



## **Chancen und Grenzen des Einsatzes von Sekundärstoffen bei der Zementherstellung**

**Dr.-Ing. Stefan Puntke**

Märker Zement GmbH, Harburg



**Märker**



## 1. Zement

Zement ist ein hydraulisches Bindemittel, das bereits die Römer kannten. Schon im 3. Jahrhundert v. Chr. entstanden Bauwerke aus einem Gemisch von Bruchstein, Sand, Puzzolan- und Ziegelmehl sowie gebranntem Kalk. Zahlreiche derartige, als „opus cementitium“ bezeichneten Bauwerke sind bis heute erhalten und zeugen von der Dauerhaftigkeit des Baustoffes. Erst im 18. und 19. Jahrhundert trat ein Wandel in der Zementchemie ein. Die Anforderung, Zement auch unter Wasser einsetzen zu können, führte zu einer Verschiebung von kalkbasierenden zu immer silikatreicheren Rohstoffen. Zwar wurden für den Brennprozess dieser Ausgangsstoffe deutlich höhere Temperaturen benötigt, die Leistungsfähigkeit der „neuen“ Zemente erwies sich jedoch als wesentlich höher. Die graue Farbe, ähnlich den Felsen von Portland, führte zur Bezeichnung „Portlandzement“.

„Zement“ war zu dieser Zeit jedoch ein sehr dehnbarer Begriff, so dass schon lange vor der Gründung des Deutschen Normenausschusses „DIN“ im Jahr 1917, Qualitätsparameter in Form von „Reinheitsgeboten“ sowie „Liefer- und Prüfbedingungen“ festgelegt wurden.

Die heutige europäische Zementnorm EN 197-1 definiert 27 Zementsorten, die sich aus unterschiedlichsten mineralischen Komponenten zusammensetzen können. Kalksteintmehl, Flugasche, gemahlener Hüttensand oder natürliche Puzzolane sind hierin anerkannte Zementbestandteile. Allen Zementen ist jedoch der Portlandzementklinker als wesentliche, festigkeitsgebende Komponente gemein.

## 2. Der Klinkerbrennprozess

Das Ziel der Klinkerherstellung ist ein Produkt, das dem späteren Zement seine hydraulischen Eigenschaften (= Erhärtung und Dauerhaftigkeit an der Luft und unter Wasser) auf einem möglichst hohen und gleichmäßigen Niveau verleiht. Zementklinker besteht im Wesentlichen aus den silikatischen Phasen Tricalciumsilikat ( $C_3S$ , „Alit“) und Dicalciumsilikat ( $C_2S$ , „Belit“) sowie den Grundmassephasen Tricalciumaluminat ( $C_3A$ ) und Tetracalciumaluminatferrit ( $C_4AF$ ). Die energetisch bestimmende Reaktion beim Klinkerbrennprozess ist die Dissoziation des Calciumcarbonats. Sie erfolgt in Gegenwart der Reaktionspartner  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  und  $Fe_2O_3$  schon bei 550 °C bis 600 °C. Das im weiteren Verlauf des Brennprozesses entstehende Dicalciumsilikat reagiert bei Temperaturen über 1250 °C in einer Festkörperreaktion mit freiem CaO unter Bildung von Tricalciumsilikat. Diese Reaktion wird durch die Anwesenheit einer Schmelzphase, die im Wesentlichen aus  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  und CaO besteht, gefördert.

Die Ausgangsstoffe für Zementklinker sind Kalkstein und Ton oder deren natürliches Gemisch, der Kalkmergel. Die Rohmaterialien werden fein aufgemahlen, homogenisiert



und in kontinuierlich arbeitenden Ofenanlagen auf bis zu 1.450 °C erhitzt. Die Gastemperaturen können während des Brennprozesses leicht 2.000 °C erreichen.

