

reco process GmbH, Echingen

VDZ Technology gGmbH, Düsseldorf

**Halbtechnische Erprobung eines Verfahrens
zur prozessintegrierten Verwertung von Bypassstäuben
der Zementindustrie**

Abschlussbericht zum

DBU-Förderprojekt 37389/01

von

Dr.-Ing. Detlef Edelkott (reco process GmbH)

Dr. rer. nat. Stefan Schäfer (VDZ Technology gGmbH)

Dipl.-Ing. Robin Harraß (VDZ Technology gGmbH)

Dr. rer. nat. Helmut Hoppe (VDZ Technology gGmbH)

Düsseldorf/Echingen, März 2022



Az **37389/01** Referat **23** Fördersumme **119.801,00 €**

Antragstitel **Halbtechnische Erprobung eines umweltschonenden Verfahrens zur prozessintegrierten Verwertung von Bypassstäuben der Zementindustrie**

Stichworte Abfallverwertung, Brennprozess, Prozesstechnik, Verfahrenstechnik/Prozesse, Zement

Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
8 Monate	21.04.2021	21.12.2021	1

Zwischenberichte -

Bewilligungsempfänger reco process GmbH Winckelhoferstr. 46 89584 Ehingen	Tel 07391 7817 296
	Fax
	Projektleitung Dr. Detlef Edelkott
Bearbeiter	

Kooperationspartner VDZ Technology gGmbH
Toulouser Allee 71
40476 Düsseldorf

Zielsetzung und Anlass des Vorhabens

Bei der Produktion von Zement fällt in modernen Zementwerken als Nebenprodukt ein sog. Bypassstaub an, der als nahezu CO₂-freies salzhaltiges Gesteinsmehl aus dem Drehofen ausgeschleust wird, um den Brennprozess zu stabilisieren und von störenden Salzen zu entlasten. Deutschlandweit fallen ca. 300.000 – 450.000 t dieses Staubes an, dessen Verwertung als Zuschlagstoff in den produzierten Zementen aus Gründen der Qualitätssicherung begrenzt ist. Der verbleibende Mengenstrom wird bisher anderen Verwertungswegen zugeführt. Der Bypassstaub soll mit einem neuen Verfahren so aufbereitet werden, dass er in einer Wäsche von den Salzen befreit wird und als CO₂-freie Rohstoffkomponente dem Brennprozess wieder zugeführt werden kann. Gleichzeitig wird aus der erzeugten Sole ein marktfähiges Salz gewonnen, dass in anderen Industrien verwertet werden kann.

Ziel des Förderprojektes war es, den Waschprozess als kritischste Prozessstufe im halbtechnischen Maßstab zu erproben, um damit die Voraussetzungen für eine großtechnische Pilotinstallation zu schaffen.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Bei der in einem Zementwerk durchgeführten Verfahrenserprobung wurde sowohl die Aufschlammung der Bypassstäube, die mehrstufige Wäsche als auch die filtrierende Trennung von Salzlösung und Filterkuchen an einer mietweise zur Verfügung stehenden Bandfilteranlage in einem mehrwöchigen kontinuierlichen Betrieb erprobt. Bei diesen Untersuchungen wurden durch begleitende chemische Untersuchungen aller relevanten Stoffströme, insbesondere Bypassstaub, Filtrat und Filterkuchen, die Auswirkungen des Verfahrens auf die Stoffströme und insbesondere auf die Spurenelement-Bilanzen des Zementwerkes untersucht, um eine hohe Effizienz bei der Verwertung der entsalzten Bypassstäube zu gewährleisten.

Um auch hinsichtlich der als Filtrat gewonnenen Salzsole eine Verwertbarkeit der enthaltenen Salze sicher zu stellen, muss die Sole von Spurenlementen, insbesondere von Blei und Cadmium, gereinigt werden. Daher wurde parallel auch eine Elektrokoagulationsanlage betrieben, die eine weitgehende elektro-chemische Fällung der kritischen Spurenelemente ermöglicht und deren Wirksamkeit durch regelmäßige Probenahmen und Analysen nachgewiesen wurde.

Ergebnisse und Diskussion

Primäres Ziel der durchgeführten Behandlung der Bypassstäube war deren weitgehende Entsalzung in einer dreistufig durchgeführten Gegenstromwäsche, um eine Rückführung dieses Stoffstromes in den Drehofenprozess zu ermöglichen. Der maßgebliche Parameter ist dabei der Chlorgehalt, der gegenüber dem zugeführten Bypassstaub in allen Betriebsversuchen um mehr als 95 % reduziert werden konnte und somit eine Wiederverwendung als Rohstoffkomponente erlaubt.

Die benötigte Waschwassermenge betrug bei den an einem Taktbandfilter durchgeführten Versuchen ca. 1,8 Liter/kg Bypassstaub. Der als Filterkuchen vorliegende entsalzte Bypassstaub wies eine Restfeuchte von ca. 35 – 40 % auf, sodass der Soleanfall 1,2 – 1,4 Liter/kg Bypassstaub betrug und Salzkonzentrationen von 12 – 15 % aufwies.

Die Zusammensetzung der in der Sole gelösten Salze war wesentlich durch die als Additiv in den Anmischprozess zugegebene CaCl_2 -Lösung bestimmt, durch die die löslichen Sulfate fast komplett gefällt wurden und somit in der Sole nur in Konzentrationen unter 2 g/l vorlagen. Durch die deutlich überstöchiometrische Zugabe des Additivs verblieb jedoch auch überschüssiges CaCl_2 (ca. 30 %) in der Sole, die ansonsten Kaliumchlorid (> 60 %) und auch einen geringen Anteil an Natriumchlorid aufwies.

Die Spurenelementgehalte der Salzsole konnten durch die Behandlung in einer Elektrokoagulation sicher reduziert werden, um eine Verwertung der Salzfracht, z. B. als Kali-Komponente eines mineralischen Mischdüngers, zu ermöglichen. Insbesondere die kritischen Schwermetallkomponenten Blei und Zink, die in Bypassstäuben häufig angereichert vorliegen, konnten weitgehend gefällt und somit aus der Sole entfernt werden.

Der an der Versuchseinrichtung erzielte Durchsatz betrug im Mittel ca. 100 kg/h Bypassstaub und damit nur einen Bruchteil des nach vorangegangenen Laboruntersuchungen zu erwartenden Wertes. Tatsächlich zeigte sich, dass die eingesetzte Filteranlage sehr sensibel auf variierende Betriebsbedingungen reagierte und daher die ursprünglich vorgesehenen Betriebsvariationen nur eingeschränkt realisiert werden konnten. An Stelle entsprechender Betriebsuntersuchungen konnten jedoch anhand eines Simulationsmodells alle relevanten Betriebsparameter rechnerisch variiert werden und damit der vorgesehene Versuchsumfang abgebildet werden. Die Eignung der eingesetzten Fest-Flüssig-Trennung für eine robuste großtechnische Lösung der Bypassstaubwäsche muss jedoch grundsätzlich hinterfragt werden, weshalb in folgenden Untersuchungen alternative Verfahren getestet werden sollen. Diese Verfahrenstests sind als zusätzliche Untersuchungen vor einer großtechnischen Pilotinstallation durchzuführen, um das in allen stofflichen Fragen erfolgreich getestete Verfahrenskonzept betriebssicher umsetzen zu können.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Es ist vorgesehen, die Ergebnisse des Forschungsprojektes in mindestens einer Fachpublikation zusammenzufassen und darüber hinaus das neue Verfahrenskonzept in Veranstaltungen des VDZ (Verein Deutscher Zementwerke) vorzustellen, um auf diesem Weg die gewonnenen Erkenntnisse in der Zementindustrie zu verbreiten.

Fazit

Mit der im halbtechnischen Maßstab durchgeführten Verfahrenserprobung und den begleitenden chemischen Untersuchungen konnte der Nachweis geführt werden, dass mit dem neuen Verwertungskonzept die stoffliche Verwertung der erzeugten Produkte uneingeschränkt möglich ist. Somit kann neben der optimierten Ressourceneffizienz auch die angestrebte Vermeidung von CO_2 -Emissionen gewährleistet werden, da der CO_2 -freie Filterkuchen eine äquivalente Menge an Carbonat-haltigem Rohstoff ersetzt.

Wegen einer Reihe von Betriebsproblemen mit der eingesetzten Filtertechnik konnten die vorgesehenen Variationen der Betriebsbedingungen nur eingeschränkt umgesetzt werden. Durch die Entwicklung eines rechnerischen Simulationsmodells gelang es jedoch, die ermittelten Betriebsdaten zu reproduzieren und durch rechnerische Parametervariationen die Optimierungspotenziale des Waschverfahrens aufzuzeigen, insbesondere hinsichtlich der Aufkonzentration der erzeugten Salzsole.

Als Konsequenz aus den Betriebseinschränkungen wird eine grundsätzliche Überarbeitung der gewählten Fest-Flüssig-Trennung vorgenommen, für die entsprechende Zusatzuntersuchungen bereits konkret geplant wurden, sodass das Ziel der Verfahrensentwicklung nicht in Frage steht.

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung.....	8
2	Einleitung.....	9
2.1	Ausgangssituation und Stand der Technik.....	9
2.2	Aufgabenstellung und Ziel des Vorhabens.....	11
2.3	Beschreibung der in der Zementindustrie anfallenden Bypassstäube	13
2.4	Beschreibung des erprobten Waschverfahrens.....	14
3	Anlagentechnik zur halbtechnischen Erprobung des Bypassstaub-Waschverfahrens.....	16
3.1	Zielsetzung der Erprobung	16
3.2	Beschreibung der eingesetzten Anlagentechnik.....	16
3.2.1	Anmaischsystem.....	16
3.2.2	Fest-Flüssig-Trennung	18
3.2.3	Einsatzstoffe und Logistik.....	19
3.2.4	Verfahrenserprobung an der Technikumsanlage.....	19
3.2.5	Elektrochemische Schwermetallfällung	21
4	Ergänzende Laboruntersuchungen.....	23
4.1	Voruntersuchungen zur Filtrierbarkeit der Bypassstäube	23
4.2	Voruntersuchungen zur Schwermetallausfällung aus der Salzsole.....	24
4.3	Untersuchungen zur Löslichkeit der Chloride und Sulfate.....	25
4.4	Abschätzung des Bedarfs an Fällungsmittel für Sulfatfällung	27
5	Ergebnisse des Erprobungsbetriebs an der halbtechnischen Anlage.....	29
5.1	Chlor-Auswaschung aus den Bypassstäuben	29
5.2	Fällung der gelösten Sulfate	29
5.3	Schwermetallabscheidung aus der Salzsole	30
5.4	Qualität der erzeugten Produkte	32
5.4.1	Qualität des Filterkuchens und Eignung für das Recycling.....	32
5.4.2	Zusammensetzung der Salzsole	35
5.5	Verfügbarkeit und Betriebssicherheit der eingesetzten Anlagentechnik	35
5.5.1	Erfahrungen während des Probetriebs	36
5.5.2	Schlussfolgerungen aus den Betriebsproblemen	37
5.6	Umweltrelevanz der Ergebnisse.....	38
6	Rechnerische Simulation des Waschprozesses	40
6.1	Modellierung des Waschverfahrens	40

6.1.1	Rechnerische Simulation der Versuchsanlage.....	40
6.2	Rechnerische Reproduktion der Versuchsergebnisse.....	42
6.3	Kriterium zur Festlegung der Anzahl der Verfahrensstufen.....	45
7	Fazit.....	48
8	Literaturverzeichnis	49

Verzeichnis von Bildern und Tabellen

Bilder:

Bild 1:	Verfahrensschema einer Bypassanlage an einem Zement-Drehofen mit bestehendem Bypassfilter und den zu ergänzenden Komponenten (blau).....	12
Bild 2:	Entsalzung der Bypassstäube, Schwermetallfällung und Trocknung der erhaltenen Salzlösung	14
Bild 3:	Schema der Behälterkaskade zur Entkopplung des kontinuierlichen Waschprozesses von der chargenweisen Aufschlämmung	17
Bild 4:	Schema des Taktbandfilters mit vorgeschalteter Behälterkaskade (mit Angabe der ursprünglich erwarteten Anlagendurchsätze).....	18
Bild 5:	Bandfilter und Pumpenrack der Technikumsanlage	19
Bild 6:	Anmischsystem und Bandfilter der Versuchsanlage	20
Bild 7:	Bedientableau der Versuchsanlage	20
Bild 8:	Prinzip der Elektrokoagulation aus Anbieterbroschüre	21
Bild 9:	Elektrochemische Schwermetallabscheidung mit vorgeschalteter pH-Neutralisation.....	22
Bild 10:	Schema der Gegenstromwäsche auf einem Bandfilter	23
Bild 11:	Fällungstitation von Sulfat mit konduktometrischer Indikation (Suspension aus 200 g Bypassstaub und 400 ml Wasser; Titration mit 35 %iger CaCl ₂ -Lösung).....	28
Bild 12:	Typischer Verlauf der Sulfat- und Chloridkonzentrationen in dem Gegenstrom-Waschprozess.....	30
Bild 13:	DSC-Kurven von drei Proben eines gewaschenen Filterkuchens (20, 40 und 60 min equilibriert).....	33
Bild 14:	DSC-Aufnahme eines Bypassstaubs vom 28.04.	34
Bild 15:	Schema des Simulationsmodells eines 3-stufigen Gegenstrom-Waschprozesses.....	43
Bild 16:	Berechnung des Waschprozesses bei den Filterversuchen (Zahlenangaben in kg/Charge) .	44
Bild 17:	Berechnung des Wasseranteils in der Salzsole in Abhängigkeit der Anzahl der Prozessstufen für den in Tabelle 10 aufgeführten Bypassstaub	46

Tabellen:

Tabelle 1:	Chemische Zusammensetzung und Phasenbestand von Bypassstaubproben aus zwei Zementwerken A und C (\emptyset -Werte) [SCH07], aus aktuellen Untersuchungen (Proben BS1 und BS2) des VDZ sowie eine aus mehreren Einzelproben erstellte Durchschnittsprobe aus diesem Pilotprojekt	13
Tabelle 2:	Schwermetallkonzentrationen einer Salzsole vor und nach Elektrokoagulation.....	24
Tabelle 3:	Vergleich der Gehalte (bzw. Stoffmengen) von Cl^- und $\text{SO}_3/\text{SO}_4^{2-}$ in Bypassstaubproben mit den Konzentrationen (bzw. Stoffmengen) dieser Ionen in den Eluaten (Masse der Bypassstaubprobe: 20 g; Volumen des Eluats: 40 ml)	26
Tabelle 4:	Ionenbilanzen in den Eluaten von drei Bypassstäuben.....	27
Tabelle 5:	Vergleich der Schwermetallgehalte der Salzlösung vor und nach der elektrochemischen Schwermetallfällung anhand zweier aus 11 Einzelproben erstellten Durchschnittsproben	31
Tabelle 6	Chemische Analysen des Filterkuchens nach Taktbandfilter (\emptyset -Probe vom 22. - 25.05.21). 32	
Tabelle 7:	Quantitative Auswertung der DSC-Untersuchungen mit Angabe der Massenanteile von Ettringit und Portlandit.....	34
Tabelle 8:	Quantitative Auswertung der DSC-Untersuchung eines Bypassstaubs mit Angabe des Massenanteils von Portlandit.....	34
Tabelle 9	Grenzwerte für verschiedene Schadstoffe für das Inverkehrbringen von Düngemitteln und berechnete SM-Gehalte im produzierten Salz	35
Tabelle 10:	Zusammensetzung des eingesetzten Bypassstaubes.....	43
Tabelle 11:	Berechnete Salzzusammensetzung	44

1 Zusammenfassung

In Deutschland werden jährlich ca. 30 Mio. t Zement hergestellt, bei dessen Produktion in modernen Zementwerken als Nebenprodukt ein sog. Bypassstaub anfällt. Dieser Staub, ein nahezu CO₂-freies salzhaltiges Gesteinsmehl, wird aus dem Drehofen ausgeschleust, um den Brennprozess zu stabilisieren und von störenden Salzen zu entlasten.

Bei der Produktion von einer Tonne Zement fallen durchschnittlich 10 – 15 kg dieses Staubes an, in ganz Deutschland somit ca. 300.000 – 450.000 t Bypassstaub pro Jahr. Die anfallenden Stäube können zu einem gewissen Anteil als Zuschlagstoff in den Zementen verwertet werden. Der Mengeneinsatz dieses Verwertungsweges ist jedoch aus Gründen der Qualitätssicherung begrenzt, sodass ein in den letzten Jahren wachsender Mengenstrom nicht mehr höherwertig verwertet werden kann.

Ein neues Verfahren ermöglicht einen ökologisch und auch ökonomisch attraktiven Verwertungsweg der Bypassstäube, bei dem durch einem Waschprozess einerseits ein marktfähiges Produkt (Kaliumchlorid) und andererseits eine calcinierte und CO₂-freie Rohstoffkomponente für den Klinkerbrennprozess gewonnen werden. Somit werden aus einem weitgehend wertlosen Nebenprodukt des Klinkerbrennprozesses zwei Wertstoffe gewonnen, die als Einsatzstoffe in industriellen Produktionsprozessen erhebliche Mengen an Primärrohstoffen substituieren und CO₂-Emissionen vermeiden.

Mit den im Rahmen des geförderten Projektes im Labor- und im halbtechnischen Maßstab durchgeführten Untersuchungen sollte die Anwendbarkeit des entwickelten Verwertungsverfahrens nachgewiesen werden. Entscheidend ist dabei, dass einerseits der grundsätzliche stoffliche Ansatz des Verfahrens bestätigt und andererseits auch die Betriebssicherheit des Verfahrens erreicht wird, die wesentliche Voraussetzung für eine Umsetzung in den industriellen Maßstab ist.

Mit den durchgeführten Untersuchungen wurde der Nachweis geführt, dass die Produkte des Verwertungsverfahrens uneingeschränkt für die geplante Weiterverwertung geeignet sind. Die Entsalzung der Bypassstäube von über 95 % sowie die erfolgreich getestete elektrochemische Fällung der Schwermetalle aus der Salzsole zeigen, dass sowohl die Rückführung des entsalzten Filterkuchens in den Brennprozess als auch die Verwertung der entstehenden Salze, beispielsweise als Komponente eines mineralischen Mischdüngers, uneingeschränkt möglich ist. Damit konnten auch die geplanten Umwelteffekte des Vorhabens bestätigt werden, die neben einer erhöhten Ressourceneffizienz insbesondere auch eine erhebliche Vermeidung von CO₂-Emissionen umfassen.

Bezüglich der Betriebssicherheit zeigten die Ergebnisse des mehrwöchigen halbtechnischen Versuchsbetriebs jedoch noch einen deutlichen Optimierungsbedarf, der nicht nur durch eine robustere Auslegung einiger Komponenten erreicht werden kann. Vielmehr ist eine grundsätzliche Überarbeitung der für die Fest-Flüssig-Trennung eingesetzten verfahrenstechnischen Anlagen anzuraten.

Es ist daher vorgesehen, ergänzend zu diesem Vorhaben in weiteren Untersuchungen alternative Optionen für die Trennung der Suspension in Feststoff und Salzlösung zu testen. Bevorzugt wird dabei ein Trennapparat, der ohne Filtermedium auskommt und allein die unterschiedliche Dichte von Feststoff und Flüssigkeit nutzt, um ein ähnliches Trennergebnis wie auf dem Bandfilter zu erzielen.

Diese zusätzlichen Untersuchungen sind mit der Unterstützung eines Industriepartners bereits konkret geplant, sodass die aufgetretenen Schwierigkeiten zwar eine Verzögerung in der Verfahrensentwicklung bedeuten, der Erfolg des Gesamtvorhabens jedoch nicht in Frage gestellt wird.

2 Einleitung

2.1 Ausgangssituation und Stand der Technik

Die weltweite Zementproduktion lag im Jahr 2019 bei ca. 4,1 Mrd. t, in Europa bei ca. 250 Mio. t. In Deutschland werden jährlich ca. 30 Mio. t Zement hergestellt und für die Modernisierung und den Erhalt der Infrastruktur verbaut. Hauptbestandteil von Zement ist der Portlandzementklinker, der unter Beigabe von Gips und weiteren Zumahlstoffen zu Zement vermahlen wird. Bei dem Brennprozess zur Produktion des wichtigsten Bestandteiles, dem Zementklinker, fällt in modernen Zementwerken als Nebenprodukt ein sog. Bypassstaub an. Dieser Staub, ein nahezu CO₂-freies und salzhaltiges Gesteinsmehl, wird aus dem Drehofen ausgeschleust, um den Brennprozess zu stabilisieren und ihn von den salzhaltigen und störenden Verbindungen zu befreien [SCH03]. Bei der Produktion von einer Tonne Zement fallen durchschnittlich 10 - 15 kg Bypassstaub an, in ganz Deutschland somit ca. 300.000 - 450.000 t/a.

Die anfallenden Bypassstäube können zu einem gewissen Anteil als Zumahlstoffe in den Zementen verwertet werden. Der Mengeneinsatz dieses Verwertungsweges ist jedoch aus Gründen der Qualitätssicherung begrenzt, wobei insbesondere der Chlor-Gehalt der Bypassstäube deren Einsatzmengen in den Zementen limitiert. Entsprechend der für die Zementproduktion maßgeblichen europäischen Normung muss der Chlor-Gehalt in den ermahlten Zementen kleiner 0,1 Gew.-% liegen, wobei die Zementwerke in der Regel eine deutliche Sicherheitsreserve zu diesem Grenzwert einhalten.

