

Laborversuch zur Bestimmung der Emission von organischen Substanzen aus Zementrohstoffen

J. H. Waltisberg, Wildegg/Schweiz

ZUSAMMENFASSUNG

Organische Emissionen von Zementöfen entstehen zu einem großen Teil aus den organischen Verbindungen in den verwendeten Rohmaterialien. Sie entwickeln sich im Temperaturbereich zwischen 300 und 600°C und werden über den Hauptkamin emittiert. Es wird über einen Laborversuch berichtet, der die Verhältnisse beim Erhitzen der Rohmaterialien in einem Zementofen simuliert. Aus den Resultaten dieses sogenannten Austreibungsversuches können die organischen Emissionen eines Zementofens verhältnismäßig genau vorausgesagt werden. An drei ausgeführten Untersuchungen werden die Einsatzmöglichkeiten dieses Austreibungsversuches gezeigt.

SUMMARY

The majority of organic emissions from cement kilns come from the organic compounds in the raw materials used. They are evolved in the temperature range between 300 and 600°C and are emitted through the main chimney. A report is given of a laboratory test which simulates the conditions when the raw materials are heated in a cement kiln. The organic emissions from a cement kiln can be predicted relatively accurately from the results of this so-called expulsion test. Three completed investigations are used to demonstrate the possible applications of this expulsion test.

RÉSUMÉ

Les émissions organiques des fours à ciment ont en grande partie comme origine les composés organiques des matières premières utilisées. Elles apparaissent dans la plage de températures entre 300 et 600°C et sont émises à la cheminée principale. Ici est présenté un essai en laboratoire, qui simule les conditions de l'échauffement des matières crues dans un four à ciment. Partant des résultats de cet essai dit d'expulsion, les émissions organiques d'un four à ciment peuvent être prédites de façon relativement exacte. A partir de trois études réalisées, sont montrées les possibilités d'utilisation de cet essai d'expulsion.

RESUMEN

Las emisiones orgánicas de los hornos de cemento provienen en gran parte de los compuestos orgánicos de las materias primas utilizadas. Se van desarrollando a temperaturas comprendidas entre 300 y 600°C, siendo eliminadas a través de la chimenea principal. El autor del presente artículo nos informa sobre un ensayo de laboratorio, en el que se simulan las condiciones existentes en un horno de cemento durante el calentamiento de las materias primas. En base a los datos obtenidos durante ese ensayo, llamado de expulsión, se pueden predecir con bastante exactitud las emisiones orgánicas de un horno de cemento. Citando el ejemplo de tres estudios realizados, se muestran las posibilidades de empleo de dicho ensayo de expulsión.

Laboratory test for determining the emission of organic substances from cement raw materials

Essai de laboratoire pour la détermination de l'émission de substances organiques issues de matières premières à ciment

Ensayo de laboratorio para determinar las emisiones de sustancias orgánicas contenidas en las materias primas destinadas a la fabricación de cemento

1. Der Austreibungsversuch

Rohmaterialien, die für die Zementproduktion verwendet werden, enthalten eine mehr oder weniger grosse Konzentration an organischen Verbindungen, die zum Teil in ziemlich komplizierten Strukturen im Rohmaterial eingebettet sind. Wird ein Rohmaterial in einem Zementofen erhitzt, so verdampfen diese organischen Bestandteile nicht einfach aus dem Grundmaterial, sondern es spalten sich im Tem-

1. The expulsion test

Raw materials which are used for cement production contain varying concentrations of organic compounds, some of which are embedded in quite complicated structures in the raw material. If a raw material is heated in a cement kiln then these organic constituents do not simply vaporize from the base material; simpler organic compounds split off in the temperature range between 300

peraturbereich zwischen 300 und 600 °C einfachere organische Verbindungen ab („Cracken“), die schließlich im Hauptkamin emittiert werden. Aufgrund entsprechender Erfahrungen aus Werksversuchen und theoretischen Studien wurde vom Autor ein Laborversuch entwickelt, der die Verhältnisse beim Erhitzen der Rohmaterialien in einem Zementofen simuliert.

