

Auswirkungen des Einsatzes von Abfällen bei der Zementherstellung auf die Spurenelementgehalte von Zement und Beton

M. Achternbosch, K.-R. Bräutigam, N. Hartlieb, C. Kupsch, ITAS; P. Stemmermann, U. Richers, ITC

Einführung

Um Produktionskosten zu senken, werden schon seit Beginn der 80er Jahre Abfälle als Sekundärbrennstoffe gemeinsam mit primären Energieträgern (Kohle, Öl und Gas) in deutschen Zementwerken eingesetzt. Der Gesamtenergiebedarf der deutschen Zementindustrie wurde 2002 zu etwa 35% durch Abfälle abgedeckt. Verwendet werden vor allem Fraktionen aus Industrie- und Gewerbeabfällen, Altreifen, aufbereitete Fraktionen aus Siedlungsabfällen, Tiermehl und -fette sowie Altöl. Daneben werden auch primäre Rohstoffe wie Kalkstein, Mergel und Ton durch sekundäre Rohstoffe wie beispielsweise Gießereialsand, Flugasche, Kalkschlämme oder Stoffe aus der Eisen- und Stahlindustrie substituiert. Auch zur Herstellung von Beton kommen Sekundärstoffe wie Steinkohlenflugasche und technische Schlacken zum Einsatz.

Damit ist die Zementindustrie im Prinzip in der Lage, eine breite Palette von Abfällen zu verwerten. Einschränkend wirkt hier allerdings das Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz, das in Deutschland im Jahr 1996 in Kraft trat. Danach ist bei der Verwertung von Abfällen sicherzustellen, dass diese ordnungsgemäß und schadlos erfolgt. Abfälle können im Vergleich zu herkömmlichen Roh- und Regelbrennstoffen abweichende Spurenelementgehalte aufweisen. Dies kann Auswirkungen sowohl auf die Emissionen der Anlage als auch auf den Eintrag von Spurenelementen aus den Einsatzstoffen in das

Produkt Zement bzw. Beton und damit auf die Umwelt haben. Diese Fragestellung wurde vom Institut für Technikfolgenabschätzung und Systemanalyse (ITAS) in Zusammenarbeit mit dem Institut für Technische Chemie, Bereich Wasser- und Geotechnologie (ITC-WGT) und der Zentralabteilung Technikbedingte Stoffströme (ITC-ZTS) im Auftrag des Umweltbundesamtes untersucht.

In dem Forschungsprojekt wurden zunächst die Eintragspfade von Spurenelementen in Zement und Beton identifiziert und quantifiziert. Anschließend wurde ermittelt, in welchem Maße sich der Spurenelementgehalt von Zement und Beton durch den Abfalleinsatz ändert. Weiterhin wurde der derzeitige Kenntnisstand zum Bindungsverhalten von Spurenelementen in Zementklinker, Zement und Beton und deren Freisetzungverhalten dargestellt [1].

Herstellung von Zement

Wie in Abb. 1 schematisch dargestellt, erfolgt die Herstellung von Zement in zwei Stufen: In einem ersten Schritt wird Zementklinker aus einem Rohstoffgemisch aus Kalkstein, Mergel und Ton, eventuell unter Zugabe von für eine exakte Zusammensetzung von Zementklinker notwendigen Korrekturstoffen (z. B. Sand und Eisenerz), in einem Drehrohrföfen bei Temperaturen von 1250-1500 °C gebrannt. Durch Zumahlen von Gips und anderen Zumahlstoffen (Kalkstein, Hütensand, Steinkohlenflugasche, Trass, etc.) erfolgt dann die Herstellung der verschiedenen Normalzemente [2].