Aus Kosten- bzw. Wettbewerbsgründen wird in der Zementindustrie der Einsatz von abfallstämmigen Ersatzbrennstoffen stetig gesteigert. Nach Erhebungen des VDZ [VDZ21] betrug der Anteil der durch Ersatzbrennstoffe eingebrachten Energie an dem thermischen Energiebedarf der Klinkerproduktion im Jahre 2020 im Mittel aller deutschen Zementwerke bereits 69,4 %, einzelne Werke weisen Substitutionsraten von annähernd 100 % auf. Mit dem gesteigerten Einsatz dieser Ersatzstoffe, die zu einem erheblichen Anteil aus Kunststoff- und Verpackungsabfällen recycelt werden, erhöht sich auch die Chloreinnahme des Klinkerbrennprozesses. Daher müssen zur Vermeidung von Betriebsstörungen Chlorverbindungen gezielt mittels Bypassanlagen ausgeschleust werden, wobei die chlor- und salzhaltigen Bypassstäube anfallen.

Der Einsatz dieser Stäube als Zumahlstoff in den Zementen ist die kostengünstigste Möglichkeit zur Verwertung dieser Stäube, die jedoch aus den genannten Gründen eingeschränkt ist. Bei höheren Ausschleuseraten müssen daher zusätzliche Verwertungswege gefunden werden wie die Verwertung in Baustoffen mit geringen Gehalten an Zementen, z.B. sog. Bodenbindern, die einen höheren Einsatz an Bypassstäuben ohne Qualitätseinbußen erlauben. Darüber hinaus wurden auch Möglichkeiten zur Verwertung der unbehandelten Stäube in der Glasindustrie geprüft [SCH07].

In der deutschen Zementindustrie verbleibt jedoch ein in den letzten Jahren wachsender Mengestrom von derzeit ca. 130.000 bis 150.000 t/a an Bypassstäuben, der nicht mehr höherwertig verwertet werden kann. Die Verbringung und teilweise Deponierung dieser überschüssigen Bypassstaubmengen verursacht erhebliche Kosten. Da die Bypassstäube einen ähnlich hohen Energie- und CO₂-Footprint wie der produzierte Zementklinker aufweisen, ist es sowohl unter dem Gesichtspunkt des Umweltschutzes und der Ressourceneffizienz als auch aus wirtschaftlichen Gründen wünschenswert,

die anfallenden Bypassstäube höherwertig zu verwerten. Die derzeitige Verwendung ist sowohl aus ökologischen als auch ökonomischen Gründen als unbefriedigend einzustufen.

Das im Rahmen dieses Projektes erprobte Verfahren schafft Abhilfe und ermöglicht einen aussichtsreichen Verwertungsweg der Bypassstäube, bei dem einerseits ein marktfähiges Produkt (Kaliumchlorid) und andererseits eine calcinierte und daher CO₂-freie Rohstoffkomponente für den Klinkerbrennprozess gewonnen werden.

In der Zementindustrie gab es seit jeher Anlagenstandorte, bei denen das im Steinbruch gewonnene Rohmaterial oder die eingesetzten Brennstoffe erhöhte Chlor- und Alkaligehalte aufwiesen [BON71]. Um dadurch resultierende Störungen des Ofenbetriebs zu vermeiden, wurden schon vor längerer Zeit grundlegende Untersuchungen zum Kreislaufverhalten von Alkalien und Chloriden im Klinkerbrennprozess angestellt [SCH90] und auch erste Ofenanlagen mit einer Bypasseinrichtung ausgerüstet [SPR82]. In größerer Zahl wurden Drehöfen der Zementindustrie aber erst in den letzten 30 Jahren mit Bypassanlagen ausgestattet, um dem durch den erhöhten Einsatz von Ersatzbrennstoffen bedingten ansteigenden Chloreintrag entgegenzuwirken.

Im Zuge dieser Entwicklungen wurden bereits früh Überlegungen zur sinnvollen Verwertung der anfallenden Bypassstäube angestellt. So findet sich bereits in einer Patentanmeldung aus dem Jahre 1994 [DEU94] zum einen ein Überblick über zu diesem Zeitpunkt bereits bestehende Patente und dann die Beschreibung eines technisch nicht umgesetzten Verfahrens, bei dem die Bypassstäube zunächst in Wasser aufgeschlämmt werden und die entstandene Salzsole in einer ersten Filtration von den unlöslichen Komponenten getrennt wird. Der dabei gewonnenen Salzsole wird Calciumchlorid zugesetzt, um die in der Lösung enthaltenen Sulfate als Gips auszufällen und diesen nach erneuter Filtration getrennt als Wertstoff zu gewinnen. Anschließend wird die restliche Salzlösung einer fraktionierten Kristallisation unterworfen, um auch die gelösten Salze zu gewinnen.

Ferner sind mindestens drei weitere patentierte Verfahren bekannt [DEU10], [EUR06], [EUR12], deren Grundidee davon ausgeht, dass die Bypassstäube aus mehreren Zementwerken gesammelt und in einer zentralen Anlage behandelt werden. Auch hier werden die Salze zunächst in Wasser gelöst, anschließend der unlösliche Anteil abgetrennt und letztlich die Salze getrennt kristallisiert. Selbst wenn eine solche Anlage in einem der Zementwerke installiert wird, aus denen die Bypassstäube stammen, so steht in jedem Fall nicht genug Abwärme zur Verdampfung der gesamten Waschwassermenge zur Verfügung.

In einer weiteren Publikation [SIP15] wird über erste Betriebserfahrungen mit einem als „ReduDust“ Process bezeichneten Verfahren berichtet, das als einziges bekanntes Verfahren auch tatsächlich großtechnisch betrieben wird, allerdings bisher nur an der Pilot-Installation. Der wesentliche Unterschied zu dem in diesem Vorhaben zu erprobenden Verfahren ist wiederum die Komplexität der Anlagentechnik und die nur eingeschränkte Integration in den Zementherstellungsprozess. Entscheidend dafür, dass sich diese von einem der weltweit größten Zementunternehmen entwickelte Anlagentechnik nicht durchgesetzt hat und auch innerhalb des Unternehmens nicht kopiert wurde, dürften die aufwendige Anlagentechnik und deren unbefriedigende Verfügbarkeit sein.

Die Grundidee der Entsalzung von Bypassstäuben ist somit nicht neu und auch bereits aus mehreren Veröffentlichungen und Patentschriften bekannt. Bisher existiert aber kein betriebstechnisch zuverlässiges Verfahren und dementsprechend liegen auch keine Langzeiterfahrungen vor. Daher wird

derzeit weder das Potenzial zur stofflichen Rückführung der entsalzten Bypassstäube noch die damit verbundene Vermeidung von CO₂-Emissionen branchenweit genutzt.

2.2 Aufgabenstellung und Ziel des Vorhabens

Das Ziel des zu erprobenden Verfahrens ist es, die überschüssigen Bypassstaubmengen zu entsalzen, um sie im Herstellungsprozess des Zementwerkes als nahezu CO₂-freie Rohstoffkomponente wieder ressourcen- und energieeffizient einsetzen zu können und gleichzeitig ein vermarktungsfähiges Kaliumsalz zu gewinnen, das außerhalb der Zementindustrie verwertet werden kann. Dies geschieht im Wesentlichen dadurch, dass die anfallenden Bypassstäube in Wasser aufgeschlämmt werden und die Salzfracht in Lösung geht. Durch Zugabe eines Fällungsmittels werden die Sulfationen weitgehend aus der Lösung abgetrennt. Anschließend werden über einen Fest-Flüssig-Filter die unlöslichen Feststoffe, der sog. Filterkuchen, von der Salzlösung getrennt. In einem Sprühtrockner wird das Wasser aus der Salzlösung verdampft und die gelösten Salze, im Wesentlichen als Kaliumchlorid, in fester Form gewonnen (siehe **Bild 1**).

Der verbleibende Filterkuchen ist weitgehend von Salzen befreit und kann dem Produktionsprozess wieder zugeführt werden, da er chemisch dem Rohstoffgemisch des Brennprozesses weitgehend entspricht. Dieses Recycling geschieht am sinnvollsten über die Rohmaterialtrocknung, da hier die Restfeuchte dieses Materials ohne Mehraufwand weitgehend entfernt werden kann.

Der teilweise Ersatz des Rohmehls durch eine bereits entsäuerte Rohmaterialkomponente führt zu einer verringerten CO₂-Emission, die bei der CO₂-Berichterstattung im Rahmen des Emissionshandels (ETS) berücksichtigt werden kann. Durch diese Rückführung des entsalzten Bypassmaterials werden daher je Tonne Bypassstaub ca. 400 – 450 kg CO₂-Emissionen im Klinkerbrennprozess vermieden. Dies ist auch unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten ein entscheidender Aspekt, da die Zementindustrie in das europäische Emissionshandelssystem eingebunden ist und für jede emittierte Tonne CO₂ Kosten von aktuell ca. 90 € (Stand: 02/2022) zu veranschlagen sind, und dies mit politisch gesteuerter steigender Tendenz.

Bei den halbtechnischen Versuchen sollte nicht nur der Nachweis der Betriebssicherheit des Verfahrens und des wirtschaftlichen Vorteils geführt werden, sondern durch die begleitenden stofflichen Untersuchungen auch die Vorteile hinsichtlich der Ressourceneffizienz und Nachhaltigkeit aufgezeigt werden. Insbesondere musste nachgewiesen werden, dass

- der erzeugte Filterkuchen ohne Einschränkungen wieder dem Klinkerbrennprozess zugeführt werden kann, wobei weder die Prozessführung noch die Klinkerqualität beeinträchtigt werden darf, und dass
- das erzeugte Salz eine für die industrielle Verwertung ausreichende Reinheit aufweist und als Wertstoff vermarktet werden kann.

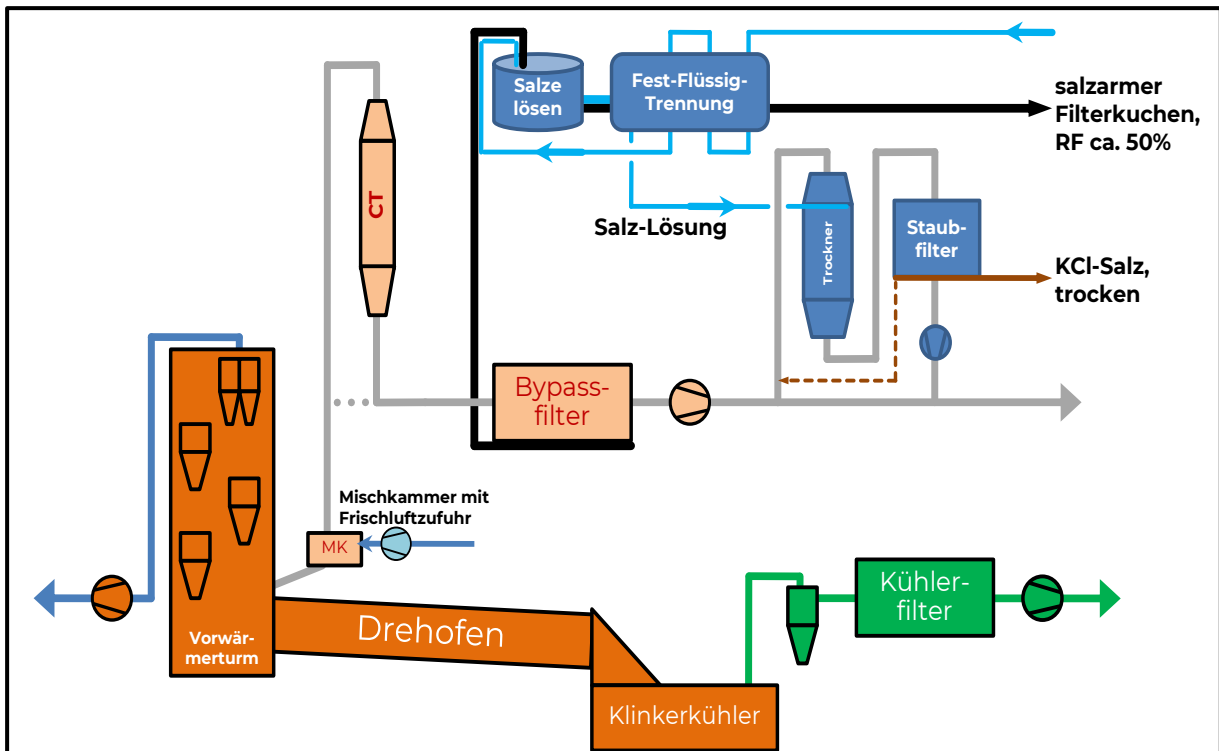


Bild 1: Verfahrensschema einer Bypassanlage an einem Zement-Drehofen mit bestehendem Bypassfilter und den zu ergänzenden Komponenten (blau)

Bei der in einem Zementwerk durchgeführten Verfahrenserprobung wurde sowohl die Aufschläm- mung und Additivzugabe als auch die filtrierende Trennung von Salzlösung und Filterkuchen an einer Filteranlage mehrwöchig im kontinuierlichen Betrieb erprobt. Ziel dieser Tests war es, die Verfüg- barkeit und Betriebssicherheit des Verfahrens zu überprüfen bzw. durch geeignete Modifizierungen si- cherzustellen und dabei alle für die Auslegung einer großtechnischen Anlage notwendigen Parameter zu überprüfen. Gleichzeitig wurden bei diesen Untersuchungen durch begleitende chemische Analy- sen aller relevanten Stoffströme, insbesondere des Bypassstaubs, Filtrats und Filterkuchens, die Aus- wirkungen des Verfahrens auf die Spurenelement-Bilanzen des Zementwerkes untersucht, um eine hohe Effizienz bei der Verwertung des Filterkuchens zu gewährleisten.

Eine Besonderheit an dem für die Technikumsanlage ausgewählten Zementwerksstandort ist die direkte Nachbarschaft zu einem Kali-Unternehmen. Dieses Unternehmen löst aus Untertage-Stollen mit Hilfe von Wasser eine KCl-Lauge aus und gewinnt aus dieser letztlich ein trockenes KCl als Pro- dukt. In diesem Werk wurde die bei den Waschversuchen gewonnene KCl-Lauge direkt eingesetzt und verwertet.

Die ersten Tests dienten dazu, die Filtrierbarkeit der gewaschenen Bypassstäube im Technikumsmaß- stab zu untersuchen und damit die wesentlichen Auslegungsparameter der Fest-Flüssig-Trennung festzulegen, wobei eine Reihe von Betriebsparametern gezielt variiert wurde. Neben der für das Fil- trier- und Löseverhalten maßgeblichen Temperatur war dies insbesondere die spezifische Wasserzu- gabe, die wesentlichen Einfluss auf die Entsalzung der Bypassstäube hat.

An den bei den Filtrationsversuchen gewonnenen Filtrat-Proben wurden in den Laboren des VDZ diverse chemische Untersuchungen vorgenommen, die neben der chemischen Analyse der Haupt- und Nebenkomponenten der Bypassstäube und des Filtratwassers auch die Bestimmung der Gehalte

an Spurenelementen umfassten. Diese Untersuchungen erlauben eine Beurteilung der Verwertbarkeit des Filterkuchens sowie der Güte und Vermarktbarkeit der gewonnenen Salzlösung.

2.3 Beschreibung der in der Zementindustrie anfallenden Bypassstäube

Die an Zementofenanlagen anfallenden Bypassstäube weisen in ihrer Zusammensetzung, auch bei den kreislaufbildenden Komponenten, gewisse Schwankungsbreiten auf. In **Tabelle 1** sind Angaben zur chemischen Zusammensetzung (Untersuchungen mittels RFA) und zur Phasenzusammensetzung (Röntgendiffraktometrie mit Rietveld-Auswertung) zusammengestellt. Dabei wurden Proben aus einem Forschungsprojekt [SCH07], aus aktuellen internen Untersuchungen des VDZ und eine Probe aus dem vorliegenden Projekt zur Bypassstaubwäsche berücksichtigt.

Man erkennt, dass es sich bei den Bypassstäuben um ein weitgehend entsäuertes, trockenes Material handelt. Die Ergebnisse der RFA-Analysen zeigen, dass die für den Klinkerbrennprozess wichtigsten oxidischen Hauptkomponenten (CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3) in den zu erwartenden Größenordnungen enthalten sind. Im Einklang mit der Zielsetzung, durch Ausschleusen von Bypassstäuben die Kreisläufe von Cl, S und Alkalien zu entlasten, zeigen die in der Tabelle aufgeführten Analysen auch relevante Gehalte dieser Komponenten.

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung und Phasenbestand von Bypassstaubproben aus zwei Zementwerken A und C (\emptyset -Werte) [SCH07], aus aktuellen Untersuchungen (Proben BS1 und BS2) des VDZ sowie eine aus mehreren Einzelproben erstellte Durchschnittsprobe aus diesem Pilotprojekt

Parameter	Gehalte bzw. Anteile in Massen-%				
	Probe aus Werk A	Probe aus Werk C	Probe BS1-11	Probe BS2-12	By.-Staub vom 22.-23.05.2021
CO_2	0,33	1,37	1,16	0,08	3,38
H_2O	1,61	1,95	0,19	0,18	2,25
SiO_2	19,19	13,35	18,84	13,37	13,51
Al_2O_3	4,43	3,68	2,77	2,67	3,19
TiO_2	0,25	0,22	0,15	0,14	0,14
P_2O_5	0,18	0,08	0,12	0,10	0,07
Fe_2O_3	1,23	1,55	1,06	1,67	1,54
Mn_2O_3	0,04	0,03	0,03	0,03	0,02
CaO	54,11	47,61	54,51	40,79	48,15
MgO	0,78	2,28	0,71	1,03	0,95
SO_3	3,55	7,39	5,57	3,27	8,35
K_2O	6,25	11,79	7,78	2,44	4,63
Na_2O	0,49	0,57	0,60	0,53	0,44
Cl	6,69	11,54	1,43	15,15	4,63
Alit (C_3S)	18,80	4,23			
Belit (C_2S)	36,07	15,76			
Tricalciumaluminat (C_3A)	9,84	6,42			
Freikalk (CaO)	10,47	22,80			
Arcanit (K_2SO_4)	3,38	4,31			
Sylvin (KCl)	10,36	18,42			

2.4 Beschreibung des erprobten Waschverfahrens

Bei dem hier erprobten Waschverfahren handelt es sich im Wesentlichen um einen dreistufigen Prozess (siehe **Bild 2**). In der ersten Prozessstufe werden die Bypassstäube zunächst in einem Mischbehälter aufgeschlämmt und dabei durch Zugabe einer Calciumchlorid-Lösung und ggf. weiterer Additive die in Lösung gehenden Sulfate und Verunreinigungen gezielt ausgefällt. Der bei der Reaktion des Calciumchlorids mit den zunächst in der Lösung vorliegenden Sulfaten entstehende Gips ist weitgehend unlöslich und außerdem für eine Wiederverwendung des entstehenden Filterkuchens im Zementherstellungsprozess vorteilhaft.

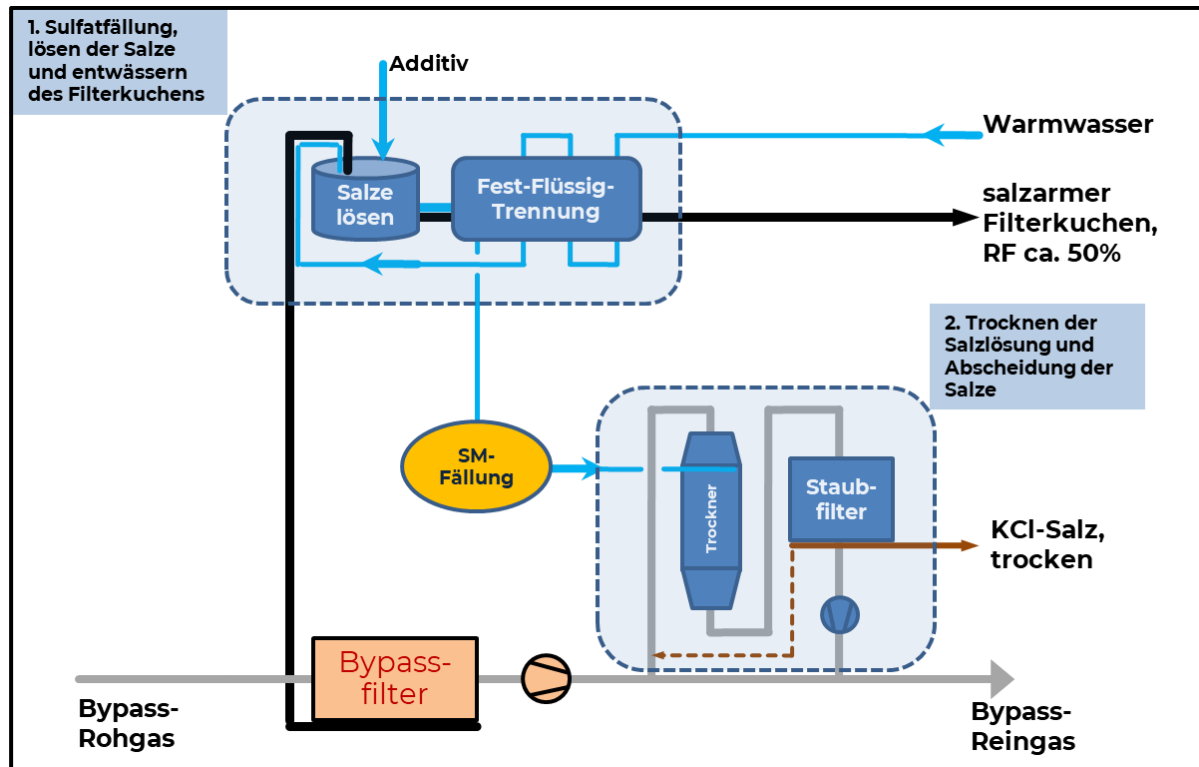


Bild 2: Entsorgung der Bypassstäube, Schwermetallfällung und Trocknung der erhaltenen Salzlösung

Anschließend erfolgt im Gegenstrom mit dem Waschwasser das Waschen des Bypassstaubs. Durch diese Verfahrensführung auf einer Bandfilteranlage kann eine annähernd vollständige Entsorgung (> 95 %) des Filterkuchens mit einer relativ kleinen Wassermenge erzielt werden. Dadurch wird der Wärmebedarf für die nachfolgende Trocknung der Salzlösung soweit eingeschränkt, dass die anderweitig nicht genutzte Abwärme der Bypassgase ohne weitere Energiezufuhr für den Betrieb des Sprühtrockners ausreicht.

