallgehalte in obiger Tabelle sind Durchschnittswerte. Je nach Lagerstätte können sie auch höher sein.

Der fertige Zement enthält zusätzlich den Schwermetallgehalt der Zuzahlstoffe (sowohl der natürlichen als auch der aus Abfall stammenden). Typischer Zuzahlstoff ist Staub aus der Entstaubungsanlage.

**Tabelle 4.2.3.: Schwermetallgehalt der regulären Klinkerzusammensetzung (USA und Holderbank, zitiert bei [Graf 1994]). Die Angaben erfolgen in mg/kg.**

Stoff	USA		Holderbank	
	Mittel	Bereich	Mittel	Bereich
As	19	5-71	15	2-87
Ba	280	91-1402	-	-
Cd	0,34	0,03-1,12	0,2	0,01-1,5
Cr	76	25-422	30	11-319
Co	-	-	-	10-21
Cu	-	-	40	5-136
Hg	0,014	< 0,039	0,2	< 1,2
Ni	31	10-129	30	12-397
Pb	12	1-75	25	1-105
Tl	1,08	0,01-2,68	0,2	0,01-1,2
Sb	k.A.	0,7-4,0	-	0,1-1
V	-	-	30	10-100
Zn	-	-	60	29-531

"-" bedeutet, daß zu dem Wert keine Angabe erfolgte

### 4.3 TOXIKOLOGIE

Zementleim bildet eine stark alkalische Lösung ( $\text{pH} > 12,5$ ), die an  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  gesättigt ist und zusätzlich  $\text{NaOH}$  enthält. Bei längerer Einwirkung auf die Haut muß mit Verätzungen gerechnet werden.

Als Auslöser einer allergischen Hauterkrankung insbesondere bei Maurern ist das im Zement als Chromat vorliegende Chrom bekannt. Durch den dauernden Kontakt mit den Chromationen gelangen diese durch die Haut in den Körper. Hier wird das Chromat zum dreiwertigen Chrom reduziert. Das dreiwertige Chrom ist ein Hapten, das zusammen mit einem Protein das für die Sensibilisierung verantwortliche Antigen bildet. Die Sensibilisierung

ist dabei abhängig von der Konzentration des Chromates im Zement und der Dauer des Umganges mit dem Zement.

Die technische Regel für Gefahrenstoffe 613 (TRG 613) empfiehlt die Verwendung von Zementen, die weniger als 2 mg/kg wasserlösliches Chrom (VI) enthalten [VReport 1994]. Bei einer Untersuchung von 116 Portlandzementen, die in Deutschland am Markt sind, wurden Werte zwischen 2,3 und 35 ppm wasserlöslichem Chrom(VI) bestimmt [Kersting, 1994/].

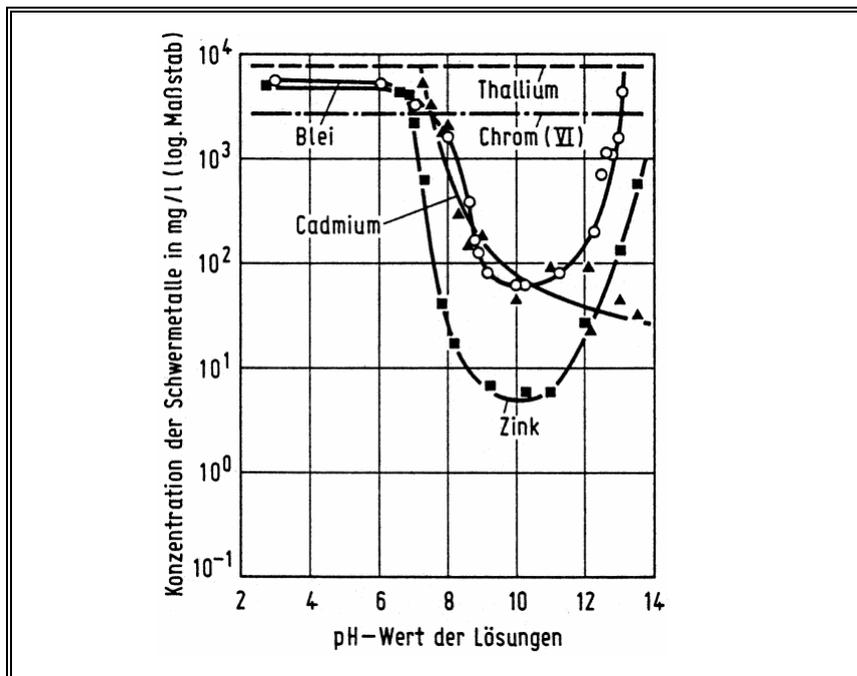
In skandinavischen Ländern darf Zement nur mit einem Gehalt an wasserlöslichem Chrom(VI) von weniger als 2ppm verwendet werden. Zu diesem Zweck wird dem Zement beim Mahlen Eisen(II)sulfat als Reduktionsmittel zugesetzt. Die Reduktion tritt ein, wenn dem Zement Wasser zugesetzt wird. Eine Oxidation des Fe(II) durch Luftsauerstoff zu Fe(III) während der Lagerung, die durch Feuchtigkeit begünstigt wird, wirkt dem erwünschten Effekt der Chrom (VI)-Reduktion entgegen. Bei der Verwendung von Fe(II)sulfat sind auch toxikologische Aspekte zu berücksichtigen, da eine kanzerogene Wirkung von Fe(II)sulfat nicht ausgeschlossen werden kann [Torgehele, 1995].

Neben Chrom werden aber auch Kobalt, Nickel, Mangan und Kupfer zu den möglichen Auslösern einer Zementdermatitis gezählt [Torgehele, 1995]. die Häufigkeit des Auftretens fällt aber in obiger Reihenfolge ab. Kobalt ist möglicherweise ein sensibilisierender Faktor für das Auftreten des Zementekzems.

#### 4.4 ELUATVERHALTEN VON ZEMENTEN

Im allgemeinen gilt es als gesicherter Erkenntnisstand, daß Schwermetalle aus gehärtetem Zement bzw. Beton schwer eluierbar sind. So wird auch die Verfestigung von Abfällen mit Zement zur Immobilisierung von Schwermetallen vor einer Deponierung in Österreich durchgeführt.

Die Löslichkeit von Schwermetallen in wäßrigen Lösungen hängt stark vom pH-Wert ab.



**Abb. 4.4.1.:** Löslichkeit von Schwermetallen bei unterschiedlichen pH-Werten in kalziumfreien Lösungen [Sprung 1988]

Bei Anwesenheit von Kalzium oder Zement erniedrigt sich die Löslichkeit von Zink um mehrere Zehnerpotenzen, ebenfalls die Löslichkeit von Cadmium. Die Löslichkeit von Thallium wird in zementhaltiger Lösung ebenfalls erniedrigt. Außerdem wird festgestellt, daß die Löslichkeit von Thallium durch Carbonatisierung erniedrigt werden kann [Sprung 1988]. Die Löslichkeit von Chrom wird durch Kalzium- oder Zementzugabe nicht verändert.

In oben genannter Veröffentlichung wurde auch das Eluatverhalten dieser Schwermetalle in ausgehärtetem Zementmörtel untersucht. Die Modellkörper enthielten 16-17 mg/kg Thallium und 650 bis 750 mg/kg Chrom. Die Auslaugerate betrug weniger als 0,01% der enthaltenen Schwermetallmenge.

Die Auslaugrate hängt in erster Linie von der Gefügedichte des Mörtels ab.

## 5 EINSATZ VON ABFÄLLEN IN DER ÖSTERR. ZEMENTINDUSTRIE

### 5.1 STRUKTUR DER ÖSTERREICHISCHEN ZEMENTINDUSTRIE

In Österreich gibt es an 13 Standorten derzeit 17 betriebsbereite Ofenanlagen mit einer Gesamtkapazität von 5.271.000 t Klinker pro Jahr.

Im Jahr 1993 wurden 3.678.293 t Klinker produziert, die Zementproduktion belief sich auf 4.858.012 Tonnen, so daß sich ein durchschnittlicher Zumahlfaktor von 1,3 ergibt.

Die Produktpalette der österreichischen Zementindustrie umfaßt Portlandzement, Hochofenzement, Eisenportlandzement und hochsulfatbeständiger Zement.

Folgende Tabelle gibt Auskunft über die betriebsbereiten Ofentypen [nach Hackl, 1995] und die Kapazitäten der in Betrieb befindlichen Anlagen (Stand 15.6.1993) [Quelle: österreichische Zementindustrie].

**Tabelle 5.1.1.: Anlagenkapazität (Klinker) der österreichischen Zementindustrie**

	Betriebsbereite Anlagen			in laufendem Betrieb		
	Anlagen	Kapazität t/a	Anteil %	Anlagen	Kapazität t/a	Anteil %
Lepolofen:	5	1.053.000	20,0	4	883.000	18,4
Zyklonvorwärmer:	9	2.682.000	50,9	7	2.381.000	49,6
Kalzinator:	3	1.536.000	29,1	3	1.536.000	32,0
Summe:	17	5.271.000	100	14	4.800.000	100

**Tabelle 5.1.2.: Energieverbrauch der österreichischen Zementindustrie.**

	1980	1990	1991
spez. Stromverbrauch (MJ/t Kl.)	394	412	408
spez. Wärmeverbrauch (MJ/t Kl.)	3634	3476	3460
theor. Wärmeverbrauch (MJ/t Kl.)	1750	1750	1750
therm. Wirkungsgrad:	48%	50%	51%

Im folgenden wird aufgrund der Klinkerproduktionskapazitäten der Wärmebedarf der Zementindustrie, abgeschätzt. Dieser Wärmebedarf wird entweder durch fossile Energieträger oder durch Abfallbrennstoffe gedeckt werden. Ausführlich wird darauf in den jeweiligen Kapiteln eingegangen.

Der Wärmebedarf der österreichischen Zementindustrie wird durch unterschiedliche Brennstoffe abgedeckt. Derzeit werden Kohlestaub (SK bzw. BK), Petrolkoks (PK), Heizöl Schwer (Ö), Erdgas (G), Altreifen (R), Altöl (AÖ), Lösemittel (LM) und Papierschlamm (P) routinemäßig eingesetzt. Betriebsversuche gibt es zum Einsatz von Kunststoffen.

**Tabelle 5.1.3.: Zementanlagen in Österreich, Klinkerkapazität und abgeschätzter Wärmebedarf**

Anlagenbetreiber	Anlagenvariante	Brennstoffe	Klinkerkapazität installiert [t/a]	Wärmebedarf [TJ/a] <sup>1</sup>
Zementwerk Eiberg Bartl Lechner sen. u. jun KG	2strang. 4stufig.WT-DO mit Calz. Ausbr.	SK, Ö, R	400.000	1380
Zementwerk Leube Ges.m.b.H. Gartenau	2 vierstufige WT-DO, DOII mit Vorcalc.	SK, Ö	576.000	1987
Gmundner Zement- werke Hans Hatschek AG	5 stufiger WT-DO	BK, Ö, G, R, AÖ, LM	512.000	1766
Kirchdorfer Zement- werk Hofmann Ges.m.b.H.	2 vierstufige WT-DO	SK, G	368.000	1270
Perlmooser Zement- werke AG (Kirchbichl)	Lepolverfahren 2 DO	SK, Ö	275.000	949
Vorarlberger Zement- werke Lorüns AG Nfg. GmbH.	4stufiger WT-DO	SK, Ö	106.000	366
Perlmooser Zement- werke AG (Manners- dorf)	2strang. 5stufig.Wt-DO mit Vorcalzinator	SK, Ö	768.000	2650
Wietersdorfer & Peggauer Zement- werke GmbH (Peggau)	Lepolverfahren 2 DO	SK, PK, G, AÖ, LM	442.000	1525
Perlmooser Zement- werke AG (Retznei)	4stufiger WT-DO	SK, Ö, R	384.000	1325
Perlmooser Zement- werke AG (Rodaun)	4stufiger WT-DO	SK, Ö, R	624.000	2153
Schretter & Cie, Vils	4stufiger WT-DO (zus. 1 Lepolofen)	BK, Ö, R	256.000	883
Wietersdorfer & Peggauer Zement- werke GmbH (Peggau)	Lepolverfahren 1 DO	SK, PK, Ö, R, K	320.000	1104
Wopfinger Stein- und Kalkwerke Schmid & Co.	4stufiger WT-DO	Ö, G, P	240.000	828
<b>Summe</b>			<b>5.271.000</b>	<b>18.186</b>

<sup>1</sup> Es wurde ein spez. Wärmebedarf von 3,45 GJ/t<sub>Klinker</sub> angenommen.

Die österreichische Zementindustrie produzierte im Jahr 1993 3.678.293 t Klinker [Hackl, 1995]. Unter der Annahme, daß 90 % der Gesamtenergie für das Brennen des Klinkers benötigt werden, ergibt sich ein Gesamtenergiebedarf der Zementindustrie von etwa 14.100

TJ. Das entspricht einem Anteil von 6,2 % des Energiebedarfes der Gesamtindustrie, der im Jahr 1993 228.032 TJ betrug [WIFO, 1994].

Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die Anzahl der Betriebe, die einen bestimmten Brennstoff verwenden. Üblicherweise verwenden Zementwerke mehrere Brennstoffe. Im Falle eines Kalzinators gibt es die Möglichkeit, Brennstoffe in der Sekundärfeuerung einzubringen. In der Tabelle wird aber nicht unterschieden, an welcher Stelle die Brennstoffe eingebracht werden.

**Tabelle 5.1.4.:** Art der eingesetzten Brennstoffe in der österreichischen Zementindustrie

Brennstoff	Anzahl der Werke
Kohlestaub	
Steinkohle	10
Braunkohle	2
Heizöl S	11
Gas	3
Altöl, Lösemittel	2
Altreifen	6
Papierschlamm	1
Kunststoffe	3 (Probetrieb bzw. Betriebsversuch)

Mittlerweile sind viele Zementhersteller bemüht, vermehrt Abfälle als Brennstoffe zur Zementerzeugung einzusetzen.

**Tabelle 5.1.5.:** In der österreichischen Zementindustrie in den Jahren 1988 und 1991 - 1993 eingesetzte Mengen [t/a] an Abfällen als Energieträger [nach Hackl, 1995]

	1988	1991	1992	1993
Altreifen	29.567	30.554	32.206	32.007
Kunststoffabfälle	0	0	0	242
Altöl	64	22.069	24.141	21.273
Lösungsmittel	0	255	1.921	4.755
Talölpech	0	0	167	179
Papierrestfaserstoffe	0	8.511	13.733	13.808
sonstige	6.897	5.163	6.635	6.304
<b>Summe</b>	<b>36.528</b>	<b>66.552</b>	<b>78.803</b>	<b>78.568</b>

Nachfolgende Tabelle gibt Richtwerte des Heizwertes und des Verhältnisses zu einer Steinkohleeinheit (1 SKE = 29,309 MJ/kg) für einige konventionelle Brennstoffe und Abfälle, die als Brennstoffe in der Zementindustrie eingesetzt werden, an. Mit Ausnahme der Faserreststoffe aus der Papierindustrie liegen die Heizwerte der Abfälle im Vergleich zum Heizwert von polnischer Steinkohle und Heizöl Schwer in einem energiewirtschaftlich sehr interessanten Bereich.

**Tabelle 5.1.6.:** Heizwerte von konventionellen Brennstoffen und von Abfällen [nach Boos et. al. 1994]

Brennstoff	Heizwert H <sub>u</sub> [MJ/kg]	Verhältnis zu SKE
Heizöl Schwer	39,0 - 40,2	1,33 - 1,37
Erdgas	50,7 - 51,5	1,73 - 1,76
Steinkohle polnisch	24,2 - 25,6	0,83 - 0,86
Petrolkoks	31,4 - 33,5	1,1 - 1,2
Altreifen	30 - 33	1,0 - 1,1
Altöl	29,4 - 44,9	1,00 - 1,53
Brenn. Flüssigabfälle	27,2 - 43,6	0,93 - 1,49
Faserreststoff aus der Papierind.	5,5, - 8,6	0,2 - 0,3
Kunststoffabfälle	42 - 43	1,4 - 1,5

Neben Sekundärbrennstoffen werden Abfälle als Sekundärrohstoff eingesetzt. Sekundärrohstoffe ersetzen je nach chemischer Zusammensetzung Rohmaterialkomponenten bzw. werden als Korrekturstoffe für die Rohmischung verwendet. Nach ihrem Hauptbestandteil bzw. der für die Mischungsberechnung wirksamen Elemente kann man sie in Calcium-, Silicium-, Eisen-, Aluminium-, Schwefelträger und andere [Gerger, 1994] unterteilen.

**Tabelle 5.1.7.:** Gruppen von Sekundärrohstoffen für die Herstellung von Portland-Zementklinker

Hauptbestandteil	Beispiele
Ca-Träger	Industriekalk Kalkschlamm Karbidschlamm Trinkwasserschlamm
Si-Träger	Gießereialtsand Mikrosilika
Fe-Träger	Kiesabbrand Synth. Hämatit Rotschlamm Zinnschlacke Konverterstäube Walzzunder
Si-, Al-, Ca-Träger	Steinkohle - Braunkohle Flugasche Wirbelschichtasche Schlacken Reststoffe aus Natursteinaufbereitung
S-Träger	REA-Gips Chemiegips
F-Träger	CaF <sub>2</sub> -Filterschlamm

Die Eignung als Ersatz von Rohstoffen durch die verschiedenen Abfälle, die in obiger Tabelle beispielhaft aufgeführt sind, ist in jedem Einzelfall zu prüfen.

Nach [Hackl, 1995] werden in der österreichischen Zementindustrie folgende Sekundärrohstoffe und Sekundärzumahlstoffe eingesetzt:

<b>Sekundärrohstoffe</b>	LD-Schlacke Gießereialtsand WS-Asche Waschberge Kiesabbrand Spezialschlacken
<b>Sekundärzumahlstoffe</b>	Hochofenschlacke Flugasche REA-Gips

**Tabelle 5.1.8.:** Einsatzmengen [t/a] an Sekundärrohstoffen und Sekundärzumahlstoffen in der österr. Zementindustrie in den Jahren 1991 - 1993 [Hackl, 1995]

	1991	1992	1993
<b>Sekundärrohstoffe</b>			
LD-Schlacke	37.718	41.201	27.888
Gießereialtsand	3.654	1.817	3.938
sonstige	23.721	47.966	57.258
<b>Sekundärzumahlstoffe</b>			
Hochofenschlacke	589.528	577.204	611.927
REA-Gips	46.421	54.703	37.593
Flugasche	127.418	145.970	136.947
sonstige	0	0	0

## 5.2 ALTÖLE UND LÖSEMittel - BRENNBARE FLÜSSIGABFÄLLE

### 5.2.1 Altöl- und Lösemittelaufkommen in Österreich

Im Bundesabfallwirtschaftsplan 1995 wird für Abfälle von Mineralölen und synthetischen Ölen ein Massenpotential von 47.600 t/a und für Abfälle von halogenfreien organischen Lösemitteln und Lösemittelgemischen von 16.800 t/a angegeben.

### 5.2.2 Verwertung in der Zementindustrie

In den Gmundner Zementwerken Hans Hatschek AG und im Werk Peggau der Wiertersdorfer & Peggauer Zementwerke werden brennbare Flüssigabfälle, die der Schlüsselnummerngruppe gemäß ÖNORM S 2100 541 „Abfälle von Mineralölen und synthetischen Ölen“ und 553 „Abfälle von halogenfreien organischen Lösemitteln und Lösemittelgemischen“ zugeordnet werden, verbrannt. Beide Werke haben neben der Genehmigung zur Verbrennung von Abfällen dieser beiden Schlüsselnummerngruppen noch die Genehmigung zur Verbrennung weiterer Abfälle, von der sie jedoch zur Zeit keinen Gebrauch machen.

**Tabelle 5.2.1.:** Genehmigte Schlüsselnummernhauptgruppen der Gmundner Zementwerke AG und des Werkes Peggau der Wiertersdorfer und Peggauer Zementwerke.

Schlüsselnummernhauptgruppe nach ÖNORM S 2100	Stoffbezeichnung
541	Abfälle von Mineralölen und synthetischen Ölen
544	Abfälle von Emulsionen und Gemischen von Mineralölprodukten
547	Mineralölschlämme
548	Rückstände aus Mineralölraffinerien
553	Abfälle von halogenfreien organischen Lösemitteln und Lösemittelgemischen
555	Abfälle von Farbmitteln und Anstrichmitteln

**Tabelle 5.2.2.:** Angelieferte Menge [t/a] „brennbarer Flüssigabfälle“ in den Jahren 1993 und 1994

Schlüsselnummerngruppe	541	553	541	553
Jahr	1993		1994	
Massenpotential BAWPL 1995	47.600	16.800	47.600	16.800
Gmundner Zementwerke AG	11.642	3.857	13.626	6.256
Werk Peggau	9.561	898	11.366	305

In obiger Aufstellung über die angelieferten Mengen an „Brennbaren Flüssigabfällen“ sind auch etwaige Importe einbezogen.

**Tabelle 5.2.3.: Qualitätsanforderungen an die brennbaren Flüssigabfälle [Boos et al., 1995]**

Parameter	Zementwerk Gmunden	Zementwerk Peggau
Heizwert (Hu)		> 17 MJ/kg
Brennwert (Ho)	> 15 MJ/kg	
Verunreinigungen	Wassergehalt < 20 % <sup>1</sup> Sedimentanteil -	Wassergehalt < 15 % Sedimentanteil < 5 %
PCB-Gehalt	< 80 ppm <sup>2</sup>	< 100 ppm
Halogene	Chlor < 1 % Fluor < 600 ppm	Chlor < 1 %
Stickstoff als N (organisch gebunden)	< 5 %	-
Bleigehalt	< 5000 ppm	< 5000 ppm
Quecksilbergehalt	< 2 ppm	< 5 ppm
Cadmiumgehalt	< 60 ppm	< 60 ppm
Thalliumgehalt	< 10 ppm	< 10 ppm
Gesamtschwefel	-	< 5 %

<sup>1</sup>Der Wassergehalt ist für einen zur Verfeuerung freizugebenden Lagertank (Speichervolumen von 80 m<sup>3</sup>) limitiert und nicht für Einzelanlieferungen

<sup>2</sup>Der Eintrag von PCB in die Feuerung ist darüberhinaus auf 200 kg pro Kalenderjahr begrenzt. Dies entspricht bei einem angenommenen Gehalt von durchschnittlich 10 ppm PCB einer zur Verfeuerung zugelassenen Masse von 20.000 Tonnen brennbarer Flüssigabfälle pro Jahr.

## 5.2.3 Technische Voraussetzungen

### 5.2.3.1 Gmündner Zementwerke Hans Hatschek AG

Das Kernstück der Anlage für die Zementerzeugung ist ein 72 m langer Drehrohrofen mit Satellitenkühler [Boos et al., 1995]. Das Rohmehl wird über einen Schwebegaswärmetauscher (Zyklonvorwärmer mit 5 Stufen und einfacher Gasführung) im Gegenstrom zu den Ofenabgasen aufgegeben. Dem Drehrohrofen werden primärseitig am Ofenauslauf die konventionellen Brennstoffe Kohlenstaub, Heizöl Schwer oder Erdgas aufgegeben.

Die brennbaren Flüssigabfälle werden ebenfalls primärseitig über einen Düsenstock, der zentral in einem Dreikomponenten-Fünfkanaalmischer angeordnet ist, in den Brennraum eingedüst. Sekundärseitig werden zusätzlich zerkleinerte Altreifen als Ersatzbrennstoff aufgegeben.

Zum überwiegenden Teil (etwa 90 % der Jahresbetriebszeit) wird die Anlage im Verbundbetrieb gefahren. Die Feuerungsabgase werden zunächst im Gegenstrom zum Materialfuß durch den rotierenden Drehrohrofen, dann durch den Wärmetauscher und anschließend zu einem Verdampfungskühler (Konditionierungsturm) geführt. Zur Nutzung der thermischen Restenergie werden die Abgase durch die Mahltrocknungsanlage (Rohmühle) geführt und über Elektrofilter zum Hochkamin geleitet. Im Direktbetrieb entfällt die Abwärmenutzung in der Rohmühle, so daß die Abgase direkt zur Entstaubung geführt werden.

Die Rauchgasreinigungsanlage setzt sich aus zwei in Serie geschalteten Elektrofiltern zusammen. Das nach dem ersten Filter mit einer Staubkonzentration von etwa  $75 \text{ mg/Nm}^3$  anfallende Abgas wird im zweiten Filter auf einen Reststaubgehalt von weniger als  $10 \text{ mg/Nm}^3$  im Jahresmittel nachgereinigt.

Die Entlade- und Zwischenlagerstation für brennbare Flüssigabfälle besteht aus vier oberirdischen  $80 \text{ m}^3$  Tanks, die nebeneinander in einer Stahlbetonwanne angeordnet sind. Bei einem Unfall wäre diese in der Lage 113 % des maximal gespeicherten Volumens rückzuhalten. Die Entladung der Tankfahrzeuge erfolgt mittels Gaspendelleitung. Um Sedimentationsvorgänge zu verhindern, ist jeder Tank mit einem Rührwerk ausgestattet. Zwei regelbare Förderpumpen stehen für die Weiterleitung der Flüssigbrennstoffe zum Brenner der Drehrohrofenanlage zur Verfügung.

### 5.2.3.2 Wietersdorfer & Peggauer Zementwerke, Werk Peggau

Das Werk Peggau verfügt über zwei Drehrohrofen, von denen zur Zeit nur einer in Betrieb ist. Bei dieser Anlage handelt es sich um einen Drehrohrofen mit LEPOL-Rostvorwärmer, in dem Zementklinker nach dem Halbtrockenverfahren hergestellt wird [Boos et al, 1995].

Die trocken aufbereiteten Rohstoffe (Rohmehl) werden unter Zugabe von Wasser auf Granuliertellern zu sogenannten Granalien geformt und dem LEPOL-Wanderrost aufgegeben. Das Einsatzgut wird im Kontakt mit dem heißen Ofenabgas vorgewärmt und getrocknet. Bei der Temperatur von etwa  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  erfolgt bereits eine 10 bis 15 prozentige Entsäuerung des Materials. Danach gelangt es in den Drehrohrofen, wo in der heißesten Zone bei rund  $1450 \text{ }^\circ\text{C}$  die Versinterung zu Klinker erfolgt.

Am auslaufseitigen Ende des  $54 \text{ m}$  langen Drehrohrofens befindet sich ein Vierkanal-Kombibrenner, der für das gleichzeitige Verfeuern verschiedenster Brennstoffe ausgelegt ist. Die Anordnung ermöglicht den Einsatz von Kohle, Petrolkoks, Erdgas, Heizöl Schwer sowie der brennbaren Flüssigabfälle.

Die gesamte für den Prozeß erforderliche thermische Energie wird durch einen Brenner zugeführt. Einrichtungen für die sekundärseitige Energiezufuhr existieren nicht. Die Festbrennstoffe Kohle und Petrolkoks werden gemeinsam vermahlen und staubförmig in den Ofen eingeblasen. Für den Einsatz der brennbaren Flüssigabfälle ist eine Brennerlanze mit Ultraschall-Zerstäuberdüse vorhanden. Diese Lanze wird alternativ zu jener für Heizöl Schwer in das Mantelrohr des Brenners eingeschoben, so daß bei Verfeuerung der Einsatzbrennstoffe der gleichzeitige Heizöleinsatz nicht möglich ist. Die Verfeuerung der brennbaren Flüssigabfälle erfolgt nur gemeinsam mit festen und gasförmigen Primärbrennstoffen.

Die Drehrohrofenanlage wird im Regelfall gemeinsam mit der Rohmehlanlage und der Lehm-trocknungsanlage im Verbund betrieben. Dabei werden rund zwei Drittel der Kühlerabluft nach erfolgter Zyklonentstaubung zu den Trocknungsanlagen geleitet, wo eine Nutzung der thermischen Restenergie erfolgt. Das übrige Drittel der Kühlerabluft wird gemeinsam mit dem Ofenabgas einer Mischkammer zugeführt und anschließend über ein Elektrofilter und einen Hochkamin ins Freie geleitet.

Zur Übernahme und Lagerung der brennbaren Flüssigabfälle verfügt das Werk über ein Tanklager mit Entlade- und Zwischenlagerstation. Das Tanklager besteht im wesentlichen aus zwei je  $30 \text{ m}^3$  fassenden Tanks zur direkten Übernahme der von Tankfahrzeugen angelieferten Mengen sowie vier Lagertanks, von denen je zwei ein Fassungsvermögen von  $80 \text{ m}^3$  und zwei eine Speicherkapazität von je  $100 \text{ m}^3$  aufweisen.

### 5.2.3.3 Sicherheitsauflagen beim Einsatz von brennbaren Flüssigabfällen

Im Zementwerk Gmunden ist der Einsatz von Flüssigabfällen in der Feuerungsanlage nach den Auflagen der Betriebsbewilligung vom 11.12.1990 (Ge-55/14-1990/Ba) an das Erreichen eines stabilen Betriebszustandes bei mindestens 80 % der maximalen Produktionsleistung gekoppelt. Der Einsatz ist nur dann zulässig, wenn

- Die Rohmehlaufgabe mindestens 80 t/h beträgt
- mindestens ein konventioneller Brennstoff in der Hauptfeuerung eingesetzt wird,
- die Gastemperatur am Ofeneinlauf mindestens 800 °C beträgt und
- sämtliche weiteren Sicherheitseinrichtungen voll funktionsfähig sind.

Der Massenstrom der zur Verfeuerung gelangenden Flüssigabfälle ist auf 3000 kg/h limitiert. Bei einem PCB-Gehalt von weniger als 10 ppm ist ein Massenstrom von 4000 kg/h zulässig. Der Eintrag von PCB in die Feuerung ist darüberhinaus auf 200 kg pro Kalenderjahr begrenzt.

Im Betriebsgenehmigungsbescheid des Zementwerkes Peggau (GZ.: 4.1. W 34-1990(88), 4.1. W 41-1990(89)) ist eine mehrgliedrige Sicherheitskette definiert, die in die Steuerung der Drehrohrofenanlage integriert wurde. Beim Ansprechen eines Gliedes wird die Zufuhr von brennbaren Flüssigabfällen sofort unterbrochen. Die Sicherheitskette ist folgendermaßen aufgebaut [Boos et al., 1995]:

- Die Sinterzonentemperatur muß über 1.400 °C liegen.
- Der CO-Gehalt im Ofenabgas nach der Zwischenentstaubung darf 0,16 Vol.% nicht überschreiten
- Beim Elektrofilter darf keine Störung vorliegen
- Die Rohmehlaufgabe darf nicht gestört oder unterbrochen sein.

Mit diesen Forderungen soll sichergestellt sein, daß brennbare Flüssigabfälle nur nach Erreichen des Normalbetriebszustandes eingesetzt werden können. Eine bescheidmäßige Mengenbeschränkung für die Abfälle ist beim Zementwerk Peggau nicht vorgesehen.

## 5.2.4 Emissionssituation

**Tabelle 5.2.4:** Emissionsgrenzwerte und Einzelmeßwerte [ $\text{mg}/\text{Nm}^3$ ] in den Gmundner Zementwerken (10 Vol.%  $\text{O}_2$ ) und im Zementwerk Peggau (aktueller  $\text{O}_2$ -Gehalt) [Boos et al., 1995]

Zementwerk Gmunden			Zementwerk Peggau		
Parameter	Grenzwert lt. Auflagen	Einzelmessung 1993	Parameter	Grenzwert lt. Auflagen	Einzelmessung 1993
Staub	50	3,2	Staub	50	13,8
$\text{SO}_2$	400	10	$\text{SO}_2$	50	34,3
$\text{NO}_x$	k.A.	290	$\text{NO}_x$	1300 <sup>1</sup>	777
org C	50	9,3	org C	20	0,8
PCDD/F	$0,1 \times 10^{-6}$	n.n.	PCDD/F	$1 \times 10^{-6}$	$0,003 \times 10^{-6}$
HCl	30	0,9	HCl	20	1,62
HF	5	0,3	HF	5	0,11
Cadmium	0,2	n.n.	Cd+Hg+Tl	0,2	0,0001
Thallium	0,1	n.n.	-		
Hg staubgeb.	k.A.	n.n.	-		
Hg gasförmig	k.A.	0,005	Ni+As+Cr <sub>ges</sub>	1,0	0,01
Pb + Cr + Sn	5	< 0,0012	Pb+V+Mn	5,0	0,08
Zink	k.A.	-	PCB	$1 \times 10^{-3}$	n.n.

<sup>1</sup> Ab 31. Dezember 1996 gilt der Grenzwert von  $1000 \text{ mg}/\text{Nm}^3$  der Zementverordnung (BGBl. 1993/63)

Die Einzelmessung im Zementwerk Gmunden wurde bei einer Klinkerproduktionsleistung von 61,4 t/h durchgeführt. Der jeweilige Anteil an Brennenergie war 20,9 % Heizöl Schwer, 67,4 % Flüssigabfälle und 11,7 % Altreifen.

Die Einzelmessung im Zementwerk Peggau wurde bei einer Klinkerproduktionsleistung von rund 650 t/d (ca. 27 t/h) durchgeführt. Der jeweilige Anteil an der Brennenergie war 26 % Petrolkoks, 55 % Altöl und 19 % Lösemittel.

### 5.2.4.1 Emissionen mit und ohne Einsatz von Altöl / Lösemittel

Es wird nachfolgend das Zementwerk Peggau betrachtet, da es außer brennbare Flüssigabfälle keine Abfälle zur Energiegewinnung einsetzt. Im Zementwerk Gmunden werden auch Altreifen verfeuert.

Zur Dokumentation des Einflusses der flüssigen Sekundärbrennstoffe auf die Emissionen des Drehrohrofens (DO II) wurden die den Probetrieb begleitenden Messungen sowie zwei Emissionsmessungen aus den Jahren 1991 und 1992 herangezogen [Boos et al., 1995].

Im Rahmen des Probetriebes im November 1989 wurden an drei aufeinanderfolgenden Tagen

ein Nullversuch (Betriebsperiode ohne Einsatz von flüssigen Sekundärbrennstoffen)

und zwei Einsatzversuche (Betriebsperiode mit Einsatz von Altöl/Lösemitteln)

beprob. Der Grad der Brennstoffsubstitution lag beim ersten Einsatzversuch bei 25 % und wurde beim zweiten auf 46 % gesteigert.

Des Weiteren standen Emissionsmessungen aus den Jahren 1991 und 1992 zur Verfügung, bei denen die in den Auflagepunkten der Betriebsbewilligung (GZ.: 4.1 W 34-1990(88), 4.1 W 41-1990(89)) genannten Parameter bei Betriebsweisen mit und ohne Einsatz von Altöl/Lösemittel untersucht wurden.

Bei der Messung im Jahre 1991 wurde Altöl ohne Beimischung von Lösemittel eingesetzt. Das Altöl entsprach in seiner stofflichen Zusammensetzung mit Ausnahme vom Schwefelgehalt etwa dem Jahresdurchschnitt. Der Analysewert von Schwefel lag mit 0,4 % unterdurchschnittlich niedrig, der Jahresmittelwert für das Jahr 1991 lag bei 0,7 %.

Beim Einsatzversuch im Jahre 1992 wurde ein Gemisch aus Altöl und Lösemittel verfeuert, das entsprechend dem Beitrag zur Brennstoffwärmeleistung zum überwiegenden Teil (54 %) aus Altöl zusammengesetzt ist. Mit 0,14 % im Altöl und 0,63 % im Lösemittelgemisch lag der Chlorgehalt relativ hoch, blieb jedoch noch deutlich unter dem Grenzwert von 1 %. Der Bleigehalt im Altöl lag mit mehr als 600 ppm überdurchschnittlich hoch. Die anderen Parameter lagen etwa im Bereich der Jahresdurchschnittswerte.

**Tabelle 5.2.4.: Gegenüberstellung der Emissionskonzentrationen mit und ohne Altöl/Lösemittelfeuerung Werk Peggau der Wietersdorfer & Peggauer Zementwerke**

	Emissionskonzentrationen [mg/Nm <sup>3</sup> ] beim jeweils aktuellen O <sub>2</sub> -Gehalt						
	Probetrieb 1989			Messung 1991		Messung 1992	
	Null-versuch	Einsatz-versuch	Einsatz-versuch	Null-versuch	Einsatz-versuch	Null-versuch	Einsatz-versuch
Substitutionsgrad in [%]	0	25 %	46 %	0	56 %	0	61 %
Substanz							
NO <sub>x</sub>	425	524	353	1053	1144	457	512
org.C	< 2	< 2	< 2	1,9	1,6	1,8	2,9
SO <sub>2</sub>	< 20	< 20	< 20	0,5	0,21	37,6	10,3
HCl	1,0	0,6	2,0	2,12	0,88	2,4	1,32
HF	0,13	0,09	0,39	n.n.	n.n.	0,23	0,32
PCDD/PCDF <sup>1)</sup>	0,004*10 <sup>-6</sup>	0,018*10 <sup>-6</sup>	0,013*10 <sup>-6</sup>	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
PCB	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Staub	13,8	14,1	15,3	24,3	13,2	15,3	23,1
Cd + Hg + Tl	0,0007	0,0015	0,0017	0,001	0,002	0,0007	0,001
Ni+ As + Cr <sub>ges</sub>	0,008	0,026	0,014	0,004	0,006	0,004	0,003
Pb + V + Mn	0,015	0,03	0,03	0,03	0,05	0,04	0,09

<sup>1)</sup> Angabe in mg TE nach I-TEF pro Normkubikmeter.

n.n. Die Konzentration lag bei der Analyse unter der analytischen Nachweisgrenze.

Quelle: Emissionsmessungen 1989 DO I /DO II, Wietersdorfer & Peggauer Zementwerke. Meßbericht über Null- und Einsatzversuch von Ersatzbrennstoffen am Drehrohfen DO II (Dr. Wewerka Zl.: 14/92-714 Graz, 92-03-20), Messungen vom 19. und 20.03.1991. Meßbericht über Null- und Einsatzversuch von Ersatzbrennstoffen am Drehrohfen DO II (Dr. Wewerka Zl.: 08/93-778 Graz, 93-01-29), Messungen vom 6. und 7.10.1992.

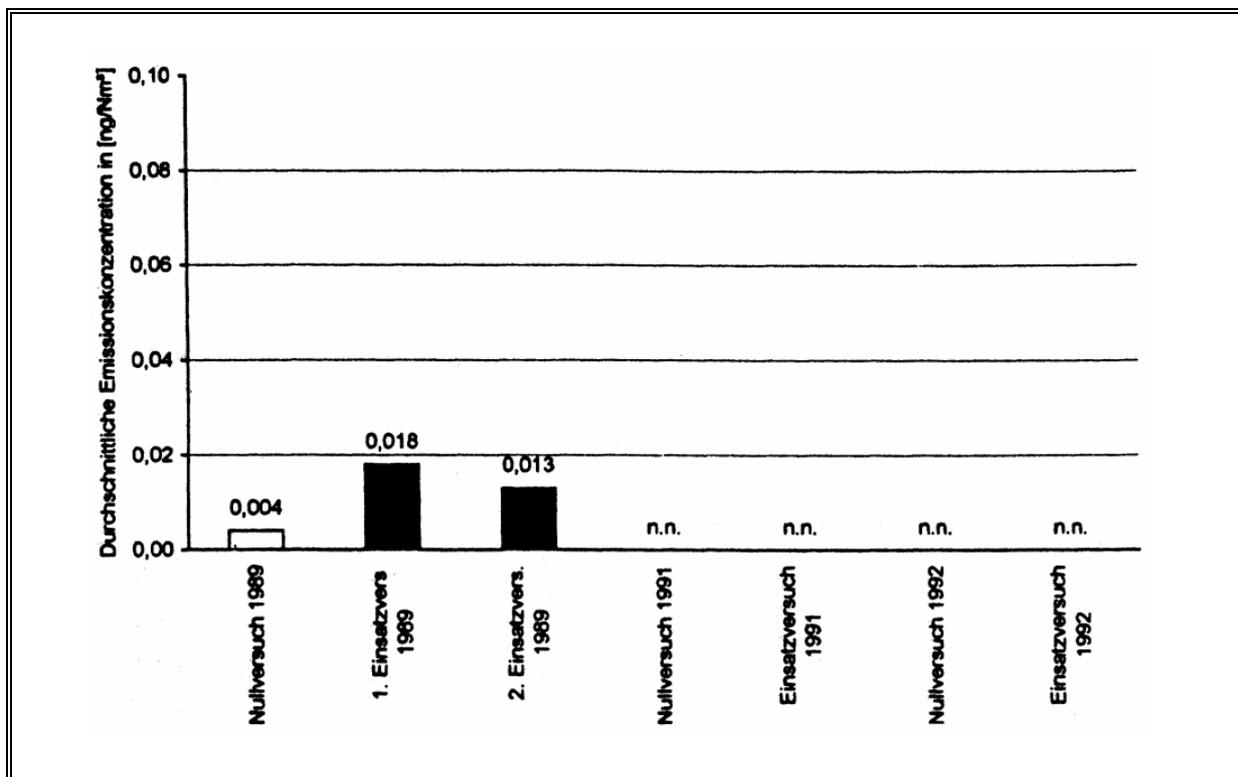
Der Vergleich zwischen Null- und Einsatzversuchen zeigt bei den dargestellten Schwermetallgruppen generell ein leicht erhöhtes Emissionsniveau beim Einsatz von flüssigen Sekundärbrennstoffen. Eine Ausnahme bildet nur die Schwermetallgruppe (Ni + As + Cr) bei der Messung 1992, wo im Nullversuch eine etwas höhere Massenkonzentration als im Einsatzversuch festgestellt wurde.

Für die Schadstoffe NO<sub>x</sub>, org.C, SO<sub>2</sub> und Staub läßt sich kein signifikanter Beitrag zu den Gesamtemissionen ausmachen, der auf die Verfeuerung der flüssigen Sekundärbrennstoffe (Altöl bzw. Lösemittel) zurückführbar wäre. Bei den einzelnen Einsatzversuchen wurden sowohl höhere als auch niedrigere Emissionskonzentrationen im Vergleich mit den Nullversuchen festgestellt.

Ähnliches gilt für Chlorwasserstoff (HCl). Bei den Messungen wurden Werte zwischen 0,6 und 2,4 mg/Nm<sup>3</sup> ermittelt, wobei der höchste Wert bei einem Nullversuch und der niedrigste bei einem Einsatzversuch erhalten wurde. Die HF-Emission bewegte sich im Bereich

zwischen nicht nachweisbaren Konzentrationen und  $0,4 \text{ mg/Nm}^3$ . Ein signifikanter Beitrag der Flüssigabfälle kann nicht abgeleitet werden.

Die Emission an PCDD/PCDF lag zwischen analytisch nicht nachweisbaren Mengen und  $0,018 \text{ ng TE [I-TEF] / Nm}^3$  (Abbildung 8.2.3.6). Der höchste festgestellte Wert, wurde bei einem Einsatzversuch mit 25 prozentiger Brennstoffsubstitution ermittelt. Bei einem auf 46 % erhöhten Substitutionsgrad wurde ein TE-Wert analysiert, der rund einem Hundertstel des Emissionsgrenzwertes von  $1,0 \text{ ng TE [I-TEF] / Nm}^3$  entspricht. Der höchste registrierte PCDD/PCDF-Wert bleibt auch bei Bezugnahme auf den Emissionsgrenzwert des Luftreinhaltegesetzes [LRG-K 1988] von  $0,1 \text{ ng TE [I-TEF] / Nm}^3$  etwa um den Faktor 5 unter diesem Limit. Unter weiterer Berücksichtigung der Tatsache, daß bei den Emissionsmessungen 1991 und 1992 die Substanzgruppe der PCDD und PCDF nicht nachgewiesen werden konnte, kann nicht auf eine signifikante Erhöhung durch die Verfeuerung von brennbaren Flüssigabfällen geschlossen werden.



**Abbildung 5.2.3.:** PCDD/PCDF- Emissionskonzentrationen mit und ohne flüssige Sekundärbrennstoffe Werk Peggau der Wiertersdorfer & Peggauer Zementwerke

Die Emissionskonzentrationen beziehen sich auf den jeweils aktuellen Sauerstoffgehalt im Abgas

Quelle: FTU, Wiertersdorfer und Peggauer Zementwerke

### 5.2.5 Einfluß auf die Produktqualität

Aufgrund des hohen Einbindungsgrades von Zink und Blei im Klinker ist mit einem Konzentrationsanstieg dieser Elemente im Produkt zu rechnen, wenn Kohle oder Heizöl durch Altöl ersetzt werden.

## 5.3 ALTREIFEN

### 5.3.1 Altreifenaufkommen in Österreich

In Österreich fallen derzeit jährlich rund 45.000 t Altreifen an, wovon etwa 72 % in der österreichischen Zementindustrie verbrannt werden. Allerdings ist diese Quote rückläufig, da nach der Ostöffnung ein größerer Anteil von Altreifen einer Runderneuerung zugeführt wird.

Altreifen werden gemäß der ÖNORM S 2100 der Schlüsselnummer SN 57502 zugeordnet.

Die stoffliche Zusammensetzung von Altreifen schwankt stark und kann nicht generell festgelegt werden, da sich die Ausgangsmaterialien je nach Hersteller und Anwendungsart unterscheiden.

Heute werden hauptsächlich Luftreifen verwendet. Sie bestehen aus dem Mantel (oder Reifendecke) und einem Luftschlauch aus Butylgummi bzw. - im Falle einer schlauchlosen Bereifung - aus einer luftdichten Gummischicht auf der Innenseite des Mantels.

Das tragende Element des Reifens wird Karkasse genannt und besteht aus verschiedenen Gewebelagen (Baumwolle, Rayon, Polyester, Glasfaser, Stahl). Darüber befindet sich eine Polsterschicht aus natürlichem oder synthetischem Gummi [Römpf].

Die ungefähre Zusammensetzung von Reifen kann folgender Tabelle entnommen werden. Die Angaben stammen aus dem Bundes-Abfallwirtschaftsplan (BAWP 1992) und einer informellen Information des Verbandes der österreichischen Zementwerke (VöZ).

**Tabelle 5.3.1.1.: Zusammensetzung von Altreifen**

	BAWP	VöZ
Füllstoffe (Ruß, SiO <sub>2</sub> )	37%	25-35%
Synthesekautschuk	21%	} ges 40-50%
Naturkautschuk	11%	
Altgummi	4%	
Wulstdraht, Textilien, Stahlgewebe	18%	18-23%
Weichmacheröle	3%	3-13%
Harze	k.A.	2%
hocharomatisches Mineralöl	k.A.	5%
Alterungsschutzmittel	k.A.	5%
KW-Wachse	k.A.	1%
Stearinsäure	k.A.	0,5%
Beschleuniger	k.A.	0,7%
Schwefel	1,3%	1,4%
Zinkoxid	1,2%	2%
Halogene	k.A.	0,1%
Sonstige	3,5%	k.A.

k.A. bedeutet, daß zu diesem Parameter in der genannten Quelle keine Angabe erfolgte.

Der Heizwert von Altreifen entspricht dem von Steinkohle. Die folgende Tabelle gibt die Angaben verschiedener Studien wieder:

**Tabelle 5.3.1.2.: Heizwert von Altreifen**

Heizwert	30 MJ/kg	30-33 MJ/kg	27-33,6 MJ/kg
Quelle	[BAWP]	[Tuschl]	[Sprung]

Altreifen können zusätzlich zu den oben angeführten Bestandteilen Anhaftungen (Erdreich, Wasser) in nicht näher bestimmbarer Form und Menge haben.

Eine stofflich aufgegliederte Zusammensetzung gibt folgende Tabelle wieder [Sprung 1982] und [VöZ 1993]:

**Tabelle 5.3.1.3.: Stoffliche Zusammensetzung von Altreifen.**

Stoff	Gehalt	Quelle
Asche	12,5-18,6%	[Sprung]
Schwefel	1,3-2,2%	[Sprung]
Alkalien	< 0,1%	[Sprung]
Cl	0,2%	[Sprung]
H	7-8%	[VöZ]
Fe	15%	[VöZ]
Zn	0,9-2,1%	[Sprung]
Cr	0,01%	[Sprung]
Ni	0,01%	[Sprung]
Pb	0,01-0,08%	[Sprung]
Cd	< 0,001%	[Sprung]
Tl	< 0,00003%	[Sprung]

### 5.3.2 Verwertung in der Zementindustrie

Die Verwertung von Altreifen in der Zementindustrie wird heute großtechnisch durchgeführt. In Österreich werden etwa 32.000 t/a Altreifen in 5 Zementwerken eingesetzt, wobei die Grenze durch die Verfügbarkeit von Altreifen vorgegeben wird.

**Tabelle 5.3.1.4.: Einsatzmengen Altreifen [t/a] in österreichischen Zementwerken in den Jahren 1990 - 1993 [Braun H., 1994]**

Werk	1990	1991	1992	1993
<b>Perlmoser Zementwerke AG</b>	12.600	11.600	13.421	13.326
<b>Gmundner Zementwerke Hans Hatschek AG</b>	8.675	7.795	7.574	7.828
<b>Zementwerk Eiberg</b>	5.606	5.931	5.184	6.196
<b>Schretter &amp; Cie. Vils</b>	3.200	3.300	3.350	3.200
<b>Wietersdorfer &amp; Peggauer Zementwerke</b>	1.577	2.754	3.028	1.619
<b>Summe</b>	<b>31.658</b>	<b>31.380</b>	<b>32.557</b>	<b>32.169</b>

Durch den Einsatz von Altreifen werden - je nach Ofensystem - rund 20-25% Primärenergieträger eingespart. Zusätzlich dienen die Altreifen als Eisenträger für die Klinkerproduktion.

### 5.3.3 Technische Voraussetzungen

Altreifen sind in konventionellen Verbrennungsanlagen schwer zu verbrennen [Müll Handbuch]. Die Hauptprobleme sind ein hoher Zusatzenergiebedarf beim Vorheizen und die Neigung zur Rußbildung, da der Polymeranteil der Reifen leichter verbrennt als der Rußanteil.

Bei Einsatz von Altreifen in Zementöfen ist durch das hohe Temperaturniveau und hohe Verweilzeiten mit einem vollständigen Ausbrand zu rechnen.

Altreifen werden üblicherweise ganz in den Ofeneinlauf eingebracht und verbrennen beim Durchlauf durch den Drehrohrofen.

Die Beschickung erfolgt derart, daß etwa alle 30 Sekunden ein kleiner Reifen und nach 20 kleinen Reifen ein großer aufgegeben werden.

Eine moderne Entwicklung wurde im Zementwerk Gmunden durchgeführt. Dort werden Reifenschnitzel als Sekundärfeuerung [Gerger 1991] verwendet.

Seitens des Betreibers werden folgende Vorteile der Feuerung mit Reifenschnitzeln genannt:

- vollautomatische Förderung, Wägung und Zuteilung
- Einsatz ähnlicher gummiähnlicher Abfälle
- geringerer Eintrag von Wasser und anhaftender Erde
- geringerer Lagerraum
- keine Vorsortierung nach Reifengröße
- besserer Ausbrand

Auf folgende verfahrenstechnische Probleme ist beim Einsatz von Altreifen zu achten [VöZ]:

- Verlagerung der internen Kreisläufe infolge des lokal erhöhten Wärmeangebotes
- Die richtige Einstellung des Verbrennungsluftüberschusses, damit an der Stelle der Altreifenverbrennung reduzierende Ausbrandatmosphäre weitestgehend vermieden wird.
- Sytembedingt kann in einzelnen Fällen das Wärmeangebot nicht voll ausgenutzt werden, wodurch es zu einem Anstieg der Abgastemperatur und somit der Abwärme im Ofenabgas kommt. Damit steigt der spezifische Wärmebedarf für die Produktion (um bis zu 125 kJ/t Klinker) an.
- Die Entwicklung von CO-Spitzen ist durch sorgfältige Prozeßführung zu vermeiden. Andernfalls würde dies im ungünstigsten Fall aufgrund der Gefahr der Nachverbrennung bzw. Explosion aus Sicherheitsgründen ab einer bestimmten Schwelle zur Außerbetriebnahme der nachgeschalteten Elektroentstaubungsanlagen führen.

### 5.3.4 Emissionssituation

Durch den Einsatz von Altreifen kann es zu CO-Emissionsspitzen kommen. Ebenso ist der Anstieg der SO<sub>2</sub>-Emissionen möglich, wenn zu wenig Alkalien im Rohmehl zur Einbindung von SO<sub>2</sub> als Alkalisulfate vorhanden sind.