Dabei wurde in mehreren Phasen der Austreibungsversuch optimiert, bis sich zeigte, daß der Versuch die realen Verhältnisse in einem Ofensystem ausreichend genau wiedergibt. Das heißt, die Rohmaterialien verhalten sich im Versuch und in der Produktionsanlage ähnlich. Es konnten sowohl im Laborversuch als auch bei Werksmessungen die gleichen organischen Komponenten gefunden werden, und auch zwischen den gemessenen Konzentrationen ließ sich ein mathematischer Zusammenhang nachweisen. Damit ist es nunmehr möglich, aus den Resultaten des Austreibungsversuches die organischen Emissionen eines Zementofens mit genügender Genauigkeit zu berechnen.

Für einen Austreibungsversuch werden gemahlene Proben der Rohmaterialmischung (z. B. Ofenmehl) oder der Rohmaterialkomponenten (z. B. Kalkstein, Mergel) verwendet. Eine Probe des Materials wird dann in einem kleinen Ofen in einer bestimmten Zeit von Umgebungstemperatur auf ca. 750 °C erhitzt, wobei ein konstanter Volumenstrom eines Trägergases durch die Probe strömt. Das Trägergas kann aus Druckflaschen beliebig gemischt werden. Die gasförmig ausgetriebenen organischen (und anorganischen) Verbindungen werden mit dem Trägergas aus der Heizzone des Laborofens ausgetragen, in ein spezielles Massenspektrometer*) geführt und dort analysiert.

Bei der Untersuchung eines Rohmaterials wird wie folgt vorgegangen:

Art der ausgetriebenen organischen und anorganischen Verbindungen

In einem ersten Schritt werden die wichtigsten Verbindungen identifiziert, die aus der Probe des zu untersuchenden Materials ausgetrieben werden. Mit dem speziellen Massenspektrometer konnten bis heute die folgenden organischen und anorganischen Verbindungen**) nachgewiesen werden:

- Aliphatische Komponenten: Methan (CH₄), Ethin (C₂H₂), Ethen (C₂H₄), Ethan (C₂H₆), Propin (C₃H₄), Propen (C₃H₆), Propan (C₃H₈), Butadien (C₄H₆), Buten (C₄H₈), Butan (C₄H₁₀), Summe der C₅-Komponenten, Summe der C₆-Komponenten, ...
- Aromatische Verbindungen: Benzen (C₆H₆), Toluol (C₇H₈), Styren (C₈H₈), Xylen (C₈H₁₀), Naphthalen (C₁₀H₈), Acenaphthen (C₁₂H₁₀), Phenanthren, Anthracen (C₁₄H₁₀), ...
- Basische aromatische Verbindungen: Pyridin (C₅H₅N), Benzimidazol (C₇H₅N), ...
- Chlorierte Benzene: Monochlorbenzen (C₆H₅Cl), Dichlorbenzen (C₆H₄Cl₂), ...
- Schwefelhaltige Verbindungen: Schwefeldioxid (SO₂), Schwefelwasserstoff (H₂S), Methanthiol (CH₄S), Kohlenoxidsulfid (COS), ...
- Stickstoffhaltige Verbindungen: Ammoniak (NH₃), Stickstoffmonoxid (NO), ...

*) „Softionisierungsmassenspektrometer“ der V + F Analysentechnik GmbH, Absam, Österreich

**) Die Verbindungen werden nach den Regeln der IUAPC (International Union of Pure and Applied Chemistry) benannt. Solche Trivialnamen wie Acetylen (Ethin), Benzol (Benzen), Toluol (Toluol) werden nicht mehr verwendet.

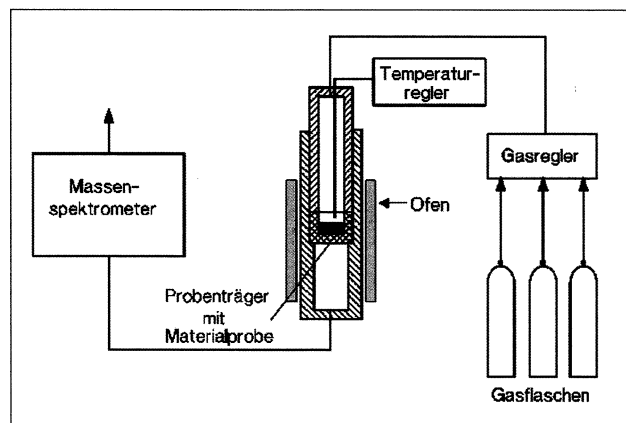


BILD 1: Aufbau und Durchführung des Austreibungsversuches

FIGURE 1: Design and implementation of the expulsion test

Massenspektrometer	mass spectrometer
Probenträger mit Materialprobe	sample carrier with material sample
Temperaturregler	temperature controller
Ofen	furnace
Gasregler	gas regulator
Gasflaschen	gas cylinders

and 600 °C („cracking“) and are then emitted through the main chimney. Based on appropriate experience from works trials and theoretical studies the author has developed a laboratory test which simulates the conditions when raw materials are heated in a cement kiln.