Die bei dem Waschprozess resultierende Salzlösung wird zunächst einem Reinigungsprozess zugeführt, in dem die aus dem Bypassstaub gelösten Schwermetalle gezielt gefällt werden. Danach wird im dritten Prozessschritt des Verwertungsverfahrens in einem Sprühtrockner das Wasser aus der Salzlösung unter Ausnutzung der Restwärme des Bypassgases verdampft und das ausfallende Kaliumchlorid-Salz in einem Staubfilter abgeschieden.

Maßgeblich für die Dimensionierung des Sprühtrockners und auch des nachgeschalteten Filters ist insbesondere die aus der Salzlösung zu verdampfende Wassermenge, weshalb der zur Minimierung des Wasserbedarfs gewählten Gegenstromführung eine entscheidende Bedeutung beikommt.

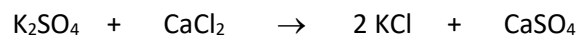
Die Trocknung von Salzlösungen durch die Verdampfung des Wassers in einem Sprühtrockner ist in wesentlichen Aspekten bereits aus der Kraftwerkstechnik bekannt, wenn salzhaltige Waschwässer zur Sicherstellung eines abwasserfreien Anlagenbetriebs entsprechend behandelt werden müssen. Die von der Firma Lechler zu diesem Zweck entwickelte Verfahrens- und Anlagentechnik [MÖC11] arbeitet mit Zweistoffdüsen, die mittels Druckluft eine sehr feine und definierte Tropfengrößenverteilung ermöglichen und im Zusammenwirken mit einer relativ großen Verweilzeit im Sprühtrockner die komplette Trocknung der Salze ermöglichen. Eine solche Installation ist bereits seit mehreren Jahren erfolgreich in Betrieb, sodass im vorliegenden Projekt auf die halbtechnische Erprobung der Sprühtrocknung der Salze verzichtet wird.

Vielmehr beschränkt sich der in diesem Projekt durchgeführte Erprobungsbetrieb auf die als verfahrenstechnisch besonders kritisch zu bewertenden Komponenten der ersten beiden Prozessschritte (siehe **Bild 2**), bei dem die Salze aus den Bypassstäuben ausgewaschen und anschließend die erhaltene Salzsole von Verunreinigungen durch gelöste Schwermetalle befreit wird.

Ein wesentlicher Unterschied zu früheren Entwicklungen ist darin zu sehen, dass die chemische Behandlung der Salzlösung bereits vor der Extraktion erfolgt, indem die zur Fällung der Sulfate notwendigen Additive in dem Anmischbehälter zugegeben werden und die Fällungsreaktion bereits vor der Filtration realisiert wird.

Um die als lösliche Salze vorliegenden Alkali- und Chlorverbindungen von den Stäuben zu trennen, wird das Ausgangsmaterial mit Wasser versetzt, wodurch die löslichen Salze, im Wesentlichen Kaliumchlorid (KCl), Natriumchlorid (NaCl) und Kaliumsulfat (K_2SO_4), sehr weitgehend gelöst werden.

Als Additiv wird Calciumchlorid ($CaCl_2$) hinzugefügt, um die gelösten Sulfate als Gips ($CaSO_4$) zu fällen nach



Das so entstehende zusätzliche Kaliumchlorid verbleibt in der wässrigen Lösung, der Gips fällt fast vollständig als schwer löslicher Feststoff aus und wird somit Bestandteil des Filterkuchens. Des Weiteren reagiert der freie Kalk aus dem Bypassstaub mit dem Wasser zu Calciumhydroxid und auch die Klinkerphasen hydratisieren teilweise.

Nachdem die löslichen Salze durch die im Folgenden beschriebene mehrstufige Gegenstromwäsche weitgehend von dem Feststoff getrennt wurden, erhält man einen feuchten Filterkuchen, der (nach einer weiteren Trocknung) wieder in den Klinkerbrennprozess zurückgeführt werden kann.

Generelle Zielsetzung der Verfahrensentwicklung ist es, möglichst die gesamte Bandbreite der anfallenden Bypassstäube mit dem gleichen Vorgehen effizient verwerten zu können und nur durch die Anpassung spezifischer Parameter, die insbesondere die Ausfällung von Sulfaten und anderen Störstoffen betreffen, das Verfahren an die jeweilige Staubzusammensetzung anzupassen. Neben dem zuverlässigen Anlagenbetrieb muss dabei insbesondere auch die Qualität des erzeugten Kali-Salzes und des entsalzten Filterkuchens verlässlich eine weitere Verwertung ermöglichen. Dazu müssen neben der Zusammensetzung der Salzlösung insbesondere der Schwermetallgehalt der Lösung kontrolliert minimiert werden.

3 Anlagentechnik zur halbtechnischen Erprobung des Bypassstaub-Waschverfahrens

3.1 Zielsetzung der Erprobung

In den vergangenen Jahrzehnten wurden mehrfach Ideen zur Entsalzung der Bypassstäube entwickelt und in Einzelfällen auch in einer Pilotinstallation umgesetzt. Die Verbreitung dieser Verfahren scheiterte jedoch letztlich an der fehlenden wirtschaftlichen Attraktivität. Die Gründe lagen in einigen Fällen an der zu hohen Komplexität des Prozesses, wodurch sowohl die Investitionen als auch die Aufwendungen für den Anlagenbetrieb überhöht waren, oder aber das Verfahren konnte nicht abwasserfrei betrieben werden, wodurch letztlich das Problem nur verlagert, nicht aber gelöst wurde. Darüber hinaus ergaben sich auch betriebstechnische Probleme durch Sekundärausfällungen, die die Verfügbarkeit und damit auch den wirtschaftlichen Betrieb einschränkten.

Die Robustheit und Zuverlässigkeit des Verfahrens ist letztlich entscheidende Voraussetzung für dessen industrielle Umsetzung. Daher müssen im Vorfeld etwaige Störstoffe bzw. unerwünschte Reaktionen untersucht werden, die die Betriebssicherheit des Verfahrens beeinträchtigen könnten. Dies gilt umso mehr, als die chemische und mineralogische Zusammensetzung von Bypassstäuben von Werk zu Werk erhebliche Variationen aufweist, die alle von dem neuen Verfahren ohne Einbußen hinsichtlich der Zuverlässigkeit beherrscht werden sollen.

Erfahrungen aus Pilotanlagen zeigen, dass insbesondere durch bei der Reaktion mit Wasser temporär auftretende Mischkristalle betriebliche Probleme verursacht werden können. Darüber hinaus muss sichergestellt werden, dass die Schwermetallgehalte der Bypassstäube die Verwertung des erzeugten Kaliumproduktes nicht einschränken. Daher wurde auch eine gesonderte Fällung der Schwermetalle vorgesehen und erprobt.

Letztlich ist es die Aufgabe der durchgeführten praxisnahen Erprobung der kritischen Verfahrenskomponenten in einer Technikumsanlage, in der die großtechnische Anlage in einem ungefähren Größenverhältnis von 1 : 10 simuliert wurde, die Zuverlässigkeit des Verfahrens nachzuweisen und auch für potenzielle Anwender zu dokumentieren.

Der mehrwöchige Probetrieb der Wäsche und Filtration unter realen Bedingungen diente letztlich der Risikominimierung für den Betrieb der nachfolgend vorgesehenen großtechnischen Installation, da in dieser Langzeiterprobung auch Betriebsrisiken durch sich langfristig aufbauende Ablagerungen oder durch Schwankungen der Einsatzstoffe erkennbar werden.

3.2 Beschreibung der eingesetzten Anlagentechnik

Die für die Verfahrenserprobung eingesetzte halbtechnische Anlage bestand neben dem zentralen Bandfilter aus einem Anmaischsystem, in dem die Bypassstäube dosiert suspendiert wurden, und einer elektrochemischen Schwermetallfällung, mit der die Salzlauge gereinigt werden konnte.

3.2.1 Anmaischsystem

Dem Löse- und Konditionierprozess kommt bei dem zu erprobenden Verfahren eine besondere Bedeutung zu, da er maßgeblich für die Betriebssicherheit und Verfügbarkeit der nachfolgenden Teilprozesse ist. Daher wurde für die Auflösung der Salze sowie die Vorbehandlung der Suspension vor Aufgabe auf den Bandfilter eine dreistufige Behälterkaskade entsprechend **Bild 3** vorgesehen, durch

die es möglich war, die kontinuierliche Beschickung des Bandfilters mit einer chargenweisen Aufschlämmlung und Konditionierung zu verbinden. Damit wurde eine Mindestverweilzeit der gerührten Suspension von ca. 30 Minuten vor Aufgabe auf den nachgeschalteten Bandfilter sichergestellt.

Durch die dosierte Zugabe einer 34 %igen CaCl_2 -Lösung als Additiv wurden in dem mittleren Behälter die aus dem Bypassstaub ausgewaschenen Alkali-Sulfate als Gips ausgefällt.

Die Behälter der Kaskade wurden als Polypropylen-Zylinder mit ca. 60 cm Durchmesser und ca. 300 l Nutzinhalt ausgeführt und sind bis 80 °C temperaturbeständig. Für die Dosierung der Bypassstäube aus einem Baustellensilo wurde ein Dosier- und Verwiegesystem der Fa. DASAG verwendet, mit dem die in einer Charge zu suspendierende Bypassstaubmenge zunächst verwogen und anschließend in mehreren Takten dem Aufschlämmlbehälter aufgegeben wurde.

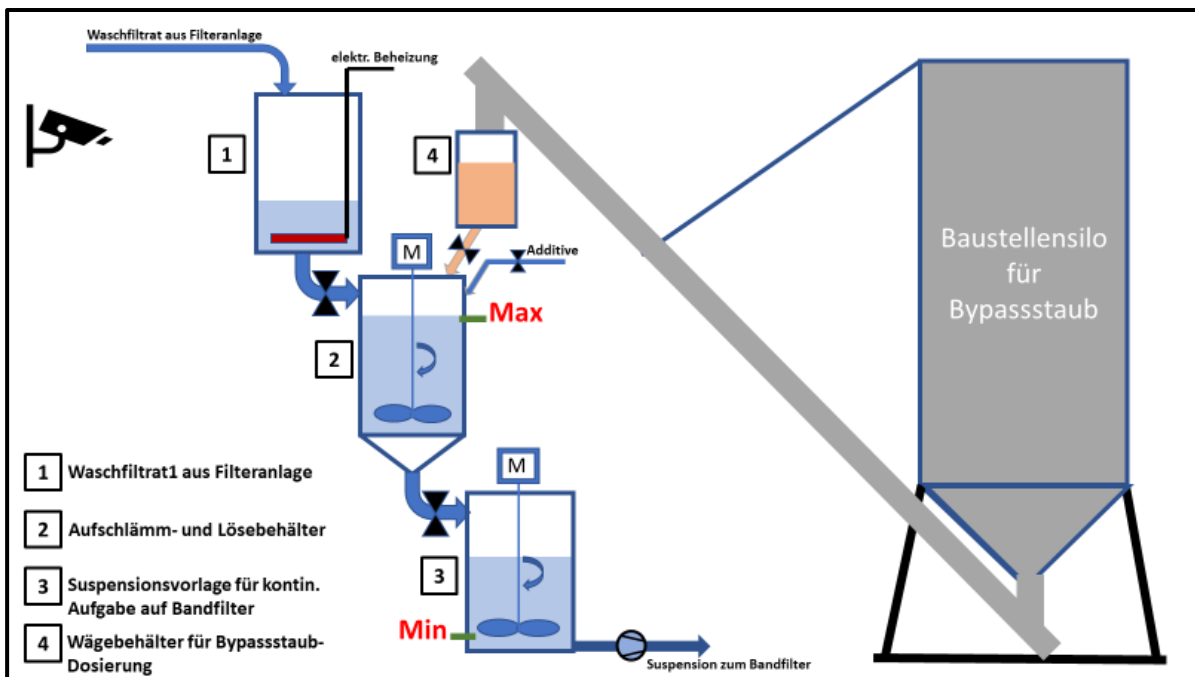


Bild 3: Schema der Behälterkaskade zur Entkopplung des kontinuierlichen Waschprozesses von der chargenweisen Aufschlämmlung

Die Funktion des Anmischsystems lässt sich wie folgt beschreiben: der obere Behälter wird kontinuierlich aus der Bandfilteranlage mit einem gering belasteten Filtrat befüllt. Der mittlere der dargestellten Behälter wird bis zu einer über einen akustischen Füllstandssensor einstellbaren Grenze mit der wässrigen Lösung aus dem oberen Behälter gefüllt, anschließend erfolgt die dosierte und ggf. getaktete Zugabe von Bypassstaub und Additiven. Die entstehende Suspension wird durch ein Rührwerk stabil gehalten.

Durch die Aufschlämmlung der Bypassstäube in Wasser reagiert deren ca. 25 - 30 %iger Freikalkgehalt (CaO) zu Calciumhydroxid. Durch die exotherme Reaktion dieses „Kalklöschens“ erhöht sich die Temperatur der Suspension um ca. 20 - 30 °C. Parallel wird durch die dosierte Zugabe der als Additiv eingesetzten Calciumchloridlösung (CaCl_2) erreicht, dass die aus dem Bypassstaub eluierten Sulfate annähernd vollständig gefällt werden. Der dabei entstehende Gips (Calciumsulfat) verbleibt somit im Filterkuchen.

Aus dem unteren Behälter wird der nachgeschaltete Bandfilter kontinuierlich über eine Schlauchpumpe beschickt. Sobald in diesem Behälter eine untere Füllstandsgrenze erreicht wird, öffnet das

darüber angeordnete Kugelventil, wodurch die im mittleren Behälter konditionierte Suspension in den unteren Dosierbehälter ausströmt und ein neuer Zyklus beginnt.

3.2.2 Fest-Flüssig-Trennung

Aus dem Anmischprozess wurde die Suspension aus Staub und Salzlösung kontinuierlich einem Bandfilter zugeführt, auf dem die Flüssigkeit mit dem gelösten Salz weitgehend von den Feststoffen getrennt wurde. Dazu wurde die Suspension auf ein getaktet umlaufendes Filterband aufgebracht und die Flüssigkeit mittels 0,7 – 0,8 bar Unterdrucks durch das Filterband gesaugt. Wie in dem folgenden Schema dargestellt, befinden sich unter dem Filterband mehrere voneinander getrennte Saugtaschen, sodass einzelne Bereiche des Filters getrennt entwässert werden können. Dies ermöglicht die in **Bild 4** dargestellte Gegenstromführung, bei der das von Stufe zu Stufe angereicherte Filtrat jeweils als Waschflüssigkeit der vorgeschalteten Filterstufe genutzt wird. Die Entwässerung der letzten Filterstufe ist mit mehreren Saugtaschen ausgeführt, um eine weitgehende Entwässerung des Filterkuchens zu erreichen.

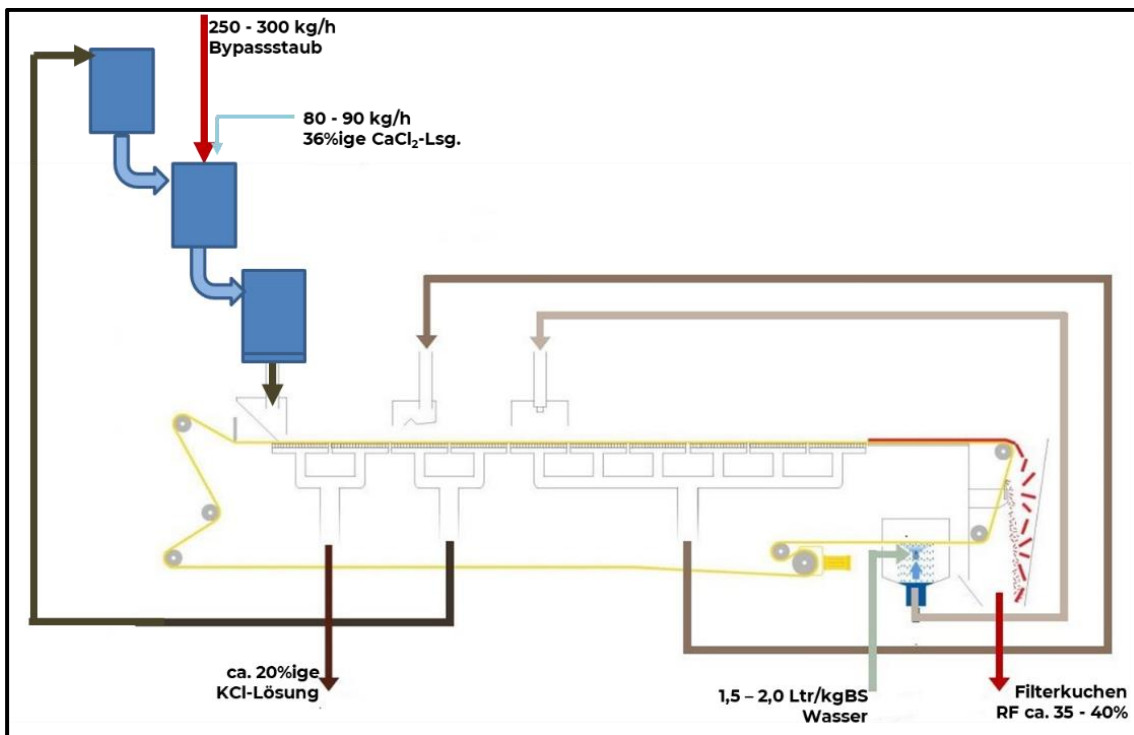


Bild 4: Schema des Taktbandfilters mit vorgeschalteter Behälterkaskade (mit Angabe der ursprünglich erwarteten Anlagendurchsätze)

Als Taktbandfilter wurde eine von der Fa. BHS Sonthofen gemietete Technikumsanlage mit einer aktiven Filterfläche von 0,5 m² eingesetzt. Dieser Filter wurde speziell für entsprechende Testinstallationen entworfen und in zwei Komponenten angeliefert – dem eigentlichen Bandfilter sowie einem Pumpenrack (siehe **Bild 5**), in dem die Pumpen für den Flüssigkeitstransport sowie eine Vakuumpumpe zur Erzeugung des notwendigen Unterdrucks untergebracht sind. Die beiden Komponenten wurden vor Ort durch Schläuche verbunden, um die in **Bild 4** dargestellte Gegenstrom-Prozessführung zu realisieren.



Bild 5: Bandfilter und Pumpenrack der Technikumsanlage

3.2.3 Einsatzstoffe und Logistik

Im physikalischen Labor der Fa. BHS wurde vorab die Filtrierbarkeit der anfallenden Bypassstäube getestet, um die grundsätzliche Einsatzfähigkeit eines Bandfilters zu sowie die Auslegungsparameter einer Versuchsanlage zu klären. Diese Versuche ergaben einen möglichen Filterdurchsatz von ca. 0,5 – 0,6 t/m² und einen Wasserbedarf von ca. 1,5 - 1,8 m³/t (s.a. **Kap. 4.1**).

Die für die Versuche mietweise zur Verfügung stehende Bandfilteranlage weist eine aktive Filterfläche von 0,5 m² auf, daher wurde an der Versuchsanlage ein Durchsatz von ca. 250 - 300 kg/h Bypassstaub bei einem Wasserbedarf von 400 - 500 l/h erwartet. Dies entspricht ca. 10 % des für die großtechnische Installation vorgesehenen Anlagendurchsatzes und ist daher ein ideales Maß für ein späteres Scale-up.

Die als Additiv eingesetzte Calciumchlorid-Lösung wurde in einem LKW-Tankaufleger vorgehalten und über eine Pumpe und einen Vorbehälter jeder Einzelcharge zudosiert. Der Vorbehälter war oberhalb des Suspensionsbehälters angebracht und wurde jeweils bis zu einem vorgegebenen Niveau gefüllt, das über eine höhenverstellbare Füllstandssonde variiert werden konnte. Die Zugabe in den Suspensionsbehälter geschah über ein elektrisch angesteuertes Kugelventil zeitgleich mit dem Bypassstaub.

Der gewaschene Filterkuchen wurde über ein Förderband in einen Container gefördert, der bei Bedarf seitens des Zementwerks geleert wurde. Das entsalzte Material wurde nach einer Zwischenlagerung wieder in die Produktion zurückgeführt.

Die Salzlösung wurde in LKW-Aufliegern gesammelt. Die vollen Auflieger wurden bei einem Kali-Unternehmen angeliefert, das die zuvor auf einen pH-Wert von < 10 neutralisierte Sole in der eigenen Produktion verwerten konnte.

3.2.4 Verfahrenserprobung an der Technikumsanlage

Mit den beschriebenen Komponenten wurde in einem Zementwerk eine Testanlage aufgebaut, an der sowohl die Aufschlämmung und Additivzugabe als auch die filtrierende Trennung von Salzlösung und Filterkuchen mehrwöchig im kontinuierlichen Betrieb erprobt wurde.



Bild 6: Anmischsystem und Bandfilter der Versuchsanlage

In **Bild 6** ist im Vordergrund die Filteranlage mit dem abführenden Transportband und dem Pumpenrack zu erkennen. Dahinter angeordnet ist das Anmischsystem mit den in einem Stahlbau übereinander angeordneten Rührbehältern und dem Baustellensilo, über das der Bypassstaub der Anlage zugeführt wurde. Die Befüllung des Silos erfolgte pneumatisch aus einem werksinternen LKW-Transport.

Die Bedienung der Anlage und insbesondere des Anmischsystems erfolgte durch eine teilautomatisierte Steuerung mittels eines in **Bild 7** dargestellten Tableaus.