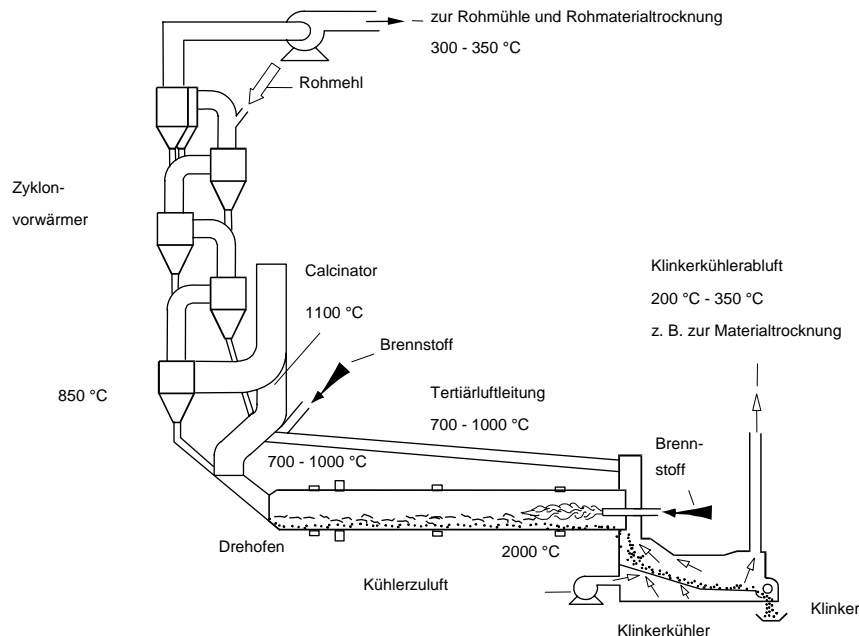


Bild 1: Anlagen- und Prozessschema einer modernen Drehofenanlage mit Zyklonvorwärmer und Calcinator [Quelle: VDZ]

Portlandzementklinker wird heute in Deutschland zu 85 % nach dem „Trockenverfahren“ in Drehrohröfen mit Zyklonvorwärmer gebrannt. Die Anzahl der hierbei einsetzbaren Zyklonstufen hängt von der standortbedingten Rohmaterialfeuchte ab. Wird nur ein geringer Anteil der Prozess-Restwärme zur Rohmaterialtrocknung benötigt, kann in bis zu sechs Zyklonstufen die Energie der Prozessgase optimal für den Brennprozess eingesetzt werden. Feuchte Rohmaterialien erfordern allerdings einen höheren Energiegehalt im Prozessabgas, das im Sinne einer optimalen Energieausnutzung zur Mahltrocknung des Rohmaterials eingesetzt wird. Dadurch reduziert sich die Zahl der maximal möglichen Zykclone auf bis zu drei Stufen.

### 3. Brennstoffe in der Klinkerherstellung

Der thermische Energiebedarf für den Klinkerbrennprozess ist erheblich. Zwar konnte durch verfahrenstechnische Optimierungen der spezifische thermische Energieeinsatz ausgehend von den 50er Jahren um mehr als die Hälfte reduziert werden, doch stellt auch der verbleibende Energiebedarf eine wesentliche Komponente der Herstellkosten dar.

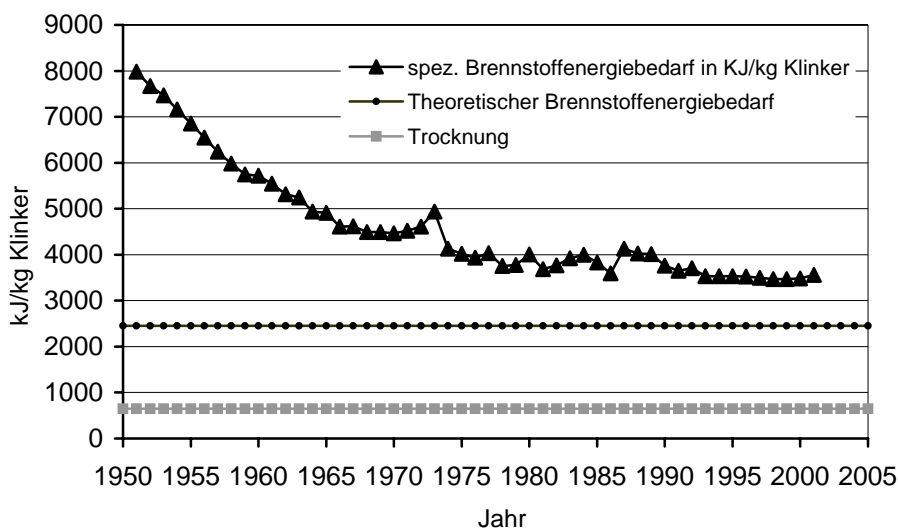


Bild 2: Entwicklung des spezifischen Energieeinsatzes in der deutschen Zementindustrie [Quelle: VDZ].