Vorgehensweise

Die mit dem Einsatz von Abfällen verbundenen Änderungen der Spurenelementgehalte von Klinker, Zement und Beton wurden mit Hilfe von Modellrechnungen abgeschätzt. Da bei den derzeit in Europa angewandten Produktionsverfahren zur Herstellung von Zement keine Abfälle anfallen – alle Filterstäube und Bypassstäube werden in den Produktionsprozess zurückgeführt bzw. als Zumahlstoff zur Zementherstellung genutzt – und die emittierte Menge an Spurenelementen im Vergleich zur eingetragenen Spurenelementmenge vernachlässigbar gering ist, kann davon ausgegangen werden, dass die Gesamtmenge der eingetragenen Spurenelemente in das Produkt Zement gelangt (mit Ausnahme von Quecksilber).

Um belastbare Ergebnisse zu erhalten, müssen zunächst repräsentative Werte für die Spurenelementgehalte der Einsatzstoffe vorliegen. Da dies zu Beginn der Studie nicht der Fall war, bestand ein wesentlicher Teil der Arbeit im Forschungsprojekt darin, eine Datenbasis zu den Spurenelementgehalten der einzelnen Einsatzstoffe zu erstellen. Zusätzlich zu den Mittelwerten liegen in vielen Fällen auch Angaben zu möglichen Bandbreiten der Spurenelementgehalte der Einsatzstoffe vor. Eine ausführliche Beschreibung der Datenbasis ist in [1] gegeben.

Folgende Untersuchungen wurden durchgeführt:

