

Thalliumemissionen bei der  
Zementherstellung  
- Ursachen und Minderungsmaßnahmen -

**T 1916**

T 1916

Dieser Forschungsbericht wurde mit modernsten Hochleistungskopierern auf Einzelanfrage hergestellt.

Die in dieser Forschungsarbeit enthaltenen Darstellungen und Empfehlungen geben die fachlichen Auffassungen der Verfasser wieder. Diese werden hier unverändert wiedergegeben, sie geben nicht unbedingt die Meinung des Zuwendungsgebers oder des Herausgebers wieder.

Die Originalmanuskripte wurden reprototechnisch, jedoch nicht inhaltlich überarbeitet. Die Druckqualität hängt von der reprototechnischen Eignung des Originalmanuskriptes ab, das uns vom Autor bzw. von der Forschungsstelle zur Verfügung gestellt wurde.

© by Fraunhofer IRB Verlag

Vervielfältigung, auch auszugsweise,  
nur mit ausdrücklicher Zustimmung des Verlages.

**Fraunhofer IRB Verlag**

Fraunhofer-Informationszentrum Raum und Bau

Postfach 80 04 69  
70504 Stuttgart

Nobelstraße 12  
70569 Stuttgart

Telefon (07 11) 9 70 - 25 00  
Telefax (07 11) 9 70 - 25 08

E-Mail [irb@irb.fraunhofer.de](mailto:irb@irb.fraunhofer.de)

[www.baufachinformation.de](http://www.baufachinformation.de)

# LIS - Berichte

## Nr. 64

Thalliumemissionen  
bei der Zementherstellung  
- Ursachen und  
Minderungsmaßnahmen -

Herausgeber:

Landesanstalt für Immissionsschutz  
des Landes Nordrhein-Westfalen  
Wallneyer Str. 6

D-4300 Essen 1

1986

ISSN0720-8499

Thalliumemissionen  
bei der Zementindustrie  
-Ursachen. und Minderungsmaßnahmen-

**Hans-Dieter Winkler**

## I n h a l t s v e r z e i c h n i s

Zusammenfassung

Summary

1. Veranlassung
2. Technologie
  - 2.1 Zementarten
  - 2.2 Zementklinker
  - 2.3 Ofensysteme
  - 2.4 Abgasreinigungssysteme
3. Varianten der Produktionsverfahren
4. Verursacher der Thalliumemissionen
5. Theoretische Grundlagen
  - 5.1 Offenes System ohne Staubrückführung
  - 5.2 Geschlossenes System mit Staubrückführung
  - 5.3 Wechselwirkung zwischen Ofen- und Filterabscheidegrad im geschlossenen System
6. Darstellung des Untersuchungsprogrammes
7. Untersuchungsergebnisse
  - 7.1 Beeinflussung der Tl-Emission durch das Tl-Einbringen
  - 7.2 Beeinflussung der Tl-Emission durch den Tl-Einbindegrad in den Klinker
  - 7.3 Beeinflussung der Tl-Emission durch den Tl-Filterabscheidegrad
  - 7.4 Thalliumsituation im Wärmetauschersystem  
- innerer Tl-Kreislauf -
  - 7.5 Thalliumanreicherung im Anlagensystem  
- primärer äußerer Tl-Kreislauf -
  - 7.6 Thalliumanreicherung im Mühlensystem  
- sekundärer äußerer Tl-Kreislauf -
  - 7.7 Thalliumemissionen in der Anreicherungsphase
  - 7.8 Thalliumemissionen eines geschlossenen Systems im praktischen Gleichgewichtszustand
  - 7.9 Äußere Thalliumbilanz eines geschlossenen Systems
8. Verfahrenstechnische Maßnahmen zur Emissionsminderung
9. Ausblick
10. Schrifttum



## THALLIUMEMISSIONEN BEI DER ZEMENTHERSTELLUNG

## - URSACHEN UND MINDERUNGSMASSNAHMEN -

Hans-Dieter Winkler

## Z u s a m m e n f a s s u n g

Durch den Schadensfall in der Umgebung des Zementwerkes Dyckerhoff/Lengerich ist Thallium erstmalig in der Zementindustrie als Schadstoff relevant geworden. Untersuchungsergebnisse über Herkunft, Emission sowie Art und Ausmaß interner Staubkreisläufe lagen bis zu diesem Zeitpunkt nicht vor. Zwischenzeitlich wurden Emissionsuntersuchungen veröffentlicht, die jedoch aufgrund relativ kurzer Gesamtmeßzeiten die über längere Zeiten ablaufenden Anreicherungsphasen nur unzureichend berücksichtigen.

Im vorliegenden Bericht werden neben der theoretischen Betrachtung von Kreislaufprozessen die Ergebnisse von Langzeituntersuchungen an verschiedenen Ofensystemen bzw. Verfahrensvarianten sowie die Beeinflussungsmöglichkeiten auf die Thalliumemission dargestellt. Des Weiteren werden verfahrenstechnische Maßnahmen zur Minderung der Thalliumemissionen vorgestellt und deren Effektivität mittels Langzeituntersuchungen nachgewiesen.

## THALLIUM EMISSIONS FROM CEMENT PRODUCTION

## - CAUSES AND REDUCTION -

## S u m m a r y

Through the damage caused in the vicinity of the cement plant Dyckerhoff/Lengerich thallium, for the first time, has become a pollutant to be dealt with in the cement industry. Until this incidence no studies of its origin, emissions as well as of the type and extent of internal dust cycles existed. In the meantime the results of emission studies have been published. However, because of the relatively short measurement periods they do not take due account of the enrichment phases extending over longer periods of time.

Apart from theoretical considerations of the circulation processes the present report describes the long-term studies of various kilns and process versions as well as of the various possibilities of influencing the thallium emissions. In addition the process modifications leading to a reduction of the thallium emissions are outlined. Proof of their efficacy is presented in form of the results of long-term measurements.



## 1. V e r a n l a s s u n g

Durch den Schadensfall in der Umgebung des Dyckerhoff-Zementwerkes in Lengerich (August 1979) ist Thallium erstmalig in der Zementindustrie als Schadstoff relevant geworden. Untersuchungsergebnisse über Herkunft, Emissionen sowie Art und Ausmaß interner Stoffkreisläufe lagen bis zu diesem Zeitpunkt nicht vor.

Theoretische Betrachtungen wurden zwischenzeitlich von mehreren Autoren vorgenommen [1, 2], die aufgrund vielfältiger Einflußfaktoren auf stark vereinfachten Modellrechnungen beruhten.

Darüberhinaus liegen inzwischen Meßergebnisse von Emissionsuntersuchungen vor [3], die jedoch aufgrund der relativ kurzen Gesamtmeßzeiten die über längere Zeiten ablaufenden Anreicherungsphasen nur unzureichend wiedergeben.

Zur Ermittlung der tatsächlichen Emissionsverhältnisse hat die Landesanstalt für Immissionsschutz des Landes NRW von Dezember 1979 bis Mai 1983 an mehreren Ofenanlagen Langzeit-Emissionsmessungen durchgeführt. Hierbei wurde der Einfluß verschiedener Ofensysteme bzw. Verfahrensvarianten mit unterschiedlichen Roh- bzw. Zuschlagsstoffen auf die Tl-Emission untersucht.

Nach Auswertung der Einzeluntersuchungen wurden verfahrenstechnische Maßnahmen zur Minderung der Thalliumemissionen eingeleitet und der Erfolg an Betriebsanlagen im Langzeitversuch meßtechnisch nachgewiesen.

Die Ergebnisse einzelner Untersuchungen wurden bereits veröffentlicht [4, 5]. Nach Auswertung umfangreicher Analysen- und Meßergebnisse wird im Folgenden eine zusammenfassende Darstellung vorgelegt.

## 2. T e c h n o l o g i e

### 2.1. Zementarten

Hauptbestandteile der in der Bundesrepublik genormten Zementarten sind Portlandzementklinker, Hüttensand und Traß. Als Nebenbestandteile enthalten alle Zemente zum Regeln des Erstarrens Gipsstein und/oder Anhydrit bis zu einem Höchstgehalt von 3,5 - 4,5 Gew. %  $\text{SO}_3$ . Zur Verbesserung physikalischer Eigenschaften können außerdem bis zu 5 Gew. % anorganische mineralische Stoffe zugesetzt werden.

Portlandzement wird hergestellt durch Vermahlung von Portlandzementklinker unter Zusatz von Gipsstein und/oder Anhydrit sowie, soweit notwendig, von anorganischen mineralischen Stoffen.

Eisenportlandzement und Hochofenzement enthalten außer Zementklinker und Gipsstein bzw. Anhydrit schnell gekühlte und - demzufolge glasig erstarrte - Hochofenschlacke, den Hüttensand. Dessen Anteil beträgt beim Eisenportlandzement 6 bis 35 Gew. %. Beim Hochofenzement 36 bis 80 Gew. %.

Der Traßzement enthält außer Zementklinker und Gipsstein bzw. Anhydrit ca. 20 - 40 Gew. % Traß, einen feingemahlene Tuffstein, der als rheinischer Tuff (Eifel) vulkanischen Ursprungs ist bzw. durch Meteoriteneinschlag als Suevit (bayrischer Traß) im Nördlinger Ries entstand.

Darüber hinaus werden für besondere Zwecke Spezialzemente hergestellt, wie z.B. Tiefbohrzement, Flugaschezement, Schnellzement, Quellzement und Tonerdezement.

## 2.2. Zementklinker

Wesentlichster Bestandteil der in der Bundesrepublik produzierten Zemente ist der Portlandzementklinker. Die Bezeichnung "Klinker" stammt aus der Zeit, als man die Rohstoffe noch zu Ziegeln, analog der Ziegelherstellung, formen mußte. Der Name des erzeugten Produktes "Klinker" wurde auf den "Zementklinker" übertragen. Die Rohstoffe zur Herstellung des Klinkers müssen hauptsächlich Calciumoxid (CaO), Siliciumdioxid (SiO<sub>2</sub>) und in geringen Mengen Aluminiumoxid (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) und Eisenoxid (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in bestimmten Anteilen enthalten.

Als Kenngrößen dienen der "hydraulische Modul"

$$\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}$$

mit einem Normbereich zwischen 1,7 und 2,2 sowie der "Silikatmodul"

$$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}$$

mit einem Normbereich von 2,0 bis 2,5.

Gesteine, die diese chemischen Bestandteile liefern, sind Kalstein oder Kreide und Ton oder deren natürlich vorkommendes Gemisch, der Kalksteinmergel.

Das für die Bildung der Schmelze ebenfalls erforderliche Eisenoxid liegt im Ton als Bestandteil der Tonminerale oder als Eisenhydroxid vor bzw. wird als Eisenerz oder Kiesabbrand zugesetzt.

Die eigentliche Herstellung des Zementklinkers erfolgt durch Erhitzen der Rohstoffe auf ca. 1450°C. Bei diesem Prozeß entweicht zunächst bis ca. 100°C das im Gestein enthaltene Wasser und anschließend bis ca. 600°C auch das im Ton adsorptiv und chemisch gebundene Wasser. Die Zersetzung des Calciumcarbonates CaCO<sub>3</sub> in CaO und CO<sub>2</sub>, die sog. Entsäuerung des Kalksteins, beginnt in Gegenwart von SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei 550°C bis 600°C und verläuft oberhalb 900°C sehr schnell. Dabei entstehen Dicalciumsilikat aus Calciumoxid und Siliciumdioxid sowie verschiedene Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-haltige Zwischenverbindun-

gen, die jedoch zu Beginn der Schmelze (ca. 1280°C) wieder zerfallen. Bei Beginn der Sinterung um ca. 1450°C reagiert das noch zum großen Teil in fester Form vorhandene Calciumoxid des Kalksteins mit dem größten Teil des Dicalciumsilikates zu Tricalciumsilikat. Während der sich anschließenden Abkühlung des Klinkers entstehen durch Kristallisation der Schmelze Tricalciumaluminat und Calciumaluminiumferrit.

### 2.3. Ofensysteme

In der Bundesrepublik wird der Klinker heute zu 97 % in Drehrohröfen und zu 3 % im Schachtofen erzeugt. Innerhalb der Gruppe der Drehrohröfen dominiert mit einem Anteil von 77 % der Schwebegas-Wärmetauscheröfen vor dem Ofen mit Rostvorwärmer (Lepolöfen).

Drehrohröfen sind unter einer Neigung von 3 bis 4 % liegende, feuerfest ausgemauerte Rohre mit Durchmessern bis etwa 6 Meter, die mit 1 bis 2 Umdrehungen in der Minute rotieren. Drehrohröfen werden in langer und kurzer Bauart betrieben. Bei langen Öfen beträgt die Länge das 32- bis 35fache des Durchmessers. Hieraus ergeben sich Baueinheiten von über 200 m. Kurze Öfen haben eine Länge des 15- bis 17fachen Rohrdurchmessers und arbeiten mit einem vorgeschalteten Wärmetauscher, dem sog. Rohmehlvorwärmer. In diesem Aggregat findet im Gegenstrom zwischen Ofenabgas und Rohmehl ein Wärmeaustausch statt.

Das aufbereitete Rohmaterial wird am höherliegenden Ofeneinlauf "vorgewärmt" aufgegeben. Am unteren Ofenauslauf verläßt der heiße, gebrannte Klinker den Ofen und wird in einem Kühler durch Luft gekühlt, die ganz oder teilweise als sekundäre Verbrennungsluft dem Ofen zugeführt wird.

Die Beheizung der Drehöfen erfolgt durch Öl, Gas und Kohlenstaub. In letzter Zeit gelangen in zunehmendem Maße sog. Ersatzbrennstoffe wie Altreifen, Müll, Säureharze, Bleicherde und Holzbrikett zum Einsatz.

72 % der deutschen Klinkerproduktion stammt aus Werken, die mit Zyklon- oder Kammervorwärmeöfen (Schwebegas-Wärmetauscheröfen) ausgerüstet sind. Die Vorwärmer bestehen aus 4 Zyklon- oder Wirbelkammerstufen, die in 50 bis 70 m hohen Türmen übereinander angeordnet sind und vom Ofenabgas von unten durchströmt werden. Die Ofenmehlaufgabe erfolgt an der obersten Stufe und wird, bedingt durch die vorherrschende Gasströmung, in der darunterliegenden Stufe abgeschieden. Während des gesamten Schwebezustandes findet der Wärmeaustausch zwischen Abgas und Ofenmehl statt. Der Vorgang wiederholt sich dreimal bei jeweils höheren Temperaturen bis das Ofenmehl mit ca. 800°C in den Drehofen einläuft.