Als primäre (fossile) Brennstoffe kommen in Drehofenanlagen überwiegend Stein- und Braunkohlestäube zum Einsatz. In geringerem Umfang werden auch Petrolkoks und Heizöl eingesetzt. Aus ökonomischen aber auch ökologischen Überlegungen heraus hat die deutsche Zementindustrie sich bereits seit Jahren mit dem Einsatz von Sekundärbrennstoffen beschäftigt.

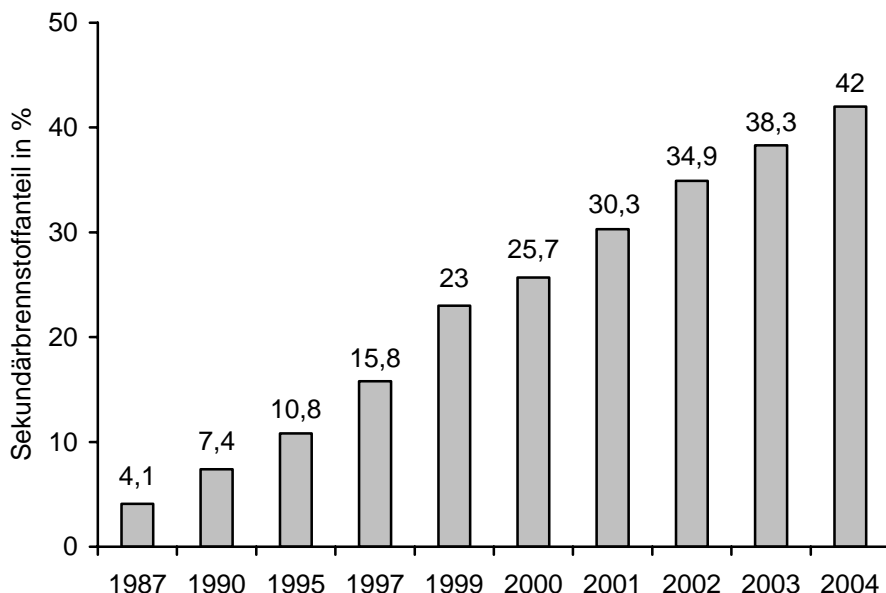


Bild 3: Entwicklung des Sekundärbrennstoffeinsatzes in der deutschen Zementindustrie [Quelle:VDZ].

Die anfangs verwendeten Sekundärbrennstoffe waren vor allem Altöle und Altreifen. Mit steigendem Entsorgungsdruck wurden darüber hinaus auch Holz- und Kunststoffabfälle sowie Leichtfraktionen des Haus- und Gewerbemülls oder Bleicherden eingesetzt.