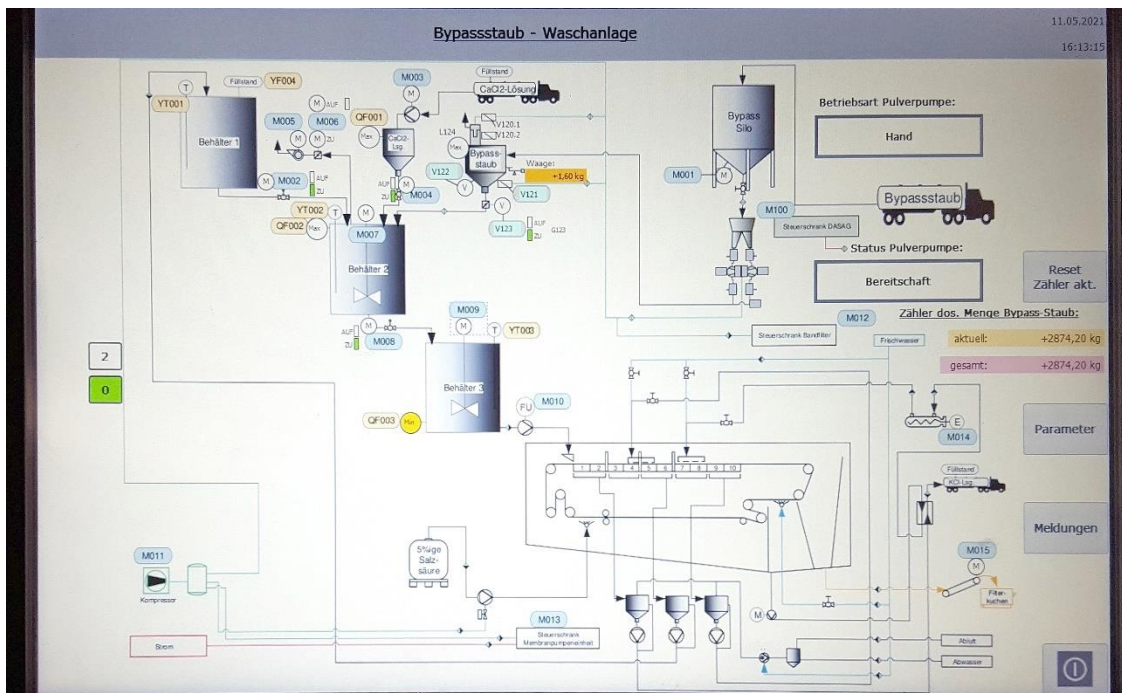


Bild 7: Bedientableau der Versuchsanlage

Trotz dieser teilautomatisierten Bedienung war eine permanente Überwachung der Versuchseinrichtung während des Testbetriebs notwendig, die während der mehrtägigen Testphasen mit dreischichtigem Personaleinsatz gewährleistet wurde.

3.2.5 Elektrochemische Schwermetallfällung

Im Hinblick auf die Qualität der erzeugten Salze wurde bei dem Versuchsbetrieb der Waschanlage auch eine Einrichtung getestet, mit der die Salzlauge auf elektrochemischem Weg von einer Reihe von Schwermetallen entlastet werden kann. Bei diesem als Elektrokoagulation bekannten Verfahren wird die zunächst stark basische Salzlösung durch Zugabe einer 20 %igen Salzsäure auf einen pH-Wert von ca. 8 - 9 weitgehend neutralisiert und dann in einen Reaktor gegeben. In diesem befinden sich mehrere Aluminium- und/oder Eisenplatten, die als Kathoden und Anoden mit einer Spannungsquelle verbunden sind und mit denen ein Elektrolyseprozess durchgeführt wird. Durch die hohe Leitfähigkeit der Salzlösung ist eine geringe Gleichspannung ausreichend, um eine Stromstärke von $> 100 \text{ A}$ in der Lösung zu erreichen. An der Anode erfolgt eine Oxidation des Eisens, wodurch Eisenionen in Lösung treten und die Elektrodenplatten aufgelöst werden. An der Kathode erfolgt eine Reduktion von Wassermolekülen unter Bildung von Wasserstoff und Freisetzung von OH^- -Ionen. Dabei wird ein flockiger Eisenhydroxid-Niederschlag gebildet, an dem eine Reihe von Schadstoffen gebunden bzw. eingeschlossen und in einer nachgeschalteten Filterpresse aus der Lösung abgeschieden wird.

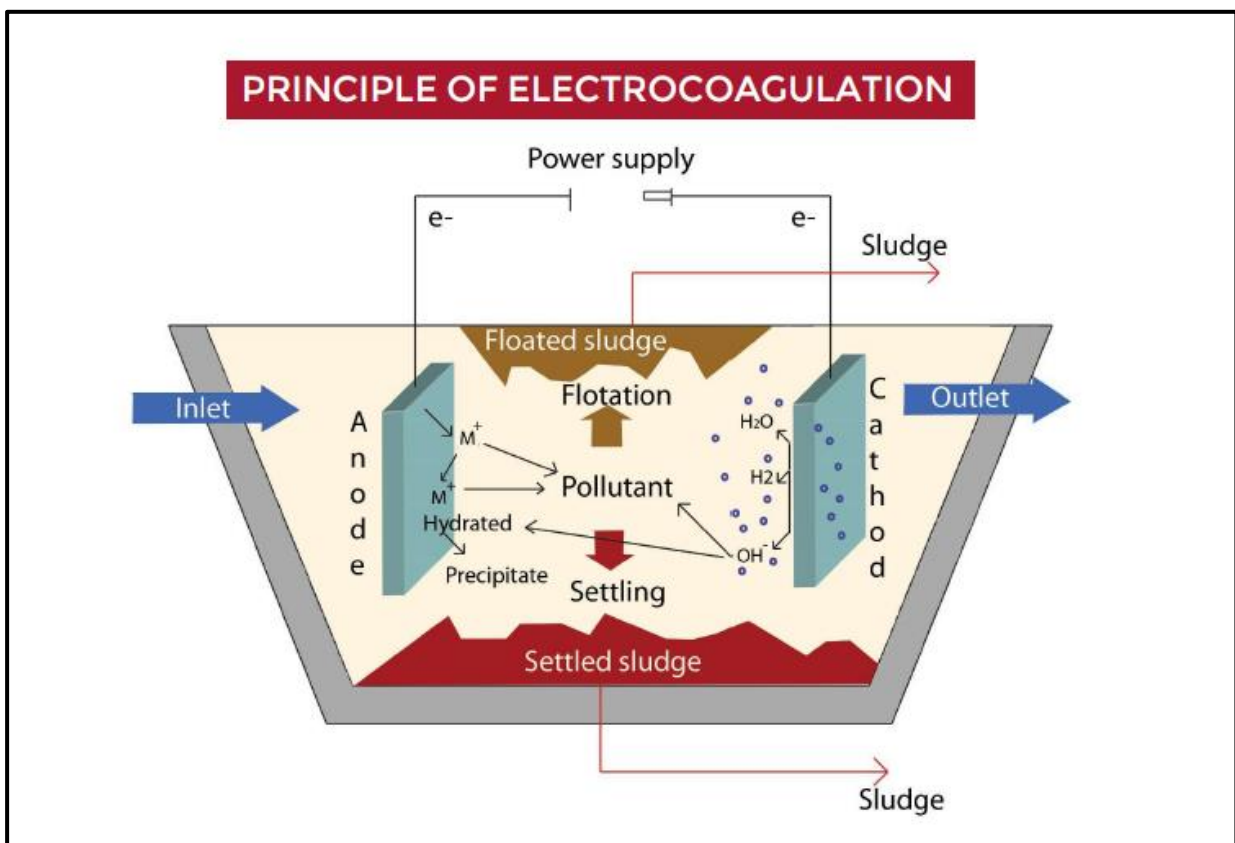


Bild 8: Prinzip der Elektrokoagulation aus Anbieterbroschüre

Dieses Prinzip des von der Fa. Morselt vertriebenen Verfahrens ist in **Bild 8** skizziert und wurde bereits in einem früheren Verwertungsvorschlag [INT16] zur Nachbehandlung der Sole vorgeschlagen. Beschrieben wurde es auch in unabhängigen Studien [HEI08] und weist gegenüber anderen Optionen

den Vorteil auf, dass es ohne die Zugabe von weiteren Chemikalien als Fällungshilfsmitteln auskommt.

Für den Versuchsbetrieb wurde eine Technikumsanlage gemietet, die in **Bild 9** dargestellt ist. Im Hintergrund ist der IBC mit der 20 %igen Salzsäure zu erkennen, aus dem die Salzsäure über eine Dosierpumpe kontinuierlich in einen Rührbehälter gefördert wird, um die zuströmende Salzlösung zu neutralisieren.

In der Bildmitte ist der eigentliche Reaktor mit den Elektroden zu erkennen, in den die klare und zuvor neutralisierte Salzlösung gepumpt. Hier entstehen durch die teilweise Auflösung der als Platten in den Reaktor eingebrachten Eisenelektroden die beschriebenen Flocken, die einen Großteil der in der Lösung befindlichen Schwermetalle binden und in der im Vordergrund zu erkennenden Filterpresse abgeschieden werden.

Die auf diesem Wege behandelte Salzlösung wurde anschließend in einen der im Hintergrund zu erkennenden LKW-Auflieger gepumpt und mit diesen einer externen Verwertung zugeführt. Die Versuchsanlage der Elektrokoagulation wurde automatisiert betrieben, lediglich die im Abstand von mehreren Tagen vorzunehmende Entleerung der Filterpresse musste händisch vorgenommen werden, wobei auch die notwendigen Probenmengen für die spätere Laboranalyse des Filterkuchens gezogen wurden.



Bild 9: Elektrochemische Schwermetallabscheidung mit vorgeschalteter pH-Neutralisation

4 Ergänzende Laboruntersuchungen

Der Erprobungsbetrieb der halbtechnischen Anlage wurde durch eine Reihe von Laboruntersuchungen vorbereitet, begleitet und ergänzt. Diese betrafen die Filtrerauslegung und die Wahl eines geeigneten Filtermediums, die Vorauslegung der Schwermetallabscheidung und auch Untersuchungen zur Bestimmung des löslichen Anteils der eingesetzten Bypassstäube.

4.1 Voruntersuchungen zur Filtrierbarkeit der Bypassstäube

Die ersten bereits im Vorfeld der halbtechnischen Versuche durchgeführten Tests sollten dazu dienen, die Filtrierbarkeit der Bypassstäube zu untersuchen und damit die wesentlichen Auslegungsparameter der Fest-Flüssig-Trennung festzulegen, insbesondere die je kg Staub benötigte Filterfläche sowie den spezifischen Wasserbedarf zum Lösen der Salze. Bei diesen Untersuchungen musste neben dem eigentlichen Wasch- und Filtrationsverfahren eines Taktbandfilters auch die bei der Aufschlämmung vorgesehene chemische Vorbehandlung der Stäube simuliert werden, da damit zu rechnen ist, dass durch die Zugabe eines Additivs und die resultierende Fällung der Sulfate und Schwermetalle sich das Filtrationsverhalten verändert. Insbesondere ist bekannt, dass sich das Filtrationsverhalten der bei der Staubaufschlämmung erzeugten Suspension und damit der pro Filterfläche mögliche Durchsatz der Anlage durch den Betrieb bei erhöhter Temperatur erheblich steigern lässt. Gleichzeitig variiert jedoch auch die Löslichkeit der verschiedenen Stoffkomponenten deutlich mit der Temperatur, sodass hier eine Optimierung der Betriebsparameter wesentlich für die Effizienz des Verfahrens ist.

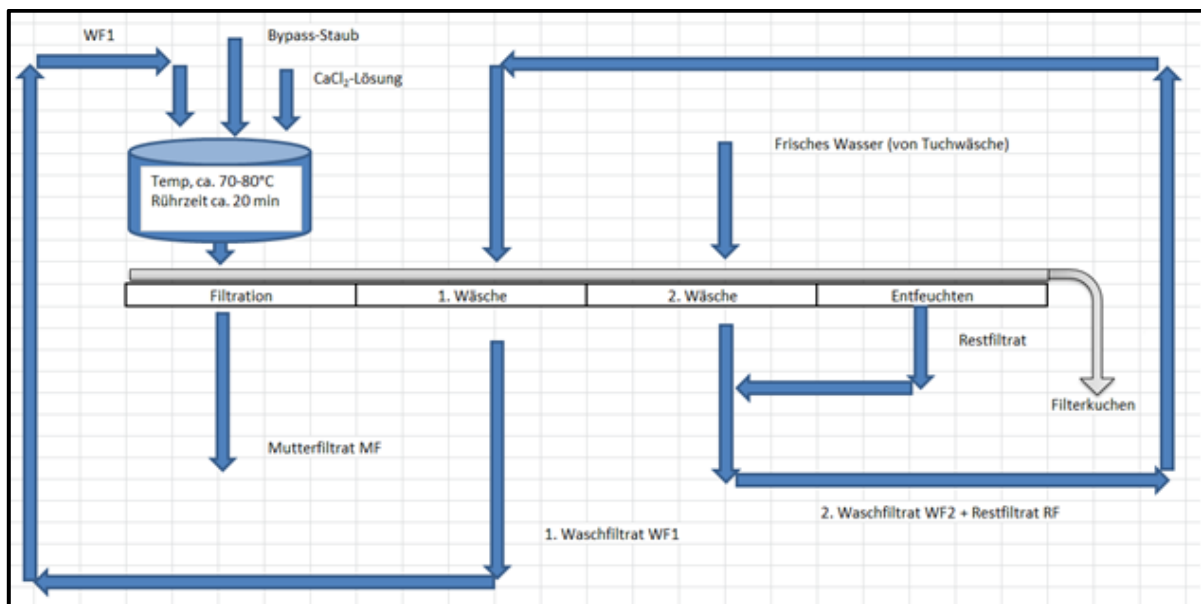


Bild 10: Schema der Gegenstromwäsche auf einem Bandfilter

Tatsächlich zeigten bereits die durchgeführten Laborversuche, dass sich durch eine Erwärmung der Suspension auf ca. 72 - 76 °C der Durchsatz des Laborfilters gegenüber dem zunächst bei 35 °C durchgeführten Versuchen in etwa verdoppeln ließ. Daher wurde auch für die halbtechnische Versuchsanlage die Möglichkeit vorgesehen, durch eine elektrische Erwärmung des Frischwassers die Temperatur der Suspension zu erhöhen. Die bei der erhöhten Temperatur durchgeführten Laborversuche bestätigten den grundsätzlichen Ansatz, dass sich die Bypassstäube mit einem Frischwassereinsatz

von 1,75 - 2,0 l/kg Bypassstaub auf einem entsprechend **Bild 10** betriebenen Bandfilter zu über 95 % entsalzen lassen. Demnach war ein Anlagendurchsatz von ca. 500 - 600 kg Bypassstaub/m² Filterfläche zu erwarten. Da der Versuchsfilter eine aktive Filterfläche von 0,5 m² aufwies, ergaben sich daraus die bereits in **Bild 4** angegebenen Erwartungswerte für den Durchsatz der Versuchsanlage.

4.2 Voruntersuchungen zur Schwermetallausfällung aus der Salzsole

Für die Schwermetallfällung wurde eine Elektrokoagulationsanlage vorgesehen, deren grundsätzliche Eignung für die Behandlung der anfallenden Salzlösung vorab im Labor getestet wurde. Dazu wurde zunächst 1 kg Bypassstaub in 2 l Wasser suspendiert. Nach Abschalten des Rührers sedimentierte der Feststoff und der klare Überstand wurde beprobt und analysiert (unbehandelte Probelösung) und wies die in der linken Spalte von **Tabelle 2** aufgeführten Schwermetallkonzentrationen auf.

Tabelle 2: Schwermetallkonzentrationen einer Salzsole vor und nach Elektrokoagulation

Element	Konzentration in [µg/l]		Veränderung in [%]
	unbehandelt / vor EC	nach EC	
Antimon	0,2	0,0227	-88,65
Arsen	1,17	0,177	-84,87
Beryllium	1,98	2,09	5,56
Blei	487	0,2	-99,96
Cadmium	0,379	0,1	-73,61
Chrom	1.040	11,3	-98,91
Kobalt	0,05	0,05	0,00
Kupfer	15,4	0,897	-94,18
Mangan	0,4	4,2	950
Nickel	4,88	1,42	-70,90
Quecksilber	0,02	0,02	0,00
Selen	276	96,8	-64,93
Tellur	0,3	0,3	0,00
Thallium	39,8	13,4	-66,33
Vanadium	1,72	0,988	-42,56
Zink	1.290	5	-99,61
Zinn	2,43	2,56	5,35

Voraussetzung für die Schwermetallfällung mittels Elektrokoagulation ist ein annähernd neutraler pH-Wert der zu behandelnden Lösung. Daher wurde eine weitere Teilmenge der klaren Lösung zunächst durch Zugabe von Salzsäure neutralisiert. Anschließend wurde die neutralisierte Salzlösung in einem Laborreaktor mit einer Verweilzeit von ca. 3 min mittels Elektrokoagulation behandelt und anschließend die gebildeten Flocken abfiltriert. Die danach erhaltene Lösung wies die in der zweiten Spalte von **Tabelle 2** aufgeführten Schwermetallkonzentrationen auf, die gegenüber der Ausgangslösung erheblich reduziert waren.

Für Mangan zeigte sich allerdings eine erhebliche Zunahme in der Lösung, die offenbar auf eine Mangan-haltige Legierung der eingesetzten Fe-Elektrode zurückzuführen war und zukünftig durch die Wahl eines anderen Elektrodenwerkstoffs vermieden werden kann. Insgesamt waren die dargestellten Ergebnisse, insbesondere bei dem in Bypassstäuben häufig angereichertem Blei, sehr ermuti-

gend, weshalb eine entsprechende Versuchsanlage für die halbtechnischen Versuche vorgesehen und betrieben wurde.

4.3 Untersuchungen zur Löslichkeit der Chloride und Sulfate

Von den Bypassstäuben, die einer Wäsche unterzogen werden sollen, liegen in der Regel Analysen vor (RFA und chemische Analysen), d.h. die Gehalte von Chlor und Schwefel sind bekannt. Im Falle von Chlor ist anzunehmen, dass es sich dabei überwiegend um Chloride handelt, genauer gesagt um Alkalichloride, und allenfalls in untergeordnetem Umfang auch um Erdalkalichloride. Diese Chloride sind wasserlöslich und es ist zunächst nicht zu erwarten, dass durch chemische Reaktionen in der Waschlösung schwerlösliche Chloride wieder ausgefällt werden. Im Falle von Schwefel (angegeben als SO_3) ist anzunehmen, dass dieser überwiegend in Form von Sulfaten im Bypassstaub vorhanden ist. Handelt es sich dabei um Alkalisulfate, so werden diese auf Grund ihrer guten Wasserlöslichkeit bei dem Waschprozess ausgewaschen und gehen in die Waschlösung über. Wäre auch ein Anteil von CaSO_4 im Bypassstaub enthalten, so könnte dieser Anteil des Sulfats nicht in die Waschlösung übergehen. Darüber hinaus ist zu beachten, dass zunächst in der Waschlösung enthaltenes Sulfat mit ebenfalls ausgewaschenen Calciumionen (z.B. aus dem Freikalkgehalt) eine Fällungsreaktion eingeht und dieser Anteil daher in der Waschlösung nicht mehr nachgewiesen werden kann.

Um die Reaktionen bzw. Lösevorgänge beim Waschprozess besser beurteilen zu können, wurden Laborversuche mit drei verschiedenen Bypassstäuben durchgeführt. Von den einbezogenen Stäuben lagen chemische Analysen und damit auch die Cl^- - und SO_3 -Gehalte vor. Für die untersuchten Proben wurden daraus die Stoffmengen von Chlorid und SO_3 bzw. Sulfat berechnet und damit die maximal eluierbare Stoffmenge dieser Komponenten. Die Analysenwerte und die berechneten Stoffmengen sind in der nachfolgenden **Tabelle 3** aufgeführt. Bei den durchgeführten Untersuchungen wurden jeweils 20 g Bypassstaub eingesetzt.

Tabelle 3: Vergleich der Gehalte (bzw. Stoffmengen) von Cl^- und $\text{SO}_3/\text{SO}_4^{2-}$ in Bypassstaubproben mit den Konzentrationen (bzw. Stoffmengen) dieser Ionen in den Eluaten (Masse der Bypassstaubprobe: 20 g; Volumen des Eluats: 40 ml)

	Einheit	Bezeichnung des Bypassstaubs (BS)		
		BS vom 28.04.	BS vom 22.-23.05.	BS vom 21.-24.06.
<i>Gehalte im Bypassstaub:</i>				
Chlorid (Cl^-)	[%]	3,35	4,63	4,45
SO_3	[%]	6,37	8,35	8,13
<i>Stoffmenge in der Probe</i>				
Chlorid (Cl^-)	[mmol]	18,90	26,12	25,11
SO_3	[mmol]	15,91	20,86	20,31
<i>Konzentration im Eluat:</i>				
Chlorid (Cl^-)	[g/l]	17,66	23,26	22,05
Sulfat (SO_4^{2-})	[g/l]	12,18	13,11	12,63
<i>Stoffmengen im Eluat:</i>				
Chlorid (Cl^-)	[mmol]	19,93	26,25	24,88
Sulfat (SO_4^{2-})	[mmol]	5,07	5,46	5,26
<i>Stoffmengenanteil im Eluat</i>				
Chlorid (Cl^-)	[%]	105	100	99
Sulfat (SO_4^{2-})	[%]	32	26	26

Die Berechnungen zeigen, dass das im Bypassstaub enthaltene Chlor bzw. Chlorid praktisch vollständig eluierbar ist. Die in obiger Tabelle angegebenen Stoffmengenanteile des Chlorids im Eluat liegen dementsprechend im Bereich von 100 %. Auch auf den ersten Wert von 105 % trifft dies grundsätzlich zu, da bei allen analytischen Bestimmungen eine gewisse Messunsicherheit zu berücksichtigen ist, die zu einer solchen Wiederfindung von 105 % führen kann.