In kurzen Drehöfen mit Rostvorwärmern, sog. Lepol-Öfen, werden ca. 22 % des Klinkers erzeugt. Bei diesem Verfahren wird das Rohmehl zu kleinen Formlängen, sog. Pellets, auf Granuliertellern geformt. Das Brenngut gelangt zunächst auf ein Wanderrost und wird dabei von den Ofenabgasen im Querstrom bis auf Kalziumtemperatur erhitzt und anschließend dem Drehofen zugeführt.

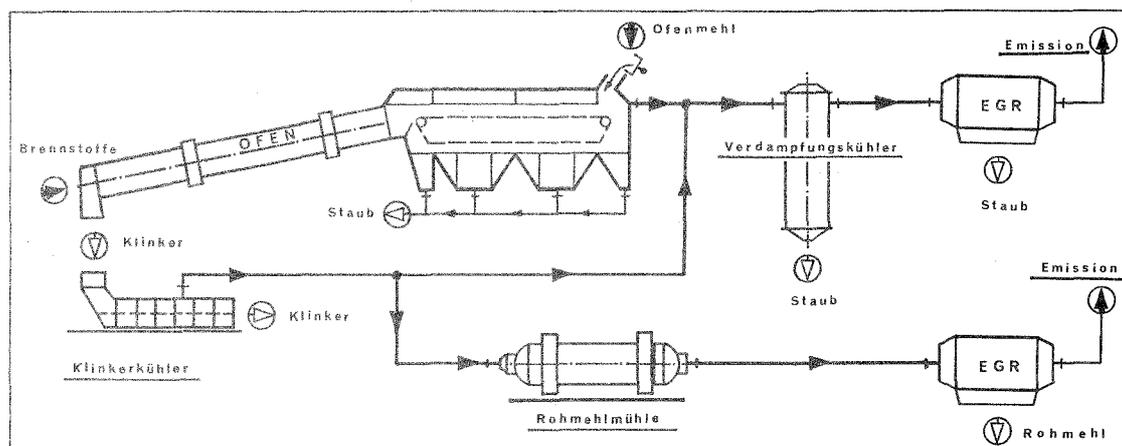


Abb. 2.1: Lepolofensystem

Neuerdings wird ein Teil der Brennstoffwärme über eine zweite sog. Sekundärfeuerung dem Zyklon- oder Rostvorwärmer zugeführt. Dies führt zu einer weitgehenden Vorkalzination bevor das Brenngut in den Drehofen eintritt. Der Vorteil dieses Verfahrens liegt in einer höheren Ofenleistung, längeren Lebensdauer der feuerfesten Ofenausmauerung sowie einer gleichmäßigeren Ofenführung.

#### 2.4. Abgasreinigungssysteme

Zur Herstellung einer Tonne Zement werden im Produktionsverlauf ca. 2,6 t an Roh- und Einsatzstoffen in verschiedenen Arbeitsgängen vermahlen.

Bedingt durch die Feinkörnigkeit des Einsatzgutes enthält das beim Brennprozeß anfallende Ofenabgas vergleichsweise hohe Staubkonzentrationen. Beim Drehrohrföfen mit Wärmetauscher treten  $40 - 70 \text{ g/m}^3$  Staub mit einem Feinanteil  $< 10 \text{ }\mu\text{m}$  von  $90 - 99 \%$  auf. Bei Öfen mit Rostvorwärmer (Lepol-Ofen) ist die Staubkonzentration im Rohgas verfahrensbedingt wesentlich geringer und liegt bei  $1,5 - 10 \text{ g/m}^3$  mit einem Feinanteil  $< 10 \text{ }\mu\text{m}$  von  $25 - 45 \%$ .

Aufgrund dieser Bedingungen kommen als Abgasreinigungssysteme nur Hochleistungsentstauber zum Einsatz; in der Bundesrepublik Deutschland ausschließlich Trockenelektrofilter.

Der beim Brennen anfallende Filterstaub gelangt im Normalfall erneut in den Produktionsprozeß; üblicherweise durch Rückführung in das Rohmehl.

Als Ergebnis dieses Untersuchungsprogrammes werden seit kurzer Zeit in zunehmendem Maße Filterstäube aus dem Prozeß ausgeschleust und direkt der Klinkervermahlung zugeführt.

### 3. Varianten in den Produktionssystemen

Wie bereits im Abschnitt 2.4 dargestellt, wird der Zementklinker fast ausschließlich in Drehrohröfen hergestellt, wobei man entsprechend der Art der Vorwärmung in Öfen mit Wärmetauscher- oder Rostvorwärmer unterscheidet. Innerhalb dieser beiden Systeme treten Variationen in der Abgasführung und -nutzung auf, die bei der Betrachtung der Thalliumemissionen von Bedeutung sind. Im folgenden werden diese Systeme dargestellt.

#### a) Direktbetrieb

Im Direktbetrieb werden die Ofenabgase nach dem Austritt aus dem Wärmetauscher direkt einem Abgasreinigungssystem, bestehend aus Verdampfungskühler und Elektrofilter, zugeführt. Eine Ausnutzung der Abgaswärme findet nicht statt. Die Rohmehlvermahlung erfolgt mit Abgasen einer separaten Wärmeenergieerzeugung oder durch Warmluft aus der Klinkerkühlung.

Als Staubanfallsstelle gelten bei diesem System primär das Elektrofilter und sekundär der Verdampfungskühler. Mögliche Schadstoffe wie z.B. Thallium treten an diesen Stellen unverdünnt auf.

In der Regel werden diese Stäube dem Rohmehl zugemischt und gelangen als Ofenmehl erneut in den Prozeß (s. Abb. 3.1).

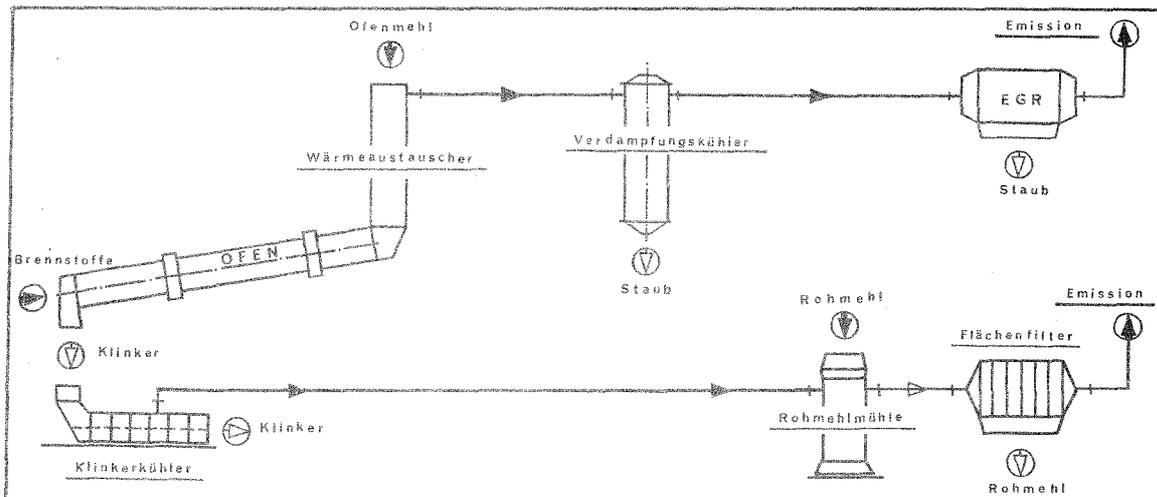


Abb. 3.1: Wärmetauscher-Ofen im Direktbetrieb

#### b) Verbundbetrieb

Beim Verbundbetrieb werden die Ofenabgase zur weiteren Wärmenutzung der Rohmehlvermahlung zugeführt. Durch diese abgasmäßige Verknüpfung findet zwischen Ofensystem und Rohmehlsystem ein Materialaustausch statt. Der Staub des Ofenabgases wird in der Mühle "verdünnt" und gelangt mit dem Rohmehl erneut in den

Ofen. Es tritt ein systembedingter Staubkreislauf auf. Mögliche Schadstoffe wie z.B. Thallium werden somit dem Ofensystem wieder zugeführt (s. Abb. 3.2).

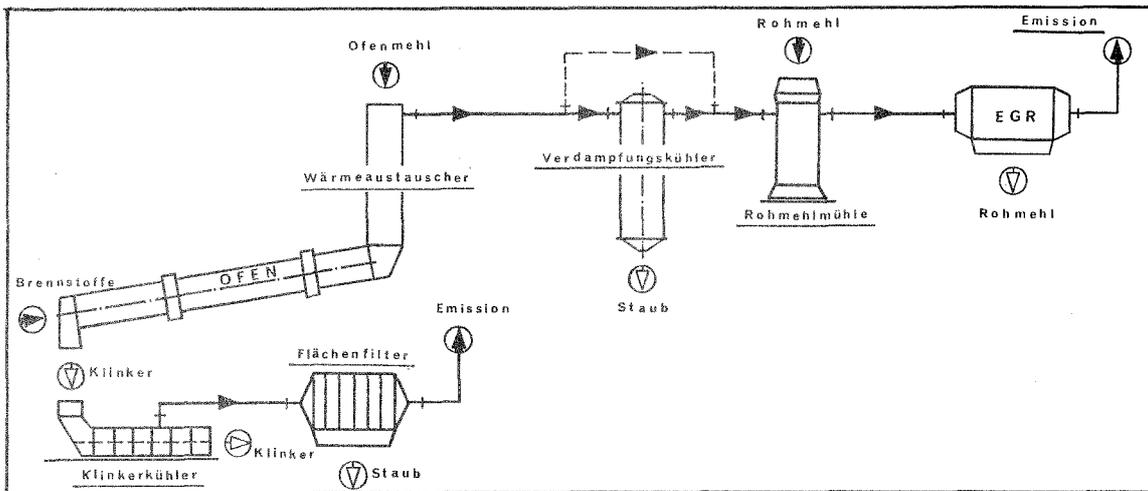


Abb. 3.2: Wärmetauscher-Ofen im Verbundbetrieb

### c) Parallelbetrieb

Beim Parallelbetrieb wird ein Teilstrom der Ofenabgase wie beim Direktbetrieb unmittelbar einem Abgasreinigungssystem, bestehend aus Verdampfungskühler und Elektrofilter zugeführt. Der verbleibende Anteil der Ofenabgase gelangt nach dem System des Verbundbetriebes zur Wärmenutzung in die Rohmehlvermahlung mit anschließender Abgasreinigung.

Der Parallelbetrieb nutzt bezüglich der Staubausschleusung die Vorteile des Direktsystems, ohne auf die Wärmenutzung bei der Vermahlung zu verzichten. Es besteht jedoch auch weiterhin ein - wenn auch im Vergleich zum Verbundsystem geringerer - Materialaustausch und damit ein eingengter, systembedingter Staubkreislauf.

Im Normalfall wird im Zementwerk täglich nicht über 24 Stunden Direktbetrieb gefahren, sondern es wechseln sich Direkt- und Verbundbetrieb in regelmäßigen Abständen ab. Es treten also täglich Umschaltphasen auf. Speziell bei hochohmigen Stäuben ist in dieser Zeit mit einem erhöhten Staubausschlag zu rechnen. Durch den Parallelbetrieb sind diese Betriebszustände vermeidbar (s. Abb. 3.3). Ferner ist der Einsatz von Faserstofffiltern mit niedrigeren Reingasstaubkonzentrationen möglich.

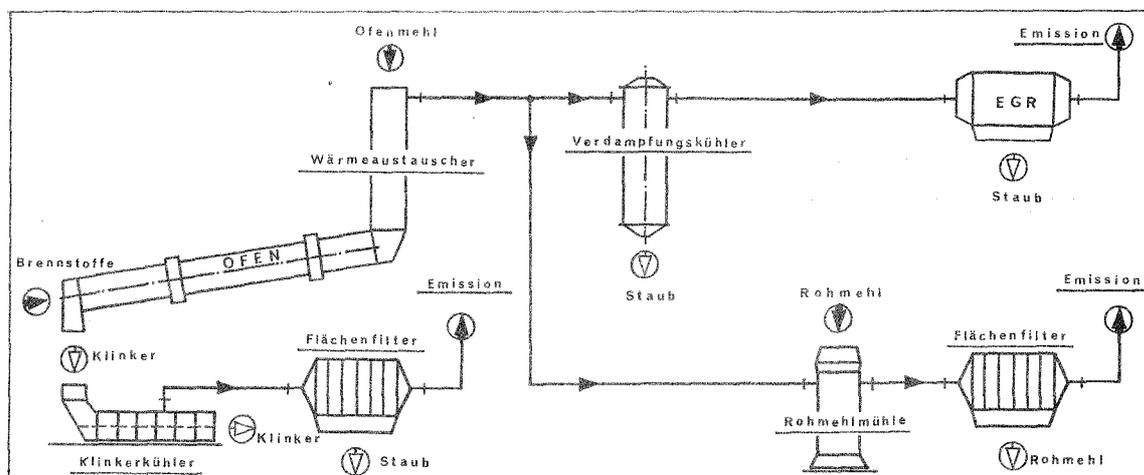


Abb. 3.3: Wärmetauscher-Ofen im Parallelbetrieb

d) Kaskadenbetrieb

Bei dieser Betriebsweise wird das Ofenabgas zunächst einem Staubabscheider (z.B. Heiß-EGR) zugeführt und anschließend ein Teilstrom in der Rohmehlvermahlung genutzt. Da der mit dem Rohmehl in Kontakt tretende Abgasstrom bereits gereinigt wurde, ist nur noch ein äußerst geringer Materialaustausch möglich. Darüber hinaus besitzt dieses System alle Vorteile des Parallelbetriebes. Aus der Sicht der Vermeidung von Schadstoffanreicherungen stellt der Kaskadenbetrieb eine gegenüber dem klassischen Verbundbetrieb und dem Parallelbetrieb zu bevorzugende Betriebsweise dar.