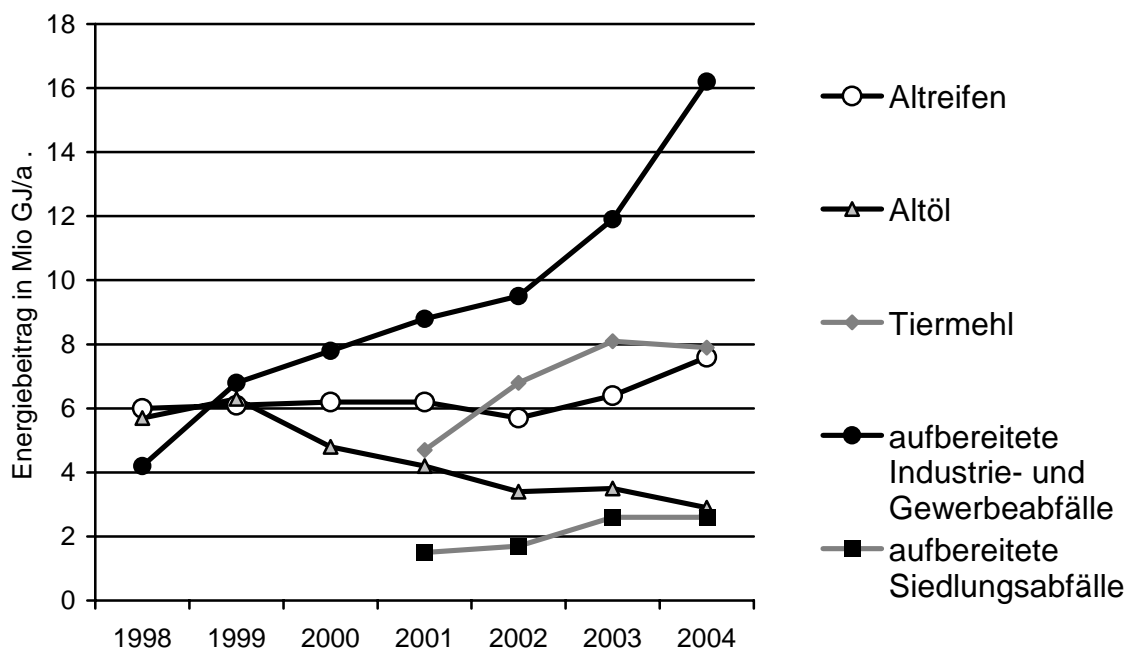


Bild 4: Entwicklung des Sekundärbrennstoffeinsatzes in der deutschen Zementindustrie in Mio GJ/a pro jeweiligem Brennstoff [Quelle: VDZ].

Daraus ergaben sich für das Jahr 2004 folgende Mengen an eingesetzten Sekundärbrennstoffen (alle Angaben in 1.000 t/a):

Reifen	290
Altöl	100
Fraktionen aus Industrie-/Gewerbeabfällen (wie z. B. Kunststoffe, Papier, Textilien etc.)	862
Tiermehle und -fette	439
Aufbereitete Fraktionen aus Siedlungsabfällen	157
Altholz	42
Lösungsmittel	72
Bleicherde	11
Klärschlamm	48
Sonstige	20

[Quelle: VDZ]

#### 4. Brennstoffeigenschaften

Entscheidend für die grundsätzliche Einsetzbarkeit eines Brennstoffes ist sein Energiebeitrag. Im Drehrohrofen sind Brennguttemperaturen von 1450 °C in der Sinterzone erforderlich, um die gewünschten Reaktionen ablaufen zu lassen. Der Energieübergang erfolgt zu einem großen Teil durch die Strahlungswärme der Flamme. Die Flammentemperatur ihrerseits hängt unmittelbar von dem Heizwert des eingesetzten Brennstoffmisches ab. Daraus folgt, dass der durchschnittliche Heizwert in der Brennstoffmischung einen Mindestwert aufweisen muss, um eine ausreichend hohe Flammentemperatur erzeugen zu können. Feuchtigkeit, hoher Aschegehalt oder ein stoffbedingt geringer Heizwert begrenzen somit die Einsatzmöglichkeiten.

Neben dem thermischen Beitrag spielt ebenso das Ausbrandverhalten der einzusetzenden Brennstoffe eine wichtige Rolle. Das Ziel, eine kompakte, konzentrierte Flamme in der Sinterzone des Ofens zu bilden, kann nur erreicht werden, wenn die Brennstoffe auch innerhalb des angestrebten Flammenbereichs verbrennen. Entscheidend hierfür sind neben der Zündwilligkeit auch Form und Größe des eingesetzten Brennstoffes. Ist der zügige Ausbrand nicht sichergestellt, verlängert sich die Flamme und die Energiekonzentration nimmt entsprechend ab. Im Extremfall verbrennen die Brennstoffpartikel nicht in der Flamme, sondern fallen auf das Brenngut, wo sie durch lokale, reduzierende Bedingungen in die Brenngutreaktionen eingreifen können. Auch wenn die modernen Brennertechnologien das Spektrum einsetzbarer Brennstoffe erweitern, sind vor allem grobe und zündunwillige Stoffe nur schwer einsetzbar.

Brennstoffe werden grundsätzlich zwar energetisch genutzt, sie liefern durch ihre Aschen aber auch einen stofflichen Beitrag. Bedenkt man nun, dass jedweder stoffliche Eintrag im Klinkerbrennprozess eingebunden wird und verbleibt, so müssen mögliche Auswirkungen auf die Produkteigenschaften berücksichtigt werden. Altreifen bestehen beispielsweise nicht nur aus einer heizwertreichen Gummimischung, sondern enthalten auch bis zu 15 % Stahlcord. Verbrennt die organische Komponente des Reifens und legt den Stahl frei, verzündert dieser in der oxidierenden Ofenatmosphäre. Die entstehenden Eisenverbindungen reagieren mit dem Brenngut im Ofen und beteiligen sich an der Bildung von Klinkerphasen. Dieser stoffliche Beitrag kann so erheblich sein, dass er bei der Zusammensetzung des Rohmehles berücksichtigt werden muss.