Durch den Einsatz von Altreifen werden die NO<sub>x</sub>-Emissionen gemindert. Die Ursache dafür ist, daß einerseits die CO-Strahlen, die bei der Altreifenverfeuerung im Ofeneinlauf entstehen, einen NO-Abbau bewirken. Andererseits wird durch den Altreifeneinsatz der Primärenergieeinsatz in der Hauptfeuerung, d.h. im Hochtemperaturbereich, generell reduziert, wodurch die Menge des in der Zone gebildeten thermischen NO geringer ist.

Folgende Tabelle gibt die Reduktion der NO-Emissionen durch Einsatz von Altreifen in der Sekundärfeuerung eines Wärmetauscherofens wieder. Die Primärfeuerung war in allen Fällen eine Kohle/Öl-Mischfeuerung [Sprung 1982].

**Tabelle 5.3.4.1.:** NO-Minderung durch Einsatz von Altreifen in der Sekundärfeuerung

Altreifen	0%	6%	11%	19%
NO-Reduktion	0%	2%	15%	42%

Nach diese Tabelle beginnt eine merkbare NO-Reduktion erst bei Einsatz von 10% Altreifen (gerechnet am Anteil an Brennstoffwärmeleistung).

Bei der Emissionsbetrachtung müssen auch die Halogene berücksichtigt werden, die sich durch Kreislaufprozesse anreichern können.

Weiters ist mit vermehrten Emissionen von unverbrannten Kohlenwasserstoffen zu rechnen. Ob solche Emissionen auftreten, muß in konkreten Fällen gemessen werden.

### 5.3.5 Einfluß auf die Produktqualität

Ein Einfluß auf die Produktqualität ist anteilmäßig durch Brennstoffschwefel, Stahleinlagen (Fe, Zn), Zinkweiß (ZnO) und zinkhaltige Vulkanisatoren zu erwarten. Diese Einflüsse lassen sich bei der Rohmehlmischung berücksichtigen und ausgleichen.

## 5.4 KUNSTSTOFFE

### 5.4.1 Kunststoffaufkommen in Österreich

Vom Umweltbundesamt wurde ein Szenario für den Verbrauch, Abfall und Verwertung von Kunststoffen bis zum Jahre 2000 erstellt [Danzner 1993], das allerdings mangels genauer Daten nur Thermo- und Duroplaste in kunststofftypischen Anwendungen beinhaltet. Demnach beträgt die geschätzte Abfallmenge 1990 etwa 512.000 t. Im Jahr 2000 werden etwa 785.000 t erwartet. Diese Daten beinhalten alle Arten von Kunststoffen. Ein Rückschluß auf die anfallende Verpackungsmenge und insbesondere auf die Auswirkungen der inzwischen erlassenen Verpackungsverordnung kann daraus nicht getroffen werden.

Eine genauere Aufstellung der durch Herstellung, Verbrauch und Entsorgung bzw. Verwertung von Kunststoffen verursachten Güter- und Stoffströme ist Gegenstand einer vom Umweltbundesamt in Auftrag gegebenen Studie, deren Ergebnisse 1996 erwartet werden.

Durch die getrennte Sammlung von Verpackungsabfällen aus Kunststoffen und deren Verwertung durch den ÖKK wird in Zukunft ein Teil als sogenannte "Thermische Fraktion" der thermischen Verwertung zugeführt werden. Nach [UBA, TU Wien IWA, 1995] sind 92.000 t Kunststoffabfälle einer thermischen Verwertung zuführbar.

### 5.4.2 Verwertung in der Zementindustrie

Sechs Zementwerke streben die Verwertung dieser "Thermischen Fraktion" als Ersatzbrennstoff an. Ein Probetrieb im Werk Mannersdorf und ein Versuchsbetrieb nach AWG im Werk Wietersdorf der Wietersdorfer & Peggauer Zementwerke sind zur Zeit im Gange. Es ist geplant im Werk Wietersdorf 15.000 t/a einzusetzen. Der Bescheid für den Versuchsbetrieb im Werk Wietersdorf beinhaltet u.a. Auflagen betreffend Zusammensetzung und Mengen der Kunststoffe (Tabelle 5.4.2.1. und 5.4.2.2.), und Emissionsgrenzwerte (Tabelle 5.4.4.3) [Glinz, 1995].

**Tabelle 5.4.2.1.:** Anforderungen an die Zusammensetzung (in Gew.%) der Kunststofffraktion vor der Aufbereitung

<b>Kunststoffanteil</b>	
PE Polyethylen	ca. 58 %
PP Polypropylen	ca. 8 %
PET Polyethylenterephthalat	ca 20 %
PVC Polyvinylchlorid	ca. 3 %
<b>Rest Fremdstoffe davon:</b>	
Ferrometalle	max. 0,5 %
Aluminium lose (Dosen, Folien etc.)	max. 1 %
Papier, Pappe, Alu in Verbundstoffen	max. 5 %
Holz	max. 2,5 %
andere Fremdstoffe (Biogenes, Leder Gummi)	max. 2,5 %

**Tabelle 5.4.2.2.: Übernahmebedingungen für den Brennstoff aus Kunststoff**

	<b>Grenzwerte der chemischen Analyse</b>	
	<b>Einzelmeßwerte</b>	<b>Mittelwert<sup>1</sup></b>
Halogene	max. 2,0 Gew.%	< 0,5 Gew.%
Stickstoff	max. 1,0 Gew.%	-
Blei	max. 500 ppm	< 300 ppm
Chrom	max. 500 ppm	< 100 ppm
Cadmium	max. 10 ppm	< 5 ppm
Thallium	max. 10 ppm	< 5 ppm
Quecksilber	max. 5 ppm	< 5 ppm

<sup>1</sup> statistischer Mittelwert der Einzelmeßwerte über einen Zeitraum einer Woche oder einer Menge von 75 bis 100 Tonnen

### 5.4.3 Technische Voraussetzungen

In einem Zementwerk in Westfalen wird nicht Kunststoff aus der getrennten Sammlung verbrannt, sondern aus einer vorgeschalteten Hausmüllaufbereitungsanlage. Diese Aufbereitung umfaßt eine Zerkleinerung des Mülls und eine Windsichtung. Die flugfähige Fraktion wird auf Teile mit einer Kantenlänge unter 50 mm zerkleinert und über eine spezielle Lanze in den Kern der Primärflamme eingespeist. Dadurch wird erreicht, daß die ursprüngliche Flammenform weitgehend erhalten bleibt [Maury 1989, Maury 1989a].

Als verfahrenstechnische Änderung am Zementofen war ein Chlor-Bypass notwendig, da 50% der Brennstoffwärmeleistung durch die Hausmüll-Leichtfraktion abgedeckt werden sollten, wodurch der Chlor-Eintrag insgesamt höher war als bei reiner Kohlefeuerung. Der Bypass wurde so realisiert, daß das Bypassgas nach der Entstaubung wieder in den Zyklonvorwärmer geleitet wurde und so keine zusätzliche Emissionsquelle entstand. Etwa 2% des Ofenstaubes müßten über den Bypass abgeschieden werden.

### 5.4.4 Emissionssituation

Das Zementwerk Wietersdorf führte einen einjährigen Probetrieb (vor Inkrafttreten der Verpackungsverordnung) durch, bei dem Polyethylenschnitzel bzw. polyethylenbeschichtetes Papier eingesetzt wurden. Die aufbereiteten Polyethylene wurden in den Körnungen < 10 mm und < 1mm eingesetzt. Nachfolgend sind die Analyseergebnisse der eingesetzten PE-Schnitzel angeführt.

**Tabelle: 5.4.4.1. Elementaranalysen [ppm] von PE-Schnitzel, Ergebnisse aus 28 Beprobungen**

Element		Maximum	Mittelwert	Minimum
Kohlenstoff	C	99 %	99 %	97 %
Calcium	Ca	10890	2154	116
Kalium	K	222	77	0
Silizium	Si	3092	1025	332
Aluminium	Al	1210	717	218
Magnesium	Mg	1682	304	0
Eisen	Fe	529	159	26
Schwefel	S	4088	422	60
Chlor	Cl	4658	627	0
Chrom	Cr	139	30	0
Blei	Pb	898	137	7
Cadmium	Cd	169	23	0
Quecksilber	Hg	4	1	0
Vanadium	V	101	24	0
Mangan	Mn	35	15	7
Nickel	Ni	9	4	0
Kupfer	Cu	123	27	11
Zink	Zn	200	80	4

Ergebnisse der Emissionsmessungen bei den Nullversuchen und den Einsatzversuchen (Substitution durch PE-Schnitzel) in den Jahren 1992 und 1993 sind in folgender Tabelle angeführt [Glinz, 1995].

**Tabelle 5.4.4.2.: Meßergebnisse (Halbstundenmittelwerte) des Probebetriebes bezogen auf 10 Vol.% O<sub>2</sub>, Angaben in mg/Nm<sup>3</sup>**

Schadstoff	Nullversuche 92/93	Einsatzversuche 92/93
Staub	8 - 11	10 - 34
SO <sub>2</sub>	223 - 321 Ø 272	50 - 340 Ø 184
NO <sub>x</sub>	549 - 724 Ø 611	381 - 901 Ø 660
CO	146	134
HF	0,14	0,28
HCl	7,7	10,5
O <sub>2</sub>	12,2	12,3
Org.C	9,9	8,1
Hg	0,0011	0,003
Σ PAK	0,001	0,001
Σ BTX	0,548	0,268
PCDD/F in ng TE/Nm <sup>3</sup>	0,0336	0,0101

**Tabelle 5.4.4.3.: Grenzwerte [mg/Nm<sup>3</sup>] bezogen auf 10 Vol.% O<sub>2</sub> für den Versuchsbetrieb nach AWG**

Meßparameter	Emissionsgrenzwert
Staub	50
SO <sub>2</sub>	400
NO <sub>x</sub>	1000
HF	1
HCl	20
Org. C	20
Cadmium Cd	0,1
Thallium Tl	0,1
Beryllium Be	0,1
Σ (Cd + Tl + Be)	0,2
Σ (As + Co + Ni + Pb)	1
PCDD/F als TCDD	0,1 × 10 <sup>-6</sup>

Die Limitierung für Quecksilber mit 5 ppm im Kunststoff ist aus der Sicht des Umweltbundesamtes nicht ausreichend, zumal dieser Wert als hoch anzusehen ist. Ein Emissionsgrenzwert für Hg-Emissionen von 0,05 mg/Nm<sup>3</sup> (auf 11 Vol.% O<sub>2</sub> bezogen) sollte jedenfalls vorgeschrieben werden. Selbstverständlich sind dabei Hg staubgebunden und Hg gasförmig zu berücksichtigen.

Beim im Kapitel 5.4.3. genannten westfälischen Zementwerk wurden Emissionen von Schwermetallen und Arsen gemessen. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 5.1. Die Hausmüll-Leichtfraktion hat einen Schwermetallgehalt, der konventionellen Kohlen (Steinkohle, Braunkohle, Ballastkohle) entspricht. Weiters wurde ein Rückgang der NO<sub>x</sub>-Emissionen um 30% verzeichnet. Das könnte auf die geänderte Flammenform zurückzuführen sein.

**Tabelle 5.1.:** Emissionen eines westfälischen Zementwerkes bei der Verbrennung von Hausmüll-Leichtfraktion [Maury 1989]. Angaben in mg/m<sup>3</sup>.

Parameter	Staubausschleusung über	
	E-Filter	Bypass
Arsen	0,00133	<0,0007
Cadmium	0,0014	0,0013
Thallium	0,0021	<0,0003
Quecksilber	0,024	0,086
Blei	0,032	0,022
Chrom im Staub	0,0023	0,0013
Nickel im Staub	0,0024	0,0026

## 5.5 PAPIERSCHLÄMME

### 5.5.1 Aufkommen in Österreich

In Österreich fallen jährlich etwa 250.000 t/a Papierschlämme bei der Verarbeitung von Altpapier an [Ernstbrunner 1994]. Vergleichsweise fallen in Deutschland etwa 700.000 t/a an.

Papierschlämme fallen beim Altpapierrecycling an. Sie bestehen hauptsächlich aus zu kurzen Zellstoffasern und Füllstoffen. Von ihnen sind Sortierrückstände (Kunststoffe, naßfestes Papier, Drähte...) und Klärschlämme aus der chemisch-mechanischen Abwasserreinigung zu unterscheiden, welche nicht in diesem Zementwerk eingesetzt werden [Buchinger 1991].

Die im Zementwerk Wopfung eingesetzten Papierschlämme stammen von einem Tissue-Hersteller (PWA Ortmann), welcher seine Produkte vorwiegend aus deinktem Altpapier herstellt. In nachfolgender Tabelle sind Analysenwerte für den Zeitraum Jänner - August 1995 angegeben.

**Tabelle 5.5.1.1:** Analysewerte von Papierfaserreststoff [Ernstbrunner, 1995]

Parameter	Min.	Max.	Durchschnitt
Trockengehalt (%)	44,6	54,7	50,2
Aschegehalt (% TS)	47,7	50,9	49,6
Heizwert (MJ/kg TS)	5,81	6,83	6,21
Chlorgehalt (% TS)	0,032	0,13	0,068

Schwermetalle in den Schlämmen stammen überwiegend aus Füll- und Streichstoffen und Druckfarben.

**Tabelle 5.5.1.2.:** Schwermetallgehalt im Papierschlamm [Buchinger 1991], bezogen auf Trockensubstanz.

Element	Gehalt (mg/kg)
As	1,21
Pb	72,00
Cd	0,48
Cr	19,50
Cu	120,00
Ni	13,40
Hg	0,72
Zn	798,00

Aktuellere Daten als die obenangeführten zeigen eine Abnahme des Blei- und Quecksilbergehaltes und eine Zunahme des Cadmiumgehaltes im Papierfaserreststoff, der im Zementwerk Wopfung eingesetzt wird.

**Tabelle 5.5.1.3.: Schwermetallgehalt [ppm] im Papierfaserreststoff für die Jahre 1992 - 1995 [Ernstbrunner, 1995]**

Parameter	Minimum	Maximum	Durchschnitt
Blei	6,6	24	12,1
Cadmium	0,2	5,9	1,46
Chrom	< 50	< 50	< 50
Kobalt	< 50	< 50	< 50
Nickel	< 50	< 50	< 50
Quecksilber	0,2	0,4	0,3
Vanadium	< 10	< 50	< 21,4

Die Belastung der Deinkingschlämme mit Dioxinen ist bislang nicht intensiv untersucht, sie liegt etwa zwischen 30 bis 200 ng TEq/kg [Rotard, 1994]. Die Verdrängung von elementarem Chlor durch Chlordioxid und/oder Ozon bei der Zellstoffbleiche wird zwar mittelfristig zu einer weiteren Senkung des Dioxingehaltes im Papier und damit auch in den Deinkingschlämmen führen, aber durch die Verwendung einer immer weiter steigenden Zahl der verschiedensten Chemikalien bei der Zellstoff-/Papierherstellung wird auch die Schadstoffvielfalt in den Deinkingschlämmen weiter anwachsen [Rotard, 1994]. Neben dem Gehalt an polychlorierten Dibenzodioxinen/-furanen liegen auch über die Gehalte an polychlorierten Biphenylen (PCB) und adsorbierbaren organischen Halogenen (AOX) nur wenige Meßwerte vor. Nach [Ernstbrunner, 1995] wurden für polychlorierte Biphenyle (Summe aus PCB 28, 52, 101, 135, 153, 180) < 0,3 ppm in chemisch-mechanischen Papierschlammern der Papierindustrie ermittelt. Die AOX-Gehalte sollen zwischen < 30 und 650 ppm liegen.

Jedenfalls sind hohe Anforderungen an die Eingangsanalytik und an die Prozeßkontrolle im Zementwerk zu stellen, wenn es Papierschlammern einsetzt. Beachtung ist dabei neben Schwermetallen auch den organischen Parametern zu geben.

### 5.5.2 Verwertung in der Zementindustrie

In Österreich werden Papierschlammern derzeit im Zementwerk Wopfung verwertet. Es kommen etwa 20.000 t/a zum Einsatz, die Kapazität soll auf rund 50.000 t/a ausgebaut werden [Ernstbrunner 1994]. Zusätzlich ist der Einsatz von Kunststoffen geplant.

Papierschlammern besitzen einen hohen Gehalt an Asche (rund 50%), die in der Zusammensetzung dem Zementklinker ähnlich ist. Die Asche stammt aus Füll- und Hilfsstoffen bei der Papierherstellung, die im Zuge des Recycling-Prozesses in den Papierschlammern gelangen. Als Füll- und Hilfsstoffe werden vor allem Kaolin, Kalk, in geringerem Maß Aluminiumsulfat oder Titandioxid verwendet.

**Tabelle 5.5.2.1.: Analyse der Papierfaserreststoffasche im Zeitraum Jänner - August 1995 [Ernstbrunner, 1995]; Angaben in [%]**

Parameter	Minimum	Maximum	Duchschnitt
SiO <sub>2</sub>	26,5	32,0	29
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,8	27,0	25,2
CaO	36,3	44,5	40,9
MgO	1,7	2,1	1,9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,8	1,7	1,0
SO <sub>3</sub>	0,4	0,7	0,5

**Tabelle 5.5.2.2.: Durchschnittliche Analyse von Papierschlamm-Asche [Buchinger, 1991]**

Parameter	Analysenwert
SiO <sub>2</sub>	35,0%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32,0%
CaO	29,0%
MgO	2,5%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,0%
SO <sub>3</sub>	0,5%
KST	23
SM	1,06
TM	32

Die Betrachtung der Module zeigt, daß bei Einsatz von Papierschlamm eine Erhöhung des Eisen- und Kalkgehaltes des Rohmehls notwendig ist.

Der Heizwert im Anlieferungszustand beträgt wegen der hohen Feuchtigkeit 1,5 MJ/kg, so daß eine Trocknung vor dem Einsatz im Drehrohr notwendig ist. Die folgende Tabelle zeigt den Einfluß der Schlammfeuchtigkeit auf den Heizwert [Buchinger 1991].

**Tabelle 5.5.2.3.: Heizwert von Papierschlamm [Buchinger 1991]**

Feuchtigkeit [%]	Heizwert [MJ/kg]	Anmerkungen
53%	1,4	(Anlieferungszustand)
32%	3,4	(Nach Trocknung)
0%	8,6	

Durch den Einsatz von Papierschlamm im Zementwerk Wopfung werden (ausgehend von 20.000 t/a Papierschlamm) etwa 8% des Energiebedarfs zur Herstellung von Klinker gedeckt:

Tabelle 5.5.2.4.: Energiebedarf des Zementofens beim Einsatz von Papierschlamm

<b>Gesamtenergiebedarf:</b>	<b>3,6 MJ/t Klinker</b>
Heizöl S	3,3 MJ/t Klinker
Papierschlamm	0,3 MJ/t Klinker

Durch diese Maßnahme erhöht sich der primärenergiebezogene Wirkungsgrad von rund 47 % auf etwa 51% (bezogen auf den theoretischen Energiebedarf zur Herstellung von Klinker).

### 5.5.3 Technische Voraussetzungen

Das Zementwerk Wopfung arbeitet nach dem Trockenverfahren mit Zyklonvorwärmer. Aufgrund dieser Anlagenkonfiguration ist die Einbringung von Papierschlamm am Ofeneinlauf möglich (siehe Abb. 5.5.3.1).

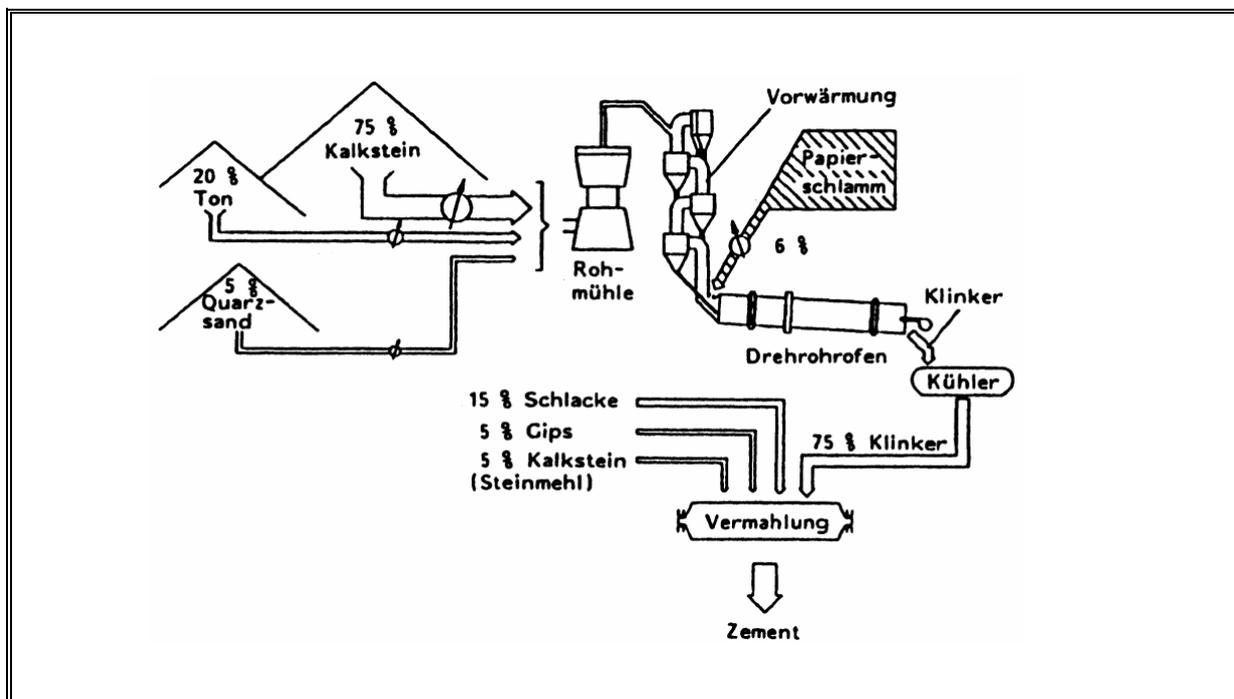
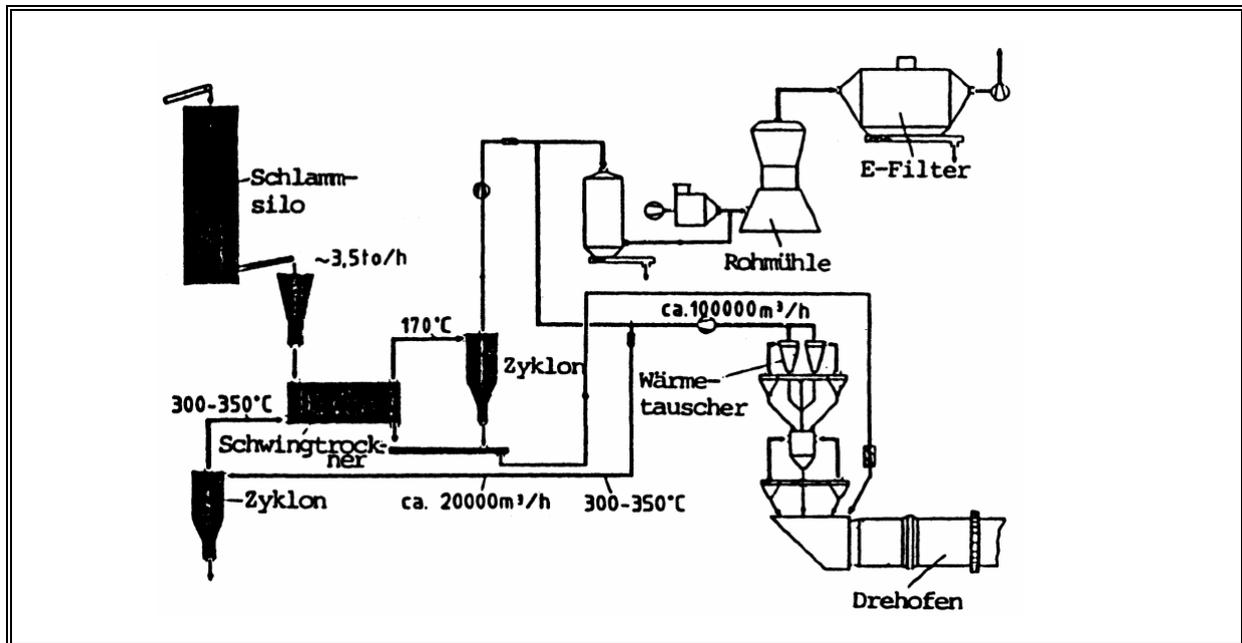


Abbildung 5.5.3.1: Anlagenschema des Zementwerkes Wopfung

Wesentliche Voraussetzung dafür ist die Vortrocknung des Papierschlammes. Im gegenständlichen Fall wird der Papierschlamm durch ein patentiertes Verfahren zur Abgasführung getrocknet [Ernstbrunner 1990] (Siehe Abb. 5.5.3.2).



**Abbildung. 5.5.3.2.:** Schema der Dosierung und Trocknung des Papierschlammes

Die Besonderheit dieser Abgasführung besteht darin, daß das Abgas für die Papierschlamm-trocknung dem Hauptabgasstrom entnommen und nach der Trocknung des Papierschlammes diesem wieder zugeführt wird. Dadurch steht die gesamte Abgasmenge für die Mahltrocknung in einer Walzenschüsselmühle zur Verfügung. Dies ist für einen sicheren Betrieb dieser Mühle notwendig.

Nach der Walzenschüsselmühle wird das kalte und feuchte Abgas in einem Elektrofilter entstaubt und an die Atmosphäre abgegeben.

Der Papierschlamm wird in einem Schwingtrockner getrocknet, durch den das 300-350°C heiße Ofenabgas strömt, nachdem es in einem Zyklon entstaubt wurde. Nach dem Schwingtrockner passiert das Abgas eine weitere Zyklonstufe zur Entfernung von mitgerissenen Papierfasern, um die Bildung von CO Emissionen in der Rohmühle zu vermeiden.

Nach der Trocknung wird der Papierschlamm über einen Schneckenförderer in den Ofeneinlauf aufgegeben.

Bei der Einbringung von Brennstoffen am Ofeneinlauf muß die Möglichkeit einer unvollständigen Verbrennung und damit die Bildung von CO und flüchtigen organischen Kohlenwasserstoffen (VOC) beachtet werden.

Um mehr Papierschlamm einsetzen zu können, wurde der vorhandene DOPOL-Vorwärmer umgebaut. Der neue Vorwärmer arbeitet nach dem Multi Stage Combustion Verfahren der Polysius und zeichnet sich durch eine Ausbrandstrecke ("Schwanenhals") sowie eine gestaffelte Brennstoff- und Luftzufuhr aus.

Durch die Ausbrandstrecke soll nach Betreiberangaben die Erhöhung des Papierschlammeinsatzes auf etwa 20% der Brennstoffwärmeleistung möglich sein, ohne zu erhöhten CO bzw. VOC- Emissionen zu führen. Als Zusatzbrenner sind Ölbrenner

vorgesehen, wobei aber prinzipiell der Einsatz von Ersatzbrennstoffen (z.B. Kunststoffen) unter genau bestimmten bzw. zu bestimmenden Kriterien möglich ist.

Das Prinzip der Stufenverbrennung beruht auf reduzierenden Verbrennungsbedingungen am Ofeneingang (also dem Ort der Papierschlammaufgabe), um thermisches NO<sub>x</sub> aus dem Drehrohrprozeß zu reduzieren. Die Zufuhr von Sekundär- und Tertiärluft (Abgas aus dem Klinkerkühler) und eine zusätzliche Brennstoffzufuhr dienen einerseits zur Oxidation von entstandenem CO und VOC, andererseits zur Bereitstellung von eventuell noch zusätzlich benötigter Energie für den Kalzinator. Diese Verbrennung findet auf einem für die NO<sub>x</sub>-Bildung unkritischen Temperaturniveau statt (1000°C).

Die Stufenverbrennung im Kalzinator wirkt demnach zweifach auf eine Reduktion der NO<sub>x</sub>-Emissionen eines Zementwerkes, einmal durch die thermische Entlastung der Hochtemperaturzone im Drehrohr, so daß weniger thermisches NO entsteht, andererseits durch die Reduktion des gebildeten NO im reduzierenden Flammenbereich des Kalzinators.

Ein typisches verfahrenstechnisches Problem bei der Zementproduktion stellt die Ablagerung von Alkalichloriden in kälteren Anlagenteilen dar, die bis zur Verstopfung der Anlage führen kann.

Im Zuge der Adaption der Anlage für die Verwertung von Papierschlamm wurde ein Heißmehlbypaß am Ofeneinlauf eingebaut. Durch einen wassergekühlten Schneckenförderer wird ein bestimmter Anteil des Heißmehls inklusive der darin enthaltenen Chloride aus dem Ofensystem entfernt. Somit besteht eine Chloridsenke im System, und eine ungewollte Anreicherung im Ofen kann unterbunden werden. Das Heißmehl wird dem Zementklinker zugemahlen.

Ein Heißmehlbypaß ist hinsichtlich des Chloridaustrages nicht so leistungsfähig wie ein Heißgasbypaß, stellt jedoch die verfahrenstechnisch einfachere Variante dar und ist aufgrund des geringen Chloridgehaltes der Rohstoffe ausreichend.

#### 5.5.4 Emissionssituation

Die vorhandenen Meßergebnisse belegen nach mündlicher Auskunft des Betreibers, daß es durch den Einsatz von Papierreststoffen in Wopfing zu keiner Verschlechterung der Emissionssituation kommt. Die folgende Tabelle gibt die durchschnittlichen Emissionswerte der Anlage im Normalbetrieb und im Versuchsbetrieb, der zur Genehmigung eines einjährigen Probetriebes führte, wieder:

**Tabelle 5.5.4.1.: Emissionswerte des Zementwerkes Wopfing:**

	Versuchsbetrieb	Normalbetrieb	Grenzwert (1)
SO <sub>2</sub>	5 mg/m <sup>3</sup>	5 mg/m <sup>3</sup>	400 mg/m <sup>3</sup>
NO <sub>2</sub>	700 mg/m <sup>3</sup>	656 mg/m <sup>3</sup>	1300 mg/m <sup>3</sup>
Staub	7 mg/m <sup>3</sup>	28 mg/m <sup>3</sup>	50 mg/m <sup>3</sup>

(1) Der Grenzwert ist der zum Zeitpunkt des damaligen Probetriebes gültige Grenzwert für die Anlage in Wopfing.

Zu den Werten ist zu bemerken, daß während des Betriebes die Emissionen höher sein können, das gilt insbesondere für NO<sub>x</sub>-Emissionen, die bis zu 1200 mg/m<sup>3</sup> in bestimmten Betriebszuständen erreichen können [Ernstbrunner 1994], ebenso können Staubemissionen kurzzeitig bis zu 100 mg/m<sup>3</sup> betragen (was keine Überschreitung des Grenzwertes bedeuten muß, sofern es sich um einen Halbstundenmittelwert handelt und nicht mehr als 3% aller gemessenen Halbstundenmittelwerte den Grenzwert um maximal 20% überschreiten).

Durch den Umbau des Kalzinators wird mit einer Halbierung der gesamten NO<sub>x</sub>-Emissionen gerechnet, was aber keiner Halbierung des Emissionswertes gleichkommt, da gleichzeitig das Rauchgasvolumen verringert wird. Jedenfalls kann nach Auskunft des Betreibers die Anforderung der Zementverordnung an Altanlagen (1000 mg/Nm<sup>3</sup> für Stickoxide) durch diese Maßnahme erfüllt werden.

Nach Kenntnis des Umweltbundesamtes ist kein Grenzwert für Corg vorgeschrieben. Nach Auskunft des Betreibers [Ernstbrunner, 1995] kommt es durch den Einsatz von Papierschlämmen zu keinem Anstieg der Emissionen von Corg und CO. Dennoch ist aus Sicht des Umweltbundesamtes beim Einsatz von Papierschlämmen in einem Zementwerk eine kontinuierliche Emissionsmessung für organischen Kohlenstoff vorzusehen. Eine solche ist z.B. im Zementwerk Gmunden, das Altreifen, Altöle und Lösemittel einsetzt, installiert [Gerger, 1994].

### **5.5.5 Einfluß auf die Produktqualität**

Bei korrekter Einstellung der Rohmehlzusammensetzung ist kein Einfluß auf die Zementqualität nachzuweisen. Der Gehalt des Papierschlammes an Schwermetallen bewegt sich mit Ausnahme des Zinks im Bereich der verfeuerten Steinkohle und überschreitet nicht die Einbindefähigkeit des Zementklinkers.

## 5.6 MINERALISCHE RESTSTOFFE AUS DER HERSTELLUNG VON EISEN- UND NICHEISENMETALLEN

Mineralische Reststoffe und Abfälle können bei der Zementherstellung in zwei Bereichen eingebracht werden: bei der Rohmehlherstellung und in weiterer Folge zur Herstellung von Zementklinker (Zusatzstoffe) und bei der Mahlung von Zement (Zumahlstoffe). Zusammensetzung und Eigenschaften von Hüttensand (granulierte Hochofenschlacke) als Zumahlstoff sind in der ÖNORM B 3310 (1995) vorgegeben.

Außer Hochofenschlacke sind derzeit keine anderen mineralischen Reststoffe oder Abfälle aus der Metallerzeugung bei der normengerechten Zementherstellung als Zumahlstoffe gestattet.

### 5.6.1 Aufkommen in Österreich

In diesem Kapitel werden mineralische und metallhaltige Abfälle und Reststoffe aus der österreichischen Eisen- und Nichteisenindustrie behandelt. Der Vollständigkeit halber werden nicht nur die Stoffe angeführt, die in der Zementindustrie eingesetzt werden, sondern auch Stoffe, die bei den metallurgischen Prozessen anfallen. Diese Stoffe werden hinsichtlich der Einsatzmöglichkeit in der Zementindustrie untersucht.

#### 5.6.1.1 Reststoffe aus der Eisen- und Stahlerzeugung

Im Bereich der Eisen- und Stahlerzeugung treten im wesentlichen drei Arten von Reststoffen auf, die weiter behandelt werden sollten: Schlacken (Hochofen-, Kupolofen- und Stahlschlacken), Stäube aus der Rauchgasreinigung, sowie Gießereialtsande.

Schlacken enthalten oxydische Produkte aus der Eisenerzeugung, die sich aus Flußmitteln (Kalk und Quarzsand), Brennstoffaschen und Gangart der Erze bilden, sowie aus oxydierten Nebenbestandteilen (im Falle der Stahlerzeugung).

Stahlschlacken enthalten im Gegensatz zu Hochofenschlacken einen nicht unerheblichen Anteil an Freikalk (bis 10%), sowie bis zu 18% Eisenoxid. Dieser Umstand bedingt allgemein eine schwierigere Verwertbarkeit, zudem Stahlschlacken zusätzlich wegen der diskontinuierlichen Betriebsweise von Konvertern und Lichtbogenöfen wesentlich inhomogener als Hochofenschlacken sind.

**Tabelle 5.6.1.1.1.:** Typische Zusammensetzungen von Hochofen- und Stahlwerksschlacken [ECE 1993, Kühn 1992], Angaben in Gewichts-%:

	Hochofen	LD-Stahlwerk	Elektrostahlwerk
CaO	33-40	25-50	35
CaOfr	-	< 10	< 4
SiO <sub>2</sub>	35-40	5-15	15
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8-12	< 2	6
MgO	8-10	< 5	8
Fetot	<0,3	16-24	18
Femet	-	< 1	< 1
MnO	<1,5	< 7	5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	< 2	< 1
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	< 1	< 1
S	<1,5	< 1	-
KSt	38	112	67
SM	3,7	0,45	0,62
TM	33	0,1	0,3

Diese Angaben verstehen sich als Richtwerte. Wie bei Angaben keramischer Systeme üblich, wird der Metallgehalt als Oxid angegeben. Diese Tabelle erlaubt daher keinen Rückschluß auf die tatsächliche Phasenzusammensetzung.

Schlacke aus Kupolöfen entspricht etwa der Hochofenschlacke.

Schlacken können als Stückschlacke, poröse Schlacke oder Schlackengranulat (glasartige Schlacke) vorliegen, je nach der Art der Kühlung. Entsprechend ändert sich auch die Möglichkeit des Einsatzes in der Zementindustrie.

Gemäß [Duda 1989] besitzen Stahlwerksschlacken ähnliche keramische Phasen wie Zementklinker, nämlich  $C_2S$  (Dikalziumsilicat),  $C_4AF$  (Ferritphase),  $FeO$  mit gelöstem  $MgO$  und  $CaO$  mit gelöstem  $FeO$ . Mitunter tritt auch  $C_3S$  (Trikalziumsilicat) auf. Das Mengenverhältnis ist aber anders als bei Zementklinker, nämlich 20-50%  $C_2S$ , 3-15%  $C_4AF$ , 37-67%  $FeO$  und bis zu 36%  $CaO$ .

Stäube unterscheiden sich hauptsächlich durch ihren unterschiedlichen Anteil an Zink und Blei, sowie im Falle von Stahlwerkstäuben durch den Gehalt an Legierungselementen (Cr, Mo, Ni)

**Tabelle 5.6.1.1.2.:** Schwermetallkonzentration von Hochofenstäuben, Gichtgasschlämmen und Sinterbandstäuben (I), von Konverterstaub (II), von Stäuben aus Elektroöfen bei der Stahlerzeugung (III) und von Stäuben aus Elektroöfen bei der Erzeugung von Edelstahl (IV) [Greinacher 1989, N.N. 1989]

			I	IV
Fe	15-45%	30-60%	30-45%	20-30%
Zn	0,1-2%	0-10%	10-25%	1-5%
Pb	0,005-1,0%	0,1-1,5%	2-5%	0,5-1%
Cd	0,002-0,004%	0,002-0,005%	0,005-0,025%	-
Cu	0,005-0,015%	0,002-0,025%	0,05-0,15%	-
Cr	-	-	-	6-20%
Ni	-	-	-	2-8%
Mo	-	-	-	0,5-2%

Die Schwermetalle liegen zum Teil metallisch vor, meistens jedoch als Oxide, Carbonate oder andere Verbindungen (Zinkferrit). Neben diesen Elementen können diese Stäube Alkalien und Kohlenstoff enthalten.

Staub aus Elektrostahlwerken besteht aus feinen Eisenoxiden ( $Fe_2O_3$  bzw.  $Fe_3O_4$ ), den Legierungsbestandteilen (Ni, Cr, Mn, Si), weiters  $CaO$ ,  $CaCO_3$  und Kalziumferrit, sowie verdampfte Metalle, die als Oxide bzw. Karbonate vorliegen (Pb, Zn, Cd).

Gießereialtsand bietet sich aufgrund seiner Zusammensetzung als Siliciumträger zur Steuerung des Silikatmoduls bei der Klinkerherstellung an, ist jedoch - je nach Formgebungsverfahren - durch organische Verbindungen oder Bentonit verunreinigt. Daher muß beim Einsatz im Zementofen für einen vollständigen Ausbrand der organischen Bestandteile gesorgt werden bzw. muß darauf geachtet werden, daß die Altsande frei von Phenol oder Furanharzen sind, da diese flüchtigen Verbindungen im Zuge der Mahltrocknung emittiert werden [Gerger, 1994a].

In der ÖNORM S 2100 (1990) wird zwischen Gießereialtsand (SN 31401), Kernsand (SN 31426) und Formsand (SN 31425) unterschieden, wobei diese Unterscheidung in der Praxis kaum schlüssig durchzuführen ist, da mitunter abgegossene und nicht abgegossene Kernsande aufgemahlen und dem Formsandkreislauf zugeführt werden.

**Tabelle 5.6.1.1.3.: Geschätzte Massenpotentiale an Reststoffen aus der Eisen- und Stahlerzeugung (Schätzungen für den BAWPL 1995)**

Reststoffe	jährliche Menge [t/a]
Hochofenschlacken	1.100.000
LD-Schlacken	450.000
Elektrostahlschlacken	40.000
Edelstahlschlacken	15.000
Entschwefelungsschlacken	40.000
Stahlwerksstäube	200
Elektroofenstäube	4.000
Edelstahlstäube	1.000
Gießereialtsand	40.000
Kernsande	35.000

### 5.6.1.2 Reststoffe aus der Aluminiumerzeugung

Da in Österreich die Primäraluminiumproduktion Mitte 1993 aufgelassen wurde, sind für die Überlegungen bezüglich einer laufenden Entsorgung nur die Reststoffe aus der Sekundärproduktion interessant.

Reststoffe aus der Sekundäraluminiumerzeugung sind Filterstaub, Salzschlacke und Krätze [Stroh et al. 1994].

Die typische Zusammensetzung von Filterstaub bewegt sich in folgenden Bereichen:

**Tabelle 5.6.1.2.1.: Zusammensetzung von Filterstaub aus der Aluminiumverhüttung**

Stoff	Analysenwert
CaO	2-50%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5-50%
NaCl, KCl	5-25%
Kohlenstoff	1-6%
Schwermetalle	0,01-0,1%
Al metallisch	0-10%
PCDD/F, PAK, PCB	unbekannt, variiert in weiten Bereichen

Die Zusammensetzung von Salzschlacke ist wie folgt:

**Tabelle 5.6.1.2.2.: Zusammensetzung von Salzschlacke aus der Aluminiumverhüttung**

Parameter	Gehalt
Al metallisch	4-15%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Aluminate	15-35%
NaCl, KCl	55-75%
CaF <sub>2</sub>	1-2%

Salzschlacke ist in Österreich als gefährlicher Abfall eingestuft. Dies ist durch den Gehalt an Phosphiden, Carbiden, Sulfiden und Nitriden, die unter Reaktion mit Wasser H<sub>2</sub>, PH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S und NH<sub>3</sub> bilden können, begründet.

Bei der Aufarbeitung von Salzschlacken nach dem Stand der Technik (Löse-Kristallisationsverfahren der B.U.S.) entsteht Tonerderückstand mit folgender Zusammensetzung:

**Tabelle 5.6.1.2.3.:** Zusammensetzung des Tonerderückstandes aus der Salzschlackenaufbereitung

Parameter	Analysenwert
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40-50%
Mg-Al-Spinell	30-35%
Al-Verb.	5-10%
SiO <sub>2</sub>	10-15%
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	1-2%
CaF <sub>2</sub> , Gips	4-6%
Ba-, Sr- karbonat,-sulfat	0,2-1%
div. Sulfide	0,2-1%
NaCl, KCl	0,4%
KSt	15
SM	0,25
TM	nicht bestimmbar

Krätze besteht hauptsächlich aus folgenden Inhaltsstoffen, sowie etwas Kohlenstoff.

**Tabelle 5.6.1.2.4.:** Zusammensetzung von Krätze aus der Aluminiumverhüttung

Parameter	Analysenwert
Al, metallisch	20-80%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20-50%
Mg	3-7%
NaCl, KCl	bis 15%

Krätze wird durch Mahlen zur Rückgewinnung von Aluminium aufgearbeitet. Der verbleibende Kugelmühlenstaub kann gemeinsam mit Salzschlacke aufgearbeitet werden.

**Tabelle 5.6.1.2.5.:** Reststoffmengen aus der Aluminiumindustrie in Österreich [Stroh et al. 1994].

Reststoff	jährliche Menge
Salzschlacke	17.000 t/a
Filterstaub	1.000 t/a
Kugelmühlenstaub	2.000 t/a

Die anfallende Menge an Gießereialtsand aus Aluminiumgießereien sind in der oben genannten Alt- und Kernsandmenge enthalten, da das Branchenkonzept der Gießereiindustrie nicht nach Ursprung unterscheidet.

### 5.6.1.3 Reststoffe aus der Kupfererzeugung

Wie in der Eisen- und Stahlindustrie sind die wichtigsten Nebenprodukte aus der Kupferverhüttung Schlacken aus metallurgischen Prozessen und Stäube aus der Abgasreinigung. Schlacken aus der Kupferraffination werden wegen des hohen Kupfergehaltes im Werk weiter verwendet, sodaß nur Schlacken aus dem Schachtofen relevant sind.

**Tabelle 5.6.1.3.1.: Zusammensetzung von Kupferschlacke [Berechnet nach UBA 1990]**

Parameter	Analysenwert
SiO <sub>2</sub>	36%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23%
ZnO	9%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9%
MgO	7%
Cu,Ni,Sn	3%
CaO	13%
KSt	14,5
SM	1,1
TM	0,39

In Österreich fallen im einzigen Kupfer erzeugenden Betrieb ungefähr 12.000 t Kupferschlacke an. Stäube aus der Kupfererzeugung sind reich an Buntmetallen und werden in Buntmetallhütten weiterverarbeitet.

### 5.6.2 Verwertung in der Zementindustrie

1993 wurden in Österreich 612.000 t Hochofenschlacke und 3.938 t [Hackl, 1995] Gießereialtsande von der Zementindustrie eingesetzt. Das Branchenkonzept Gießereiindustrie gibt an, daß Gießereialtsande im Ausmaß bis zu ca. 10.000 t/Jahr in der Zementindustrie eingesetzt werden. Dabei seien für die Menge die Transportkosten entscheidend [Branchenkonzept Gießereiindustrie, 1995]. Das heißt, die Transportkosten zum Zementwerk müssen niedriger sein als die Transportkosten zu einer Deponie einschließlich Deponiegebühr.

Im Branchenkonzept Gießereiindustrie werden Grenzwerte für Gießereialtsand, der für den Einsatz als Rohstoff in der Zementindustrie geeignet ist, vorgeschlagen. Im Anforderungsprofil sind nur Grenzwerte für die Größen genannt, die für die diesbezügliche Verwertung von Bedeutung sind. Grundsätzlich gelten daneben die Grenzwerte für die Eluatklasse II gemäß ÖNORM S 2072 [Branchenkonzept Gießereiindustrie, 1995].

**Tabelle 5.6.2.1.: Anforderungsprofil für Gießereialsande als Sekundärrohstoff in der Zementindustrie [Branchenkonzept Gießereiindustrie, 1995] (k.G.: kein Grenzwert)**

Technologische Anforderung	Grenzwert
Feuchtigkeitsgehalt (110 °C Trocknung; Gew.%)	≤ 4
Farbe / Aussehen	k.G.
Geruch	k.G.
Chemische Zusammensetzung (aus getrockneter Substanz; Gew.%)	
SiO <sub>2</sub>	≥ 90
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	k.G.
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	k.G.
CuO + MgO	≤ 1
Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	≤ 1
Glühverlust (900 °C/2h)	≤ 8
Korngrößenverteilung (Gew.%; ohne Ausschlämmen)	Körnung 0 - 4 mm
Rückstand auf Sieb [mm]	
4,0	} k.G.
2,0	
1,0	
0,5	
0,25	
0,125	
0,063	
< 0,063	
abschlämbare Substanz (< 2 µm)	
Schüttdichte [g/cm <sup>3</sup> ]	k.G.
pH-Wert [10/25 ml]	k.G.
<b>Umweltrelevante Anforderung</b>	<b>Grenzwert</b>
<b>Inhaltsstoffe</b>	
As	20 ppm
Cd	1 ppm
Cr	50 ppm
Ni	50 ppm
Pb	20 ppm
Zn	200 ppm
TI	1 ppm
PAK (nach TVO)	20 ppm
<b>Eluierbare Bestandteile</b>	
As	0,1 mg/l
Cd	0,05 mg/l
Cr	1,0 mg/l
Ni	0,5 mg/l
Pb	0,5 mg/l
Zn	5 mg/l
CSB	200 mg O <sub>2</sub> /l
Leitfähigkeit	k.G.
Phenolindex	≤ 0,1 mg/l
pH-Wert	k.G.
F <sup>-</sup>	5 mg/l
CN <sup>-</sup>	0,5 mg/l

Hochfenschlacke kann luftgekühlt zu kristalliner Schlacke, durch wenig Wasser ( $1\text{m}^3/\text{t}$  Schlacke) zu poröser Schlacke und durch sehr rasche Abkühlung ( $10\text{ m}^3$  Wasser /t Schlacke) zu glasartigem Hochfensand (granulierte Schlacke) verarbeitet werden.

Der Hochfensand zeigt nach alkalischer Aktivierung puzzolanische Eigenschaften und wird normengerecht als Zumahlstoff verwendet [Kühn 1992].

Auch der Einsatz von Hochfenschlacke bzw. Stahlwerksschlacken als Eisenträger bei der Klinkerproduktion ist möglich. Aufgrund einer Erhebung der UN-ECE [ECE 1993] werden 10% der Stahlwerksschlacke eines österreichischen Stahlwerkes in der Zementindustrie verwertet. [Hackl, 1995] gibt für das Jahr 1993 den Einsatz von 27.888 t und für das Jahr 1992 41.201 t LD-Schlacke als Sekundärrohstoff an.

Die schlechte Verwertbarkeit von Stahlwerksschlacken in der Zementindustrie wird mit deren uneinheitlicher Zusammensetzung und dem hohen Gehalt an freiem CaO bzw. MgO begründet.

Die für die Rohmehlherstellung wichtigen Kennzahlen Kalkstandard (KSt), Silikatmodul (SM) und Tonerdemodul (TM) der Stahlwerksschlacken müssen bei der Rohmehlmischung berücksichtigt werden. In folgender Tabelle sind diese Kennzahlen den erforderlichen Kennzahlen für das Rohmehl gegenübergestellt.

**Tabelle 5.6.2.1.: Zementtechnische Kenngrößen von Schlacken**

	<b>LD-Schlacke</b>	<b>Elektroschlacke</b>	<b>Rohmehlanforderung</b>
KSt	112	67	90-102
SM	0,45	0,62	1,8-3,0
TM	0,1	0,3	1,3-4,0

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, daß bei LD-Schlacke lediglich Korrekturen bezüglich Silikat und Tonerde notwendig sind. Andererseits kann LD-Schlacke ausgleichend für hochtonerdehaltige und silikathaltige Rohstoffe wirken. Ähnliches gilt für Elektroschlacke.

Eine Untersuchung bewertet die hydraulischen Eigenschaften von LD-Schlacke mit denen von Hüttensand und kommt zum Ergebnis, daß LD-Schlacke eher mit Portlandzement Klinker verglichen werden kann als mit Hüttensand. Die hydraulische Reaktion von LD-Schlacke kann durch NaOH (1n) angeregt werden [Duda 1989]. Wegen der hydraulischen Eigenschaften von LD-Schlacke (und vermutlich auch Elektrostahlschlacke) sind Mischungen mit Hüttensand und/oder Zementklinker als hydraulischer Binder verwendbar.

Daher wäre grundsätzlich zu überlegen, ob Stahlwerksschlacken wegen ihrer latent hydraulischen Eigenschaften und ihrer klinkerähnlichen Zusammensetzung als Zumahlstoffe in Frage kommen und von seiten der Normung als solche zugelassen werden können.

Der Einsatz von Stahlwerksflugstäuben und anderen metallhaltigen Reststoffen aus der Metallverhüttung in der Zementindustrie ist im Schrifttum nicht erwähnt. Es gibt Hinweise, daß geringe Schwermetallgehalte (insbesondere Zn und Pb) die Sintertemperatur des Klinkers erniedrigen. Die Obergrenze für Schwermetallgehalte im Klinker wird mit 0,05 % angegeben [Sprung 1982]. Bei höheren Gehalten wird die Klinkerqualität negativ beeinflusst.

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Chloriden und Schwermetallen (insbesondere Pb und Zn) muß damit gerechnet werden, daß die Schwermetalle als Chloride verflüchtigt werden und sich ähnlich wie Alkalichloride anreichern [EPA 1987].

Der heute übliche Weg der Entsorgung von Stäuben aus der Eisen- und Stahlerzeugung ist entweder die Deponierung oder die Weiterverarbeitung in Buntmetallhütten. Der Einsatz als Mineralisator oder Flußmittel bei der Klinkerherstellung wäre zwar denkbar, jedoch müßten vergleichsweise geringe Mengen gleichförmig zu den anderen Rohmehlkomponenten zugemischt werden.

Der hohe Alkaligehalt von Reststoffen aus der Aluminiumerzeugung ist für den Einsatz in der Zementherstellung problematisch und muß als limitierender Faktor gesehen werden.

Der Tonerderückstand aus der Salzschlackeaufbereitung allerdings wäre als Ersatzstoff für Tonerde aus technischer Sicht verwendbar. Die deutsche BUS verkauft den Tonerderückstand aus der Salzschlackenaufbereitung unter dem Markennamen "Oxiton" als Zuschlagsstoff für die Zement-, Ziegel- und Feuerfestindustrie [BUS 1993].

Im Schrifttum gibt es keine Hinweise auf die Verwertung von Kupferschlacken in der Zementindustrie. Kupferschlacken werden normalerweise als Sandstrahlmittel oder als Baumaterial eingesetzt.

Kupferschlacke weist eine hohe Härte auf, sodaß ein Einsatz in der Zementindustrie als Zusatzstoff (z.B. als Eisenträger) einen höheren Energieverbrauch der Mühlen mit sich brächte. Kupferschlacke ist nicht latent hydraulisch, sodaß sie als Zumahlstoff nicht verwendet werden kann.