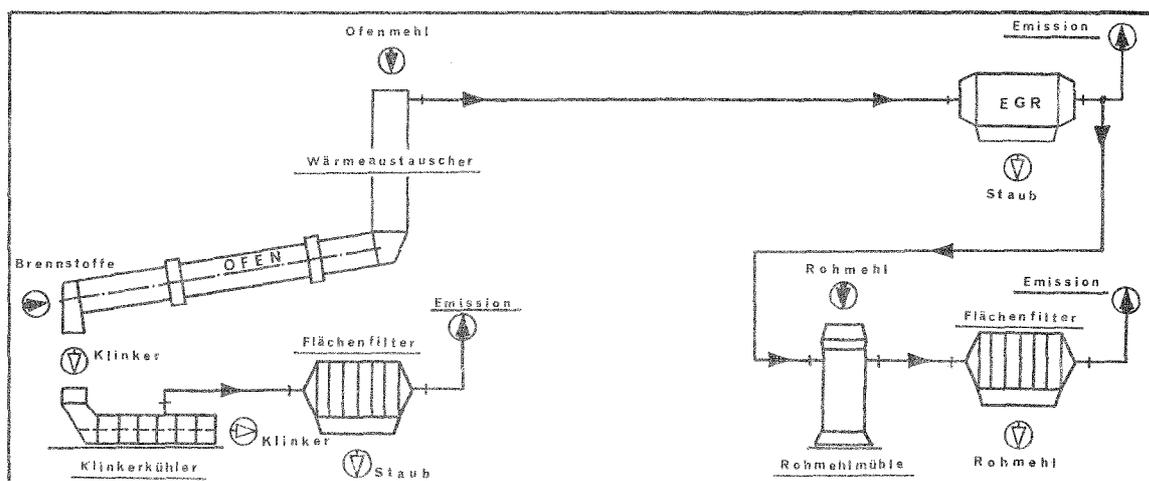


Abb. 3.4: Wärmetauscher-Ofen im Kaskadenbetrieb

4. Verursacher der Thalliumemissionen

Bei der Herstellung von Zementklinker wird Thallium nicht gezielt in den Fertigungsprozeß eingesetzt, es liegt vielmehr in unterschiedlichen Konzentratio-

nen als Spurenelement in den Roh- und Brennstoffen vor. Die bei den Untersuchungsprogrammen ermittelten Tl-Gehalte sind in der Tabelle 4.1 als Übersicht dargestellt.

Tabelle 4.1: Tl-Gehalt der Einsatzstoffe

Material	Tl-Gehalt [g/t]		
	Min.	Max.	Mittelwert
Kalkmergel	0,2	0,7	0,33
	0,2	0,39	0,28
	0,25	0,42	0,32
	0,27	0,38	0,32
	0,14	0,40	0,25
	0,24	0,25	0,24
Kalkstein (Warsteiner)	0,05	0,06	0,05
Eisenerz " Tl-arm	0,9	1,7	1,2
	0,14	0,42	0,28
Purpurerz	3	7,4	4,8
	2,3	8,2	4,6
	1,0	3,8	2,4
Kiesabbrand	282	376	328
	172	281	231
	242	338	273
	301	356	334
Steinkohlenstaub	1,2	1,8	1,4
	0,9	1,7	1,3
	0,32	0,58	0,45
	0,45	0,50	0,48
Braunkohlenstaub	0,1	0,2	0,16

Wie die Tabelle 4.1 zeigt, lag der Tl-Gehalt des Haupteinsatzstoffes "Kalkmergel" mit ca. 0,4 ppm größenordnungsmäßig um eine Zehnerpotenz höher als der zur Verschneidung zugesetzte Kalkstein mit 0,05 ppm. Die eisenhaltigen Zuschlagstoffe variierten von 0,28 ppm Tl beim Tl-armen Erz, über 4,8 ppm Tl beim Purpurerz und bis zu 334 ppm Tl beim Kiesabbrand. Die üblichen Brennstoffe enthielten 0,16 ppm Tl im Braunkohlenstaub bzw. 0,45 - 1,4 ppm Tl beim Steinkohlenstaub.

Bei der Verursacherrelevanzbetrachtung ist neben dem Tl-Gehalt der Massendurchsatz des jeweiligen Einsatzstoffes von Bedeutung. Für einen untersuchten WT-Drehofen wird dies bei einer Ofenleistung von 1100 t/d Klinker zur Verdeutlichung in der Tabelle 4.2 dargestellt.

Tabelle 4.2: Thalliumeintrag eines 1100 t/d-Ofens

	Tl-Fracht [g/h]			
	Abbrand	Purpurerz	Fe-Erz	Tl-armes Erz
Mergel	18,5	18,5	18,5	18,5
Brennstoff	3,9	3,9	3,9	3,9
Fe-Zuschlag	194,8	24,5	0,6	0,09
Summe	217,2	24,9	23	22,5

Aus den vorstehenden Zahlen wird ersichtlich, daß durch den Wechsel von Abbrand auf Eisenerze die in das Ofensystem eingebrachte Tl-Fracht um ca. 90 % reduziert werden kann. Innerhalb der Erzgruppe sind Veränderungen im Tl-Einbringen nur von untergeordneter Bedeutung. Das Gesamteinbringen wird in diesem Bereich dominierend vom Mergel bestimmt ( $\approx 80\%$ ).

1. Merksatz: Das Thalliumproblem der Zementindustrie kann allein über die Stoffeingangsseite zwar reduziert, jedoch nicht beseitigt werden. Es muß aufgrund des Tl-Gehaltes im Rohstoff selbst bei Tl-freien Brenn- und Zuschlagstoffen mit einer Grundlast gerechnet werden, die in der Größenordnung von 0,4 - 0,5 g Tl/t Klinker liegen dürfte.

## 5. Theoretische Grundlagen

Zur theoretischen Betrachtung der im Ofensystem ablaufenden Vorgänge werden die in Abschnitt 3 beschriebenen Produktionsverfahren auf das System des Direktbetriebes zurückgeführt.

### 5.1 Offenes System ohne Staubrückführung

Im idealen Fall des offenen Systems ohne Rückführung werden die abgeschiedenen Stäube aus dem Prozeß ausgeschleust. Da das Element Thallium im Anlagensystem nicht "vernichtet" wird, muß in jeder Betriebsphase gelten:

$$\text{Tl-Eintrag} = \text{Tl-Austrag.}$$

Die sich hieraus ergebenden Folgerungen lassen sich anhand des in Abbildung 5.1.1 dargestellten Box-Modells eines offenen Systems verdeutlichen.

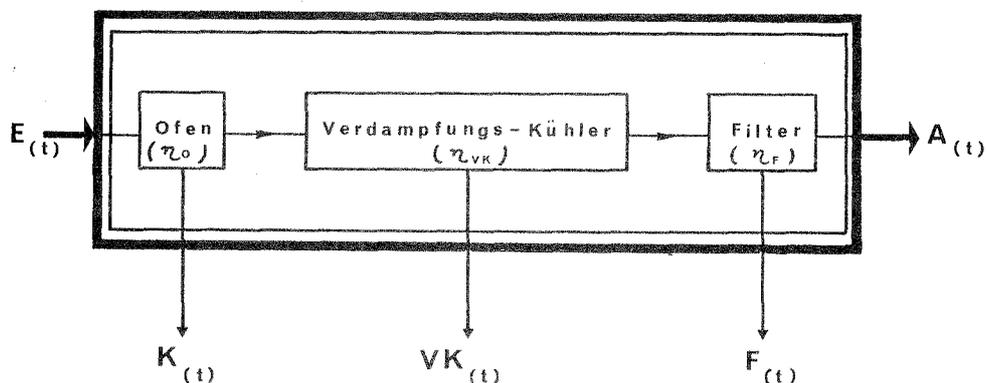


Abb. 5.1.1: Box-Modell eines offenen Systems ohne Anreicherung

Es gilt:

$$E(t) = K(t) + VK(t) + F(t) + A(t)$$

mit:

$$E(t) = R_o(t) + Br(t)$$

- R<sub>o</sub> ... Rohstoff
- Br ... Brennstoff
- K ... Klinker
- VK ... Verdampfungskühlerstaub
- F ... abgeschiedener Filterstaub
- A ... Emission

folgt:

$$R_{O}(t) + Br(t) = K(t) + VK(t) + F(t) + A(t) \quad \text{Gl.1}$$

Die o.g. Gleichung 1 ist als Grundgleichung eines offenen Systems ohne Anreicherung anzusehen.

2. Merksatz: Im offenen System besteht zwischen Tl-Eintrag und Tl-Austrag ein Gleichgewicht.

## 5.2 Geschlossenes System mit Staubrückführung

Der verfahrensmäßige Ablauf wird für den Direktbetrieb mit Staubrückführung in Abbildung 5.2.1 dargestellt, wobei zur vereinfachten Systembeschreibung Verdampfungskühler und Elektrofilter als eine gemeinsame Einheit gelten.

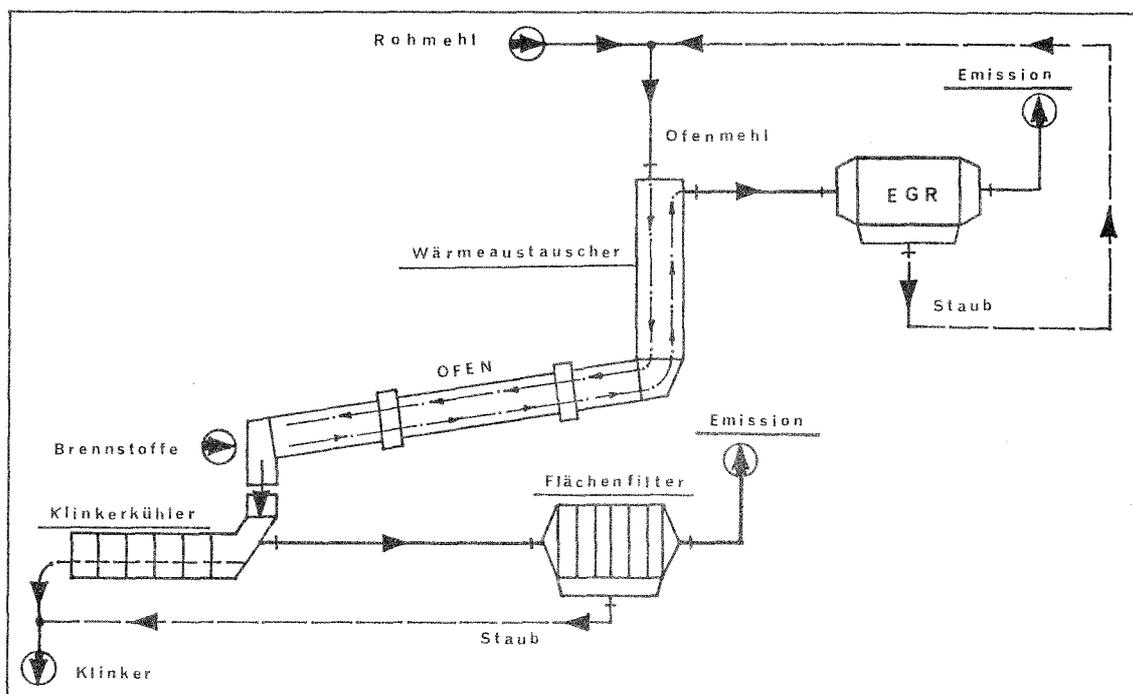


Abb. 5.2.1: Direktbetrieb mit Staubrückführung

Aufgrund der im System vorherrschenden Temperaturen ist zu erwarten, daß Thallium je nach Art der eingebrachten Verbindung (Sulfat, Oxid, Chlorid, Carbonat, Silikat) im Wärmetauscher oder Ofen verdampft und nach Kondensation in den kälteren Anlagenbereichen mit dem Ofengas ins Abgasreinigungssystem gelangt. Im Fall des geschlossenen Staubkreislaufes werden die im Verdampfungskühler und Elektrofilter abgeschiedenen Stäube mit dem Rohmehl vermischt und gelangen als Ofenmehl erneut in den Prozeß.

3. Merksatz: Durch die permanente Staubrückführung baut sich im geschlossenen System ein Tl-Kreislauf auf.

Da auch in dieser Betriebsart das Element "Thallium" im Anlagensystem nicht vernichtet wird, muß die Massenbilanz ebenfalls erhalten bleiben. Nach dem in Abbildung 5.2.2 dargestellten Box-Modell eines geschlossenen Systems ergibt sich folgender Berechnungsansatz:

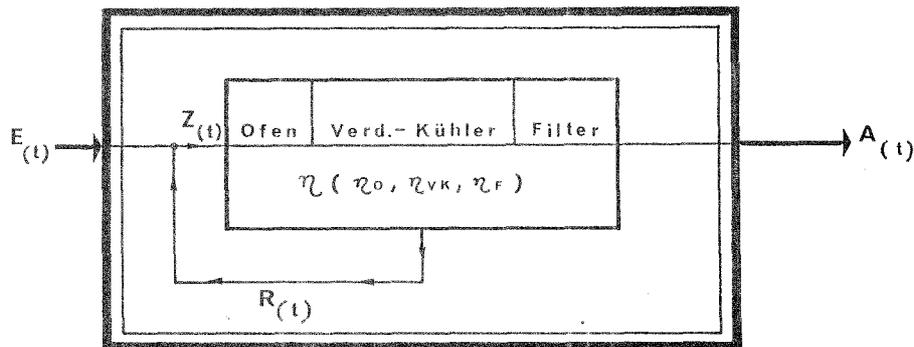


Abb. 5.2.2: Box-Modell eines geschlossenen Systems mit Anreicherung

Vor dem System steht eine Zuflußmenge pro Zeiteinheit der Größe  $Z(t)$ , die sich zusammensetzt aus dem Eingang  $E(t)$  und dem Rücklauf  $R(t)$ . Der Rücklauf bestimmt sich aus dem Abscheidegrad des Systems

$$\eta = \frac{R(t)}{Z(t)}$$

- Zur Veranschaulichung wurden die Einzelabscheidegrade  $\eta_0$ ,  $\eta_{VK}$  und  $\eta_F$  zu einem Systemabscheidegrad  $\eta$  zusammengefaßt. - Bei konstantem Durchfluß erscheint nach einer Durchlaufzeit von  $T_0$  (Umlaufzeit) der Rücklauf wieder an der Mischstelle ( $E + R$ ) und damit letztlich wieder vor dem System. Mathematisch gilt:

$$Z(t) = R(t) + A(t)$$

$$Z(t) = E(t) + R(t-T_0)$$

Die Systemgleichung des geschlossenen Systems für  $t > T_0 > 0$  lautet dann:

$$E(t) + R(t-T_0) = A(t) + R(t)$$

Gl.2

durch Einsetzen von

$$\eta = \frac{R(t)}{Z(t)} = 1 - \frac{A(t)}{Z(t)}$$

in Gleichung 2 erhält man:

$$R(t) = \eta \cdot E + \eta \cdot R(t-T_0) \quad \text{Gl.3}$$

Definiert man die Anzahl der Staubumläufe als

$$n = \frac{t}{T_0}$$

so gilt für:

$$0 < t \leq T_0 \rightarrow n = 1 \dots : R_{(1)} = E \cdot \eta$$

$$T_0 < t \leq 2T_0 \rightarrow n = 2 \dots : R_{(2)} = E \cdot \eta + E \cdot \eta^2$$

$$2T_0 < t \leq 3T_0 \rightarrow n = 3 \dots : R_{(3)} = E \cdot \eta + E \cdot \eta^2 + E \cdot \eta^3$$

$$\begin{array}{cccc} \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{array}$$

$$(i-1) \cdot T_0 < t \leq iT_0 \rightarrow n = i \dots : R_{(i)} = E \cdot \eta + E \cdot \eta^2 + E \cdot \eta^3 \dots + E \cdot \eta^{(i-1)} + E \cdot \eta^i$$

$$R_i = \eta (E + E \cdot \eta + E \cdot \eta^2 \dots + E \cdot \eta^{(i-2)} + E \cdot \eta^{(i-1)})$$