Doch nicht nur makroskopische Stoffeinträge sind zu berücksichtigen. Wie alle anderen Einsatzstoffe auch, können Brennstoffe und damit auch Sekundärbrennstoffe Spurenelemente aufweisen, die einen Einfluss auf die Emissionssituation, den Ofengang oder die Produktqualität nehmen können. Emissionsseitig sind hier vor allem volatile Elemente, wie beispielsweise Thallium oder Quecksilber von Bedeutung. Ein für den Ofengang kritisches Element ist das Chlor. Andere Elemente, wie beispielsweise Fluor oder



Phosphor, können sich auf das Erstarrungsverhalten und die Festigkeitsentwicklung des fertigen Zementes auswirken.

Die Zusammensetzung aller Einsatzstoffe, also der Rohstoffmischung und der Brennstoffe, hat somit maßgebenden Einfluss auf die Brenngutreaktionen während des Vorwärmens und Brennens sowie die Zusammensetzung des erzeugten Zementklinkers.

## 5. Brennstoffauswahl

Ein Drehrohrofen eines modernen Zementwerkes ist in der Lage, 3.000 und mehr Tonnen Klinker pro Tag zu produzieren. Daraus ergibt sich ein entsprechend hoher Energiebedarf, der kontinuierlich und möglichst gleichmäßig befriedigt werden muss. Hiermit sind hohe Stoffströme von verschiedenen Brennstoffen verbunden, die auch über Wochenenden oder Feiertage sichergestellt werden müssen. Der mögliche Einsatz eines neuen Brennstoffes hängt somit von folgenden Faktoren ab:

- Verfügbarkeit
- Wirtschaftlichkeit
- Prozessverträglichkeit
- Umweltverträglichkeit
- Genehmigungsfähigkeit

Folglich ist der Einsatz von Spotmengen verschiedener Brennstoffe nicht praktikabel. Berücksichtigt man noch zusätzlich die erforderlichen Monitoring-Aufwendungen zum Nachweis der energetisch bedingten CO<sub>2</sub>-Emissionen, so lohnt sich ein Einsatz eines neuen Brennstoffes nur, wenn alle zuvor genannten Punkte erfüllt sind.

## 6. Sekundärrohstoffe

Neben energetisch verwertbaren Ersatzstoffen werden auch zunehmend Materialien für einen Einsatz im Rohmaterial angeboten. Typische Einsatzstoffe sind beispielsweise Kalkschlämme aus Trinkwasserenthärtungsanlagen (als Ca-Lieferanten) oder Walzzunder (als Fe-Quellen). Für die Zementherstellung haben zudem Gipse oder Anhydrit aus Entschwefelungsprozessen eine große Bedeutung. Wie auch bei den Brennstoffen gelten hier die oben genannten Kriterien für einen möglichen Einsatz im Zementherstellungsprozess.





## 7. Zusammenfassung

Die Verwendung sekundärer Einsatzstoffe in der Zementindustrie hat eine lange Tradition. Hohe Massenströme und hohe Prozesstemperaturen empfehlen sich für den umweltverträglichen Einsatz verschiedenster Sekundärbrenn- und -rohstoffe im Klinkerbrennprozess. Auch bei der Fertiggutmahlung können geeignete sekundäre Gipsträger sinnvoll Verwendung finden. Der Charakter des Prozesses sowie die Produkteigenschaften des fertigen Zementes stellen sicher, dass die Umweltverträglichkeit zementgebundener Baustoffe auch bei der Verwendung sekundärer Einsatzstoffe sicher gewahrt bleibt.

Voraussetzung für den ökonomisch sinnvollen und ökologisch verantwortungsvollen Einsatz von Ersatzstoffen ist die Einrichtung einer entsprechenden Infrastruktur in den Werken. Diese reicht vom Genehmigungsverfahren über die Annahme und die Lagerung, einer eventuellen Aufbereitung bis zur Dosierung. Die konstruktive Zusammenarbeit mit den Behörden hilft erheblich, dies zu erreichen und dauerhaft sicherzustellen.

Die Märker Zement GmbH setzt seit vielen Jahren unterschiedlichste Ersatzstoffe ein und ist auch in Zukunft für die Mitarbeit an der Lösung von Entsorgungsproblemen offen.