### **5.6.3 Technische Voraussetzungen**

Mineralische Abfälle und Reststoffe können sowohl als Rohmehlkomponente, als auch als Zumahlstoff verwendet werden. Sie sind in ihren Eigenschaften den natürlichen Rohstoffen ähnlich, sodaß keine Anlagenänderung notwendig ist.

Prozeßmodifikationen sind insofern zu erwarten, als daß die Rohmehlmischung an die Reststoffe angepaßt werden muß. Auf den Schwermetall- und Alkaligehalt ist in üblicher Weise zu achten. Auch natürliche Rohstoffe enthalten solche Begleitelemente, sodaß durch den Einsatz von Reststoffen keine prinzipiellen Änderungen eintreten müssen.

### **5.6.4 Emissionssituation**

Zu erwartende Emissionsänderungen betreffen die Staubemissionen der Mühlen und Mischer, sowie Anreicherungen in internen und externen Kreisläufen. Diese hängen stark von der Zusammensetzung des Einsatzmaterials ab und können nicht generell dargestellt werden.

Bei dem Einsatz von Gießereialtsand bzw. Kernsand ist auf Emissionen von unverbrannten Kohlenwasserstoffen zu achten, da im Bereich der Rohmehlaufgabe im Zementdrehrohr Abgastemperaturen von unter 1000°C vorherrschen, sodaß nicht a priori angenommen werden kann, daß organische Stoffe vollständig zerstört werden.

Dem Umweltbundesamt liegen keine Emissionsuntersuchungen beim Einsatz von Gießereialtsänden bzw. Kernsänden vor, sodaß eine Bewertung nicht stattfinden kann.

### **5.6.5 Einfluß auf die Produktqualität**

Zusatzstoffe zur Rohmehlherstellung können dann die Klinkerqualität negativ beeinflussen, wenn sie eine sehr inhomogene Zusammensetzung haben und daher eine gleichmäßige Mischung des Rohmehls nicht gewährleistet werden kann. Aus diesem Grund wird gefordert,

daß Reststoffe, die als Rohmehlkomponente eingesetzt werden, in ausreichender Menge und gleichbleibender Qualität zur Verfügung stehen, wie das bei Hochofenschlacke der Fall ist.

Granulierte Hochofenschlacke als Zumahlstoff bewirkt einen langsameren Temperaturanstieg und eine geringere maximale Temperatur während der Hydratation.

Die Endfestigkeit des Betons aus Hochofenzement oder Eisenhüttenzement wird geringfügig höher als bei Beton aus Portlandzement, wobei mittlere Gehalte (50% Hüttensand, 50% Klinker) die höchsten Endfestigkeiten bewirken.

Die Entwicklung der Frühfestigkeit ist jedoch deutlich geringer, auch bei Anwendung höherer Temperaturen im Modellversuch [Brooks 1990].

### **5.6.6 Diskussion**

Der Einsatz von Hochofenschlacke als Zumahlstoff wird großtechnisch angewendet und wird daher nicht weiter ausgeführt.

Stoffe, die als Zusatzstoffe zur Rohmehlherstellung in Frage kommen, müssen in ausreichender Menge und gleichbleibender Qualität zur Verfügung stehen. Diese Bedingung wird von Hochofenschlacken erfüllt. Allerdings ist der Einsatz von granulierter Hochofenschlacke als Zumahlstoff diesbezüglich höher zu bewerten.

Der einsetzbare Teil von Stahlwerksschlacken kann mit 45.000 t/a (10% der insgesamt anfallenden Menge) veranschlagt werden, sodaß obige Bedingungen (ausreichende Menge, gleichbleibende Qualität) erfüllt sind. Ähnliches gilt für Elektroofenschlacken.

Reststoffe aus der Aluminiumindustrie werden in Österreich aufgrund der geringen anfallenden Menge nicht aufgearbeitet, sodaß auch ein Einsatz der Aufbereitungsprodukte (z.B. "Oxiton") in Österreich nicht sinnvoll ist.

## 5.7 ASCHEN, SCHLACKEN UND RAUCHGASREINIGUNGSRÜCKSTÄNDE AUS KRAFTWERKEN

### 5.7.1 Aufkommen in Österreich

Basierend auf die geringeren Einsatzzeiten der thermischen Kraftwerke sank im Jahr 1992 die Reststoffanfallmenge in Österreich auf rund 420.000 Tonnen gegenüber 500.000 bis 600.000 Tonnen im Jahr 1991.

**Tabelle 5.7.1.1.:** Reststoffmengen österreichischer Kraftwerke

Menge [t]	Herkunft
145.000	Steinkohleflugaschen aus den Kraftwerken Mellach, Riedersbach II, Zeltweg und Dürnrohr
110.000	Braunkohleflugaschen aus Voitsberg 3 und Linz
300	Ölaschen aus den Kraftwerken Simmering und Linz
33.000	Trockenadditivreststoffe (Kalkstein und Sodaasche) aus den Kraftwerken Graz, Riedersbach I, Klagenfurt und Timmelkam 2
36.000	Sprühabsorptionsreststoffe aus den Kraftwerken Salzburg und Dürnrohr
75.000	REA-Gips aus den Kraftwerken Mellach, Riedersbach II, Voitsberg 3, Linz und Simmering 3

**Tabelle 3.22:** Die typische Zusammensetzung von Flugaschen bezogen auf den glühverlustfreien Teil der Asche [Neumann 1994]. Angaben in Gewichtsprozent.

Stoff	Steinkohleaschen	Lignitaschen	Ölaschen
SiO <sub>2</sub>	40-60	40-75	0,5-12
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25-30	4-35	0,3-12
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10-15	5-15	2-40
CaO	3-8	3-35	0,5-33
MgO	1-6	1-5	0,1-1,5
Na <sub>2</sub> O	0,5-1,5	0-1,5	3-47
K <sub>2</sub> O	1-4	1-3	0,25-0,35
SO <sub>3</sub>	0,1-2	0,1,5	15-60
NiO <sub>2</sub>	-	-	6,5-11
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	1-35
CuO	-	-	<4
Rest	3-4	<5	<3

Bei Wirbelschichtfeuerungen wird Kalk in die Wirbelschicht eingebracht, um SO<sub>2</sub> bzw. SO<sub>3</sub> zu binden. Daher enthalten Aschen aus Wirbelschichtfeuerungen mehr CaO. In folgender Tabelle sind außerdem die Schwankungsbreiten von Aschen aus österreichischen Steinkohlefeuerungen enthalten. Die Angaben in der Tabelle sind in Gewichtsprozent. Es wird jeweils zwischen Bett- und Flugasche unterschieden [Neumann 1994].

**Tabelle 5.7.1.2.: Zusammensetzung von Wirbelschicht- und Steinkohlenaschen [Neumann 1994]**

Stoff	Wirbelschichtofen		Steinkohlefeuerung	
	Bettasche	Flugasche	Bettasche	Flugasche
SiO <sub>2</sub>	19,9	13,9	6,9-66,1	13,9-44,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,1	8,8	3,2-26,3	8,8-17,9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,7	5,2	2,3-7,6	2,7-9,5
MgO	2,0	1,7	1,1-2,4	1,0-2,2
K <sub>2</sub> O	1,2	1,2	0,2-3,7	1,2-3,0
Na <sub>2</sub> O	0,4	0,4	0,1-0,9	0,3-1,3
CaO	29,2	18,5	1,1-52,2	8,6-31,4
SO <sub>3</sub>	23,3	9,4	0,2-28,3	2,2-13,4
C	3,9	36	0,1-5,9	1,0-37,6
Rest	2,3	4,9	-	-
KSt	42	38		
SM	1,12	0,99		
TM	1,31	1,7		

Neben Aschen entstehen in Österreich auch Produkte aus der Entschwefelung der Abgase. Die folgende Tabelle gibt die mineralische Zusammensetzung der Entschwefelungsprodukte in Gewichtsprozent an [Neumann 1994].

**Tabelle 5.7.1.3.: Zusammensetzung der Entschwefelungsprodukte [Neumann 1994]**

Stoff	TAR	TSR	SAR	RG
CaSO <sub>4</sub> *2H <sub>2</sub> O	-	5-20	5-30	70-85
CaSO <sub>3</sub> *2H <sub>2</sub> O	-	30-60	35-70	<2
CaSO <sub>4</sub>	10-40	-	-	-
CaO frei	5-25	10-25	<5-15	-
CaCO <sub>3</sub>	5-20	5-25	<1-20	<7
CaCl <sub>2</sub>	<1	<5	2-10	<0,1
Flugasche	30-70	<1-20	<1-20	-
Feuchtigkeit	-	-	-	10-15

TAR...Trockenadditivreststoff

TSR...Trockensorptionsreststoff

SAR...Sprühabsorptionsreststoff

RG....REA-Gips

## 5.7.2 Verwertung in der Zementindustrie

Die Verwendung der angegebenen Stoffe als Rohmehlkomponenten bedarf der Abstimmung der gewünschten Rohmehlzusammensetzung, insbesondere des Kalkstandards, des Silikatmoduls, des Tonerdemoduls, sowie des Magnesiumgehaltes.

Bei Wirbelschichtaschen ist eine Korrektur durch zusätzliche Kalk- und Quarzzugabe erforderlich.

Flugasche kann als Rohmaterial bzw. Korrekturstoff für die Klinkerherstellung verwendet werden, als Zumahlstoff in der Klinkermühle und als hydraulisch aktiver Zuschlagstoff bei der Betonherstellung.

In Zukunft kann Flugasche als Alternative zu Schlacken aus der Eisen- und Stahlindustrie an Bedeutung gewinnen, wenn die Stahlproduktion in Europa weiter rückläufig ist.

Bei hohem Kohlenstoffgehalt muß auf die Emissionen von CO und VOC geachtet werden, sodaß unter Umständen die Zugabe am Ofeneinlauf anstatt zum Rohmehl notwendig ist.

REA-Gips wird als Ersatz für Naturgips zur Einstellung des Sulfatgehaltes im Zement verwendet. Allerdings ändern sich dabei gewisse Zementeigenschaften. Bei einem  $\text{SO}_3$ -Gehalt von 3,5% verzögert sich der Erstarrungsbeginn von Zement um etwa 20 Minuten, wobei die Endfestigkeit vergleichbar ist [Schöngruber 1994]. Diese Erstarrungsverzögerung wird auf den höheren Kalziumsulfat-Dihydrat-Gehalt des REA-Gipses zurückgeführt (Tab. 5.7.2.1).

**Tabelle 5.7.2.1.: Phasenbestandteile von Naturgips und REA-Gips [Schöngruber 1994]**

Phasenbestandteil	Naturgips (% TS)	REA-Gips (% TS)
$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	50 - 65	93 - 97
$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$	Spuren	Spuren
$\text{CaSO}_4$	25 - 50	Spuren
$\text{CaCO}_3$	10 - 15	2 - 6

Das Kalziumsulfat Dihydrat löst sich schneller in Wasser als das Anhydrit. Dadurch kommt es zu einer schnelleren Bildung des erstarrungsverzögernden Ettringites.

Bei der Zementsorte PZ 375 (H) kam es durch den Einsatz von REA-Gips zu "Zementbluten" (der Abgabe von Wasser während der Erhärtung). Diese Eigenschaft konnte zum Teil auf die unterschiedliche Phasenzusammensetzung zurückgeführt werden.

Für die Zementherstellung stellt REA-Gips aufgrund seiner Homogenität eine zu bevorzugende Sulfatquelle dar.

Abfälle aus anderen Entschwefelungsprozessen können als Rohmehlkomponente zur Korrektur des Sulfatgehaltes zugegeben werden. Ob bzw. in welchem Ausmaß das in Österreich durchgeführt wird, konnte nicht in Erfahrung gebracht werden.

Aschen aus der Ölverbrennung sind kohlenstoffreich und daher prinzipiell als Energieträger im Zementofen verwendbar. Allerdings ist die anfallende Menge von 300 t/a für den Einsatz im Zementofen zu gering.

In Österreich werden in 11 Zementwerken jährlich rund 150.000 t Flugasche und ca. 40.000 t/a REA-Gips verwertet.

### 5.7.3 Technische Voraussetzungen

Abgesehen von der Notwendigkeit, Lager- und Fördereinrichtungen zur Verfügung zu stellen, sind für den Einsatz der mineralischen Abfälle aus Großkraftwerken keine besonderen Anlagenmodifikationen durchzuführen.

### 5.7.4 Emissionssituation

Der Einsatz von Abfällen aus Großkraftwerken verursacht keine spezifisch anderen Emissionen als der Einsatz natürlicher Rohstoffe. Es muß auf den Kohlenstoffgehalt bedacht genommen werden, wenn die Abfälle dem Rohmehl zugemischt werden.

### **5.7.5 Einfluß auf die Produktqualität**

Beim Einsatz von Aschen, Schlacken und Entschwefelungsprodukten in der Klinkerherstellung ist kein spezifischer Einfluß auf die Zementeigenschaften zu erwarten, da die Klinkerzusammensetzung berücksichtigt wird.

Als Zuschlagstoff erniedrigt Flugasche die spezifische Wärmeentwicklung von Zement und macht ihn geeignet zur Anwendung in massigen Betonbauten (z.B. Kraftwerken).

## 5.8 ASCHEN, SCHLACKEN UND RAUCHGASREINIGUNGSRÜCKSTÄNDE AUS DER THERMISCHEN BEHANDLUNG VON ABFÄLLEN

### 5.8.1 Aufkommen in Österreich

In Österreich werden 2 Restmüllverbrennungsanlagen (eine dritte Anlage wird voraussichtlich im Herbst 1995 den Betrieb aufnehmen) und eine Verbrennungsanlage für gefährliche Abfälle betrieben, sowie einige industrielle Wirbelschichtfeuerungen - insbesondere im Bereich der Papier- und Zellstoffindustrie - die teilweise Abfälle als Zusatzbrennstoffe einsetzen.

Die folgende Tabelle beschreibt die ungefähre Zusammensetzung von Schlacken aus Hausmüllverbrennungsanlagen [ECE 1994]:

**Tabelle 5.8.1.1.: Zusammensetzung von Schlacke aus der Hausmüllverbrennung (Beispiel)**

Parameter	Analysenwert
SiO <sub>2</sub>	39,7%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20%
CaO	8,8%
H <sub>2</sub> O	25,0%
KSt	0,07
SM	1,99
TE	nicht bestimmbar
Chloride	0,3-0,6%
Sulfate	0,6-1,2%
Kohlenstoff	1,5-4%
Cu	0,1-0,4%
Cr	0,1-1%
Zn	0,4-1,5%
Pb	0,1-1,7%
Ni	0,01-0,03%
Cd	10-30 ppm
Hg	0,1-7ppm
PCDD/F	20-40 ppb TE

Über die Zusammensetzung von Aschen und Schlacken aus industriellen Wirbelschichtöfen liegen dem Umweltbundesamt keine Unterlagen vor.

### 5.8.2 Verwertung in der Zementindustrie

Aschen, Schlacken und Stäube aus der Verbrennung von Hausmüll werden derzeit nicht in der Zementindustrie eingesetzt. Eine Verwertung ist aufgrund der Dioxinbelastung sowie der Schwermetallbelastung aus ökologischer Sicht nicht vertretbar.

Die Problematik kann wie folgt umrissen werden: Aschen und Schlacken aus der Abfallverbrennung müßten wegen ihres hohen Mineralstoffgehaltes sekundärseitig bzw. als Rohmehlkomponente eingesetzt werden. Dadurch werden aber organische Komponenten (z.B. Dioxine) freigesetzt, ohne den Hochtemperaturbereich des Ofens zu passieren und darin zerstört zu werden.

## 6 EINSATZ VON ABFÄLLEN IN AUSLÄNDISCHEN ZEMENT-ANLAGEN (BEISPIELE)

### 6.1 DIE SITUATION IN DER SCHWEIZ

Die folgende Tabelle enthält eine Übersicht über die 1992 als Brennstoffe oder Zusatzstoffe eingesetzten Abfälle in Schweizer Zementwerken.

**Tabelle 6.2.1.:** Einsatz von Abfällen in Schweizer Zementwerken [GRAF 1994]

Abfall	Ist- Menge	Geplante Menge
Altholz	-	80.000 t/a
Altöl	40.000 t/a	-
Altreifen	12.200 t/a	8.000 t/a
BRAM	300 t/a	-
Dest. Rückstände	1.000 t/a	-
Entkarbonat.schlamm	14.000 t/a	-
Fotoabwasser/Schmutzwasser	3.465 t/a	5.000 t/a
Gießereisand/Strahlsand	10.600 t/a	-
Kunststoffe	300 t/a	30.000 t/a
Lösungsmittel/Altöl	8.820 t/a	1.500 t/a
Müllvergasung	-	55.000 bzw. 100.000 t/a
Ölunfallerde/Ölschlämme	14.740 t/a	15.000 t/a
Papierfraktionierungsabf.	300 t/a	-
Sägemehl und Abf.brennst.	5.100 t/a	-
Straßenwischgut	150 t/a	-
Straßensammlerschlämme	192 t/a	-
Trockenklärslamm	3.400 t/a	38.000 t/a
Vergasung von Altholz, Altpapier, Altreifen etc.	-	100.000 t/a
ZWS-Flugaschen	-	8.000 t/a

In einem im März 1995 veröffentlichten Bericht hat die Zementindustrie der Schweiz koordiniert ein Entsorgungsangebot gemacht (Bericht der Arbeitsgruppe Neue Brennstoffe in der Zementindustrie: Grundlagen zum Einsatz alternativer Brennstoffe in Zementwerken; Ernst Basler & Partner im Auftrag der Zementindustrie, Januar 1995 [zitiert bei Tellenbach, 1995]).

**Tabelle 6.6.2.:** Entsorgungsangebot der Zementindustrie in der Schweiz

Abfallfraktion	Abfallmenge	Energieinhalt
Kunststoff	93.000 t	2.790 TJ
Altpapier (Minderqualitäten)	56.000 t	840 TJ
Altholz	186.000 t	3.160 TJ
Klärschlamm	93.000 t	710 TJ
Sonderabfälle (nach Eignung)	60.000 t	2.100 TJ
Total	488.000 t	9.600 TJ

Zu obiger Auflistung sind Altreifen noch hinzuzunehmen. In der nächsten Zeit wird darüber diskutiert werden, inwieweit das veröffentlichte Angebot der Zementindustrie der Schweiz praktikabel ist und im Rahmen einer insgesamt umweltverträglichen Abfallentsorgung realisiert werden kann [Tellenbach, 1995].

### 6.1.1 Altholzverbrennung im Zementwerk Rekingen [Holderbank 1989]

In der Schweiz fallen jährlich rund 450.000 t Altholz, größtenteils aus Gebäudeabbrüchen, aber auch aus dem Holzverarbeitenden Gewerbe, an. Derzeit werden rund 40% davon verwertet. Das bedeutet, daß rund 270.000 t jährlich verbrannt oder deponiert werden müssen.

Die Zementfabrik "Holderbank" in Rekingen arbeitet nach dem Trockenverfahren mit Zyklonvorwärmer und ist auf die Produktion von 700.000 t/a Zement ausgelegt. Ab Spätsommer 1995 sollen in Rekingen 70.000 t Altholz 40.000 t Kohle substituieren.

Das Altholz wird vom Altholzlieferanten vorsortiert und unterliegt einer zusätzlichen Eingangskontrolle im Werk. Dabei werden größere Fremdgegenstände aussortiert.

Das Altholz wird in einer Hammermühle auf Stücke von 10 cm zerkleinert. In einer nachfolgenden Sortieranlage werden Eisenteile, Buntmetalle und anderes Schwergut abgetrennt. Das Holz wird dann in einer Schlägermühle auf 2 cm zerkleinert und mit Heißluft aus dem Brennprozeß getrocknet. Zuletzt erfolgt eine Feinmahlung auf 1,5 mm. Das feingemahlene Altholz wird zusammen mit dem Kohlestaub über den Hauptbrenner in die Hochtemperaturzone des Ofens eingebracht.

Die abgeschiedenen Metalle werden dem Recycling zugeführt. Steine, Beton und Glas werden als Rohkomponente für den Zementprozeß verwendet oder als Füllmaterial der Bauwirtschaft zur Verfügung gestellt.

Der Staub aus den Filteranlagen der Altholzaufbereitung wird gemeinsam mit der Abluft dem Drehofen zugeführt.

Gemäß dem Umweltverträglichkeitsbericht (INFRAS, Zürich) werden sich durch den Einsatz von Altholz als Ersatz für Kohle hauptsächlich folgende Änderungen in der Emissionslage des Zementwerkes ergeben:

**Tabelle 6.2.1.1.: Voraussichtliche Änderung der Emissionen im Zementwerk Rekingen bei Einsatz von Altholz (nach INFRAS, Zürich)**

Stoff	Emissionsänderung
Blei	Zunahme um 7,7 kg/a (ungünstigster Fall)
Zink	Zunahme um 2,2 kg/a (ungünstigster Fall)
Salzsäure	Abnahme um 50 kg/a
Quecksilber	Abnahme um 9,5 kg/a
Thallium	Abnahme um 0,2 kg/a

Die Emissionen von Cd, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> sowie CO bleiben weitgehend unbeeinflusst, ebenso die Emissionen von PCDD/F.

### 6.1.2 Verbrennung von Klärschlamm

Wie aus Tabelle 6.2.1. ersichtlich, wird ein beträchtlicher Teil des kommunalen Klärschlammes in Schweizer Zementwerken entsorgt.

Das direkte Einbringen von Klärschlamm mit einer Feuchte von 95% ist verfahrenstechnisch nicht sinnvoll. Zumindest eine mechanische Entwässerung auf unter 75% Feuchte oder eine Trocknung (am besten in Verbund mit dem Zementwerk) sind notwendig. In der Schweiz erfolgt die Vortrocknung bereits in der Kläranlage [Grisar 1990].

Die folgenden Ergebnisse eines Versuches zum Einsatz von getrocknetem Klärschlamm stammen aus einer Studie von Obrist und Lang, zitiert bei [Kreft 1989].

Das Ofensystem bestand aus einem Drehrohrofen mit Wärmetauscher und Planetenkühler mit der Tagesleistung von 1500 t. Der Klärschlamm wurde in einer Menge von 2,77 t/h (6% Feuchte,  $H_u=10$  MJ/kg) im Bereich der Sekundärfeuerung in Form von Granulaten (1,5-4mm) als Ersatz für Kohle eingebracht.

Durch den Einsatz von Klärschlamm kam es zu folgenden Änderungen im Betriebsverhalten der Anlage:

- Eingesetzter Klärschlamm: 0,044 kg/kg Klinker
- Eingesetzte Wärmemenge: 0,44 MJ/kg Klinker (=12% der BWL)
- Anstieg des Wärmebedarfs um 2,6%
- Anstieg der Abgasmenge um 3,7%
- Anstieg der Abgastemperatur um 21°C
- Anstieg der CO-Emissionen um 50% wegen des schlechten Ausbrandes
- Minderung der NO<sub>x</sub>-Emissionen um 14-26%
- Geringfügiger Anstieg der Cd und TI-Emissionen
- Sehr starker Anstieg der Hg-Emissionen im Direktbetrieb (0,19 mg/m<sup>3</sup>)
- Organ.C-Emissionen um 20 mg/m<sup>3</sup>

Änderungen in der Klinkerzusammensetzung waren wie folgt zu verzeichnen:

- Anstieg des P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Gehaltes von 0,08 auf 0,43% (Verzögerung des Abbindebegins des Zementes um etwa 20 Minuten)
- Der Gehalt von As, Cr, Cu, Mn, Ni bewegt sich innerhalb der natürlichen Schwankungsbreiten, daher ist kein Einfluß nachweisbar
- Anstieg des Pb-Gehaltes von 17 auf 32 ppm
- Anstieg des Zn-Gehaltes von 119 auf 2259 ppm

Der höhere Wert von Pb und Zn im Klinker kann nach Aussagen der Betreiber als unbedenklich eingestuft werden.

Aus der zitierten Veröffentlichung ist nicht zu entnehmen, ob der Ofen eine vollständige Ausbrandstrecke ("Schwanenhals") enthält. Eine solche Ausbrandstrecke wäre zur Minderung der CO- und VOC-Emissionen anzubringen. Anderenfalls muß die Zugabe von Klärschlamm gedrosselt werden.

Nach [Graf 1994] wird derzeit nur ein Zehntel der oben angegebenen spezifischen Menge Klärschlamm eingesetzt.

Die Holderbank Cement und Beton (HCB) in Siggenthal plant die Verbrennung von bis zu 25.000 t/a Trockenklärschlamm aus dem Raum Zürich. In den letzten Jahren wurde das Werk aufgrund hoher SO<sub>2</sub>-Emissionen saniert. Im Frühling 1995 wurde das sanierte

Zementwerk offiziell eingeweiht. Die Rauchgasreinigung besteht aus einer NO<sub>x</sub>-Minderung mit SNCR, einem Elektrofilter als Quecksilbersenke und einem Braunkohleaktivkoksfilter, der SO<sub>2</sub>, Schwermetalle und organische Verbindungen adsorbiert. Der Aktivkoksfilter nimmt auch die Ammoniumverbindungen aus dem NH<sub>3</sub>-Schlupf der SNCR und aus dem Rohmehl auf. Der beladenen Koks wird der Primärfeuerung zugeführt. Der Staub aus dem Elektrofilter wird ausgeschleust und der Klinkermahlung zugeführt.

## 6.2 BEISPIELE IN DEUTSCHLAND

In Deutschland werden in Zementwerken Altreifen und Altöl eingesetzt.

Es gab Untersuchungen über den Einsatz von BRAM bzw. Sägemehl, wobei nicht bekannt ist, ob diese Stoffe derzeit im Dauerbetrieb eingesetzt werden.

Die Firma Phoenix besitzt eine Genehmigung zur Verbrennung von 1000 kg/h Altöl (das sind etwa 17% der BWL) mit bis zu 20 ppm PCB.

In umfangreichen Versuchen wurde der Nachweis erbracht, daß eine vollständige Zersetzung von PCB's in Primärfeuerungen von Zyklonvorwärmer- und Lepolöfen möglich ist [Rosemann 1992, Krogbeumker 1990].

Bei einem Zyklonvorwärmerofen wurden PCDD/F, Chlorbenzole, Chlorphenole und PAH's im Reingas beim Einsatz von Altöl mit bis zu 1000 ppm PCB bestimmt. Es wurde etwa 10% der BWL durch Altöl bereitgestellt. Die Analysenwerte lagen im Bereich der Nachweisgrenze und jedenfalls unter den Emissionsgrenzwerten der TA-Luft [Krogbeumker 1990].

## 7 EMISSIONSSITUATION

### 7.1 ALLGEMEINES

Die wesentlichen Emissionen von Zementwerken sind Staub, gasförmige Emissionen und Lärm. Zementwerke arbeiten praktisch abwasserfrei.

#### 7.1.1 Staubemissionen

Staubquellen in einem Zementwerk sind vor allem die Öfen mit ihren Kühlern, die Trockner, Mahl- und Förderanlagen, Silos und Verladeeinrichtungen, sowie Freilager und Verkehrsflächen. Dabei treten folgende Staubarten auf:

- Rohmaterialstaub
- Rohmehlstaub
- Zementofenstaub
- Zementklinkerstaub
- Kohlenstaub
- Zementstaub

Die Entstaubung von Abgas und Abluft erfolgt überwiegend durch Elektrofilter und Gewebefilter. Daß Staubemissionen unter  $20 \text{ mg/Nm}^3$  einhaltbar sind, zeigen Einzelmessungen im Zementwerk Gmunden ( $3,2 \text{ mg/Nm}^3$ ) und im Zementwerk Peggau ( $13,8 \text{ mg/Nm}^3$ ) (siehe Kapitel 5.2.4).

Bei der Herstellung von 1t Zement entstehen etwa  $6000\text{-}12000 \text{ m}^3$  Abgas und Abluft. Die Gesamtemissionen zu Anfang der 80er-Jahre betragen etwa 0,06% der Zementproduktion [Ullmann]. Die staubförmigen Emissionen aus den Öfen der österreichischen Zementindustrie betragen 1993 140,11 t [Hackl, 1995].

Zementofenstaub besteht aus den Brenngutbestandteilen und Alkalisulfat bzw. -chlorid. Letztere reichern sich durch innere und äußere Kreislaufvorgänge an.

Weitere Bestandteile des Zementofenstaubes sind Schwermetalle wie As, Pb, Cd, Cr, Co, Ni und Tl. Deren emittierte Menge hängt ebenfalls von den Kreislaufvorgängen ab. Dabei spielt die Flüchtigkeit der im Drehrohrofen unter den dortigen Bedingungen gebildeten Schwermetallverbindungen eine Rolle. Schwer flüchtige Verbindungen werden in den Zementklinker eingebunden.

Eine niedrige Einbindungsrate besitzt Thallium, das flüchtige Verbindungen bildet und sich daher im Reingasstaub anreichern kann.

**Tabelle 7.1.1.1.:** Schwermetallemissionen aus Anlagen der österreichischen Zementindustrie [nach Hackl, 1995] im Jahr 1993

Element	E-faktor [g/t <sub>ze</sub> ]	Massenstrom [t/a]	E-faktor [g/t <sub>kl</sub> ]
Cadmium	0,010921	0,053197	0,014423
Thallium	0,008606	0,041919	0,011366
Beryllium	0,000862	0,004200	0,001139
Arsen	0,004747	0,023125	0,006270
Cobalt	0,033757	0,164434	0,044584
Nickel	0,002844	0,013854	0,003756
Blei	0,015304	0,074546	0,020212
Quecksilber	0,013189	0,064247	0,017420
Chrom	0,006421	0,031280	0,008481
Selen	0,000186	0,000906	0,000246
Mangan	0,049689	0,242040	0,065626
Vanadium	0,019904	0,096956	0,026288
Zink	0,118589	0,577659	0,156624

Staubförmige Emissionen können auch bei Hilfskaminen auftreten. Zu nennen wären Abluft aus der Klinkerkühlung (Staub), ein Heißgasbypaß beim Zyklonvorwärmer bzw. der Hilfskamin der Heißgaskammer beim Lepol-Ofen (Staub, Schwermetalle, Chloride) und die Abluft aus der Rohmehlmühle, falls diese nicht im Direktbetrieb betrieben wird.

## 7.1.2 Gasförmige Emissionen

Das Abgas von Zementdrehrohröfen besteht hauptsächlich aus CO<sub>2</sub>, Wasserdampf, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, CO und organische Kohlenstoffverbindungen [VDI Richtlinie 2094].

**Tabelle 7.1.2.1.:** Emissionen einzelner Schadstoffe [t/a] aus Anlagen der österreichischen Zementindustrie in den Jahren 1990 - 1993 [Hackl, 1995]

	1990	1991	1992	1993
Stickstoffoxide (als NO <sub>2</sub> )	6.486,13	6.304,58	6.495,39	6.315,26
Schwefeldioxid (SO <sub>2</sub> )	1.101,07	1.061,86	1.033,14	929,55
Chlorwasserstoff (HCl)	17,00	17,92	19,45	19,79
Fluorwasserstoff (HF)	1,67	1,78	1,85	1,83
org. Gesamtkohlenstoff (TOC)	236,03	229,46	234,87	240,66
Kohlenmonoxid (CO)	10.851,05	11.631,69	11.482,13	10.761,79
pyrogenes Kohlendioxid (CO <sub>2</sub> )	1.054.661	1.037.776	1.107.181	1.038.294

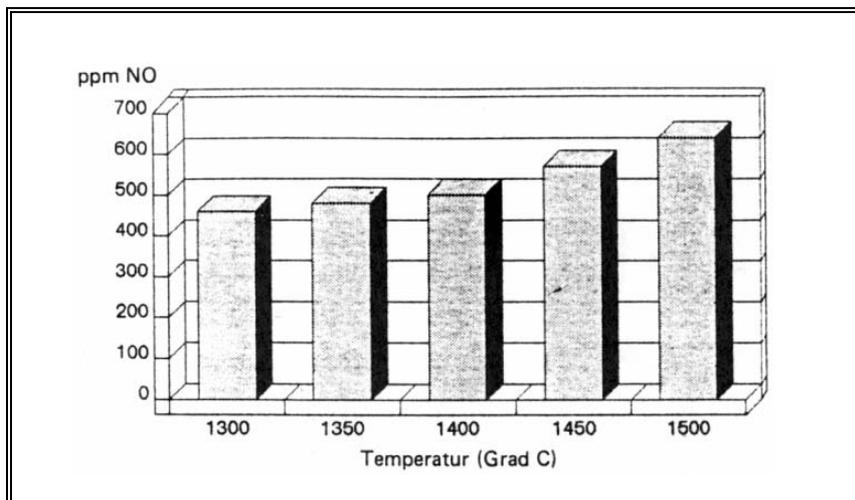
SO<sub>2</sub> entsteht bei der Verbrennung schwefelhaltiger organischer Bestandteile, Brennstoffschwefel und Sulfiden. Im Hochtemperaturbereich können auch Sulfate zu SO<sub>2</sub> reduziert werden bzw. zu Oxiden und SO<sub>2</sub> zersetzt werden.

SO<sub>2</sub> reagiert im Zementdrehrohr mit Sauerstoff und flüchtigen Alkalien zu Alkalisulfat, das im Zementklinker eingebunden wird. Bei ausreichendem Alkaliüberschuß sind die SO<sub>2</sub>-Emissionen gering. Besonders gut ist das SO<sub>2</sub>-Einbindevermögen bei Zyklonvorwärmer- bzw. Kalzinatoröfen. Dort treten nennenswerte SO<sub>2</sub>-Emissionen nur auf, wenn die Rohmaterialien Nichtsulfate in Form von z.B. Pyriten enthalten [Nielsen 1991].

Pyrite führen in der obersten Zyklonstufe zur Bildung von  $\text{SO}_2$ , wo die Temperatur und die Konzentration von feinem  $\text{CaO}$  und Alkalien noch zu niedrig ist. Nach Nielsen verlassen ungefähr 15-40% des Schwefels, der mit dem Rohmaterial als nicht sulfidisch gebundener Schwefel eingebracht wird, den Ofen.

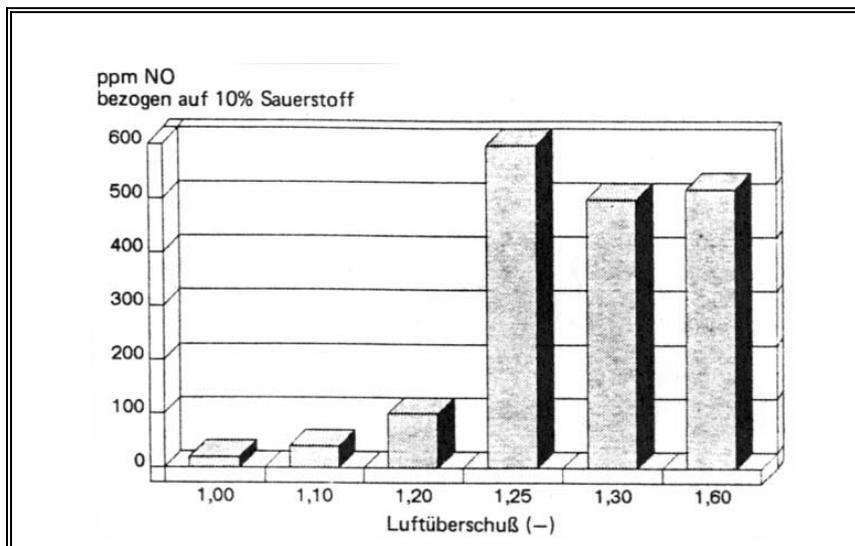
Nielsen erwähnt, daß bei einem Heißgasbypaß, der üblicherweise so angebracht wird, daß der Staubgehalt im Bypaßgas gering ist, mit einem hohen Anteil an  $\text{SO}_2$  zu rechnen ist, da die zur Einbindung notwendigen Alkalien nicht vorhanden sind. An einer einzelnen Bypassanlage wurde eine  $\text{SO}_2$ -Konzentration von bis zu  $4000 \text{ mg/m}^3$  gemessen.

$\text{NO}_2$ -Emissionen betragen zwischen  $300$  und  $1700 \text{ mg/m}^3$  [Ullmann] bzw.  $200$  bis  $2000 \text{ mg/m}^3$  [Kreft 1990]. Die Ursache liegt in den hohen notwendigen Flammentemperaturen um eine vollständige Sinterung des Klinkers zu erreichen.



**Abb. 7.1.2.1.:** Stickstoffoxidemissionen in Abhängigkeit von der Klinkerbrenntemperatur (ohne abgasseitige Minderung)

Ein weiterer Grund für hohe Stickoxidemissionen ist in der Notwendigkeit zu vollständig oxidierendem Klinkerbrand zu suchen. Die Abb. 7.1.2.2. beschreibt die Bildung von  $\text{NO}_x$  aufgrund der Luftzahl.



**Abb. 7.1.2.2.:** Stickoxidemissionen in Abhängigkeit vom Luftüberschuß bei der Verbrennung

Die folgenden Faktoren bestimmen die Konzentration von NO im Ofenabgas [Nielsen 1991]:

- maximale (adiabatische) Flammentemperatur
- Flammenform (abhängig von Brennertyp)
- Luftüberschuß
- maximal notwendige Materialtemperatur (rohstoffabhängig)
- Materialverweilzeit in der Brennzone
- Verweilzeit des Ofengases in der Brennzone

Allgemein wird davon ausgegangen, daß eine lange Flamme weniger NO erzeugt als eine kurze, intensive Flamme. Eine niedrige Temperatur, sowie ein hoher Staubgehalt in der Sekundärluft (das ist die Abluft aus dem Klinkerkühler) wirken erniedrigend auf den NO-Gehalt, ebenso ein höherer Wassergehalt in der Primärluft.

Im Bereich der Zweitfeuerung können ebenfalls Stickoxide durch Verbrennung von Brennstoff-N entstehen. Gleichzeitig kann aber der Brennstoffstickstoff mit NO zu Stickstoff und Sauerstoff reagieren. Das bedeutet, daß die NO-Emissionen aus der Zweitfeuerung vom Stickstoffgehalt im Brennstoff und vom Sauerstoffniveau in der Feuerungszone abhängen [Nielsen 1991]. Ein weiterer Einfluß auf die NO-Bildung wird dem Gehalt an flüchtigen Bestandteilen des Zweitbrennstoffes zugeschrieben, der die Bildung von Brennstoff-NO unterdrücken soll.

Nielsen berichtet über das NO<sub>2</sub>-Emissionsniveau verschiedener Ofenanlagen. Die Daten stammen aus Messungen von Scheuer [Scheuer 1987] bzw. Fuller und Smidth [Nielsen 1991]. Es handelt sich um Durchschnittswerte. In Tabelle 7.1.2.1. wurden die Emissionen in kg NO<sub>2</sub> pro Tonne Klinker in Emissionswerte in mg/m<sup>3</sup> umgerechnet unter der vereinfachenden Annahme, daß der Wärmebedarf aller genannter Öfen und damit das spezifische Abgasvolumen gleich ist (in diesem Fall 2,2 m<sup>3</sup>/kg Klinker). Eine weitere Einschränkung der Aussagekraft dieser Tabelle beruht auf der unbekanntem Mittelungszeit. Aus kontinuierlichen Emissionsmessungen ist bekannt, daß einerseits beträchtliche kurzzeitige Schwankungen (im Bereich einiger Stunden) auftreten können und andererseits auch die Tagesmittelwerte im Laufe einer Ofencampagne um mehrere 100 mg/m<sup>3</sup> schwanken können.

**Tabelle 7.1.2.1.:** NO<sub>2</sub>-Emissionsniveau verschiedener Zementofenanlagen [nach Scheuer 1987, Nielsen 1991]

Ofentyp	Anzahl der Öfen	NO <sub>2</sub> (mg/m <sup>3</sup> ) 10%O <sub>2</sub> , trocken		
		Min.	Mittelwert	Max.
Zyklonvorwärmer mit Planetenkühler	12	360	550	740
Zyklonvorwärmer mit Rostkühler	8	840	1100	1360
Kalzinatoröfen mit Tertiärluftleitung	14	420	750	1080
Kalzinatoröfen mit getrennter Kalzination	2	750	1010	1270

Der Min.- Wert entspricht dem Mittelwert abzüglich der ermittelten Standardabweichung. Analog dazu entspricht der Max.- Wert dem Mittelwert zuzüglich der Standardabweichung.

Bei Kalzinatoröfen mit getrennter Kalzination wird das Ofenabgas nicht durch den Kalzinator geleitet. Jedoch werden in einigen Fällen das Ofenabgas und das Kalzinatorabgas nachträglich vermischt und gemeinsam zur Rohmehlvorwärmung verwendet.

Das niedrigere NO<sub>x</sub>- Niveau bei Öfen mit Planetenkühlern ist durch die niedrigere Temperatur der Kühlerabluft (Sekundärluft) bedingt. Öfen mit Planetenkühlern haben aber einen schlechteren energetischen Wirkungsgrad als Öfen mit Rostkühlern.

Bei den CO<sub>2</sub>-Emissionen aus der Zementindustrie ist zu unterscheiden zwischen pyrogenem CO<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub>, das prozeßbedingt durch die Dekarbonisierung des eingesetzten Kalksteins entsteht. Im Jahr 1992 emittierte die Zementindustrie in Österreich gesamt 3.212.000 t CO<sub>2</sub> [Hackl, 1995], wovon rund ein Drittel auf pyrogenes CO<sub>2</sub> entfällt.

CO<sub>2</sub>-Minderungsstrategien sind:

- Energieeinsparung und rationelle Energienutzung
- Veränderung des Energieträgermixes zugunsten CO<sub>2</sub>-armer Energieträger (Erdgas)
- verstärkter Einsatz erneuerbarer Energien

Gasförmige Chloride sind im Reingas kaum enthalten. Hauptsächlich werden staubförmige Alkalichloride emittiert.

Auf die Emission von gasförmigem Quecksilber wurde in jüngeren Publikationen hingewiesen [Weisweiler 1992]. Allerdings ist noch nicht klar, in welcher Weise Adsorptionseffekte eine Rolle spielen. Solche können zum Aufbau innerer Kreisläufe beitragen.

Zu den prozeßbedingten Emissionen zählt auch Ammoniak, der aus Aminen, die im Rohmaterial (vor allem Schiefer) enthalten sind, im alkalischen Milieu des Rohmehls und des Vorwärmers freigesetzt wird [Cheney 1987]. Cheney et al. finden im Rohmehl des Zementwerkes South Dakota etwa 50ppm NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (50 mg/kg). Das würde bei einem durchschnittlichen Energieverbrauch eines Zementwerkes einer Emission von etwa 70-80 mg/m<sup>3</sup> entsprechen. In einem ähnlichen Bereich liegen die rohmaterialbedingten Ammoniakemissionen eines Schweizer Zementwerkes [Holderbank 1994].

Werden Brennstoffe bzw. kohlenstoffhaltige Verbindungen sekundärseitig am Ofeneinlauf eingebracht, können wegen der niedrigeren Temperaturen unter Umständen organische Stoffe nicht vollständig zersetzt werden. Das gilt insbesondere für polyzyklische Aromaten und chlorierte Substanzen (PCB, "Dioxine"). Jedenfalls ist aus Gründen der CO und org. C-Emissionen die Einsatzmenge solcher Stoffe beschränkt (Zementöfen mit Ausbrandstrecke "vertragen" größere Einsatzmengen).

In einem gewissen Bereich wirkt sich der sekundärseitige Einsatz von Brennstoffen NO<sub>x</sub>-mindernd aus, jedoch auf Kosten der CO-Emissionen.

Probleme bereiten Rohmehlbestandteile, die Schwefelverbindungen bzw. organische Verbindungen enthalten. Da sie bei Temperaturen bis 300°C gemahlen werden (zur Mahltrocknung), können diese Bestandteile verflüchtigt werden. Sie passieren nicht den Vorwärmerteil und können daher auch nicht abgeschieden werden. Das führt z.B. bei pyrithältigen Rohmehlen zu SO<sub>2</sub>-Emissionen, die nicht aus der Verbrennung stammen. Diese können beträchtliche Werte erreichen, sodaß beispielsweise in einem Schweizer Zementwerk der Einbau einer Rauchgasentschwefelungsanlage notwendig wurde, um die dort gültigen Emissionsgrenzwerte einhalten zu können, ohne die Rohstoffbasis wechseln zu müssen.

### 7.1.3 Lärm und Erschütterung

Bei der Zementherstellung gibt es einige wesentliche Quellen für die Emission von Lärm und Erschütterung. Die eine Quelle ist der Bergbau, die anderen Quellen stammen aus den Brechern und Mühlen der Zementanlage.

Mögliche Lärminderungsmaßnahmen im Bereich des Zementwerkes sind [Kirsch, 1994]:

- Einbau von Schalldämpfern
- lärmdämmende Einhausung hochliegender Antriebe
- Schließen von Gebäudeöffnungen
- Verwendung lärmdämmender Beläge an Fördergut-Übergabestellen
- Ausrüsten von Gebläsen und Kompressoren mit Ansaug- und Austrittsschalldämpfern sowie einer schalldämmenden Umhausung
- schwingungsisolierte Maschinenaufstellung zur Vermeidung von Körperschallübertragung

## 7.2 REGELWERKE FÜR EMISSIONEN

### 7.2.1 Emissionsgrenzwerte für Zementanlagen

Das österreichische BGBl. 31/1993 (29.1.1993), die 63. Verordnung des Bundesministers für wirtschaftliche Angelegenheiten über die Begrenzung der Emission von luftverunreinigenden Stoffen aus Anlagen zur Zementerzeugung, regelt die Emissionen aus der Zementindustrie. Die Verordnung gilt für Neuanlagen und für Altanlagen nach einer Übergangsfrist von 5 Jahren. Der Emissionsgrenzwert für Stickoxide von 1000 mg/Nm<sup>3</sup> für Altanlagen ist ab 31. Dezember 1996 verbindlich.

Im Gegensatz zu Regelungen in Deutschland (BImSchG, TA-Luft) und der Schweiz (SRLV) werden in Österreich bestimmte Industrie- und Gewerbebereiche geregelt. In den oben genannten ausländischen Regelwerken dagegen werden allgemeine Emissionsgrenzwerte vorgeschrieben, die zunächst für alle Anlagen gelten. Für bestimmte Anlagen werden gegebenenfalls abweichende Grenzwerte gemäß Stand der Technik festgelegt. Ein weiterer Unterschied besteht in der Anwendung von Massenstromschwellen für bestimmte Schadstoffe, unterhalb derer andere bzw. gar keine Grenzwerte gelten. Da die Zementindustrie zu Großemittenten zählt, wird auf diese Massenstromschwellen nicht weiter eingegangen, da sie überschritten werden.

**Tabelle 7.2.1.1.: Emissionsgrenzwerte für Zementöfen, angegeben in mg/m<sup>3</sup> und bezogen auf trockenes unverdünntes Abgas**

Stoff	ZemVO	TA-Luft	SLRV
SO <sub>2</sub>	200 400 (1)	400	500
NO <sub>2</sub>	500 1000 (2)	500 800 (2)	800
Staub	50	50	50
Be	0,1	-	0,1
Cd	0,1	0,2	0,2
Cd, Be, Tl	je 0,1		
Cd+Tl+Hg		0,2	0,2
Cd + Tl + Be	0,2		
As+Co+Ni	1,0 (3)	1,0 (4)	1,0 (4)
Sb+Pb+Cr+CN+F+Cu+ Mn+Pt+Pd	-	5,0	5,0
Cl <sub>2</sub>	-	5	5
F und -Verbind.	-	5	5
Cl-Verbindungen	-	30	30
Org. Klasse 1(5)	-	20	20
Org. Klasse 2	-	100	100
Org. Klasse 3	-	150	150
Bezugs-O <sub>2</sub>	10%	10%	k.A.

(1) wenn Rohmaterialbedingt Sulfide eingebracht werden

(2) für Altanlagen

(3) zusätzlich +Pb

(4) zusätzlich +Se+Te

(5) Die Klasseneinteilung der Organika orientiert sich an deren Toxizität.

Zu Klasse 1 gehören beispielsweise Acrolein, Chlortoluol, Phenol.

Zu Klasse 2 gehören u.a. Toluol, Xylol, Ethylamin, CS<sub>2</sub>.

Zu Klasse 3 gehören u.a. Aceton, Chlorethan, Ethylenglykol

Der Trend geht international zur Vorschreibung von niedrigen Grenzwerten, so wird beispielsweise in Japan für Neuanlagen ein Emissionsgrenzwert für NO<sub>x</sub> von 300 mg/m<sup>3</sup> (10% O<sub>2</sub>, trocken) und für Altanlagen von 500 mg/m<sup>3</sup> vorgeschrieben [Jorget 1993]. Daneben nimmt sich der EU-Richtlinienvorschlag, der in einem Wertebereich von 1300-1800 mg/m<sup>3</sup> liegt, wenig fortschrittlich aus.

## 7.2.2 Emissionsgrenzwerte für Abfallverbrennungsanlagen

In Österreich werden Emissionen von Hausmüllverbrennungsanlagen, genauer gesagt deren Dampfkessel in der LRV-K geregelt, wobei zwischen 3 Größenbereichen unterschieden wird. Eine ähnliche Regelung für Anlagen zur Verbrennung gefährlicher Abfälle in Österreich existiert nicht.

Die Verbrennung von Altölen wird in der Altölverordnung (BGBl. Nr. 383/1987) geregelt.

In Deutschland werden die Emissionen von Abfallverbrennungsanlagen in der 17. BImSchV zum BImSchG geregelt, in der Schweiz sind Abfallverbrennungsanlagen in der Luftreinhalte-

verordnung inkludiert. Die 17. BImSchV enthält neben den Emissionsgrenzwerten Regelungen, die den Betrieb der Anlagen betreffen. Ebenfalls angeführt sind die Grenzwerte der holländischen Verbrennungsrichtlinie von 1989.

Die Grenzwerte sind in  $\text{mg}/\text{m}^3$  angegeben und beziehen sich auf trockenes unverdünntes Abgas.

Tabelle 7.2.2.1.: Vergleichende Darstellung verschiedener Regelwerke zur Emissionsbegrenzung [ $\text{mg}/\text{Nm}^3$ ] von Abfallverbrennungsanlagen

	Österreich				BRD		Schweiz	NL	EU
	LRV-K (§18) 1989/90/94	Altöi-VO 1987	17. BImSchV <sup>(C)</sup> 1990		LRV <sup>(D)</sup> 1992	BLA <sup>(B)</sup> 1993	Richtlinie <sup>(A)</sup> 1994		
Anlagengröße	<0,75t/h	0,75-15t/h	>15 t/h		>350 kW				
Zeitbezug	HMW	HMW	HMW	HMW	MWüms	SMW	HMW	TMW	
HCl	30	15	10	30	20	10	60/10	10	
HF	0,7	0,7	0,7	-	2	1	4/2	1	
SO <sub>2</sub>	-	100	50	200	50	40	200/50	50	
NO <sub>2</sub>	-	300	100	400	80	70	-	-	
CO	100	50	50	100 (SMW)	50	50	3	50	
org. C	20	20	20	30 (>1MW)	20	10	20/10	10	
Zeitbezug	min. 0,5 St.			HMW	MWüms	MW 1-8 St	HMW	TMW	
Staub	50	20	15	30	10	5	30/10	10	
Zeitbezug	min. 0,5 St.			HMW	MWüms	MW 1-8 St.	MW 0,5 - 8 St.		
Cd	0,1	0,05	0,05	0,1	0,1	0,05	Cd + Tl 0,05 (0,1) <sup>2</sup>		
Hg	0,1	0,1	0,05	0,05 (inkl. Tl)	0,1	0,05	0,05 (0,1) <sup>2</sup>		
weitere Schwermetalle	Pb+Zn+Cr 5 As+Co+Ni 1	Pb+Zn+Cr 3 As+Co+Ni 0,7	Pb+Zn+Cr 2 As+Co+Ni 0,5	Pb+Zn+Cr 4	Pb + Zn 1,0	Sb+As+Pb+ r+Co+Cu+Mn+ Ni+Se+ Tet+V+Sn 1,0	Sb+As+Pb+Cr+Co+ Cu+Mn+Ni+V+Sn 0,5 (1) <sup>2</sup>		
Zeitbezug	MW 3 - 10 St.			MW 6 - 16 St.		k.A.	MW 6 - 8 St.		
PCDD/F-TEQ	1 x 10 <sup>6</sup>	1 x 10 <sup>6</sup>	1 x 10 <sup>6</sup>	1 x 10 <sup>6</sup>		1 x 10 <sup>6</sup>	1 x 10 <sup>6</sup>		
Bezugs O <sub>2</sub> <sup>1</sup>	11%	11%	11%	11%	11%	11%	11%	11%	

k.A.:keine Angaben

HMW.....Halbstundenmittelwert

TMW...Tagesmittelwert

SMW..Stundenmittelwert

MWümS...Mittelwert über mehrere Stunden

min 0,5 St.:nach § 3 (3) der LRV-K hat die Meßdauer zur Erlangung eines Meßwertes mindestens eine halbe Stunde zu betragen

MW 0,5-2 St.: Mittelwert über einen Meßzeitraum von 0,5 - 2 Stunden

MW 1-8 St.: Mittelwert über einen Meßzeitraum von 1 - 8 Stunden (die jeweilige Meßzeit soll so kurz als möglich gehalten werden)

MW 3-10 St.: Mittelwert über einen Meßzeitraum von 3 - 10 Stunden

MW 6-16 St.: Mittelwert über einen Meßzeitraum von 6 - 16 Stunden

(A) Richtlinie 94/67/EG des Rates vom 16. Dezember 1994 über die Verbrennung gefährlicher Abfälle

(B) 36 Besluit van 7 januari 1993, houdende voorschriften ter voorkoming en vermindering van luchtverontreiniging veroorzaakt door inrichtingen voor de verbranding van afvalstoffen (Besluit luchtmissies afvalverbranding)

(C) Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über Verbrennungsanlagen für Abfälle und ähnliche brennbare Stoffe - 17. BImSchV) vom 23. November 1990

(D) Luftreinhalte-Verordnung (LRV) vom 16. Dezember 1985 (Stand vom 1. Januar 1992), verordnet vom Schweizerischen Bundesrat - Anhang 2, Ziffer 71: Emissionsgrenzwerte für Anlagen zum Verbrennen von Siedlungs- und Sonderabfällen.