Das Klammer-Glied hat die Form einer geometrischen Reihe der allgemeinen Form

$$R_i = \eta \cdot a_i$$

mit

$$a_i = E \cdot \eta^{(i-1)}$$

Der rückgeführte Anteil " $R_t$ " des n-ten Umlaufes berechnet sich nach der Gleichung

$$R_{t(n)} = \eta \cdot E \cdot \eta^{(n-1)} = E \cdot \eta^n \quad \text{Gl.4}$$

Der Summenwert " $S_n$ " von n-Gliedern ist dann

$$S_n = \eta \cdot \sum_{i=1}^{i=n} E \cdot \eta^{(i-1)}$$

daraus folgt:

$$S_n = \frac{\eta \cdot E \cdot (1 - \eta^n)}{1 - \eta} \quad \text{Gl.5}$$

"S<sub>n</sub>" stellt also den nach dem n-ten Umlauf gespeicherten Tl-Massenstrom dar.

Der Quotient " $\eta$ " ist im vorliegenden Fall immer kleiner 1; d.h. es handelt sich um eine "konvergierende geometrische Reihe" die einem endlichen Grenzwert zustrebt.

Durch Grenzwertbetrachtung erhält man nach Gleichung 4 für den Rücklauf " $R_i$ " bei  $i \rightarrow \infty$

$$\lim_{i \rightarrow \infty} R_i = 0$$

d.h., der Rücklauf läuft asymlotisch gegen Null. Nach Gleichung 2 wird in diesem Fall

$$E(t) = A(t)$$

4. Merksatz: Bei geschlossenen Kreislauf wird bei  $n \rightarrow \infty$  der Eingang " $E(t)$ " gleich dem Ausgang " $A(t)$ ".

Der im Anlagensystem maximal gespeicherte Massenstrom beträgt bei

$$\lim_{n \rightarrow \infty} S_n = \eta \cdot E \cdot \frac{1}{1 - \eta}$$

d.h.:

$$\boxed{S_{\max} = \eta \cdot E \cdot \frac{1}{1 - \eta}} \quad \text{Gl.6}$$

Da auch im geschlossenen System Thallium nicht vernichtet wird, muß die Massenbilanz erhalten bleiben; es gilt:

$$\text{Tl-Eintrag} = \text{Tl-Kreislauf} + \text{Tl-Austrag}$$

Zwischen dem Tl-Eintrag und dem Tl-Ausgang besteht also ein Ungleichgewicht, da ein Teilstrom zur Auffüllung des Tl-Kreislaufes benötigt wird.

5. Merksatz: Im Anreicherungs Zustand besteht bei geschlossenem Staubkreislauf zwischen Tl-Eintrag und Tl-Austrag ein Ungleichgewicht.

Erst im Endzustand  $n \rightarrow \infty$  wird der maximale Anreicherungs Zustand erreicht und der Anteil " $R(t)$ " = 0. Der theoretische Gleichgewichtszustand tritt dann ein.

6. Merksatz: Das geschlossene System ist im Endzustand der Anreicherung mit dem offenen System identisch.

Die Anreicherung ist nach Gleichung 4 abhängig vom Thalliumeintrag " $E$ ", dem Abscheidegrad des Gesamtsystems " $\eta$ " sowie der Anreicherungszeit " $t$ " und der Umlaufzeit " $T_0$ ".

Folgender theoretischer Verlauf tritt auf (s. Abb. 5.2.3).

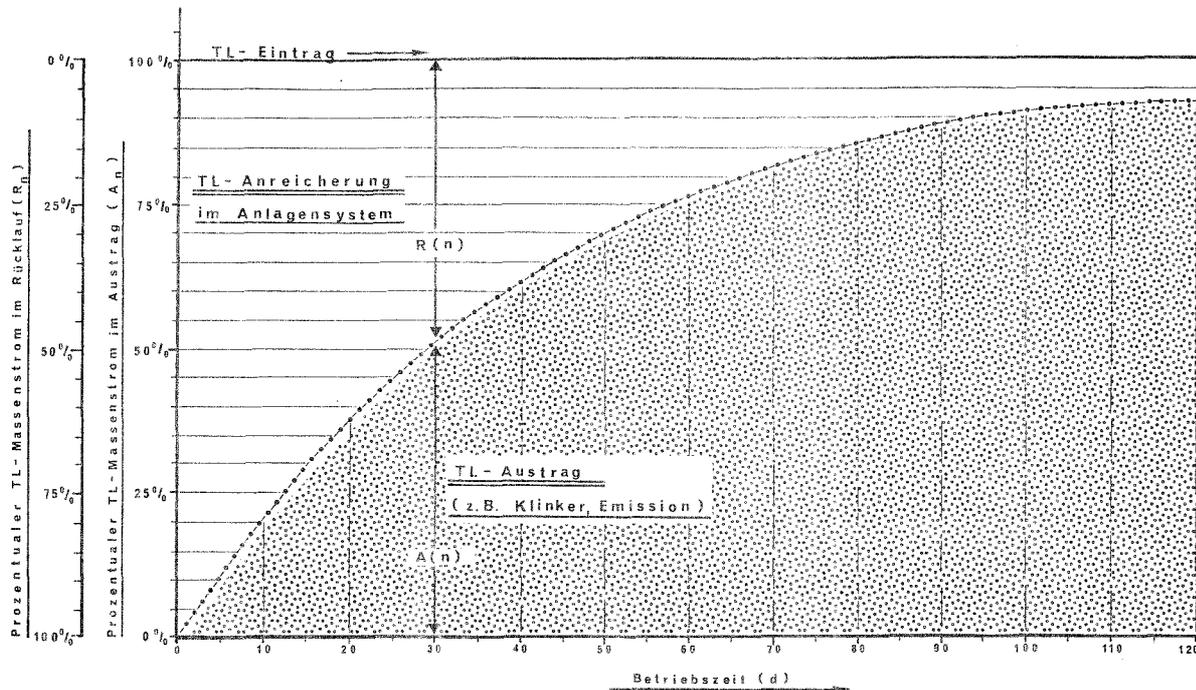
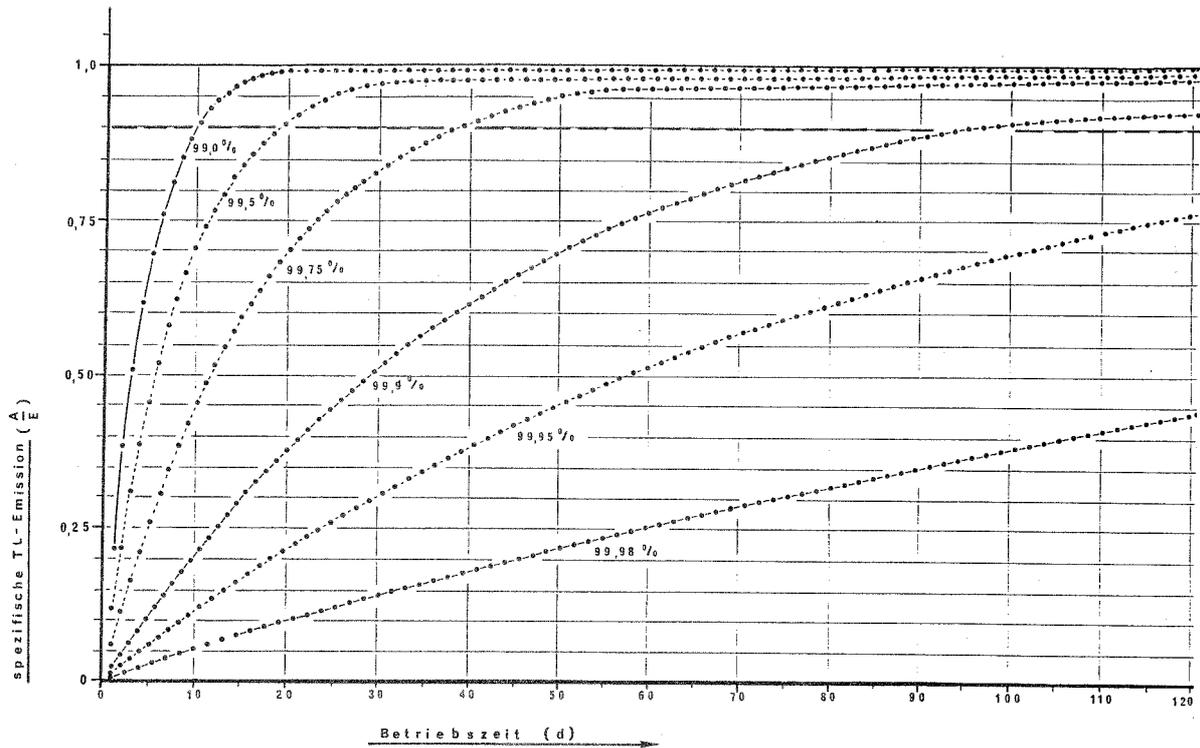


Abb. 5.2.3: Theoretische Thalliumanreicherung bei geschlossenem Staubkreislauf  
(Beispiel:  $\eta = 99,9 \%$ ;  $T_O = 1 \text{ h}$ )

Die unterhalb der oberen Begrenzungslinie liegende Gesamtfläche stellt den seit der Inbetriebnahme der Anlage eingebrachten stündlichen Thalliumeintrag in das System dar. Der im Schaubild verlaufende Linienzug trennt das im Kreislauf befindliche Material vom emittierten Massenstrom.

Es wird deutlich, daß zu Beginn des Produktionsprozesses die Tl-Anreicherung im System überwiegt und die Massenstromzunahme mit längerer Betriebsdauer zunehmend geringer wird. Hingegen steigt der zu Beginn relativ kleine Tl-Austrag immer mehr an und läuft letztlich asytmotisch an die Linie des Tl-Eintrages.

Der Einfluß des Systemabscheidegrades " $\eta$ " wird aus der Abbildung 5.2.4 ersichtlich. Es zeigt sich, daß mit zunehmendem Abscheidegrad die für den praktischen Betrieb bedeutsamen Anreicherungsphasen verlängert werden; die Tl-Fracht im Anlagensystem wird erhöht.



- A = Tl-Massenstrom im Austrag (g/h)  
 E = Tl-Massenstrom im Eintrag (g/h)  
 $\eta$  = Systemabscheidegrad (%)

Abb. 5.2.4: Spezifischer Tl-Austrag bei geschlossenem Staubkreislauf als Funktion des Abscheidegrades " $\eta$ " und der Betriebszeit

7. Merksatz: Mit zunehmendem Abscheidegrad " $\eta$ " steigt der Tl-Kreislauf an.

Die Verlängerung der Anreicherungsphase bedeutet jedoch auch für die praxisbezogenen Emissionsmessungen, daß jeder Messung eine Anreicherung von bis zu mehreren Monaten vorausgehen muß. Während dieser Zeit darf der Tl-Kreislauf nicht gestört werden, da jede Tl-Entlastung eine zeitliche Rückversetzung bewirkt.

Unterstellt man z.B., daß Emissionsmessungen erst bei 90 % ( $\frac{A}{E} = 0,9$ ) der Maximalmission durchzuführen sind, so errechnen sich unter Anwendung der Gleichung 4 in Abhängigkeit vom Systemwirkungsgrad " $\eta$ " die in nachfolgender Tabelle 5.2.5 angegebenen Umlaufzahlen "n".

Tabelle 5.2.5 Anzahl der erforderlichen Staubumläufe "n" bis zur Erreichung von 90 % der Maximalemission

Systemwirkungsgrad [%]	Anzahl der Umläufe n	erforderliche Anreicherungszeit " $t_{0,9}$ " bei			
		$T_O = 1 \text{ h}$		$T_O = 16 \text{ h}$	
		h	d	h	d
10	1,0	1,0	0,04	16	0,6
20	1,4	1,4	0,05	22	0,9
30	1,9	1,9	0,08	30	1,3
40	2,5	2,5	0,11	40	1,7
50	3,3	3,3	0,14	53	2,2
60	4,5	4,5	0,19	72	3,0
70	6,5	6,5	0,27	104	4,3
75	7,0	7,0	0,29	112	4,7
80	9,3	9,3	0,39	149	6,2
85	13,2	13,2	0,55	211	8,8
90	21,9	21,9	0,91	350	14,6
91	24,4	24,4	1,02	390	16,3
92	27,6	27,6	1,15	442	18,4
93	31,7	31,7	1,3	507	21,1
94	36,2	36,2	1,5	579	24,1
95	43,9	43,9	1,8	702	29,3
96	56,4	56,4	2,4	902	37,6
97	75,6	75,6	3,1	1210	50,4
98	114,0	114,0	4,7	1824	76,0
98,5	152,4	152,4	6,3	2438	101,6
99	229	229	9,5	3664	152,7
99,5	459	459	19,1	7344	306,0
99,75	920	920	38,3	14720	613,3
99,9	2301	2301	95,9	36816	1534,0
99,95	4604	4604	191,8	73664	3069
99,98	11512	11512	479,7	184192	7675
99,99	23025	23025	959,4	368400	15350

Unter der Annahme einer Umlaufzeit von  $T_0 = 1$  Stunde ist nach

$$n = \frac{t}{T_0} \quad \Rightarrow \quad t = n \cdot T_0$$

die Anreicherungszeit "t" mit der Umlaufzeit "n" identisch. Durch Multiplikation von "n" mit der für den jeweiligen Verfahrensablauf zu ermittelnden Umlaufzeit " $T_0$ " kann die erforderliche individuelle Anreicherungszeit " $t_{0,9}$ " errechnet werden ( $t_{0,9} \hat{=}$  Anreicherungszeit bis zu 90 % der Maximalemission). In der nachfolgenden Abbildung 5.2.6 sind die  $t_{0,9}$ -Anreicherungszeiten in Abhängigkeit vom Systemwirkungsgrad " $\eta$ " für variable Umlaufzeiten " $T_0$ " dargestellt.

