

Sachbericht zum Verwendungsnachweis

Teil 1 – Kurzbericht (max. 2 Seiten)

Vorhabenbezeichnung: REMINTA- Recycling mineralischer Fraktionen aus Tailings am Beispiel des Bergeteichs am Bollrich in Goslar	
Zuwendungsempfänger: Geocycle (Deutschland) GmbH Tropowitzstraße 5 22529 Hamburg	Förderkennzeichen 033R266C
Projektleiter Dr. Thorsten Haase	Laufzeit 01.02.2021 – 31.07.2024

1. Ursprüngliche Aufgabenstellung

Im Rahmen des Projektes REMINTA war die Geocycle (Deutschland) GmbH (Geo) in das Teilvorhaben AP 2 (Überprüfung der technischen Einsetzbarkeit der aufbereiteten Mineralik-Fraktion im Baurohrohstoff- und Baubereich) mit dem UAP 2.1 (Definition und Abgleich von Zielgrößen für den Einsatz in Zementproduktion und Deponiebau), UAP 2.3 (Abgleich der Aufbereitungsergebnisse mit den Zielgrößen sowie Maßnahmen zur Produkteinschleusung) und UAP 2.5 (Definition standardisierbarer Eignungsparameter für Mineralik-Fractionen aus Bergeteichmaterial u.ä. Abfallströmen) involviert.

Ziel von UAP 2.1 war die Prüfung der Einsatzfähigkeit der Restmineralik als Rohmaterialkomponente für die Zementklinkerherstellung. Hierfür wurde ein Anforderungskatalog erarbeitet. Dieser muss die Genehmigungssituation, die Rahmenbedingungen aus dem thermischen Produktionsprozess und die Qualitätsanforderungen an das Produkt beinhalten.

Ziel von UAP 2.3 war der Abgleich der chemischen und physikalischen Eigenschaften der aufbereiteten Restmineralik und dem Anforderungskatalog für die gezielte Analyse der Einsatzmöglichkeit der Restmineralik für den Einsatz an einem spezifischen Produktionsstandort. Erste Laborversuche mit der Restmineralik und den standortspezifischen Rohmaterialien sollen Aufschluss über die generelle Eignung geben.

Ziel von UAP 2.5 war die Definition standardisierter Eignungsparameter für den Einsatz von Mineralik-Fractionen aus Bergeteichen u.ä. Abfallströmen für die Anwendung in der Zementklinkerproduktion.

2. Ablauf des Vorhabens

Das Projekt war anfangs durch die Covid Pandemie geprägt. Aufgrund von Zugangsbeschränkungen in den Aufbereitungsinstituten und damit einhergehenden beschränkten Laborkapazitäten für die Versuchsdurchführung sowie der chemischen Analytik bestanden im Jahr 2021 unverschuldete Verzögerungen. Durch die kostenneutrale Verlängerung des Projektes konnten die Laborversuche durchgeführt werden.

Die angedachten Großversuche bei der IBU-tec wurden aufgrund der Covid-Verzögerungen und der zur Verfügung stehenden geringen Menge an aufbereiteter Restmineralik nicht durchgeführt. Die Bewertung der Brennbarkeit des Rohmehles mit der Restmineralik fand anhand von kleineren Laborversuchen statt.

3. Wesentliche Ergebnisse

Für die erste Einschätzung der Qualität und potentiellen Eignung der Restmineralik aus dem REMINTA Projekt wurde die Analytik aus dem REWITA Vorläufer Projekt begutachtet. Es hat sich gezeigt, dass von den Holcim Zementklinker-Produktionsstandorten in Deutschland nur Lägerdorf aufgrund des Kreidevorkommens für die Verwertung der Restmineralik infrage kommt. Aufgrund der hohen Reinheit der Kreide werden entsprechend große Mengen an Korrekturstoffe benötigt, um auf die typische, chemische Zusammensetzung von Zementrohmehl zu kommen. Die Restmineralik kann aufgrund der chemischen Zusammensetzung nicht als typisch reiner Korrekturstoff eingesetzt werden, da eine Mischung aus den benötigten Hauptoxiden (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 und CaO) vorliegt. Die Restmineralik ähnelt chemisch einem schlechten Ton mit niedrigem Al_2O_3 –Gehalt und kann in Lägerdorf als Rohmaterialkomponente eingesetzt werden.

Die hohen Schwermetallgehalte, insbesondere Thallium, verhindern genehmigungsrechtlich den Einsatz der Restmineralik zur Zementklinkerproduktion. Hohe Schwefelgehalte im Rohmehl würden zu Ansätzen im Vorwärmer bis hin zu Blockaden führen und limitieren den Einsatz der Restmineralik als Korrekturkomponente deutlich. Die sehr hohen Bariumgehalte beeinflussen die Qualität des Zementklinkers, da die Bariumionen in das Kristallgitter eingebunden werden und Klinkerphase C_3S destabilisieren, was Einbußen bei den Frühfestigkeiten im Endprodukt Zement zur Folge haben wird.

Der Abgleich mit der Betriebsgenehmigung, den allgemeinen Betriebs- und Produktionsparametern für die Zementklinkerproduktion und Umweltauflagen hat zu der Optimierung der weiteren Aufbereitungsschritte geführt. Die Barytflotation zielt somit auf die Absenkung der Bariumkonzentration in der Restmineralik ab und generiert gleichzeitig ein weiteres Produkt, Schwerspat, für die Bohrindustrie. Die biologische Laugung dient zur Aktivierung der stark verwachsenen, sulfidisch gebundenen Schwermetalle und deren Reduktion, ebenso wie die chemische Laugung.

Für eine gute Reaktivität im Zementdrehrohröfen, bei der das Rohmehl bei bis zu 1450°C in die Zementklinkerphasen übergeht, spielt die Korngröße eine entscheidende Rolle. Das Bergeteichmaterial aus dem REMINTA Projekt wurde bereits für die Flotation aufbereitet und dafür sehr fein aufgemahlen. Somit liegt die Feinheit unterhalb der benötigten typischen Rohmehlfeinheit von $R_{90} < 10\%$. Die Reaktivität des Materials wurde bei der IBU-tec mittels DLA (Dynamische Laborbrennapparatur) nachgewiesen. In der DLA wird Temperatur-/Zeitverlauf während der Zementklinkerproduktion simuliert. Die hohe Feinheit ist für den Standort Lägerdorf von enormer Wichtigkeit, da dieser nicht über eine typische Rohmühle verfügt und somit alle Rohmehlkomponenten mit ausreichender Feinheit angeliefert werden müssen.

Aufgrund der unterschiedlichen chemischen und physikalischen Parameter der Abbauvorkommen für die Zementklinkerproduktion, können keine fixen Parameter für den Einsatz von Mineralik-Fraktionen aus Bergeteichen u.ä. Abfallströmen für die Anwendung in der Zementklinkerproduktion genannt werden. Es wird eine Methodik zur Prüfung der Eignung der Reststoffe vorgestellt.