The expulsion test was optimized in several phases until it was found that the test reproduced the real conditions in a kiln system with sufficient accuracy. i.e. that the raw materials behaved similarly in the test and in the production plant. The same organic components were found in the laboratory trial and in works measurements, and it was also possible to show a mathematical relationship between the measured concentrations. This means that the organic emissions from a cement kiln can now be calculated with sufficient accuracy from the results of the expulsion trial.

An expulsion test uses ground samples of the raw material mix (e.g. kiln feed) or of the raw materials (e.g. limestone, marl). A sample of the material is heated in a small furnace in a given time from ambient temperature to approximately 750 °C, during which a constant volumetric flow of carrier gas flows through the sample. The carrier gas can be made up in any required mixture from pressure cylinders. The gaseous organic (and inorganic) compounds which are expelled are carried out of the heating zone of the laboratory furnace with the carrier gas, and are passed to a special mass spectrometer*) where they are analyzed.

The procedure used during the investigation of a raw material is as follows:

Nature of the organic and inorganic compounds expelled

The first step is to identify the most important compounds which are expelled from the material to be investigated. So far it has been possible to identify the following organic and inorganic compounds**) with the special mass spectrometer:

*) Soft ionization mass spectrometer from V + F Analysentechnik GmbH, Absam, Austria

**) The compounds are named in accordance with the rules of the IUAPC (International Union of Pure and Applied Chemistry). Trivial names such as acetylene (ethyne), benzol (benzene) and toluol (toluene) are no longer used.

Temperaturprofil und Masse von ausgetriebenen organischen Verbindungen

In einem zweiten Schritt werden die Temperaturprofile der wichtigsten Verbindungen gemessen. Das heißt, es wird die Konzentration der ausgetriebenen Verbindungen in Funktion der Temperatur bestimmt (Bild 2). Daraus läßt sich die effektiv ausgetriebene Masse der Verbindungen berechnen, und es können Aussagen darüber gemacht werden, wo diese Verbindungen in einem Ofensystem freigesetzt werden (z. B. oberste Stufe des Wärmetauschers).

Einfluß der Ofenatmosphäre

In einem dritten Schritt wird, wenn nötig, der Einfluß der Ofenatmosphäre auf die Entwicklung der entstehenden Verbindungen gemessen. Bild 3 zeigt als Beispiel den Einfluss des Sauerstoffgehalts auf die Entwicklung der Verbindung Benzen aus einer Rohmaterialkomponente.

2. Untersuchungen mit dem Austreibungsversuch

Mit dem Austreibungsversuch wurden Untersuchungen mit sehr unterschiedlichen Fragestellungen ausgeführt. Im folgenden werden drei dieser Untersuchungen kurz dargestellt, um die Möglichkeiten der neuen Untersuchungsmethode zu zeigen.

2.1 Eine Rohmaterialkomponente als Hauptursache für hohe Emissionen von Benzen

In einem Zementwerk lag die Emission der flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) zwischen 25 und 35 mg C/m³*, was durchaus akzeptabel war. Genauere Untersuchungen zeigten aber, daß die durchschnittliche Emission von Benzen 2 bis 3 mg/m³** erreichte und daß Emissionsspitzen bis in den Bereich der vorsorglichen Emissionsbeschränkung von 5 mg/m³ auftraten.

Für die Rohmischung verwendete das Werk im Jahresdurchschnitt etwa 70 % Kalkstein, 15 % „hohen“ Mergel und 15 % „tiefen“ Mergel. Diese drei Rohmaterialkomponenten wurden individuell mit dem Austreibungsversuch untersucht. In Tabelle 1 ist die Masse des ausgetriebenen Benzens für die drei Rohmaterialkomponenten angegeben.