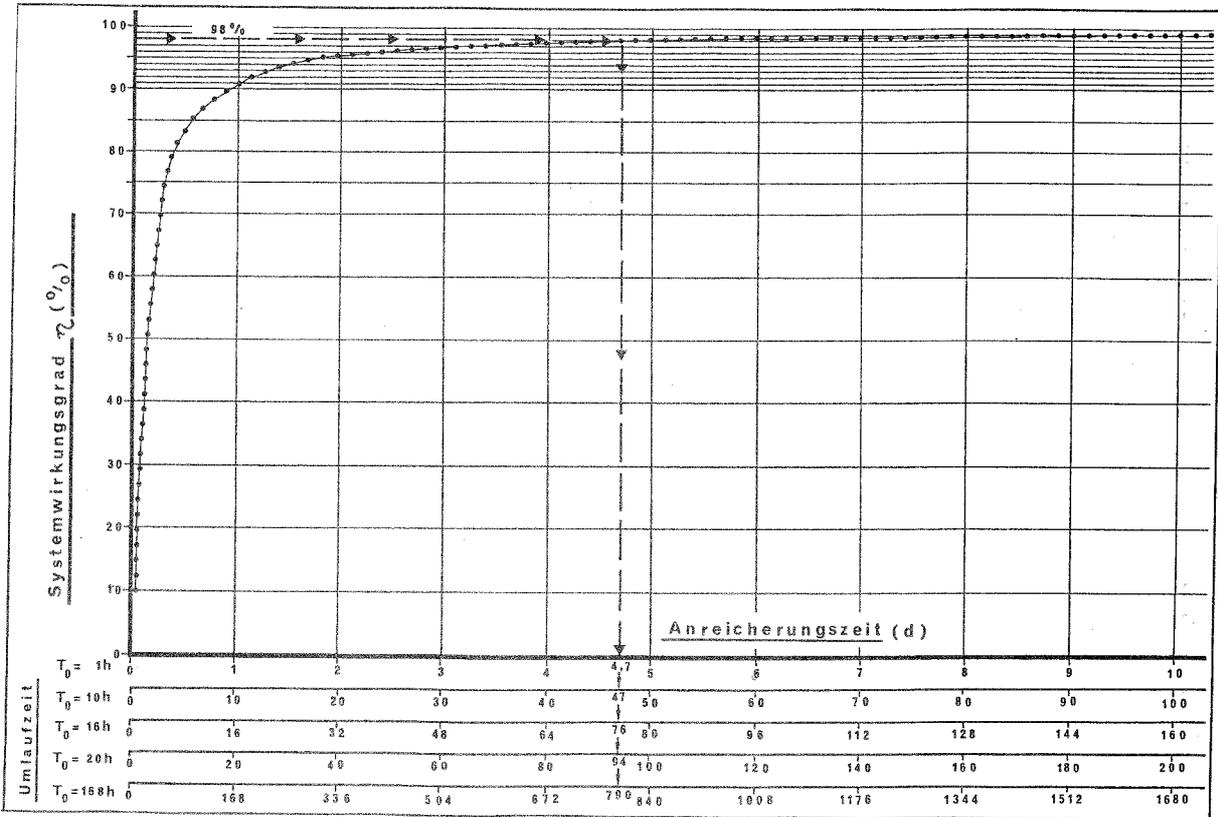


Abb. 5.2.6: Anreicherungszeit " $t_{0,9}$ " eines geschlossenen Systems in Abhängigkeit vom Systemwirkungsgrad " $\eta$ " für variable Umlaufzeiten " $T_0$ "

### 5.3 Wechselwirkung zwischen Ofen- und Filterabscheidegrad im geschlossenen System

In der vorstehenden theoretischen Betrachtung wurden zur vereinfachten Darstellung die Einzelabscheidegrade  $\eta_O$ ,  $\eta_{VK}$  und  $\eta_F$  zu einem Systemabscheidegrad " $\eta$ "

zusammengefaßt (s. Abb. 5.2.2). Der sich hieraus errechnete Tl-Austrag " $A(t)$ " stellt die Summe aller möglichen Tl-Austräge dar. Im theoretischen Fall des geschlossenen Kreislaufes sind dies:

Tl-Austrag über den Klinker " $K(t)$ "  
Tl-Emission " $TE(t)$ "

Mathematisch gilt:

$$A(t) = K(t) + TE(t) \quad \text{Gl.7}$$

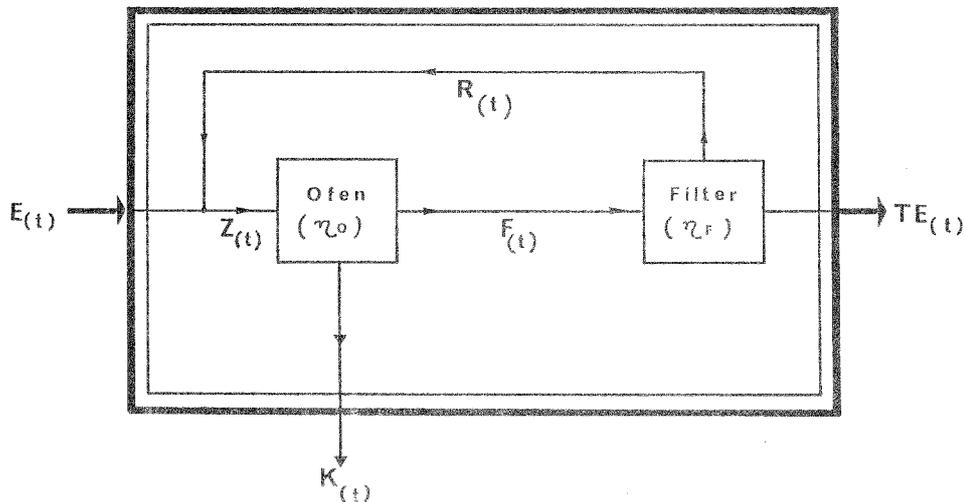


Abb. 5.3.1: Box-Modell eines geschlossenen Systems mit Austrittsöffnung

Nach dem in Abbildung 5.3.1 dargestellten modifizierten Box-Modell gilt:

$$Z(t) = K(t) + R(t) + TE(t)$$

$$Z(t) = E(t) + R(t-T_0)$$

hierin bedeuten:

- $Z(t)$  ... in den Ofen einlaufende Zuflußmenge
- $K(t)$  ... über den Klinker ausfließender Massenstrom
- $R(t)$  ... mit dem Filterstaub rückfließender Massenstrom
- $TE(t)$  ... emittierter Massenstrom

Die Systemgleichung für  $t > T_0 > 0$  lautet analog zu Gleichung 2

$$E(t) + R(t-T_0) = K(t) + TE(t) + R(t) \quad \text{Gl.8}$$

durch Einsetzen zum

$$\eta_0 = \frac{F(t)}{Z(t)} = 1 - \frac{K(t)}{Z(t)}$$

und

$$\eta_F = \frac{R(t)}{F(t)} = 1 - \frac{TE(t)}{F(t)}$$

erhält man

$$R(t) = \eta_0 \cdot \eta_F \cdot E(t) + \eta_0 \cdot \eta_F \cdot R(t-T_0) \quad \text{Gl.9}$$

Die o.a. Gleichung 9 des modifizierten Modells entspricht der Gleichung 3 des vereinfachten Systems mit

$$\eta = \eta_0 \cdot \eta_F$$

8. Merksatz: Der Systemwirkungsgrad " $\eta$ " des vereinfachten System entspricht dem Produkt der Einzelabscheidegrade  $\eta_0$  und  $\eta_F$

Nach dem Box-Modell Abbildung 5.3.1 läßt sich ableiten:

$$R(t) = F(t) \cdot \eta_F$$

$$F(t) = Z(t) \cdot \eta_0$$

durch Einsetzen in die Gleichung

$$Z(t) = E(t) + R(t-T_0)$$

und

$$K(t) = Z(t) (1 - \eta_0)$$

erhält man den T1-Austrag über den Klinker

$$K(t) = \frac{E(t) \cdot (1 - \eta_0)}{1 - \eta_0 \cdot \eta_F} \quad \text{Gl.10}$$

Nach Gleichung 7 gilt:

$$A(t) = K(t) + TE(t)$$

und nach Gleichung 6:

$$E(t) = R(t) + A(t) \Rightarrow A(t) = E(t) - R(t)$$

In Verbindung mit Gleichung 10 erhält man

$$TE(t) + R(t) = E \cdot K(\eta) \quad \text{Gl.11a}$$

mit

$$K(\eta) = \frac{\eta_o \cdot (1 - \eta_F)}{1 - \eta_o \cdot \eta_F} \quad \text{Gl.11b}$$

Bei maximaler Anreicherung mit  $R_{(t)} = 0$  findet kein zusätzlicher Eintrag in den Rücklauf statt. Es gilt dann zur Ermittlung der Maximalemission:

$$TE_{(max)} = E_{(t)} \cdot K(\eta) \quad \text{Gl.12}$$

9. Merksatz: Die Tl-Emission sowie die im Ofensystem befindliche Tl-Fracht wird bestimmt wird durch die Faktoren:

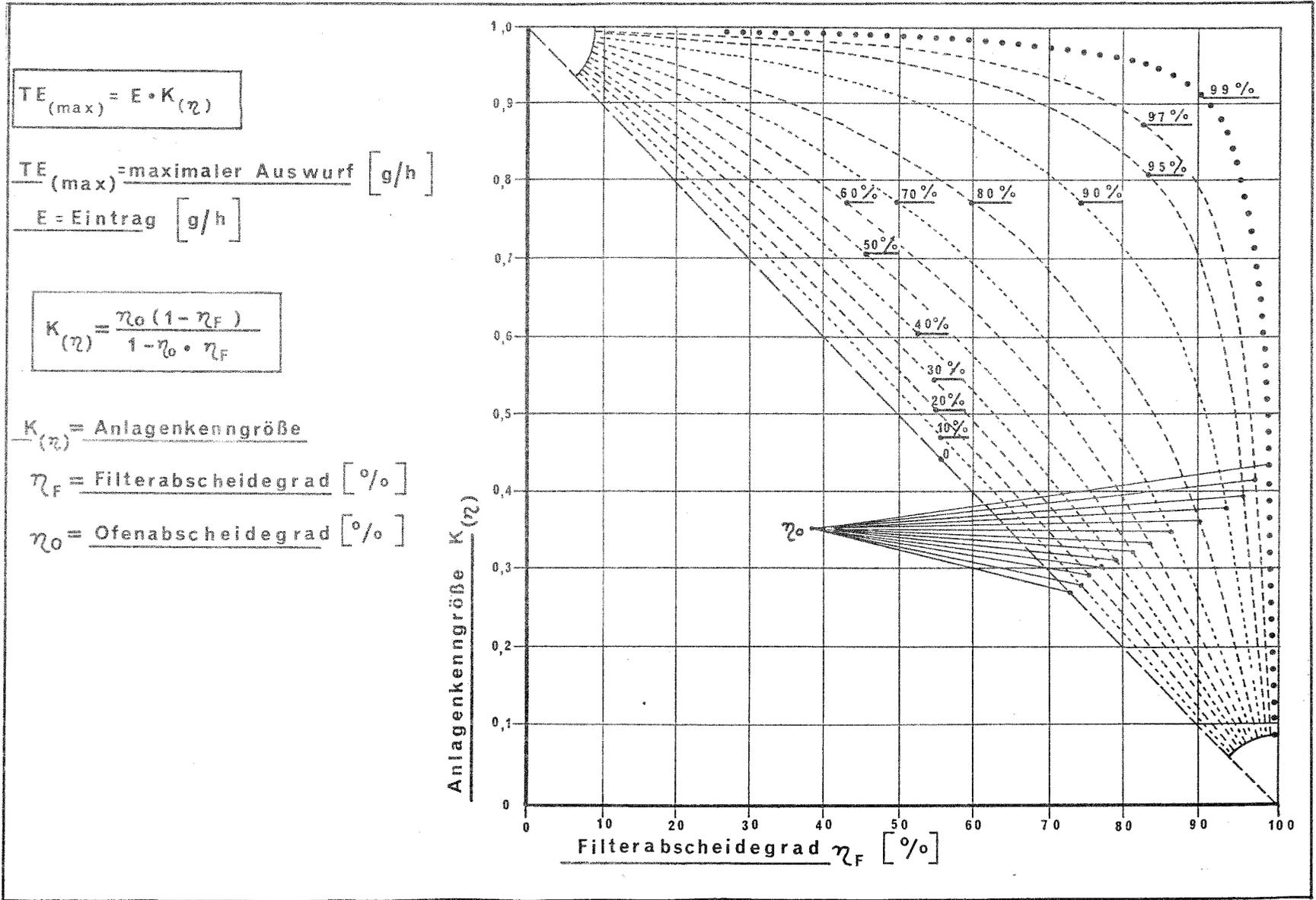
Thalliumeinbringen ...  $E_{(t)}$   
 Tl-Rückhaltevermögen im Ofensystem  
 (Ofenabscheidegrad ...  $\eta_o$ )  
 Tl-Abscheidegrad im Filter ...  $\eta_F$

Die grundsätzlichen Tendenzen sind in den graphischen Darstellungen der Abbildungen 5.3.2 und 5.3.3 erkennbar.