Für die Komponente SO_3 bzw. Sulfat ergibt sich ein anderes Bild – hier werden nur 26 - 32 % der maximal verfügbaren Menge im Eluat wiedergefunden. Dies kann unterschiedliche Gründe haben. Zum einen ist es möglich, dass in den Bypassstäuben auch unlösliche Sulfate enthalten sind, die mit Wasser nicht eluierbar sind. Zum anderen ist es auch denkbar, dass bei dem Waschprozess der sogenannte „Freikalk“ mit Wasser reagiert und dabei Calciumionen in Lösung gehen. Dabei könnte bereits ein signifikanter Anteil des löslichen Sulfats gefällt werden, so dass bei der anschließenden analytischen Untersuchung des Eluats nur ca. 30 % des maximal zu erwartenden Sulfats gefunden werden. Daraus ergibt sich, dass aus dem SO_3 -Gehalt des Bypassstaubs nicht unbedingt der Bedarf an Fällungsmittel (CaCl_2 -Lösung) errechnet werden kann – in manchen Fällen würde sich bei dieser Vorgehensweise eine deutliche Überdosierung an Fällungsmittel ergeben.

Zur Beurteilung der ermittelten Konzentrationen der in der Waschlösung (Eluate) enthaltenen Salze wurden Ionenbilanzen für Kationen und Anionen erstellt. Bei den Kationen wurden die Alkaliionen Na^+ und K^+ berücksichtigt sowie Ca^{2+} als Erdalkaliumion. Bei den Anionen wurde neben Cl^- und SO_4^{2-} auch OH^- (pH-Messung) berücksichtigt, das bei der Reaktion des basischen Bypassstaubs mit dem Wasch-

wasser gebildet wird. Aus den in den Eluaten gemessenen Konzentrationen dieser Ionen wurden die Äquivalentstoffmengen ($n_{eq} = n/z$) berechnet, d.h. die Ladung der einbezogenen Ionen wird dadurch berücksichtigt. Die Ergebnisse der Bilanzierung sind in der nachfolgenden **Tabelle 4** zusammengestellt.

Tabelle 4: Ionenbilanzen in den Eluaten von drei Bypassstäuben

	Einheit	Bezeichnung des Bypassstaubs (BS)		
		BS vom 28.04.	BS vom 22.-23.05.	BS vom 21.-24.06.
<i>Massenkonzentration im Eluat</i>				
Chlorid (Cl ⁻)	[g/l]	17,66	23,26	22,05
Sulfat (SO ₄ ²⁻)	[g/l]	12,18	13,11	12,63
Hydroxid (OH ⁻)	[g/l]			
<i>Äquivalentstoffmengen im Eluat</i>				
Chlorid (Cl ⁻)	[mmol]	19,92	26,24	24,88
Sulfat (SO ₄ ²⁻)	[mmol]	10,14	10,92	10,52
Hydroxid (OH ⁻)	[mmol]	4,00	4,00	4,00
Summe Anionen:	[mmol]	34,07	41,16	39,40
<i>Massenkonzentration im Eluat</i>				
Natrium (Na ⁺)	[g/l]	1,05	1,34	1,17
Kalium (K ⁺)	[g/l]	30,90	39,20	37,30
Calcium (Ca ²⁺)	[g/l]	0,17	0,11	0,12
<i>Äquivalentstoffmengen im Eluat</i>				
Natrium (Na ⁺)	[mmol]	1,83	2,33	2,04
Kalium (K ⁺)	[mmol]	31,61	40,1	38,16
Calcium (Ca ²⁺)	[mmol]	0,34	0,22	0,24
Summe Kationen:	[mmol]	33,78	42,66	40,44

Die dabei resultierenden Bilanzlücken (Summe Anionen – Summe Kationen) sind relativ gering, d.h. es ist davon auszugehen, dass die einbezogenen Ionen (Chlorid, Sulfat, Hydroxid / Natrium, Kalium, Calcium) auch den allergrößten Teil der löslichen Salze ausmachen.

4.4 Abschätzung des Bedarfs an Fällungsmittel für Sulfatfällung

Eine Abschätzung des tatsächlichen Bedarfs an Fällungsmittel (CaCl₂-Lösung) ist durch Laborversuche möglich, und zwar durch eine Fällungstitration mit konduktometrischer Indikation (siehe **Bild 11**). Dazu wird eine Aufschlammung einer Bypassstaubprobe mit dem üblichen Verhältnis von Wasser zu Bypassstaub hergestellt und danach das Fällungsmittel portionsweise zugegeben. Nach jeder Zugabe wird die Leitfähigkeit der überstehenden „Lösung“ gemessen.

Aus dem Verlauf der Leitfähigkeitskurve (blaue Kurve) erkennt man, dass anfangs die Leitfähigkeit sinkt, weil Sulfationen aus der Lösung ausgefällt werden (als CaSO₄) und die Chloridionen eine etwas geringere Äquivalentleitfähigkeit haben als die Sulfationen. Nach dem Äquivalenzpunkt (d.h. nach einer praktisch vollständigen Fällung des Sulfats) steigt die Leitfähigkeit kontinuierlich an, da mehr

und mehr überschüssige Ca^{2+} - und Cl^- -Ionen (als CaCl_2 -Lösung) zugegeben werden. Aus dem Verbrauch des Fällungsmittels bis zum Äquivalenzpunkt (d.h. bis zum Minimum der Leitfähigkeit) lässt sich dann berechnen, welche Menge Sulfat letztendlich in Lösung gegangen ist und durch die Zugabe der CaCl_2 -Lösung ausgefällt wurde.

In der Abbildung ist zusätzlich die gemessene Temperatur (grüne Kurve) der Lösung dargestellt, die während des Versuchs durch die exotherme Reaktion des „Freikalks“ mit Wasser von ca. 22 °C auf über 33 °C ansteigt.

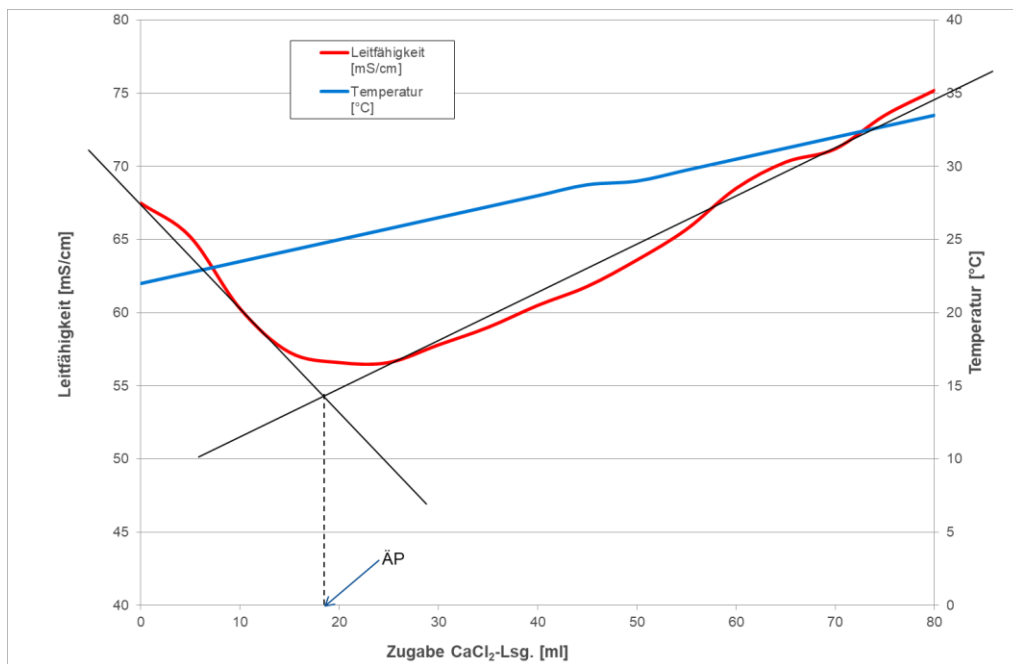


Bild 11: Fällungstiteration von Sulfat mit konduktometrischer Indikation (Suspension aus 200 g Bypassstaub und 400 ml Wasser; Titeration mit 35 %iger CaCl_2 -Lösung)

5 Ergebnisse des Erprobungsbetriebs an der halbtechnischen Anlage

Mit der beschriebenen Anlagentechnik wurden im Mai und Juni 2021 in mehreren Versuchsphasen das Waschverfahren zur Entsalzung der Bypassstäube sowie die nachgeschaltete elektrochemische Schwermetallfällung betrieben. Dabei zeigte sich bereits während der Inbetriebnahme, dass der aus den vorangegangenen Laborversuchen zu erwartende Durchsatz von 250 – 300 kg/h Bypassstaub (siehe **Bild 4**) nicht annähernd erreicht werden konnte. Vielmehr erlaubte der Bandfilter mit ca. 80 – 90 kg/h Bypassstaubaufgabe nur ca. ein Drittel dieser Bypassstaubaufgabe, und auch dies nur bei einer Vorwärmung des zugeführten Frischwassers auf ca. 65 – 75 °C. Ein stabiler Anlagenbetrieb konnte mit einer Frischwasserzugabe von im Mittel 1,8 l/kg Bypassstaub erreicht werden.

Unter diesen Betriebsbedingungen wurde im Mai 2021 ein zweiwöchiger Versuchsbetrieb mit dem in **Tabelle 1** aufgeführten Bypassstaub durchgeführt, bei dem die im Folgenden aufgeführten Ergebnisse ermittelt wurden. Weitere Tests erlaubten die Reproduktion dieser Resultate, sie dienten aber in erster Linie der Untersuchung der Betriebssicherheit der eingesetzten Verfahrens- und Anlagentechnik.

5.1 Chlor-Auswaschung aus den Bypassstäuben

Der Betrieb eines Gasbypasses an einem Drehofen dient der Entlastung der inneren Kreisläufe des Ofensystems von Chlorverbindungen, deren Anreicherung ansonsten erhebliche Betriebsprobleme durch die Ansatzbildung der Chlorsalze verursachen würden. Voraussetzung für eine Wiederverwendung der ausgeschleusten Bypassstäube als Rohstoffkomponente des Drehofenprozesses ist daher eine sehr weitreichende Entsalzung dieser Stäube, die sich im Wesentlichen durch eine möglichst vollständige Auswaschung der Chloride erreichen lässt.

Die eingesetzten Bypassstäube wiesen Chlorid-Gehalte von 3,35 – 4,63 % und wurden in dem gewählten dreistufigen Gegenstrom-Waschprozess auf einen Rest-Chloridgehalt im Filterkuchen von im Mittel 0,16 % gewaschen, wobei die Einzelwerte im Bereich von 0,095 – 0,274 % variierten. Diese weitgehende Auswaschung des Chlorgehaltes gelang trotz des zusätzlichen Chloreintrags, der aus der überstöchiometrischen Zugabe einer 34 %igen CaCl_2 -Lösung resultierte. Durch diese der Sulfatfällung dienenden Additivzugabe wurde während der meisten Versuchsphasen mehr Chlor in die Suspension eingebracht als durch den Bypassstaub, dennoch konnte die genannte sehr weitgehende Entchlorung der Bypassstäube von deutlich über 90 % erreicht werden.

5.2 Fällung der gelösten Sulfate

Außer den Chloriden liegt auch ein erheblicher Anteil der in den Bypassstäuben enthaltenen Sulfate in löslicher Form vor und gelangt somit beim Anmischen der Stäube in die Salzlösung. Durch Zugabe von CaCl_2 wurden diese zunächst gelösten Sulfate als schwer löslicher Gips gefällt. In der Lösung verblieb somit nur ein geringer Anteil der Sulfate, der sich der geringen Löslichkeit von Gips in wässriger Lösung erklären lässt. Daher konnte auch durch eine überstöchiometrische Zugabe von CaCl_2 keine weitere Verringerung der Sulfatgehalte in der Salzlösung erzielt werden.

Einen typischen Verlauf der Sulfat- und auch der Chlorid-Konzentration über die einzelnen Stufen des Waschprozesses ist in **Bild 12** dargestellt. Nach der Tuchwäsche liegen zunächst nur sehr geringe Konzentrationen der beiden Komponenten vor, die in jeder Waschstufe weiter angereichert werden.

Durch das in der Lösung im Überschuss vorhandene CaCl_2 fällt diese Anreicherung bei den Sulfaten jedoch sehr gering aus und erreicht letztlich einen Wert von 1,6 g/l im abgeführten Filtrat. Dennoch handelt es sich auch bei diesen geringen Konzentrationen, die sich letztlich aus der geringen Löslichkeit von Gips ergeben, um eine gesättigte Lösung, aus der es bei Änderung der Lösungsbedingungen zu Ausfällungen kommen kann. Tatsächlich wurde unterhalb des Filterbandes, wo während des Entwässerungszyklus ein Unterdruck von 0,7 – 0,8 bar herrschte, zu zeitweiligen Ausfällungen von Gips, die im Laufe mehrere Betriebstage bis zu einer Verstopfung der unter dem Filterband angebrachten Schlitzplatten führten.

Diese unkontrollierten Ausfällungen führten zu einer mehrstündigen Unterbrechung des Filterbetriebs, da die Gipsablagerung auch durch die Spülung mit 5 %iger Salzsäure nicht zu beseitigen waren und letztlich mechanisch entfernt werden mussten.

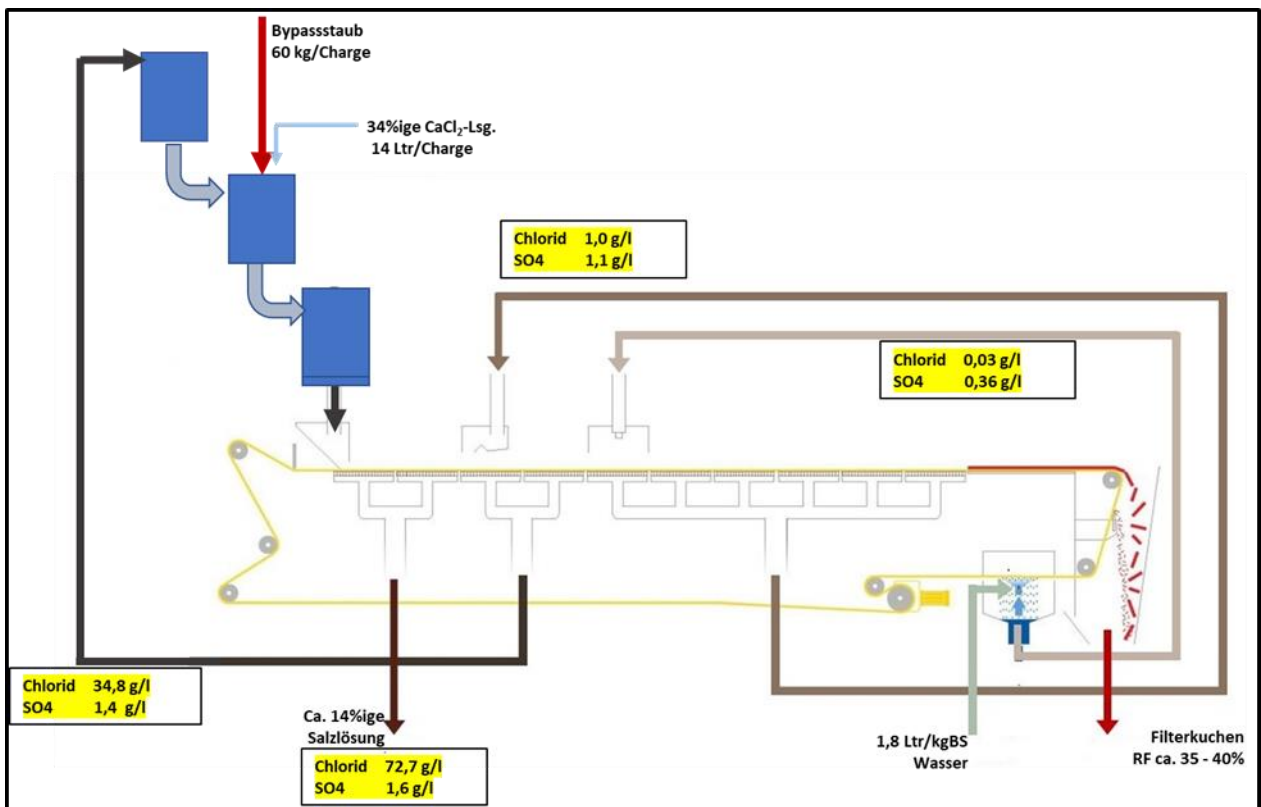


Bild 12: Typischer Verlauf der Sulfat- und Chloridkonzentrationen in dem Gegenstrom-Waschprozess

Wie bereits aus den Eluat-Proben in den Laborversuchen hervorgeht (**Tabelle 2**), würde sich ohne eine gezielte Fällung mit den behandelten Stäuben eine Sulfatkonzentration im Filtrat ergeben, die in etwa der Hälfte der Chlorid-Konzentration entsprechen würde. Somit konnten mit der praktizierten Additivzugabe die Sulfate in den Filtraten sehr weitgehend minimiert werden, die Bildung von Ansätzen durch Gipsausfällungen konnte jedoch nicht sicher vermieden werden.

5.3 Schwermetallabscheidung aus der Salzsole

In den Bypassstäuben sind neben den Sulfaten und Chlorsalzen auch eine Reihe von Schwermetallen angereichert. Diese gelangen je nach Löslichkeit ebenfalls in die Produktlauge. Dies ist jedoch nicht in jedem Fall zu tolerieren, da dies im Falle einer Eindampfkristallisation der Lauge auch zu erhöhten Schwermetallgehalten des aus der Lauge gewonnenen Salzes führen würde.

Je nach vorgesehener Verwertung der aus dem Bypassstaub gelösten Salze ist daher eine gezielte Reduktion der Schwermetallfrachten der Lauge erforderlich. Wird beispielsweise die Verwertung dieser Salze als Komponente eines mineralischen Mischdüngers vorgesehen, so müssen als Mindestanforderung die entsprechenden Schwermetall-Grenzwerte der Düngemittelverordnung eingehalten werden (vergl. dazu **Kap. 5.4.2**).

Daher wurde zeitgleich mit der Bandfilteranlage auch eine Elektroflotationsanlage (siehe **Bild 9**) betrieben und auf Ihre Eignung zur Schwermetallabscheidung aus der Salzlösung getestet. Vor und hinter dieser Anlage wurde die Salzlauge beprobt und die erhaltenen Analysedaten für alle relevanten Schwermetalle gegenübergestellt.

Tabelle 5: Vergleich der Schwermetallgehalte der Salzlösung vor und nach der elektrochemischen Schwermetallfällung anhand zweier aus 11 Einzelproben erstellten Durchschnittsproben

Komponente	Einheit	Konzentration		Veränderung in [%]
		vor SM-Fällung	nach SM-Fällung	
Chlorid	[g/l]	72,7	69,1	
Sulfat	[g/l]	1,6	1,8	
Calcium	[g/l]	10,1	9,19	
Kalium	[g/l]	59	54,1	
Natrium	[g/l]	2,73	2,49	
Antimon	[µg/l]	0,337	0,792	135,0
Arsen	[µg/l]	0,682	0,333	-51,2
Beryllium	[µg/l]	1,1	1,22	10,9
Blei	[µg/l]	19.800	10,8	-99,9
Cadmium	[µg/l]	0,153	0,163	6,5
Chrom	[µg/l]	250	5,11	-98,0
Kobalt	[µg/l]	1,69	2,61	54,4
Kupfer	[µg/l]	0,572	0,448	-21,7
Mangan	[µg/l]	1,26	3.060	siehe Anm.
Nickel	[µg/l]	5,14	15	192
Quecksilber	[µg/l]	< 0,2	< 0,2	
Tellur	[µg/l]	0,121	0,16	32,2
Thallium	[µg/l]	319	77	-75,9
Vanadium	[µg/l]	3,93	3,3	-16,0
Zink	[µg/l]	40,1	17,2	-57,1
Zinn	[µg/l]	0,12	1,31	siehe Anm.

Ein typisches Ergebnis dieser Untersuchung zeigt **Tabelle 5**, in der die Analysen zweier Durchschnittsproben aufgetragen sind, die aus jeweils 11 Einzelproben gemischt wurden. Deutlich bestätigte sich dabei das bereits in den Labortests erhaltene Ergebnis, dass insbesondere die Elemente Blei und Chrom fast vollständig gefällt werden und dass die Thallium-Konzentration deutlich reduziert wird. Für eine Reihe weiterer Komponenten, von denen jedoch auch in der Ausgangslauge nur relativ geringe und daher unkritische Gehalte gemessen wurden, ergab sich dagegen ein uneinheitliches Bild. Dies ist zum Teil auch dadurch bedingt, dass die Einzelproben vor und nach Sulfatfällung zeitgleich

gezogen wurden, obwohl das Volumen von Neutralisationsbehälter, Reaktor und Flotation einer Verweilzeit von mehreren Stunden entsprach. Daher spiegeln die vor und nach Schwermetallfällung gezogenen Proben nicht exakt den gleichen Betriebszustand der Versuchsanlage wider, woraus eine gewisse Unschärfe bei dem Vergleich dieser Daten resultiert.

Insbesondere bei Mangan und wohl auch bei Zinn ist die beobachtete Zunahme beim Durchlaufen der Anlage darauf zurückzuführen, dass die Fe-Elektroden des Koagulationsreaktors mit ca. 1 % Mangan und geringen Zinn-Anteilen legiert waren, die sich auch in der Reinklösung wiederfinden. In einer technischen Anwendung soll zukünftig auf niedriger legiertes Anodenmaterial ausgewichen werden.

5.4 Qualität der erzeugten Produkte

5.4.1 Qualität des Filterkuchens und Eignung für das Recycling

Um die Verwertung des Filterkuchens im Klinkerbrennprozess beurteilen zu können, wurden die Gehalte der Hauptkomponenten und von Spurenelementen analytisch bestimmt. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 6** zusammengestellt und zeigen, dass dieses Material als Rohstoffkomponente eingesetzt werden kann.