- Modellrechnungen zur Bestimmung des Beitrags einzel-

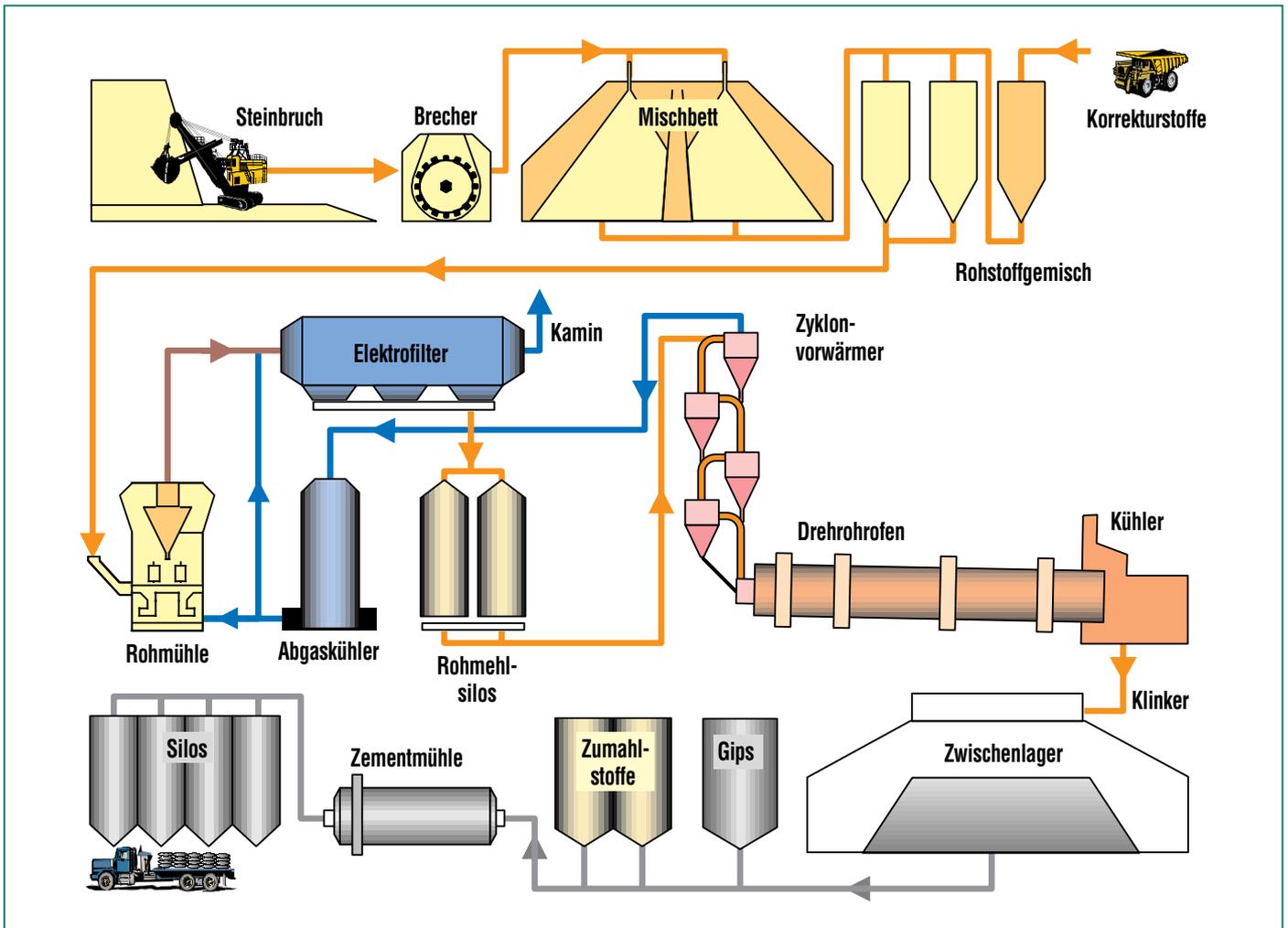


Abb. 1: Schematische Darstellung der Zementherstellung.

ner Einsatzstoffe zum Spurenelementgehalt im Portlandzement (Mittelwerte). Grundlage für diese Rechnungen sind die in Deutschland im Jahr 1999 verwendeten Einsatzstoffe nach Art und Menge sowie deren mittlere Spurenelementgehalte.

- Rechnungen für Modellanlagen auf der Basis realitätsnaher Szenarien für den Einsatz unterschiedlicher primärer und sekundärer Roh- und Brennstoffe. Ziel dieser Rechnungen

war es, die Bandbreite der Spurenelementkonzentrationen im Zement abzuschätzen und Aussagen zu treffen, ob der Einsatz von Sekundärstoffen zu einer Erhöhung der Konzentration bei bestimmten Spurenelementen im Zement führt.

- Modellrechnungen zur Bestimmung des Beitrags einzelner Einsatzstoffe zur Spurenelementkonzentration im Beton. Auch hier wurden unterschiedliche Szenarien be-

trachtet, um die Bandbreite der Spurenelementkonzentrationen im Beton abschätzen zu können.

- Untersuchungen zum Freisetzungsverhalten von Spurenelementen im Beton zur Abschätzung möglicher Umweltauswirkungen.

Berücksichtigt wurden die Spurenelemente Antimon, Arsen, Blei, Cadmium, Chrom, Kobalt, Kupfer, Nickel, Thallium, Zinn, Vanadium und Zink.

Ergebnisse

Beitrag einzelner Einsatzstoffe zu den Spurenelementkonzentrationen im Portlandzement

Die Ergebnisse der Rechnungen zeigen, dass primäre Rohstoffe, die zu ca. 85% den Massenstrom der Zementherstellung bestimmen, den wichtigsten Eintragspfad für Spurenelemente darstellen (Abb. 2, Antimon und Blei). Von Bedeutung sind aber auch sekundäre Brennstoffe und Rohstoffe, die jeweils einen Anteil von lediglich 1,5% am Massenstrom haben. Im Falle von Antimon tragen sekundäre Brennstoffe mit ca. 30% zum Spurenelementeintrag in den Zement bei. Bei den sekundären Rohstoffen liefern für alle betrachteten Spurenelemente insbesondere die Ersatzstoffe aus der Eisen- und Stahlindustrie sowie Steinkohlenflugaschen nennenswerte Beiträge zur Spurenelementkonzentration im Zement. Regelbrennstoffe und Zuschlagstoffe mit einem Anteil von jeweils ca. 6% am Massenstrom liefern nur einen geringen Beitrag.