Sachbericht zum Verwendungsnachweis

Teil 2 – Eingehende Darstellung (max. 20 Seiten)

Vorhabenbezeichnung: REMINTA- Recycling mineralischer Fraktionen aus Tailings am Beispiel des Bergeteichs am Bollrich in Goslar	
Zuwendungsempfänger: Geocycle (Deutschland) GmbH Tropowitzstraße 5 22529 Hamburg	Förderkennzeichen 033R266C
Projektleiter*in Dr. Thorsten Haase	Laufzeit 01.02.2021 – 31.07.2024

1. Durchgeführte Arbeiten und erzielte Ergebnisse des Teilvorhabens

Im Rahmen des Projektes REMINTA war die Geocycle (Deutschland) GmbH (Geo) in dem Teilvorhaben AP2 involviert. Ziel dieses Abschlussberichtes ist es, die Ergebnisse des Arbeitspaketes zusammenzufassen, zu analysieren und eine Gesamtbewertung vorzunehmen. Dieser Bericht gibt einen Überblick über die durchgeführten Arbeiten, die erzielten Ergebnisse und die daraus abgeleiteten Schlussfolgerungen und Empfehlungen.

Einzelbericht zu AP 2: Überprüfung der technischen Einsetzbarkeit der aufbereiteten Mineralik-Fraktion im Baurohrohstoff- und Baubereich

Ziel des AP 2 war die Prüfung der Einsatzfähigkeit der Restmineralik als Rohmaterialkomponente für die Zementklinkerherstellung.

Bei der Zementklinkerproduktion wird ein Rohmehl mit bestimmten chemischen Eigenschaften benötigt, welches im Zyklonvorwärmer mit den Ofenabgasen aufgewärmt, teilweise entsäuert und in der Sinterzone des Drehrohrofens bei 1450 °C zu Zementklinkergranalien gebrannt wird. Diese Klinkergranalien werden in einer Zementmühle (meißt Kugelmühle) mit Zumahlstoffen zu handelsüblichen Zementen vermahlen.

In Tabelle 1 sind die Hauptoxide (CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃) und einige Nebenbestandteile (SO₃, Cl, MgO, Na₂O-Äquivalent) für Klinker, Rohmehl, Kreide (Rohstoff in Lägerdorf) und die REMINTA Restmineralik (REMINTA) aufgeführt. Zwischen dem Klinker und dem Rohmehl gibt es einen Versatz, der mit den Brennstoffaschen erklärt werden kann. Die Analytik der Kreide und des Rohmehles sind dekarbonisiert dargestellt, um eine bessere Vergleichbarkeit zur Klinkeranalytik zu haben. Bei REMINTA wurde darauf verzichtet, weil in diesem Mineral das Calcium nicht zwingend karbonatisch vorliegen muss. Der Analytik ist zu entnehmen, dass die Hauptkomponente im Klinker CaO ist, deshalb müssen die Zementwerke in der Nähe entsprechender Vorkommen errichtet werden. Die Darstellung der Analytik im Dreistoffdiagramm in Abbildung 1 verdeutlicht, dass die Kreide mit weiteren Korrekturstoffen chemisch in der Art

konditioniert werden muss, um die Analytik des Klinkers zutreffen (roter Pfeil). Die chemische Zusammensetzung der Hauptoxide von REMINTA ist hierzu geeignet.

Tabelle 1: Zusammensetzung Zementklinker im Vergleich mit Rohmehl, Kreide und REMINTA

	Klinker	Rohmehl*	Kreide*	REMINTA
	M-%	M-%	M-%	M-%
CaO	67,6	70	95,9	7,9*
SiO ₂	22,1	22,5	4,1	49,7
Al ₂ O ₃	5,2	6,0	0,9	10,0
Fe ₂ O ₃	2,9	3,0	0,2	4,6
SO ₃	0,48	0,53	0,08	13,2
Cl	0,02	0,37	0,03	0,01
MgO	0,9	0,68	0,5	1,01
Na ₂ O-Äquivalent	0,45	0,8	0,2	1,7

* CaCO₃ als CaO umgerechnet

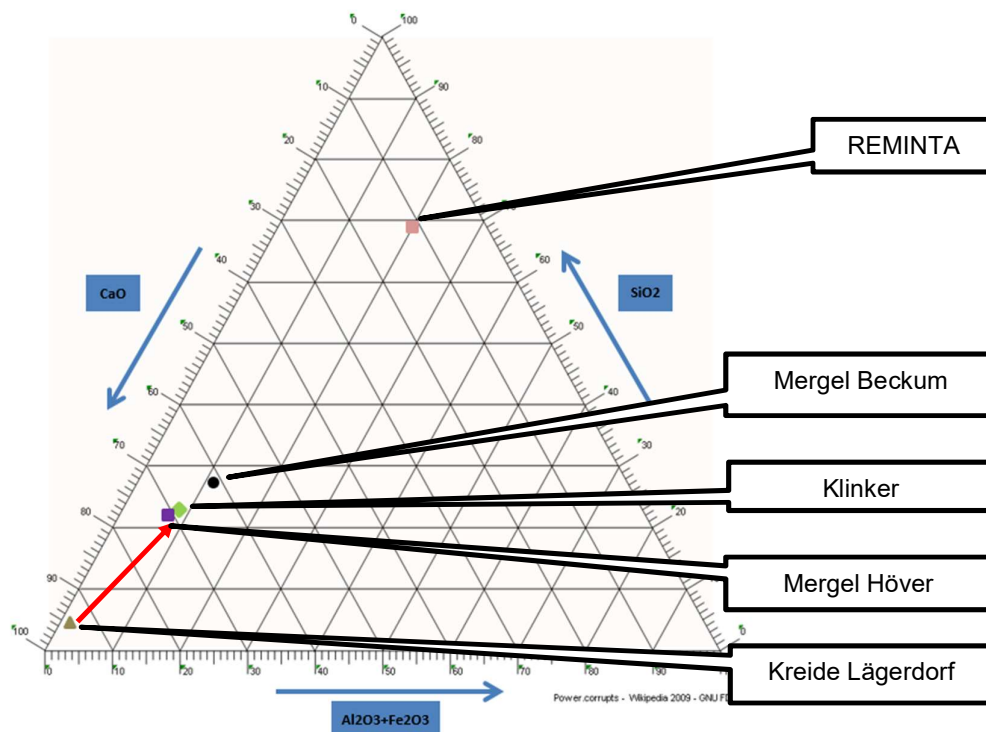


Abbildung 1: Dreistoffdiagramm; Darstellung der chemischen Zusammensetzung von Klinker, Kreide aus Lägerdorf, Mergel aus Höver und Beckum und REMINTA.

In Abbildung 1 sind ebenfalls die Rohmaterialien der anderen beiden Norddeutschen Zementwerke der Holcim dargestellt. Der Mergel in Höver hat fast die optimale Klinkerzusammensetzung und bietet somit kein Potential, um größere Mengen REMINTA aufzunehmen. Der Mergel in Beckum liegt im Dreistoffdiagramm bereits oberhalb vom Klinkers und benötigt somit eine Calcium-reiche Korrekturkomponente, was auf REMINTA nicht zutrifft.