<sup>1</sup> Ausnahmen von 11 % als Bezugsgröße für Sauerstoff:

BRD: Altöl 3 % O<sub>2</sub>

Schweiz: flüssige Abfälle 3 % O<sub>2</sub>

Abfallgase allein oder mit flüssigen Abfällen 3 % O<sub>2</sub>

<sup>2</sup> Grenzwert für bestehende Anlagen ist in Klammer angeführt

<sup>3</sup> folgende Grenzwerte der CO-Konzentration im Verbrennungsgas dürfen nicht überschritten werden:

50 mg/m<sup>3</sup> Verbrennungsgas, gemessen als täglicher Durchschnittswert

150 mg/m<sup>3</sup> Verbrennungsgas von mindestens 95 v.H. aller in einem beliebigen Zeitraum von 24

Stunden gemessenen Zehnminuten-Durchschnittswerte oder 100 mg/m<sup>3</sup> Verbrennungsgas sämtlicher im gleichen Zeitraum gemessenen Halbstunden Durchschnittswerte

Die Altölverordnung in Österreich sieht vor, daß bei Verfeuerung von Altöl in Anlagen, die nicht ausschließlich der Energiegewinnung dienen, bei Erteilung einer Bewilligung auch andere Grenzwerte entsprechend dem Stand der Technik festgelegt werden dürfen.

Insbesondere gilt das für die Zementerzeugung. Staubförmige Emissionen dürfen dann 50 mg/m<sup>3</sup> betragen (davon Pb+Zb+Cr inkl Verbindungen: 5 mg/m<sup>3</sup>, Cd: 0,2 mg/m<sup>3</sup>) und organisch C 100 mg/m<sup>3</sup>. [WEKA: Das neue österreichische Abfallrecht]. Es ist jedoch anzumerken, daß die Kriterien für brennbare Flüssigabfälle (gebrauchte Schmieröle und Lösemittel), wie sie in der Zementindustrie eingesetzt werden, nicht die gleichen sind wie für Altöl gemäß Abfallwirtschaftsgesetz bzw. Altölverordnung.

### 7.2.3 Regelungen für kombinierte Anlagen

Für Mischfeuerungen bzw. kombinierte Anlagen (Anlagen zur Produktion bestimmter Güter und gleichzeitiger Verwertung oder Behandlung von Abfällen) ergibt sich das Problem, welche Regelungen für die Bestimmung von Emissionsgrenzwerten herangezogen werden.

Das Modell, das in der LRV-K für die Berechnung der zulässigen Emissionen von Kesselanlagen verwendet wird, bedient sich einer Mischungsrechnung. Wenn mehr als 80% der Brennstoffwärmeleistung von einem Brennstoff bereitgestellt wird, sind die Emissionsgrenzwerte, die für den Einsatz dieses Brennstoffes gelten, heranzuziehen. Ansonsten gelten die Grenzwerte für bestimmte Brennstoffe quasi nur für den von ihnen verursachten Abgasstrom. Die Emissionsgrenzwerte für die Gesamtanlage werden durch Mischungsrechnung bestimmt.

Diese Regelung gilt für Dampfkessel, die mit unterschiedlichen Brennstoffen beheizt werden. Sie ist nicht dafür vorgesehen, Emissionen von verschiedenen Anlagentypen (z.B. Zementöfen und Abfallverbrennungsanlagen) gegeneinander aufzurechnen.

Bei Mischfeuerungen mit Altöl muß §6 Abs. 1 der Altölverordnung zur Berechnung der Emissionsgrenzwerte herangezogen werden. Dieser Paragraph sieht vor, daß auch bei teilweisem Einsatz von Altöl die Grenzwerte aus §5 AltölVO eingehalten werden müssen. Für die Emissionen von HCl (angegeben als Cl) gilt allerdings ein Emissionsgrenzwert von 20 mg/m<sup>3</sup>. Falls andere nicht konventionelle Brennstoffe zum Einsatz kommen, sind die entsprechenden Regelungen mit zu berücksichtigen.

Diese Regelung betrifft nur bestimmte Schadstoffe, sodaß die feuerungstechnischen Eigenheiten von Industrieanlagen in gewisser Weise berücksichtigt werden (z.B. prozeßbedingte Emissionen bei Zementdrehrohröfen).

Nachdem diese Verordnung nur für Altöle gilt, nicht aber für andere brennbare Abfälle, muß nach Methoden gesucht werden, diese zu berücksichtigen.

Die 17. BImSchV in Deutschland (§1 Abs.2 und §5 Abs.3.) bietet einen allgemeineren Ansatz für die Berechnung von Emissionsgrenzwerten beim Einsatz von Abfällen als Brennstoff in industriellen Anlagen.

Die 17. BImSchV gilt für die Verbrennung von Abfällen (gefährlichen und ungefährlichen) in bestimmten genehmigungsbedürftigen Anlagen und sieht bei Ersatz von Regelbrennstoffen durch Abfälle in Industrieanlagen eine Mischungsrechnung für die Bestimmung eines neuen Anlagengrenzwertes vor.

Folgende Brennstoffe sind aus der 17.BImSchV ausgenommen (auch für den Fall, daß sie Abfälle darstellen):

- Kohle, Koks, Petrolkoks, Restkokse aus der Kohlevergasung, Kohlebriketts, Torfbriketts, Brenntorf, Heizöle, Methanol, Äthanol
- naturbelassenes Holz, lackiertes, beschichtetes Holz, Sperrholz, Spanplatten, Faserplatten, verleimtes Holz (soferne keine Holzschutzmittel oder halogenorganische Verbindungen verwendet wurden)

Naturbelassenes Erdgas oder Erdölgas mit vergleichbaren Schwefelgehalten, Flüssiggas, Wasserstoff, Klärgas mit bis zu 0,1% S, Biogas aus der Landwirtschaft, Koksofengas, Grubengas, Stahlgas, Hochofengas, Raffineriegas und Synthesegas mit bis zu 0,1 % S, Erdöl-gas aus der Tertiärförderung von Erdöl.

Weitere Ausnahmen betreffen Anlagen, in denen abgesehen von obigen Brennstoffen ausschließlich folgende Brennstoffe verbrannt werden:

- Holz oder Holzreste einschließlich Sperrholz, Spanplatten, Faserplatten oder sonst verleimtes Holz mit Beschichtungen aus halogenorganischen Verbindungen
- Stroh, Nußschalen oder ähnliche pflanzliche Stoffe
- Ablaugen aus der Zellstoffgewinnung
- flüssige brennbare Stoffe, wenn der Massengehalt an PCB oder PCP kleiner ist als 10 ppm und der Heizwert mindestens 30 MJ/kg beträgt
- sonstige flüssige brennbare Stoffe, soweit aufgrund ihrer Zusammensetzung keine anderen oder höheren Emissionen als bei der Verbrennung von Heizöl EL auftreten können
- Destillations- oder Konversionsrückstände der Erdölverarbeitung oder Rückstände der Spaltung von Naphtha im Eigenverbrauch.

Für Feuerungen, die neben Regelbrennstoffen auch Abfälle einsetzen, gelten in der 17.BImSchV besondere Regelungen. Erstens ist ein neuer Emissionsgrenzwert für die Anlage festzulegen, der sich aus den Grenzwerten der 17.BImSchV, unter Berücksichtigung des sich durch Verbrennung des maximal zulässigen Anteils an Abfällen inklusive des notwendigen Zusatzbrennstoffes ergebenden Anteils am gesamten Abgasvolumen, ergibt. Zweitens ist aber vorgesehen, daß Anlagen, die weniger als 25% der Brennstoffwärmeleistung mit Abfällen decken, bestimmte Auflagen bezüglich der Anlagenbauweise, Messungen etc. nicht erfüllen müssen.

Die 17.BImSchV sieht die Möglichkeit für Ausnahmeregelungen vor, wenn der resultierende Grenzwert aufgrund des spezifischen Emissionsverhaltens der Anlagen nicht oder nur mit unverhältnismäßig hohem Aufwand eingehalten werden kann.

„Gefährliche Abfälle“ im Sinne der EU-RICHTLINIE über die Verbrennung gefährlicher Abfälle sind alle festen oder flüssigen Abfälle gemäß Artikel 1 Absatz 4 der Richtlinie 91/689/EWG des Rates.

Während aus §1 der 17.BImSchV nicht hervorgeht, ob nur brennbare Abfälle gemeint sind (in §2 wird auch nur vom "Einsatz" von Abfällen, nicht aber von "Verbrennung" gesprochen), definiert die ggstdl. EU-Richtlinie den Gültigkeitsbereich für "Verbrennungsanlage", "jede technische Anlage, die zur Verbrennung gefährlicher Abfälle durch Oxidation mit oder ohne Rückgewinnung der entstehenden Verbrennungswärme eingesetzt wird." (Artikel 2.2).

Die EU-Richtlinie sieht wie die 17.BImSchV eine Mischungsregelung bei Verbrennung gefährlicher Abfälle in Feuerungen vor, die für konventionelle Brennstoffe bestimmt sind. Die Ausnahme bezüglich der Anlagenbauweise, Messungen etc. gilt für Feuerungen, die bis 40% der Brennstoffwärmeleistung mit Abfällen decken.

Im Gegensatz zur 17.BImSchV wird das Volumen des aus der Verbrennung von Abfall stammenden Abgasstromes für die Verbrennung des Abfalles mit dem niedrigsten Heizwert berechnet. Das führt zu Unklarheiten wenn zwei verschiedene Abfälle eingesetzt werden. Der mit dem höheren Heizwert würde dann nicht berücksichtigt werden.

Die EU-Richtlinie enthält eine diesbezügliche Entsprechung im Anhang II (Mischungsregelung):

Schadstoffe und CO, welche nicht aus der Verbrennung gefährlicher Abfälle oder der Verbrennung von Regelbrennstoffen stammen - z.B. Emissionen von Zusatzstoffen, Hilfsstoffen oder Produkten - sind nicht zu berücksichtigen.

Die Berücksichtigung von prozeßspezifischen Emissionen ist sinnvoll, da die EU-Richtlinie ausschließlich die Emissionsbelastung, die aus der Verbrennung von Abfällen stammt, minimieren will (Art. 1.1), unabhängig von der Anlage, in der sie verbrannt werden (Art. 2.2). Allerdings ist die Unterscheidung oft schwer zu treffen. Jedoch ist in der Richtlinie kein Grenzwert für Stickoxide vorgegeben, auf den diese Ausnahmeregelung angewendet werden könnte.

Auch ist CO nicht zu berücksichtigen, das nicht unmittelbar aus der Verbrennung stammt, wenn die höheren CO-Werte durch den Prozeß bedingt sind, und gleichzeitig die Grenzwerte für org. C und PCDD/F eingehalten werden.

### **7.3 EMISSIONSSITUATION VON ANLAGEN ZUR ZEMENTERZEUGUNG, DIE ABFÄLLE ODER RESTSTOFFE BEHANDELN ODER VERWERTEN**

Nachdem in Kapitel 7.1. die allgemeine Emissionslage von Zementwerken besprochen wurde, sollen in diesem Kapitel Meßwerte aus ausgewählten Anlagen aufgeführt werden.

Zuvor wird ein Versuch unternommen, die Emissionen in "feuerungsbedingte" und "prozeßbedingte" Emissionen zu untergliedern.

Ein Beispiel soll die Begriffe erläutern:

CO<sub>2</sub>, das aus der Zersetzung von Kalk stammt ist eine prozeßbedingte Emission, während CO<sub>2</sub> aus der Feuerung feuerungsbedingt ist.

Diese Unterscheidung zwischen feuerungs- und prozeßbedingten Emissionen ist beim Zementproduktionsprozeß nicht einfach zu treffen. Eine eindeutige Zuordnung ist dort gegeben, wo Emissionen durch den Einsatz von Rohmaterial auftreten.

Dazu gehören in erster Linie Stäube aus den diversen Mahl- bzw. Mahltrocknungsaggregaten. Deren Zusammensetzung entspricht im wesentlichen der Zusammensetzung der Rohmaterialien, sie entstehen also nicht durch chemische Umwandlung. Werden Abfälle an dieser Stelle in den Zementproduktionsprozeß eingebracht, kann sich die Zusammensetzung der Stäube entsprechend ändern, wenn die Zusammensetzung der Abfälle signifikant von der der Rohstoffe abweicht.

Stäube im Abgas der Drehofenanlage bzw. deren Folgeeinrichtungen (Kalzinator, Mahltrocknung etc.) sind teilweise prozeßbedingt (mitgerissene Rohstoffteilchen), teilweise feuerungsbedingt (Schwermetalle aus Brennstoffen).

Die zweite Kategorie prozeßbedingter Emissionen betrifft Stoffe, die im Zuge der Vorwärmung und Kalzination aus den Rohstoffen verdampfen oder durch chemische Reaktionen freigesetzt werden. Dazu gehört z.B. Schwefeldioxid (SO<sub>2</sub>) aus der Zersetzung von Pyrit oder organische Verbindungen aus Rohmaterialien und deren Reaktionsprodukte (z.B. PCB's, PCDD/F's). Insbesondere kann ein Teil der Kohlenmonoxidemissionen auf Rohstoffe zurückgeführt werden und ist daher prozeßbedingt.

Feuerungsbedingte Emissionen sind solche, die durch die Inhaltstoffe der Brennstoffe in das System eingebracht werden oder unmittelbar im Bereich der Feuerungen aus ihnen durch Reaktion mit Verbrennungsluft entstehen und nicht in den Zementklinker eingebunden werden.

Dazu gehören flüchtige Schwermetalle und deren Verbindungen (Quecksilber, Thallium, Cadmium), Schwefeldioxid und Aschen, sowie Chloride. Ein Großteil des SO<sub>2</sub> wird in den Klinker eingebunden (abhängig vom Alkalienangebot), ebenso die Asche. Aufgrund der hohen Flammentemperaturen sowie des Luftüberschusses liegen günstige Bedingungen zur

Zerstörung organischer Stoffe (PCB's, Dioxine) im Bereich der Primärfeuerung vor. Ebenso ist der Beitrag der Primärfeuerung zu den CO-Emissionen gering.

Zementanlagen, die zur Stickoxidminderung eine gestufte Sekundärfeuerung einsetzen, zeigen erhöhte CO-Emissionen, die auf die Sekundärfeuerung zurückzuführen sind.

Die teilweise hohen Stickoxidemissionen eines Zementwerkes werden durch die hohen Flammentemperaturen in der Primärfeuerung erzeugt, wobei der Beitrag von Brennstoff- NO gering ist. Das hohe Temperaturniveau ist allerdings prozeßbedingt und somit nicht frei wählbar.

### 7.3.1 Emissionen aus Werken der österreichischen Zementindustrie

Das Zementwerk Wietersdorf besteht aus einem Lepolofen mit Rostkühler. Die Emissionswerte in Tabelle 7.3.1.1. stammen aus einer Veröffentlichung der Kärntner Landesregierung. Aktuelle Emissionsdaten dieses Werkes sind im Zusammenhang mit der Kunststoffverbrennung im Kapitel 5.4. angeführt.

**Tabelle 7.3.1.1.:** Emissionsdaten für das Zementwerk Wietersdorf [Amt der Kärntner Landesregierung 1986] berechnet auf Standardbedingungen (10% O<sub>2</sub>, trockenes Abgas)

Emissionsgröße	Jahresmittelwert	Bemerkungen
NO <sub>2</sub>	650 mg/m <sup>3</sup>	Petrolkokseinsatz polnische Steinkohle Zusammensetzung ev. von Abfällen abhängig
SO <sub>2</sub>	340 mg/m <sup>3</sup>	
Staub	20 mg/m <sup>3</sup>	

Emissionsdaten von den Zementwerken Gmunden und Peggau sind im Kapitel 5.2. (Einsatz brennbarer Flüssigabfälle) aufgelistet.

In der Studie „Emissionen aus Anlagen der österreichischen Zementindustrie [Hackl, 1995] sind mittlere Emissionskonzentrationen und Streubreite diverser Schadstoffe aus Anlagen der österreichischen Zementindustrie (13 Anlagen) angegeben. Die Werte geben einen guten Überblick über die Größenordnung der Emissionen, jedoch können sie weder einem Verfahren noch verwendeten Brenn- und Rohstoffzusammensetzungen zugeordnet werden.

**Tabelle 7.3.1.2.: Streubreite der mittleren Emissionskonzentrationen [mg/Nm<sup>3</sup>] diverser Schadstoffe aus Anlagen der österreichischen Zementindustrie für das Jahr 1993 (auf 10 Vol.% O<sub>2</sub> bezogen) [Hackl, 1995]**

Schadstoff	mittlere Emissionskonzentration	maximale Emissionskonzentration	minimale Emissionskonzentration
Staubförmige Emissionen	16,79	44,25	1,00
Stickstoffoxide (als NO <sub>2</sub> )	739,31	1.200,00	286,90
Schwefeldioxid (SO <sub>2</sub> )	98,15	729,00	9,25
Kohlenmonoxid (CO)	1.348,21	3.751,00	61,50
As, Co, Ni, Pb (gesamt)	0,025743	0,105984	0,002042
Cadmium (Cd)	0,004586	0,029081	0,000100
Thallium (Tl)	0,004697	0,022180	0,000208
Quecksilber (Hg)	0,006635	0,017250	0,000140
Beryllium (Be)	0,000457	0,001264	0,000026
Chlorwasserstoff (HCl)	2,190	9,793	0,770
Fluorwasserstoff (HF)	0,230	0,698	0,147
org. Gesamtkohlenstoff (TOC)	28,086	93,563	0,900

### 7.3.2 Zementwerk Louisville, Nebraska

[US-EPA 1990]

Die Anlage besteht aus einem Zyklonvorwärmerofen, einer Sekundärfeuerung mit Kohle, sowie einem Alkalibypaß (30% des Rauchgasvolumens). Es erfolgt die Verbrennung von flüssigen und festen gefährlichen Abfällen. Flüssige Abfälle werden über eine separate Lanze in die Primärfeuerung eingedüst. Feste Abfälle werden in 25-l Fässern am Ofeneinlauf aufgegeben.

Die Emissionswerte in der Studie beziehen sich auf feuchtes Abgas. Typische Feuchtegehalte im Abgas eines Kalzinierofens bewegen sich um 20%. Die im folgenden genannten Emissionswerte sind bereits auf trockenes Abgas und 10% O<sub>2</sub> bezogen. Die Mittelungszeit der Daten der EPA-Studie ist allerdings unbekannt.

Der Bypass- Gasstrom wird mit Wasser bzw. Luft gekühlt und über ein Elektrofilter entstaubt. Feuchtigkeitsgehalte können daher nicht abgeschätzt werden. In erster Näherung wird 20% Feuchtigkeit angenommen.

Die folgende Tabelle enthält Emissionswerte für den Nullversuch (A), die Verbrennung von Kohle, festen und flüssigen Abfällen (B) und für die ausschließliche Verbrennung von flüssigen Abfällen (C). Die angegebenen Werte beziehen sich auf 10% Sauerstoff und trockenes Abgas.

**Tabelle 7.3.2.1.: Emissionswerte für das Zementwerk Louisville (Nebraska)**

Parameter	Nullversuch	Kohle, feste und flüssige Abfälle	flüssige Abfälle	Einheit
Cl-Fracht im Brennstoff	0	1,8%	1,7%	
NO <sub>2</sub> Kamin	870	690	710	mg/m <sup>3</sup>
CO Kamin	250	810	980	mg/m <sup>3</sup>
PCDD/F Kamin	0,06	0,05	0,88	ng TEQ/m <sup>3</sup>
THC Kamin	3	3	0	mg/m <sup>3</sup> C
NO <sub>2</sub> Bypass	7180	3240	3160	mg/m <sup>3</sup>
CO Bypass	30	80	260	mg/m <sup>3</sup>
PCDD/F Bypass	0,09	0,91	0,33	ng TEQ/m <sup>3</sup>
THC Bypass	0	2	0	mg/m <sup>3</sup> C

### 7.3.3 Zementwerk Lägerfeld (Alsen Breitenburg)

[Rosemann 1992]

Die Anlage besteht aus einem Drehofen mit Rostvorwärmer (Kapazität: 3.300 t/d). Verfeuert werden Bleicherde (sekundär) bzw. Kohlenstaub und Altöl (primär).

Die folgende Tabelle gibt die Emissionsdaten wieder (Normalzustand, trocken, 10% Sauerstoff) - allerdings ist die Mittelungszeit unbekannt. Wiederholungsversuche der genannten Arbeit wurden gemittelt.

- Versuche:
- 0: ausschließlich Kohlestaub (2 Versuchsreihen)
  - 1: Kohlestaub mit 10% Bleicherde
  - 2: Kohlestaub mit 16% Bleicherde
  - 3: Kohlestaub, 5% Bleicherde, 21% Altöl (50 ppm PCB)
  - 4: Kohlestaub, 6% Bleicherde, 20% Altöl (200 ppm PCB)

**Tabelle 7.3.7.1.: Emissionsdaten des Zementwerkes Lägerfeld**

Parameter	Versuche					Einheit
	0	1	2	3	4	
BWL Kohle	100	90	84	74	74	%
BWL Bleicherde	0	10	16	5	6	%
BWL Altöl	0	0	0	21	20	%
PCB (Altöl)	0	0	0	50	200	ppm
Staub	25	33	7	7	75	mg/m <sup>3</sup>
Cd+Ti+Hg	24	22	22	17	82	µg/m <sup>3</sup>
As+Ni	<3	<1	<1	<1	4	µg/m <sup>3</sup>
Sb+Pb+Cr+Cu+V	122	133	33	57	260	µg/m <sup>3</sup>
Pb	112	122	23	40	222	µg/m <sup>3</sup>
Zn	21	17	6	13	92	µg/m <sup>3</sup>
NO <sub>2</sub>	430	400	430	460	510	mg/m <sup>3</sup>
CO	270	1010	850	450	540	mg/m <sup>3</sup>
SO <sub>2</sub>	<60	<60	<60	<60	<60	mg/m <sup>3</sup>
ges. C	13	23	29	16	16	mg/m <sup>3</sup>
ges. Cl	0	0	<5	<4	<2	mg/m <sup>3</sup>
PCDD/F *)	0,006	0,014	0,029	0,006	0,046	ng TEQ/m <sup>3</sup>

\*) auf Real-Sauerstoff bezogen

Die Meßdaten aus der gegenständlichen Studie erlauben eine Abschätzung der Staubbestandteile. Bei den angeführten Schwermetallen läßt sich keine Korrelation zwischen den Brennstoffen und dem Schwermetallgehalt erkennen. Der höchste Blei-Wert (21 mg/g), sowie der höchste Cr-Wert (1,8 mg/g) trat bei Feuerung mit Altöl (20% der BWL) auf. Alle anderen Versuche mit Altöl liegen aber in dem unten angeführten Schwankungsbereich. Die Mittelwerte wurden ohne diese Höchstwerte gebildet.

**Tabelle 7.3.7.2.: Zusammensetzung des Flugstaubes des Zementwerkes Längenfeld**

Staubbestandteil	Mittelwert	Streuung	Maximum	Einheit
Cadmium	0,43	0,20	0,75	mg/g
Quecksilber	0,78	0,74	2,20	mg/g
Thallium	0,29	0,09	0,38	mg/g
Arsen	0,08	0,07	0,17	mg/g
Nickel	0,10	0,08	0,25	mg/g
Antimon	0,11	0,12	0,38	mg/g
Blei (*)	3,98	0,98	21,00	mg/g
Chrom (*)	0,51	0,34	1,83	mg/g
Kupfer	0,11	0,08	0,25	mg/g
Vanadium	0,10	0,08	0,25	mg/g
Zink	1,06	0,55	2,1	mg/g
Fluorid	23,7	26	62,5	mg/g
Chlorid	516	508	1400	mg/g

Der Rest besteht aus Sauerstoff, Sulfat, Kalzium, Aluminium und Eisen.

Die Gesamtbelastung dieser Schwermetalle beträgt im Schnitt 7,6 mg/g, die Summe der gemessenen Maximalwerte beträgt etwa 30 mg/g. Der größte Anteil besteht aus Blei und Zink.

Die Summe der Klasse I der TA-Luft beträgt maximal 3,33 mg/g, die der Klasse II 0,42 mg/g, die der Klasse III 23,71 mg/g. Bei einem maximalen Staubgehalt von 50 mg/m<sup>3</sup> im Reingas ergeben sich folgende Emissionswerte:

**Tabelle 7.3.7.3.:** *Schwermetallemissionen nach den Klassen der TA-Luft aufgliedert:*

	<b>Emissionswert</b>
Klasse I	0,17 mg/m <sup>3</sup>
Klasse II	0,02 mg/m <sup>3</sup>
Klasse III	1,19 mg/m <sup>3</sup>

Damit können die Grenzwerte der TA-Luft (1986) bezüglich Schwermetallen eingehalten werden.

Ein Vergleich mit den Bestimmungen der 17. BImSchV ergäbe (unter Berücksichtigung des anderen Sauerstoffbezugswertes) für alle Werte außer Cd und Tl eine Überschreitung des Grenzwertes:

**Tabelle 7.3.7.4.:** *Vergleich der Schwermetallemissionen des Zementwerkes Längenfeld mit den Grenzwerten der 17. BImSchV.*

<b>Schwermetall</b>	<b>Emission (auf 11% O<sub>2</sub> bezogen)</b>	<b>Grenzwert</b>
Cd+Tl	0,052 mg/m <sup>3</sup>	0,05 mg/m <sup>3</sup>
Quecksilber	0,10 mg/m <sup>3</sup>	0,05 mg/m <sup>3</sup>
Restliche außer Zn	1,10 mg/m <sup>3</sup>	0,50 mg/m <sup>3</sup>
Restliche außer Zn und Pb	0,14 mg/m <sup>3</sup>	0,50 mg/m <sup>3</sup>

Aus obiger Aufstellung geht hervor, daß Quecksilber und Blei die kritischen Emissionen bezüglich der Einhaltung der Schwermetallgrenzwerte der 17. BImSchV darstellen.

## 7.4 EMISSIONSMINDERUNGSTECHNIKEN

### 7.4.1 NO<sub>x</sub>

Folgende Minderungsmöglichkeiten sind denkbar und bei Zementwerken teilweise erprobt. Sie können in primäre und sekundäre Maßnahmen unterteilt werden. Unter primären Maßnahmen werden solche verstanden, die die Entstehung von NO<sub>x</sub> reduzieren. Dazu zählen:

- Senkung des Luftüberschusses im Drehofen [Ruhland 1994]
- Vergleichmäßigung des Ofenbetriebes [Xeller 1994]
- Verringerung des Primärluftanteiles der Feuerung [z.B. Nielsen 1991]
- NO<sub>x</sub>- arme Brenner [Ruhland 1994]
- Vermeiden von Überbrennen des Klinkers [Kreft 1990], d.h. es sollten nur solche Temperaturen im Feuerraum eingestellt werden, die einen für die Klinkerqualität akzeptablen Freikalkgehalt ergeben.
- Fahren des Ofens bei Teillast, um einen weiteren freien Regelparameter (Last) zu gewinnen.
- Kalzination, um die Drehofenfeuerung thermisch zu entlasten.

Zu den Sekundärmaßnahmen, also die Reduktion von bereits gebildetem NO<sub>x</sub>, zählen

- Gestufte Verbrennung von Kalzinierbrennstoff [z.B. Nielsen 1991].
- Verwendung von stickstoffarmem Brennstoff in der Zweitfeuerung [Ruhland 1994]
- Selektive, nicht katalytische Reduktion von NO<sub>x</sub> (SNCR) mit Ammoniak
- Selektive katalytische Reduktion von NO<sub>x</sub> mit Ammoniak (SCR)

Aus den verschiedenen Berichten über NO<sub>x</sub>-Minderungstechniken geht hervor, daß den hohen NO<sub>x</sub>- Emissionen nur mit einem durchgehenden Anlagenkonzept unter Einbindung verschiedener Einzelmaßnahmen beizukommen ist. Wie in nachfolgenden Kapiteln zu sehen ist, konzentrieren sich die derzeit untersuchten Maßnahmen vor allem auf primäre Minderungsmaßnahmen. Oft wird jedoch die NO<sub>x</sub>-Minderung durch eine Erhöhung des Energieverbrauches der Anlage, instabiles Anlageverhalten oder Qualitätseinschränkungen erkauft und insbesondere durch eine Erhöhung der CO-Emissionen.

Obwohl derzeit katalytische Minderungsmaßnahmen in der Zementindustrie kaum untersucht werden, wäre hier insofern ein Potential für zukünftige Entwicklungen zu sehen, da mittels SCR-Technik sehr hohe Minderungsraten erzielt werden können. Aus der Erfahrung bei der Entstickung von Abgasen aus Kesselanlagen kann mit Minderungsraten bis 90% und höher gerechnet werden.

Eine Emissionsminderung auf Werte unter 500 mg/m<sup>3</sup> NO<sub>2</sub> wäre unter dieser Annahme auch bei einer Rohgasbelastung über 2000 mg/m<sup>3</sup> NO<sub>2</sub> zu erreichen.

#### 7.4.1.1 Primärmaßnahmen

Die Senkung des Luftüberschusses im Bereich der Primärfeuerung ist nur bei sehr gleichmäßigem Ofenbetrieb möglich. Da für einen guten Klinkerbrand immer oxidierende Brennbedingungen eingestellt werden müssen, muß zur Sicherheit bei höherem Luftüberschuß gearbeitet werden. Schwankungen beim Luftmassenstrom, Änderungen der Rohmehlzusammensetzung und Änderungen des Kühlverhaltens des Klinkerkühlers führen zu Änderungen im Flammenverhalten.

In erster Linie eine Reduktion der thermischen NO-Bildung durch eine langsame Mischung des Brennstoffes mit Luft und Sauerstoff zu erreichen, damit flüchtige Bestandteile unterstöchiometrisch verbrennen. Dazu werden möglichst kleine Mengen an Primärluft (Transportluft) und eine hohe Brennstoffkonzentration während des Entgasungsvorganges (im Falle einer Kohlefeuerung) eingesetzt. Sekundärluft soll sich erst nach vollständiger Entgasung mit dem Brennstoff mischen.

Durch diese Maßnahmen erreicht man eine kurze Verweilzeit im für die NO<sub>x</sub>-Bildung kritischen Hochtemperaturbereich und im Bereich langer Verweilzeit niedrige Temperaturen und geringen Sauerstoffgehalt.

#### 7.4.1.2 NO<sub>x</sub>-arme Brenner

Unter NO<sub>x</sub>-armer Feuerungstechnik ist die Verwendung spezieller Brenner zu verstehen, die mit dem Ziel einer Reduzierung der NO<sub>x</sub>-Bildung entwickelt wurden. Sie unterscheiden sich von Brennern älterer Bauart durch eine neuartige Gestaltung der Drall-, Axial- und Förderluftzuführung und eine veränderte Flammenausbildung.

Eine Möglichkeit, der NO<sub>x</sub>-Minderung besteht darin, bei einem Dreikanalbrenner Inertgas (z.B. Ofenabgas) der Primärluft zuzumischen. Xeller [Xeller 1987] berichtet NO-Minderungen bis 30%. Betriebsversuche im Werk Retznei (Österreich) waren aber nicht erfolgreich, da die Drehofenflamme an Stabilität verlor und keine merkliche NO-Minderung nachgewiesen werden konnte [Breitenbaumer 1992].

Eine weitere Möglichkeit besteht in der Eindüsung von Wasser in die Flamme, um Temperaturspitzen abzubauen. Neben der NO<sub>x</sub>-Minderung soll Wasser eine bessere Wärmeübertragung auf das Brenngut und eine bessere Sinterbarkeit bewirken. Versuche im Werk Retznei führten zu einer 40 prozentigen NO<sub>x</sub>- Minderung bei Wassereindüsung in einen normalen Dreikanalbrenner. Dabei stieg der Wärmebedarf der Anlage um etwa 58 kJ/kg Klinker (das sind rund 2% des Gesamtwärmebedarfs). Beim später eingesetzten ROTAFLAM<sup>®</sup>-Brenner konnte durch Wassereindüsung keine NO<sub>x</sub>-Minderung erzielt werden [Breitenbaumer 1992].

Durch den Einsatz eines Kohlestaubbrenners mit geänderter Luftführung (ROTAFLAM-Brenner) konnte eine NO<sub>x</sub>-Minderung von 34-56% gegenüber einem konventionellen Dreikanalbrenner erzielt werden. Die berichtete Minderungsrate kann jedoch nicht nur auf den Ersatz des Brenners zurückgeführt werden, da in dem betreffenden Werk gleichzeitig verschiedene Minderungsmaßnahmen durchgeführt wurden. Tabelle 7.4.1.1.4. gibt die Betriebsergebnisse der Ofenanlage Retznei mit Dreikanalbrenner und ROTAFLAM- Brenner wieder.

**Tabelle 7.4.1.1.4:** NO<sub>x</sub>- Emissionen verschiedener Brennersysteme [Breitenbaumer 1992] bezogen auf 10% Sauerstoff und Normalbedingungen

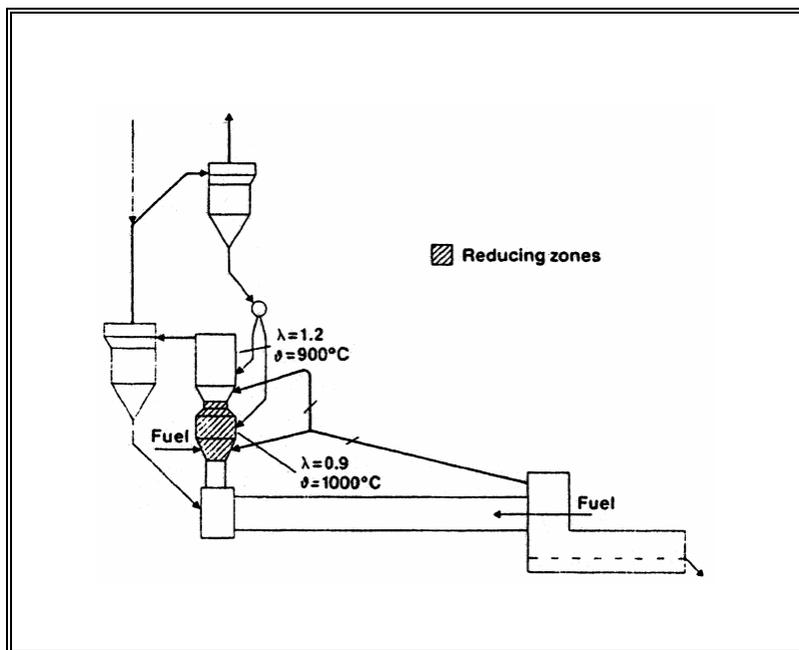
	Dreikanalbrenner		ROTAFLAM-Brenner	
	normal	mit H <sub>2</sub> O	normal	normal
Beobachtungsdauer	15 Tage	15 Tage	15 Tage	16 Tage
Mittelwert (mg/m <sup>3</sup> )	1120	670	740	490
Standardabweichung (mg/m <sup>3</sup> )	380	200	270	260
Minderung	0%	40%	34%	56%

Nach [Kirsch, 1994] werden für NO<sub>x</sub>-arme Brenner im Vergleich zu konventionellen Brennerausführungen eine NO<sub>x</sub>-Emissionsminderungsrate in der Größenordnung von 10 - 30 % angegeben. Verzögernd bei der Einführung dieser Neuentwicklung hat sich allerdings ausgewirkt, daß in einigen Einsatzfällen neben brenntechnischen Schwierigkeiten auch Ansatz- und Verschleißprobleme zu verzeichnen waren. Zudem konnten die an einzelnen Anlagen erreichten Emissionsminderungsraten bei anderen Anlagen nicht immer nachgewiesen werden [Kirsch, 1994]

#### 7.4.1.3 Stufenverbrennung

Die Stufenverbrennung wird in Kalzinatoröfen eingesetzt. Sie basiert darauf, daß nach dem Drehrohröfen ein Bereich mit Sauerstoffmangel ( $\lambda=0,9$ ) eingestellt wird, um NO zu reduzieren. Im nachfolgenden Bereich werden wieder oxidierende Verhältnisse eingestellt ( $\lambda=1,2$ ) um verbliebene unverbrannte Kohlenwasserstoffe zu verbrennen. Da das Temperaturniveau deutlich geringer ist, wird weniger thermisches NO gebildet.

Es gibt etliche Varianten der Stufenverbrennung, z.B. Pyroclon (KHD) oder Multi Stage Combustion (Polysius). Zwei Verfahren sind exemplarisch in Abb. 7.4.1.2.1. dargestellt.



**Abb. 7.4.1.2.1.:** Das FLS-LOWNOX ILC-System [Nielsen 1991]

Aus theoretischen Berechnungen ist eine maximale NO<sub>x</sub>-Minderung bis zu 50% zu erwarten [Scheuer 1987]. In wieweit diese Minderungsraten im praktischen Betrieb zu erreichen sind, muß erst überprüft werden. In den einschlägigen Veröffentlichungen wird darauf hingewiesen, daß die Minderungsrate vom Ausgangsniveau abhängt.

Die Stufenverbrennung kann auch durch ein spezielles Design des Kalzinators gewährleistet werden [z.B.: Jorget 1993]. In einer Pilotanlage wurde ein Rückgang der NO<sub>x</sub>-Emissionen um 50% bei Verwendung einer Kohle mit 25% flüchtigen Bestandteilen als Brennstoff gemessen. Der Kalzinator wurde nicht mit Ofenabgasen betrieben. Es wurden Emissionen von 200 mg/m<sup>3</sup> bis 500 mg/m<sup>3</sup> NO<sub>x</sub> gemessen (CO-Emissionen wurden nicht angeführt).

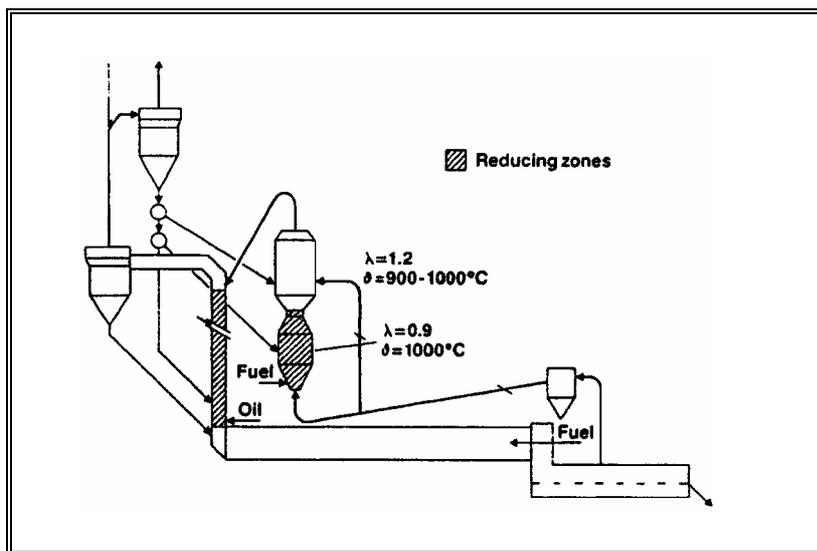


Abbildung 7.4.1.2.2.: FLS-LOWNOX SLC-System [Nielsen 1991]

Ebenfalls zu der Methode der Stufenverbrennung kann ein Betriebsversuch der Spenner Zementwerke in Erwitte (Deutschland) gezählt werden [Billhardt 1994]. Bei einem 500.000 Jahrestonnen - Ofen mit fünfstufigem Wärmetauscher, Vorkalzinator und Tertiärluftleitung wurde eine gestufte Kalzination derart realisiert, daß der Kalzinator zweigeteilt wurde. Das Rohmehl nach der vierten Zyklonstufe wird unter reduzierenden Verhältnissen gebrannt. Danach wird das Kalzinatorabgas mit entstaubter Tertiärluft in einer Wirbelkammer vermischt, um CO vollständig zu verbrennen. Ein Teil des Brennstoffes der Zweitfeuerung kann der Tertiärluft zugegeben werden (je nach betriebstechnischen Erfordernissen).

Zu Betriebsproblemen führten Ansätze in der Wirbelkammer. Die folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse der Betriebsversuche. Die Versuche A und B unterscheiden sich durch die Aufteilung der Brennstoffzufuhr in den Kalzinator bzw. in die Tertiärluftleitung.

**Tabelle 7.4.1.2.1.: Betriebsversuche zur NO<sub>x</sub>-Minderung durch Stufenverbrennung und Wirbelkammer - Tagesmittelwerte [Billhardt 1994]**

	Referenz	Direktbetrieb	
		Versuch A	Versuch B
O <sub>2</sub>	7,6	7,4	7,1
CO	533	1279 +300/-370	684 +383/-174
NO <sub>2</sub> (10% O <sub>2</sub> )	1005	625 +114/-110	875 +220/-220
Minderung	0%	38%	13%

Aus dieser Tabelle ist deutlich der Zusammenhang zwischen NO<sub>x</sub>- und CO- Emissionen zu erkennen.

#### 7.4.1.4 SNCR-Verfahren:

Beim SNCR Verfahren werden Ammoniak, Harnstoff oder andere ammoniakhaltige Stoffe dort in den Kalzinator eingedüst, wo die Gastemperatur zwischen 900 und 1000 °C beträgt. NO<sub>2</sub>-Minderungsraten von 60-70% werden berichtet [Nielsen 1991].

Eine ähnliche Minderungsrate (nämlich 60-65%) wurde im Zementwerk Siggenthal beobachtet, welches nach dem SNCR-Verfahren entstickt. Ammoniak wird vor der ersten Zyklonstufe bei etwa 1000°C eingedüst. Der NO-Gehalt des Rohgases wurde von 1200 bis 1500 mg/m<sup>3</sup> auf etwa 700 bis 750 mg/m<sup>3</sup> gesenkt, um die Erfordernisse der Schweizer Luftreinhalteverordnung zu erfüllen. Der Ammoniakschlupf wurde mit 30 mg/m<sup>3</sup> angegeben.

Neben einigen anderen Maßnahmen zur Minderung der NO<sub>x</sub>- Emissionen wurde im Zementwerk Dyckerhoff (Wiesbaden) das SNCR- Verfahren mit Ammoniak-Wasser getestet. Die Anlage besteht aus einem 840 t/d Drehofen mit Kalzinator und Tertiärluftleitung [Ruhland 1994]. Die Emissionen betragen wegen schwer brennbarem Klinker rund 2000 mg/m<sup>3</sup>.

Die Ofenabluft hat Temperaturen von 1050 bis 1200 °C, während nach der untersten Zyklonstufe Temperaturen um 850°C herrschen. Das entsprechende Temperaturfenster für die SNCR mußte durch technische Maßnahmen eingestellt werden. Das geschah durch eine räumliche Trennung der SNCR und der Vorkalzination. Die Temperatureinstellung erreichte man dadurch, daß man einen Teil des 750°C heißen Rohmehls aus der vorletzten Zyklonstufe in den Reaktionsschacht der SNCR einbrachte. Weil eine Messung der NO-Konzentration am Ofeneinlauf an Materialproblemen scheiterte, wurde die Regelung der Ammoniakdosierung über einen konstanten NO<sub>x</sub>-Emissionswert getätigt.

Durch Anwendung der SNCR- Technik konnte der Tagesmittelwert auf 1000 mg/m<sup>3</sup> gesenkt werden. Allerdings erfüllen die Halbstundenmittelwerte nicht die Anforderungen der TA-Luft hinsichtlich der Auswertung der Meßwerte (97% Perzentile). Derzeit müssen Maßnahmen getroffen werden, die die Betriebssicherheit der Anlage gewährleisten. Weiters müssen noch Untersuchungen über NH<sub>3</sub>-Schlupf, Kreislaufbildungen und das Langzeitverhalten getätigt werden.

In der Ofenlinie II der Heidelberger Zementwerke in Burglengenfeld wurde ebenfalls das SNCR-Verfahren ausprobiert [Xeller 1994]. Im Unterschied zum Zementwerk Dyckerhoff in Wiesbaden besitzt das Zementwerk Burglengenfeld einen zweisträngigen, vierstufigen

Vorwärmer, aber keine Tertiärluftleitung und keinen Kalzinator. Das Ammoniakwasser konnte aufgrund der Temperaturverhältnisse direkt in die Steigleitungen zur untersten Zyklonstufe eingebracht werden.

Der NO<sub>x</sub>- Jahresmittelwert dieser Ofenlinie betrug 1991 etwa 1300 mg/m<sup>3</sup> und 1992 etwa 1500 mg/m<sup>3</sup>. Aufgrund von Schäden am Ofen betrugen die NO<sub>x</sub>- Emissionen zum Zeitpunkt der ersten Versuche (Herbst 1993) 1100 bis 1400 mg/m<sup>3</sup>. Unter diesen Randbedingungen konnte durch NH<sub>3</sub>-Eindüsung ein Emissionswert unter 800 mg/m<sup>3</sup> erreicht werden. Der Abschluß der Versuche wird Ende 1995 erwartet.

#### 7.4.1.5 SCR - Technik

Die katalytische NO<sub>x</sub>- Minderung mit Ammoniak findet im Gegensatz zur SNCR-Technik bei niedrigeren Temperaturen (300-400°C oder darunter, je nach Katalysator) statt. Dieser Temperaturbereich herrscht z.B. nach der Zyklonvorwärmung vor. Laborveruche von Krupp - Polysius [Rose 1991] bei hohen Abgasstaubgehalten von 32 g/m<sup>3</sup> mit einem sogenannten „High-Dust“ - Katalysator waren wenig erfolgreich, da sich innerhalb einer halben Stunde der Druckverlust verdoppelte.

Rose berichtet auch von Laborversuchen mit Aktivkohlen und Aktivkoksen als DeNO<sub>x</sub>-Katalysatoren, die in niedrigem Temperaturniveau eingesetzt werden könnten [Rose 1991]. In den Laborversuchen wurde die Wirksamkeit von Braunkohlenfeinkoks in Hinblick auf die katalytische NO-Reduktion erfolgreich nachgewiesen.

Nach einer Auskunft der Jura Cementwerke (Wildegg- Schweiz) [Kramer 1994] hat die Firma Lurgi ein Patent für ein SCR - DeNO<sub>x</sub>-Verfahren, das für Zementwerke in Frage kommt.

Das Verfahren basiert auf der Verwendung von FeSO<sub>4</sub> als Katalysator zur Reduktion von NO<sub>x</sub> mit NH<sub>3</sub> bei Temperaturen von ca. 300 °C. Der Katalysator soll im Wirbelbett eingesetzt werden. Es ist geplant, den verbrauchten Katalysator als Rohstoff für die Zementherstellung zu verwenden. Dieses Verfahren wurde bei einem Pilotversuch an einer Abfallverbrennungsanlage (mit zirkulierender Wirbelschicht- Feuerung) erprobt.

Bei der Zudosierung des Ammoniaks kann auf den geogenen Ammoniakgehalt der Rohstoffe Rücksicht genommen werden.

Rückfragen bei Lurgi ergaben, daß für 1995 eine großtechnische Versuchsanlage mit diesem Verfahren in Betrieb genommen werden soll. Aus diesem Grund können derzeit keine weiteren Auskünfte erteilt werden [Eschenburg 1994].

Die SCR-Technik, mit der sich die NO<sub>x</sub>-Emissionen über 90 % reduzieren lassen, wurde bisher in der Zementindustrie unzureichend erprobt. Die SCR-Technik hat sich bei Steinkohle-, Braunkohle und Ölfeuerungen, bei Abfallverbrennungsanlagen, in der Glasindustrie und bei der Salpetersäureherstellung gut bewährt. Deshalb sollte sich auch die Zementindustrie verstärkt mit der SCR-Technik befassen.

#### 7.4.2 Staub

Zur Entstaubung von Abgasen aus Zementöfen werden weltweit hauptsächlich Elektrofilter verwendet. Bei Wärmetauscheröfen haben sich Elektrofilter in Kombination mit Verdampfungskühlern bewährt [Lips 1986]. Bei diesem System wird im Direktbetrieb das Gas durch Wassereindüsung von 350°C auf etwa 150°C abgekühlt. Die Wassereindüsung kann im Verbundbetrieb unterbleiben, weil das Ofenabgas in der Mahltrocknungsanlage ausreichend Wasser aufnimmt. Auch bei Umschalt- und Mischbetrieb kann das Abgas

entsprechend konditioniert werden, sodaß die Entstaubungsaggregate bei jedem Ofenbetriebszustand verwendet werden können.

Im Zementwerk Gmunden sind zwei Elektrofilter in Serie geschaltet. In diesem Zementwerk lag 1993 der Jahresmittelwert für Staub bei  $5,4 \text{ mg/Nm}^3$  bei einer Bandbreite der Tagesmittelwerte von  $0,4 - 19,8 \text{ mg/Nm}^3$  [Boos et al., 1994].

Eine andere Möglichkeit bietet das Heißelektrofilter wenn nicht genügend Kühlwasser zur Verfügung steht. Da bei dieser Verfahrensvariante eine bestimmte Mindesttemperatur eingehalten werden muß, geschieht die Entstaubung beim Verbundbetrieb in separaten Filtern.

Lips beschreibt die Anwendung eines Heißgasfilters mit Pulsgenerator zur Entstaubung von Zementanlagen im Direkt- und Verbundbetrieb ohne die Notwendigkeit einer Vorkonditionierung [Lips 1986]. Allerdings muß eingeschränkt werden, daß Lips in seiner Veröffentlichung die Einhaltung eines Emissionswertes von  $50 \text{ mg/m}^3$  Staub anführt, was aus heutiger Sicht nicht zufriedenstellend ist.

Ebenfalls eingesetzt werden Tuchfilter zur Entstaubung von Ofenabgasen [Cheney 1987]. Tuchfilter werden neben Elektrofiltern hauptsächlich zur Entstaubung von Transport- und Siloeinrichtungen, sowie Klinkerkühlerabluft verwendet [Kroboth 1986].

Im Hinblick auf die Abluft von Klinkerkühlern sind neuere Entwicklungen interessant, die die Kühlerabluft für den Verbrennungsprozeß (Sekundärluft und Tertiärluft) verwenden, wodurch die Notwendigkeit einer separaten Entstaubung entfällt.

### 7.4.3 SO<sub>2</sub>

Wie bereits angeführt, sind höhere SO<sub>2</sub>-Emissionen nur zu erwarten, wenn der Alkalienüberschuß im Ofen zu gering ist, nicht sulfatischer Schwefel über das Rohmehl eingebracht wird, oder ein Heißgasbypass installiert wurde.

Sind nur geringe Minderungsraten notwendig, kann Kalkhydrat oder gebrannter Kalk in die oberen Vorwärmerstufen eingebracht werden. Die besten Ergebnisse wurden durch Zugabe von pulverisiertem Ca(OH)<sub>2</sub> zwischen die beiden oberen Zyklonvorwärmerstufen erzielt [Nielsen 1991].