Szenarienrechnungen zur Abschätzung der Änderung des Spurenelementgehalts von Portlandzement aufgrund des Einsatzes von Sekundärstoffen

Bei diesen für eine Modellanlage durchgeführten Rechnungen wurden verschiedene Szenarien unterschiedlicher Rohmehl- sowie unterschiedlicher Brennstoffzusammensetzungen betrachtet. Neben den Mittelwerten der Spurenelementkonzentrationen in den Einsatzstoffen wurden auch deren Bandbreiten berücksichtigt. Dies ermöglicht eine Aussage darüber, ob eine Änderung der Spurenelementkonzentration im Zement eindeutig auf den Einsatz von Sekundärstoffen oder aber lediglich auf die Bandbreite der Spurenelementkonzentrationen in den Einsatzstoffen zurückzuführen ist. Die folgenden Szenarien wurden untersucht:

Szenario 1: nur primäre Einsatzstoffe unter Verzicht auf Korrekturstoffe. Die Einsatzstoffe sind so gewählt, dass der Spurenelementgehalt im Zement möglichst gering ist.

Szenario 2: nur primäre Einsatzstoffe und Korrekturstoffe; die Verwendung von Korrekturstoffen ist eine für Deutschland typische Situation.

Szenario 3: „worst-case“-Szenario. Kombination von primären und sekundären Roh- und Brennstoffen so, dass die höchsten Spurenelementkonzentrationen auftreten.

Abb. 3 zeigt ausgewählte Ergebnisse dieser Berechnungen. Ein Anstieg der Konzentration im Zement aufgrund des Abfalleinsatzes lässt sich für Antimon, Cadmium und Zink eindeutig nachweisen. Für Blei und Kobalt ist der Anstieg weniger deutlich. Für alle anderen untersuchten Spurenelemente (s. Beispiel Chrom in Abb. 3) weisen die Rechnungen nicht auf signifikante Effekte durch den Abfalleinsatz hin.

Die Ergebnisse dieser Modellrechnungen sind durch Messwerte in einem Zementwerk, in dem über Jahre bei steigendem Sekundärstoffeinsatz die Konzentrationen der Spurenelemente im Klinker und in Zementen verfolgt wurden, bestätigt worden [3].

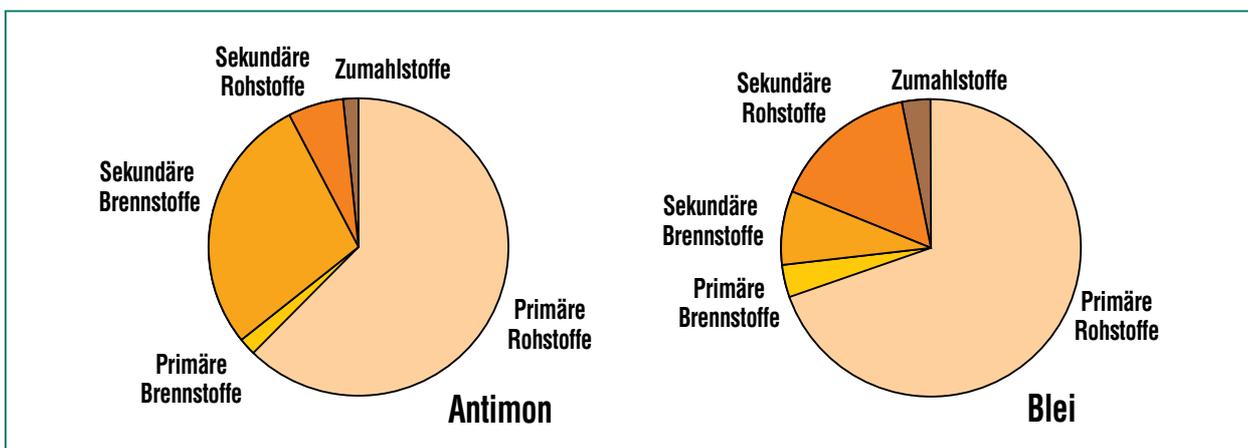


Abb. 2: Anteil einzelner Eintragspfade am Gesamtgehalt von Antimon und Blei im Portlandzement.