Tabelle 6 Chemische Analysen des Filterkuchens nach Taktbandfilter (ø-Probe vom 22. - 25.05.21)

Parameter	Gehalt	Einheit
CO ₂	6,22	%
H ₂ O	18,73	%
SiO ₂	12,36	%
Al ₂ O ₃	2,93	%
TiO ₂	0,13	%
P ₂ O ₅	0,05	%
Fe ₂ O ₃	1,48	%
Mn ₂ O ₃	0,02	%
CaO	46,51	%
MgO	1,01	%
SO ₃	8,07	%
K ₂ O	1,15	%
Na ₂ O	0,15	%
Cl	0,132	%
Antimon	11,9	mg/kg
Arsen	16,6	mg/kg
Beryllium	1,00	mg/kg
Blei	730	mg/kg
Cadmium	10,7	mg/kg
Chrom	46,8	mg/kg
Kobalt	4,86	mg/kg
Kupfer	38,1	mg/kg

Tabelle 6 Chemische Analysen des Filterkuchens nach Taktbandfilter (\emptyset -Probe vom 22. - 25.05.21) (Fortsetzung)

Parameter	Gehalt	Einheit
Mangan	167	mg/kg
Nickel	19,5	mg/kg
Quecksilber	0,058	mg/kg
Tellur	0,356	mg/kg
Thallium	0,258	mg/kg
Vanadium	20,0	mg/kg
Zink	1.530	mg/kg
Zinn	55,6	mg/kg

Thermische Analyse des Filterkuchens

Zur weiteren Untersuchung der gewaschenen und luftgetrockneten Filterkuchen wurden DSC-Untersuchungen durchgeführt (DSC: Differential Scanning Calorimetry). Bei diesem Verfahren aus dem Bereich der thermischen Analyse werden die Proben aufgeheizt und die Differenz der Wärmeströme vom Ofen zur Probe bzw. vom Ofen zu einem inerten Referenzmaterial als Funktion der Temperatur gemessen. Das gemessene Signal (Fläche unter einem Peak) ist direkt proportional zur aufgenommenen oder abgegebenen Wärme. Dabei lassen sich Effekte wie Phasenübergänge, Schmelzpunkte oder die thermische Zersetzung von Proben feststellen.

Bei den durchgeführten Messungen wurden drei Filterkuchen aus Laborversuchen untersucht, die unterschiedlich lange (20, 40 und 60 min) im Waschwasser aufgeschlämmt und equilibriert wurden. Bei den DSC-Messungen konnte die Freisetzung des gebundenen Wassers aus den getrockneten Filterkuchenproben gemessen werden und die zugehörigen Phasen ermittelt werden. Die aufgezeichneten DSC-Kurven sind im nachfolgenden **Bild 13** dargestellt.

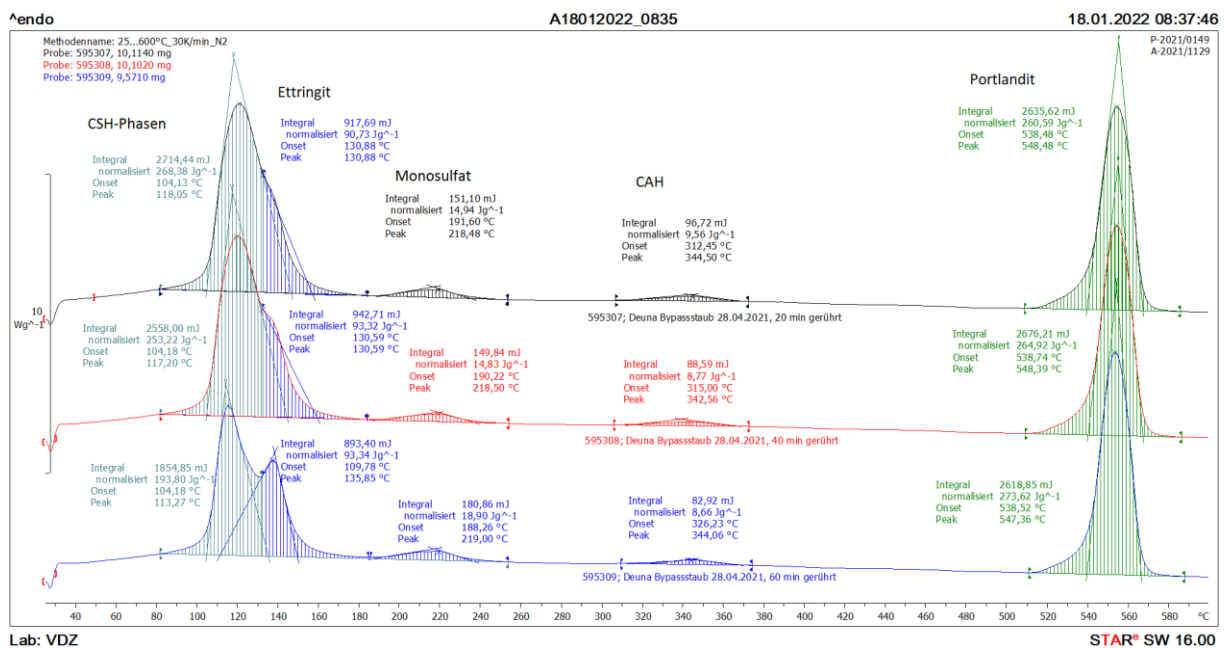


Bild 13: DSC-Kurven von drei Proben eines gewaschenen Filterkuchens (20, 40 und 60 min equilibriert)

Man erkennt, dass in den Proben CSH-Phasen, Ettringit ($3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{ CaSO}_4 \cdot 32 \text{ H}_2\text{O}$), Monosulfat ($3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$), Calciumaluminathydrat (CAH) und Portlandit (CaOH) enthalten waren. Bei der Aufheizung der Proben werden diese Phasen nach und nach „entwässert“. Für Ettringit und Portlandit konnte eine quantitative Auswertung durchgeführt werden und die Massenanteile ermittelt werden. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden **Tabelle 7** zusammengestellt. Die untersuchten Proben zeigen dabei nur geringe Unterschiede – eventuell wird die Portlanditbildung mit zunehmender Equilibrierzeit weiter erhöht.

Tabelle 7: Quantitative Auswertung der DSC-Untersuchungen mit Angabe der Massenanteile von Ettringit und Portlandit

Probe	Massenanteil in [%]	
	Ettringit	Portlandit
BS 20 min gerührt	13,4	20,6
BS 40 min gerührt	13,8	20,9
BS 60 min gerührt	13,8	21,6

Zum Vergleich zeigt das nachfolgende **Bild 14** eine DSC-Aufnahme des unbehandelten (d.h. ungewaschenen) Bypassstaubs. Hier wird nur die Entwässerung von Portlandit festgestellt, d.h. die in den Filterkuchen enthaltenen Hydratphasen sind im Bypassstaub erwartungsgemäß nicht vorhanden. Der Portlandit-Anteil im Bypassstaub könnte z.B. bei der (feuchten) Lagerung des Bypassstaubs gebildet worden sein. In **Tabelle 8** ist der Masseanteil von Portlandit im Bypassstaub angegeben.

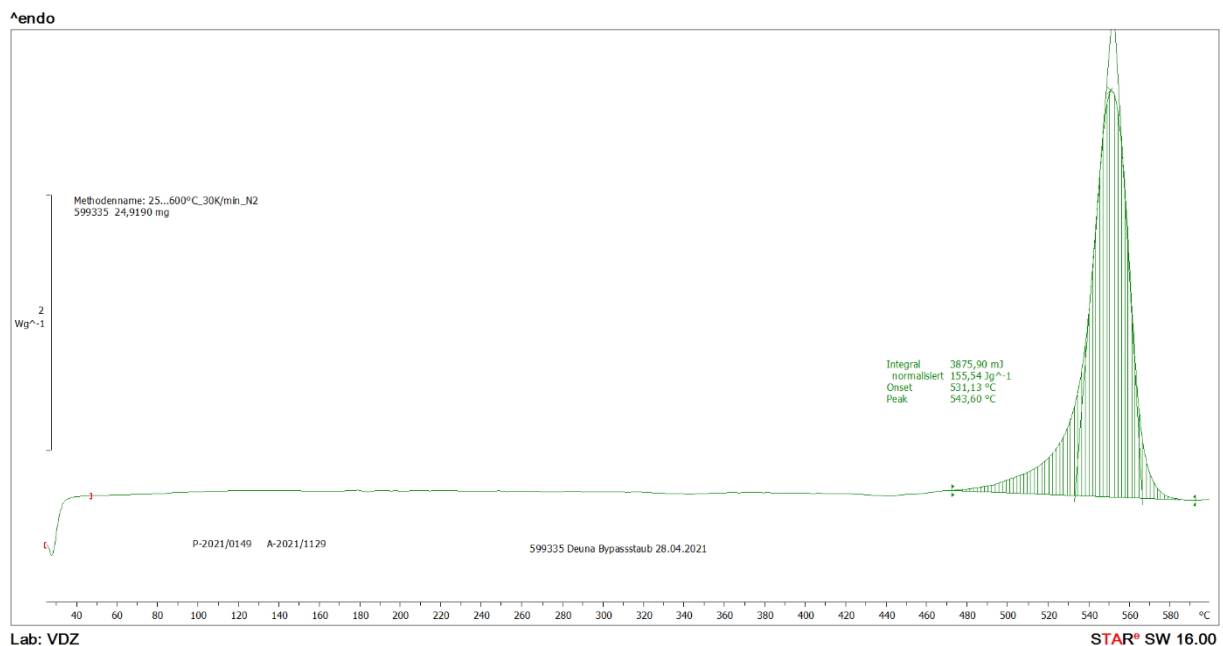


Bild 14: DSC-Aufnahme eines Bypassstaubs vom 28.04.

Tabelle 8: Quantitative Auswertung der DSC-Untersuchung eines Bypassstaubs mit Angabe des Massenanteils von Portlandit

Probe	Massenanteil in [%]	
	Ettringit	Portlandit
Bypassstaub 28.04.	/	12,3

Aus den Ergebnissen lässt sich ebenfalls schließen, dass der im Bypassstaub enthaltene Freikalk (CaO_{frei}) bei dem Waschvorgang (zumindest teilweise) mit Wasser reagiert hat und zu der Erhöhung des Portlandit-Anteils im gewaschenen Filterkuchen geführt hat.

5.4.2 Zusammensetzung der Salzsole

Wie bereits erwähnt, wäre eine Verwertung der Salzsole nach einer Sprühtrocknung möglich. Das dabei anfallende Kaliumchloridsalz könnte als Kalium-Komponente in einem Mischdünger eingesetzt werden. Gemäß der Düngemittelverordnung (DüMV) [VER12] bestehen für das Inverkehrbringen von Düngemitteln verschiedene Anforderungen, u.a. auch bezüglich der zulässigen Gehalte von Schadstoffen. Die darin festgelegten Grenzwerte sind in der nachfolgenden **Tabelle 9** zusammengestellt.

Tabelle 9 Grenzwerte für verschiedene Schadstoffe für das Inverkehrbringen von Düngemitteln und berechnete SM-Gehalte im produzierten Salz

Komponente / Schadstoff	Grenzwert nach DüMV	ber. SM-Gehalt im Salz
Arsen	40 mg/kg	0,002 mg/kg
Blei	150 mg/kg	0,072 mg/kg
Cadmium	1,5 mg/kg	0,001 mg/kg
Chrom(VI)	2 mg/kg	0,039 mg/kg (Gesamtgehalt an Chrom und seinen Verbindungen)
Nickel	80 mg/kg	0,100 mg/kg
Quecksilber	1,0 mg/kg	0,001 mg/kg
Thallium	1,0 mg/kg	0,513 mg/kg
Perfluorierte Tenside (PFT)	0,1 mg/kg	
Summe der Dioxine und dl-PCB	30 ng/kg	

Das bei dem Waschverfahren produzierte Kaliumsalz sollte diese Grenzwerte einhalten, wenn eine Verwertung in einem Mischdünger vorgesehen ist. Legt man die Schwermetallkonzentration der Salzsole nach der Elektrokoagulation (siehe **Tabelle 5**) und einen Salzgehalt von 15 % zugrunde, so lassen sich die in obiger Tabelle angegebenen Schwermetallgehalte errechnen. Man erkennt, dass die SM-Grenzwerte sicher eingehalten werden – in den meisten Fällen liegen die Gehalte weit unterhalb der festgelegten Grenzwerte. Analysenergebnisse über die Gehalte von PFT und Dioxinen bzw. dioxinähnlichen PCBs in Bypassstäuben oder in den gewonnenen Eluaten (Salzsolen) liegen nicht vor. Es ist aber anzunehmen, dass in den Stäuben selbst nur Spurengehalte vorhanden sein können, so dass in den Salzsolen und in dem produzierten Salz eine Bewertung dieser Komponenten nicht angebracht ist bzw. vernachlässigt werden kann.

5.5 Verfügbarkeit und Betriebssicherheit der eingesetzten Anlagentechnik

Neben der verfahrenstechnischen Funktion ist auch die eine hohe betriebliche Verfügbarkeit maßgeblich für die Akzeptanz und damit für den wirtschaftlichen Erfolg des entwickelten Verfahrens. Daher müssen die beobachteten Einschränkungen der Betriebssicherheit der Versuchsanlage gesondert ausgewertet werden und geeignete Konsequenzen für eine technische Anlagengestaltung abgeleitet werden.

5.5.1 Erfahrungen während des Probetriebs

Der flexible Aufbau einer Versuchsanlage, bei der an Stelle einer festen Verrohrung die Verbindungen durch Schläuche realisiert werden, führt zwangsläufig zu Abstrichen bei der Verfügbarkeit und Betriebssicherheit der Anlage. Allerdings traten bei dem durchgeführten Testbetrieb auch eine Reihe von Betriebsunterbrechungen auf, die eine grundsätzliche Überarbeitung verschiedener Ausrüstungs- und Verfahrensdetails ratsam erscheinen lassen und nicht allein nur durch eine robustere Gestaltung zu vermeiden sind.

Bereits beim Start des Versuchsbetriebs traten erhebliche Probleme bei der Suspendierung des Bypassstaubs in dem Aufgabebehälter auf, da das eingesetzte Rührwerk nicht genug Leistung aufwies, um den schubweise zugegebenen Bypassstaub vollständig zu suspendieren. Dieses Problem konnte durch den Einbau eines zusätzlichen Rührwerks, mit dem die ursprüngliche Rührleistung mehr als verdoppelt wurde, soweit vermindert werden, dass ein mehrtägiger Versuchsbetrieb möglich wurde. Dennoch war es notwendig, den Suspensionsbehälter regelmäßig während des Entleerungszyklus zu reinigen, um Bodenablagerungen von nicht suspendiertem Staub zu beseitigen.

Ein erheblicher Anteil der aufgetretenen Betriebsprobleme war dadurch bedingt, dass bei der Wäsche des in der Bandfilteranlage rücklaufenden Filtertuchs deutlich höhere Feststoffgehalte in das zugeführte Waschwasser gelangten, als dies zuvor erwartet wurde. Diese Feststoffbeladung gelangte auch in die für die Vorwärmung des Waschwassers installierten elektrischen Durchlauferhitzer und führte dort zu Ablagerungen, die zu einem mehrmaligen Ausfall dieser Aggregate führten. Außerdem wurden auch die zur Steuerung der Filteranlage vorgesehenen Schwebekörper-Durchflussmesser verunreinigt, sodass eine kontrollierte Durchsatzsteuerung erheblich erschwert wurde. Durch einen improvisierten zusätzlichen Zwischenbehälter konnte dieses Problem zwar verringert werden, da ein Teil der Feststoffbeladung aussedimentierte, eine zuverlässige Filtration des Tuchwaschwassers war jedoch nicht möglich.

In den Ablaufstutzen der zyklisch zu befüllenden Suspensions- und Dosierbehälter, die nicht permanent durchströmt waren, traten durch die Sedimentation Ablagerungen auf, die zu mehreren kurzzeitigen Verstopfungen führten. Diese waren zwar schnell zu beseitigen, führten jedoch zu mehrfachen Unterbrechungen des Anlagenbetriebs. Auch in den mit Suspension beaufschlagten Ablaufventilen, die nur zyklisch betätigt wurden, traten Ablagerungen auf, die bis zu einer Blockade des Ventils führen konnten. Da diese Armaturen im Hinblick auf den chemischen Angriff der salzhaltigen Suspension in Kunststoff ausgeführt waren, trat in einem Fall auch eine Abscherung der Ventilwelle auf.

Durch die gezielte Fällung von gelösten Sulfaten konnte deren Gehalt in der Lösung zwar minimiert und dadurch die unkontrollierte Ausfällung von Gips deutlich reduziert werden. Es gelang jedoch nicht, die Ausfällung von Gips verlässlich zu unterbinden. So traten nach einem mehrtägigen Anlagebetrieb Gipsanlagerungen an den Schlitzplatten unterhalb des Filtertuchs auf, die aus dem ablaufenden Filtrat ausfielen und im Laufe mehrerer Tage zu einer weitgehenden Verstopfung des Filtratablaufs führten. Diese Gips-Verkrustungen konnten nur durch mechanische Reinigung nach Demontage des Filtertuchs beseitigt werden.

Die ursprünglich vorgesehene Variation diverser Betriebsparameter wurde durch die aufgetretenen Störungen erheblich eingeschränkt, insbesondere aber auch durch die stark variierende Durchsatzleistung des Takt-Bandfilters, der sehr sensibel auf eine Reihe von Betriebsparametern reagierte. So

zeigte sich bereits an den ersten Betriebstagen, dass die auf Basis der vorangegangenen Laborversuche zu erwartete Durchsatzleistung nicht annähernd erreicht wurde. Ursächlich hierfür war, dass bei der letztlich mit zwei Rührwerken durchgeführten Suspendierung der Stäube in Wasser deutlich höhere Scherkräfte auftraten, als dies bei der Suspensionsherstellung im Labor der Fall war. Durch die resultierende Zerstörung von Agglomeraten kam es zu einer Nachfeinung, die die Durchsatzleistung des Filters erheblich verminderte. Dieser Effekt konnte im Nachhinein auch im Labor reproduziert werden, in dem ein sehr schnell drehendes Rührmessers bei der Suspensionsherstellung eingesetzt wurde.

5.5.2 Schlussfolgerungen aus den Betriebsproblemen

Bei den Konsequenzen aus den geschilderten Beobachtungen handelt es sich zum einen um verfahrenstechnische oder auch konstruktive Modifikationen, zum anderen aber auch um grundsätzliche Überarbeitungen der gewählten Lösungen.

Die Probleme bei der Suspendierung des Staubmaterials sind durch eine verfahrenstechnische Überarbeitung der verwendeten Rührtechnik zu beheben. Dabei wird nicht nur das eigentliche Rührwerk neu ausgelegt, sondern auch der Rührbehälter diesem angepasst und zur Vermeidung von Totzonen mit einem Klöpperboden ausgeführt. Außerdem sollte die während des Versuchsbetriebs schubweise erfolgte Aufgabe des Bypassstaubs vergleichmäßigt werden, um die Einmischung in die Suspension zu erleichtern.

Bei allen suspensionsführenden Anlagenteilen, insbesondere auch bei Stutzen an den Suspensionsbehältern, müssen Toträume vermieden oder aber schräg nach oben führend ausgeführt werden, um im Falle einer Sedimentation eine Verstopfung zu verhindern. Regel- oder Absperrarmaturen in den suspensionsführenden Leitungen sollten vermieden und ledig die Drehzahl regelbaren Suspensionspumpen zur Steuerung des Durchflusses genutzt werden. Gleichzeitig müssen diese Pumpen im Falle eines Anlagenstopps automatisch mit Wasser gespült werden, um Feststoffablagerungen auszu-schließen.

Durch die aufgetretenen Betriebsstörungen kam es mehrfach zu gegenüber der ursprünglichen Auslegung stark variierenden Verweilzeiten der Suspension in den Vorbehältern, ohne dass dadurch nennenswerte Abweichungen bei dem Trennverhalten der Filterwäsche oder der chemischen Zusammensetzung des Filterkuchens beobachtet wurden. Dies lässt den Schluss zu, dass an Stelle der chargenweisen Befüllung und Entleerung des Suspensionsbehälters auch ein kontinuierlicher Betrieb dieser Stufe möglich sein sollte, auch wenn dadurch die Verweilzeit in dieser Prozessstufe nicht exakt definiert ist. Durch einen kontinuierlichen Betrieb könnte an Stelle der Kaskade von drei Behältern ein einziger entsprechend großer Rührbehälter treten, der kontinuierlich mit Bypassstaub zu beschi-cken wäre und auch dadurch eine einfachere und zuverlässigere Suspendierung ermöglicht, als dies bei schubweiser Aufgabe möglich ist.

Die bei dem für die Fest-Flüssig-Trennung eingesetzten Bandfilter aufgetretenen Betriebsprobleme waren sowohl hinsichtlich des beobachteten schleichenden Aufbaus von Ablagerungen als auch bezüglich der hohen Sensibilität gegenüber variierenden Prozessparameter so gravierend, dass eine robuste Auslegung für den Einsatz bei der Bypassstaubwäsche problematisch erscheint. Daher ist eine grundsätzliche Überarbeitung der für die Fest-Flüssig-Trennung eingesetzten verfahrenstechnischen Anlagen anzuraten. Es ist daher vorgesehen, ergänzend zu diesem Vorhaben in weiteren Un-

tersuchungen alternative Optionen für die Trennung der Suspension in Feststoff und Salzlösung zu testen. Bevorzugt werden sollte dafür ein Trennapparat, der ohne Filtermedium auskommt und allein die unterschiedliche Dichte von Feststoff und Flüssigkeit nutzt. Erste Laboruntersuchungen zeigten bereits, dass bei den in Wasser suspendierten Bypassstäuben mit dem Einsatz von Zentrifugen ähnliche Trennergebnisse zu erzielen sind, wie sie an der Bandfilteranlage gemessen wurden. Daher werden ergänzend zu diesem Förderprojekt auch entsprechende halbtechnische Untersuchungen vorgehen, um die aufgetretenen Probleme durch ein alternatives Trennverfahren umgehen zu können.