Hiernach gilt:

10. Merksatz:
1. Die Tl-Emission steigt mit höherem Tl-Eintrag an.
  2. Die Tl-Emission steigt mit höherem Ofenabscheidegrad ( $\eta_o$ ).
  3. Die Tl-Emission nimmt mit höherem Filterabscheidegrad ( $\eta_F$ ) ab.
  4. Beim Zusammentreffen von hohen Ofenabscheidegraden ( $\eta_o > 90 \%$ ) mit hohen Filterabscheidegraden ( $\eta_F > 98 \%$ ) führen geringe Veränderungen bei  $\eta_o$  oder  $\eta_F$  zu einer gravierenden Beeinflussung der Tl-Emission (s. Abb. 5.3.3).

Abb. 5.3.2: Schaubild zur Ermittlung des maximal. Schadstoffauswurfes (Gesamtübersicht)



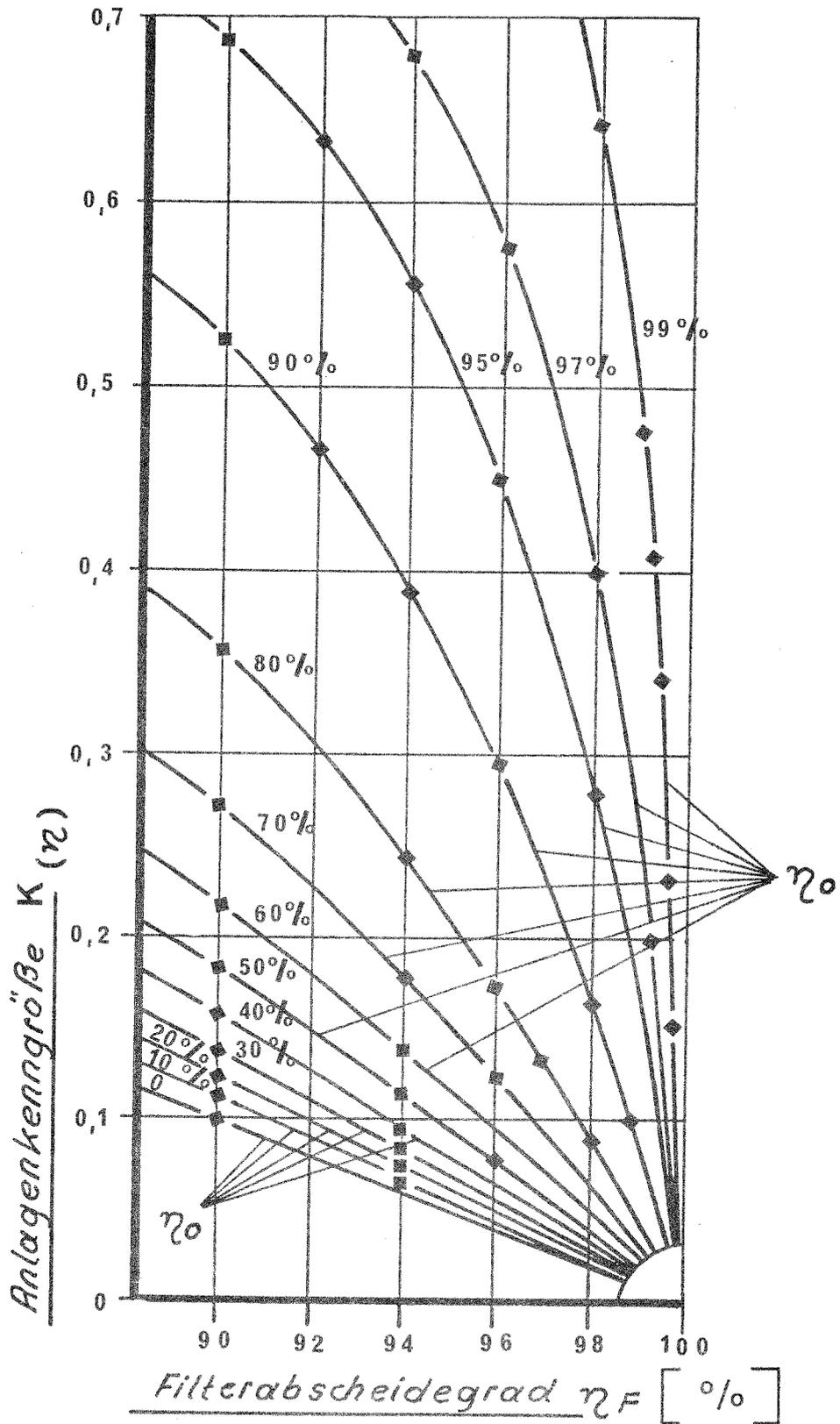


Abb. 5.3.3: Schaubild zur Ermittlung des maximalen Schadstoffauswurfes im Bereich:  $\eta_F = 90 - 100$  %

## 6. Darstellung des Untersuchungsprogrammes

Im vorhergehenden Abschnitt 5 wurden die theoretischen Grundlagen für den idealisierten Fall des ungestörten Dauerbetriebes dargestellt und die Abhängigkeiten zwischen Tl-Einbringen, Emission, Anreicherung und Systemwirkungsgrad dargestellt.

Im realistischen Betrieb ist jedoch mit einer Beeinflussung des Kreislaufprozesses durch betriebliche Störungen zu rechnen. Von besonderer Bedeutung sind hierbei Betriebszustände, die die in Abschnitt 5 genannten Faktoren

Thalliumeinbringen  
Tl-Einbindegrad in den Klinker  
Tl-Abscheidegrad des Filters

verändern.

Hierzu zählen z.B.:

a) Beeinflussung des Tl-Einbindegrades in den Klinker ( $1 - \eta_o$ )

- Absenkung der Brenntemperatur
- Beseitigung von Anbackungen im Ofen

b) Beeinflussung des Tl-Filterabscheidegrades ( $\eta_F$ )

- Veränderungen im Abscheideverhalten der Stäube
- Kritische Abscheidebedingungen in der Umschaltphase zwischen Direkt- und Verbundbetrieb
- CO-Abschaltungen am Elektrofilter

Darüberhinaus können bei Störungen im Material- oder Staubfördersystem Tl-haltige Stäube ausgeschleust werden.

Alle diese Effekte führen letztlich zu einer Tl-Ausschleusung aus dem Prozeß und damit zu einer Störung des Gleichgewichtszustandes. Der stabilisierte Kreislaufprozeß wird zeitlich zurückversetzt in den Zustand einer Anreicherungsphase. Als Folge einer Tl-Entlastung wird ein Teil des in den Prozeß kontinuierlich eingeführten Thalliums zur Auffüllung des Tl-Kreislaufes benutzt, nur der verbleibende Anteil wird emittiert. Emissionsmessungen, die also kurz hinter oder zwischen derartigen Prozeßstörungen erfolgen, geben deshalb die maximal mögliche Emission nur unvollständig wieder.

In Kenntnis der vorstehenden theoretischen Grundlagen war es zur Durchführung eines optimalen Untersuchungsprogrammes erforderlich, abweichend von der bisher üblichen Praxis von Kurzzeitmessungen, die Messungen über längere Zeiträume durchzuführen. Im einzelnen wurden folgende Produktionssysteme untersucht:

1. Meßreihe: WT-Ofen beim Einsatz von Purpurerz im Direkt- und Verbundbetrieb.
2. Meßreihe: WT-Ofen beim Einsatz von Schwefelkiesabbrand im Direkt- und Verbundbetrieb.
3. Meßreihe: WT-Ofen beim Einsatz von Schwefelkiesabbrand im Parallelbetrieb.
4. Meßreihe: WT-Ofen beim Einsatz von Purpurerz und Holzbriketts im Direkt- und Verbundbetrieb.
5. Meßreihe: WT-Ofen beim Einsatz von "thalliumarmen" Eisenerzen im Direkt- und Verbundbetrieb.

Nach Auswertung der o.a. Meßreihen wurde ein Konzept zur technologischen Minderung der Tl-Emissionen erarbeitet und der theoretisch zu erwartende Effekt in nachfolgenden Meßreihen überprüft:

6. Meßreihe: WT-Ofen beim Einsatz von Purpurerz mit Tl-Abzug.
7. Meßreihe: Lepolofen beim Einsatz von Purpurerz mit Tl-Abzug.
8. Meßreihe: Lepolofen beim Einsatz von Kiesabbrand mit Tl-Abzug.

Das gesamte Untersuchungsprogramm wurde in der Zeit von Dezember 1979 bis Mai 1983 durchgeführt. Zur Ermittlung der in Abschnitt 5 erarbeiteten Kenngrößen sowie zur Erforschung der in den unterschiedlichen Anlagensystemen ablaufenden Tl-Anreicherungen bzw. -Kreislaufprozesse wurden in Abhängigkeit von den jeweiligen betrieblichen Gegebenheiten der Tl-Gehalt und der -Massenstrom folgender Materialien bestimmt:

Rohstoff  
 Zuschlagstoff  
 Brennstoff  
 Rohmehl  
 Ofenmehl  
 Mehl der einzelnen WT-Stufen  
 Klinker  
 Klinker-Filterstaub  
 Verdampfungskühlerstaub  
 Elektrofilterstaub  
 Reingasstaub.

Zur Charakterisierung des Betriebszustandes der Produktionsanlage während der Messungen wurden im Reingas folgende gasförmigen Abgaskomponenten gemessen:

Schwefeldioxid, Sauerstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid.

Darüber hinaus wurden anlagenbezogene Leistungsdaten sowie Brenn- und Abgastemperaturen kontinuierlich registriert.

## 7. Untersuchungsergebnisse

Nach den im Abschnitt 5 dargestellten theoretischen Ableitungen wird die Tl-Emission sowie die im Ofensystem befindliche Tl-Fracht bestimmt durch die 3 Größen "Thalliumeinbringen, Tl-Einbindegrad in den Klinker und Tl-Abscheidegrad des Filters". Anhand der gewonnenen Meßergebnisse wird die o.a. Hypothese überprüft.

### 7.1. Beeinflussung der Thalliumemission durch das Tl-Einbringen

Nach Gleichung 3 des Abschnittes 5 besteht unter Konstanthaltung der sonstigen Einflußfaktoren zwischen der Thalliumemission und dem Tl-Einbringen eine lineare Abhängigkeit. Zur Beweisführung werden die Meßergebnisse eines geschlossenen WT-Ofensystems (Meßreihen 1, 4 und 5) sowie eines offenen Lepolofensystems herangezogen.

Im ersten Fall des WT-Ofens erfolgt die Einflußnahme auf ein verändertes Tl-Einbringen durch Änderungen im Tl-Gehalt der Roh- und Zuschlagstoffe (s. Tabelle 7.1.1).

Tabelle 7.1.1: Varianten der Tl-Einbringung in ein geschlossenes WT-Ofensystem

Komponente	Tl-Einbringung [g/h]		
	Meßreihe 1	Meßreihe 4	Meßreihe 5
Rohstoff	28,5	20,2	20,9
Zuschlag	3,2	3,1	0,1
Brennstoff	3,6	2,5	2,5
Summe	35,3	25,8	23,5
Vergrößerungsfaktor	1,50	1,10	1

Tabelle 7.1.2: Tl-Emission im geschlossenen WT-Ofensystem bei unterschiedlicher Tl-Einbringung

	Meßreihe 1	Meßreihe 4	Meßreihe 5
Feststoffauswurf	8,75 kg/h	8,9 kg/h	6,04 kg/h
Tl-Emission	10 g/h	6,8 g/h	6,4 g/h
Vergrößerungsfaktor	1,56	1,06	1

Nach den Daten der Tabelle 7.1.1 besteht zwischen der Tl-Einbringung der Meßreihen 5, 4 und 1 ein Vergrößerungsverhältnis von 1 : 1,1 : 1,5. Die Tl-Emissionen weisen nach Tabelle 7.1.2 ein nahezu identisches Vergrößerungsverhältnis von 1 : 1,06 : 1,56 auf.

Im zweiten Fall eines offenen Lepolofensystems erfolgt die Beeinflussung des Tl-Einbringens durch Veränderung des Tl-Gehaltes der Zuschlagstoffe, indem Purpurerz (Meßreihe 7) durch Kiesabbrand (Meßreihe 8) ersetzt wurde. Die übrigen Betriebsbedingungen blieben im Rahmen der üblichen Betriebsführung unverändert. Die Ergebnisse sind wie folgt:

Tabelle 7.1.3: Varianten des Tl-Einbringens im offenen Lepolsystem

Komponente	Tl-Einbringung [g/h]	
	Meßreihe 7	Meßreihe 8
Rohstoff	22,8	23,6
Zuschlag	2,8	267,2
Brennstoff	3,8	4,0
Summe	29,4	294,8
Vergrößerungsfaktor	1	10,0

Tabelle 7.1.4: Tl-Emission im geöffneten Lepolsystem bei unterschiedlichem Tl-Einbringen

	Meßreihe 7	Meßreihe 8
Feststoffauswurf	26,2 kg/h	26,1 kg/h
Tl-Emission	3,7 g/h	33,6 g/h
Vergrößerungsfaktor	1	9,1

Nach den Ergebnissen der Tabelle 7.1.3 stieg die Tl-Einbringung von 29,4 g/h auf 294,8 g/h an. Dies entspricht einem Vergrößerungsfaktor von 1 : 10. Die Tl-Emissionen weisen nach Tabelle 7.1.4 einen nahezu identisches Verhältnis von 1 : 9,1 auf.

Unter Berücksichtigung der mit der Bilanzierung verbundenen Ungenauigkeit kann bei konstanten Randbedingungen von einer linearen Abhängigkeit zwischen der Tl-Einbringung und der Tl-Emission ausgegangen werden.

11. Merksatz: Im ungestörten Gleichgewichtszustand verändert sich die Tl-Emission linear mit der Tl-Einbringung.

12. Merksatz: Eine Erhöhung der Tl-Einbringung führt zu einem gleichwertigen Anstieg der Tl-Emission.

## 7.2. Beeinflussung der Tl-Emission durch den Tl-Einbindegrad in den Klinker

Nach Gleichung 3 des Abschnittes 5 wird die Tl-Emission u.a. beeinflusst durch das Tl-Rückhaltevermögen im Ofensystem ( $\eta_o$ ) bzw. den Tl-Einbindegrad in den Klinker ( $1 - \eta_o$ ).