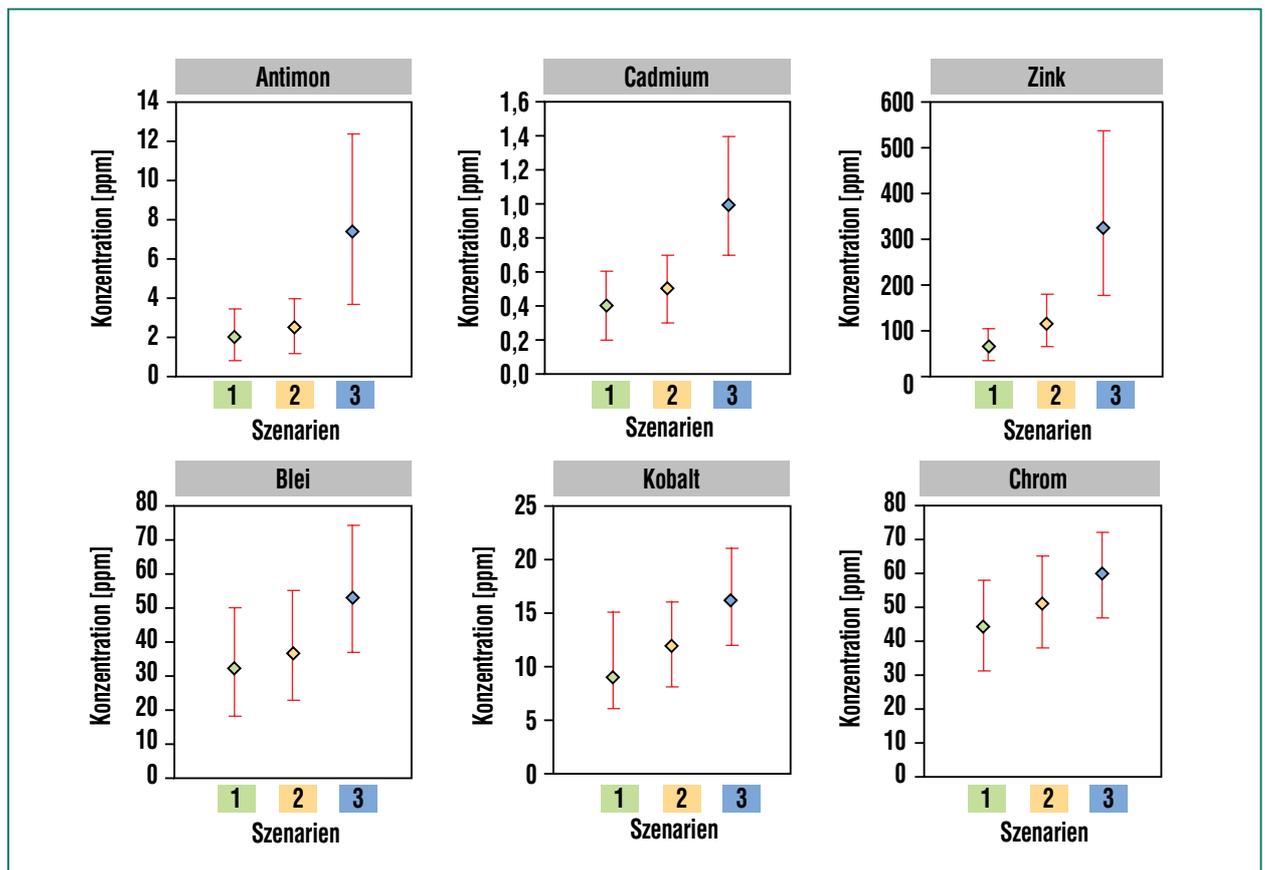


Abb. 3: Mittelwerte der Spurenelementkonzentration und deren Bandbreiten im Portlandzement in den Szenarien 1, 2 und 3.