Für höhere SO<sub>2</sub>-Minderungsraten ist eine separate trockene SO<sub>2</sub>-Absorptionsanlage günstiger. Eine solche Anlage, die nach dem Prinzip der zirkulierenden Wirbelschicht arbeitet, wurde im Zementwerk Untervaz/Schweiz in Betrieb genommen. Dadurch konnten die SO<sub>2</sub>-Emissionen von  $3600 \text{ mg/m}^3$  auf  $400 \text{ mg/m}^3$  gesenkt werden. [Nielsen 1991].

Zur SO<sub>2</sub>-Minderung von Bypassgasen wurde ein Gas-Suspensions-Absorber entwickelt. Ein Teil des im Heißgaszyklon abgeschiedenen Bypassstaubes rezirkuliert über den Austritt des Bypassgases. Dadurch wird - trotz geringer Staubmengen - eine hohe Absorptionsrate des im Bypassgas enthaltenen SO<sub>2</sub> ermöglicht. Je nach betrieblichen Erfordernissen kann auch Kalkhydrat oder kalziniertes Rohmehl zusätzlich zudosiert werden [Nielsen 1991].

### 7.4.4 NH<sub>3</sub>

Spezifische Minderungstechniken für Ammoniak sind nicht bekannt. Allerdings wird im Zementwerk Siggenthal der Holderbank Zementgruppe weltweit einzigartig ein Koksfilter zur Emissionsminderung eingesetzt [Holderbank 1994]. Dies wurde aufgrund der hohen SO<sub>2</sub>, VOC und Ammoniakbelastung der Abgase notwendig. Aus diesem Grund konnte auch ein SNCR-Verfahren zur NO<sub>x</sub>-Emissionsminderung eingesetzt werden, da der Ammoniak schlupf des SNCR-Verfahrens von über  $30 \text{ mg/m}^3$  in der Größenordnung der rohstoffbedingten

Emissionen lag und ohnedies durch das Koksfilter adsorbiert wird. Der beladene Koks wird in der Primärfeuerung verbrannt.

## **8 KRITERIEN FÜR DEN EINSATZ VON ABFÄLLEN ODER RESTSTOFFEN IN DER ZEMENTINDUSTRIE**

Aufgrund der Anforderungen an das Produkt und den Produktionsprozeß (einschließlich behördlicher Auflagen) unterliegen Roh- und Brennstoffe für die Zementproduktion bestimmten Kriterien seitens des Herstellers. Sie beziehen sich vor allem auf den Eintrag störender Begleitelemente in den Klinker und auf Stoffe, die in weiterer Folge zu einer Überschreitung von Emissionsgrenzwerten führen.

Diese Kriterien werden auch auf Abfälle und Reststoffe angewandt. Das bedeutet, daß nur Abfälle in der Zementindustrie verwertet werden können, die keine systemfremden Komponenten enthalten.

Aus der Sicht der Zementwerke sind Abfälle ein Ersatz für Roh- und Brennstoffe, sodaß eine Nutzung des Abfalls im engeren Sinn vorliegt.

Neben den Kriterien, die der Zementherstellungsprozeß erfordert, sind solche von allgemeinem Interesse zu nennen. Zu diesen Interessen gehören u.a. Luftreinhaltung (CO<sub>2</sub>-Minderung, Emissionsminderung von toxischen Stoffen), geordnete Abfallwirtschaft (mit dem Ziel einer weitestgehenden Rohstoffnutzung, respektive Abfallvermeidung), Energiewirtschaft bis hin zur Versorgung mit Konsumgütern und Beschäftigungspolitik. Keiner dieser Bereiche kann isoliert betrachtet werden, einige fordern allerdings entgegengesetzte Kriterien.

### **8.1 ALLGEMEINE KRITERIEN**

In diesem Kapitel soll qualitativ angeführt werden, welche Kriterien die oben genannten unterschiedlichen Zielvorstellungen benötigen und wo Konfliktpunkte bestehen bzw. zu erwarten sind. Die Auflistung der im Zementprozeß prinzipiell einsetzbaren Abfälle in den Tabellen 8.1.1.1. und 8.1.1.2. stellen eine Diskussionsgrundlage dar, wobei ökologische Aspekte nicht berücksichtigt wurden sondern vorallem verfahrenstechnische Überlegungen angestellt wurden.

#### **8.1.1 Kriterien für den Zementherstellungsprozeß**

Die Zementherstellung ist mit einem sehr großen Umschlag von Rohmaterial verbunden. Der Herstellungsprozeß selbst, vor allem der Brennprozeß reagiert äußerst sensibel auf Änderungen in der Rezeptur, beim Chargieren oder bei Umstellungen des Brennstoffes. Da in den angegebenen Fällen die Änderung auch durch den Einsatz von Abfällen zustandekommen kann, sollten sie möglichst selten durchzuführen sein. Daraus ergibt sich folgendes Anforderungsprofil an einsetzbaren Abfällen:

Abfälle, die bei der Zementherstellung verwertet werden können, müssen

- in ausreichender Menge vorhanden sein (> 10.000 t/a),
- geringe analytische Schwankungsbreiten aufweisen,
- gut förder- und mischbar sein und
- die Einhaltung von Emissionsgrenzwerten und hoher Zementqualität garantieren.

Weiters muß

- die Arbeitsplatzsicherheit gewährleistet
- und der Einsatz von Abfällen wirtschaftlich interessant sein.

Letztere Forderung ergibt sich aus der Forderung an Betriebe aus privater Hand, kostendeckend zu arbeiten.

Unterschieden wird im allgemeinen in Brennstoffe und mineralische Stoffe, wobei eine Trennung nicht strikt durchführbar ist (z.B. bei Brennstoffen mit hohem Aschegehalt oder mineralischen Stoffen mit organischen Verunreinigungen).

**Tabelle 8.1.1.1.:** *Prinzipiell im Zementherstellungsprozeß einsetzbare Abfälle (B... als Brennstoff einsetzbar, M... als mineralische Komponente einsetzbar) SN bezeichnet die Abfallschlüsselnummer der ÖNORM S 2100.*

Einsatzart	SN	Beschreibung
B	121	Abfälle aus der Produktion pflanzlicher und tierischer öle
B	125	Emulsionen und Gemische mit pflanzlichen und tierischen Fettprodukten
B	171	Holzabfälle aus der Bearbeitung
B	172	Holzabfälle aus der Anwendung
BM	184	Rückstände aus der Altpapierverarbeitung
BM	187	Papier- und Pappeabfälle
M	311	Ofenausbrüche, Hütten- und Gießereischutt
M	312	Metallurgische Schlacken, Krätzen, Stäube
BM	313	Aschen, Schlacken, Stäube aus Verbrennung
M	314	Sonstige feste mineralische Abfälle
BM	316	Mineralische Schlämme
M	513	Sonstige Oxide und Hydroxide
M	51517	Natriumsulfat
BM	541	Abfälle von Mineralölen und synthetischen Ölen
B	542	Abfälle von Fetten und Wachsen aus Mineralöl
B	544	Abfälle von Emulsionen und Gemischen von Mineralölprodukten
BM	545	Rückstände aus der Erdölförderung
BM	547	Mineralölschlämme
B	548	Rückstände aus Mineralölraffinerien
BM	549	Sonstige Abfälle von Mineralölprodukten und aus der Erdölverarbeitung
B	553	Abfälle von halogenfreien organischen Lösemitteln und Lösemittelgemischen
B	554	Lösemittelhaltige Schlämme, Betriebsmittel und wäßrige Gemische
BM	555	Abfälle von Farb- und Anstrichmitteln
B	571	Ausgehärtete Kunststoffabfälle
B	573	Kunststoffschlämme und -emulsionen
BM	575	Feste Gummiabfälle einschließlich Altreifen
BM	577	Gummischlämme und -emulsionen
B	581	Textilabfälle und -schlämme
B	594	Detergentien- und Waschmittelabfälle
BM	911	Hausmüll
BM	912	Hausmüllähnliche Gewerbeabfälle
BM	945	Stabilisierte Schlämme aus mechanisch- biologischer Abwasserbehandlung
BM	948	Schlämme aus der Abwasserbehandlung

Diese Liste zeigt, daß in vielen Fällen sowohl der Beitrag eines Abfalls zur Wärmeerzeugung, als auch als mineralische Komponente denkbar ist. Das gilt insbesondere für Brennstoffe mit hohem bis sehr hohem Aschegehalt oder mineralische Komponenten, die z.B. mit Ölen oder Lösungsmitteln verunreinigt sind. Nicht in Frage kommen Metalle und Metallschlämme (außer Aluminium, das beim Brennprozeß zu  $Al_2O_3$ - einer Rohmehlkomponente- oxydiert wird), radioaktive Substanzen, infektiöse Substanzen (wegen der Arbeitshygiene) und Substanzen mit hoher Geruchsbelästigung (z.B. nicht stabilisierte Klärschlämme).

Anhand einiger konkreter Beispiele wird nun detaillierter auf den möglichen Einsatzort bei der Zementerzeugung eingegangen.

Die Einsatzbereiche für Abfälle und Reststoffe im unmittelbaren Bereich der Zementherstellung sind

- die Zugabe als Rohmehlkomponente (R)
- Zugabe als Rohstoff am Ofeneinlauf (O)
- die Verwendung als Brennstoff der Primärfeuerung (P)
- die Verwendung als Zusatzbrennstoff in der Sekundärfeuerung (S)
- die Zumahlung zum Klinker (Z)

**Tabelle 8.1.1.2.:** Möglicher Einsatzort im Zementherstellungsprozeß für bestimmte Abfälle (R.. Rohmehlkomponente, O... Einsatz im Ofeneinlauf, P.. Primärfeuerung, S... Sekundärfeuerung, Z... Zumahlstoff) Abfälle, die in österreichischen Zementwerken eingesetzt werden, sind mit "#" bezeichnet.

Stoffbezeichnung	S2100	Einsatzort
# Altöl	54102	--P--
Altpapier	18700	--PS-
Aluminiumoxidschlamm	31627	R----
# Altreifen	57502	-O-S-
Biomasse (Holz)	17000	--PS-
Bleicherde	54801	-O-S-
BRAM	91101	--PS-
# Flugasche (Kohle)	31301	---SZ
# Flüssigkoks	54919	--PS-
# Gipsbruch	31438	R--Z
# Gummiabfälle	57500	-O-S-
# Guss-Sande	31425	RO---
# Hochofenschlacke	31218	R--Z
Holzabfälle (kontam.)	17200	--PS-
Kommunal-Klärschlamm	94500	--PS-
# LD-Schlacke	31220	R--Z
Ölschlämme	54700	--PS-
# Organ. Lösungsmittel	55000	--PS-
PCB-Öle	59901	--P--
# Petrolkoks	54919	-OPS-
# Kunststoff- und Gummiabfälle	57 *	--OP--
# REA-Gips	31315	R--Z
Sägespäne	17103,17210	--PS-
Schredder-Abfälle	57800	---S-
Steinkohlenflugasche	31301	-OPS-
Waschberge	31625	-O-S-
# Zellulose-Rückstände	18100	-O-S-

\* Abfallstoffe der Guppe 57 „Kunststoff- und Gummiabfälle“ mit Ausnahme von 57116 PVC-Abfälle und Schäume auf PVC-Basis, 57126 fluorhaltige Kunststoffabfälle, 57201 Weichmacher mit halogenierten organischen Bestandteilen, 57305 Kunststoffschlamm, lösemittelhaltig, mit halogenierten organischen Bestandteilen, 57306 Kunststoffschlamm, lösemittelhaltig ohne haogenierte organische Bestandteile, 57702 bis 57706 Gummischlämme und -emulsionen sind für den Versuchsbetrieb im Zementwerk Wietersdorf genehmigt.

Die Unterscheidung der Zugabe eines Rohstoffes als Rohmehlkomponente (also im Bereich des Mischers oder der Mühle) und der Zugabe im Ofeneinlauf ist deswegen notwendig, weil eventuelle organische Verunreinigungen nur dann zerstört werden können, wenn sie im Bereich höherer Temperatur, wie es am Ofeneinlauf der Fall ist, aufgegeben werden. Eine Aufnahme als Rohmehlkomponente würde zum Abschwelen dieser Verbindungen und damit zu einer erhöhten Belastung an unverbrannten Kohlenstoffverbindungen führen.

Gegebenenfalls müssen die Stoffe vor ihrem mechanisch, thermisch oder chemisch Einsatz konditioniert werden, um etwa die Förderbarkeit zu ermöglichen oder eine gleichbleibende Qualität zu garantieren (was z.B. beim Einsatz von Altölen, die in Kleinchargen gesammelt werden, notwendig ist).

Einschränkungen ergeben sich vor allem aus dem Chlorgehalt, da Chlor, das nicht in den Klinker eingebunden wird, über interne Kreisläufe zur Bildung von Ansätzen aus Alkalichloriden führen kann und den Prozeß empfindlich stört.

Die obige Liste wurde ungeachtet der chemischen Zusammensetzung erstellt. Selbstverständlich muß die erforderliche Klinkerzusammensetzung gewährleistet sein. Das bedeutet, daß die Rohmehlzusammensetzung aufgrund der mineralischen Zusammensetzung von Asche und Abfällen korrigiert werden muß.

Durch die Forderungen an den Ofenbetrieb ergeben sich stoffliche und mengenmäßige Einschränkungen für den Einsatz bestimmter Rohmaterialien und Abfälle.

### 8.1.2 Kriterien für die Luftreinhaltung

Aufgrund der hohen Flammentemperatur der Primärfeuerung werden organische Schadstoffe (PCB, Dioxine, polykondensierte Aromaten etc.) praktisch vollständig zerstört.

Werden jedoch organische Stoffe im Bereich der Sekundärfeuerung oder als Rohmehlkomponente eingesetzt, ist mit erhöhten Emissionen von unverbrannten Kohlenwasserstoffen und CO zu rechnen.

Ein weiteres Kriterium ist die insgesamt dem System zugeführte Menge flüchtiger Schwermetalle bzw. Schwermetalle, die flüchtige Verbindungen bilden, vor allem Quecksilber und Thallium.

Bei flüchtigen Metallen (Tl, Zn, Cd, Pb) kann es zu einer Anreicherung in internen oder externen Kreisläufen kommen, sodaß für eine Senke im Prozeß zu sorgen ist, damit diese Metalle nicht emittiert werden.

Eine mögliche Senke ist dadurch gegeben, daß Ofenstaub bzw. Heißmehl nicht oder nur teilweise wieder in den Brennprozeß eingebracht wird. Die wichtigste Senke ist der Klinker selbst. Problematisch ist von den angegebenen Elementen hauptsächlich Tl, das eine sehr geringe Einbindungsrate in Klinker aufweist.

Schwefel, der in der Hauptfeuerung eingebracht wird, wird zu SO<sub>3</sub> oxidiert und als Alkalisulfat (bei ausreichendem Alkaliangebot) in den Klinker eingebunden. Mit erhöhten Emissionen ist dann zu rechnen, wenn zu wenig Alkalien vorhanden sind, oder der Schwefel über das Rohmehl eingebracht wird, und ohne Reaktion mit Alkalien emittiert wird.

Neben den angeführten kritischen Parametern, denen besondere Beachtung beim Einsatz von Abfällen in der Zementindustrie zu geben ist, ist festzuhalten, daß beim Einsatz von Abfällen in der Zementindustrie jene Emissionsgrenzwerte anzustreben sind, die auch für spezielle Abfallbehandlungsanlagen Gültigkeit haben.

### 8.1.3 Kriterien für die Abfallwirtschaft

Gemäß österreichischem Abfallwirtschaftsgesetz ist die Abfallwirtschaft danach auszurichten, daß

- schädliche Auswirkungen auf die Umwelt so gering wie möglich gehalten werden
- Rohstoff- und Energiereserven geschont werden
- der Verbrauch an Deponievolumen so gering wie möglich gehalten wird
- nur solche Stoffe als Abfälle zurückbleiben, deren Ablagerungen kein Gefährdungspotential für nachfolgende Generationen darstellt.

Dabei gilt die höchste Priorität der Abfallvermeidung, dann der Abfallverwertung (sofern dies ökologisch vorteilhaft, technisch möglich und mit keinen unverhältnismäßig hohen Kosten verbunden ist) und zuletzt der geordneten Entsorgung.

Das bedeutet, daß die ledigliche Verteilung von Abfällen über einen Produktstrom nicht im Sinne des AWG ist. Im Bezug auf die Zementherstellung müssen Kriterien geschaffen werden, die eine Beurteilung erlauben, ob ein Abfall nur verdünnt und verteilt oder verwertet wird.

### 8.1.4 Kriterien der Energiewirtschaft

Aus energiewirtschaftlicher Sicht ist der Verbrauch an Primärenergie und dessen Verringerung interessant, da Österreich praktisch ausschließlich Primärenergie importiert.

Es ist bereits möglich, mit Hilfe von brennbaren Abfällen und Reststoffen bis zu 50% des Primärenergiebedarfes eines Zementwerkes abzudecken. Der Holderbank-Konzern mit Sitz in der Schweiz beabsichtigt, bis zu 70% des Energiebedarfes aus Abfällen zu decken.

Wesentlich ist dabei, daß der Einsatz von Abfällen zu keiner signifikanten Erhöhung des Gesamtenergiebedarfes führt. Das kann vor allem bei solchen brennbaren Abfällen der Fall sein, die einen wesentlich höheren Wassergehalt als natürliche Brennstoffe haben.

Werden etwa 20% des Gesamtenergiebedarfes durch Altreifen gedeckt, erhöht sich der Energiebedarf der Anlage um etwa 3% (verglichen mit Heizöl oder Kohle), sodaß eine Netto-Ersparnis von rund 17% gegeben ist.

## 8.2 STOFFBEZOGENE KRITERIEN

Hinsichtlich ihrer Beschaffenheit hängen die anzuwendenden Kriterien vom geplanten Einsatzort im Zementwerk ab (Rohmehlkomponente, Zusatzstoff am Ofeneingang, Sekundärbrennstoff, Primärbrennstoff, Zumahlstoff).

Grundsätzlich sind Abfälle und Reststoffe für einen Einsatz in der Zementindustrie auszuschließen, die zu einer erhöhten Radioaktivität im Produkt oder in den Emissionen führen, sowie Stoffe die wegen der Infektionsgefahr zur Gefährdung des Personals aber auch der Anrainer führen können.

Kriterien, die die Einsatzmenge beschränken können, betreffen produktionstechnische, qualitätstechnische und umweltschutztechnische Belange. Die nachfolgende Tabelle stellt dar, welcher der drei Gründe beschränkend wirkt. Weiters ist angeführt, in welchem Einsatzbereich die genannten Verbindungen relevant sind.

**Tabelle 8.2.1.: Einschränkende Kriterien für den Einsatz von Abfällen in der Zementindustrie**

Stoff	kritischer Einsatzbereich	Grund der Beschränkung	Anmerkung
H <sub>2</sub> O	R--Z	-PQ	
SiO <sub>2</sub>	RPS-	-PQ	KSt,SM,TM,
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RPS-	-PQ	KSt,SM,TM,
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RPS-	-PQ	KSt,SM,TM,
CaO	RPSZ	-PQ	KSt,SM,TM,
MgO	RPSZ	-PQ	KSt, <5%MgO im Klinker
K <sub>2</sub> O	RPS-	-PQ	
Na <sub>2</sub> O	RPS-	-PQ	
SO <sub>3</sub>	RPSZ	-PQ	
S--	RPS-	U--	
Cl-	RPSZ	-PU	
C org	R--Z	U-Q	
Hg	RPS-	U--	Keine Senke im Zementprozeß
Tl	RPS-	U--	Kreislaufbildung, keine Senke
Cd	RPS-	U--	
Pb	RPS-	U-Q	
Cr	RPSZ	--Q	Arbeitshygiene
F	RPSZ	U-Q	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	RPSZ	--Q	
VOC	RPS-	UP-	
organ. Verb.	RPS-	U--	
Asche	-PS-	-PQ	

R Einsatz im Rohmaterial  
P Einsatz als Brennstoff in der Primärfeuerung  
S Einsatz als Brennstoff in der Sekundärfeuerung  
Z Einsatz als Zumahlstoff

U umweltschutztechnisch bedingte Beschränkung  
P produktionstechnisch bedingte Beschränkung  
Q qualitätstechnisch bedingte Beschränkung

Eine Beurteilung der Konzentrationsverhältnisse und die Angabe von Obergrenzen in den Einsatzstoffen kann nicht erfolgen, da sich Spurenelemente, schwefelhaltige Verbindungen und organische Substanzen auch in den natürlichen Rohstoffen befinden. Die Menge an einsetzbaren Abfällen wird durch deren kritische Begleitelemente unter Berücksichtigung der Frachten aus Rohstoffen und der gewünschten Klinkerqualität berechnet.

Umwelttechnische Gesichtspunkte betreffen in erster Linie die Emissionen von Staub, organischen Stoffen (inklusive PCB, PCDD/F), NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, CO und CO<sub>2</sub> (gleichzusetzen mit dem spezifischen Wirkungsgrad).

- Es muß nach Ansicht des Umweltbundesamtes sichergestellt sein, daß nicht eine "Entsorgung" von Abfällen über den Weg des Zementes erfolgt. Das Produkt Zement darf keine Schadstoffsenke darstellen. Da eine gewisse Grundbelastung an Schwermetallen und eventuell organischen Substanzen bereits aufgrund der Rohstoffe (Rohmehlkomponenten, Zumahlstoffe) gegeben ist (und gewisse Schwankungsbreiten

aufweist), kann dann eine versteckte Entsorgung über den Zement ausgeschlossen werden, wenn durch den Einsatz von Abfällen

- die Qualität des Zementes nicht verschlechtert wird und
- die natürlichen Schwankungsbreiten von Begleitstoffen nicht überschritten werden.

Dabei ist auch die Zusammensetzung des Filterstaubes zu beachten, der üblicherweise dem Zement zugenmahlen wird.

Die produktionstechnischen Einschränkungen betreffen einerseits die Rohmehl- und Klinkerzusammensetzung, weiters die Menge und Beschaffenheit der flüssigen Phase während des Sinterns und die Gefahr von Ansatz- und Ringbildungen, insbesondere im Bereich des Ofenlaufes und des Kalzinators. Weiters ist die Mahlbarkeit des Zementklinkers von Interesse.

Qualitätstechnische Gesichtspunkte betreffen vor allem den Einfluß auf die Frischmörteleigenschaften (Wasseranspruch, Luftporen, Fließverhalten) und die Festmörteleigenschaften (Aushärtung, Dichtigkeit, Beständigkeit).

### 8.3 BEISPIELE FÜR STOFFBEZOGENE EINSATZKRITERIEN

In 8.3.1. und 8.3.2. sind die stoffbezogenen Kriterien für den Einsatz brennbarer Flüssigabfälle (siehe auch Kapitel 5.2) zusammengefaßt. Die Anforderungen an Kunststoffe, die in der Zementindustrie eingesetzt werden, sind in Kapitel 5.4. aufgelistet.

#### 8.3.1 Zementwerk Gmunden / Österreich

Die behördliche Genehmigung zum Einsatz von brennbaren Abfällen erstreckt sich auf folgende Schlüsselnummern der ÖNORM S2100:

**Tabelle 8.3.1.1.:** Zugelassene Abfälle zum Einsatz im Zementwerk Gmunden

S2100	Beschreibung
541	Abfälle von Mineralölen
544	Abfälle von Emulsionen und Gemischen von Mineralölprodukten
547	Mineralölschlämme
548	Rückstände aus Mineralölraffinerien
553	Abfälle von halogenfreien, organischen Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen
555	Abfälle von Farb und Anstrichmitteln

Eine Einzelanlieferung darf folgende Gehalte an umweltrelevanten Stoffen nicht überschreiten.

**Tabelle 8.3.1.2.:** Grenzwerte für Einzelanlieferungen

Stoff	Grenzwert	Stoff	Grenzwert
PCB	80 ppm	F	600 ppm
Pb	5000 ppm	S	5 %
Hg	2 ppm	Cl	1 %
Tl	10 ppm	N	5 %
Cd	60 ppm		

Der Tankinhalt muß überdies folgenden Kriterien genügen.

**Tabelle 8.3.1.3.: Kriterien für den Tankinhalt**

Parameter	Anforderung	Parameter	Anforderung
H <sub>2</sub> O	max. 20 %	Ho	min.15 MJ/kg

**Tabelle 8.3.1.4.: Darüberhinaus gelten mengenmäßig einschränkende Kriterien, die sich am PCB-Gehalt der Mischung orientieren.**

PCB-Gehalt	Brennstoffdurchsatz
PCB > 10 ppm	max. 3000 kg/h Ersatzbrennstoff
PCB < 10 ppm	max. 4000 kg/h Ersatzbrennstoff

Die Jahresfracht von PCB darf nicht über 200 kg betragen.

Die angegebenen Kriterien spiegeln die Situation in Gmunden wieder. Eine solche Regelung muß auf die Einsatzstoffe Bezug nehmen. Der Grenzwert für Pb müßte z.B. dann niedriger angesetzt werden, wenn das Rohmaterial mehr Blei enthält als das in Gmunden verwendete.

Da der Brennstoff in der Primärfeuerung eingebracht wird, garantieren die dortigen Temperatur- und Strömungsverhältnisse die vollständige Zerstörung der zugeführten Menge PCB.

### 8.3.2 Zementwerk Peggau / Österreich

Im Zementwerk Peggau kommen Ersatzbrennstoffe der Schlüsselnummerngruppe 541 (Abfälle von Mineralölen der ÖNORM S2100 und der Schlüsselnummerngruppe 553 (Abfälle von halogenfreien, organischen Lösemitteln und Lösungsmittelgemischen) zum Einsatz.

**Tabelle 8.3.2.1.: Behördlich festgelegte Qualifikationen der Ersatzbrennstoffe**

Parameter	Grenzwert
Gesamtchlor	< 1 gew%
Gesamtschwefel	< 5 gew%
Wassergehalt	<15 gew%
Sedimentanteil	< 5 gew%
Heizwert Hu	> 25 MJ/kg (Ofenlinie 1) > 17 MJ/kg (Ofenlinie 2)
PCB- Gehalt	< 100 ppm
Bleigehalt	<5000 ppm
Cadmiumgehalt	< 60 ppm
Thalliumgehalt	< 10 ppm
Quecksilbergehalt	< 5 ppm

**Tabelle 8.3.2.2.: Derzeitige Emissionsgrenzwerte (1013 mbar, 0°C, trockenes Abgas):**

Parameter	Grenzwert
Cd,Hg,Tl	zusammen 0,2 mg/m <sup>3</sup>
Ni,As,CrVI	zusammen 1 mg/m <sup>3</sup>
Pb,CrIII,V,Mn,F	zusammen 5 mg/m <sup>3</sup>
NO <sub>x</sub> (als NO <sub>2</sub> )	1300 mg/m <sup>3</sup>
SO <sub>2</sub>	200 mg/m <sup>3</sup>
Staub	50 mg/m <sup>3</sup>
Org. C	20 mg/m <sup>3</sup>
gasf. Cl-	20 mg/m <sup>3</sup>
gasf. F-	5 mg/m <sup>3</sup>
PCB	1 µg/m <sup>3</sup>

### 8.3.3 Zementwerk Obourg / Belgien

In Zementwerk Obourg in Belgien werden seit geraumer Zeit brennbare Abfälle als Ersatzbrennstoff eingesetzt. Die weitaus größte Menge besteht aus sogenanntem "Ersatzbrennstoff", der in eigenen Firmen für das Zementwerk hergestellt wird.

Diese Vorbereitung zielt auf eine Homogenisierung und Konditionierung der Abfälle. Im wesentlichen werden die flüssigen und pastösen Abfälle mit Sägemehl vermischt (z.B. von der Firma Weber Umwelttechnik GmbH in Deutschland). Zwar gibt es seitens der Behörden keine Vorschriften für die Zusammensetzung von Ersatzbrennstoff, jedoch wurde vom Zementwerk Obourg ein Katalog erarbeitet, der folgende Grenzwerte für EBS vorsieht [Neubacher 1992]:

**Tabelle 8.3.3.1.: Anforderungen an den Ersatzbrennstoff seitens des Zementwerkes Obourg**

Parameter	Grenzwert
Wassergehalt	40%
Aschegehalt	10%
Gesamtchlor	2%
Gesamtschwefel	2%
organ. Lösungsmittel	10%
Gesamt PCP:	50 ppm
Cyanide	100 ppm
Nitrite	100 ppm
halogenierte Verbind.	0,4%
Na <sub>2</sub> O	0,15% ppm
K <sub>2</sub> O	0,1%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1%
SiO <sub>2</sub>	5%
Zink	0,9%
Kupfer	0,15%
Blei	0,1%
Chrom	0,1%
Vanadium	0,1%
Nickel	400 ppm
Kobalt	100 ppm
Arsen	100 ppm
Thallium	100 ppm
Cadmium	60 ppm
Quecksilber	30 ppm

Nach [Neubacher 1992] werden die Werte für Schwermetalle seitens des Herstellers von EBS weit unterschritten (um 70-90%) und außerdem ein minimaler Heizwert von 10,5 MJ/kg garantiert. Besonderes Augenmerk wird auf Quecksilber gerichtet. Quecksilber kann im Zementprozeß nicht eingebunden werden und wird mit dem Abgas ausgetragen. Daher ist eine rigorose Vermeidung von Quecksilber bereits bei der Herstellung von EBS notwendig. Der firmeninterne Grenzwert von 30 ppm ist jedenfalls aus der Sicht des Umweltschutzes zu hoch.

### 8.3.4 Regelungen in der Schweiz

In der Schweiz wird derzeit eine bundesweite Regelung bezüglich des Einsatzes von Abfallstoffen in der Zementindustrie diskutiert. Als technische Grundlage wurde von einem Ingenieurbüro ein Thesenpapier erarbeitet [Graf 1994].

Der Grundgedanke ist der, daß Abfallstoffe, deren Zusammensetzung der von Kohle (dem üblichen Brennstoff in der schweizer Zementindustrie) entspricht, keine anderen, insbesondere keine höheren, Emissionen verursacht als Kohle. Darüberhinaus werden Überlegungen der Schadstoffverdünnung sowie der Kenntnisstand über gesamtwirtschaftliche Stoffflüsse der entsprechenden Elemente berücksichtigt. Daraus soll eine Liste von "Unbedenklichkeitswerten" erstellt werden, deren Angabe in mg/MJ erfolgt. Erfüllt sie ein Abfall, könne nichts gegen dessen Einsatz im Zementofen sprechen. Die folgende Tabelle gibt die derzeit aktuellen Vorschläge wieder.

**Tabelle 8.3.4.1.:** Unbedenklichkeitswerte für Abfälle, die im Zementwerk eingesetzt werden können (derzeit in Diskussion in der Schweiz)

Element	Unbedenklichkeitswert (UW) mg/MJ	IW bezogen auf Kohle mit 25 MJ/kg mg/kg
As	0,6	15
Sb	0,2	5
Ba	8	200
Be	0,2	5
Pb	8	200
Cd	0,08	2
Cr	4	100
Co	0,8	20
Cu	4	100
Ni	4	100
Hg	0,02	0,5
Se	0,2	5
Ag	0,2	5
Tl	0,12	3
V	4	100
Sn	0,4	10
Zn	16	400

Die Abfälle, deren Schwermetallkonzentration unterhalb der Unbedenklichkeitswerte liegt, können, so der Vorschlag, als Ersatzbrennstoff eingesetzt werden. Die Menge des Einsatzes richtet sich dann nach den Anforderungen der Luftreinhaltung und der Produktqualität.

Zur Verwertung zugelassen werden sollen chemisch einheitliche Massenabfälle aus Industrie und Gewerbe, die einen hohen Heizwert haben. Im Einzelfall sollen Abfälle zugelassen werden, die zwar die Richtwerte für die Schadstoffbelastung ("Unbedenklichkeitsliste") überschreiten, deren Verwertung im Zementwerk unter heutigen Rahmenbedingungen eine ökologisch optimale Lösung darstellt.

Im Vorschlag des BUWAL ist eine Positivliste für solche Abfälle enthalten, die auf den folgenden Seiten abgedruckt ist.

Auch hier muß die Einsatzmenge die Anforderungen der Luftreinhaltung und der Produktqualität berücksichtigen.

Tabelle 8.3.4.2.: Positivliste (Teil 1 von 2)

Stoff	Genauere Definition	Limiten Energieinhalt	Limiten Schadstoffgehalt	Vorschriften VVS	Weitere Einschränkungen	Zu beachten seitens Abfallwirtschaft	Bemerkungen
Altöl	Durch VVS	---	[Pb] < 800 mg/kg [Zn] < 1000 mg/kg Sonst gelten Unbedenkwerte	Alle bezüglich der VVS-Codes 1470/71, 1480/81	Flammpunkt wird durch das Zementwerk limitiert	Zuweisung als Stütz-brennstoff für SAVA durch zuständige Behörde möglich	---
Altholz	Bauspergut, Gebäude-abbrüche, Möbel, Verpackungen, Metalle und Grobverunreinigungen aussortiert	---	Keine- Anwendungslimiten durch die Umwelt-toleranzwerte für Klinker und Luft	---	Ein Probenahme- und Analysenkonzept zur Feststellung der Schad-toffeinträge ist erforderlich	Langfristige Absprachen zwischen Zement-Industrie, Bauwirtschaft und Kantonen erwünscht	---
Klärschlamm aus kommunalen ARA	Klärschlamm aus der öffentlichen Abwasserreinigung	---	Keine- Anwendungslimiten durch die Umwelt-toleranzwerte für Klinker und Luft	Vorschriften bezüglich Code 2830 wenn der Grenzwert der Stoffverordnung überschritten	Ein Probenahme- und Analysenkonzept zur Fest-stellung der Schadstoffeinträge ist erforderlich	Eine Zuweisung ans Zementwerk durch die zuständige kt. Behörde im Rahmen des kant. Klärschlammensorgungs-konzeptes ist notwendig.	Frachten leichtflüchtiger Schwermetalle beachten!
Altreifen, Gummi	Pneus und industrielle Gummi-Abfälle wie Förderbänder, Stoß-dämpfer, Laufbänder von Rolltreppen etc.	---	Keine- Anwendungs-limiten durch die Umwelttoleranzwerte für Klinker und Luft	---	---	Entsorgungssicherheit muß durch langfristige Absprachen Zement-industrie - Autogewerbe - Kantone gewährleistet sein	Massive Erhöhungen der Zink-Frachten werden in Kauf genommen !
Altpapier, Altkarton	Saubere (d.h. nicht mit Kehricht vermischte) Altpapiere und Karton aus der öffentlichen Sammlung und Industrie-Papierabfälle. Keine Müllfraktionen	> 10 MJ/kg (d.h. nicht naß !)	Unbedenklich-keitswerte	---	---	Für Industrieabfälle: nichts. Für Abfälle aus der öffentlichen Sammlung: nur mit langfristigen Be-wirtschaftungskonzept und Einverständnis der Kantone.	Altpapier und Altkarton erfüllen die Unbedenklichkeitswerte normaler Weise. Sie sind hier erwähnt, weil sie sonst als Siedlungsabfall von der Zement-Verwertung ausgeschlossen wären
Papier-schlamm	Abfall-Schlamm aus Altpapier-Aufbereitungsanlagen	---	[Zn] < 2000 mg/kg [Cu] < 600 mg/kg [Pb, Cr] je 500 mg/kg [Ni] < 80 mg/kg [Co] < 60 mg/kg [Mo] < 20 mg/kg [Cd, Hg] je < 5 mg/kg	---	---	---	Die Input-Grenzwerte sind aus der Stoffverordnung, Anhang 4.5 übernommen

Tabelle 8.3.4.2.: Positivliste (Teil 2 von 2)

Stoff	Genauere Definition	Limiten Energieinhalt	Limiten Schadstoffgehalt	Vorschriften VVS	Weitere Einschränkungen	Zu beachten seitens Abfallwirtschaft	Bemerkungen
Kunststoffe allgemein	Saubere (d.h. nicht mit Kehricht vermischte) Kunststoffabfälle aus der öffentlichen separaten Sammlung und Industrie-Kunststoffabfälle. Keine Müllfraktionen	---	Unbedenklichkeitswerte	Wenn VVS-pflichtig, entsprechende Bestimmungen	---	Für Industrieabfälle: nichts. Für Abfälle aus der öffentlichen Sammlung: Verwertung nur mit langfristigen Bewirtschaftungskonzept und Einverständnis der Kantone.	Kunststoffe allgemein sind hier erwähnt, weil sie sonst (außer Polyester und PUR) als Siedlungsabfall von der Zement-Verwertung ausgeschlossen wären
Kunststoffe, Polyester	Homogene Industrie- und Produktionsabfälle nicht verunreinigt, keine Müllfraktionen	---	[Cd < 10 mg/kg, [Sb] < 800 mg/kg im Übrigen gelten die Unbedenklichkeitswerte	Wenn VVS-pflichtig, entsprechende Bestimmungen	---	[C] < 2 %	Mit diesen Limiten entsprechen die zugelassenen Kunststoffe für Schwermetalle dem Prädikat „Unschädlich vernichtbar“ der Stoffverordnung
Kunststoffe PUR-Schaum	Shredderabfälle aus der Kühltschrankaufbereitung	---	[Zn] < 1500 mg/kg Sonst Unbedenklichkeitswerte	---	---	---	---
CSS	„Combustible Solide de Substitution“: Homogenisierte Mischung von bestimmten Sonderabfällen mit Codes 1610, 1620, 1630, 1640, 1650, 2230, 2250 vermischt mit Sägemehl gem. VVS-Bewilligung des Kantons	---	Spezielle Limiten für einzelne Schadstoffe sollen noch festgelegt werden.	CSS sind nicht als spezielle Codes in der VVS aufgeführt. Aufgrund ihrer Zusammensetzung sind sie aber Sonderabfälle	---	Verwertung nur mit langfristigen Bewirtschaftungskonzept und Einverständnis der Kantone.	Bevor die Schadstofflimiten festgelegt werden, wird CSS genauer spezifiziert und die Zusammensetzung CSS näher definiert (BUWAL mit betroffenen Kantonen und Betrieben)
Petrolkoks		---	[V] < 1000 mg/kg [Ni] < 300 mg/kg Weitere Anwendungs-limiten durch die Umwelttoleranzwerte für Klinker und Luft			Keine Bewilligung oder Orientierung der Behörden notwendig	Petrolkoks wird wie Kohle seit langem im Zementwerk verbrannt. Er erscheint auf der Liste wegen seiner spezifischen Belastung an Ni und V, die über den Unbedenklichkeitswerten liegen

## 9 QUELLENANGABEN

- Amt der Kärntner Landesregierung: "Lufthygienische Schwerpunktstudie Klein St. Paul- Wietersdorf" (1986)
- Branchenkonzept Gießereiindustrie; erstellt vom Österreichischen Gießereinstitut im Auftrag von Bundesministerium für Umwelt, Wirtschaftskammer Österreich, Fachverband der Gießereiindustrie Österreichs, Herausgabedatum 1995
- Billhardt, W.: "Prozeßtechnische Minderung der NOx-Emissionen durch Reduktion mit CO und anschließender Nachverbrennung" in: Moderne Techniken einer umweltfreundlichen Zementindustrie, UTECH Berlin, Tagungsband (23.2.1994) 37-56
- Boos R., Neubacher F., Reiter B., Schindlbauer H., Twardik F.: „Zusammensetzung und Behandlung von Altölen in Österreich“, Monographien des Umweltbundesamtes Bd. 54, Wien, Februar 1995
- Braun, H.: "Selbsttätige Rauchgasreinigung bei der Produktionsfeuerung im Herstellungsprozeß für Zementklinker", VDI-Bildungswerk, Salzburg 29.-30.5. 1989
- Braun, H.: "Produktion, Energieeinsatz und Emission im Bereich der Zementindustrie", Vortrag an der TU Wien am 29.6.1992
- Braun H., „Der Einsatz von Altreifen und Gummiabfällen in der österreichischen Zementindustrie“ Fachgespräch „Zementerzeugung und Abfallwirtschaft“ am 24.Oktober 1994 im Umweltbundesamt Wien
- Breitenbaumer, C.: "Betriebsergebnisse und NOx- Emissionen mit dem ROTAFLAM-Brenner im Zementwerk Retznei", ZKG 5 (1992) 239-243
- Brooks, J.J.; Al-Kaisi, A.F.: "Early Strength Development of Portland and Slag Cement Concretes Cured at Elevated Temperatures", ACI Materials Journal, 87/5 (1990) 503-7
- Buchinger, H.; Ernstbrunner, L.: "Einsatz von Tissue-Abwasserschläm in einem Zementwerk", Wochenblatt für die Papierfabrikation 21 (1991) 845-848
- Bundes-Abfallwirtschaftsplan für Österreich (BMUJF: 1992)
- BUS: "Umweltbausteine- Recycling von Aluminium Salzschlacken", Firmenschrift 1993
- Cheney, J.L.; Knapp, K.T.: "A Study of Ammonia Source at a Portland Cement Production Plant", JAPCA 37 (1987) 1298-1302
- Danzer, M.; Mayer, S.: "Kunststoffe in Österreich- Szenarien für Verbrauch, Abfall und Verwertung bis zum Jahr 2000", (Umweltbundesamt Wien: August 1993) - ISBN 3-85457-123-2
- Duda, A.: "Hydraulic Reactions of Steelwork Slags", Cement and Concrete Res. 19 (1989) 793-801
- ECE: Task force on By-product Utilization from Stationary Installations; Berichte an die Arbeitsgruppe, intern (1993)
- EPA: "Hazardous Waste Combustion in Industrial Processes- Cement and Lime Kilns", EPA/600/2-87/095, Nov. 1987
- Ernstbrunner, L.: Patentanmeldung vom 10.11.1990: "Verfahren zur Herstellung von Zementklinker"
- Ernstbrunner, L.: persönliche Mitteilung (15.3.94)
- Ernstbrunner, L.: Schreiben an das Umweltbundesamt vom 30.8.1995
- Hr. Eschenburg, LURGI Frankfurt, persönliche Mitteilung (27.7.94)
- Fukuzaki, N. et al.: "Mercury Emission From a Cement Factory and its Influence on the Environment" Atmospheric Environment, 20/12 (1986) 2291-2299
- Gerger, W.; Liebl, P.: "Thermische Verwertung von Sekundärbrennstoffen bei den Gmundner Zementwerken", ZKG 44/9 (1991) 457-462

- Gerger W., „Erfahrungen mit spezialisierten Kontrolltechniken beim Einsatz von Sekundärstoffen“, Verfahrenstechnik der Zementherstellung, VDZ Kongreß 1993, Wiesbaden, Berlin; Bauverlag, 1994, ISBN 3-7625-3101-3.
- Gerger W. 1994 a: „Nutzen und Grenzen beim Einsatz von Sekundärstoffen“, Verfahrenstechnik der Zementherstellung, VDZ Kongreß 1993, Wiesbaden, Berlin; Bauverlag, 1994, ISBN 3-7625-3101-3.
- Glinz, H.-J.: „Brennstoff aus Kunststoff für die Zementindustrie“, in: Situation der Sekundärstoffverwertung in der österreichischen Zementindustrie, Beiträge anlässlich des Fachgesprächs „Zementerzeugung und Abfallwirtschaft“ am 24.Oktober 1994 im Umweltbundesamt Wien; Wien März 1995
- Graf.: "Regelungen über die Abfallentsorgung in Zementwerken- Thesenpapier der Arbeitsgruppe zuhänden der Kantone, Teilbericht 1: Brennstoffe", Studie im Auftrag des Bundesamtes für Umwelt, Wald und Landschaft (Bern: 1994)
- Greinacher, E.: "Zink- Blei- Rückgewinnung aus Stahlwerksflugstäuben", Erzmetall 42/7-8 (1989) 306-11
- Grisar, A.: "Verwertung von Klärschlamm bei der Herstellung von Zement", Abfallwirtschaftsjournal 2(4) (1990) 175-83
- Hackl, A.: "Gutachten über Abfallverbrennung im Zementwerk Obourg" (1992)
- Handbook of Chemistry and Physics, 68. Ausgabe 1987-1988 (CRC Press Inc.: 1987)
- Holderbank Zementfabrik: "Altholzverbrennung im Zementofen - Umweltverträglichkeitsbericht" Bulletin Nr. 1 (Rekingen: 1989)
- Holderbank Zementfabrik Siggenthal, persönliche Auskunft (2. 8. 1994)
- Jorget, S.: "Der neue CF/FCB Low NOx Calcinator- ein großer Fortschritt für den Umweltschutz", ZKG 46/5 (1993) 250-3
- Kersting K., Adelman M., Breuer D.: Bestimmung des Chrom (VI)-Gehaltes in Zementen, Staub - Reinhaltung der Luft 54 (1994) 409-413, Springer Verlag 1994
- Kirchartz B., Reaktion und Abscheidung von Spurenelementen beim Brennen des Zementklinkers, Schriftenreihe der Zementindustrie Heft 56/1994, Beton-Verlag GmbH, Düsseldorf
- Kirchner G. Reaktionen des Cadmiums beim Klinkerbrennprozeß, ZKG 9/1985
- Kirsch, J.: Maßnahmen zum Schutz der Umwelt; VDZ Kongreß 1993, Wiesbaden, Berlin; Bauverlag, 1994, ISBN 3-7625-3101-3.
- Dr. Kramer, Jura Cementwerke Wildegg, persönliche Auskunft (27.7.94)
- Kreft, W; Scheubel B.; Schütte R.: "Klinkerqualität, Energiewirtschaft und Umweltbelastung-Einflußnahme und Anpassung des Brennprozesses. Teil II: Erfahrungen aus der Praxis", ZKG 40/5 (1987) 243-258
- Kreft, W.: "Der Einsatz von Sekundärbrennstoffen im Zementwerk - Ein Entsorgungspfad für aufbereiteten Haushaltsabfall und Klärschlamm", Abfallwirtschaftsjournal 1(11) (1989) 23-6
- Kreft, W.: "Ökologische Gesichtspunkte zur Zementherstellung", ZKG, 3 (1990) 153-9
- Kreft, W.: "Vergleich verschiedener Bypass-Systeme in Klinkerbrennanlagen", ZKG 43/1 (1990) 20-5
- Kroboth, K.; Xeller, H.: "Entwicklungen beim Umweltschutz in der Zementindustrie", ZKG 1 (1986) 1-14
- Krogbeumker, G: "Verbrennung PCB-kontaminierter Altöls im Zementdrehofen", Studie im Auftrag des UBA Berlin (1990)
- Kuhlmann, K.: "Umweltvorsorge bei der Zementklinker- und Zementproduktion" in: Moderne Techniken einer umweltfreundlichen Zementindustrie (Berlin: 1994)
- Kühn, M; Geiseler, J.: "Utilization of By-products of the Steel Industry in the Federal Republic of Germany" in Environmental Control in the Steel Industry (Stahleisen 1991)

- Kwech, I.: "Brennverfahren. Generalbericht Fachbereich 3, VDZ-Kongreß '77 (Bauverlag Wiesbaden, Berlin: 1979)227-243
- Liebl, P.; Gerger, W.: "Nutzen und Grenzen beim Einsatz von Sekundärstoffen", ZKG int., 46(10) (1993) 632-8
- Lips, G.; Weimann, G.: "Elektrofilter in der Zementindustrie", ZKG, 1(1986) 24-26
- Locher, F.W.; Sprung, S.; Opitz, D.: "Reaktionen im Bereich der Ofengase. Generalbericht Fachbereich 4, VDZ-Kongress 1971 (Bauverlag Wiesbaden und Berlin: 1972) 149-60
- Maury, H.-D.: "Brennstoff aus Müll, ein Brennstoff für die Zementindustrie", ZKG 10 (1989) 497-501.
- Maury, H.-K., Pavenstedt, R. G.: "Primär- und Sekundärbrennstoffe beim Klinkerbrennen- Vergleich umweltrelevanter Elemente für die Emission", ZKG 2 (1989) 90-3
- Mayr, M.: Gutachten über die umweltgerechte Behandlung und Verwertung von bestimmten Abfällen in französischen Behandlungsanlagen (Wien: 1992)
- Merian, E (ed.): "Metals and their Compounds in the Environment- Occurrence, Analysis, and Biological Relevance" (Verlag Chemie, Weinheim: 1991)
- Müll Handbuch, Ed. Hösel, Schenkel, Schnurer (Schmid, Berlin: 1964-1994)
- N.N.: "Plasma Treatment for Recovery fo Steel Plant Dusts", Steel Times, May (1988)258-64
- Neubacher, F.P.; Boos, R.: Technische Begutachtung gemäß §35 Abfallwirtschaftsgesetz der Republik Österreich zur Verwertung von zu Ersatzbrennstoff (EBS) aufbereiteten Abfällen im Zementwerk S.A. D'Obourg in B-7034 Obourg (Wien: 1992)
- Neubacher F. et al., Grundlagen für eine Technische Anleitung zur thermischen Behandlung von Abfällen, Reports, UBA-95-112, Umweltbundesamt, Wien, März 1995.
- Neumann, G.: "By-Products from Power Plants", Vortrag gehalten beim "ECE Workshop By-Product Utilization from Stationary Installations", Wien, 23.-24.3.1994
- Nielsen, P.B.: "Die SO<sub>2</sub> und NO<sub>x</sub>-Emissionen bei modernen Zementdrehofenanlagen mit Blick auf zukünftige Verordnungen" ZKG int. 44/9 (1991) 449-56
- Ogulin, H.: "Brennstoff aus Kunststoff für Zementwerke", Waste Magazin 2 (1994) 41-42
- Parisis, J.: "Wirtschaftliche und technische Gesichtspunkte des Einsatzes von Nebenprodukten der Kohleaufbereitung im Zementofen.", ZKG 31/5 (1987) 245-6
- Richartz, W.: Beton 19 (1969) 203-206, 245-248
- Rose D., Kupper D., Untersuchungen zur adsorptiven und katalytischen Rauchgasreinigung von Zementwerksabgasen - Labor- und kleintechnische Versuche, Zement - Kalk - Gips, 5 (1991), 221-227
- Römpf Chemie Lexikon (Thieme: 1989-1993)
- Rosemann, H.: "Theoretische und betriebliche Untersuchungen zum Brennstoffenergieverbrauch von Zementdrehofenanlagen mit Vorcalciniierung", Schriftenreihe der Zementindustrie, 48 (Beton-Verlag, Düsseldorf: 1987)
- Rosemann, H.: "Umrüstung und Optimierung einer Drehofenanlage mit Rostvorwärmer zum Verbrennen PCB-haltiger Altöle", Studie im Auftrag des UBA Berlin (1992)
- Rotard W., „Die Verwendung dioxinhaltiger Deinkingschlämme im Landbau“, Aufbringung von Deinkingschlämmen auf landbaulich genutzte Flächen, Umweltbundesamt, Berlin, Juni 1994
- Ruhland, W.; Rödel P.: "Primäre und sekundäre Maßnahmen zur Minderung der NO<sub>x</sub>-Emissionen an einer Drehofenanlage mit Vorkalzinators zum Brennen von Zementklinker" in: Moderne Techniken einer umweltfreundlichen Zementindustrie, UTECH Berlin, Tagungsband (23.2.1994) 57-100

- Scheuer, A.: "Theoretische und betriebliche Untersuchungen zur Bildung und zum Aufbau von Stickstoffmonoxid in Zementdrehofenanlagen." Schriftenreihe der Zementindustrie, H.49 (1987)
- Schütte, R.; Kupper, D.: "Die Bedeutung von Kreislaufbetrachtungen für Produktqualität und Umweltverträglichkeit der Zementherstellung", ZKG int. 43/12 (1990) 565-70
- Sprung, S.: "Technologische Probleme beim Brennen des Zementklinkers, Ursachen und Lösung", Schriftenreihe der Zementindustrie, 43 (Beton-Verlag Düsseldorf, 1982)
- Sprung S., Spurenelemente, Anreicherung und Minderungsmaßnahmen, ZKG 5/1988.
- Sprung, S.; Rechenberg. W.: "Einbindung von Schwermetallen in Sekundärstoffen durch Verfestigen mit Zement", Betontechnische Berichte, 5 (1988) 193-198
- Stroh, R.; Neubacher, F.; Bradac, S.; Boos, R. et al. "Reststoffe aus der Aluminiumverhüttung ", (Umweltbundesamt, Wien: 1994)
- Tellenbach, M.: In der Schweiz vorgesehene Regelungen zur Abfallverbrennung in Zementwerken, Vortragsunterlagen anlässlich der Enquete der österreichischen Zementindustrie „Zement und Umwelt“ vom 8./9. Mai 1995 in Wien
- Torghelle K., Beton im Wohnbau - Ökologische Gesichtspunkte, in: Beton - Materialien für eine baubiologische und ökologische Position, Österreichisches Institut für Baubiologie und -ökologie, IBO Verlag, Wien 1995
- Tuschl, P.: "Die Kosten für eine notwendige Deponierung von derzeit durch die österreichische Zementindustrie entsorgten Abfällen" (Seibersdorf: Oktober 1993)
- UBA: "Montanwerke Brixlegg- Wirkungen auf die Umwelt", Monographien Bd. 25 (Wien: 1990)
- UBA, TU Wien, IWA: Zwischenbericht zu einer Studie über Kunststoffflüsse in Österreich, Stand 22.08.1995
- Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie (Verlag Chemie, Weinheim : 1972-1983)
- US-EPA: "Demonstration Test of Refuse-Derived Fuel as a Supplemental Fuel in Cement Kilns" (April 1985)
- US-EPA: "Emissions Testing of a Precalciner Cement Kiln at Louisville, Nebraska" (Nov. 1990)
- UTECH Berlin- Umwelttechnologieforum, "Moderne Techniken einer umweltfreundlichen Zementindustrie" (1994)
- VReport, 1 (1994) 11
- Weisweiler, W.; Blome, K.; Kaedig, L.: "Thallium- und Blei-Kreisläufe in Zementofenanlagen", Staub Reinhaltung der Luft 45/10 (1985) 461-466
- WIFO-Energiebilanz, Juli 1994
- Winnaker-Küchler: Chemische Technologie (Hanser München Wien 1983)
- Xeller, H.: "NOx-Minderung durch Einsatz eines Stufenbrenners mit Rauchgasrückführung vom Vorwärmer" ZKG 2 (1987) 57-63
- Xeller, H.: "Minderung der NOx-Emissionen an einem konventionellen 4-stufigen Zyklonvorwärmerofen zur Herstellung von Zementklinker. Primäre Maßnahmen und sekundäre Minderung mit Hilfe der SNCR-Technik" in: Moderne Techniken einer umweltfreundlichen Zementindustrie, UTECH Berlin, Tagungsband (23.2.1994) 101-130

# ***ANHANG***



## **ZEMENTERZEUGUNG UND ABFALLWIRTSCHAFT**

### **Fachgespräch im Umweltbundesamt Wien**

**24. Oktober 1994**

#### **Beiträge von:**

- Dipl.Ing. Peter Liebl: Derzeitige Situation des Einsatzes von Sekundärstoffen in der österreichischen Zementindustrie
- Dipl.Ing. Heinz Braun: Der Einsatz von Altreifen und Gummiabfällen in der österreichischen Zementindustrie
- Dipl.Ing. Dr. Wolfgang Gerger: Thermische Verwertung brennbarer Flüssigabfälle bei den Gmundner Zementwerken Hans Hatschek AG sowie bei den Wietersdorfer & Peggauer Zementwerken, Werk Peggau
- Dipl.Ing. Dr. Fritz Jung: Der Einsatz von Sekundärrohstoffen bei der Zementherstellung
- Ing. Ludwig Ernstbrunner: Einsatz von Reststoffen aus der Papierindustrie als Sekundärstoff im Zementwerk Wopfing
- Dipl.Ing. Hans-Jörg Glinz: Brennstoff aus Kunststoff für die Zementindustrie
- Dipl.Ing. Bernd-Ulrich Hildebrandt: Stand der Investitionsvorhaben des Umweltbundesamtes zur NO<sub>x</sub>-Minderung in der Zementindustrie
- Dipl.Ing. Konrad Mair: Anwendung der 17. BImSchV auf Anlagen zum Brennen von Zementklinker
- Dr. M. Tellenbach: Beabsichtigte Regelungen in der Schweiz

## **Derzeitige Situation des Einsatzes von Sekundärstoffen in der Österreichischen Zementindustrie**

Dipl.-Ing. Peter Liebl

Gmundner Zementwerke Hans Hatschek AG

In meiner Funktion als Vorsitzender des Arbeitskreises "Umweltschutz & Recycling der Vereinigung der österr. Zementindustrie VÖZ darf ich zunächst für die Einladung zu diesem Fachgespräch danken und gleichzeitig der Hoffnung Ausdruck geben, daß dieses eine sachliche und konstruktive Plattform für die Behandlung dieses für die Zementindustrie enorm aktuellen Themas geben möge !