13. Merksatz: Die Tl-Emission steigt an mit zunehmendem Tl-Rückhaltevermögen des Ofensystems ( $\eta_o$ ) bzw. mit abnehmendem Tl-Einbindegrad in den Klinker ( $1 - \eta_o$ ).

Ein Schwerpunkt im Rahmen der Untersuchung lag in der Ermittlung des Tl-Einbindegrades sowie dessen Beeinflussungsfaktoren.

Nach den vorliegenden Analysedaten ist der Tl-Gehalt im Klinker relativ gering. Im Einzelnen ergibt sich folgende Situation:

Tabelle 7.2.1: Tl-Gehalt im Klinker bei unterschiedlichen Ofensystemen

## a) geschlossene Systeme

Meßobjekt	Anzahl der Meßwerte	Min-Wert [ppm]	Max-Wert [ppm]	Mittelwert [ppm]	Bemerkung
Meßreihe 1	16	n.n.	0,18	0,05	*) Anlage in der Anreicherungsphase
Meßreihe 2	11	n.n. *)	0,2 *)	0,05 *)	
Meßreihe 3	24	0,05	1,8	0,61	
Meßreihe 5	9	0,14	0,54	0,24	

## b) offene Systeme

Meßobjekt	Anzahl der Meßwerte	Min-Wert [ppm]	Max-Wert [ppm]	Mittelwert [ppm]	Bemerkung
Meßreihe 6	14	0,05	0,05	0,05	
Meßreihe 7	41	0,05	0,24	0,1	
Meßreihe 8	39	0,05	1,1	0,8	

Die Schwankungsbreite zwischen Minimal- und Maximalwert innerhalb einzelner Meßreihen war relativ groß. Dies läßt auf eine inhomogene Tl-Verteilung im Klinker schließen.

14. Merksatz: Zur Erzielung repräsentativer Klinkerproben ist die Probenzahl sowie die Probezeit ausreichend lang zu wählen.

Tendenziell war festzustellen, daß der Tl-Gehalt im Klinker mit zunehmenden Tl-Gehalt des Ofenmehls anstieg.

15. Merksatz: Mit zunehmenden Tl-Gehalt des Ofenmehls steigt der Tl-Gehalt im Klinker an.

Aus der Tl-Fracht des Ofenmehls und dem Tl-Austrag über den Klinker lassen sich folgende Ofenabscheidegrade ( $\eta_o$ ) berechnen:

Tabelle 7.2.2: Tl-Ofenabscheidegrad ( $\eta_o$ ) bei geschlossenen WT-Ofensystemen (innere Bilanz)

Meßobjekt	Ofenabscheidegrad ( $\eta_o$ )
1	99,995 %
2	99,996 %
3	99,885 %
5	99,939 %
Mittelwert	99,954 %

Der Tl-Abscheidegrad des WT-Ofensystems variiert in relativ engen Grenzen zwischen 99,885 % und 99,996 % bei einem Mittelwert von 99,954 %. Das mit dem Ofenmehl eingetragene Thallium wird mit 0,046 % über den Klinker ausgetragen. Hierbei wird ausdrücklich darauf hingewiesen, daß als Bezugsgröße die Tl-Fracht des Ofenmehls zugrunde gelegt wurde. Der Ofenabscheidegrad ist hier also eine Kenngröße der "inneren Bilanz".

16. Merksatz: Der Tl-Ofenabscheidegrad ( $\eta_o$ ) von geschlossenen WT-Ofensystemen variiert in relativ engen Grenzen zwischen 99,885 % und 99,996 % bei einem Mittelwert von 99,954 %. Der Einbindegrad in den Klinker ( $1 - \eta_o$ ) beträgt 0,046 % (innere Bilanz).

Der Tl-Gehalt des Ofenmehls setzt sich zusammen aus dem Tl-Gehalt des Rohmehls sowie dem Tl-Gehalt der zurückgeführten Filterstäube. Aufgrund der permanenten Rezirkulation wird "bei geschlossenen Systemen" der Tl-Gehalt der abgeschiedenen Stäube in zunehmendem Maße bestimmend für den Tl-Gehalt des Ofenmehls. Der Tl-Gehalt des reinen Rohmehls verliert an Einfluß (Tabelle 7.2.3).

Tabelle 7.2.3: Thalliumgehalt im Rohmehl und Ofenmehl unterschiedlicher Ofensysteme

Meßobjekt	Thalliumgehalt [ $\mu\text{g/g}$ ]		Bemerkung
	Rohmehl	Ofenmehl	
Meßreihe 1	0,28	297	WT-Ofen/geschlossener Kreislauf
Meßreihe 2	2,4	430	" " "
Meßreihe 3	4,1	332	" " "
Meßreihe 4	0,36	231	" " "
Meßreihe 5	0,32	245	" " "
Meßreihe 6	0,33	3,7	WT-Ofen /offener Kreislauf
Meßreihe 7	0,28	0,3	Lepol-Ofen/offener Kreislauf
Meßreihe 8	3,1	3,6	" " "

17. Merksatz:

Im geschlossenen Ofensystem kann der Tl-Gehalt des Ofenmehls größenordnungsmäßig um 2 Zehnerpotenzen höher liegen als der Tl-Gehalt des reinen Rohmehls. Beim offenen System sind die Thalliumgehalte nahezu identisch.

Die beim Einsatz von aufkonzentriertem Ofenmehl relativ geringe Klinkereinbindung von 0,046 % der inneren Bilanz kann aufgrund der großen Unterschiede zwischen der Tl-Fracht im Rohmehl und Ofenmehl ein gravierender Anteil des Tl-Eintrages sein (s. Tabelle 7.2.4).

Tabelle 7.2.4: Tl-Einbindegrad in den Klinker (äußere Bilanz)

Meßobjekt	Klinkereinbindung [% des äußeren Tl-Eintrages]	Bemerkung
1	3,2	WT-Ofen/geschlossener Kreislauf
2	0,7 <sup>*)</sup>	*) Anlage in der Anreicherungsphase
3	10,3	WT-Ofen/geschlossener Kreislauf
4	4,3	WT-Ofen/geschlossener Kreislauf
6	nicht nachweisbar	WT-Ofen/offener Kreislauf

Die Ursache der zunehmenden Klinkereinbindung bei der äußeren Bilanz liegt im quasi konstanten inneren Ofenabscheidegrad ( $\eta_0$ ) begründet. Durch die permanente Tl-Rückführung über den Filterstaub nimmt der Tl-Gehalt im Ofenmehl laufend zu. Bei konstantem Ofenabscheidegrad führt dies zu einem permanenten Anstieg des Tl-Austrages über den Klinker. Bei gleichbleibendem Tl-Eintrag über den Roh- und Brennstoff kommt es demzufolge in der "äußeren Bilanz" zu einem zunehmenden Anstieg des prozentualen Tl-Austrages über den Klinker.

18. Merksatz: Bei gleichbleibendem Tl-Eintrag über die Roh- und Brennstoffe kommt es im geschlossenen Ofensystem während der Anreicherungsphase zu einem zunehmenden Tl-Austrag über den Klinker.

Nach Tabelle 7.2.4 wird für geschlossene Systeme in Abhängigkeit vom Anreicherungszustand und der Tl-Fracht im Ofen ein maximaler Klinkeraustrag von 10,3 % des äußeren Tl-Eintrages ausgewiesen. Im offenen WT-System kann sich kein nennenswerter Tl-Kreislauf aufbauen; die "äußere" Klinkereinbindung geht gegen Null.

19. Merksatz: Bei der Aufstellung einer äußeren Tl-Bilanz für ein geschlossenes System darf der Austrag über den Klinker nicht vernachlässigt werden.

Nach Merksatz 16 liegt der mittlere Tl-Austrag durch den Klinker bei 0,046 % der inneren Bilanz. Das Anlagensystem kann aufgrund der vorherrschenden Temperaturen von bis zu ca. 1500°C im Regelfall als eine technologische Tl-Sperre ( $\eta_o = 99,954 \%$ ) angesehen werden. Der verbleibende Anteil von 0,046 % wird vermutlich silikatisch in den Klinker eingebunden. Von entscheidender Bedeutung ist die Höhe der Brenntemperatur. Durch Temperaturerniedrigung kommt es zu einem erhöhten Tl-Austrag über den Klinker. Dieser Effekt wird beispielhaft anhand von ausgewählten Ergebnissen der Meßreihe 5 (WT-Ofen) sowie Meßreihe 7 (Lepolofen) in den folgenden Tabellen 7.2.5 und 7.2.6 dargestellt.

Tabelle 7.2.5: Tl-Gehalt im Klinker in Abhängigkeit von der Ofentemperatur eines WT-Ofens

Datum	Uhrzeit	Tl-Gehalt im Klinker [ $\mu\text{g/g}$ ]	Brenntemperatur [°C]
03.12.80	11.10	0,11	1480
	15.40	0,17	1460
09.12.80	10.50	0,12	1460
	14.55	0,54	1360

Tabelle 7.2.6: Tl-Gehalt im Klinker in Abhängigkeit von der Ofentemperatur eines Lepolofens

Datum	Uhrzeit	Tl-Gehalt im Klinker [ $\mu\text{g/g}$ ]	Brenntemperatur [°C]
23.06.81	12.00	0,18	1460
	15.45	0,11	1480
24.06.81	11.15	0,15	1470
	14.50	0,23	1440
25.06.81	14.20	0,14	1460

Aus den o.a. Meßdaten wird deutlich, daß selbst kurzzeitig auftretende, relativ geringe Temperaturschwankungen den Tl-Gehalt im Klinker ausschlaggebend beein-

flussen. So führt z.B. bei einem im Gleichgewicht befindlichen System eine Absenkung der Ofentemperatur von ca. 50°C zu einer Erhöhung des Tl-Austrages von ca. 100 % (s. Abb. 7.2.7). Das Ofensystem verliert insbesondere für silikatisch gebundenes Thallium seine Filterfunktion.

20. Merksatz: Der Tl-Austrag über den Klinker wird stark beeinflusst durch die Brenntemperatur. Bei einem im Gleichgewicht befindlichen System führt eine Temperaturabsenkung um ca. 50°C zu einer ca. 100 %igen Erhöhung des Tl-Austrages.

Als weitere betriebliche Störgröße ist die Beseitigung von Ofenanbackungen anzusehen. Ein extremes Beispiel stellt hier eine Auswahl von Meßwerten der 3. Meßreihe dar.

Tabelle 7.2.8: Tl-Gehalt im Klinker bei betrieblichen Störungen

Datum	Uhrzeit	Tl-Gehalt im Klinker [µg/g]	Betriebszustand
13.04.81	15.25	0,05	
14.04.81	9.45 15.30	0,10 0,84	Beseitigung von Ansätzen
15.04.81	9.45 14.45	0,36 1,0	Beseitigung von Ansätzen
16.04.81	9.50	1,2	Beseitigung von Ansätzen
21.04.81	15.35	0,05	Ofenstillstand
22.04.81	9.15 9.55	0,35 1,38	Beseitigung von Ansätzen
23.04.81	10.00	1,56	Temperaturabsenkung auf 1100°C
24.04.81	10.25 11.25	0,05 0,53	Ofenstillstand
27.04.81	14.30	0,15	
28.04.81	9.50 10.30 11.15	0,53 0,21 0,13	Reduzierte Leistung am Ofeneinlauf    Reinigung
29.04.81	13.50	0,16	Reduzierte Leistung am Ofeneinlauf    Reinigung
30.04.81	9.55 11.15	1,5 0,12	Beseitigung von Ansätzen
04.05.81	16.30	0,13	kurzer Stillstand
05.05.81	10.20 15.30 17.30	1,8 1,5 0,6	Beseitigung von Ansätzen Beseitigung von Ansätzen

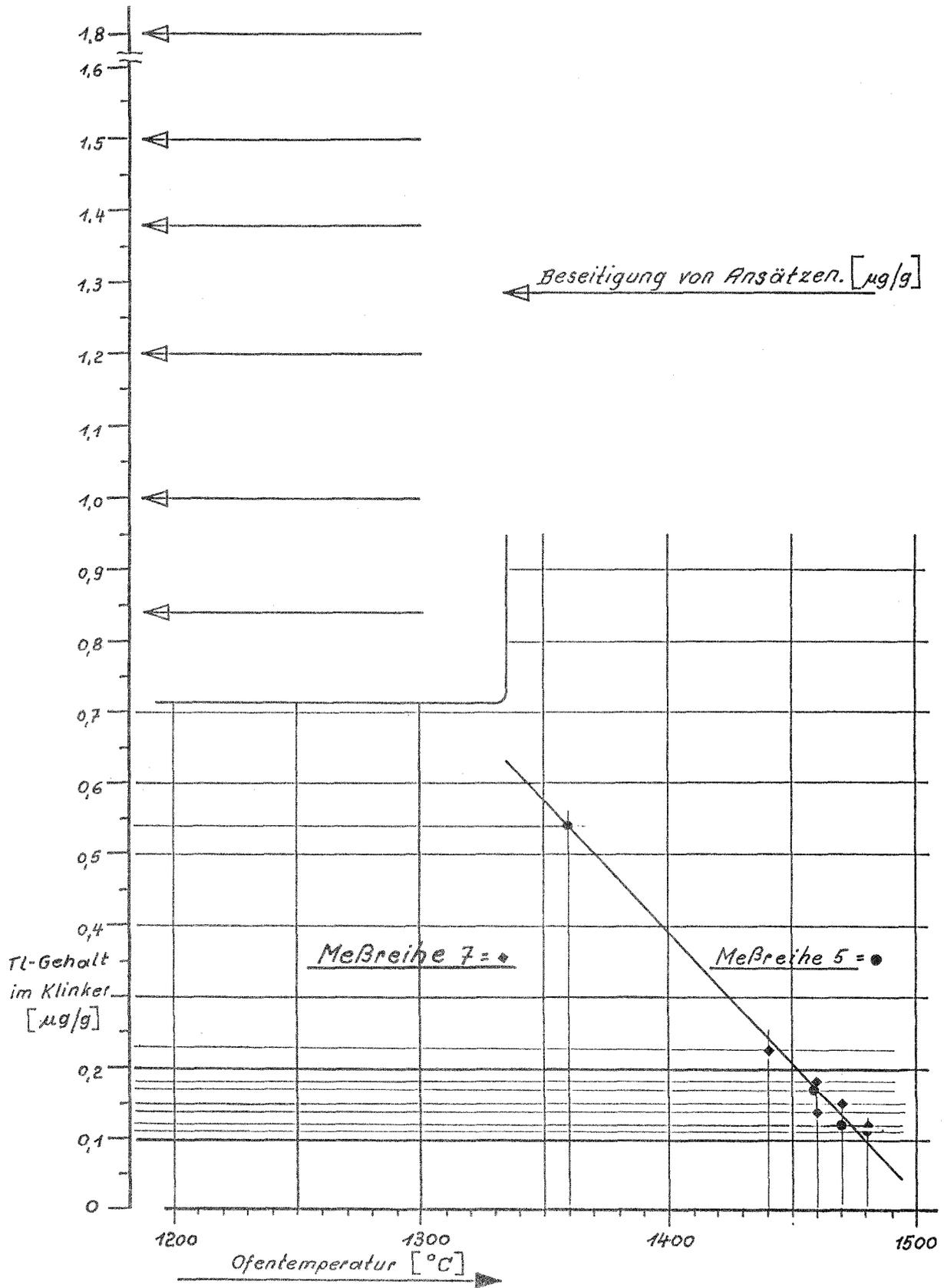


Abb. 7.2.7: Tl-Gehalte im Klinker bei betrieblichen Störungen

Aus der Tabelle 7.2.8 wird ersichtlich, daß eine Beseitigung von Ansätzen im Ofen kurzzeitig den "normalen" Tl-Gehalt im Klinker mehr als verdreifacht (s. Abb. 7.2.7).