Beitrag einzelner Einsatzstoffe zu den Spurenelementkonzentrationen im Beton

Um eine möglichst große Bandbreite der Spurenelementkonzentrationen im Beton abzudecken, wurden vier unterschiedliche Betonzusammensetzungen untersucht: als Zement wurde Hochofenzement bzw. Portlandzement gewählt – beide unterscheiden sich deutlich in ihren Spurenelementgehalten – als Zuschläge wurde Sand/Kies (spurenelementarm) bzw. Basalt/Schlacke (spurenelementreich) verwendet. Als weiterer Bestandteil von Beton wurde Steinkoh-

lenflugasche (2 Massen-%) festgelegt. Die Berechnungen zeigen, dass Zement, Steinkohlenflugasche und die Zuschlagstoffe Basalt und Schlacke wichtige Eintragspfade für Spurenelemente in den Beton darstellen. Hierbei spielt die Steinkohlenflugasche trotz der geringen anteiligen Einsatzmenge eine wichtige Rolle, da sie vergleichsweise für viele Spurenelemente hohe Gehalte aufweist (siehe Blei, Abb. 4). Dagegen tragen bei der Zementherstellung eingesetzte sekundäre Einsatzstoffe zum Spurenelementgehalt des Betons nur im geringen Maße bei; eine Ausnahme ist Zink. In diesem Fall wirkt

sich der Einsatz von sekundären Brennstoffen wie Altreifen und Altöl und von sekundären Rohstoffen aus der Eisen- und Stahlindustrie bei der Zementherstellung deutlich aus.

Freisetzungverhalten von Spurenelementen in Beton

Für das Freisetzungverhalten von in Beton enthaltenen Spurenelementen ist nicht der absolute Spurenelementgehalt entscheidend, sondern der potenziell mobilisierbare Anteil.

Die Basis für die Spurenelementfreisetzung aus Beton wird zum Teil bereits bei der Zementher-