Ein großer Teil des emittierten Benzens entwickelt sich aus der Komponente „tiefer“ Mergel. Daher wurde vorgeschlagen, den durchschnittlichen Anteil des „tiefen“ Mer-

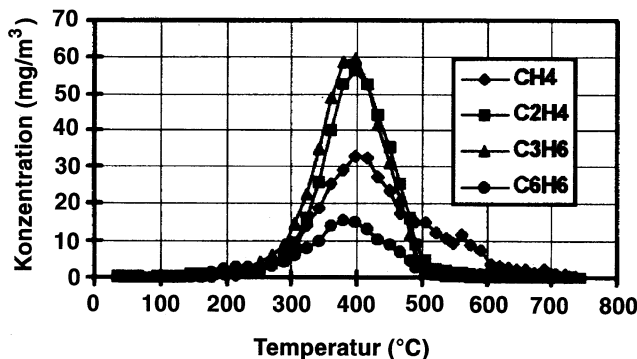


BILD 2: Temperaturprofile verschiedener Verbindungen einer Rohmaterialkomponente (Beispiel)

FIGURE 2: Temperature profiles of various compounds from a raw material component (example)

Konzentration	concentration
Temperatur	temperature

*) Flüchtige organische Verbindungen (Dampfdruck bei 20°C > 1 mbar) oder VOC (Volatile Organic Compounds), gemessen mit einem Flammenionisationsdetektor

***) mg Benzen pro Normkubikmeter (1013 mbar, 0°C) im trockenen Gaszustand

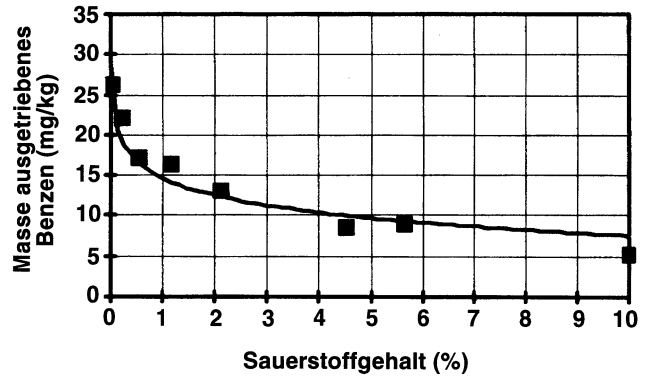


BILD 3: Einfluß des Sauerstoffgehalts auf die Entwicklung von Benzen
FIGURE 3: Influence of the oxygen content on the evolution of benzene

Masse ausgetriebenes Benzen	mass of expelled benzene
Sauerstoffgehalt	oxygen content

- aliphatic components: methane (CH₄), ethyne (C₂H₂), ethene (C₂H₄), ethane (C₂H₆), propyne (C₃H₄), propene (C₃H₆), propane (C₃H₈), butadiene (C₄H₆), butene (C₄H₈), butane (C₄H₁₀), total of C₅ components, total of C₆ components, ...
- aromatic compounds: benzene (C₆H₆), toluene (C₇H₈), styrene (C₈H₈), xylene (C₈H₁₀), naphthalene (C₁₀H₈), acenaphthene (C₁₂H₁₀), phenanthrene, anthracene (C₁₄H₁₀), ...
- basic aromatic compounds: pyridine (C₅H₆N), benzonitrile (C₇H₅N), ...
- chlorinated benzenes: monochlorobenzene (C₆H₅Cl), dichlorobenzene (C₆H₄Cl₂), ...
- compounds containing sulphur: sulphur dioxide (SO₂), hydrogen sulphide (H₂S), methanethiol (CH₄S), carbon oxysulphide (COS), ...
- compounds containing nitrogen: ammonia (NH₃), nitrogen monoxide (NO), ...

Temperature profile and mass of the organic compounds expelled

The temperature profiles of the most important compounds are measured in a second step, i.e. the concentrations of the expelled compounds are measured as a function of the temperature (Fig. 2). This allows the actual masses of the expelled compounds to be calculated, and it is possible to say where in a kiln system these compounds are liberated (e.g. top stage of the preheater).

Influence of the kiln atmosphere

Where necessary, the influence of the kiln atmosphere on the evolution of the compounds formed is measured in a third step. By way of example, Fig. 3 shows the influence of the oxygen content on the evolution of benzene from a raw material component.

2. Investigations using the expulsion test

Investigations with widely differing objectives were carried out with the expulsion test. Three of these investigations are described briefly below to demonstrate the capabilities of the new method of investigation.