In Tabelle 2 ist die Analytik vom REMINTA Aufbereitungsprozess nach den einzelnen Aufbereitungsschritten und die Anforderungen für den Einsatz als Korrekturstoff für die Zementklinkerproduktion aufgeführt.

Tabelle 2: Chemische Zusammensetzung von REMINTA und Anforderungen für den Einsatz als Rohmaterialkomponente

GV4	GV5	Ag	Al	As	Ba	Ca	Cd	Co	Cu	Cr	Fe	Hg	K	Mg	Mn
		mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
	Flotation Baryt	<10	56.000,00	112,00	113.500,00	54.000,00	7,00	28,00	379,00	106,00	52.200,00	1,00	22.500,00	22.200,00	18.100,00
	Biol. Laugung		55.940,12	111,46	114.071,86	56.743,14	<5	30,65	84,31	290,20	49.070,59	1,04	16.958,82	24.178,43	17.393,14
	Chemische Laugung		54.759,49	9,60	132.658,23	54.656,07	<5	<5	71,29	77,07	13.579,96	1,35	19.185,93	5.145,47	140,66
	Flotation Baryt	< 25	55.500	80	60.000	57.000	<25	35	349	85	56.500	2	23.600		
	Chemische Laugung	9	58.100	53	77.700		<5	13	108	77	28.300	1	18.500	7722	273

	Na	Ni	P	Pb	S	Sb	Se	Si	Su	Te	Ti	Tl	V	Zn
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	Mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Flotation Baryt	2.000,00	26,00	475,00	5.300,00	22.400	119,00	<10	115.000,00	59,00	<10	2.400,00	30,00	121,00	4.400,00
Biol. Laugung	3.849,02	24,51	389,33	4.754,90		80,09	<2	130.610,78	73,97	<2	2.730,54	15	116,55	3.902,94
Chemische Laugung	874,40	13,49	68,80	5.580,92		39,27	<2	142.601,27	96,99	<2	3.145,57	13	120,62	457,61
Flotation Baryt		30		4.600				150.000				18		3.400
Chemische Laugung	896	18	47	5417	68900			161.500			314	17		1.176
Bio. Laugung														

Anforderungen Zement

Parameter	Feinheit	SiO2	CaO	Al2O3	Fe2O3	MgO	P2O5	K2O	Na2O	Na-Aquiv.	Ba	Cl	SO3
Einheit	R. %	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Zielwert	<15	Möglichst hoch	Möglichst hoch	Möglichst hoch	Möglichst hoch	< 3		< 1	< 1	<1,5	< 1	< 0,1	< 0,5

Parameter	MnO	Hg	Tl	Cr	Cd	As	Co	Cu	Ni	Pb	Zn	Ga	In
Einheit	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Zielwert	<800	< 0,3	< 1	< 100	< 2	< 10	< 20	< 100	< 20	< 100	< 400		

Kritisch sind hier besonders die Schwermetalle zu sehen. Entsprechend dem Leitfaden zur Energetischen Verwertung von Abfällen [1] sind aufgrund der Transferfaktoren einige Schwermetalle genehmigungsrechtlich limitiert. Die Transferfaktoren geben das Emissionsverhalten der Schwermetalle bezogen auf den Input wieder. Besonders kritisch sind hier Quecksilber (Hg) und Thallium (Tl) zu sehen. Um Prozessschwankungen und Schwankungen im Bergteichmaterial abfangen zu können, wird ein bestimmtes Vorhaltemaß benötigt und deshalb können die Genehmigungsgrenzwerte nicht 1:1 als Inputgrenzwerte angesetzt werden. Eine Überschreitung der behördlichen Grenzwerte zieht immer eine zeitnahe Meldung an die Überwachungsbehörde nach sich. Diese Meldungen werden publiziert und von NGOs aufgegriffen.

Werden die Schwermetallgrenzwerte nicht eingehalten, darf REMINTA nicht eingesetzt werden. Anders verhalten sich die Limitierungen aus Prozess und Qualität heraus, da hier ein gewisser Spielraum besteht und das System ausbalanciert werden kann. Jedoch sind die hohen Schwefelwerte als sehr kritisch anzusehen. Der sulfidische Schwefel wird im Ofensystem oxidiert und gehört somit zu den Kreislaufelementen, welche in den unteren Zyklonstufen des Vorwärmers kondensieren bzw. mineralische Ansätze, wie Sulfatpurrit und Langbeinit, bilden. Diese Ansätze können innerhalb weniger Stunden anwachsen und reduzieren den Gasstrom durch das Ofensystem, was einen Ofenstopp mit Produktionsausfall zur Folge haben kann. Das Wachstum der Ansätze ist eine Funktion von der Konfiguration des Schwefels, Temperaturen, Konzentration des Schwefels im Heißmehl, Sauerstoffgehalt im Ofensystem und Bypassrate, um nur die wichtigsten Faktoren zu nennen. Da die Inputkonzentration der Schwefelkomponenten eine wichtige Stellgröße für die Ofenstabilität ist, kann diese limitierend für die Aufgabemenge von REMINTA sein und entscheidet somit ebenfalls über die wirtschaftliche Verwertung von REMINTA im großtechnischen Maßstab.

Aufgrund der geologischen Lage ist es wichtig, aber auch möglich, Alkali-arme Zemente in Lägerdorf zu produzieren. Die lokal vorkommenden Betonzuschlagstoffe, Sand und Kies, sind empfindlich für die Alkali-Kieselsäurereaktion. Bei dieser Reaktion zwischen den Alkalien des

Zementes und der Kieselsäure aus den Zuschlagstoffen kann es zu Quellerscheinungen kommen [2]. Durch Betonabplatzungen kann die Armierung frei liegen und schneller korrodieren. Die Lebenszeit des Bauwerkes leidet darunter.

Bariumionen werden in das Kristallgitter der Klinkerphasen eingebaut. Dabei wird die C_2S Phase stabilisiert, was im Umkehrschluss heißt, dass die für die Frühfestigkeiten verantwortliche C_3S Phase destabilisiert wird [3]. In Abbildung 3 ist zur Verdeutlichung die Festigkeitsentwicklung der einzelnen Klinkerphasen aufgezeigt.