Ebenso wie die internationale Zementindustrie nimmt auch die österr. Zementindustrie neben ihrer traditionellen Hauptaufgabe, nämlich der Zementherstellung, zusätzlich einen immer bedeutender werdenden Platz im Rahmen der Abfallwirtschaft ein. Wir betrachten dies als einen sinnvollen Beitrag im Rahmen der gesamten Abfallwirtschaft unseres Landes und sind dementsprechend an der Schaffung und Wahrung der rechtlichen und wirtschaftlichen Rahmenbedingungen interessiert, die es dem Zementhersteller ermöglichen, diese Aufgabe in einer für alle Seiten zufriedenstellenden Form wahrzunehmen.

Dabei sind wir uns bewußt, daß derzeit sowohl auf internationaler wie auch auf nationaler Ebene Bestrebungen im Gange sind, Regulative - "directives" - einzuführen, die Klarheit und gleichartige Ausgangsbedingungen schaffen sollen. In diesem Sinne hoffen wir, daß diese Veranstaltung es uns ermöglicht, die Gesichtspunkte und Argumente unserer Industriepartner zum Ausdruck zu bringen und diesen entsprechende Berücksichtigung zu verschaffen.

Das österreichische Bundesgesetz vom 6. Juni 1990 über die Vermeidung und Behandlung von Abfällen - kurz AWG - führt in § 1 aus, daß die Abfallwirtschaft danach auszurichten ist, daß Rohstoff- und Energiereserven geschont werden und formuliert in Abs. 2 den Grundsatz, wonach Abfälle zu verwerten sind, sofern dies ökologisch vorteilhaft und technisch möglich ist, die dabei entstehenden Mehrkosten im Vergleich zu anderen Verfahren der Abfallbehandlung nicht unverhältnismäßig sind und ein Markt für die gewonnenen Stoffe vorhanden ist oder geschaffen werden kann.

In der Zementindustrie können unter Nutzung der speziellen verfahrenstechnischen Voraussetzungen Abfallstoffe einer stofflichen oder thermischen Nutzung zugeführt werden, wir bezeichnen diese dann als Sekundärroh- oder Sekundärbrennstoffe, zum Unterschied von den natürlichen oder primären Roh- und Brennstoffen. Diese Materialien sind Reststoffe anderer Industrien oder aus der Abfallentsorgung, die ansonsten fast ausnahmslos auf Deponien verbracht werden müßten. Von besonderer Bedeutung sind wegen ihres wirtschaftlichen Effektes die Sekundärbrennstoffe, die als Zusatzbrennstoffe im Drehrohfen eingesetzt werden können und so fossile Brennstoffe entsprechend ihrem Heizwert ersetzen. Die Industrie kann den Einsatz von Sekundärbrennstoffen nur dann in Betracht ziehen, wenn sichergestellt ist, daß bewährte technische Standards bezüglich Betriebssicherheit, Produktqualität, Emissionen zielsicher eingehalten werden.

Die Zementwerke stellen somit eine Option der Abfallwirtschaft dar, und zwar als strategisches Plus. Die österreichische Zementindustrie hat diese Chance aufgegriffen und genützt, was u.a. die folgenden Ziffern belegen sollen.

Im Jahre 1993 wurden für die Herstellung von ca. 5 Mio to Zement etwa 14 % des Rohstoffeinsatzes durch Sekundärrohstoffe substituiert, die somit natürliche Rohstoffe ersetzen, die ansonsten der Natur entnommen werden hätten müssen. Gleichzeitig wurden von der gesamten erforderlichen Brennstoffwärmeleistung ca. 17 % durch Sekundärbrennstoffe substituiert, die somit Primärenergie ersetzen. Dies in einem

---

Hochtemperaturprozeß, der hohe Anforderungen an Gleichmäßigkeit der Roh- und Brennstoffe erhebt !

Wir dürfen Ihnen nun in Form von 5 Kurzreferaten einen Überblick hierüber geben und wollen damit gleichzeitig die Breite des Einsatzes und der tatsächlichen Handhabung darstellen. Es liegen somit auch bereits sehr umfangreiche praktische Erfahrungen vor, die genutzt werden können.

Das uns gestellte Thema lautet "Derzeitige Praxis des Einsatzes von Sekundärstoffen in der österreichischen Zementindustrie" und ich darf um das erste Referat ersuchen.

## Der Einsatz von Altreifen und Gummiabfällen in der österreichischen Zementindustrie

Prok. Dipl.-Ing. Heinz Braun

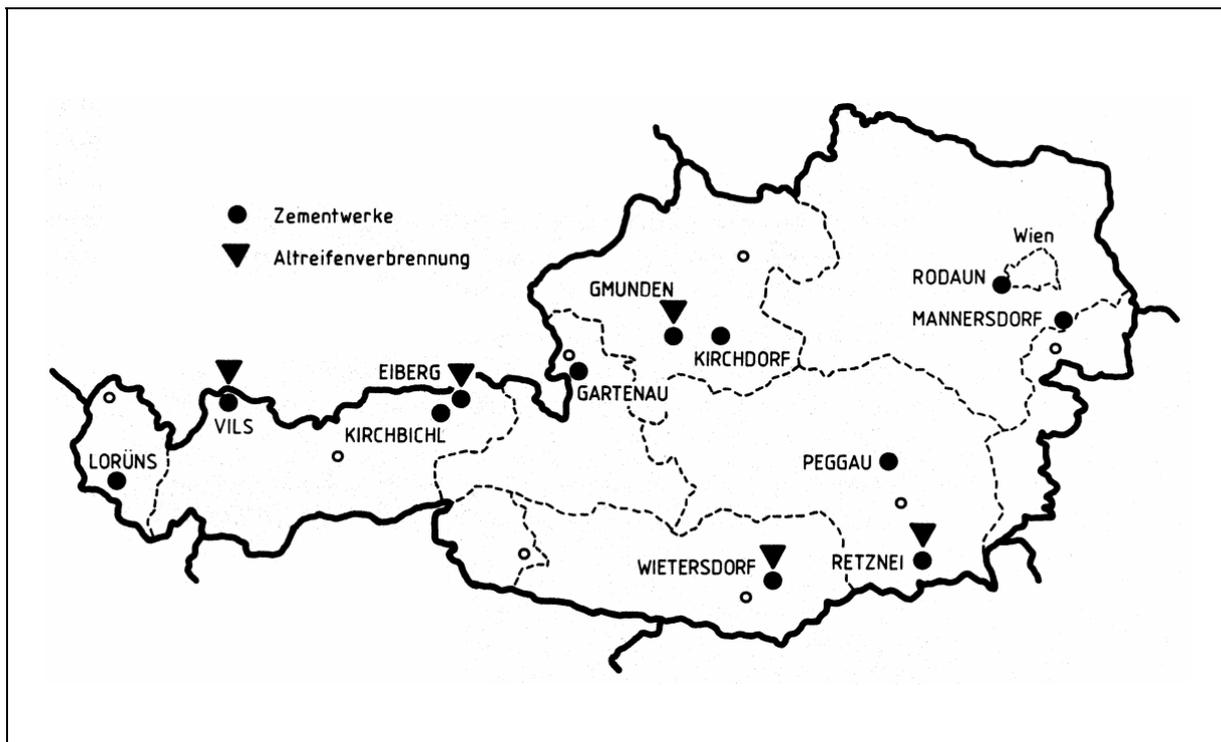
Perlmooser Zementwerke AG

Der jährliche Anfall von geschätzten 45.000 t Altreifen in Österreich kann gegenwärtig zu rd. 72 % einer thermischen Verwertung in der österreichischen Zementindustrie zugeführt werden. Allerdings ist diese Quote rückläufig, da nach der Ostöffnung einerseits ein größerer Anteil als bisher einer Runderneuerung zugeführt wird und andererseits der durch Importe verursachte Produktionsrückgang auch zu einer Reduktion von Entsorgungskapazitäten führt. Immerhin wurden derart seit Beginn der thermischen Verwertung im Jahre 1980 rd. 416.000 t entsorgt (Tabelle 1).

**Tabelle 1:** Erhebung betreffend Einsatzmengen Altreifen [t/a] (Gesamt-Österreich)

Unternehmen	1980 - 1989 (gerundet)	1990	1991	1992	1993
Perlmooser Zementwerke AG	127.000	12.600	11.600	13.421	13.326
Gmundner Zementwerke H. Hatschek AG	79.000	8.675	7.795	7.574	7.828
Zementwerk Eiberg Kufstein	54.000	5.606	5.931	5.184	6.196
Schretter & Cie. Vils	28.000	3.200	3.300	3.350	3.200
Wiietersdorfer & Peggauer Zementwerke	0	1.577	2.754	3.028	1.619
Summe	288.000	31.658	31.380	32.557	32.169

Gegenwärtig stehen in Österreich 5 Werksstandorte für den Einsatz von Altreifen zur Verfügung - ein früherer weiterer Entsorgungsstandort in Ostösterreich kann aufgrund der stark reduzierten Produktion infolge des Importdruckes gegenwärtig keine Altreifen mehr übernehmen (Abbildung 1).



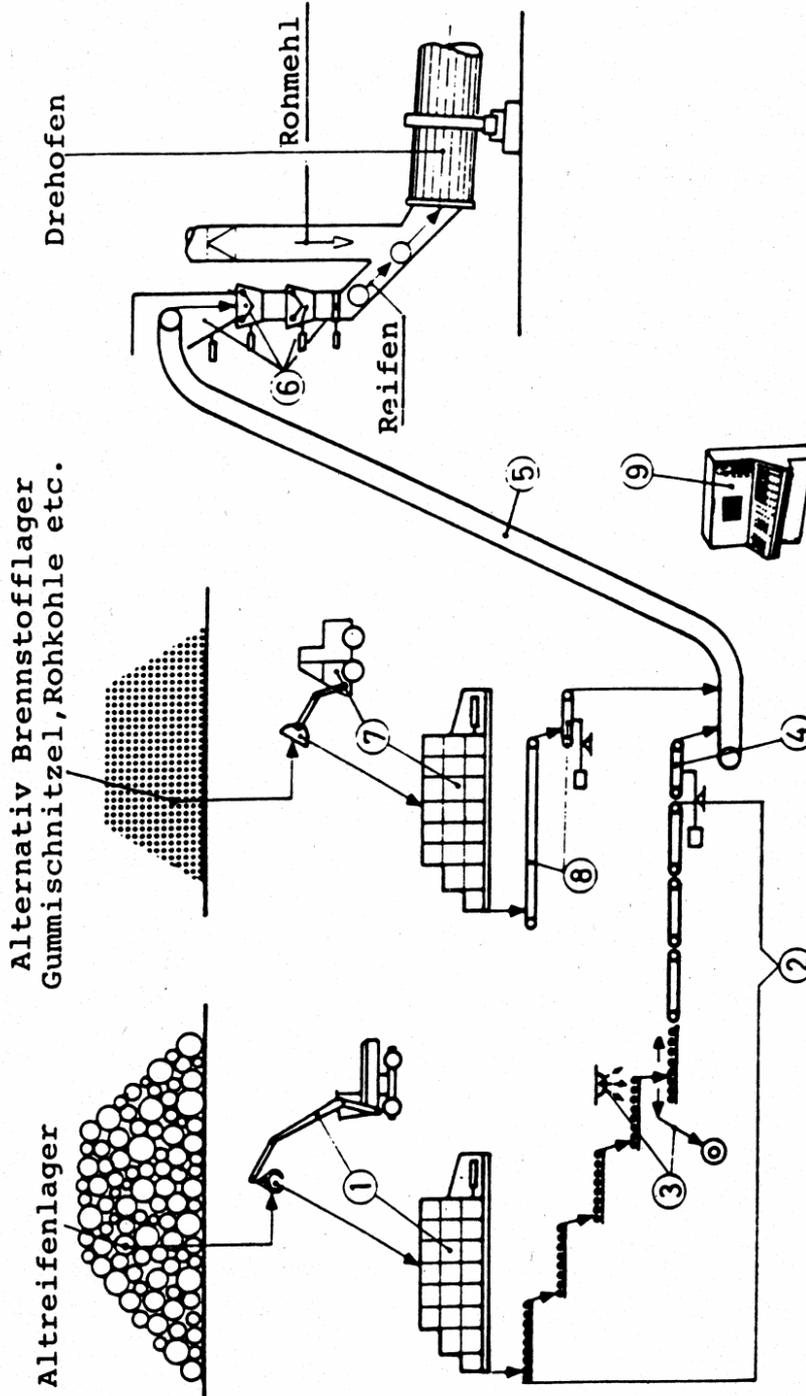
**Abbildung 1:** Standorte der Zementwerke, die Altreifen einsetzen

Altreifen werden üblicherweise in den Ofeneinlauf eingebracht, wodurch die Einsatzgröße auf Durchmesser von rd. 1,2 m beschränkt ist. In 2 Werken, welche rd. zwei Fünftel der Gesamtentsorgungskapazität bewältigen, erfolgt der Einsatz in geshredderter Form, womit auch die Entsorgung größerer Dimensionen ermöglicht wird (Abbildung 2).

Durch den Einsatz von Altreifen als Sekundärfeuerung können - je nach Ofensystem - rd. 20 bis 25 % Primärenergieträger eingespart werden. Bezogen auf den Gesamtenergieeinsatz der österreichischen Zementindustrie bedeuten die vorstehend genannten Einsatzmengen eine durchschnittliche Substitutionsrate von 6 %.

Die Kenntnis über die Vorgänge beim Vorwärmen und Sintern des Brenngutes in einer Zementdrehofenanlage - somit die Wechselwirkung des Brenngutes mit der Ofenatmosphäre und die daraus entstehenden Stoffkreisläufe - werden als bekannt vorausgesetzt. Daraus resultieren bestimmte Anforderungen, welche an Sekundärbrennstoffe beim Einsatz in der Zementindustrie zu setzen sind. Diese werden von den Altreifen hinreichend erfüllt. Somit bietet die direkte energetische Nutzung bzw. Umwandlung der Altreifen in Prozeßwärme durch Verbrennung derzeit unter Bedachtnahme auf ökologische und ökonomische Aspekte die einzige praktikable Lösung des Altreifenproblem in seiner Gesamtdimension.

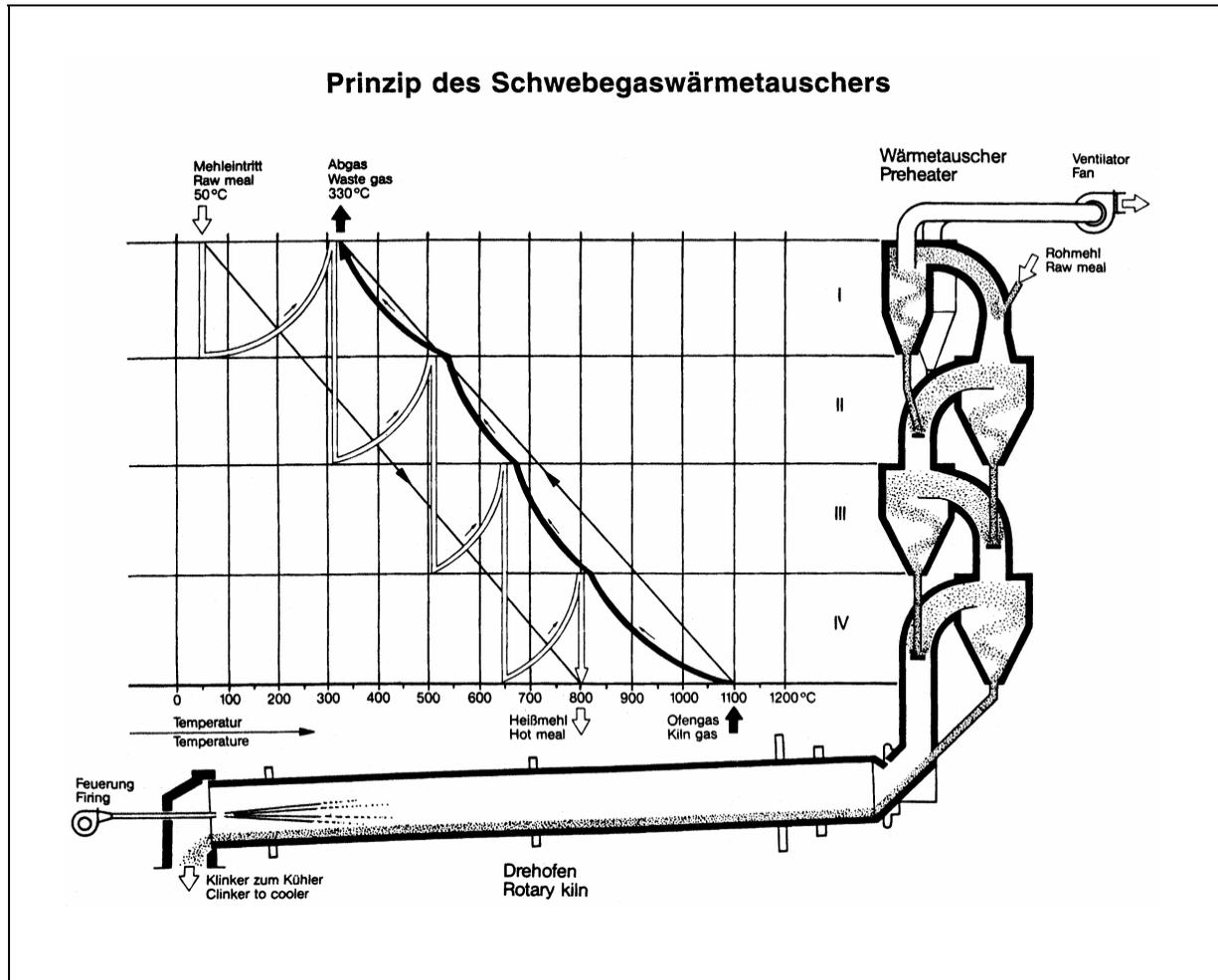
### Altreifenverbrennung im Drehofen



- |                                                           |                                       |                                                   |
|-----------------------------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------------------|
| 1 Altreifen-Tages-Austragsbunker mit Greiferkran          | 4 Zuteilwaage für Altreifen           | 7 Alternativ Brennstoff-Austragsbunker            |
| 2 Altreifen Vereinzelung und Speicherstrecke              | 5 Förderer zum Ofeneinlauf            | 8 Dosier-Bandwaagensystem für Alternativ Brennst. |
| 3 Altreifen Größen- und Felgenkontrolle mit Ausschleusung | 6 Eintragsschleusensystem in den Ofen | 9 Rechner und Steuerung                           |

**Abbildung 2: Altreifenverbrennung im Drehofen - Übersicht**

Aus verfahrenstechnischer Sicht ist hervorzuheben, daß mit der Reifenaufgabe im Ofeneinlaufbereich die Brennstoffenergiezufuhr an einer prozeßtechnisch äußerst günstigen Stelle erfolgt. Das Verfahren erreicht an dieser Stelle Temperaturen von knapp über 1000°C, bei welchen der erforderliche endotherme Dekarbonisierungsprozeß zur Zementklinkerbildung voll im Gange ist. Moderne Ofensysteme nutzen für diesen Verfahrensschritt eigene Brennkammern - sogenannte Vorkalzinatoren - zum Zweck der ökonomischeren Brennstoffzufuhr (Abbildung 3).

**Abbildung 3: Prinzip des Schwebegaswärmetauschers**

Allerdings müssen bestimmte Betriebsparameter besondere Berücksichtigung finden und zwar

- die Verlagerung der internen Kreisläufe infolge des lokal erhöhten Wärmeangebotes sowie
- die richtige Einstellung des Verbrennungsluftüberschusses, damit an der Stelle der Altreifenverbrennung reduzierende Ausbrandatmosphäre weitestgehend vermieden wird.

Systembedingt kann in einzelnen Fällen das Wärmeangebot nicht voll ausgenutzt werden, wodurch es zu einem Anstieg der Abgastemperatur und somit der Abwärme im Ofenabgas kommt. Damit steigt der spezifische Wärmebedarf für die Produktion an.

Emissionsseitig können sich daher aus den vorgenannten Gründen CO-Emissionsspitzen entwickeln, welche im ungünstigsten Fall aufgrund der Gefahr von Nachverbrennung bzw. Explosion aus Sicherheitsgründen ab einer bestimmten Schwelle zur Außerbetriebnahme der nachgeschalteten Elektroentstaubungsanlagen führt. Während aufgrund der prozeßspezifischen Eigenheiten SO<sub>2</sub>-Emissionen infolge der Einbindung in das Produkt in der Regel nicht vorkommen, tritt ein Emissionsanstieg dann ein, wenn zuwenig Alkalien im Rohmehl zur Einbindung von SO<sub>2</sub> als Alkalisulfat vorhanden sind. Dem kann durch entsprechende Berücksichtigung in der Rohmaterialkomposition begegnet werden.

Durch den Einsatz von Altreifen werden die NO<sub>x</sub>-Emissionen gemindert. Dies hat folgende Ursachen: Einerseits bewirken die CO-Strahlen, die bei der Altreifenverfeuerung im Ofeneinlauf entstehen, einen NO-Abbau. Andererseits wird durch den Altreifeneinsatz der Primärenergieeinsatz in der Hauptfeuerung, d.h. im Hochtemperaturbereich, generell reduziert, wodurch die Menge des in der Zone gebildeten thermischen NO geringer ist.

Die in der chemischen Zusammensetzung unter den Nebenelementen aufscheinenden Halogene (Größenordnung 0,1 %) spielen bei der Emissionsbetrachtung keine Rolle, da sie bei den üblichen Substitutionsraten von 20 bis 25 % nur zu einer geringfügigen Anreicherung jener Kreislaufprozesse führen, welche vom Drehrohrofensystem zurückgehalten werden. Inwieweit mit vermehrten Emissionen von unverbrannten Kohlenwasserstoffen zu rechnen ist, hängt von der Vollständigkeit des Ausbrandes ab, welcher infolge der speziell konstruierten Aufgabevorrichtungen - sie führen dazu, daß die Reifen weit in den Brennraum hineinrollen - weitestgehend sichergestellt wird. Aufgrund anderer verfahrenstechnischer und insbesondere rohmaterialbedingter Einflüsse können fallweise entsprechende Meßergebnisse nicht reproduzierbar sein.

Umgekehrt ist ein Einfluß auf die Produktqualität anteilmäßig durch Brennstoffschwefel, die Stahleinlagen und das Zinkweiß im Altreifen möglich. Der Einbindungsgrad des Elementes Zink in den Klinker bei gleichzeitig geringem Staubkreislauf (Zyklonvorwärmeröfen) beträgt im Mittel 85 bis 90 %. Bilanzen und Emissionsmessungen in diesem Zusammenhang zeigen, daß keine wesentlichen emissionsseitigen Mehrbelastungen festgestellt werden können.

Altreifeneinsatz in der Zementindustrie ist als Stand der Recyclingtechnik anzusehen. Die wesentlichen Aspekte konnten dazu nur übersichtsweise beleuchtet werden.

**Thermische Verwertung brennbarer Flüssigabfälle  
bei den Wietersdorfer & Peggauer Zementwerken, Werk Peggau  
sowie bei den Gmundner Zementwerken Hans Hatschek AG**

Dipl.-Ing. Dr. Wolfgang Gerger

Gmundner Zementwerke Hans Hatschek AG

In den Jahren 1987 und 1988 haben die Gmundner Zementwerke Hans Hatschek AG sowie die Wietersdorfer & Peggauer Zementwerke, Werk Peggau, um Genehmigung zur Verwertung von flüssigen Sekundärbrennstoffen angesucht. In beiden Fällen wurde eine Genehmigung zur Errichtung der Anlagen mit Anordnung eines Probetriebes erteilt. Im Zuge der Probetriebe war der Nachweis zu erbringen, daß der Einsatz von brennbaren Flüssigabfällen zu keiner negativen Veränderung der Emissionssituation führt.

Im Fall der Gmundner Zementwerke wurde auf Anregung des Landeshauptmannes von Oberösterreich ein Kontrollbeirat unter Vorsitz des Bezirkshauptmannes von Gmunden ins Leben gerufen, dem Vertreter von vier angrenzenden Gemeinden, Vertreter einer Ärzte- und Bürgerinitiative, Vertreter des Unternehmens, Behördenvertreter und Sachverständige angehörten. Ein Expertenteam dieses Beirates erstellte ein umfangreiches Meßprogramm und diskutierte die jeweils erhaltenen Ergebnisse.

Nachdem der Nachweis erbracht werden konnte, daß der Einsatz von verschiedenen Qualitäten an Altöl und Lösungsmittel zu keiner signifikanten Veränderung der Emissionssituation führte, wurde eine Genehmigung für die in der Tabelle 1 zusammengestellten Schlüsselnummerhauptgruppen für brennbare Flüssigabfälle nach dem Abfallkatalog ÖNORM S 2100 erteilt.

**Tabelle 1:** Thermische Entsorgung brennbarer Flüssigabfälle

SN-Hauptgruppen	Abfallbezeichnung
541	Abfälle von Mineralölen
544	Abfälle von Emulsionen und Gemischen von Mineralölprodukten
547	Mineralölschlämme
548	Rückstände aus Mineralölraffinerien
553	Abfälle von halogenfreien, organischen Lösungsmittel und Lösungsmittelgemischen
555	Abfälle von Farb- und Anstrichmitteln

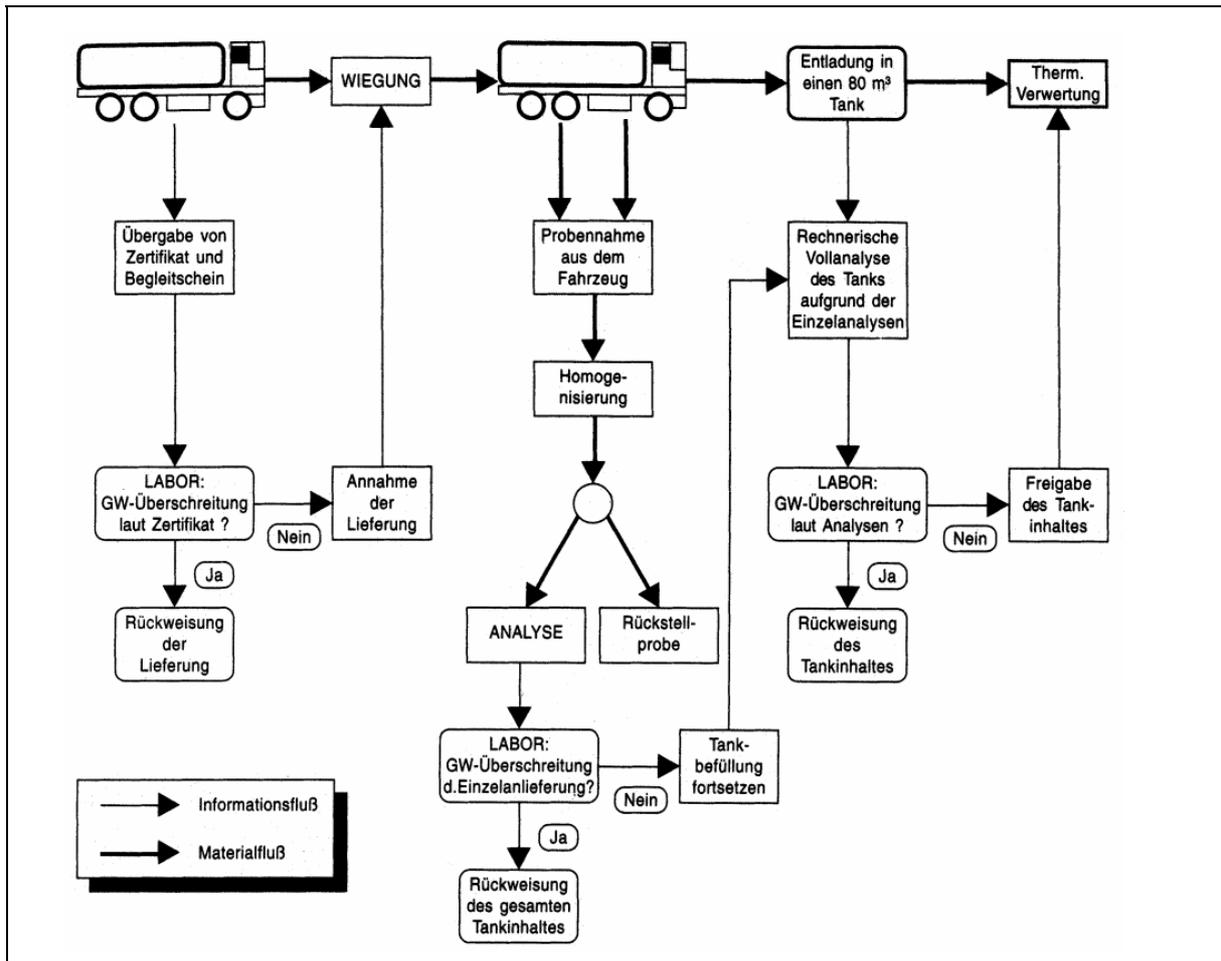
Neben der Spezifikation hinsichtlich der Materialkategorien wurden von der Behörde für die Übernahme von flüssigen Abfällen noch Grenzwerte für Inhaltsstoffe, für den Brennwert, für die stündliche Fördermenge bzw. für die Jahresfracht an PCB vorgegeben.

Eine Zusammenstellung der Grenzwerte für die Übernahme an brennbaren Flüssigabfällen ist in der Tabelle 2 enthalten. Jede Anlieferung wird bescheidgemäß auf die Einhaltung dieser Grenzwerte geprüft.

**Tabelle 2: Grenzwerte für Flüssigabfälle (Stand 1.1.1991)**

<b>* Einzelanlieferung</b>	
- PCB	≤ 80 ppm
- Pb	≤ 5000 ppm
- Hg	≤ 2 ppm
- Tl	≤ 10 ppm
- Cd	≤ 60 ppm
- F	≤ 600 ppm
- S	≤ 5 %
- Cl	≤ 1 %
- N	≤ 5 %
<b>* Tankinhalt</b>	
- H <sub>2</sub> O	≤ 20 %
- Ho	≥ 15000 kJ/kg
- Fördermenge	
PCB > 10ppm	max. 3000 kg/h
PCB < 10 ppm	max. 4000 kg/h
<b>* Jahresfracht PCB</b>	<b>≤ 200 kg</b>

Die Kontrolle der Anlieferung ist im Ablaufschema, Abbildung 1, dargestellt. Nach Eintreffen des Fahrzeuges im Werk wird ein Begleitschein und falls vorhanden ein Zertifikat über die Zusammensetzung des angelieferten Materials übergeben. Entsprechen die Konzentrationen der Inhaltsstoffe den bescheidmäßig vorgegebenen Grenzwerten kann mit der Entladung begonnen werden. Andernfalls wird die Übernahme der Anlieferung verweigert.



**Abbildung 1:** Ablaufschema für die Anlieferung, Kontrolle und Lagerung der brennbaren Flüssigabfälle in der Gmundner Zementwerke AG

Zur Probenahme werden aus jeder Kammer des Fahrzeuges repräsentative Proben im Umfang von ca. 1,5 bis 2 Liter entnommen. Nach Homogenisierung der Proben wird die Analyse mit Röntgenfluoreszenz auf: Thallium, Quecksilber, Cadmium, Blei, Zink, Chlorid, Schwefel sowie die gaschromatographische Analyse auf Polychlorierte Biphenyle, die Bestimmung des Gehaltes an Stickstoff, des Wassergehaltes, des Fluorgehaltes und des Heizwertes durchgeführt.

Zusätzlich werden als betriebs- und sicherheitstechnisch relevante Größen: der Flammpunkt und die Viskosität des Materiales geprüft. Wird im Zuge dieser Laboranalyse ein grenzwertüberschreitender Wert festgestellt, wird die Analyse wiederholt und bei Bestätigung der Grenzwertverletzung muß der anliefernde Sammler den gesamten Tankinhalt von bis zu 65 Tonnen zurücknehmen. Entsprechen die gefundenen Analysenwerte den vorgegebenen Beschränkungen kann mit der Tankbefüllung durch weitere Anlieferungen fortgefahren werden.

Aus dem gewichteten Mittel von drei Anlieferungen ergibt sich eine Analyse des Tankinhaltes, für die es Grenzwerte für den Wassergehalt und für den oberen Heizwert gibt. Bei Erfüllung aller Anforderungen wird der Tankinhalt zur Verfeuerung freigegeben.

In Abhängigkeit vom PCB-Gehalt kann die stündliche Förderleistung: für PCB unter 10 ppm 4 Tonnen pro Stunde, bei PCB-Gehalten über 10 ppm 3 Tonnen pro Stunde betragen. Die Gesamtfracht an eingebrachten PCBs darf pro Jahr 200 kg nicht überschreiten.

Die Tabelle 3 enthält den Umfang der pro Anlieferung durchgeführten Prüfungen. Eine Rückstellprobe für behördliche Kontrollen im Umfang von 1 kg wird jeder Anlieferung entnommen und 1 Jahr lang aufbewahrt.

Seit dem Jahre 1989 werden brennbare Flüssigabfälle vorwiegend der Schlüsselnummern: 54102 (Altöl) und 55370 (halogenfreie Lösungsmittelgemische) eingesetzt. Die Tabelle 3 enthält eine Zusammenstellung der eingesetzten Mengen beider Werke. Insgesamt wurden in beiden Werken von 1989 bis 1993: 89.912 Tonnen Altöl und Altlösungsmittel thermisch verwertet und damit eine entsprechende Menge fossiler Energieträger substituiert.

**Tabelle 3:** Thermische Verwertung brennbarer Flüssigabfälle (Altöl, Altlösemittel) [t/a]; Gmundner Zementwerke H. Hatschek AG und Wietersdorfer & Peggauer Zementwerke, Werk Peggau

Jahr	Altöl			Altlösemittel			Gesamtsumme Altöl + Altlösemittel
	Gmunden	Peggau	Summe	Gmunden	Peggau	Summe	
1989	1.948	1.345	3.293	102	45	147	3.440
1990	4.993	6.663	11.656	0	594	594	12.250
1991	10.173	11.835	22.008	39	216	255	22.263
1992	13.191	10.889	24.080	727	1.194	1.921	26.001
1993	11.642	9.561	21.203	3.857	898	4.755	25.958
<b>Summe 1989 - 1993</b>			<b>82.240</b>			<b>7672</b>	<b>89.912</b>

Aus den Eingangskontrollen der angelieferten brennbaren Flüssigabfälle liegt umfangreiche Information über die Qualität von Altöl und Altlösungsmittelgemischen vor. Die Tabellen 4 und 5 enthalten Zusammenstellungen der Auswertung regelmäßig geprüfter Parameter und gestatten einen Einblick in die Qualität und die Veränderungen der Konzentration an Inhaltsstoffen der eingesetzten Sekundärbrennstoffe.

**Tabelle 4:** Entsorgung brennbarer Flüssigabfälle und Analysenanzahl (Zementwerk Gmunden H.Hatschek AG) in den Jahren 1989 - 1993

	1989	1990	1991	1992	1993
<b>Angelieferte Menge [t]</b>	2062	4995	10211	13923	15499
<b>Anzahl der Analysen</b>	101	228	470	638	729

Insbesondere ist den Analysen die kontinuierliche Abnahme des Bleigehaltes infolge des Rückganges des Einsatzes verbleiten Treibstoffes sowie auch der Rückgang des PCB-Gehaltes der eingesetzten Altöle zu entnehmen. Eine statistische Auswertung zeigt, daß mehr als 90 % der thermisch verwerteten Altöle den Spezifikationen der Altölverordnung (Flammpunkt > 55, Verunreinigungen < 15 %, Halogene < 0,5 %, PCB < 30 ppm) entspricht.

**Tabelle 5:** Entsorgung brennbarer Flüssigabfälle in den Jahren 1989 - 1993; Ergebnisse der Eingangskontrollen (Zementwerk Gmunden H.Hatschek AG)

	<b>1989</b>	<b>1990</b>	<b>1991</b>	<b>1992</b>	<b>1993</b>
Tl [mg/kg]	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Hg [mg/kg]	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Cd [mg/kg]	n.n. n.n. - 2	n.n. n.n. - 3	n.n. n.n. - 2	n.n. n.n. - 15	n.n. n.n. - 14
Pb [mg/kg]	521 196 - 3943	373 198 - 593	334 194 - 391	298 5 - 770	194 3 - 1824
Zn [mg/kg]	-	-	515 289 - 586	503 2 - 1311	381 3 - 1669
S [%]	0,47 0,25 - 0,69	0,67 0,47 - 0,80	0,64 0,09 - 0,74	0,61 0,01 - 0,88	0,49 n.n. - 1,583
Cl [%]	0,117 0,047 - 0,511	0,072 0,033 - 0,123	0,097 0,051 - 0,50	0,098 0,006 - 1,00	0,14 0,007 - 0,840
PCB (DIN × 5) [mg/kg]	19,4 3,0 - 99,5	12,7 3,5 - 67,0	6,4 n.n. - 27,0	1,4 n.n. - 54,5	4,8 n.n. - 80,0
F [mg/kg]	n.n.	n.n.	n.n.	n.n. - 480	18,3 n.n. - 345
N [%]	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n. n.n. - 3,6
Wasser [%]	1,4 0,3 - 7,0	5,5 0,5 - 15,4	7,2 0,9 - 26,8	8,3 0,0 - 26,4	9,8 0,2 - 46,9
Heizwert (Hu) [kJ/kg]	41583 38724 - 42119	39533 34035 - 42981	38714 32991 - 41635	38175 27210 - 43656	35362 12602 - 42279
Flammpunkt [°C]	26 % < 55 °C	9 % < 55 °C	26 % < 55 °C	13 % < 55 °C	27 % < 55 °C
Viskosität [cP]	-	-	130 5 - 900	125 3 - 1000	106 3 - 1000

Auf Anfrage der Forschungsgesellschaft Technischer Umweltschutz GesmbH /FTU - die auf Wunsch des Beirates im Zuge des Probetriebes der Gmundner Zementwerke Hans Hatschek AG Messungen durchgeführt hat - haben beide Werke für die Erstellung einer vom Umweltbundesamt beauftragten Altölstudie umfangreiches Datenmaterial zur Verfügung gestellt.

## **Der Einsatz von Sekundärrohstoffen bei der Zementherstellung**

Dipl.-Ing. Dr. Fritz Jung  
Perlmooser Zementwerke AG

Zement ist ein fein gemahlenes Gemisch von 3 Stoffgruppen, nämlich Portlandzementklinker, Zumahlstoffen und etwa 5 % Naturgipsstein. In allen drei Bereichen werden mit Erfolg Sekundärrohstoffe eingesetzt, d.h. Rohstoffe, die nicht in natürlichen Vorkommen abgebaut werden, sondern bei industriellen Prozessen als Nebenprodukt anfallen.

Zunächst zum Portlandzementklinker. Der Portlandzementklinker besteht zu über 90 % aus den Klinkermineralien. Das sind Verbindungen des Kalziums mit den sogenannten Hydraulefaktoren, nämlich Kieselsäure, Tonerde und Eisenoxid. Diese Klinkermineralien entstehen durch Sintern von Rohmehl, das sich zusammensetzt einerseits aus Kalkstein oder hochprozentigem Kalkmergel, andererseits aus Materialien, welche die Kieselsäure-, Tonerde- und Eisenoxidverbindungen enthalten wie z.B. niedrigkalkige Mergel, Tone usw. Das Mengenverhältnis von Kalzium zu den Hydraulefaktoren muß genau abgestimmt sein. Seit Zement industriell hergestellt wird, d.h. seit über 150 Jahren, ist es daher Stand der Technik, die in einem natürlichen Rohstoffvorkommen in ungenügendem Ausmaß vorhandenen Verbindungen dem Rohmehl zuzusetzen. Diese Korrekturmaterialien können natürlichen Ursprungs sein, wie etwa Kalkstein, Quarzsand, Bauxit, Eisenoxid udgl. oder es sind Sekundärrohstoffe, z.B. Gießereisand, Kiesabbrand, Papierschlamm und ähnliches. Manchmal, z.B. bei Rückständen aus der Naßgewinnung von Kiessanden, bei Schotterablagerungen aus Flüssen oder bei Eisenoxidkonzentrat ist eine eindeutige Trennung zwischen natürlichem Rohstoff und Sekundärrohstoff schwierig. Sie ist auch nicht notwendig, denn für die Abstimmung des Rohmehls zählt ja nur die Verbindung als solche, nicht die Art ihrer Entstehung. Eine exakte Aussage über den Anteil der Sekundärrohstoffe bei der Klinkerherstellung ist aus diesem Grund nicht möglich. Es läßt sich aber annehmen, daß der Anteil der Sekundärrohstoffe in den nächsten Jahren weiter zunehmen wird.

Der zweite Bereich der Verwendung von Sekundärrohstoffen bezieht sich auf den Ersatz des Naturgipses, der dem Portlandzementklinker bei der Vermahlung zur Regelung des Erstarrungsverhaltens zugesetzt wird, durch Rauchgasentschwefelungsgips. In kalorischen Kraftwerken werden die im Brennstoff vorhandenen Schwefelverbindungen beim Brennen frei und liegen dann als Schwefeldi- oder als Schwefeltrioxid in den Abgasen vor. Früher haben die solcherart belasteten Abgase zum sauren Regen geführt. Es sei nur an die Schäden erinnert durch die mit schwefelreicher Braunkohle befeuerten tschechischen Kraftwerke. Heute sind praktisch alle kalorischen Kraftwerke mit einer Rauchgasentschwefelung ausgerüstet, wobei das in den Rauchgasen enthaltene Schwefeloxid an Kalziumverbindungen gebunden wird und dann, gegebenenfalls nach Oxidation, als Kalziumsulfat  $\text{CaSO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ , als Rauchgasentschwefelungsgips, vorliegt. Das ist aber die gleiche Substanz wie Naturgipsstein. Rauchgasentschwefelungsgips wird in steigendem Maß in allen Ländern bei der Zementherstellung eingesetzt. In Österreich derzeit in einem Ausmaß von etwa 60.000 t pro Jahr.

Besondere Bedeutung kommt dem dritten Bereich, den Zumahlstoffen zu. Die neue europäische Zementnorm ENV 197 zählt 8 Stoffgruppen auf, die je nach den in den verschiedenen europäischen Ländern gegebenen Bedingungen als Zumahlstoff bei der Zementherstellung genutzt werden. In Österreich werden Hochofenschlacke und Flugasche eingesetzt.

Hochofenschlacke, wie sie bei der Roheisengewinnung in Linz und Donawitz anfällt, enthält die Begleitminerale des Eisenerzes und ist damit kalkärmer als Portlandzementklinker. Sie ist daher nicht zur Reaktion mit Wasser fähig. Glasig erstarrt kann sie aber durch alkalische Verbindungen wie z.B. durch das bei der Erhärtung des Portlandzementklinkers freigesetzte Kalziumhydroxid zur Reaktion mit Wasser angeregt werden, wobei sich praktisch gleiche Erhärtungsprodukte bilden, wie sie aus der Reaktion des Portlandzementklinkers mit Wasser entstehen. Die Erhärtung eines solchen Zements erfolgt allerdings langsamer, weil die Anregung der Hochofenschlacke gewisse Zeit in Anspruch nimmt. Derzeit werden in der österreichischen Zementindustrie rd. 600.000 t Hochofenschlacke pro Jahr genutzt.

In mit Braun- oder Steinkohle befeuerten kalorischen Kraftwerken fallen die nicht verbrennbaren Begleitminerale der Kohle als Flugasche an. Sie wird in vielen Ländern seit langem bei der Zementherstellung genutzt, in Österreich aus den Kraftwerken Dürnrohr, Mellach, Riedersbach und St. Andrä. Diese Flugasche ist noch wesentlich kalkärmer als Hochofenschlacke. Es genügt daher nicht wie bei der Hochofenschlacke, die Reaktion mit Wasser durch eine alkalische Anregung in Gang zu bringen, sondern der hydraulische Beitrag der Flugasche geht auf ihren Gehalt an aktiven Silika- und Aluminiumverbindungen und deren Reaktion mit dem bei der Erhärtung des Portlandzementklinkers freigesetzten Kalziumhydroxid zurück. Die Flugasche benötigt daher deutlich größere Mengen an Portlandzementklinker und es kann der Gehalt an Flugasche im Zement auch nicht über etwa 35 % gesteigert werden, wie dies bei Hochofenschlacke möglich ist. Die Erhärtungsprodukte, welche aus der Reaktion der Flugasche entstehen, sind denjenigen aus der Reaktion des Portlandzementklinkers wiederum sehr ähnlich. Derzeit werden in der österreichischen Zementindustrie rd. 150.000 t Flugasche pro Jahr eingesetzt.

Der Einsatz der Zusatzstoffe ist übrigens nicht nur aus ökologischer und wirtschaftlicher Sicht zu sehen. Es würde den Rahmen dieses Berichtes sprengen, die mit Zusatzstoffen möglichen Veränderungen der Eigenschaften von Beton im Detail aufzuzählen. Es sei nur festgehalten, daß durch die Zusatzstoffe nicht nur der Anteil an Portlandzementklinker im Zement gesenkt werden kann mit entsprechender Auswirkung auf den Bedarf an Rohstoffen, sowie an Energie zum Brennen des Klinkers, sondern daß auch die durch den gezielten Einsatz von Zusatzstoffen mögliche Optimierung und Flexibilität des Betons von entscheidender Bedeutung ist für seine Verwendung bei vielen modernen Bautechnologien und für viele spezielle Anwendungsgebiete, von denen hier nur der Kraftwerksbau als Beispiel genannt sei. Zusatzstoffe bei der Zementherstellung werden in diesem Sinn in allen Ländern genutzt, häufig bereits seit sehr langer Zeit. So haben schon die Römer viele ihrer besonders aus Sicht der Qualität beeindruckenden Bauwerke mit Zementbindemitteln errichtet, die sie mit heute eingesetzten Flugaschen sehr ähnlichen Puzzolanen modifiziert haben.

Sekundärrohstoffe sind daher in vielfacher Hinsicht als wertvolles Hilfsmittel bei der Zementherzeugung zu bezeichnen.

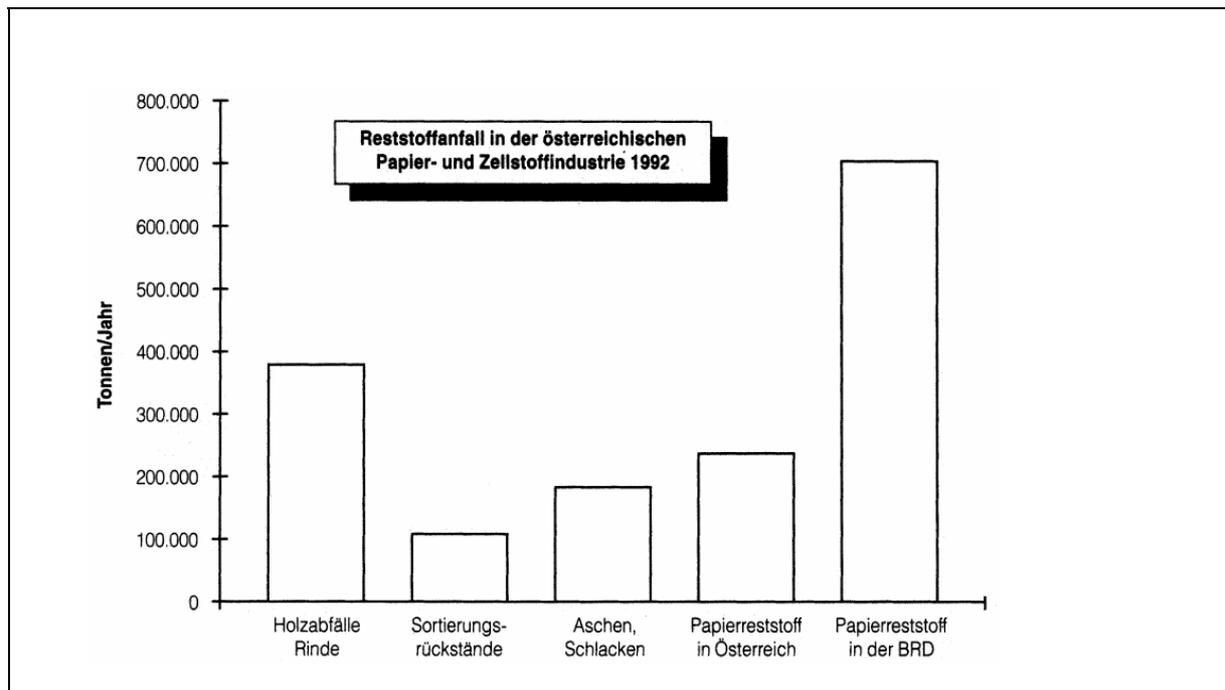
## Einsatz von Reststoffen aus der Papieraufbereitung als Sekundärstoff im Zementwerk Wopfung

Ing. Ludwig Ernstbrunner  
Wopfinger Stein- und Kalkwerke  
Schmid & Co.  
A-2754 Waldegg-Wopfung

In den dicht besiedelten Industriestaaten und so auch in Österreich kam es in den letzten Jahren durch gesetzliche Auflagen zum Schutz der Umwelt und einer möglichen Gefährdung des Grundwassers zu einer dramatischen Verknappung an Deponieraum und zu einem enormen Anstieg der Deponierungskosten für Abfälle.