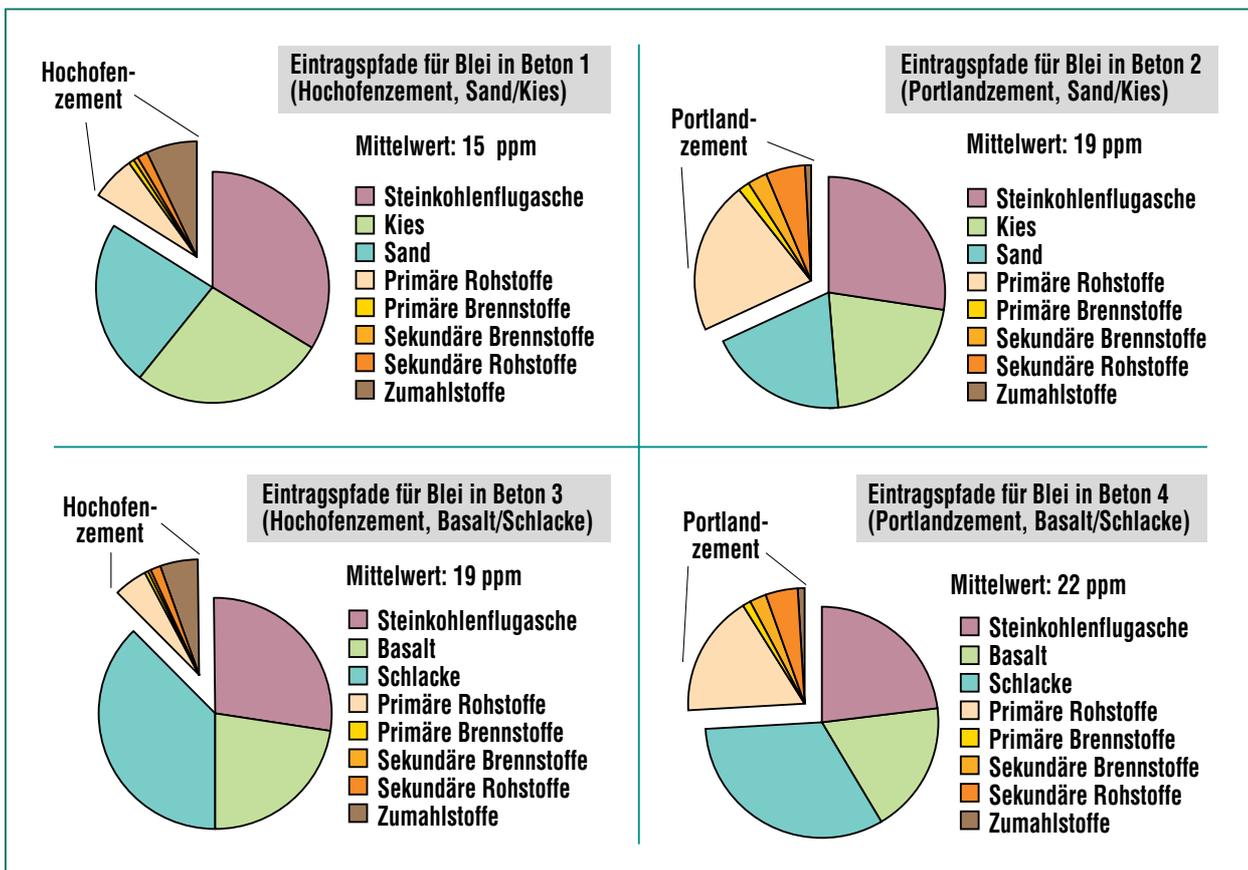


Abb. 4: Mittlere Bleikonzentrationen in vier modellierten Betonen. Anteil der einzelnen Einsatzstoffe am Bleigehalt des Betons.

stellung gelegt. In Zement werden Spurenelemente aus dem eigentlichen Brennprozess und über prozessfremde Zumahlstoffe (Haupt- und Nebenbestandteile, Gips, Zementzusätze) eingetragen. Der aus dem Brennprozess stammende Anteil nichtflüchtiger Spurenelemente wie z. B. Chrom, Kupfer und Nickel, wird vorwiegend über die Klinkermineralien an die Zementhydrate weitergegeben. Ihre Freisetzung hängt daher in erster Näherung von der Stabilität dieser Zementhydrate gegen Verwitterung ab. Die leichter flüchtigen Spurenelemente wie z. B. Cadmium, Blei und Thallium werden bei

der Zementherstellung vorwiegend in leicht löslichen Anteilen von Filterstäuben bzw. Bypassstäuben fixiert, die dem Zement zugemahlen werden. Sie sind nach der Hydratation im Bereich des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ angereichert. Für ihre Freisetzung ist daher die Stabilität der Hydroxide gegen Verwitterung entscheidend.

Steinkohlenflugasche als Zusatzstoff für Beton reagiert in gleicher Weise wie die Zementbestandteile und geht letztlich mit dem gesamten Spurenelementinventar im Zementstein auf. Zuschläge und Pigmente haben ebenfalls einen großen Anteil am gesamten Spurenelementgehalt von Beton,

sie zeichnen sich jedoch durch eine niedrige Löslichkeit der Spurenelemente und/oder eine kleine spezifische Oberfläche aus. Damit tragen sie nur im geringen Maße zur mobilen Spurenelementfracht bei.

Bereits wenige Stunden nach dem Anmachen von Frischbeton werden Spurenelemente nahezu vollständig im hoch alkalischen Bindemittel Zementstein fixiert. Das Bindemittel ist im Bereich pH 12-12,5 stark gepuffert. Solange der Puffer wirksam bleibt, bildet er für Spurenelemente eine stabile Senke. Dies gilt im Allgemeinen über den gesamten Nutzungszeitraum.