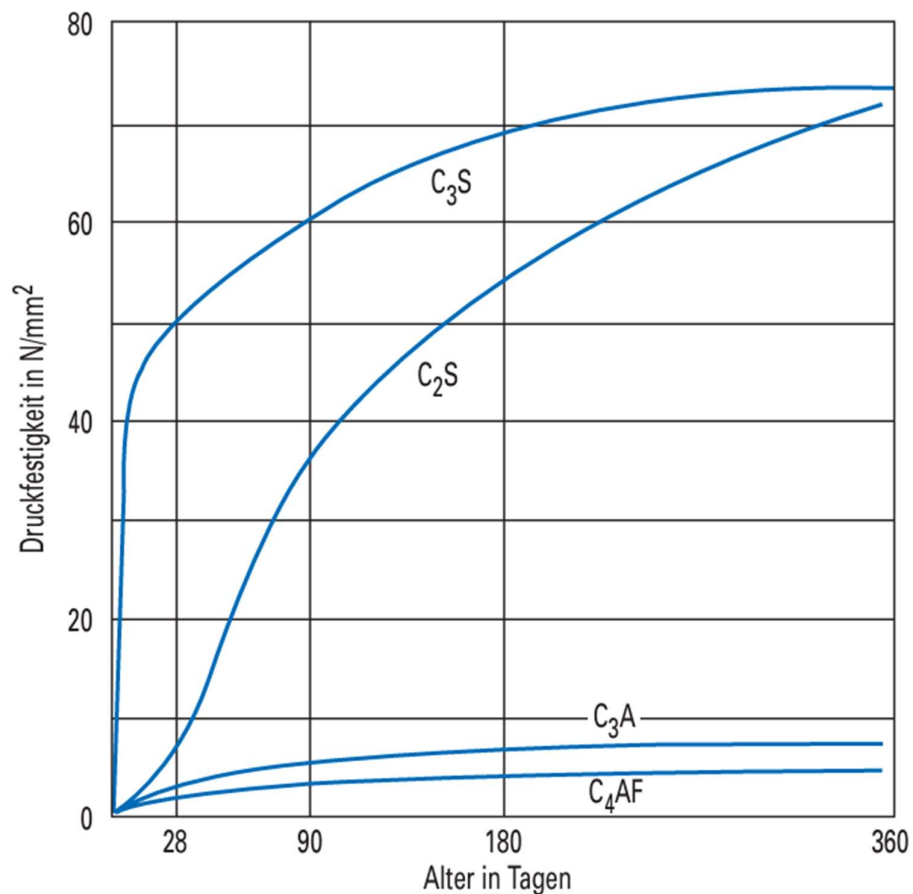


Abbildung 2: Druckfestigkeiten der reinen Klinkerphasen bis zum Alter von 360 Tagen [2].

Eine Reduktion der Frühfestigkeiten bereits um wenige MPa beeinträchtigt die Verarbeitbarkeit der Betone deutlich und ist somit das wichtigste Qualitätsmerkmal. Eine negative Beeinflussung muss somit ausgeschlossen werden.

Für eine gute Reaktivität des Rohmaterials im Ofen, sprich Bildung der Klinkerphasen in der Sinterzone bei $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$, ist die Korngröße maßgeblich, da es sich um Festphasenreaktionen mit ca. 23 % Schmelzphase handelt. Ein typisches Rohmehl hat eine Feinheit von $R_{90} = 10 - 15\%$ und $R_{200} = 1 - 2\%$, sprich einen Rückstand von 10-15 % auf einen $90\text{ }\mu\text{m}$ Sieb und maximal 1-2 % Rückstand auf einem $200\text{ }\mu\text{m}$ Sieb. In Lägerdorf wird die Kreide in Schlämmtrommel desagglomeriert und liegt dann für den Prozess ausreichend fein vor. Somit gibt es in Lägerdorf keine klassische Rohmühle und alle Korrekturstoffe müssen eine ausreichende Feinheit für den Prozess aufweisen. In Abbildung 3 ist die Partikelgrößenverteilung

des REMINTA Ausgangsmaterials aufgezeigt. Die drei Proben zeigen eine gute Übereinstimmung und nur leichte Unterschiede in der groben Fraktion. Die Auswertung zeigt, dass 99 % kleiner 65 µm sind und somit ist REMINTA ausreichend fein für die Zementklinkerherstellung.

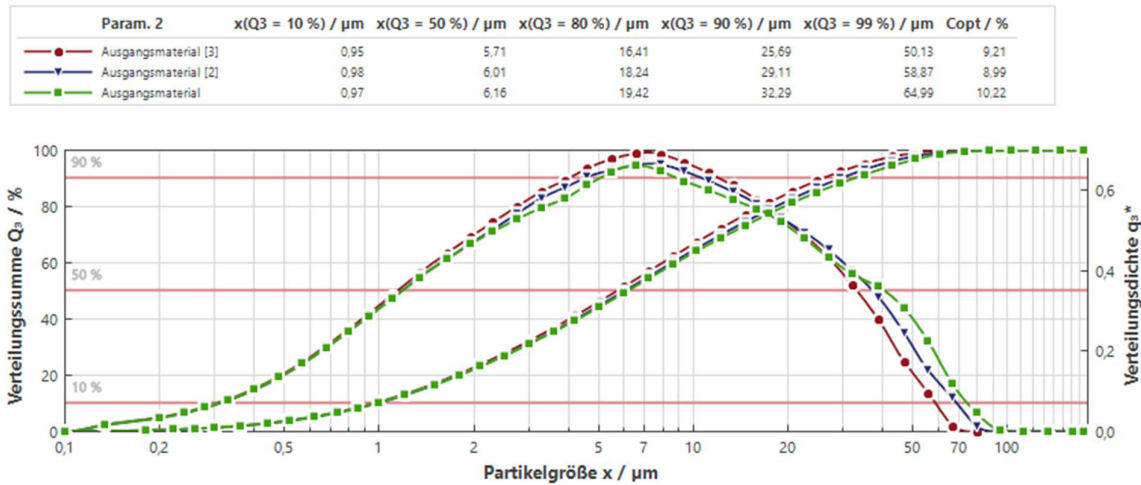


Abbildung 3: Partikelgrößenverteilung für das REMINTA Ausgangsmaterial

Die Verifizierung der chemischen und physikalischen Vorprüfung von REMINTA ist bei der IBU-tec in Weimar in einer dynamischen Laborbrennapparatur (DLA) erfolgt. Dafür wurden von Geo Materialproben aus der Produktion von der Kreide, Flugasche und den anderen Korrekturstoffen gezogen, getrocknet und desagglomeriert.

In Tabelle 3 sind die Analysen der Ausgangsmaterialien aufgeführt. Dabei sind die Analysen mit „LD“ im Labor Lägerdorf gemacht worden und die Analysen mit „IBU“ bei der IBU-tec in Weimar.