TABELLE 1: Benzengehalt von drei Rohmaterialkomponenten
TABLE 1: Benzene content of three raw material components

Rohmaterialkomponente	Masse ausgetriebenes Benzen [mg/kg]
raw material component	mass of expelled benzene [mg/kg]
Kalkstein/limestone	< 0,5
„Hoher“ Mergel/“high” marl	2,5
„Tiefer“ Mergel/“low” marl	12,0

gels zu verringern und kurzfristig nie mehr als 20 % dieser Komponente für die Rohmischung zu verwenden.

In einer weiteren Untersuchung wurde zudem festgestellt, daß diese Mergelkomponente auch einen überdurchschnittlich hohen Beitrag an die Schwefeldioxidemission des Werkes liefert (pyritischer Schwefel). Aufgrund dieser Ergebnisse verzichtete das Werk vollständig auf diese kritische Komponente, wodurch die Emission von Benzen auf durchschnittlich 0.8 bis 1.5 mg/m³ absank.

2.2 Verwendung eines Schlammes

In einem Naßofen wurde eine kleine Menge eines Schlammes, der organische Komponenten enthielt, als alternatives Rohmaterial zum Rohmaterialschlamm zugegeben. Während verschiedener Werksmessungen wurden Emissionen von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) im Bereich von 50 bis 250 mg C/m³ gemessen. Eine zusätzliche Messung der Emissionen von polychlorierten Dibenzodioxinen und -furanen ergab beunruhigende Werte zwischen 0.5 und 2 ng TE/m³).

Mit Hilfe des Austreibungsversuches wurde eine systematische Untersuchung der eingesetzten Rohmaterialkomponenten durchgeführt. Ein Teil der Resultate, die Massen der ausgetriebenen Verbindung Benzen, ist in **Tabelle 2** zusammengefaßt.

Von der Gesamtemission dieser Mischung liefern die Kreide und der Schlamm die größten Anteile an organischen Komponenten, insbesondere an aromatischen Verbindungen. Da sich die Kreide als Hauptkomponente nicht ersetzen läßt, war offensichtlich, dass man eine Reduktion der organischen Emissionen nur über eine Verringerung des Schlammanteils erzielen konnte. In einer Spezialuntersuchung mit dem Austreibungsversuch konnte zudem nachgewiesen werden, daß der verwendete Schlamm größere Mengen von polyzyklischen aromatischen Verbindungen freigab, während sich aus der Kreide praktisch keine derartigen Verbindungen entwickelten. Die Kreide gab nur einfache Benzenverbindungen mit CH₃- oder OH-Gruppen ab.

Daraus wurde geschlossen, daß die polyzyklischen aromatischen Verbindungen Vorläufersubstanzen der Dioxine und Furane sein könnten. In einem ersten Schritt wurde der Anteil des Schlammes reduziert, und in einem zweiten Schritt wurde die Aufgabe des Schlammes vollständig gestoppt. Die Emissionen der flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) lagen nun im Bereich von 10 bis 20 mg C/m³ und alle Messungen der polychlorierten Dibenzodioxine und -furane blieben deutlich unter 0.1 ng TE/m³.

2.3 Verwendung von Straßensammlergut

Bei der Entleerung der Entwässerungsschächte der Straßen fallen jährlich grössere Mengen des sogenannten Straßensammlergutes an. In Zusammenarbeit mit dem Umweltschutzamt des Kantons Graubünden (Schweiz) wurde die Entsorgung dieses Stoffes in einem Zementwerk untersucht.

2.1 A raw material component as the main cause of high emissions of benzene

In a cement works the emission of volatile organic compounds (VOCs) lay between 25 and 35 mg C/m³), which was entirely acceptable. However, more accurate investigations showed that the average emission of benzene reached 2 to 3 mg/m³ and that there were emission peaks up to the range of precautionary emission limitation of 5 mg/m³.

On a yearly average the works used about 70 % limestone, 15 % "high" marl and 15 % "low" marl for the raw mix. These three raw material components were investigated individually with the expulsion test. The mass of expelled benzene is given in **Table 1** for the three raw material components.

A large part of the emitted benzene is evolved from the "low" marl component. It was therefore recommended that the average proportion of the "low" marl should be reduced and that in the short term the raw mix should never contain more than 20 % of this component.

In a further investigation it was also established that this marl component also made an excessively high contribution to the sulphur dioxide emission from the works (pyritic sulphur). Because of these results the works dispensed entirely with this critical component, which reduced the emission of benzene to an average of 0.8 to 1.5 mg/m³.