Nach dem Abriss eines Bauwerks ist die Art der Verwertung für das Gefährdungspotenzial durch Spurenelemente entscheidend. Liegen Zementstein bzw. Beton in gebrochener Form vor, so verwittert der Betonbruch wegen der vergrößerten Oberfläche unter normalen Umweltbedingungen beschleunigt, die Pufferwirkung von Zementstein bricht dann schnell zusammen. Die primär gebildeten Hydratphasen werden langsam umgewandelt, wobei die Mobilität von Spurenelementen verändert wird. Die zugrunde liegenden Reaktionen sind nur zum Teil bekannt und werden durch herkömmliche Testverfahren nicht abgebildet. Zur Vermeidung potenzieller Mobilisierungsmechanismen sollte eine Verwertung von Betonbruch räumlich konzentriert erfolgen, um das Pufferpotenzial des Zementsteins möglichst langfristig aufrecht zu erhalten. Im Idealfall sollte gebrochener Altbeton als Betonzuschlag und nicht im ungebundenen Straßenbau verwertet werden. Der Einfluss von Biota (z. B. Pilze,

Algen, etc.) auf die Verwitterung nach der Nutzungsphase ist weitgehend unbekannt.

Zusammenfassung und Ausblick

Die Modellrechnungen ergaben, dass die für die Zementherstellung derzeit genutzten sekundären Einsatzstoffe einen geringen Anstieg der Konzentration einzelner Spurenelemente im Zement und Beton zur Folge haben. Das Langzeitverhalten von Spurenelementen in Beton und die mit möglichen Auswascheffekten verbundenen Auswirkungen auf die Umwelt können derzeit noch nicht abschließend beurteilt werden; hier liegt also weiterer Forschungsbedarf vor.

Nach der Abfallablagerungsverordnung, die im Jahre 2001 in Kraft trat, ist spätestens ab 1. Juni 2005 die Ablagerung von Abfällen nur nach einer Vorbehandlung zulässig. Hierfür müssen bis zu diesem Termin Behandlungsanlagen in ausreichender Kapa-

zität zur Verfügung stehen. Neben Abfallverbrennungsanlagen und mechanisch-biologischen Vorbehandlungsanlagen kommt hierfür insbesondere die Mitverbrennung von Abfällen in Industrie- und Feuerungsanlagen, wie z.B. Zementwerken und Kohlekraftwerken in Frage. Daher ist in Zukunft mit einem weiter zunehmenden Einsatz von Sekundärstoffen in der Zementindustrie zu rechnen. Da die damit verbundenen Auswirkungen auf die Umwelt noch nicht endgültig geklärt sind, sollte darauf geachtet werden, dass durch die Verwendung dieser Stoffe zur Herstellung von Zement und Beton keine nennenswerte Erhöhung der Konzentrationen in den Produkten gegenüber der Verwendung von natürlichen Einsatzstoffen stattfindet.

Literatur

- [1] M. Achternbosch, K.-R. Bräutigam, M. Gleis, N. Hartlieb, C. Kupsch, U. Richers, P. Stemmermann, (2003) *Heavy Metals in Cement and Concrete Resulting from the Co-Incineration of Wastes in Cement Kilns with Regard to the Legitimacy of Waste Utilisation*; FZKA 6923; Forschungszentrum Karlsruhe; Oktober 2003
- [2] DIN EN 197-1, „Zement Teil 1: Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien von Normalzement“, Deutsche Fassung EN 197-1:2000, Februar 2001
- [3] F. Wanzura, B. Wendt, (2003) *Einfluss des Sekundärstoff-Einsatzes auf die Schwermetall-Gehalte in PZ-Klinkern und Zementen*; ZKG International, No. 10, Vol. 56, S. 53-60