Tabelle 3: Analytik der Rohmaterialien für die Rohmehl-Mischungsrechnung

	FK LD	FK IBU	Sand LD	FA LD	FA IBU	EM LD	EM IBU	Serox LD	Serox IBU	REMINTA
Type	Main Comp		Corrective							
Moisture [%]	20,20	20,28	4,50	0,10	0,24	11,00	10,27	16,50	14,65	1,56
LOI [%]	37,76	37,93	1,20	7,11	7,31	11,12	10,41	8,32	10,71	8,19
SiO2 [%]	11,75	5,10	92,80	52,83	53,15	4,40	4,61	4,50	24,26	49,73
Al2O3 [%]	1,18	0,95	2,50	23,34	21,78	1,80	7,15	61,40	49,67	9,98
Fe2O3 [%]	0,88	1,76	0,30	6,80	7,02	76,70	65,56	1,30	2,58	4,59
CaO [%]	46,92	49,83	1,70	3,68	4,02	5,10	4,81	2,80	3,71	7,88
MgO [%]	0,37	0,35	0,10	1,48	0,21	0,40	0,19	7,90	0,28	1,08
SO3 [%]	0,18	0,08		0,84	0,80	0,50	0,31	0,25	0,28	13,19
K2O [%]	0,17	0,16	0,90	2,39	0,33	0,10	0,06	0,50	0,48	2,50
Na2O [%]	0,07	0,03	0,30	0,97	0,17		0,05		0,90	0,04
TiO2 [%]		0,05		1,13	0,17	0,20	0,31	0,70	0,28	0,60
Mn2O3 [%]										
P2O5 [%]		0,07		0,19	0,32	0,10	0,09	0,10	0,13	0,01
Cl [%]	0,016	0,010		0,026	0,010		0,010	0,500	0,350	0,010
Rest [%]	0,700	3,680	0,200	-0,779	4,710	-0,420	6,440	11,730	6,370	2,200
Total [%]	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000
LS	134,6	301,2	0,6	2,0	2,2	7,9	7,5	3,3	2,9	5,1
SR	5,70	1,88	33,14	1,75	1,85	0,06	0,06	0,07	0,46	3,41
AR	1,34	0,54	8,33	3,43	3,10	0,02	0,11	47,23	19,25	2,17
Na2O eq [%]	0,19	0,14	0,89	2,54	0,39	0,07	0,09	0,33	1,22	1,69
	FK: Filterkuchen			FA: Flugasche		EM: Eisenmix				

"schlechter" Ton mit wenig Al2O3, aber geeignet

zu hoher Schwefeleintrag! Prozessprobleme

Die Unterschiede in der Analytik mussten für die Mischungsrechnung in Tabelle 4 entsprechend bewertet werden, um eine Mischung für die Versuche zu finden.

Tabelle 4: Mischungsrechnung für die Laborversuche

	REMINTA-LD_mix_20230405	REMINTA-IBU_mix_20230405	REMINTA-IBU_mix_II_20230405	Klinker LD Durchschnitt 2022
Kommentar	Zur besseren Vergleichbarkeit wurde der Eisengehalt ebenfalls angehoben. REMINTA kann nicht erhöht werden. Der SO ₃ -Gehalt sollte < 0,6 % im Klinker für einen stabilen Prozess sein, als Folge sinkt der REMINTA Anteil auf 1 % in der Mischung	Eisengehalt von max 3,0 % auf 3,3 % angepasst, damit eine Mischung mit den vorhandenen Komponenten zustande kommt.	Eisengehalt weiter angehoben, damit der REMINTA Anteil ebenfalls auf 5 % gesetzt werden kann.	Bei den REMINTA Mischungsrechnungen wurde kein Bypassstaub und kein Filterstaub abgezogen
Filterkuchen LD [%]				
Filterkuchen IBU [%]	91,09		85,52	
Flugasche LD [%]		83,59		
Eisenmix LD [%]	1,26			
Serox LD [%]	2,64			
REMINTA Minerlik [%]	5,00	13,81	5,00	
Flugasche IBU [%]		0,12	8,71	
Eisenmix IBU [%]				
Serox IBU [%]		2,49	0,77	
SiO ₂ [%]	21,10	19,22	19,29	22,12
Al ₂ O ₃ [%]	5,16	5,49	6,05	5,25
Fe ₂ O ₃ [%]	3,33	3,33	3,70	2,91
CaO [%]	65,57	61,53	62,61	67,64
MgO [%]	0,95	0,69	0,56	0,99
SO ₃ [%]	1,50	3,32	1,40	0,46
K ₂ O [%]	0,49	0,82	0,48	0,29
Na ₂ O [%]	0,11	0,08	0,08	0,29
TiO ₂ [%]	0,09	0,22	0,14	
Mn ₂ O ₃ [%]				
P ₂ O ₅ [%]	0,01	0,09	0,14	0,17
Cl [%]	0,044	0,028	0,019	0,02
Rest [%]	1,651	5,179	5,531	
Total [%]	100,000	100,000	100,000	
LS	97,4	98,5	98,5	96,6
SR	2,48	2,18	1,98	2,71
AR	1,55	1,65	1,64	1,80
Na ₂ O eq [%]	0,43	0,62	0,39	0,48
Alk/SO ₃	0,34	0,23	0,35	1,30
C ₃ S	67,2	62,7	62,3	60,70
C ₂ S	9,8	7,8	8,3	19,40
C ₃ A	8,0	8,9	9,8	8,90
C ₄ AF	10,1	10,1	11,3	8,20
C ₄ AF+2C ₃ A	26,2	28,0	30,8	

Der hohe Schwefelanteil limitiert den Reminta Anteil in der Mischung

Unter normalen Bedingungen würde das Holcim Tool „Optimix“ für die Rohmehlberechnung REMINTA nicht auswählen, da der Schwefelgehalt zu hoch ist und der Mischungsanteil lediglich 1 % betragen würde. Dieses entspricht einem Jahresverbrauch von 20.000 bis 25.000 t/a.

Wenn der Schwefelgehalt ausgeblendet und nicht als limitierend angesehen wird, könnten bis zu 13,8 % REMINTA bzw. 300.000 t/a in die Rohmehlmischung eingebracht werden. Aktuell wird davon ausgegangen, dass eine Optimierung der Flotation bei der großtechnischen Umsetzung des Projektes erfolgen und die Schwefelgehalte weiter gesenkt werden können. Aus diesem Grund wurden für die Versuche bei der IBU-tec eine Rohmehl-Mischung mit 5 % REMINTA für die Versuche eingesetzt.

In Abbildung 4 ist der großtechnische Prozess der Klinkerproduktion schematisch mit dem Temperaturprofil und Zeitverlauf dargestellt. Das Belit oder C₂S wird bereits am Anfang des Drehofens gebildet. In der Sinterzone reagiert dieses mit weiteren CaO zu Alit = C₃S. CaO, welches keinen Bindungspartner findet und frei vorliegt, kann analytisch als Freikalk (CaO_{frei}) bestimmt werden. Der Freikalkgehalt soll zwischen 0,5 und 2 % liegen. Bei zu niedrigen Werten ist das Material überbrand oder enthält zuwenig Kalk. Bei zu hohen Werten ist der Klinker nicht durchgebrannt und die Phasenbildung nicht abgeschlossen oder der Rohmix enthält zu viel Kalk.