5.6 Umweltrelevanz der Ergebnisse

Für die die Bewertung der Umweltauswirkungen des untersuchten Verfahrens ist die zu erwartende Minderung der CO₂-Emissionen des Klinkerbrennprozesses von zentraler Bedeutung. Hierbei stellte sich insbesondere die Frage, inwieweit die angestrebte CO₂-Ersparnis aus den Versuchsergebnissen abgeleitet werden kann und in welcher Höhe diese ausfällt. Eingangs wurde darauf hingewiesen, dass mit einem Einsatz des untersuchten Verfahrens ein nennenswertes CO₂-Einsparungspotenzial einhergeht. Zum Verständnis dieses Potenzials muss man sich vergegenwärtigen, wie die CO₂-Emissionen bei der Produktion des Zementklinkers entstehen.

Als Rohmaterial der Zementherstellung dient in aller Regel ein ton- und sandhaltiger Kalkmergel, der vor der Aufgabe auf den Drehofen getrocknet und mehlfein gemahlen wird. Dieses Rohmehl besteht zu ca. 75 – 80 % aus Kalkstein in Form von Calciumcarbonat (CaCO₃). In der ersten Phase des Brennprozesses wird das Rohmehl nach dem Aufheizen im Vorwärmer bei ca. 850 – 900 °C entsäuert, in dem nach



das Carbonat-CO₂ aus dem Kalkstein ausgetrieben und mit dem Abgas des Drehofens ausgetragen wird. Im Anschluss reagiert das freie CaO mit den anderen Rohmaterialkomponenten zu den auch in **Tabelle 1** aufgeführten Klinkerphasen. Je Tonne gebranntem Klinker wird so ca. eine halbe Tonne CO₂ allein aus der beschriebenen Carbonat-Zersetzung emittiert. Dies gilt analog für die ausgeschleusten Bypassstäube, da auch deren Kalkanteil fast vollständig entsäuert vorliegt.

Wenn der aus dem Bypassstaub erhaltene Filterkuchen wieder der Rohmaterialtrocknung zugeführt wird und somit natürlichen Kalkmergel anteilig ersetzt, so liegt dessen Kalkanteil zu einem geringen Anteil in Form von bereits erbrannten Klinkerphasen, im Wesentlichen aber als Calciumhydroxid vor. Dieses wird im Brennprozess bei ca. 450 - 500 °C zersetzt nach



sodass an Stelle von CO₂ der aus dem Hydrat ausgetriebene Wasserdampf emittiert wird.

Wenn also das aus dem Drehofen ausgeschleuste und vollständig calcinierte Bypassmehl nicht entsorgt oder als minderwertiges Gesteinsmehl extern verwertet, sondern in Form des entsalzten Filterkuchens wieder dem Ofenprozess als Rohmaterialkomponente zugeführt wird, so stellt dies eine Netto-Entlastung der CO₂-Emission des Drehofens dar.

Bei 300.000 bis 450.000 t an Bypassstaub, die jährlich in Deutschland anfallen, den o.g. Kalksteinanteilen und einem Masseanteil des CO₂ am Calciumcarbonat von 44 % ergibt sich ein direktes jährliches CO₂-Einsparpotenzial von 145.000 bis 245.000 t alleine für die rohmaterialbedingten Emissio-

nen, wenn davon ausgegangen wird, dass alle Drehofenanlagen mit einer Bypassanlage ausgestattet sind. In der EU-28 läge dieses Potenzial bei jährlich 1 bis 1,5 Mio. t CO₂ (Klinkerproduktion 2019: 190,4 Mio. t [CEM21]) und weltweit bei 18 bis 30 Mio. t CO₂ (Klinkerkapazität 2019: 3,7 Mrd. t, geschätzt [USG21]).

Zusätzlich zu den aus der Carbonat-Zersetzung resultierenden Emissionen wird auch bei der Verbrennung der eingesetzten Brennstoffe CO₂ emittiert. Dieser zusätzliche Emissionsanteil beträgt ca. ein Drittel der Gesamt-CO₂-Emission des Brennprozesses und wird durch eine Wiederverwertung des Filterkuchens nicht negativ beeinflusst, da die Hydrat-Zersetzung deutlich weniger Energie als die Carbonat-Zersetzung benötigt.

Eine Tonne des trockenen, gewaschenen Bypassstaubs ersetzt etwa eine Tonne konventionellen Rohmaterials, wenn eine Verdünnung des Bypassstaubs mit Rohmehl von 10 : 1 wie in den untersuchten Stäuben angenommen wird. Der Energieaufwand für die Zersetzung des Calciumhydroxids bezogen auf die aus dem gewaschenen Bypassstaub hergestellte Klinkermenge liegt bei etwa 960 kJ/kg_{Klinker}. Er ist damit weniger als halb so hoch, wie für Klinker aus konventionellem Rohmaterial mit etwa 2.080 kJ/kg_{Klinker} [LOC00].

In wie weit sich dies auf den absoluten Brennstoffenergiebedarf und damit auf eine potenziell zusätzlich vermiedene CO₂-Emission auswirkt, hängt in erster Linie von der Bypassrate und damit von der Menge des zurückgeführten Bypassstaubs ab.

Über die Untersuchungen in diesem Vorhaben hinaus ist zu berücksichtigen, dass aus einer Tonne Bypassstaub ca. 200 - 300 kg Kalisalz gewonnen werden, das als Wertstoff insbesondere bei der Düngemittelproduktion in großen Stoffströmen benötigt wird und entsprechende Mengen an bergmännisch abgebauten Kali-Rohstoffen ersetzen kann. Dadurch werden natürliche Ressourcen geschont und eine mit dem Kali-Abbau verbundene Umweltbelastung vermieden.

Anderweitige Auswirkungen, beispielsweise auf andere Abgaskomponenten wie z.B. Spurenelemente sind aus umwelttechnischer Sicht nicht zu erwarten. Da durch die Rückführung des gewaschenen Bypassstaubs als auch des Filterkuchens aus der Schwermetallfällung die zuvor durch den Bypassstaub ausgetragenen Spurenelemente wieder in den Brennprozess eingetragen werden, sind keine signifikanten Auswirkungen auf den Brennprozess und damit auf die Emissionen sowie das Produkt zu erwarten.

6 Rechnerische Simulation des Waschprozesses

Auf Basis der experimentell an einer halbtechnischen Versuchsanlage ermittelten Messdaten soll im Folgenden ein Berechnungsmodell entwickelt werden, mit dem die dreistufig betriebene Bandfilteranlage simuliert wird. Auf diesem Wege wird einerseits eine Reproduktion der beobachteten Ergebnisse ermöglicht, andererseits kann damit eine rechnerische Variation einzelner Verfahrensparameter erfolgen und damit das Gesamtverfahren gezielt optimiert werden.

6.1 Modellierung des Waschverfahrens

Für die Modellierung muss zunächst die reale Anlage abstrahiert und in Teilprozesse unterteilt werden, die sich einzeln rechnerisch simulieren lassen.

Das Schema der Bandfilteranlage mit vorgeschalteter Suspension der Bypassstäube ist in **Bild 10** skizziert, wobei auf die Darstellung der benötigten Pumpen und der Bandwäsche verzichtet wurde. Die gewählte Gegenstromführung von Waschwasser und den zu waschenden Bypassstäuben bedingt, dass das Frischwasser zunächst für die Reinigung des rücklaufenden Bandfilters genutzt wird. Anschließend wird dieses durch die Bandwäsche geringfügig verunreinigte Wasser auf den Bandfilter aufgegeben, um den mit Salzen beladenen Filterkuchen zu waschen. Dies geschieht in zwei Stufen, um anschließend die nun bereits erheblich mit Salzen beladene Flüssigkeit einem Mischer zuzuführen, in den auch der zu waschende Bypassstaub eingebracht wird. Aus diesem Mischer erfolgt die kontinuierliche Aufgabe der erzeugten Suspension auf das Filterband. Dieses wird taktweise über die genannten Be- und Entwässerungsstufen geführt, wodurch insgesamt eine Gegenstromwäsche realisiert wird, bei der die löslichen Salze in drei Stufen aus den suspendierten Bypassstäuben ausgewaschen werden.

Es handelt sich somit um eine Abfolge von Mischvorgängen mit anschließender weitgehender Abtrennung der Flüssigkeit aus der zuvor erzeugten Flüssig-Fest-Suspension. Die Mischung findet zum einen außerhalb des Bandfilters in dem vorgeschalteten Rührbehältern statt, in die auch der trockene Bypassstaub zugeführt wird. Zum anderen können auch die beiden Aufgaben der Flüssigkeit auf den Bandfilter als Mischeinrichtung betrachtet werden, da die Flüssigkeit jeweils durch Lochbleche über die gesamte Breite des Filterkuchens verteilt wird und das gesamte Volumen des Filterkuchens gleichmäßig durchdringen soll.

Die Fest-Flüssig-Trennung erfolgt jeweils durch Aufbau eines Unterdrucks unterhalb des Filterbandes, durch den Flüssigkeit mit den darin gelösten Salzen als klare Lösung durch das Filtertuch gesaugt und damit von dem Feststoff getrennt wird.

6.1.1 Rechnerische Simulation der Versuchsanlage

Wie aufgezeigt wird die Versuchsanlage als Abfolge von drei Mischaggregaten mit jeweils folgender Fest-Flüssig-Trennung modelliert.

Die jeweiligen Mischer werden idealisiert als Rührkessel betrachtet, in denen jeweils eine vollständige Durchmischung der Komponenten realisiert wird. Entscheidend für den Gesamtprozess sind dabei die Vorgänge in dem primären Rührkessel, in dem die Bypassstäube in einer bereits mit Salzen vorbeladenen Lösung suspendiert werden, ggf. unter Zugabe eines weiteren Additivs. Die Bypassstäube werden dabei vereinfacht durch die Angabe der folgenden Parameter beschrieben:

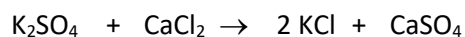
- lösliche Anteile: Summe der Gehalte von KCl, NaCl und K₂SO₄
- reaktive Anteile: repräsentiert durch den Gehalt an freiem Kalk (CaO_{frei})
- unlösliche und inerte Anteile: Rest

Für die Berechnungen wird davon ausgegangen, dass die löslichen Anteile vollständig gelöst werden, da die jeweiligen Sättigungsgrenzen in der gesamten Anlage deutlich unterschritten wurden. Damit ist die Simulationsrechnung auch nur für solche Fälle anwendbar, für die diese Einschränkung erfüllt ist.

Die Gehalte an Chlorsalzen ergeben sich aus der Chlorfracht der Bypassstäube. Nach den durchgeführten Untersuchungen kann davon ausgegangen werden, dass die Chloride vollständig in Lösung gehen. Das Verhältnis von KCl und NaCl wird entsprechend dem im Bypassstaub vorliegenden Verhältnis von Kalium zu Natrium abgeschätzt.

Der aufgeführte Anteil von Kaliumsulfat ergibt sich aus dem Gehalt von löslichem Sulfat in dem jeweiligen Bypassstaub. Dieser muss gesondert bestimmt werden und entspricht nicht dem üblicherweise gemessenen Gesamtsulfat. Bei den im halbtechnischen Maßstab mit nur einem Bypassstaub durchgeführten Versuchen betrug der lösliche Sulfat-Gehalt ca. 28 % des Gesamtsulfatgehaltes. Dieser in Laboruntersuchungen ermittelte Wert kann jedoch zum einen zeitlich variieren, gemessen wurde an dem eingesetzten Bypassstaub eine Bandbreite von 26 – 34 %, zum anderen können von Werk zu Werk noch deutlich höhere Abweichungen auftreten. Für die folgenden Rechnungen wurde angenommen, dass das gelöste Sulfat vollständig als Kaliumsulfat vorliegt.

Bei den durchgeführten Versuchen wurde zur Sulfatfällung als Additiv eine 24 %ige CaCl₂-Lösung zugegeben, die nach



die gelösten Sulfate in schwer löslichen Gips überführt. Für die Modellierung wird davon ausgegangen, dass das gelöste Kaliumsulfat stöchiometrisch nach obiger Gleichung umgesetzt wird. Sofern also, wie bei den durchgeführten Versuchen, CaCl₂ im Überschuss zugeführt wird, werden die Sulfate vollständig als Feststoff ausgefällt und das überschüssige CaCl₂ verbleibt in der Lösung. Umgekehrt verbleibt bei einer unterstöchiometrischen Additivzugabe das überschüssige Kaliumsulfat in Lösung.

Der freie Kalk reagiert mit dem Lösungswasser zu Calciumhydroxid, wodurch sowohl der Wasser- als auch insbesondere der Wärmehaushalt der Anlage beeinflusst werden. Durch die Hydratationsreaktion nach



wird zum einen ein gewisser Wasseranteil als Feststoff gebunden, zum anderen wird durch diese exotherme Reaktion auch eine erhebliche Wärmemenge freigesetzt. In der technischen Anlage muss daher sichergestellt werden, dass die Temperatur der Suspension kontrolliert wird und in keinem Betriebszustand kritische Werkstoffwerte erreicht werden oder gar ein Aufkochen der Suspension stattfindet. Dies ist insbesondere bei sehr hohem Freikalkgehalt der Stäube in Verbindung mit niedrigem Wasser-Feststoff-Verhältnis, hohen Verweilzeiten im Mischer, hohen Umgebungstemperaturen und hohem Energieeintrag der Mischaggregate zu bedenken. An der vollständig unisolierten Versuchsanlage betrug der Temperaturanstieg im Suspensionsbehälter bei den beschriebenen Versuchsbedingungen max. 25 °C und war somit unkritisch. Bei der Simulationsrechnung wird daher auf eine

entsprechende Energiebilanzierung verzichtet, zumal diese neben den Isolationsbedingungen auch von der Reaktionskinetik der Hydratationsreaktionen abhängig ist. Wie zu beobachten war, ist die Reaktion und die dadurch bedingte Wärmefreisetzung nach dem Waschvorgang noch nicht abgeschlossen. Dieser Umstand kann gezielt genutzt werden, um die im feuchten Filterkuchen fortschreitende Hydratation für eine Einbindung des Wassers im Feststoff zu nutzen. Dadurch wird die freie Restfeuchte dieses Stoffstromes ohne zusätzliche Energiezugabe so weit verringert, dass eine für das weitere Handling vorteilhafte Konsistenz erzielt wird.

Bei der rechnerischen Simulation wird davon ausgegangen, dass alle chemischen und physikalischen Umwandlungen im primären Suspensionsbehälter stattfinden, also sowohl die vollständige Lösung der Chloride, die Lösung und ggf. Fällung der Sulfate als auch die anteilige Hydratation des freien Kalks. Die Mischer der weiteren Verfahrensstufen sind dagegen reine Rührkessel ohne jegliche Stoffumwandlung. Damit ergibt sich in dem primären Suspensionsmischer ein bestimmtes Verhältnis der gelösten Salze, das in der gesamten Anlage nicht mehr verändert wird. Vielmehr wird in den folgenden Stufen durch die jeweilige Zugabe von Lösungswasser, das eine geringere Salzbeladung aufweist als die jeweilige Restfeuchte des Filterkuchens, eine zunehmende Verdünnung der im Feststoff verbleibenden Restfeuchte erreicht.

Auf die Trennstufen wird jeweils die im vorgeschalteten Mischer erzeugte Suspension aufgegeben, die durch den Gehalt an inertem Feststoff, den Gehalt an Wasser sowie durch den Gehalt an im Wasser gelösten Salzen beschrieben wird. Die in dem Separator erfolgende Fest-Flüssig-Trennung wird durch

- den Restgehalt an Feststoff in der abgeschiedenen Flüssigkeit (Trenngrad) sowie
- die im Feststoff verbleibende Restfeuchte bzw. dessen TS-Gehalt

eindeutig charakterisiert. Diese Parameter beschreiben den Trennvorgang unabhängig davon, um welche Art von Separator es sich handelt.

6.2 Rechnerische Reproduktion der Versuchsergebnisse

Aus den vorangestellten Überlegungen ergibt sich das in **Bild 15** dargestellte Schema einer im Gegenstrom von Washwasser und suspendiertem Feststoff betriebenen Kaskade aus drei Misch- und Trenneinheiten. Die Gegenstromführung ermöglicht es, den Frischwasserbedarf des Waschprozesses zu minimieren, sodass eine effektive Entsalzung des Bypassstaubs mit einem möglichst geringen Wassereinsatz erzielt werden kann.

Bei den durchgeführten Bandfilterversuchen wurde unter dem Filtertuch in allen Trennstufen jeweils eine klare Flüssigkeit abgezogen, der Abscheidegradgrad war somit in allen Stufen sehr hoch. Die Restfeuchte im Filterkuchen betrug ca. 35 %, der TS-Gehalt entsprechend ca. 65 %.

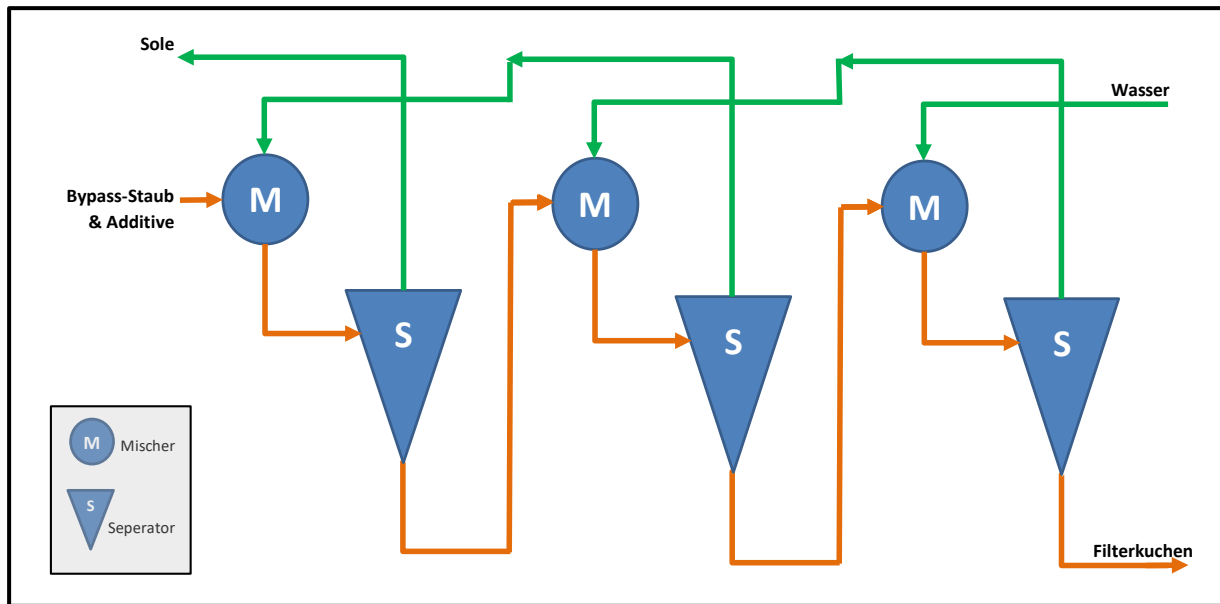


Bild 15: Schema des Simulationsmodells eines 3-stufigen Gegenstrom-Waschprozesses

Der eingesetzte Bypassstaub wurde während der Versuche mehrfach analysiert, als Basis dieser Simulationsrechnung werden die Daten einer aus elf Einzelproben gemischten Durchschnittsprobe herangezogen. Aus den Messdaten der Chlorid-, Sulfat- und Alkali-Gehalte lassen sich mit den aufgeführten Annahmen die maßgeblichen Salz- und Freikalkgehalte des eingesetzten Staubes wie beschrieben berechnen. Diese für die Simulationsrechnung relevanten Daten sind in der folgenden **Tabelle 10** zusammengestellt.

Tabelle 10: Zusammensetzung des eingesetzten Bypassstaubes

gemessene Werte		Annahmen	berechnete Werte	
Komponente	Gehalt in [%] (glvh.)		Komponente	Gehalt in [%] (glvh.)
Cl	4,63	100 % löslich		
SO ₃	8,35	davon 28 % löslich	K ₂ SO ₄	5,10
CaO	48,15	davon 80 % freier Kalk	CaO _{frei}	38,50
K ₂ O	6,92		KCl	8,90
Na ₂ O	0,44		NaCl	0,63
			Inert (Rest)	46,90

Neben dem Bypassstaub wurde eine 24 %ige CaCl₂-Lösung (Dichte ca. 1,3 kg/l) in den Suspensionsbehälter aufgegeben, die als Verunreinigung einen NaCl-Gehalt von 1,5 % und einen KCl-Gehalt von 0,2 % aufwies. Während der beprobten Versuchszeit wurden 14 l dieser Lösung zu jeder Suspensionscharge von ca. 60 kg Bypassstaub hinzugegeben. Dies entspricht bezogen auf den gesamten Sulfat-Gehalt der Bypassstäube in etwa einer stöchiometrischen Zugabe, bezogen auf den deutlich geringeren löslichen Sulfat-Anteil jedoch einer erheblichen Überdosierung. Die spezifische Additiv-Zugabe betrug 0,3 kg der 24 %igen CaCl₂-Lösung je kg Bypassstaub.

Mit diesen Daten und der Zusammensetzung des Bypassstaubes entsprechend **Tabelle 10** lässt sich nun errechnen, welche Komponenten je kg Bypassstaub in Lösung gehen. Diese Ergebnisse sind in **Tabelle 11** aufgetragen.