2.2 Use of a slurry

A small quantity of slurry which contains organic components was added to the raw material slurry in a wet kiln as an alternative raw material. Emission of VOCs were measured in the range from 50 to 250 mg C/m³ during various works measurements. An additional measurement of the emissions of polychlorinated dibenzo-dioxins and -furans gave alarming values of between 0.5 and 2 ng TE/m³).

A systematic investigation of the raw materials used was carried out with the aid of the expulsion test. Some of the results – the mass of benzene expelled – are summarized in **Table 2**.

Of the total emission from this mix the chalk and the slurry provide the largest proportions of organic components, especially of aromatic compounds. As the chalk cannot be replaced as the main component it was obvious that a reduction in the organic emissions could only be achieved by reducing the proportion of slurry. In a special investigation with the expulsion test it was also shown that the slurry used released quite large quantities of polycyclic aromatic compounds while practically none of these compounds were evolved from the chalk. The chalk only produced simple benzene compounds with CH₃- or OH-groups.

From this it was decided that the polycyclic aromatic compounds could be precursors of the dioxins and furans. As a first step the proportion of slurry was reduced, and in a second step the addition of slurry was completely stopped. The emissions of VOCs then lay in the range from 10 to 20 mg C/m³ and all the measurements of polychlorinated dibenzo-dioxins and -furans remained significantly below 0.1 ng TE/m³.

*) Summenkonzentration an polychlorierten Dibenzodioxinen und -furanen; TE = Toxizitätsäquivalent

*) Volatile organic compounds or VOCs (vapour pressure at 20°C > 1 mbar) measured with a flame ionization detector

**) mg benzene per standard cubic metre (1013 mbar, 0°C) in a dry gaseous state

***) Total concentration of polychlorinated dibenzo-dioxins and -furans TE = toxicity equivalent

TABELLE 2: Benzengehalt von fünf Rohmaterialkomponenten
TABLE 2: Benzene content of five raw material components

Komponente component	Rohmaterialkomponenten/raw material component		Masse ausgetriebenes Benzen/mass of expelled benzene	
	Anteil in der Mischung proportion in the mix [% , trocken/dry]	Gehalt der Komponente content of the component [mg/kg]	Anteil der Mischung proportion in the mix [mg/kg]	[%]
Kreide/chalk	88,0	13,6	12,0	40,9
Ton/clay	8,2	18,5	0,8	2,7
Schlamm/slurry	2,6	227,8	16,3	55,6
Eisenoxid/iron oxide	0,2	59,2	0,1	0,4
Asche/ash	1,0	34,4	0,1	0,4
Rohschlamm (berechnet)/raw slurry (calculated)			29,3	100,0

In einem ersten Schritt wurden Proben des Straßensammlergutes mit dem Austreibungsversuch untersucht. Aus den Versuchsergebnissen wurden die zusätzlichen Emissionen von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) und von Benzen für einen Trockenofen mit vierstufigem Wärmetauscher bei einer Aufgabe von 80 t Trockensubstanz auf ein Mischbett von 20 000 t berechnet.

In einem zweiten Schritt wurden die organischen Emissionen des Zementofensystems ohne Zugabe des Straßensammlergutes gemessen (Nullmessung). Anschließend wurden das Straßensammlergut aufgegeben und die Veränderungen der Emissionen bestimmt.

In **Tabelle 3** sind die aus den Resultaten des Austreibungsversuches berechneten (Versuch) und die im Werk gemessenen Zunahmen (Messung) der Emissionen einander gegenübergestellt.

Während der Messung der organischen Emissionen ohne Aufgabe des Straßensammlergutes (Nullmessung) trat eine Störung bei der Aufgabe eines der eingesetzten Brennstoffe auf. Dadurch stieg die Emission von leichten aliphatischen Kohlenwasserstoffen etwas an, und der gemessene VOC-Wert wurde verfälscht (Wert in Klammern). Vergleicht man die anderen Werte, so zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und den gemessenen Emissionszunahmen.

Das Umweltschutzamt des Kantons Graubünden (Schweiz) war sehr zufrieden mit der Genauigkeit der berechneten Werte und auch mit der Tatsache, daß eine Voraussage einer zusätzlichen Emission von Benzen möglich war. Das Umweltschutzamt ließ anschließend die Proben des Straßensammlergutes durch ein renommierendes Labor auf Benzen untersuchen. Man fand kein Benzen (Nachweisgrenze: 2 ppm). Das bedeutet, daß die berechnete und auch nachgewiesene zusätzliche Emission von Benzen nicht aus einer einfachen Verdampfung der Verbindung stammt. Die Verbindung muß sich also aus dem Material entwickeln. Das heißt, sie spaltet sich bei der Erhitzung aus den komplexen organischen Verbindungen im Straßensammlergut ab.