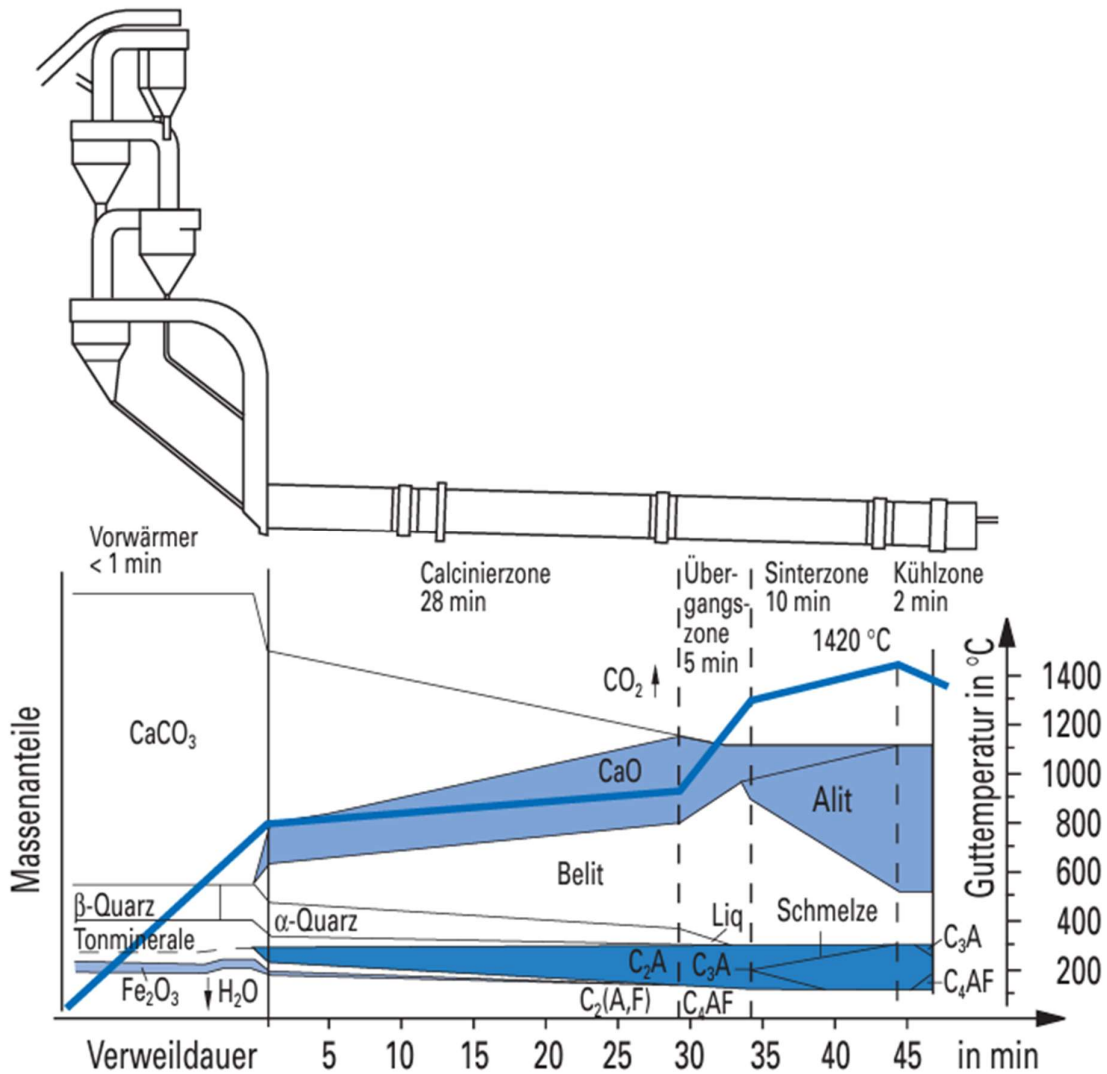


Abbildung 4: Brenngutreaktion und Mineralneubildungen in einer Drehofenanlage mit Zyklonvorwärmer [2].

In Abbildung 5 ist die DLA der Firma IBU-tec schematisch dargestellt. Mit Hilfe des Motors kann der Probenhalter in den Gradientenofen gefahren werden. Ein Temperatur-Zeit-Profil kann entsprechend den Bedürfnissen programmiert und abgefahren werden. Der Gradientenofen kann bis 1500 °C betrieben werden. Auf diese Weise kann das Ofenprofil für die Zementklinkerproduktion mit Calcinier- und Sinterzone abgefahren werden.

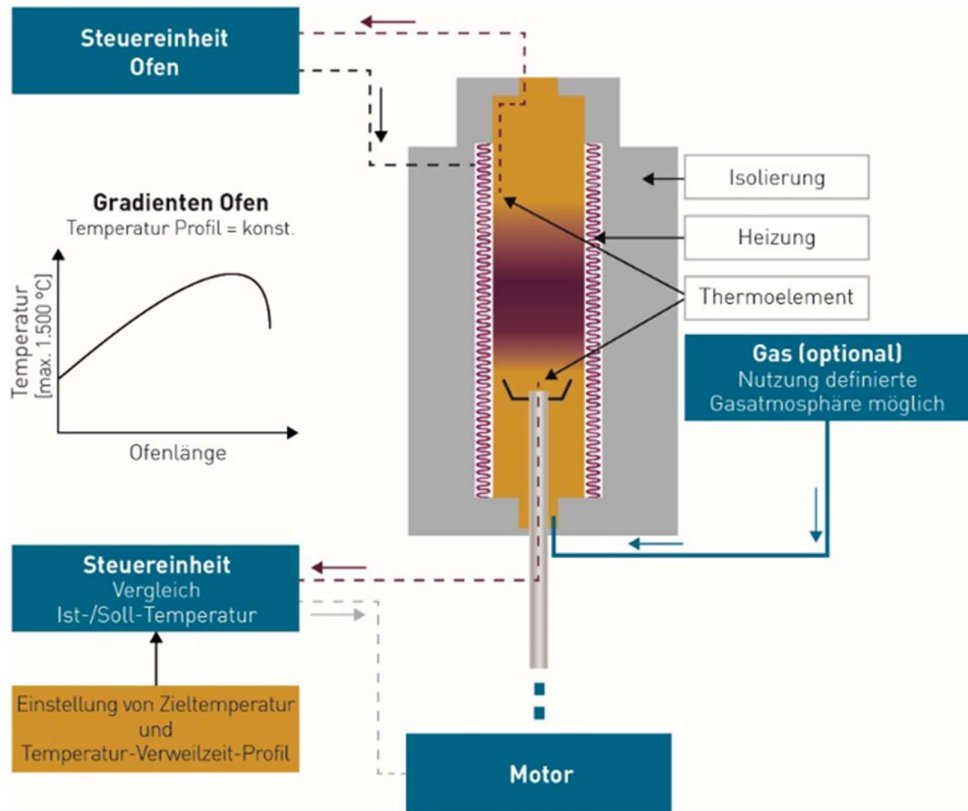


Abbildung 5: Dynamische Laborbrennapparatur von der IBU-tec in Weimar zur Simulation des Zementklinkerbrennprozesses

In Tabelle 5 sind die Ergebnisse der DLA Versuche nach chemischer Analyse aufgeführt.

Tabelle 5: Ergebnisse der DLA Versuche mit dem Rohmix Lägerdorf und zwei Abmischungen mit REMINTA.