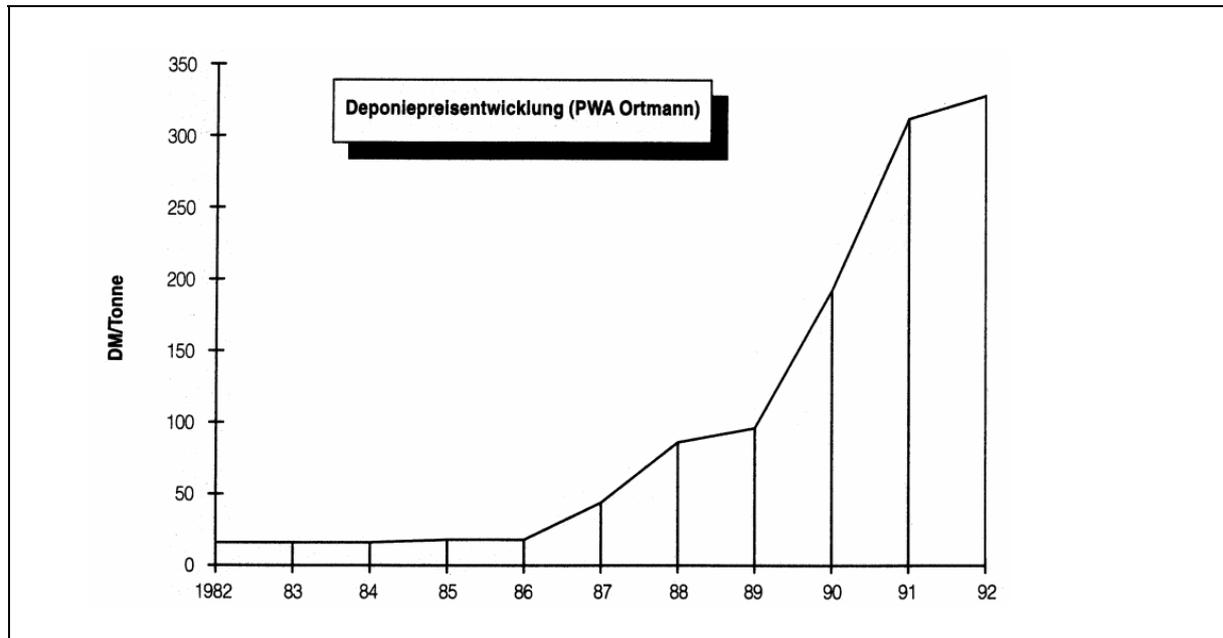
Durch gesetzliche Regelungen, wie zum Beispiel die Verpackungsverordnungen, wird die Vermeidung und die stoffliche Verwertung von Abfällen gefordert. Auch bei der in diesem Sinne wünschenswerten Verwertung von Altpapier fallen wiederum Reststoffe an, die zum Beispiel bei der Tissue-Papierherzeugung aus Altpapier deutlich höher sind als bei dem herkömmlichen Zellstoffverfahren.

Abbildung 1 zeigt die anfallenden Mengen von Reststoffen in der österreichischen Papierindustrie. Die Säule ganz rechts außen zeigt den Papierreststoffanteil in der BRD.



**Abbildung 1:** Reststoffanfall in der österreichischen Papier- und Zellstoffindustrie 1992

Abbildung 2 zeigt die Entwicklung der Deponiepreise in den letzten Jahren in Österreich, am Beispiel der PWA Ortman, das ist unsere Partnerfirma.



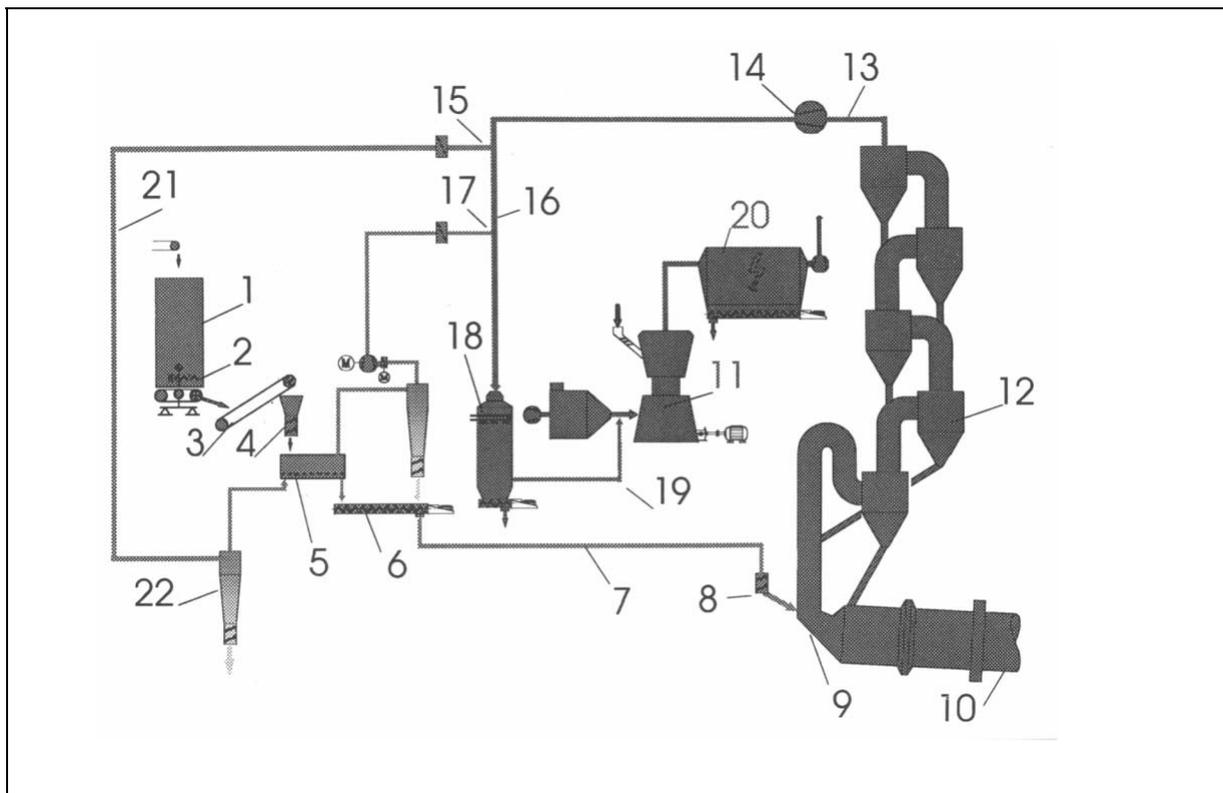
**Abbildung 2:** Deponiepreisentwicklung am Beispiel der PWA Ortmann

Es handelt sich bei den Reststoffen um Faserstoffe und Sortierrückstände. Zur Zeit erfolgt die Entsorgung des Papierreststoffes hauptsächlich durch Deponieren, Ausbringen in der Landwirtschaft, Kompostieren und Verwendung in der Ziegelindustrie. In den letzten Jahren versucht die Papierindustrie darüber hinaus selbst den Papierreststoff in teuren Verbrennungsanlagen thermisch zu entsorgen. Das größte Problem ist die Entsorgung der anfallenden Asche, die meist ein Viertel der Papierreststoffmenge ausmacht.

Seit 1990 wird Papierreststoff in einem zum Patent angemeldeten Verfahren im Zementwerk Wopfing in Österreich nach einem mehrjährigen Genehmigungsverfahren mit einer Serie von Umweltmessungen, die im Pilotbetrieb durchgeführt wurden, eingesetzt.

Das Verfahren (Abbildung 3) arbeitet denkbar einfach. Nach dem Wärmetauscharturm wird hier im Punkt 15 ein Teilstrom des Ofenabgases ausgeleitet, über einen Trockner (5) geführt und wiederum etwas abgekühlt in das System im Punkt 17 eingeleitet, sodaß dieses Gas als Trägergas für die nachgeschaltete Rohmühle voll zur Verfügung steht. Der auf ca. 10 - 15 % Restfeuchte getrocknete Papierreststoff wird über eine Schleuse (8) beim Ofeneinlauf (9) aufgegeben.

Für die Trocknung mit Drehofenabgasen wird keine zusätzliche thermische Energie benötigt, im Gegenteil sogar Energie eingespart. Weiters wird die anfallende Asche zur Gänze als Sekundärrohstoff für die Klinkererzeugung genutzt.



**Abbildung 3:** Verfahren zum Einsatz von Papierschlamm im Zementwerk Wopfing

Welchen Einfluß hat das Verfahren auf die Klinkerqualität?

Die Antwort ist einfach: Es darf keinen negativen Einfluß auf die Klinkerqualität geben, sonst wäre das Verfahren nicht geeignet.

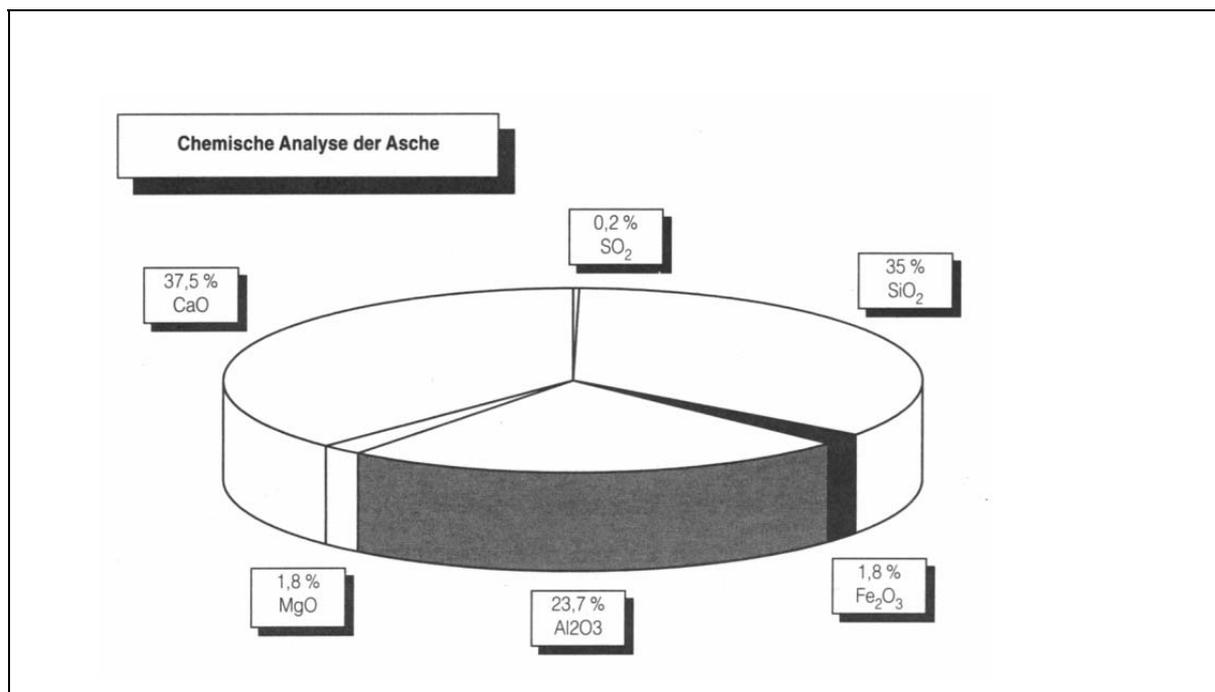
Betrachten wir die Zusammensetzung des Papierreststoffes:

Mehr als 50 % ist Wasser, 25 % brennbare Papierfasern und 25 % Asche.

In Abbildung 4 wird die Zusammensetzung der Asche dargestellt. Die Analyse der Asche zeigt für den Zementchemiker durchaus vertraute Zusammensetzungen, was durch den Umstand leicht zu erklären ist, daß diese in der Papierindustrie verwendeten Füllstoffe aus hochreinen natürlichen Kalkstein- und aus Kaolinvorkommen stammen.

Dem Klinker ist es sozusagen „egal“, aus welchen Ausgangsstoffen das Rohmehl im Wärmetauscharturm zusammengesetzt ist, wichtig ist die richtige Zusammensetzung des Rohmehles am Ofeneinlauf.

Natürlich ist entsprechend der Zusammensetzung der Asche ein in der Regel höherer Kalkstandard oder mitunter Korrekturstoffe, wie Eisenerze oder Kalkstein einzusetzen.

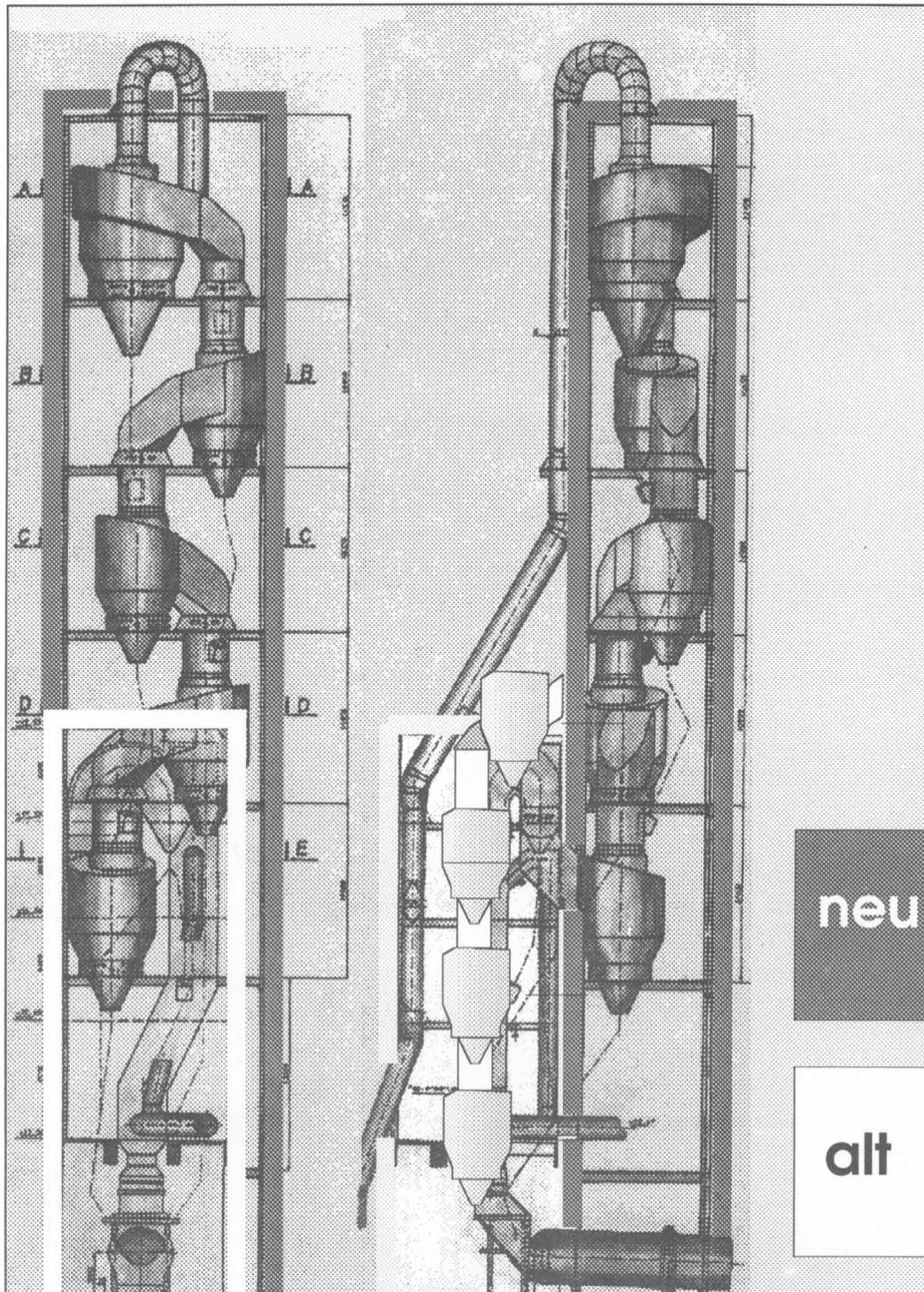


**Abbildung 4:** Zusammensetzung der Asche

Unser Partner, die Papierfabrik PWA Ortmann, Tochter eines großen deutschen Papierkonzerns, hat soviel Vertrauen in dieses Verfahren gesetzt, daß die durch die Betriebsvergrößerung anfallende zusätzliche Menge von 30.000 jato Papierreststoff ab 1995 im Zementwerk verwertet wird.

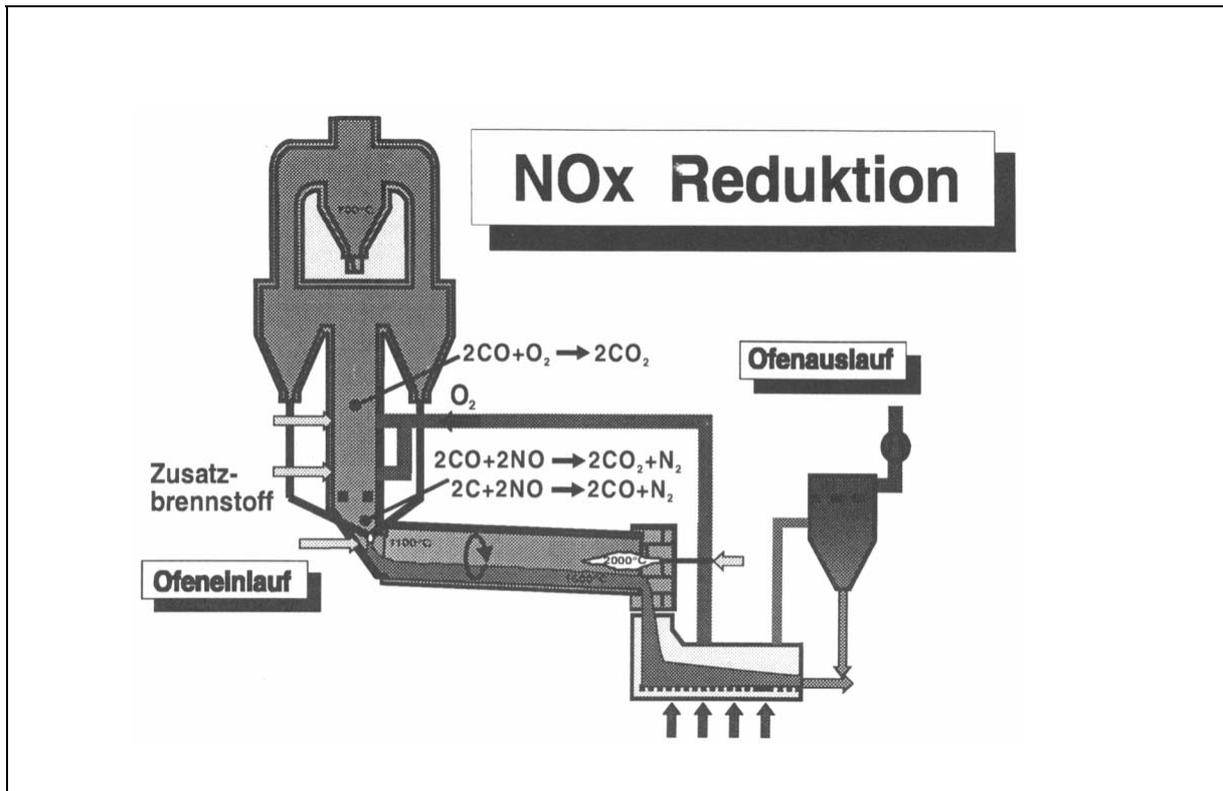
Dazu ist eine große Investition im Zementwerk Wopfung erforderlich.

In Abbildung 5 sieht man die Dimension der Investition. Es wird ein komplett neuer Wärmetauscherturm mit Tertiärluftleitung nach dem MSC-Verfahren errichtet.



**Abbildung 5: Wärmetauscherturm**

Abbildung 6 zeigt die Funktion der vorgesehenen NO<sub>x</sub>-Minderung. Hier wird ohne den problematischen Einsatz der Ammoniaktechnologie der NO<sub>x</sub>-Ausstoß gemindert.



**Abbildung 6:** NOx-Reduktion

Durch diese doppelte Kreislaufwirtschaft vom Altpapier zum Zement zwischen zwei völlig unterschiedlichen Industrien und die dadurch verbundene Verminderung des Einsatzes fossiler Brennstoffe unter gleichzeitiger Ausnutzung der im Papierreststoff enthaltenen Rohstoffe zur Klinkerherstellung sowie Einsparung von Deponieraum und Reduktion des NOx-Ausstoßes im Zementwerk glauben wir, sowohl für die Papierindustrie, als auch für die Zementindustrie, eine interessante Lösung gefunden zu haben.

## Brennstoff aus Kunststoff für die Zementindustrie

Dipl.-Ing. Hans-Jörg Glinz  
Geschäftsführer der Wietersdorfer &  
Peggauer Zementwerke GmbH

Die Zementindustrie hat in den vergangenen Jahrzehnten weltweit, so auch die österreichische Zementindustrie, große Anstrengungen unternommen, um den thermischen Energiebedarf bei der Zementklinkerherstellung zu reduzieren (Tabelle 1).

**Tabelle 1:** Spezifischer Wärmebedarf bei der Zementklinkererzeugung (Österreichische Zementerzeugung)

Jahr	kcal /kg Klinker	MJ / kg Klinker
1950	1600	6,7
1960	1290	5,4
1970	980	4,1
1980	869	3,64
1990	832	3,48

Seit ca. 1980 setzt die Zementindustrie neben herkömmlichen Brennstoffen, wie Kohle, Koks, Öl und Gas auch Altstoffe, wie Altreifen, Altöle und halogenfreie Altlösungsmittel sowie Papierschlamm als Sekundärbrennstoffe ein. Zielsetzung ist einerseits den Energieinhalt von Altstoffen zu nutzen, somit auch Problemstoffe umweltgerecht zu entsorgen und andererseits die Reduzierung der Herstellungskosten von Zementklinker.

Die Wietersdorfer & Peggauer Zementwerke setzen seit 1989 in ihrem Werk in Peggau aufbereitete Altöle und halogenfreie Altlösungsmittel ein und substituieren derzeit ca. 60 % der konventionellen Brennstoffe, wie Kohle, Heizöl schwer und Erdgas.

Seit 1991 verfolgen die Wietersdorfer & Peggauer Zementwerke in ihrem Werk in Wietersdorf zusammen mit dem Land Kärnten das Projekt „Brennstoff aus Kunststoff“ - die Nutzung von ausgesuchten und aufbereiteten Kunststofffraktionen als Sekundärbrennstoff für die Klinkererzeugung. Nach ersten theoretischen Überlegungen, Besuchen von Zementwerken in Deutschland, Schweiz und Italien, wo vergleichbare Projekte laufen, hat w&p um einen gewerberechtlich genehmigten Probetrieb zur Verwendung von Polyäthylenschnitzel bzw. polyäthylenbeschichtetem Papier als Sekundärbrennstoff in der Menge bis 9.500 t/Jahr beim Drehrohrföfen in Wietersdorf angesucht und die Genehmigung mit Auflagen erteilt bekommen.

In einem einjährigen Probetrieb sollten vor allem die Fragen, welche Auswirkungen sich bei der Verwendung von Kunststoff als Brennstoff auf die Emissionen über die Abluft und auf das Produkt einstellen sowie inwieweit produktionsbezogen Probleme auftreten, welche der Erzeugung von Zementklinker hinderlich sein können. Natürlich waren auch die Fragen der Auswirkungen auf Zement und Beton zu beantworten.

Um auf diese Fragen Antworten zu finden wurde zusammen mit der Forschungsgesellschaft Technischer Umweltschutz, Univ.Prof. F. Wurst, ein umfangreiches Meßprogramm für den Probetrieb erstellt. Im Meßprogramm wurden sowohl bei den Null-Versuchen (konventionelle Brennstoffe) als auch bei den Einsatzversuchen (definierte Substitution

durch Kunststoff) nicht nur die Emissionsgrößen der Abluft, sondern auch die physikalischen und chemischen Parameter aller Roh- und Brennstoffe sowie die der erzeugten Produkte Klinker und Zement untersucht.

Bisher wurden 2 Versuchsserien durchgeführt, welche sich jeweils in einen Null-Versuch und in 2 sogenannte Einsatzversuche gliedern. Letztere wurden nach unterschiedlich langen Vorlaufzeiten der Kunststoffdotierung (ca. 40 bzw. 90 Stunden) nach Abschluß der Null-Versuchsmessungen angesetzt.

Der für den Probetrieb eingesetzte Kunststoff - Folien, Tragetaschen, Verbundverpackungen, Kanister, Flaschen u.a. - wurde von Sammlern und Industrien geholt.

Umfangreiche Vorarbeiten zur Kunststoffaufbereitung, -zerkleinerung und Kunststoffförderung waren notwendig, eine Technologie, welche im wesentlichen erst zu entwickeln war. Als Kunststoffe wurden vorwiegend Polyäthylene aufbereitet und als Brennstoff in den Körnungen <10 mm und <1 mm eingesetzt. Von allen eingesetzten Chargen wurden Proben gezogen und die chemischen Parameter vom Österreichischen Kunststoffinstitut untersucht. In Tabelle 2 sind die Analysen der Kunststoffchargen angegeben.

**Tabelle 2:** Elementaranalysen [ppm] von PE-Schnitzel, Ergebnisse aus 28 Beprobungen

Element		Maximum	Mittelwert	Minimum
Kohlenstoff	C	99 %	99 %	97 %
Calcium	Ca	10890	2154	116
Kalium	K	222	77	0
Silizium	Si	3092	1025	332
Aluminium	Al	1210	717	218
Magnesium	Mg	1682	304	0
Eisen	Fe	529	159	26
Schwefel	S	4088	422	60
Chlor	Cl	4658	627	0
Chrom	Cr	139	30	0
Blei	Pb	898	137	7
Cadmium	Cd	169	23	0
Quecksilber	Hg	4	1	0
Vanadium	V	101	24	0
Mangan	Mn	35	15	7
Nickel	Ni	9	4	0
Kupfer	Cu	123	27	11
Zink	Zn	200	80	4

In beiden Versuchsserien wurden bei allen Versuchen sämtliche Grenzwerte der Zementverordnung eingehalten. Darüberhinaus liegen die zusätzlich untersuchten Schwermetalle unter den Grenzwerten aus der Luftreinhalteverordnung, wie auch die Polychlorierten Dioxine und Furane, und weitere organische Schadstoffe (Polycyclische Aromaten und aromatische Kohlenwasserstoffe) in ihren gemessenen Konzentrationen wesentlich unter den Grenzwerten der TA-Luft (Tabelle 3 und 4).

**Tabelle 3:** Gasförmige Emissionen (Halbstundenmittelwerte) Messungen im Probetrieb in Wietersdorf

Emissionen im Abgas	Dimension	Grenzwerte <sup>*)</sup>	Nullversuche 92/93	Einsatzversuche 92/93
Staub	mg/Nm <sup>3</sup>	50 <sup>1</sup>	8 - 11	10 - 34
SO <sub>2</sub>	mg/Nm <sup>3</sup>	400 <sup>1</sup> (200) <sup>2</sup>	223 - 321 Ø 272	50 - 340 Ø 184
NO <sub>x</sub>	mg/Nm <sup>3</sup>	1500 <sup>1</sup> (1000) <sup>2</sup>	549 - 724 Ø 611	381 - 901 Ø 660
CO	mg/Nm <sup>3</sup>	-	146	134
HF	mg/Nm <sup>3</sup>	5 <sup>1</sup>	0,14	0,28
HCl	mg/Nm <sup>3</sup>	30 <sup>1</sup>	7,7	10,5
O <sub>2</sub>	%	-	12,2	12,3
Org.C	mg/Nm <sup>3</sup>	30 <sup>1</sup>	9,9	8,1
Hg	mg/Nm <sup>3</sup>	-	0,011	0,003
Σ PAK	mg/Nm <sup>3</sup>	-	0,001	0,001
Σ BTX	mg/Nm <sup>3</sup>	-	0,548	0,268
PCDD/F in ng TE/Nm <sup>3</sup>	ng TE/Nm <sup>3</sup>	-	0,0336	0,0101

\*) Grenzwerte bezogen auf 10 Prozent O<sub>2</sub><sup>1</sup> Gemäß Bescheid für die Altrefenverbrennung bzw. Verordnung für Emissionsbegrenzung für Altanlagen der Zementindustrie<sup>2</sup> Gemäß BGBl. 63/93: Begrenzung der Emission von luftverunreinigenden Stoffen aus Anlagen zur Zementerzeugung**Tabelle 4:** Schwermetalle als staubförmige Emissionen [mg/Nm<sup>3</sup>] (Halbstundenmittelwerte); Messungen im Probetrieb in Wietersdorf

Schwermetall im Abgas	Grenzwerte	Nullversuche 92/93	Einsatzversuche 92/93
Be	0,1 <sup>2</sup>	0,00007	0,00004
Cd	0,1 <sup>2</sup>	0,00110	0,00080
Tl	0,1 <sup>2</sup>	0,03400	0,02670
Pb	} 1,0 <sup>2</sup>	0,00740	0,00580
Co		0,00460	0,00360
As		0,00370	0,01030
Ni		0,00430	0,00330
Cu	-	0,00200	0,00140
Cr	-	0,00180	0,00160
V	-	0,00440	0,00160
Mo	-	0,01330	0,00290
Zn	-	1,05850	0,59960

<sup>2</sup> Gemäß BGBl. 63/93: Begrenzung der Emission von luftverunreinigenden Stoffen aus Anlagen zur Zementerzeugung

Auch zeigten die bisherigen Versuche keinerlei negative Einflüsse auf Produktion und die Produkte Klinker, Zement und Beton.

Mit dem Inkrafttreten der VerpackungsVO am 1.10.93 erfuhr das Projekt „Brennstoff aus Kunststoff“ im Werk Wietersdorf eine gravierende Richtungsänderung:

- Als Altkunststoffe standen ab diesem Zeitpunkt nicht mehr Polyäthylene zur Verfügung, sondern jene Kunststoffabfälle, die über ARA, ARGE V und ÖKK gesammelt werden und keiner stofflichen Verwertung mehr zugeführt werden können. Damit war der gewerberechtliche Bescheid für den bisherigen Probetrieb nicht mehr gültig.
- Die bisherigen Versuche des Probetriebes haben gezeigt, daß eine Steigerung der Einsatzmenge aus verfahrenstechnischen Gründen über einen Jahresbedarf von 9.500 t auf ca. 15.000 t ohne negative Einflüsse auf Emissionen, Produkt und Produktion möglich ist.
- Die Auswahl des Einsatzortes der Kunststoffe als Brennstoff (primär- und/oder sekundärseitig) hat, wie die Versuchsergebnisse zeigten, Einfluß auf eine mögliche Emissionsminderung.

Aus den vorgenannten Gründen mußte nunmehr beim Amt der Kärntner Landesregierung um die Genehmigung eines Versuchsbetriebes nach AWG angesucht werden. Dabei wurde das Projekt „Brennstoff aus Kunststoff“ gravierend verändert:

- Zuerst mußte die thermische Fraktion der Kunststoffabfälle, die zur Aufbereitung zum Brennstoff geeignet ist, durch Grenzwerte bei den chemischen Bestandteilen, den umwelt- und produktionsrelevanten Schwermetallen, bei Verunreinigungen und Fremdbestandteilen definiert werden (Tabelle 5 und 6).

**Tabelle 5:** Übernahmbedingungen für den Brennstoff aus Kunststoff

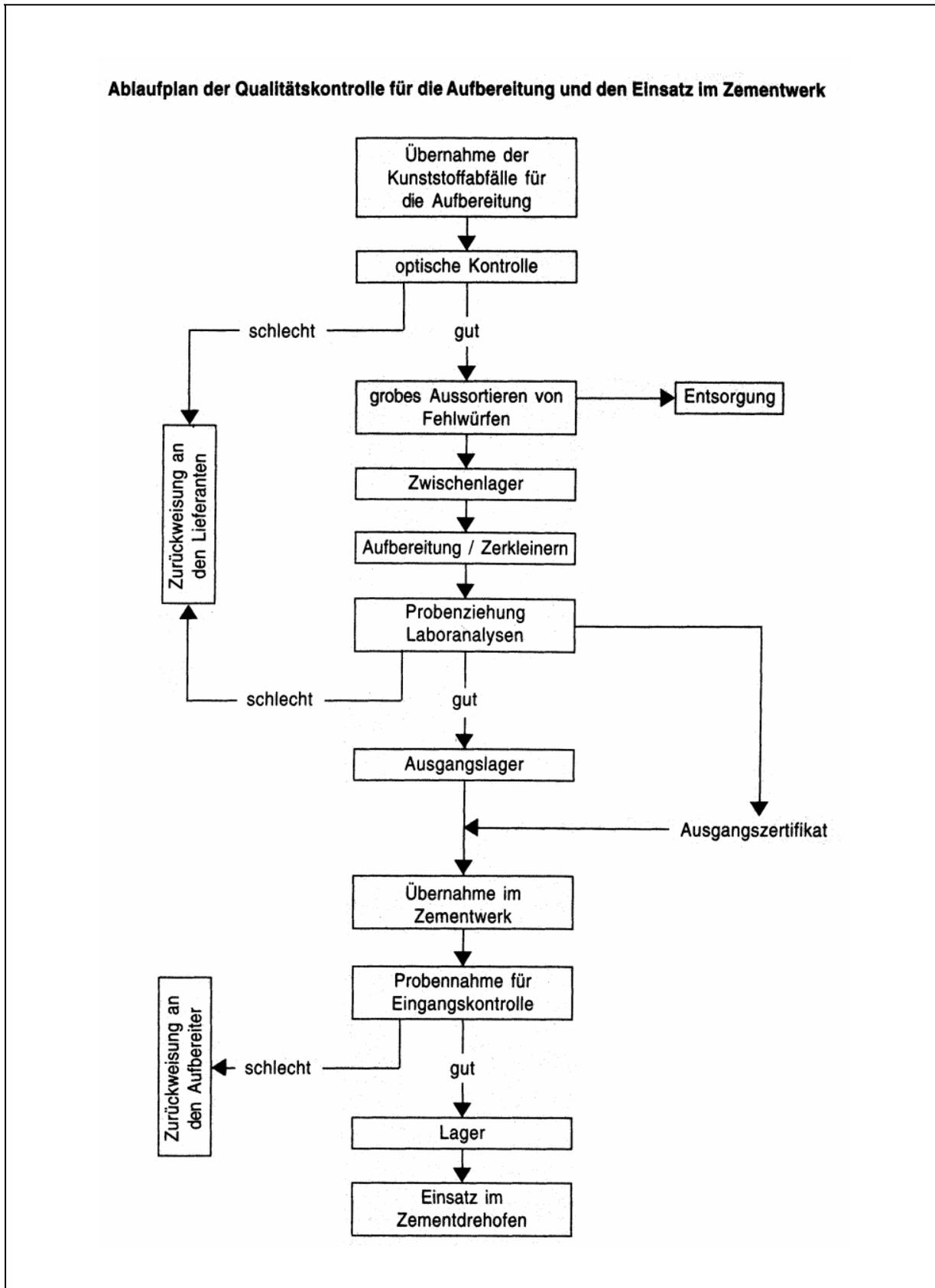
	<b>Grenzwerte der chemischen Analyse</b>	
	<b>Einzelmeßwerte</b>	<b>Mittelwert<sup>1</sup></b>
Halogene	max. 2,0 Gew. %	< 0,5 Gew. %
Stickstoff	max. 1,0 Gew. %	-
Blei	max. 500 ppm	< 300 ppm
Chrom	max. 500 ppm	< 100 ppm
Cadmium	max. 10 ppm	< 5 ppm
Thallium	max. 10 ppm	< 5 ppm
Quecksilber	max. 5 ppm	< 5 ppm

<sup>1</sup> statistischer Mittelwert der Einzelmeßwerte über einen Zeitraum einer Woche oder einer Menge von 75 bis 100 Tonnen

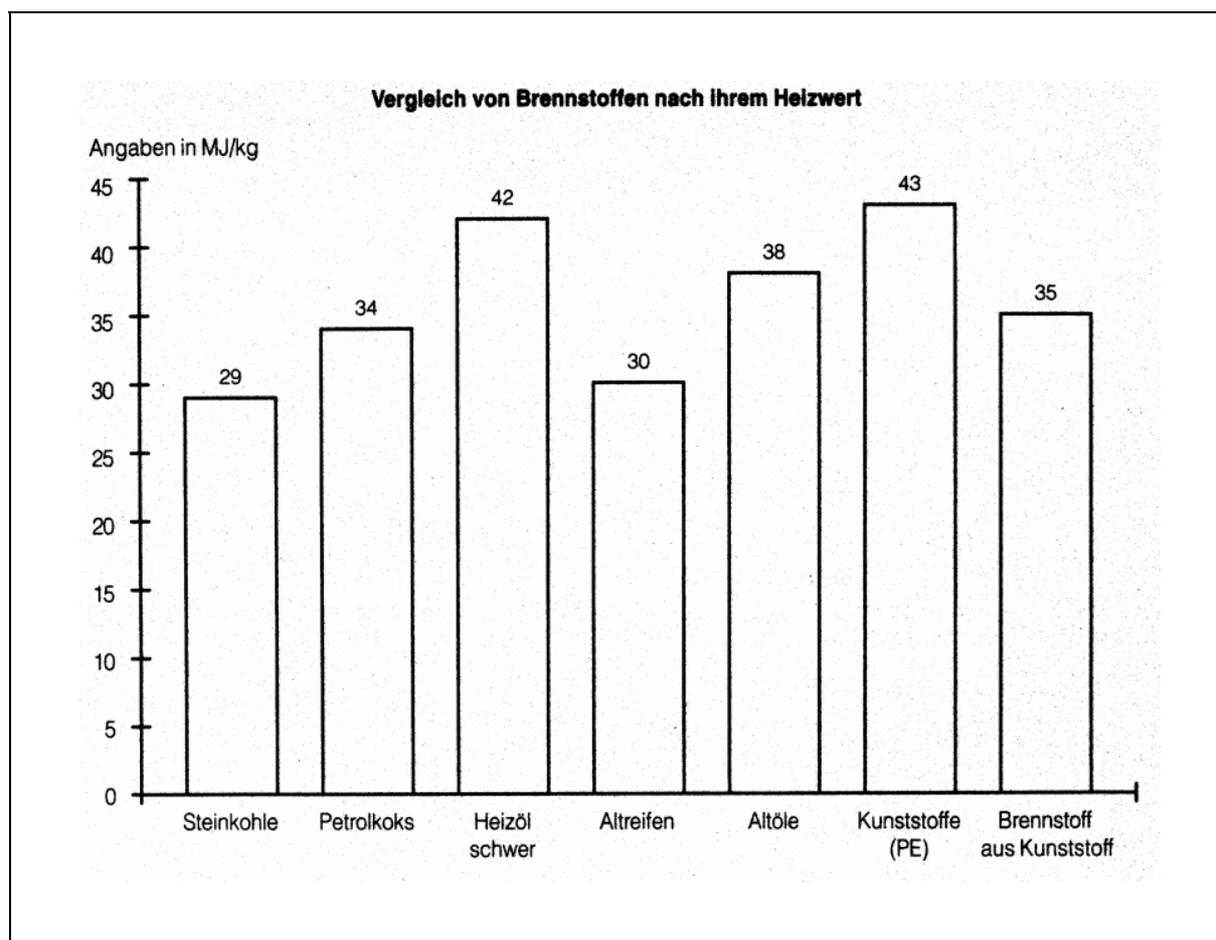
**Tabelle 6:** Übernahmebedingungen für Kunststoffabfälle für die Aufbereitung zu Brennstoff; Zulässige Verunreinigungen und Fremdbestandteile

<b>Lose Fremdstoffe:</b>	
Ferrometalle	max. 0,5 Gew. %
Aluminium lose (Folien, Dosen, etc.), NEM	max. 1,0 Gew. %
Papier, Pappe (ohne Aufkleber)	max. 5,0 Gew. %
Holz	max. 2,5 Gew. %
Andere Fehlwürfe (Biogenes, Leder, Gummi, etc.)	max. 2,5 Gew. %
Summe der Anteile an losen Fremdstoffen	max. 10,0 Gew. %
<b>Fremdstoffe in Verbundmaterialien:</b>	
Papier, Pappe, Alu in Verbundstoffen	max. 5,0 Gew. %
<b>Problemstoffe und gefährliche Abfälle:</b>	
Problemstoffe und gefährliche Abfälle sind vollständig auszusortieren	

- Eine umfangreiche Qualitätskontrolle und Beweissicherung vom Kunststoffabfall zum Brennstoff war notwendig (Abbildung 1) - eine Vorstufe zur Zertifizierung nach ISO 9000.
- Die Zielsetzung dabei ist, daß der Brennstoff Kunststoff in seinen produkt- und emissionsrelevanten Bestandteilen sich nicht gravierend zu den konventionellen Brennstoffen unterscheidet (Abbildung 2 und Tabelle 7).



**Abbildung 1:** Ablaufplan der Qualitätskontrolle für die Aufbereitung und den Einsatz im Zementwerk



**Abbildung 2:** Vergleich von Brennstoffen nach ihrem Heizwert

**Tabelle 7:** Vergleich herkömmlicher Brennstoffe und PE-Schnitzel mit gesammelten unaufbereiteten Kunststoffabfällen

Bestandteile	Dimension	Steinkohle SK	Petrolkoks PK	Heizöl S HÖS	PE Schnitzel	Kunststoffabfälle	
						1	2
Schwefel	M%	0,54	6,7	0,97	0,04	0,06	0,084
Chlor	M%	0,13	0,017	n.a.	0,06	0,9	1,64
Stickstoff	M%	-	-	0,5	-	-	-
Chrom	ppm	32	< 20	n.a.	30	38	156
Blei	ppm	< 20	< 20	n.a.	137	87	137
Cadmium	ppm	< 20	< 20	n.a.	23	< 20	38
Thallium	ppm	< 20	< 20	n.a.	< 20	< 20	< 20
Quecksilber	ppm	< 20	< 20	n.a.	< 20	< 20	< 20

Alle Werte sind aus Einzelstichproben ermittelt durch RFA-Analysen (ohne Heizöl S und PE-Schnitzel) ohne Berücksichtigung der Standardabweichung

n.a.: Wert vom Lieferanten nicht angegeben

- : Wert nicht bestimmt

- Zusätzlich waren umfangreiche Gutachten (die Antworten auf offene Fragen geben und die Unbedenklichkeit des Projektes belegen, notwendig.

### GUTACHTEN FÜR DAS AWG - VERFAHREN

- Beschreibung des Projektes durch w&p
- Bisherige Versuchsergebnisse Probetrieb nach GewO - U.Prof. Wurst
- Gutachten Luftreinhalte Dr. Hellig
- Lärmgutachten - Dipl.Ing. Gritzner
- Gutachten Humanmedizin - Dr. Feenstra
- Toxikologische Beurteilung - U.Prof. Schulte Hermann
- Krebsinzidenz und -mortalität in den Nachbargemeinden - U.Prof. Schulte Hermann
- Schwermetalluntersuchungen an Bodenproben - U.Prof. Wurst
- Meteorologisches Gutachten durch Emissionen HCl - Dr. Ragette / Mag. Rau
- Auswertung des Luftgüte Meßnetz Kärnten
- Forstgutachten über Schwefelbestimmungen - BFA Wien

In Tabelle 8 sind die voraussichtlichen Emissionsgrenzwerte für den künftigen Versuchsbetrieb nach AWG für das Werk Wietersdorf dargestellt. Nach einem voraussichtlich 2 ½ Jahre dauernden Versuchsbetrieb werden die Grenzwerte für einen Dauerbetrieb nach den Versuchsergebnissen neu festgelegt werden.

**Tabelle 8:** Voraussichtliche Grenzwerte [mg/Nm<sup>3</sup>] bezogen auf 10 Vol.% O<sub>2</sub> für den Versuchsbetrieb nach AWG (Stand Oktober 1994)

Meßparameter im Abgas d. Drehofens	Emissionsgrenzwert
Staub	50
SO <sub>2</sub>	400
NO <sub>x</sub>	1000
CO	-
HF	1
HCl	20
Org. C	20
Cadmium Cd	0,1
Thallium Tl	0,1
Beryllium Be	0,1
Σ (Cd +Tl + Be)	0,2
Σ (As + Co + Ni + Pb	1
PCDD/F als TCDD	0,1 × 10 <sup>-6</sup>

Die Wietersdorfer & Peggauer Zementwerke haben und werden das Projekt „Brennstoff aus Kunststoff“ nur unter der Prämisse verfolgen, daß es keine Beeinflussung der Produktion

und der zu produzierenden Produkte gibt sowie eine Erhöhung der derzeitigen Emissionswerte ausgeschlossen ist. Die Zielsetzung ist aber auch durch den Einsatz eines „sauberen Brennstoffes“ derzeitige Emissionen zu reduzieren und das Produkt Zement so wirtschaftlich als möglich zu produzieren.

Zwischenzeitig beschäftigen sich mit dem Thema „Brennstoff aus Kunststoff“ insgesamt 6 Zementwerke in Österreich. Bei den jeweils zuständigen Behörden wurden Anträge auf Probe- bzw. Versuchsbetriebe gestellt. Die Einsatzmengen für einen späteren Dauerbetrieb sind je nach Verfahrenstechnik der einzelnen Werke unterschiedlich. Sollten alle Genehmigungen unter der Voraussetzung, keine Beeinflussung der Produktqualität, keine Erhöhung der derzeitigen Emissionen und Einhaltung künftiger Grenzwerte erteilt werden, so könnten alle 6 Werke, verteilt in 4 Bundesländern, ca. 80.000 t Altkunststoffe als Brennstoff einsetzen.

## **Stand der Investitionsvorhaben des Umweltbundesamtes zur NOx-Minderung in der Zementindustrie**

Bernd-Ulrich Hildebrandt  
Umweltbundesamt (Berlin)

In meinem Kurzvortrag möchte ich Sie über drei Investitionsprojekte informieren, an denen das Umweltbundesamt Berlin im Rahmen einer Förderung beteiligt ist. Doch bevor ich auf diese Projekte eingehe, möchte ich ganz kurz erläutern, was sich hinter dem Begriff „Investitionsprojekt“ verbirgt.

### **1. Das Investitionsprogramm**

Vom Umweltbundesamt wird im Auftrag des deutschen Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit das „Programm zur Förderung von Investitionen zur Verminderung von Umweltbelastungen“ durchgeführt.

Gefördert werden Vorhaben, deren Ziel eine Verminderung von Umweltbelastungen in Hinblick auf die Produktionsweise bzw. auf das hergestellte Produkt ist. Favorisiert werden dabei die sogenannten integrierten Umwelttechniken, d.h. Verfahrensweisen, die Umweltbelastungen erst gar nicht entstehen lassen. Die Bereiche einer Förderung erstrecken sich über alle Problembereiche, von Luftreinhaltung, Energieeinsparung, Wasserreinhaltung, Lärminderung bis zur Altlastensanierung.

Die Ergebnisse dieses Programms bilden die Grundlage zur Erarbeitung neuer und zur Fortschreibung bereits bestehender Umweltgesetze, Verordnungen und Verwaltungsvorschriften.

Die Vorhaben werden meist durch ein umfangreiches Meßprogramm begleitet, dessen Daten nicht nur für den Betrieb gleichartiger Anlagen von Bedeutung sind, sondern mit ihnen können interessierten Behörden und Bürgern beispielhaft Emissionsdaten zur Verfügung gestellt werden.

### **2. Überleitung**

Im Rahmen dieses Programms werden derzeit drei Investitionsvorhaben zur Minderung der NOx-Emissionen beim Brennen von Zementklinker durchgeführt. Diese Projekte sollen nachfolgend vorgestellt und erläutert werden.

### **3. Die Investitionsvorhaben**

In der Tabelle 1 sind die drei Vorhaben im Überblick dagesellt.

**Tabelle 1: Überblick über die Investitionsvorhaben**

	<b>Spenner</b>	<b>Dyckerhoff</b>	<b>Heidelberger Zement</b>
<b>Ort</b>	Erwitte (NRW)	Gesecke (NRW)	Burglengenfeld (Bay)
<b>Anlagentyp</b>	Drehrohrofen mit Zyklonvorwärmer, Kalzinator, Tertiärluftleitung	Drehrohrofen mit Zyklonvorwärmer, Kalzinator, Tertiärluftleitung	Drehrohrofen mit Zyklonvorwärmer, Zweitbrennstoffaufgabe
<b>Baujahr</b>	1980	1964	1968
<b>Kapazität</b>	2500 t/d	1200 t/d	2000 t/d
<b>NO<sub>x</sub>-Ausgangsniveau</b>	1300 - 1500 mg/m <sup>3</sup>	200 mg/m <sup>3</sup>	1700 mg/m <sup>3</sup>
<b>Maßnahmen zur NO<sub>x</sub>-Minderung</b>	Reduktion mit CO	a.) NH <sub>3</sub> -Eindüsung (SNCR) b.) Einsatz von Brennstoff mit geringerem N-Gehalt in der Zweitfeuerung	NH <sub>3</sub> -Eindüsung (SNCR)

### 3.1 Ziel

Bei der Neufassung der deutschen TA Luft im Jahre 1986 wurden die damaligen emissionsbegrenzenden Anforderungen an genehmigungsbedürftige Anlagen erheblich verschärft. Die meist durch Massenkonzentrationen festgelegten Anforderungen sind grundsätzlich abschließend. Jedoch in Fällen, bei denen zum Zeitpunkt der Novelle der TA Luft die technische Entwicklung stark im Fluß war bzw. absehbar war, daß in kürzerer Zeit neue Minderungstechnologien zur Verfügung stehen werden, wurden Dynamisierungsklauseln verwandt.

Damit bei der Auslegung der Dynamisierungsklauseln bundesweit ein einheitliches Vorgehen gewährleistet ist, hat der „Länderausschuß für Immissionsschutz (LAI)“ in seinem Beschluß vom Mai 1991 Empfehlungen verabschiedet, die diese Klauseln konkretisieren. Die Empfehlungen beruhen u.a. auf intensiven Erörterungen mit Anlagenherstellern und Vertretern der betroffenen Industriezweige.

Der Beschluß enthält insbesondere Empfehlungen hinsichtlich der NO<sub>x</sub>-Emissionen von Prozeßfeuerungen, beispielsweise für Anlagen zur Herstellung von Glas und für Zementwerke.

Bei der Festlegung von NO<sub>x</sub>-Emissionsbegrenzungen zur Konkretisierung der Dynamisierungsklauseln wurde zunächst geprüft, inwieweit der in der Nr. 3.1.6 (TA Luft) geforderte Wert von 0,50 g/m<sup>3</sup> eingehalten werden kann. Bei Emissionshöchstwerten (Mindestanforderungen) in Nr. 3.3 die höher als der allgemeine Grenzwert aus Nr. 3.1.6 sind, wird die Ausschöpfung primärer und sekundärer Maßnahmen gefordert. Zunächst sollte die Anwendung feuerungs- und prozeßtechnischer Maßnahmen geprüft werden. Mit ihnen lassen sich im allgemeinen deutliche Minderungen mit vergleichsweise geringem Aufwand erreichen. Sollten primäre Maßnahmen nicht ausreichen, werden zusätzliche Abgasreinigungseinrichtungen eingesetzt. In Deutschland haben sich vor allem das SCR-

und SNCR-Verfahren durchgesetzt. Es liegen langjährige Erfahrungen mit dieser Technik aus dem Kraftwerksbereich vor. Bei anderen Anlagen wurden diese Verfahren zumindest erfolgreich erprobt, wie bei der Zementindustrie das SNCR-Verfahren. Dieses Verfahren wurde bereits in den 80er Jahren vom Forschungsinstitut der Zementindustrie an Anlagen verschiedenster Bauart untersucht. Gefördert wurden diese Untersuchungen mit Mitteln des deutschen Bundesministeriums für Forschung und Technologie (Förder-Nr. 01 ZH 8610). Die Ergebnisse zeigten, daß die SNCR-Technik grundsätzlich auch in der Zementindustrie anwendbar ist und zur deutlichen Verminderung der NO<sub>x</sub>-Emissionen führt.