TABELLE 3: Aus dem Austreibungsversuch berechnete und im Betrieb gemessene Gehalte von Benzen und flüchtigen organischen Verbindungen beim Einsatz von Straßensammlergut als Sekundärstoff bei der Zementherstellung
TABLE 3: Contents of benzene and volatile organic compounds calculated from the expulsion test and measured in the plant when using road-drain debris as a secondary material in cement production

Betriebsart type of operation	O ₂ -Gehalt im Abgas O ₂ content in exhaust gas [%]	Zunahme der Emission von Benzen increase in emission of benzene [mg/m ³]	
		Versuch/test: Messung/measurement:	VOC VOCs [mgC/m ³]
Verbundbetrieb (Mühle in Betrieb) interconnected operation (mill in operation)	9,9	Versuch/test: 0,31 Messung/measurement: 0,39	Versuch/test: 8,1 Messung/measurement: 7,1
Direktbetrieb (Mühle gestoppt) direct operation (mill stopped)	7,5	Versuch/test: 0,48 Messung/measurement: 0,41	Versuch/test: 9,7 Messung/measurement: (3,7)

2.3 The use of road-drain debris

Every year quite large quantities of road-drain debris are obtained when the road drainage shafts are emptied. The disposal of this material in a cement works was investigated in conjunction with the Environment Protection Agency of the Canton of Graubünden in Switzerland.

As a first step samples of the road-drain debris were investigated with the expulsion test. The results of the test were used to calculate the additional emissions of VOCs and benzene for a dry-process kiln with four-stage preheater on adding 80 t dry substance to a blending bed of 20 000 t.

In a second step the organic emissions from the cement kiln system were measured without the addition of road-drain debris (blank measurement). Finally, the road-drain debris was added and the changes in emissions measured.

The increases in emissions calculated (test) from the results of the expulsion test and measured in the works (measurement) are compared with one another in **Table 3**.

During the measurement of the organic emissions without the addition of road-drain debris (blank measurement) a fault occurred in the feed of one of the fuels used. This somewhat increased the emission of light aliphatic hydrocarbons and the measured VOC value was distorted (value in brackets). Comparison of the other values shows very good agreement between the calculated and measured increases in emission.

The Environment Protection Agency of the Canton of Graubünden in Switzerland was very satisfied with the accuracy of the calculated values and also with the fact that it was possible to predict an additional emission of benzene. The Environment Protection Agency then had the samples of the road-drain debris tested for benzene by a reputable laboratory. No benzene was found (detection limit: 2 ppm). This means that the calculated, and also the detected, additional emission of benzene does not come from simple vaporization of the compound. The

3. Weitere Anwendungsmöglichkeiten für den Austreibungsversuch

Der Austreibungsversuch wurde ursprünglich für die Untersuchung von organischen Emissionen aus Rohmischungen oder Rohmaterialkomponenten entwickelt. In der Zwischenzeit wurde der Versuch aber auch für Untersuchungen über die Entwicklung anorganischer Verbindungen aus Rohmaterialien eingesetzt.

So wurde die Entwicklung von Ammoniak (NH₃) und Stickstoffmonoxid (NO) aus Rohmaterialien, die für die Zementherstellung verwendet werden, eingehend untersucht. Auch Schwefel kann in natürlichen oder alternativen Rohmaterialien in verschiedensten Bindungsformen auftreten. Mit den üblichen chemischen Analysen (z. B. Bestimmung des Gesamtschwefels, oder Bestimmung des pyritischen Schwefels) kann sein Verhalten während des Aufheizens im Zementofen nicht ausreichend beurteilt werden. Der Austreibungsversuch liefert darüber wesentlich verbesserte Aussagen.

compound must therefore evolve from the material. This means that it is split off from the complex organic compounds in the road-drain debris during the heating process.