Rezept	LD_Mix			IBU_Mix I			IBU_Mix II		
	GV [Gew. %]	CaO _{frei} [Gew. %]	C [Gew. %]	GV [Gew. %]	CaO _{frei} [Gew. %]	C [Gew. %]	GV [Gew. %]	CaO _{frei} [Gew. %]	C [Gew. %]
Rohmehlmischung	35,24			32,60			33,32		
800	19,43	19,50	5,08	11,97	24,94	2,77	13,91	25,88	3,33
900	1,38	49,22	0,20	2,09	36,08	0,35	0,94	42,58	0,13
1000	0,67	44,76	0,09	1,13	33,47	0,1	0,39	38,61	0,06
1100	0,85	41,81	0,08	0,59	30,48	0,1	0,25	33,11	0,06
1200	0,68	34,34	0,06	0,30	19,50	0,06	0,30	18,7	0,04
1350_1	0,43	12,86			4,52			1,88	
1450		11,89			4,52			1,62	
1350_2		7,91			4,18			1,08	

Der Rohmix aus Lägerdorf zeigt in der DLA noch sehr hohe Freikalk Gehalte (CaO_{frei}), welche auf ein sehr schwer brennbares Rohmehl hindeuten. Mit einem REMINTA Anteil von 13 % im Rohmix ergab sich eine deutlich bessere Brennbarkeit, da der Freikalk Gehalt bereits unter 5 % ist. Mit einem REMINTA Anteil von nur 5 % sinkt der Freikalk Gehalt nochmals deutlich

ab und der Rohmix kann als sehr gut brennbar eingestuft werden. Die Freikalk Gehalte der DLA sind nicht direkt mit dem großtechnischen Drehrohröfen vergleichbar, sondern tendenziell deutlich höher. Für die DLA werden kleine Kügelchen geformt in denen es fixe Kornkontakte gibt und somit die Reaktionspartner vorgeschrieben sind. Im Drehofen „fließt“ das Mehl mit jeder Umdrehung und es gibt immer wieder neue Kornkontakte und Reaktionspartner bis das Material in der Sinterzone beginnt zu granulieren.

Für großtechnische Versuche hat die IBU-tec noch weitere Öfen. In Abbildung 6 ist der KDO mit einer beheizten Länge von 7 m und einem Durchmesser von 0,3 m dargestellt. Mit Hilfe dieses Ofens hätte eine Kleincharge von 150 kg Klinker produziert werden können, um Festigkeitsversuche am Klinker durchführen zu können. Aufgrund des Zeitverzuges durch Corona und durch die geringe Menge an aufbereitetem REMINTA Material wurden diese Versuche nicht durchgeführt.



Abbildung 6: KDO Versuchsofen bei der IBU-tec in Weimar (7 x 0,3 m)

Alternativ wurden mit dem feinen Material Versuche direkt im Zement durchgeführt, um zu sehen, ob das Material zur Festigkeitsentwicklung beiträgt, ähnlich einem Hüttensand oder einer Flugasche. Hierzu wurde anhand von Mörtelprismen gemäß der DIN EN 196-1 die Festigkeitsentwicklung untersucht.

Das getrocknete REMINTA-Material wurde in einer Kugelmühle desagglomeriert, um die beim Trocknen entstehenden Zusammenballungen für eine gleichmäßige und gute Reaktivität aufzuschließen. Für die Prismen wurde ein Anteil von 13 % von dem getrockneten, desagglomerierten REMINTA Material mit 87 % eines CEM I 42,5 R Zement gemischt. Die Mischung ist vergleichbar mit einem CEM II A Zement, wie er als Kalksteinmehl-Komposite Zement produziert wird. Da das REMINTA Material nicht in der Norm (DIN EN 197-1) erfasst ist, muss für den Einsatz im Zement eine allgemeine Bauaufsichtliche Zulassung erwirkt werden. In diesem Verfahren muss die Leistungsfähigkeit des Zementes nachgewiesen werden.

Abbildung 7 zeigt die Festigkeitsentwicklung des REMINTA-Kompositzementes und des Referenzzementes CEM I 42,5 R für die Druckfestigkeitsprüfungen nach 1, 2, 7 und 28 Tagen gemäß der DIN EN 196-1 im Vergleich.

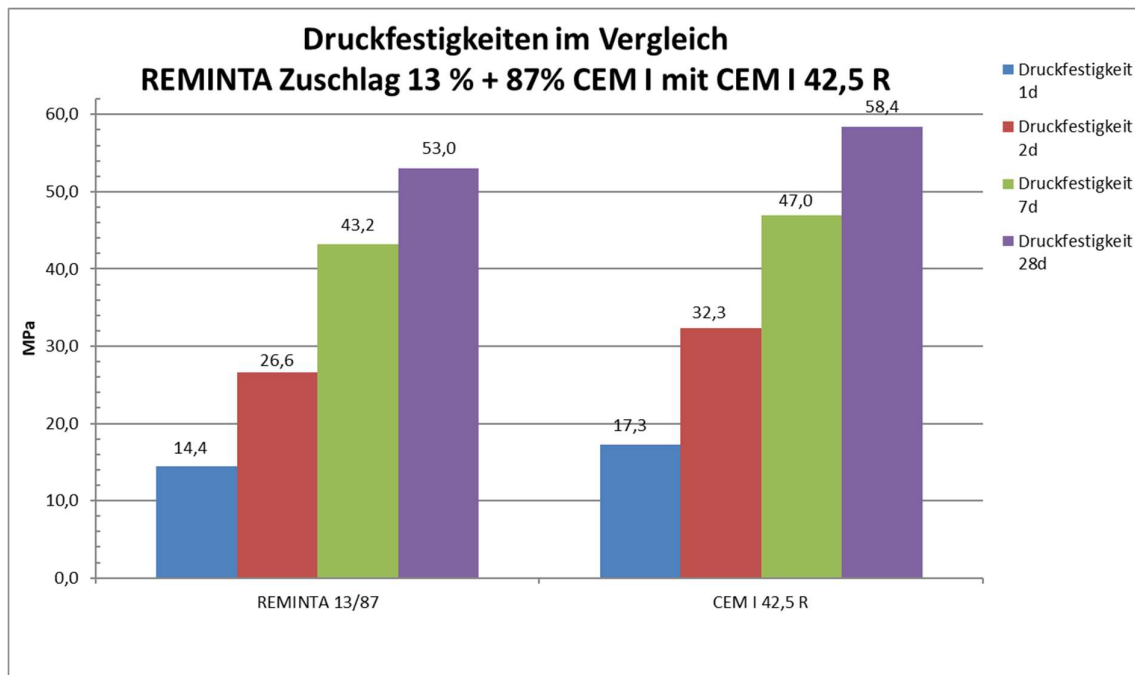


Abbildung 7: Festigkeitsentwicklung des REMINTA-Kompositzementes und des Referenzzementes CEM I 42,5 R für die Druckfestigkeitsprüfungen nach 1, 2, 7 und 28 Tagen gemäß DIN EN 196-1 im Vergleich.

Im bauaufsichtlichen Zulassungsprozess von Hauptbestandteilen im Zement, die nicht mit der DIN EN 197 erfasst werden, wird für Grenzwerte von Schwermetallen in der Regel auf Anforderungen an bauliche Anlagen bezüglich der Auswirkungen auf Boden und Gewässer (ABuG) zurückgegriffen. Diese finden sich im Anhang 10 der MVV TB [4], siehe Tabelle 6.