Tabelle 11: Berechnete Salzzusammensetzung

Komponente	aus Bypassstaub in [g/kg BS]	aus CaCl ₂ - Additiv in [g/kg/BS]	Umsatz bei Sulfatfällung in [g/kg BS]	gelöstes Salz in [g/kg BS]	Anteil in [%]
K ₂ SO ₄	51,0		-51,0	0,0	0,0
KCl	89,0	0,8	43,7	133,5	63,8
NaCl	6,3	6,0		12,3	5,9
CaCl ₂		96,0	-32,5	63,5	30,3

Das Verhältnis dieser Komponenten bleibt im gesamten Folgeprozess konstant, da davon ausgegangen wird, dass im primären Suspensionsmischer alle löslichen Salze in Lösung gehen und auch die beschriebene Sulfatfällung abgeschlossen wird. In der folgenden Berechnung des Waschprozesses wird daher an Stelle der einzelnen Komponenten nur der jeweilige Salzgehalt betrachtet, dessen Zusammensetzung der obigen Tabelle entspricht.

Die Frischwasserzugabe auf den Waschprozess lag während des beprobten Versuchszeitraumes im Mittel bei ca. 1,8 l/kg Bypassstaub, sodass je Charge 108 l Frischwasser aufgegeben wurden.

Mit diesen Daten und den für die Beschreibung des Trennvorgangs notwendigen Parametern des Trenngrades und des TS-Gehaltes im abgeschiedenen Feststoff ist nun eine Berechnung des 3-stufigen Prozesses möglich, aus der sich die Zusammensetzung der Produkte des Prozesses, der Salzsole und des Filterkuchens, ergibt.

Da bei allen Versuchen die Filtrate als klare und somit feststofffreie Flüssigkeit vorlagen, wird der Trenngrad in der folgenden Berechnung zu 99 % bzw. 100 % angenommen. Der TS-Gehalt im abgeschiedenen Feststoff wurde in den durchgeführten Versuchen am Ausgang des Prozesses zu ca. 65 % bestimmt, dieser Wert wird in der Berechnung für alle Trennstufen angenommen.

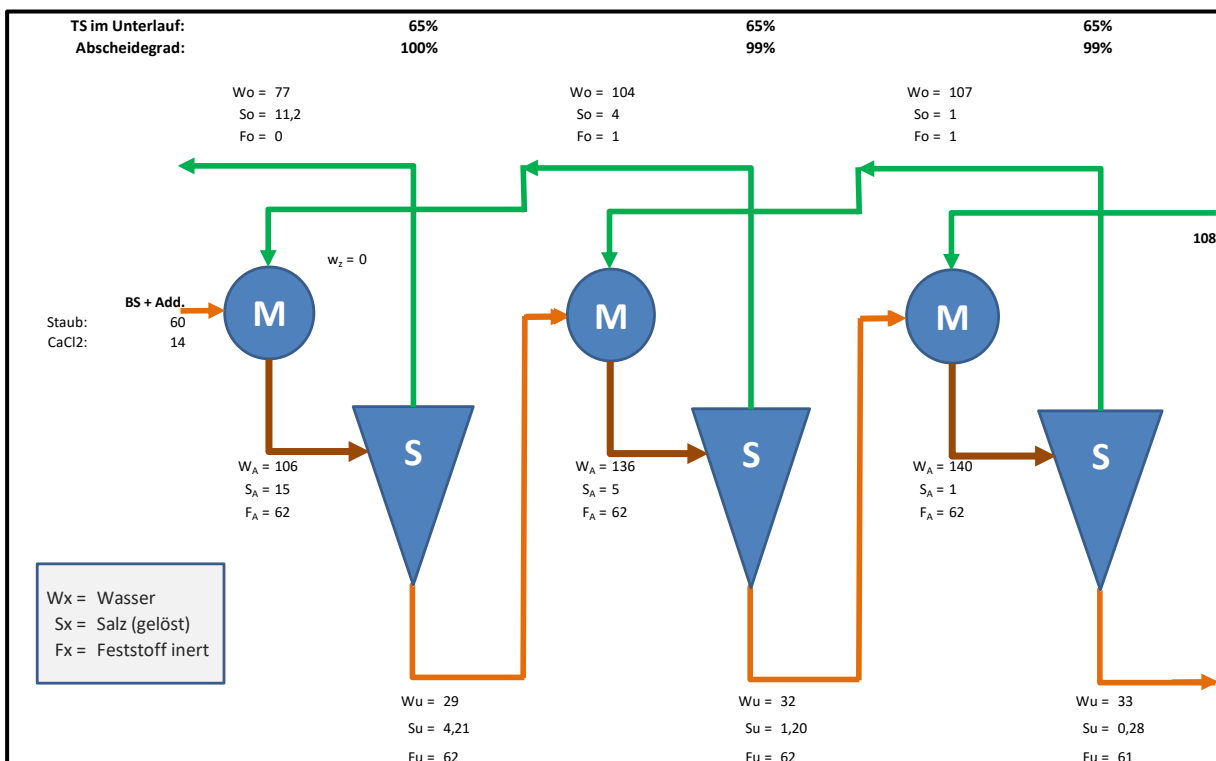


Bild 16: Berechnung des Waschprozesses bei den Filterversuchen (Zahlenangaben in kg/Charge)

Aus dem im **Bild 16** berechneten Zahlenbeispiel der Konzentrationsverläufe ist zu erkennen, dass ein Bypassstaub mit der in **Tabelle 10** aufgeführten Zusammensetzung, der somit einen Gehalt an löslichen Salzen von 14,6 % aufweist (Summe aus K_2SO_4 -, KCl- und NaCl-Gehalt), durch die dreistufige Gegenstromwäsche mit einer Frischwasserzugabe von 1,8 l/kg Bypassstaub auf einen Restgehalt von 0,28 kg Salz je 61 kg Feststoff gewaschen wird. Da die in **Tabelle 11** angegebene Salzzusammensetzung einen Cl-Anteil von 43,6 % aufweist, ergibt sich ein Chlorgehalt im Filterkuchen von 0,2 %. Dies entspricht recht genau dem Mittelwert aller während der Versuche gemessenen Chlorid-Daten (0,095 - 0,274 % Cl) und bestätigt somit, dass die durchgeführte Berechnung die realen Verhältnisse widerspiegelt.

Dabei entspricht die Trockensubstanz des anfallenden Filterkuchens annähernd der ursprünglich aufgegebenen Bypassstaubmenge, da die heraus gewaschenen Salze durch die Einbindung von Hydratwasser ausgeglichen werden.

Die als zweites Produkt erzeugte Sole weist einen Salzgehalt 11,2 kg gelöstem Salz je 77 l Wasser auf, somit also von ca. 12,7 %. Auch dieser Wert weist eine gute Übereinstimmung mit den Trockenrückständen der eingedampften Sole-Proben auf, an denen Salzgehalte von 11,7 - 15,1 % ermittelt wurden.

6.3 Kriterium zur Festlegung der Anzahl der Verfahrensstufen

Ziel des Waschprozesses ist es, einerseits den aufgegebenen Bypassstaub möglichst vollständig zu entsalzen und andererseits möglichst wenig Wasser einzusetzen, um eine hochkonzentrierte Salzsole zu erhalten und den Aufwand für die nachgeschaltete Wasserverdampfung und Kristallisation zu minimieren. Diesem Ziel wird durch die gewählte Gegenstromführung, bei der die Salzlösung in mehreren Stufen aufkonzentriert und der Feststoff entsprechenden entsalzt wird, entsprochen. Im Folgenden wird nun ein Kriterium entwickelt, wie viele Stufen dieser Waschprozess aufweisen sollte, um der formulierten Anforderung optimal zu entsprechen.

Als Modell dient wiederum die in **Bild 15** dargestellte Kaskade von Misch- und Trennstufen. Rechnerisch können nun diverse Parameter variiert und deren Einfluss auf das Gesamtergebnis des Prozesses untersucht werden. Diese Untersuchungen sollen sich jedoch in einem Rahmen bewegen, der auch technisch umsetzbar ist. So macht es beispielsweise wenig Sinn, eine Restfeuchte des Feststoffs von kleiner 10 % anzunehmen, da kein Trennapparat bekannt ist, der mit den gegebenen Stäuben ein solches Ergebnis realisieren kann. Dagegen ist eine rechnerische Variation der Stufenzahl des Prozesses auch apparatetechnisch umsetzbar. Daher wird zunächst die Anzahl der Stufen variiert und die daraus resultierende Veränderung auf die Prozessparameter untersucht.

Für das Berechnungsbeispiel wird wiederum der in **Tabelle 10** aufgeführte Bypassstaub betrachtet und die Wasserzugabe so variiert, dass sich im Filterkuchen ein Rest-Cl-Gehalt von 0,3 % ergibt. Je mehr Trennstufen im Gegenstrom betrieben werden, umso geringer ist der dafür notwendige Wasserbedarf. Andererseits wird für die Trennstufen auch hier angenommen, dass der Feststoffgehalt des Filterkuchens 65 % beträgt und der Filterkuchen somit eine Restfeuchte von 35 % aufweist. Da je kg Bypassstaub etwa ein kg Trockensubstanz des Filterkuchens entsteht bedeutet dies, dass ca. ein halber Liter Wasser je kg Bypassstaub als Restfeuchte im Filterkuchen verbleibt. Von der insgesamt zugeführten Frischwassermenge findet sich also nur derjenige Anteil in der Salzsole wieder, der nicht als Restfeuchte (und Hydratwasser) im Filterkuchen verbleibt. Dieser Wassergehalt der Sole ist ent-

scheidend für die auf den Waschprozess folgende Eindampfung der Salze. Er sollte einerseits möglichst gering sein, um den Energiebedarf des Folgeprozesses zu minimieren, andererseits sollte auch die Sättigungskonzentration der Salzlösung deutlich unterschritten werden, um unkontrollierten Ausfällungen vorzubeugen.

In **Bild 17** ist veranschaulicht, wie der für die gewünschte Entsalzung notwendige Wasseranteil in der Salzsole mit zunehmender Stufenzahl abnimmt. Dabei wurde die Entsalzung des in **Tabelle 10** angegebenen Bypassstaubes sowohl ohne als auch mit Sulfatfällung betrachtet. Bei der Sulfat-Fällung wurde mit einer stöchiometrischen Zugabe der CaCl_2 -Lösung gerechnet.

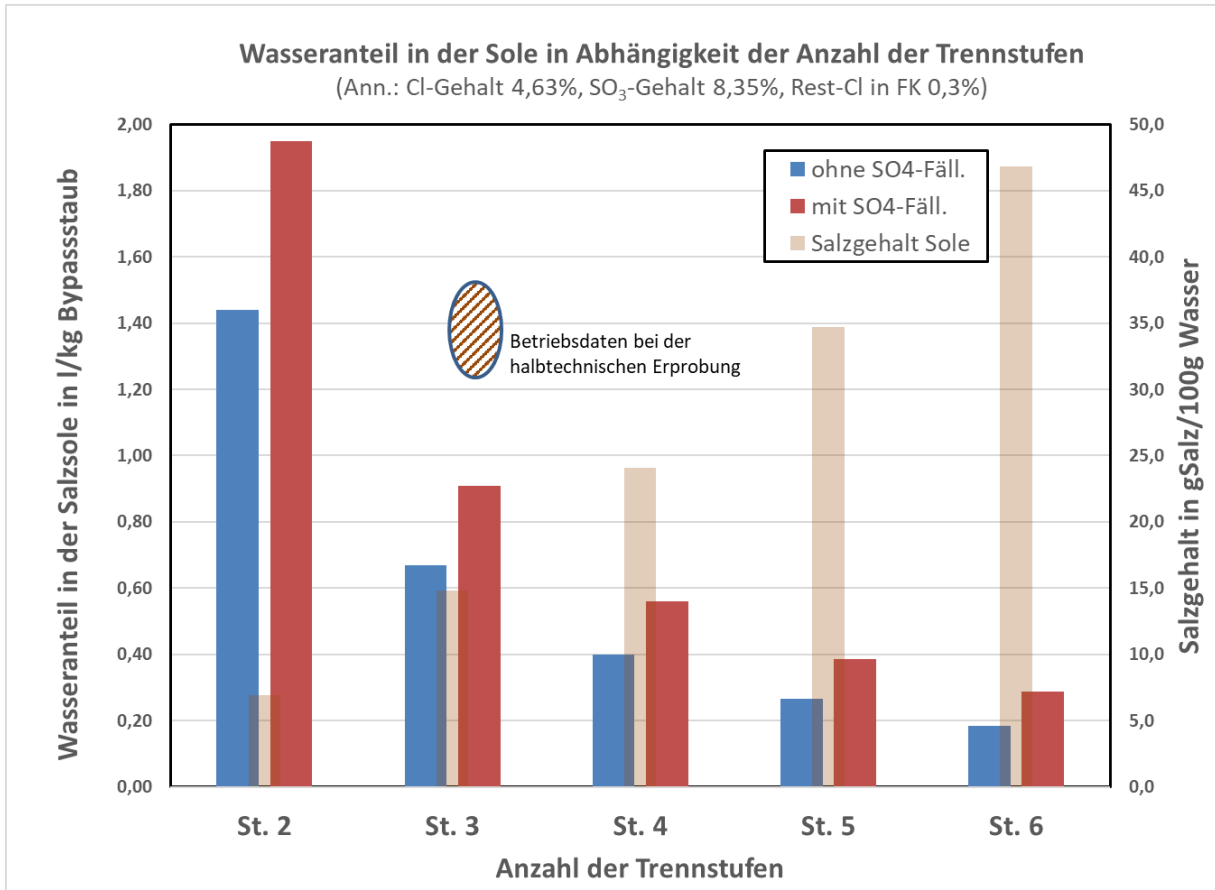


Bild 17: Berechnung des Wasseranteils in der Salzsole in Abhängigkeit der Anzahl der Prozessstufen für den in **Tabelle 10** aufgeführten Bypassstaub

Zu erkennen ist der erhebliche Abfall des Wassergehaltes der Sole durch die Steigerung der Stufenzahl, wobei immer eine Entsalzung bis auf einen Rest-Chlorgehalt im Filterkuchen von 0,3 % berechnet wurde. Bei den an der dreistufigen Testanlage durchgeführten Versuchen lag der Wasseranfall in der Sole bei ca. 1,2 – 1,5 l je kg Bypassstaub und somit deutlich oberhalb der errechneten Werte. Dies ist jedoch plausibel, da bei dem Versuchsbetrieb mit deutlich überstöchiometrischer CaCl_2 -Zugabe gefahren wurde und auch ein geringerer Rest-Chlorgehalt im Filterkuchen erzielt wurde.

Ebenfalls in **Bild 17** ist auch der sich mit Sulfatfällung ergebende Salzgehalt der Sole aufgetragen. Dieser nimmt bei Abnahme des Wasseranteils entsprechend zu und liegt bei einem theoretischen Betrieb mit 6 Stufen über 400 g/l und damit auch oberhalb der Sättigungsgrenze der Salzlösung. Ein Betrieb mit 5 Stufen erscheint dagegen noch beherrschbar, sofern die Temperatur der Sole nicht unter 40 °C fällt. Für einen in allen Betriebssituationen sicher beherrschbaren Anlagenbetrieb sollte

die Stufenanzahl jedoch maximal vier betragen, da mit dieser Auslegung sowohl der Wasseranfall in der Sole mit $< 0,6$ l/kg Bypassstaub gering gehalten und andererseits ein sicherer Abstand zu der von der Salzzusammensetzung abhängigen Sättigungsgrenze eingehalten wird.

Alle genannten Daten gelten nur für den betrachteten Bypassstaub. Maßgeblich für die Bilanzen ist weniger die zu waschende Staubmenge als vielmehr die Salz- bzw. Chlorfracht, die mit diesem Staub und dem Fällungsmittel eingebracht wird. Sofern also Bypassstäube mit deutlich abweichendem Chlor- und/oder Sulfatgehalten betrachtet werden, muss die durchgeführte Berechnung entsprechend angepasst und überprüft werden.

7 Fazit

Ziel der im Rahmen des geförderten Entwicklungsprojektes durchgeführten Untersuchungen war es, die technische Anwendbarkeit eines neu entwickelten Verfahrens zur Verwertung von Bypassstäuben der Zementindustrie nachzuweisen. Zu diesem Zweck wurde eine halbtechnische Versuchsanlage konzipiert und errichtet, an der im halbtechnischen Maßstab mehrwöchige Betriebsversuche durchgeführt wurden, um mit den erhaltenen Betriebsdaten eine sichere Grundlage für die robuste Auslegung einer großtechnischen Anlage zu entwickeln.

Damit konnte der Nachweis geführt werden, dass die stoffliche Verwertung der erhaltenen Produkte uneingeschränkt möglich ist und somit neben der optimierten Ressourceneffizienz auch die angestrebte Vermeidung von CO₂-Emissionen gewährleistet werden kann.

Einschränkungen des ursprünglich vorgesehenen Messprogramms ergaben sich jedoch durch eine Reihe von Betriebsproblemen an der Versuchsanlage, aufgrund derer die Betriebsbedingungen nicht in dem ursprünglich vorgesehenen Umfang variiert werden konnten. Die erhaltenen Daten lieferten jedoch eine tragfähige Grundlage für den Entwurf eines rechnerischen Simulationsmodells, mit dem einerseits eine gute Reproduktion der Messdaten möglich ist, und das andererseits eine rechnerische Variation der wesentlichen Prozessparameter ermöglicht. Aus diesem Wege konnte ein erhebliches Optimierungspotenzial hinsichtlich des Waschwasserbedarfs aufgezeigt werden.

Als Konsequenz aus den aufgetretenen Betriebsproblemen ist eine grundsätzliche Überarbeitung der für die Fest-Flüssig-Trennung eingesetzten Verfahrenstechnik vorgesehen. Neben bereits durchgeführten Labortests sind im Anschluss an dieses Vorhaben daher bereits weitere halbtechnische Untersuchungen geplant und terminiert, um die Eignung einer alternativen Trenntechnik zu testen.

Das ursprüngliche Ziel der Verfahrensentwicklung, nach dem nach erfolgreicher technischer Erprobung im Labor- und Technikumsmaßstab die Installation einer Pilotanlage vorgesehen wird, bleibt somit bestehen. Hierzu hat bereits ein namhafter deutscher Zementhersteller seine Absicht erklärt, diese Anlage auf dem Werksgelände eines Zementwerkes zu errichten und zu betreiben.

8 Literaturverzeichnis

- [BON71] Bonn, W. und Bosshard, U.: Betriebserfahrungen und Gedanken zur Projektierung von Beipaaanlagen. VDZ-Kongreß „Verfahrenstechnik der Zementherstellung“, Düsseldorf 1971
- [CEM21] CEMBUREAU (Hg.): Activity Report 2020. Brüssel, 2021
- [DEU94] Deutsche Patentschrift DE 4442563 A1. Verfahren zur Behandlung und Verwertung von Bypass-Stäuben aus dem Zementherstellungsprozess.
- [DEU10] Deutsche Patentschrift DE 102010019100 A1. Verfahren zum Gewinnen von Kalisalz aus einem Zementbypassprodukt, Verfahren zum Herstellen von Zement, Verfahren zum Herstellen von Kaliumsulfat sowie Verfahren zum Gewinn von drei unterschiedlichen Salzen
- [EUR06] Europäische Patentschrift EP 1923366 B1. Verfahren zur Aufarbeitung von Bypassstäuben und hieraus erhältliche Produkte
- [EUR12] Europäische Patentschrift EP 2699524 A1. Method for processing and utilizing bypass dusts obtained during the production of cement
- [HEI08] Heidmann, I.; Calmano, W.: Koppelung von Elektrokoagulation und Elektroflotation für die Behandlung Schwermetall kontaminierter Abwässer – Schlussbericht zum Projekt. Technische Universität Hamburg Harburg, Institut für Umwelttechnik und Energiewirtschaft, 2008
- [INT16] Internationale Patentveröffentlichung WO/2016/189374 A1. Method und device for treating and utilising bypass dusts
- [LOC00] Locher, Friedrich W.: Zement : Grundlagen der Herstellung und Verwendung, Verlag Bau+Technik, 2000 – ISBN 978-3-7640-0400-2
- [MÖC11] Möck, A.: Eindüsssysteme in der Rauchgasreinigung – Neubau von zwei Sprühtrocknern mittels neuer Düsenteknik im AHKW Neunkirchen/Saar. VDI-Tagung „Betriebsmittel in der Rauchgasreinigung“, Bremen, Nov. 2011
- [SCH03] Schöffmann, H.: Gas-Bypass-Anlagen zur Beherrschung von Chlorid-Kreisläufen im Zementwerk. Quelle: <http://institute.unileoben.ac.at/ghiwww/pdf/schoeffmann.pdf>
- [SCH07] Schneider, C.; Schulz, M.; Hamann, B.: Production of glass products – a possible new way of utilizing dusts from the cement industry. Cement International, 1/2007, Vol. 5
- [SCH90] Schütte, R. und Kupper, D.: Die Bedeutung von Kreislaufbetrachtungen für Produktqualität und Umweltverträglichkeit der Zementherstellung. Zement-Kalk-Gips 43(1990), Heft 12, S. 565 – 570
- [SIP15] Sipple, E.-M.; Müllner, J.: A green building in a grey cement plant – Transforming bypass dust into industrial salt with the ReduDust Process. Zement-Kalk-Gips (2015), Heft 11
- [SPR82] Sprung, S.: Technologische Probleme beim Brennen des Zementklinkers, Ursache und Lösung. Schriftenreihe der Zementindustrie. Heft 43, Beton-Verlag, Düsseldorf 1982

- [USG21] United States Geological Survey: Mineral Commodity Summaries: Cement Statistics and Information 2021, <https://www.usgs.gov/centers/national-minerals-information-center/cement-statistics-and-information>
- [VDZ21] Verein Deutscher Zementwerke e.V. (Hrsg.): Zahlen und Daten: Zementindustrie in Deutschland 2021; Stand August 2021, Berlin, 2021
- [VER12] Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln (Düngemittelverordnung – DüMV); Ausfertigungsdatum: 05.12.2012, zuletzt geändert durch Art. 1 V v. 2.10.2019 | 1414