Drei Beispiele für die Fortschritte bei der NO<sub>x</sub>-Minderung in der Zementindustrie geben die vom Umweltbundesamt geförderten Investitionsvorhaben. Die Vorhaben haben alle drei das gemeinsame Ziel, den vom LAI zur Konkretisierung der Dynamisierungsklauseln beschlossenen und zur Anwendung empfohlenen Emissionswert für Stickoxidemissionen von 0,80 g/m<sup>3</sup> (10 % O<sub>2</sub>) mit primären und, wenn erforderlich, mit sekundären Maßnahmen zu unterschreiten.

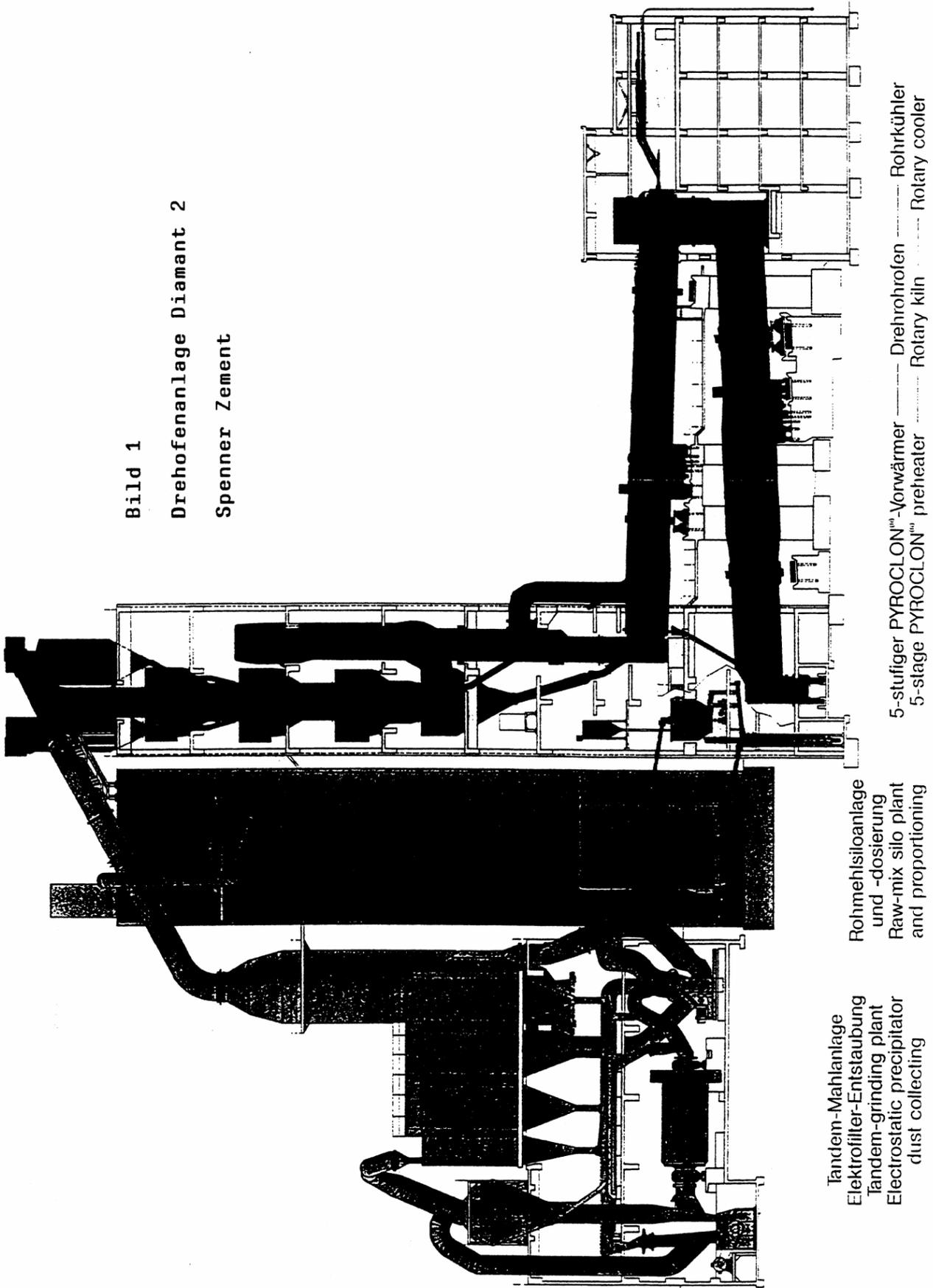
### **3.2 Die Vorhaben im einzelnen**

#### **3.2.1 Spenner Zement KG**

Die Fa. Spenner betreibt in Erwitte einen Drehrohrofen mit 5-stufigem Zyklonvorwärmer, Tertiärluftleitung und Vorkalzinator. Es handelt sich um einen Kurzdrehofen (mit erhöhter Drehzahl) und rückläufig darunterliegendem Kühler. In Bild 1 ist die Anlage dargestellt.

Das NO<sub>x</sub>-Ausgangsniveau liegt im Vergleich zu den anderen beiden Vorhaben mit 1300 - 1500 mg/m<sup>3</sup> relativ niedrig. Die Fa. Spenner hat sich daher zur Minderung für eine primäre Maßnahme entschieden, die ich nun erläutern möchte.

Das Grundprinzip besteht darin, daß das im Ofen gebildete NO<sub>x</sub> durch die kurzzeitige Schaffung einer reduzierenden Atmosphäre im Vorkalzinator abgebaut werden soll. Eingesetzt wurde diese Technik bereits in einer Zementanlage in Dalen/Norwegen. Dort konnten mit dieser Verfahrensweise deutliche NO<sub>x</sub>-Absenkungen erzielt werden. Allerdings war dies mit einer erheblichen Steigerung der CO-Emissionen verbunden. Dieses Problem wurde vom Anlagenhersteller (KHD) aufgegriffen. Bei der Anlage in Erwitte handelt es sich um eine Weiterentwicklung. Bild 2 zeigt das Verfahrensschema. Die Tertiärluft gelangt aus dem Klinkerkühler durch die Tertiärluftleitung in den Vorkalzinator. Vor dem Umbau wurde der Ofenabgasstrom und die Tertiärluft vor der Brennstoffaufgabe möglichst weitgehend vermischt (Bild 2, links). Nach dem Umbau wird diese Vermischung nun zunächst vermieden. Die Tertiärluftleitung wurde so geändert, daß der Abgasstrom aus dem Ofen und die Tertiärluft eine gewisse Strecke getrennt strömen. Der Zweitbrennstoff (Kohlenstaub) wird auf beide Ströme aufgeteilt, so daß im Ofenabgasstrom reduzierende Bedingungen herrschen. Erst weiter oben werden die beiden Teilströme zusammengeführt (Bild 2, rechts). Dabei werden gezielt Strähnen geschaffen, in denen sowohl reduzierende als auch oxidierende Verhältnisse herrschen. In den Strähnen mit reduzierenden Bedingungen kann das NO<sub>x</sub> reduziert werden. In der anschließenden Wirbelkammer werden die Strähnen dann vermischt und das CO zu CO<sub>2</sub> verbrannt. Die Wirbelkammer stellt die Weiterentwicklung gegenüber der Anlage in Dalen dar. Das Rohmehl aus der zweituntersten Zyklonstufe 4 wird über eine Verteilerstrecke auf die beiden Stränge aufgeteilt, je nach Verhältnis der Temperatur. Bei konstanter Fahrweise sollte die insgesamt im Kalkzinator aufzugebene Brennstoffmenge konstant bleiben. Die Aufteilung der Brennstoffmenge auf die beiden Stränge hängt vom NO<sub>x</sub>-Gehalt des Ofenabgases ab. Es kann also mit der Anlage auf schwankende NO<sub>x</sub>-Werte reagiert werden.



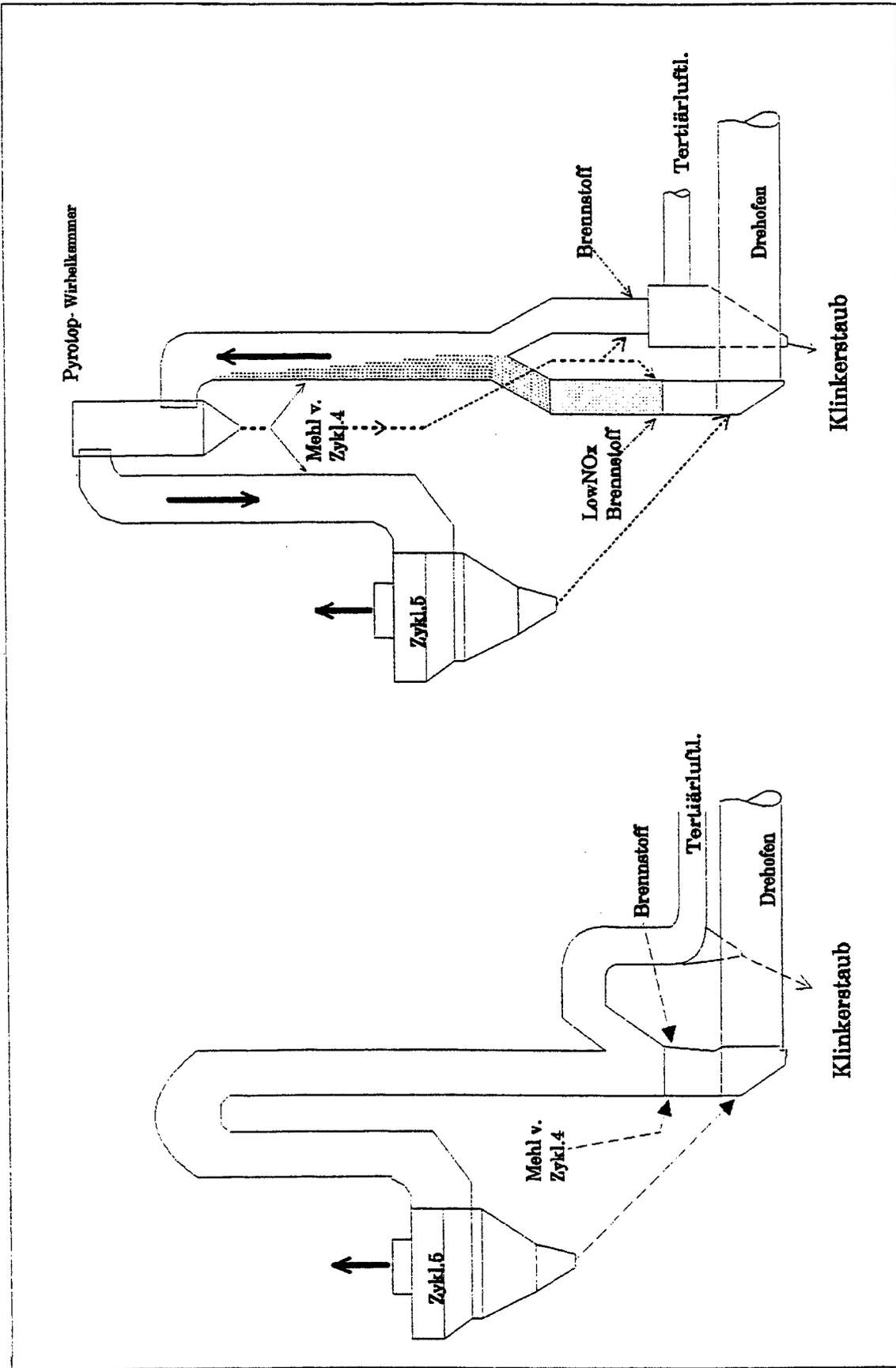


Bild 2 Verfahrensschema vor und nach dem Umbau (Jan. 1993 und Dez. 1993)

Bild 2 Verfahrensschema vor und nach dem Umbau (Jan. 1993 und Dez. 1993)

## Erfahrungen

Es wurden bisher Messungen im Direktbetrieb (ohne Mühlenbetrieb) durchgeführt. Dabei konnten Minderungen von ca. 1100 mg/m<sup>3</sup> auf ca. 600 mg/m<sup>3</sup> bzw. von 1100 mg/m<sup>3</sup> auf 875 mg/m<sup>3</sup> erreicht werden. Es wurden Minderungen zwischen 300 und 500 mg/m<sup>3</sup> erreicht. Die Wirbelkammer muß weiter optimiert werden, da sich beim bisherigen Betrieb immer wieder Anbackungen zeigten. Außerdem muß die Verbrennung von CO in der Wirbelkammer verbessert werden, da die CO-Werte noch ungünstig liegen und die Energiebilanz der Anlage verschlechtern.

Die Fa. Spenner zeigt sich optimistisch, auch diese Probleme in den Griff zu bekommen und steht dieser technischen Möglichkeit der NO<sub>x</sub>-Minderung positiv gegenüber. Eine weitere Zementanlage in Deutschland wird derzeit mit dieser Technik nachgerüstet.

### 3.2.2 Dyckerhoff AG

Die Fa. Dyckerhoff betreibt in Geseke/Westf. eine Drehrohrofenanlage mit 4-stufigem Zyklonvorwärmer, Tertiärluftleitung und Vorkalzinierung. Der Klinker wird in einem Rostkühler gekühlt, der aus Platzgründen unter dem Ofen angeordnet ist.

Die zur Vorkalzinierung nötige Luft wird dem Klinkerkühler entnommen und durch die Tertiärluftleitung am Ofen vorbei geführt und in die Heißgasleitung zwischen Ofeneinlauf und Zyklonvorwärmer eingeleitet, wo auch der Brennstoff für die Vorkalzinierung eingeblasen wird. Für die Zweitfeuerung diente bisher Steinkohlenstaub als Brennstoff.

In Geseke wird eine hochwertige Klinkersorte mit hoher Festigkeitsklasse (PZ 55) gebrannt. Aufgrund der geologischen Gegebenheiten und der geforderten Qualität, liegen die Brenntemperaturen etwas höher (ca. 100 °C) als sonst, was u.a. zu dem relativ hohen NO<sub>x</sub>-Ausgangsniveau von über 2 g/m<sup>3</sup> führt.

Zur Minderung der NO<sub>x</sub>-Emissionen werden von Dyckerhoff folgende Möglichkeiten genutzt:

- NO<sub>x</sub>-armer Brenner (Rotaflam, Fa. Pillard) (nicht Gegenstand der Förderung),
- Eindüsung von NH<sub>3</sub>-Wasser in den Gassteigschacht des Vorwärmers,
- Verwendung von stickstoffärmeren Brennstoff in der Zweitfeuerung.

Das Abgas aus dem Ofen tritt mit Temperaturen zwischen 1100 und 1200 °C in den Gassteigschacht der Vorwärmers ein. Die für den NO<sub>x</sub>-Abbau benötigte Temperatur bewegt sich jedoch im Bereich von 900 bis 1000 °C, wie Bild 3 verdeutlicht. Um die für die NO<sub>x</sub>-Reduktion nötige Temperatur an der NH<sub>3</sub>-Eindüstelle zu schaffen, wurden die Leitungseintritte von Tertiärluft, Brenngutteilmenge und Kohlenstaub um ca. 4 Meter nach oben verlegt. Durch gezielte Aufgabe eines Rohmehlteilstroms unterhalb dieser Leitungseintritte, wird die Temperatur des aus dem Ofen kommenden Gases auf 900 bis 1000 °C eingestellt (siehe Bild 4).

Als weitere Maßnahme zur NO<sub>x</sub>-Minderung soll der in der Zweitfeuerung verwendete Steinkohlenstaub durch Braunkohlenstaub ersetzt werden. Der Braunkohlenstaub hat einen um ca. 50% geringeren Stickstoffgehalt.

Die Hauptbaumaßnahmen betrafen:

- NH<sub>3</sub>-Lager
- Umbau Brenngutleitung und Einbau einer regelbaren Aufteilklappe
- Umbau der Tertiärluftleitung
- Errichtung des Braunkohlenstaubsilos

- Erweiterung der Meßausrüstung
- Meßdatenerfassung

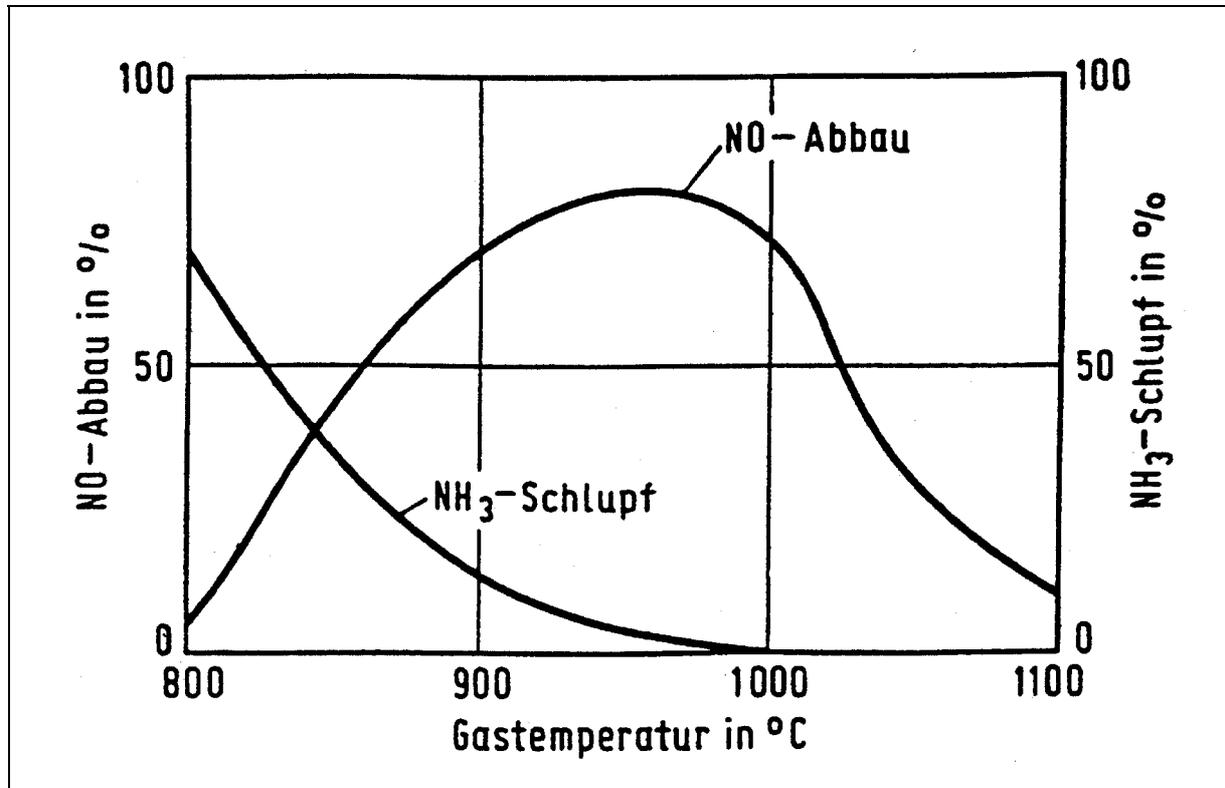


Abbildung 3: Temperaturfenster für das SNCR-Verfahren

### Erfahrungen

Die Tagesmittelwerte konnten gezielt unter  $1 \text{ g/m}^3$  gesenkt werden; auch Ergebnisse von deutlich unter diesem Wert wurden gemessen, wobei noch untersucht werden muß, ob dies mit höheren NH<sub>3</sub>-Emissionen verbunden ist. Die Rohmehlaufteilung zur Einstellung des Temperaturfensters funktioniert problemlos. Es gab Anbackungen an einigen Thermoelementen. Probleme gibt es derzeit bei der Vergleichmäßigung und Bestimmung der eingedüsten Ammoniakwassermenge. Der Minderungserfolg durch Wechsel des Brennstoffs in der Zweitfeuerung muß noch erbracht werden.

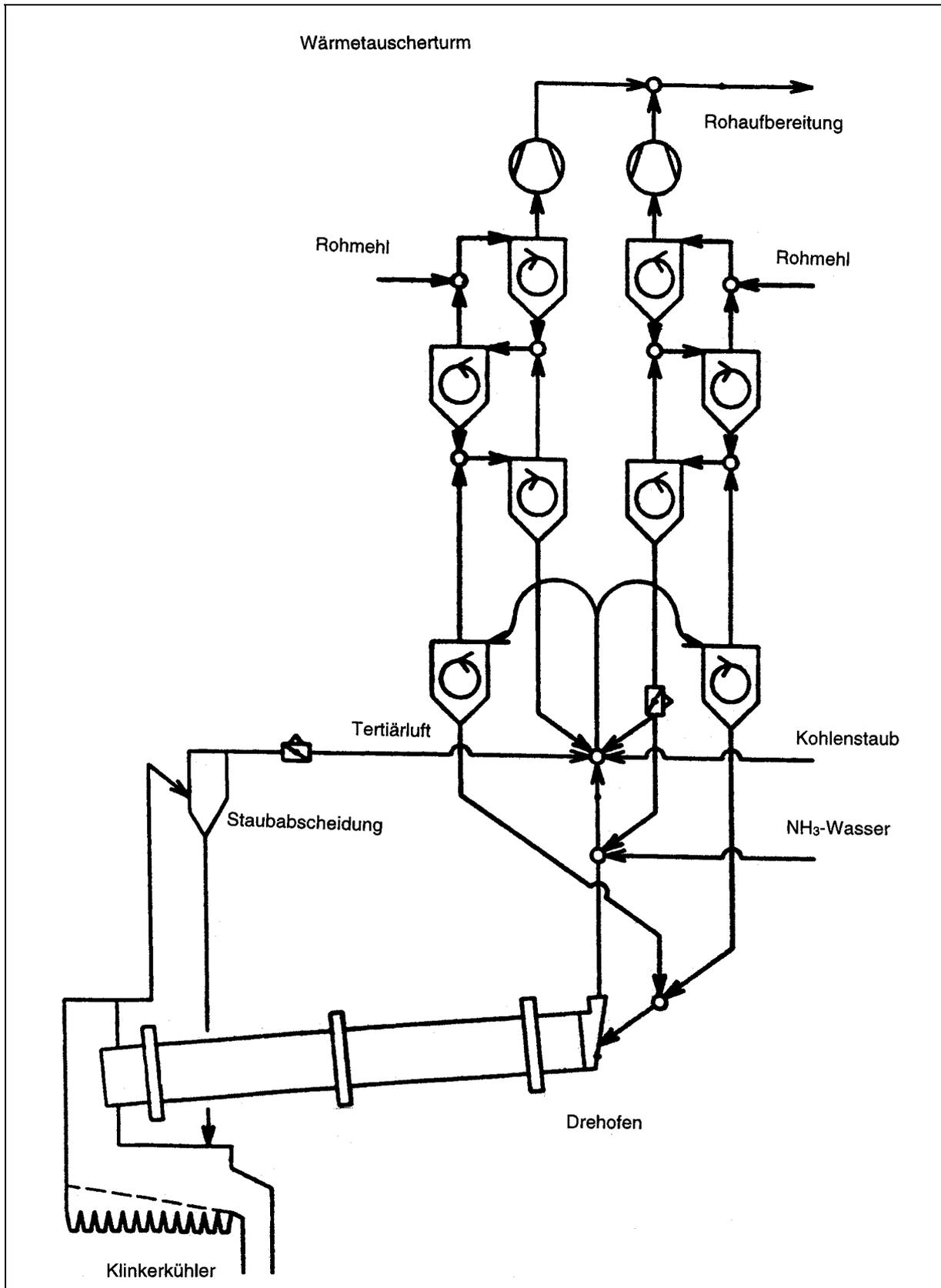


Abbildung 4: Verfahrensfliessbild zur Einstellung des Temperaturfensters



#### 4. Zusammenfassung

In der nachfolgenden Tabelle 2 sind die Zwischenergebnisse zusammengefaßt.

**Tabelle 2:** Zwischenergebnisse der Investitionsvorhaben

	<b>Spenner</b>	<b>Dyckerhoff</b>	<b>Heidelberger Zement</b>
<b>NOx-Ausgangsniveau</b>	1,1 g/m <sup>3</sup>	> 2 g/m <sup>3</sup>	1,7 g/m <sup>3</sup>
<b>vorläufige Ergebnisse</b>	Minderung um ca. 400 mg/m <sup>3</sup>	Minderung auf 1 g/m <sup>3</sup> ; auch niedrigere Werte wurden erreicht (NH <sub>3</sub> -Schlupf ?)	Minderung auf 750-850 mg/m <sup>3</sup> , durch Optimierung weitere Minderung zu erwarten
<b>Probleme</b>	- erhöhte CO-Emissionen - Zusetzen der Wirbelkammer	- Bestimmung und Vergleichmäßigung der Ammoniakwassermenge	- Störungen an Förderpumpen
<b>Investitionskosten</b>	ca. 8 Mio DM	ca. 8 Mio DM	ca. 3 Mio DM

#### 5. Fazit

Die bisherigen Ergebnisse der Investitionsvorhaben zeigen, daß sowohl die vorgestellte primäre Maßnahme (Spenner) als auch die Eindüsung von NH<sub>3</sub>-Wasser (Dyckerhoff; Heidelberger Zement) geeignete Wege zur NOx-Minderung bei der Zementherstellung darstellen.

Es besteht noch Optimierungsbedarf hinsichtlich der Wirbelkammer bei Spenner.

Hinweise auf Kreislaufanreicherungen durch die Ammoniakwassereindüsung liegen nicht vor. Die Ammoniakwassereindüsung arbeitet störungsfrei und bewirkt insbesondere bei dem Projekt der Fa. Heidelberger Zement eine deutliche Minderung der Stickoxidemissionen. Durch weitere Optimierungen, beispielsweise durch die bessere Verteilung des eingedüsten Ammoniakwassers über den Querschnitt, ist eine weitere Minderung zu erwarten.

**Anwendung der 17. BImSchV  
auf Anlagen zum Brennen von Zementklinker**

Dipl.Ing. Konrad Mair  
Bayer. Landesamt für Umweltschutz  
München

Kohle	Eisenoxidsinter	
Holz	flußspathhaltige Kalke	
Heizöl	REA-Gips	
Erdgas	Kiesabbrand	
	Kesselsand von Kraftwerken	
	Gießereialtsand	
Flugasche	Spezialkalke	
Petrolkoks	Schlacken	
Lösemittel	- Kraftwerke	
Bleicherde	- Hochöfen	
Restholz	- Kupolöfen	
	flußspathhaltige Neutralisationsschlämme	
	Rotschlamm	
Altreifen		
Altöl		
Säureharze		
Aktivkohle bel.		
Lackschlamm		
Papierschlamm		
Gummischnitzel		
Brennstoff aus Müll (BRAM)		
BayLfU 1/2	Brenn- und Reststoffe in Zementwerken	Bild 2

1. weitgehender Ausbrand ist erforderlich

2. Mindesttemperatur<sup>1)</sup> von

850 °C für

- Hausmühl und ähnliche Einsatzstoffe
- Klärschlamm
- krankenhausspezifische Abfälle
- Einsatzstoffe, die keine Halogen-Kohlenwasserstoffe enthalten

1200 °C für

- alle anderen Einsatzstoffe

3. Verweilzeit<sup>1)</sup>  $\geq 2$  sec

4 Mindestsauerstoffgehalt<sup>1)</sup>

feste Einsatzstoffe 6%

flüssige Einsatzstoffe 3%

5. CO-Begrenzung (bezogen auf 11 % O<sub>2</sub>)

Tagesmittelwert 50 mg/m<sup>3</sup>

Stundenmittelwert 100 mg/m<sup>3</sup>

90%-Perzentil (24 h) 150 mg/m<sup>3</sup>

6. Ausnahmen von 2,3 und 4 sind möglich, sofern durch Messungen nachgewiesen wird, daß keine höheren Emissionen insbesondere an PAH, PCDD/F und PCB entstehen

<sup>1)</sup> Anteil der Reststoffe an der FWL > 25 %

BayLfU 1/2	Anforderungen an die Feuerung gemäß §4, 17.BImSchV	Bild 3
---------------	-------------------------------------------------------	--------

### **Anforderungen an die Feuerung (> 25 % FWL)**

#### **- Verweilzeit**

erfüllt bei Primärfeuerung  
bei Sekundärfeuerung Einzelfallprüfung

#### **- Mindesttemperatur**

erfüllt bei Primärfeuerung  
erfüllt bei Sekundärfeuerung für Altreifen

#### **- Mindestsauerstoffgehalt**

nicht erfüllt bei Primärfeuerung  
bei Sekundärfeuerung Einzelfallprüfung

- Voraussetzungen für eine Ausnahme nach §4 Abs 3 für Verweilzeit und Mindestsauerstoffgehalt liegen vor

BayLfU 1/2	Zementwerke Feuerung	Bild 4
---------------	-------------------------	--------

		17. BImSchV		
		HMW	TMW	Bescheid (Beispiel)
<b>Gesamtstaub</b>	[mg/ m <sup>3</sup> ]	30	10	50
<b>Gesamt - C</b>	[mg/ m <sup>3</sup> ]	20	10	-
<b>SOx</b>	[g/ m <sup>3</sup> ]	0,20	50 mg/ m <sup>3</sup>	0,40
<b>NOx</b>	[g/ m <sup>3</sup> ]	0,40	0,20	0,80 <sup>1)</sup> / 0,50 <sup>2)</sup>
<b>CO</b>	[mg/ m <sup>3</sup> ] <sup>5)</sup>		50	-
<b>Cl<sup>-</sup></b>	[mg/ m <sup>3</sup> ]	60	10	-
<b>F<sup>-</sup></b>	[mg/ m <sup>3</sup> ]	4	1	-
<b>Cd, Tl</b>	[mg/ m <sup>3</sup> ]	0,05	-	-
<b>Hg</b>	[mg/ m <sup>3</sup> ]	0,05	-	-
<b>Sb,As,Pb,Cr ,Co,Cu, Mn,Ni,V,Sn</b>	[mg/ m <sup>3</sup> ]	0,5	-	-
<b>PCDD/ F</b>	[ngTE/ m <sup>3</sup> ]	0,1 <sup>3)</sup>	-	- 4)
<b>Bezugs- O<sub>2</sub></b>	[Vol.- %]	11	11	10
<p>1) Dyn. Altanlagen  2) Dyn. Neuanlagen  3) 6- Stundenmittelwert  4) Minimierungsgebot  5) siehe Bild 3</p>				
<b>BayLfU 1 / 2</b>	<b>Emissionsgrenzwerte der 17. BImSchV</b>		<b>Bild 5</b>	

### Heizwert $H_u$ und spezifische Abgasmenge $R_{spez}$ von Regel- und Sonderbrennstoffen

Brennstoff	Bandbreite		Mittelwert	
	$H_u$ MJ/kg	$R_{spez}^{1)}$ m <sup>3</sup> /kg	$H_u$ MJ/kg	$R_{spez}^{1)}$ m <sup>3</sup> /kg
Heizöl S	-	-	40,0	10
Steinkohle	25-32	6,6-8,5	28,5	7,6
Braunkohle	14-22	3,9-5,8	18	4,9
Erdgas	-	-	47,4	10,7
Flugasche	-	-	11	2,9
Holz	12-16	3,1-4,1	14	3,6
Altreifen	23-29	5,8-7,3	26	6,6
Altöl	35-38	9,3-9,5	36,5	9,4
Lösemittel	-	-	27	7,2
Säureharz	-	-	20	5,3

1) bei 0% O<sub>2</sub>

BayLfU  
1/2

Brennstoffe  
Heizwerte u. Abgasmengen

Bild  
6

## Berechnung der anteiligen Abgasströme

### Beispiel

Klinkerleistung: 1000t/d  
Gesamt - FWL: 80 MW

Regelbrennstoff: 90 % Heizöl-S  
 $H_U = 40 \text{ MJ/kg}$   
Sonderbrennstoff: 10 % Altreifen  
 $H_U = 26 \text{ MJ/kg}$

spez. CO<sub>2</sub>-Emission: 0,268 m<sup>3</sup>/(h\*kg\*Kli)  
CO<sub>2</sub> aus Entsäuerung: ca. 11200 m<sup>3</sup>/h

Abgasvolumen aus HS: 123700 m<sup>3</sup>/h bei 10 % O<sub>2</sub>  
CO<sub>2</sub>-Abgas: 21280 m<sup>3</sup>/h bei 10 % O<sub>2</sub>  
Abgasvol. aus Altreifen: 15240 m<sup>3</sup>/h bei 11 % O<sub>2</sub>

=> RTALuft = 144980 m<sup>3</sup>/h = 90,5%  
R17. BlmSchV = 15240 m<sup>3</sup>/h = 9,5%

BayLfU  
1 / 2

Mischwertrechnung  
17. BlmSchV

Bild  
7

**Beispiel**      Staub (Bescheid) = 50 mg/m<sup>3</sup>  
 $R_{TALuft} = 90,5 \%$   
 $R_{17. BImSchV} = 9,5 \%$

Tagesmittelwert:       $c \leq 46,2 \text{ mg/m}^3$

97 % aller HSM:       $c \leq 57,2 \text{ mg/m}^3$

alle HSM:       $c \leq 93,4 \text{ mg/m}^3$

**Gegenüberstellung der Grenzwerte:**

	$R_{TAL} = 100\%$	$R_{TAL} = 90,5\%$ $R_{17. BImSchV} = 9,5\%$	$R_{TAL} = 46\%$ $R_{17. BImSchV} = 54,4\%$
Brennstoffverteilung; %FWL	Regelbrennst. (1.2, 4. BImSchV)	90% Heizöl S 10% Altreifen	40% Steinkohle 50% Altöl 10% Altreifen
Tagesmittelw.	$\leq 50 \text{ mg/m}^3$	$\leq 46 \text{ mg/m}^3$	$\leq 28 \text{ mg/m}^3$
97% aller HSM	$\leq 60 \text{ mg/m}^3$	$\leq 57 \text{ mg/m}^3$	$\leq 44 \text{ mg/m}^3$
alle HSM	$\leq 100 \text{ mg/m}^3$	$\leq 93 \text{ mg/m}^3$	$\leq 62 \text{ mg/m}^3$
O <sub>2</sub> - Bezug	10 %	10,1 %	10,5 %

=> Auswertung nach TALuft bleibt

BayLfU  
1 / 2

Mischwertrechnung  
- Gesamtstaub -  
17. BImSchV

Bild  
8



**17. BImSchV:**

TM	0,20 g/m <sup>3</sup>	
HSM	0,40 g/m <sup>3</sup>	
O <sub>2</sub> -Bezug	11 %	

**TALuft (Dynamisierung durch LAI)****Altanlagen:**

TM	0,80 g/m <sup>3</sup>	
97 % aller HSM	0,96 g/m <sup>3</sup>	(kont. Überw.)
100 % aller HSM	1,60 g/m <sup>3</sup>	

**Neuanlagen:**

TM	0,50 g/m <sup>3</sup>	
97 % aller HSM	0,60 g/m <sup>3</sup>	(kont. Überw.)
100 % aller HSM	1,00 g/m <sup>3</sup>	

O<sub>2</sub> -Bezug 10 %

- NO<sub>x</sub> - Emissionen werden nicht signifikant durch die Sonderbrennstoffe Altreifen und Altöl beeinflusst
- fachlich sind die Voraussetzungen für eine Ausnahme gegeben
- ZF §5 (3)/10 bestätigt die fachliche Beurteilung und gibt als Grenzwert für Altanlagen 0,80 g/m<sup>3</sup> vor

BayLfU 1 / 2	Mischwertberechnung - Stickstoffoxide - 17. BImSchV	Bild 10
-----------------	-----------------------------------------------------------	------------

**CO und Gesamt-C dienen im Sinne der 17. BImSchV als Leitparameter für die Überwachung der Feuerung**

**Frage: Ist dies auch für Zementwerke möglich ?**

**Meßergebnisse Lepolofen:**

<b>Ofeneinlauf:</b>	<b>CO =</b>	<b>50 mg/m<sup>3</sup></b>
	<b>Ges.-C=</b>	<b>5 mg/m<sup>3</sup></b>
	<b>O<sub>2</sub>=</b>	<b>5 Vol.-%</b>
<b>Abgas:</b>	<b>CO =</b>	<b>350 mg/m<sup>3</sup></b>
	<b>Ges.-C=</b>	<b>25 mg/m<sup>3</sup></b>
	<b>O<sub>2</sub>=</b>	<b>9 Vol.-%</b>

**Fazit: Co und Gesamt-C im Reingas werden überwiegend durch Teiloxidation von im Rohmehl enthaltenen Kohlenstoffverbindungen verursacht**

**ZF §5(3)/10: Keine CO- und Ges.-C- Begrenzung, wenn die Feuerung optimiert ist**

**Nachweis: vergleichende Messung an Ofeneinlauf und im Reingas oder**

**Fachgutachten**

**BayLfU  
1 / 2**

**Gesamt-C - CO  
17. BImSchV**

**Bild  
11**

- Viele Meßergebnisse liegen vor, jedoch stets mit Sonderbrennstoff
  
- Schwermetalle der 17. BImSchV wurden i.d.R. nicht komplett untersucht
  
- ⇒ Vor Grenzwertfestlegung sind Nullmessungen erforderlich; Heranziehen der Grenzwerte der TALuft ist nicht zulässig
  
- Schwankungsbreite in den Rohstoffen sollte berücksichtigt werden
  
- Zusätzliche Maßnahmen sind voraussichtlich nicht erforderlich

BayLfU 1/2	Schwermetalle 17. BImSchV	Bild 12
---------------	------------------------------	---------

- Grenzwertfestlegungen im Genehmigungsbescheid fehlen
- Heranzuziehen ist die tatsächliche Emission ohne Sonderbrennstoffe; Meßergebnisse liegen i.d.R. nicht vor
- ZF §3(3)/8 Der höchste Einzelwert aus mindestens 3 Messungen über 6 Stunden ist maßgebend  
Fehlergrenze ist zu berücksichtigen

Fragen: - Kann durch 3 Einzelmessungen das Emissionsverhalten einer Anlage beschrieben werden ?

- wie ist die Fehlergrenze definiert ?
- Meßwert = Grenzwert ?

⇒ E-Messungen ohne Sonderbrennstoffe sind i.d.R. für die Grenzwertberechnung durchzuführen

⇒ Nachweisgrenze des Meßverfahrens ist entsprechend dem Mischungsverhältnis abzusenken (ZF §5(1)/2)

⇒ Auf Nullmessungen kann verzichtet werden, wenn die äquivalenzbewertete Summe der abgesenkten Einzelnachweisgrenzen als Nullmeßwert herangezogen wird

BayLfU 1/2	Dioxine 17. BImSchV	Bild 13
---------------	------------------------	---------

<b>Nachweisgrenze [pg/m<sup>3</sup>]</b>	<b>äquivalenzbewertete Summe der Nachweisgr. [pg/m<sup>3</sup>]</b>	
5	14	
abgesenkt entspr. Beispiel 1 (10%Altreifen)	2	
abgesenkt entspr. Beispiel 2 (10% Alt- reifen u. 50% Altöl)	8	
<b>BayLfU 1 / 2</b>	<b>Nachweisgrenzen PCDD/F - Messungen</b>	<b>Bild 14</b>

**A) Höchster Meßwert Nullmessung: 0,036 ngTE/m<sup>3</sup>**  
**Fehler: ± 20% des Meßwertes**  
**Wert für die Berechnung: 0,043 ngTE/m<sup>3</sup>**

**Beispiel 1 10% FWL Altreifen**  
**90% FWL Heizöl S**

$$0,043 \text{ ngTE/m}^3 * 0,905 + 0,1 \text{ ng TE/m}^3 * 0,095 = 0,048$$

**=> Grenzwert: 0,05 ngTE/m<sup>3</sup>**

**Beispiel 2: 10% FWL Altreifen**  
**50% FWL Alötöl**  
**40% FWL Steinkohle**

**=> Grenzwert: 0,07 ngTE/m<sup>3</sup>**

**B) Höchster Meßwert Nullmessung: ≤ 0,008 ngTE/m<sup>3</sup>**  
**Fehler: ± 20%**  
**Wert für die Berechnung: 0,010 ngTE/m<sup>3</sup>**

**=> Grenzwert 0,06 ngTE/m<sup>3</sup>**

**BayLfU**  
**1 / 2**

**PCDD/F-Grenzwert**  
**Berechnung**

**Bild**  
**15**

A) §11 der 17. BImSchV		Umsetzung
Staub		vorhanden
Stickstoffoxide		vorhanden
Schwefeloxide		vorhanden
Kohlenmonoxid		1)
Gesamt-C		1)
HCl		1)
HF		1)
O <sub>2</sub> -Gehalt		erforderlich
Nachverbrennungstemp.		1)
Abgastemp.		erforderlich
Abgasvolumen		1)
Feuchtegehalt		2)
Druck		vorhanden
1) Voraussetzungen für eine Ausnahme nach §19, 17. BImSchV liegen vor		
2) bei Messung im trockenen Abgas erforderlich		
B)	Alle restlichen Schadstoffe jährlich wiederkehrend	
	Bei Ausnahmeregelung Turnus max. 3 Jahre	
BayLfU 1/2	Emissionsüberwachung	Bild 16

**A) Unabhängig vom Anteil der Sonderbrennstoffe**

- Anforderungen an Altanlagen  
-> Übergangsfrist bis 30.11.1996
- Unterrichtung der Öffentlichkeit
- weitere gemeinsame Vorschriften

**B) Anteil der Sonderbrennstoffe  $\geq$  25% FWL**

- Feuerung , §4 (siehe Bild 4)
- Lagerung der flüssigen Sonderbrennstoffe,  
§3 Abs. 5
  - > beim Altöl ist Dampfdruck i.d.R.  
geringer als bei Heizöl EL
  - > Emissionen der Tankatmung sind gering
  - > Voraussetzung für Ausnahme gegeben
- Ableitbedingungen, §6
  - > Anforderung nach 2.4 TALuft muß  
erfüllt sein
- Behandlung von Reststoffen, §7
- Wärmenutzung, §8

**BayLfU**  
1/2

**weitere Anforderungen**  
gem. 17. BImSchV

**Bild**  
17

- Der Einsatz von Altreifen und Altöl führt zur Anwendung der 17. BImSchV auf Zementwerke
- Die Mischwertrechnung kann für Zementwerke direkt über das Verhältnis der Feuerungswärmeleistungen erfolgen
- Die Abgasmenge aus der Entsäuerung wird dem TALuft-Teil zugeschlagen
- Bei der Grenzwertberechnung ist zwischen kont. und diskont. überwachten Schadstoffen zu unterscheiden
- Sofern im Genehmigungsbescheid für einzelne Schadstoffe keine Emissionsbegrenzung enthalten ist, ist die Emission durch Nullmessungen zu bestimmen. Die Verfahrensweise soll mit dem Betreiber abgestimmt werden.
  - Dioxine/Furane
  - Schwermetalle
  - HF / HCl ggf.

BayLfU  
1/2

Zusammenfassung

Bild  
18

**Regelungen in der Schweiz**

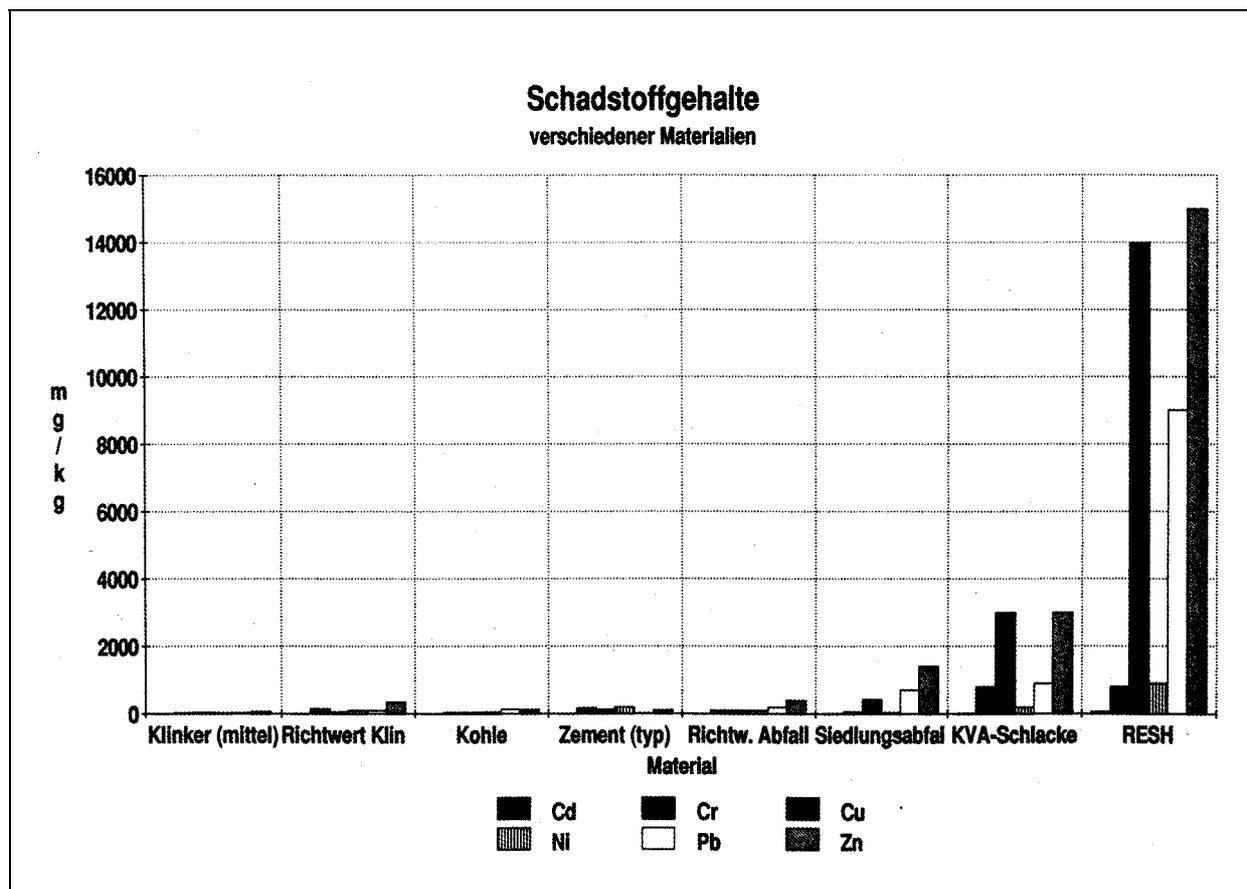
Dr. M. Tellenbach

Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft (BUWAL)

Abt. Wasser und Bodenschutz (Schweiz)

**Schadstoffe in verschiedenen Materialien**

Material	Schadstoffe (Konzentration, [mg/kg])					
	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Klinker (mittel)	0,2	30	40	30	25	60
RW Klinker	1,5	150	50	100	100	350
RW Rohmehlsubstitut	0,5	100	50	100	50	400
<i>Giesserei-Abf.</i>	0,5	600	200	150	200	400
Kohle	2	43	37	50	140	118
Zement (typ)	0,5	169	119	197	17	115
Richtw. Abfall	2	100	100	100	200	400
Siedl. Abfall	11	60	430	40	700	1400
KVA-Schlacke	20	800	3000	200	900	3000
RESH	60	800	14000	900	9000	15000



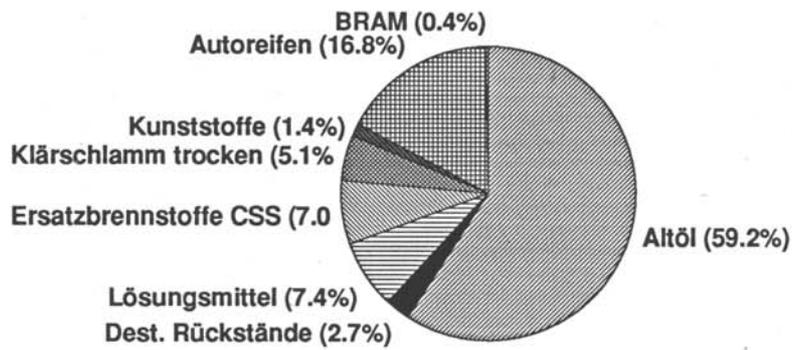
## Warum eine Arbeitsgruppe ?

- Zementwerke verbrannten 1992 bereits rund 72.000 t Abfälle; das Kapazitäts-Potential beträgt mehrere Hunderttausend Tonnen
- Bisher bestehen keine spezifischen Umwelt-Kriterien für die Entsorgung in Zementwerken
- Kantone wünschen Klarheit für ihre Abfallplanung
- Zementindustrie wünscht Klarheit für ihre Investitions- und Betriebsplanung

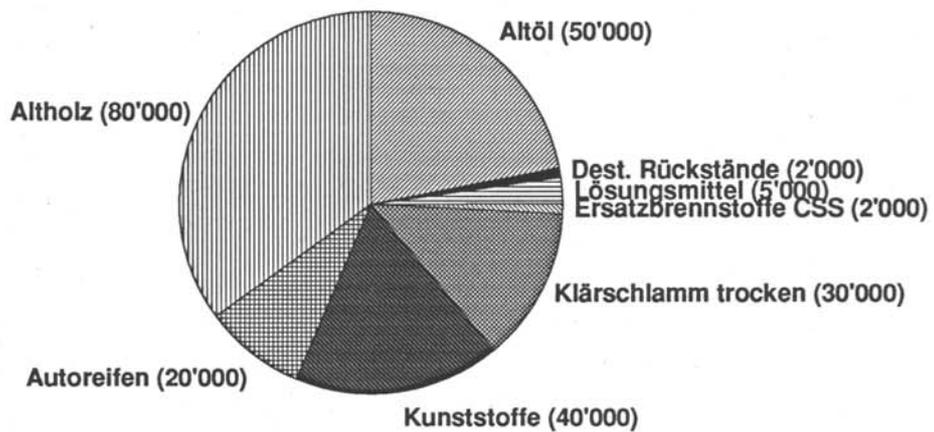
## Abfallbrennstoffe in Schweizer Zementwerken 1993

Abfall	Menge [Tonnen]
Altöl	43370
Dest. Rückstände	2000
Lösungsmittel	5450
Ersatzbrennstoffe CSS	5100
<b>Total Sonderabfälle</b>	<b>55920</b>
Klärschlamm trocken	3700
Kunststoffe	1000
Autoreifen	12300
BRAM	300
<b>Total andere Abfälle</b>	<b>17300</b>
<b>Gesamttotal</b>	<b>73220</b>

In Zementwerken der Schweiz  
verbrannte Abfälle 1993 (total 73220 t)



Abfallverbrennung in Zementwerken  
geplant mindestens 229'000 t



## Welche Grundsätze sollen gelten ?

1. Abfälle im Zementwerk sollen Brenn- oder Rohstoffe ersetzen (Substitution)
2. Schwermetallbelastung des Klinkers darf sich nicht signifikant vergrößern
3. Verdünnung von Schadstoffen soll minimiert werden
4. Luftemissionen von Zementwerken dürfen sich durch Abfallentsorgung nicht erhöhen, bestehende Grenzwerte dürfen nicht „aufgefüllt“ werden.
5. Entsorgung von Abfällen in der Zementindustrie muß im Einklang mit der Abfallplanung der Kantone erfolgen

## Was enthält die vorgeschlagene Regelung ?

- Schwermetall-Normwerte für Klinker
- Stoffliche Kriterien für die zur Verbrennung zugelassenen Abfälle
- Zulässige Abluftemissionen beim Verbrennen von zugelassenen Abfällen

***Alle drei Kriteriensätze sind gleichzeitig einzuhalten***

## Welche Abfälle sind zugelassen ?

- Sinnvoll ist die Verbrennung im Zementwerk für schadstoffarme, homogene Abfälle mit hohem Heizwert aus Industrie und Gewerbe oder aus Seperatsammlungen
- Siedlungsabfälle und nachträglich aussortierte Siedlungsabfall-Fraktionen sollen grundsätzlich **nicht** in Zementwerken verbrannt werden.

## Wie entstand die Positivliste ?

- Die Positivliste enthält Abfälle deren Verbrennung im Zementwerk aus ökologischen oder abfallwirtschaftlichen Gründen sinnvoll ist, obschon bei einzelnen Schwermetallen die generell festgehaltenen „Unbedenklichkeitswerte“ überschritten werden.
- **Die Schwermetallnormen für Klinker und die zulässigen Abluft-Emissionen dürfen auch bei Abfällen auf der Positivliste nicht überschritten werden.**

### **Wer ist in der Arbeitsgruppe vertreten ?**

- Kantone AG, BS/BL, Gr, SH, VD, ZH
- Zementwerke Untervaz, Siggenthal, Rekingen, Wildegg, Reuchenette, Eclépens
- WWF
- EAWAG
- EMPA
- BUWAL
- Experten