Tabelle 6: Obergrenzen für die Feststoffgehalte von industriell hergestellten Gesteinskörnungen, ergänzt um die Analytik des Reminta-Materials nach der biologischen Lagerung. [4]

Parameter	Dimension	Stahlwerksschlacke (SWS)	Kesselasche (Kesselsand) aus Steinkohlekraftwerken mit Mitverbrennung*	Schlacke aus der Kupfererzeugung (CUS / CUG)	Gießereisand (Gießereisand GRS)	Gesteinskörnung aus gebrochenem Altglas	Reminta
Arsen	mg/kg	150	150	150	150	150	148

Feststoffgehalt	Blei	mg/kg	700	700	700	700	700	3950
	Cadmium	mg/kg	10	10	10	10	10	<1
	Chrom, gesamt	mg/kg	600	600	600	600	600	9
	Kupfer	mg/kg	400	400	400	400	400	116
	Nickel	mg/kg	500	500	500	500	500	16
	Thallium	mg/kg	7	7	7	7	7	13*
	Quecksilber	mg/kg	5	5	5	5	5	1,4*
	Zink	mg/kg	1500	1500	1500	1500	1500	1250
	EOX	mg/kg				10		
	BTX	mg/kg				1		
	LHKW	mg/kg				1		
	Benzo(a)pyren	mg/kg				3		
	Kohlenwasserstoffe	mg/kg				1000		
	PAK ₁₆	mg/kg				20		
	PCB ₆	mg/kg		0,5				
	TOC	(Masse)%		5				

*Analysenbasis TU Clausthal

Im Vergleich zum Referenzzement zeigt der REMINTA-Kompositzement eine etwas schwächere Festigkeitsentwicklung, was darauf schließen lässt, dass das REMINTA-Material selbst keinen Beitrag zur Festigkeitsentwicklung hat. Durch die hohe Feinheit des Materials gibt es allerdings keine allzugroßen Einbußen bei der Festigkeitsentwicklung. Der REMINTA-Kompositzement ist von der Festigkeitsentwicklung mit einem Kalksteinkompositzement vergleichbar.

Bei der Betrachtung der Schwermetalle liegt Arsen mit 148 mg/kg nur sehr knapp unter dem Grenzwert von 150 mg/kg. Der analysierte Blei-Gehalt von 3950 mg/kg ist um das 5,6-fache erhöht zum Grenzwert von 700 mg/kg. Thallium konnte bereits stark angereichert werden, beträgt aber immer noch circa das Doppelte des Grenzwertes von 7 mg/kg.

Die weiteren Grenzwerte für die Schwermetalle werden eingehalten. Organische Bestandteile aus den Flotationschemikalien oder aus der Biolaugung wurden aus dem Material ausgewaschen.

Zusammenfassung:

Chemisch und physikalisch ist REMINTA als Rohmaterialkomponente für den Standort Lägerdorf interessant. Die zu hohen Thallium Werte korrelieren mit der Sulfidkonzentration. Das lässt hoffen, dass bei einem Scale-up durch eine mehrstufige Flotation sowohl die Sulfid- als auch die Thalliumkonzentration weiter nach unten gehen. Die Bariumkonzentration konnte in der Barytflotation ca. halbiert werden. Durch weitere Aufbereitungsschritte fand eine erneute Aufkonzentrierung auf 7,7 % statt, was ebenfalls deutlich über dem geforderten 1 % liegt. Auch hier muss die Flotation wahrscheinlich mehrstufig ausgeführt werden. Als problematisch ist das Blei anzusehen, welches nur leichte Konzentrationsveränderungen in den einzelnen Aufbereitungsstufen zeigt. Hier ist eine deutliche Abreicherung von 5400 mg/kg auf < 100 mg/kg notwendig. Das Quecksilber gehört zu den genehmigungsrelevanten Schwermetallen und ist gerade auf der Grenze. Für mehr Betriebs- und Prozesssicherheit ist die Halbierung des Wertes für den Dauereinsatz notwendig.

Der bauaufsichtliche Zulassungsprozess für nicht genormte Zemente benötigt 1-2 Jahre. Die damit Untersuchungskosten können erst geplant werden, wenn sichergestellt ist, dass alle Schwermetallgrenzen nachhaltig eingehalten werden. Dieses ergibt sich auch schon aus der Produkthaftung für die in Verkehr gebrachten Materialien.

2. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Es wurde auf 52.000 € Fördermittel verzichtet, da die Großversuche nicht durchgeführt werden konnten.

3. Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse

Aufgrund der Energiewende bricht der Markt für Steinkohlenflugaschen weg. Diese werden am Holcim Standort Lägerdorf für die Zementklinkerproduktion als Korrekturstoff – als Silikat und Aluminaträger – eingesetzt.

Das REMINTA Material kann gerade den silikatischen Anteil in ausreichender Quantität ersetzen. Am Bollrich würden bei der Aufbereitung des Bergeteichmaterials etwa 50 % erneut als Berge anfallen, was circa 3,5 Tg entspricht.

In Abhängigkeit der Gehalte an Barium und Schwefel kann die verwertbare Menge bei 100-150 Gg/a liegen. Die Verwertung des REMINTA Materials muss somit langfristig angelegt werden.

Die Schwermetallkonzentrationen müssen dabei die behördlichen Grenzwerte und die Prozessbedingungen einhalten.

4. Während der Laufzeit bekannt gewordene, relevante Ergebnisse Dritter

Im Projektzeitraum sind keine Forschungs- bzw. Entwicklungsergebnisse von dritter Seite bekannt, die für die Durchführung des Vorhabens relevant sind. Eine Notwendigkeit, Ansätze

oder Ziele des Vorhabens zu ändern, ergab sich daher bis zum jetzigen Zeitpunkt nicht. Neue Erkenntnisse, auch von dritter Seite werden jedoch für die weiteren Arbeiten kontinuierlich aufgenommen.

5. Erfolgte und geplante Veröffentlichungen

Keine

[1] Leitfaden zur energetischen Verwertung von Abfällen in der Zement-, Kalk-, und Kraftwerken in Nordrhein-Westfalen, 2. Auflage, Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen, September 2005

[2] Zement-Taschenbuch, 51. Ausgabe, Verein Deutscher Zementwerke e.V., Verlag Bau + Technik GmbH, 2008

[3] Barium containing Clinker Phases, Markova, ICCI 1997
Boikova, Alexandra I., Fomicheva Olga I., Grishenko Lubov V. Institute of Silicate Chemistry of the Russian Academy of Sciences, St.-Petersburg, Russia

[4] Muster-Verwaltungsvorschrift Technische Baubestimmungen (MVV TB) 2020/1 (Quelle: DIBt-Mitteilungen); Anhang 10 Anforderungen an bauliche Anlagen bezüglich der Auswirkungen auf Boden und Gewässer (ABuG); Stand: Oktober 2019, Tabelle A-3