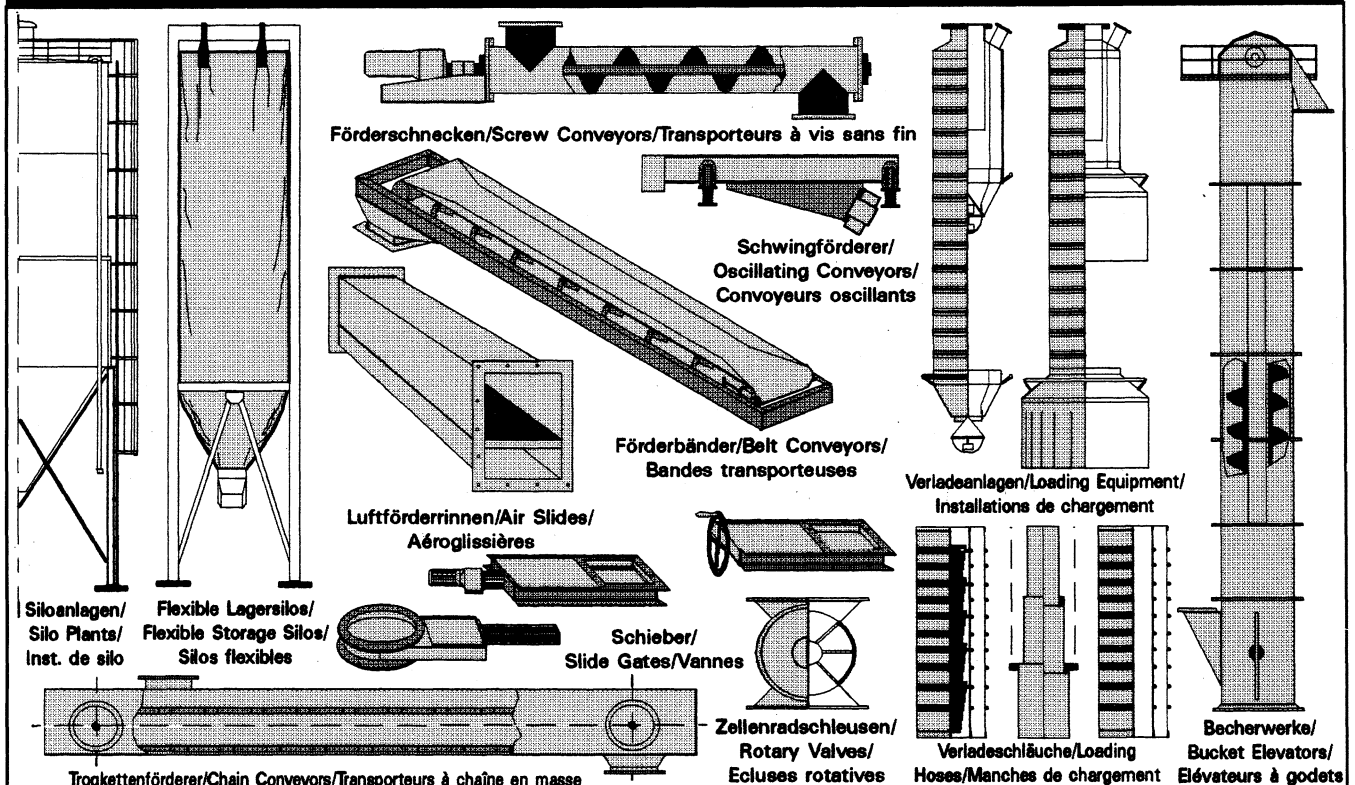
3. Further possible applications of the expulsion test

The expulsion test was originally developed for investigating organic emissions from raw mixes or raw material components. However, the test has now also been used for investigating the evolution of inorganic compounds from raw materials.

For example, a thorough investigation was carried out into the evolution of ammonia (NH₃) and nitrogen monoxide (NO) from raw materials which are used for cement production. Sulphur can also occur in natural or alternative raw materials combined in various forms. Its behaviour during heating in a cement kiln cannot be adequately assessed with the usual chemical analyses (e.g. determination of total sulphur, or determination of pyritic sulphur). The expulsion test provides better information here.

Schüttguttechnik - Bulk Solids Handling

Engineering, Project Management, Manufacturing, Installation - Complete Systems as well as Single Components



ULRICH BREHME
Maschinen-Behälter-Silo-Stahl-u. Anlagenbau
Flexible - Behälter- und Schlauchproduktion

OSTERODE AM HARZ
PLZ:D 37501, Postf. 1173 PLZ:D 37520, Hauptstr. 137-143
Telefon (05522) 9008-0 Telefax (05522) 91500