11. Merksatz: Die Beseitigung von Ansätzen im Ofen führt kurzzeitig zu einer starken Erhöhung des Tl-Austrages über den Klinker.

In der Störphase werden somit erhebliche Tl-Mengen über den Klinker ausgetragen. Dies führt im Ofensystem zu einer Störung des Gleichgewichtszustandes (Tl-Entlastung) mit dem Ergebnis, daß in der folgenden Betriebszeit ein Teilstrom des eingebrachten Tl-Massenstromes zur Auffüllung des Kreislaufes benötigt wird. Während dieses Zeitraumes ist der Tl-Austrag über den Klinker geringer als bei "Normalbetrieb".

22. Merksatz: Im Anschluß an eine "Tl-Entlastung" wird der Tl-Kreislauf wieder aufgefüllt. Der Tl-Austrag über den Klinker ist während dieser Phase geringer als im Normalbetrieb.

Bei der bisherigen Betrachtung des Tl-Austrages über den Klinker zur Ermittlung des Ofenabscheidegrades ( $\eta_o$ ) wurde der Tl-Austrag über den Staub der Klinker-Filteranlage nicht berücksichtigt. Nach den vorliegenden Meßergebnissen ist der Tl-Gehalt der abgeschiedenen Stäube identisch mit dem Tl-Gehalt des Klinkers. Stichprobenartige Analysen erbrachten folgende Ergebnisse:

Tabelle 7.2.9:

Meßobjekt	Tl-Gehalt [ $\mu\text{g/g}$ ]	
	abgeschiedener Klinkerstaub	Klinker
Meßreihe 1	n.n. bis 0,08	n.n. bis 0,18
Meßreihe 2	n.n.	n.n. bis 0,2
Meßreihe 5	0,2	0,24

n.n. ... nicht nachweisbar

Eine Anreicherung im Filterstaub war nicht festzustellen. Aufgrund des relativ geringen emittierten Massenstromes kommt dem Tl-Austrag über den Klinker-Filterstaub keine Bedeutung zu und wird im Rahmen der Bilanzierungsunschärfe dem Klinkeraustrag zugeschlagen.

23. Merksatz: Der Tl-Austrag über den emittierten Klinker-Filterstaub ist vernachlässigbar. Er wird in den Klinkeraustrag einbezogen.

7.3 Beeinflussung der Tl-Emission durch den Tl-Filterabscheidegrad ( $\eta_F$ )

Die Ermittlung des Filterabscheidegrades ( $\eta_F$ ) kann unter Verwendung vorliegender Meßdaten nach zwei Gleichungen erfolgen und zwar gilt nach Abbildung 5.3.1:

$$\eta_F = \frac{R(t)}{F(t)}$$

und

$$F(t) = R(t) + TE(t)$$

$$\eta_F = \frac{R(t)}{R(t) + TE(t)}$$

Gl. 13

hierbei bedeuten:

$$\begin{aligned} R(t) &= \text{im Filter abgeschiedener Tl-Massenstrom} \\ TE(t) &= \text{emittierter Tl-Massenstrom} \\ F(t) &= \text{Tl-Massenstrom im Rohgas} \end{aligned}$$

Des weiteren gilt mit:

$$R(t) = F(t) - TE(t)$$

$$\eta_F = \frac{F(t) - TE(t)}{F(t)} = 1 - \frac{TE(t)}{F(t)}$$

und

$$F(t) = Z(t) - K(t)$$

$$\eta_F = 1 - \frac{TE(t)}{Z(t) - K(t)}$$

Gl. 14

hierbei bedeuten:

$$\begin{aligned} TE(t) &= \text{emittierter Tl-Massenstrom} \\ Z(t) &= \text{Tl-Massenstrom im Ofenmehl} \\ K(t) &= \text{Tl-Massenstrom im Klinker} \end{aligned}$$

Die Ergebnisse des sich aus unabhängig von einander ermittelten Meßdaten berechneten Filterwirkungsgrades ( $\eta_F$ ) sind in der folgenden Tabelle 7.3.1 dargestellt.

Tabelle 7.3.1: Tl-Filterabscheidegrad ( $\eta_F$ )

Meßobjekt	Filterabscheidegrad ( $\eta_F$ )		Mittelwert [%]
	Gleichung 13 [%]	Gleichung 14 [%]	
Meßreihe 1	99,957	99,953	99,955
Meßreihe 2	99,943	99,974	99,959
Meßreihe 3*)	99,837*)	99,761*)	99,799*)
Meßreihe 4	99,906	99,959	99,933
Meßreihe 5	99,882	99,965	99,924
Mittelwert ohne*)	99,922	99,963	99,943
Mittelwert mit*)	99,905	99,922	99,914

Die nach Gleichung 13 und 14 berechneten Filterabscheidegrade zeigen innerhalb der einzelnen Meßreihen eine auffallend genaue Übereinstimmung. Die Abweichungen liegen unter 1 %.

Generell errechnet sich ein extrem hoher Tl-Abscheidegrad im Filter von über 99,9 %. Hierbei fällt auf, daß die an ein und derselben Anlage durchgeführten Meßreihen 1, 2, 4 und 5 trotz unterschiedlicher Tl-Fracht im Eintrag praktisch identisch sind.

24. Merksatz: Der Tl-Abscheidegrad eines Filters bleibt unabhängig vom Tl-Einbringen in das System konstant.

Die Meßreihe 3 wurde an einem vergleichbaren Ofensystem durchgeführt. Es zeigt sich ein deutlich niedrigerer Tl-Abscheidegrad.

25. Merksatz: Zwischen zwei vergleichbaren Ofensystemen können aufgrund unterschiedlicher Abscheidequalitäten von einander abweichende Tl-Abscheidegrade ( $\eta_F$ ) auftreten.

Nach Gleichung 12 des Abschnittes 5.3. wird die maximale Emission, " $TE_{max}$ " wie folgt berechnet:

$$TE_{(max)} = E(t) \cdot K(\eta)$$

mit der Anlagenkenngröße

$$K(\eta) = \frac{\eta_o \cdot (1 - \eta_F)}{1 - \eta_o \cdot \eta_F}$$

Nach den Ergebnissen des Abschnittes 7.2., Merksatz 16, variiert der Ofenabscheidegrad ( $\eta_o$ ) eines geschlossenen WT-Ofensystems innerhalb enger Grenzen um einen Mittelwert von 99,954 %. Für diesen Wert wird in den Abbildungen 7.3.2 und 7.3.3 die Anlagenkenngröße  $K(\eta)$  als Funktion variabler Filterabscheidegrade ( $\eta_F$ ) dargestellt.

Aus Abbildung 7.3.3 wird deutlich, daß eine Veränderung des Filterabscheidegrades ( $\eta_F$ ) im Bereich von 0 bis 96 % eine maximale Veränderung der Anlagen Kenngröße ( $K_\eta$ ), und damit der Tl-Emission, von 1 % bewirkt. Im Bereich von 96 % bis 100 % finden hingegen schon bei geringfügigen Filterabscheidegradänderungen gravierende Emissionsveränderungen statt. Nach Abbildung 7.3.3 führt z.B. eine Reduzierung des Filterabscheidegrades ( $\eta_F$ ) von 99,98 % auf 99,93 % zu einer Verdoppelung der Tl-Emission. Insbesondere bei hohen Filterabscheidegraden können geringfügige Schwankungen zu gravierenden Emissionsanstiegen führen.

26. Merksatz: Bei hohen Filterwirkungsgraden ( $\eta_F > 99,9$  %) führen geringfügige Wirkungsgradschwankungen zu gravierenden Emissionserhöhungen.

Nach Tabelle 7.3.1 lag der Filterabscheidegrad der an ein und derselben geschlossenen WT-Anlage durchgeführten Meßreihen 1, 2, 4 und 5 im Mittel bei 99,943 %. Nach Abbildung 7.3.3 ergibt sich eine zugehörige Anlagenkenngröße von 0,566, d.h. von dem stündlich in das Anlagensystem eingebrachten Tl-Massenstrom werden im Gleichgewichtszustand maximal 56,6 % emittiert. Der restliche Anteil verläßt über den Klinker die Anlage.

Als ergänzendes Beispiel wird das Ergebnis einer vergleichbaren WT-Anlage (s. Meßreihe 3, Tabelle 7.3.1) herangezogen. Nach Abbildung 7.3.3 ergibt sich in diesem Fall für den ermittelten Filterabscheidegrad von  $\eta_F = 99,8$  % eine Anlagenkenngröße von 0,813. Vom stündlichen Tl-Eintrag werden somit maximal 81,3 % emittiert, 18,7 % mit im Klinker eingebunden.

#### 7.4. Thalliumsituation im Wärmetauschersystem (innerer Tl-Kreislauf)

Nach Abschnitt 5.3 erfolgte die Ermittlung des Ofenabscheidegrades entsprechend der Gleichung

$$\eta_o = \frac{F(t)}{Z(t)}$$

mit  $F(t)$  = Rohgasstaub  
 $Z(t)$  = Ofenmehl.

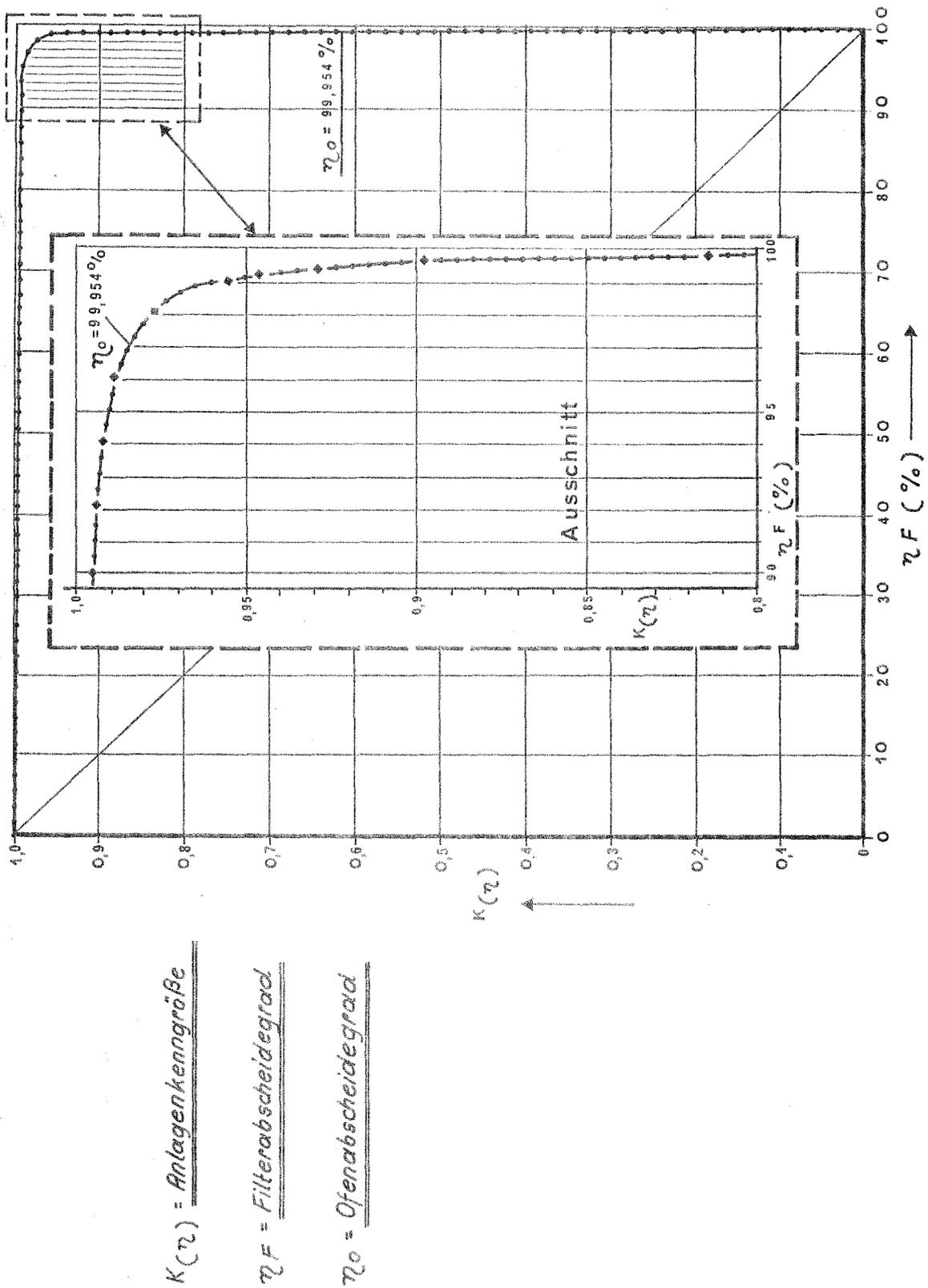


Abb. 7.3.2: Schaubild zur Darstellung des maximalen Tl-Auswurfes von Zementöfen bei einem Abscheidegrad  $\eta_0 = 99,954\%$

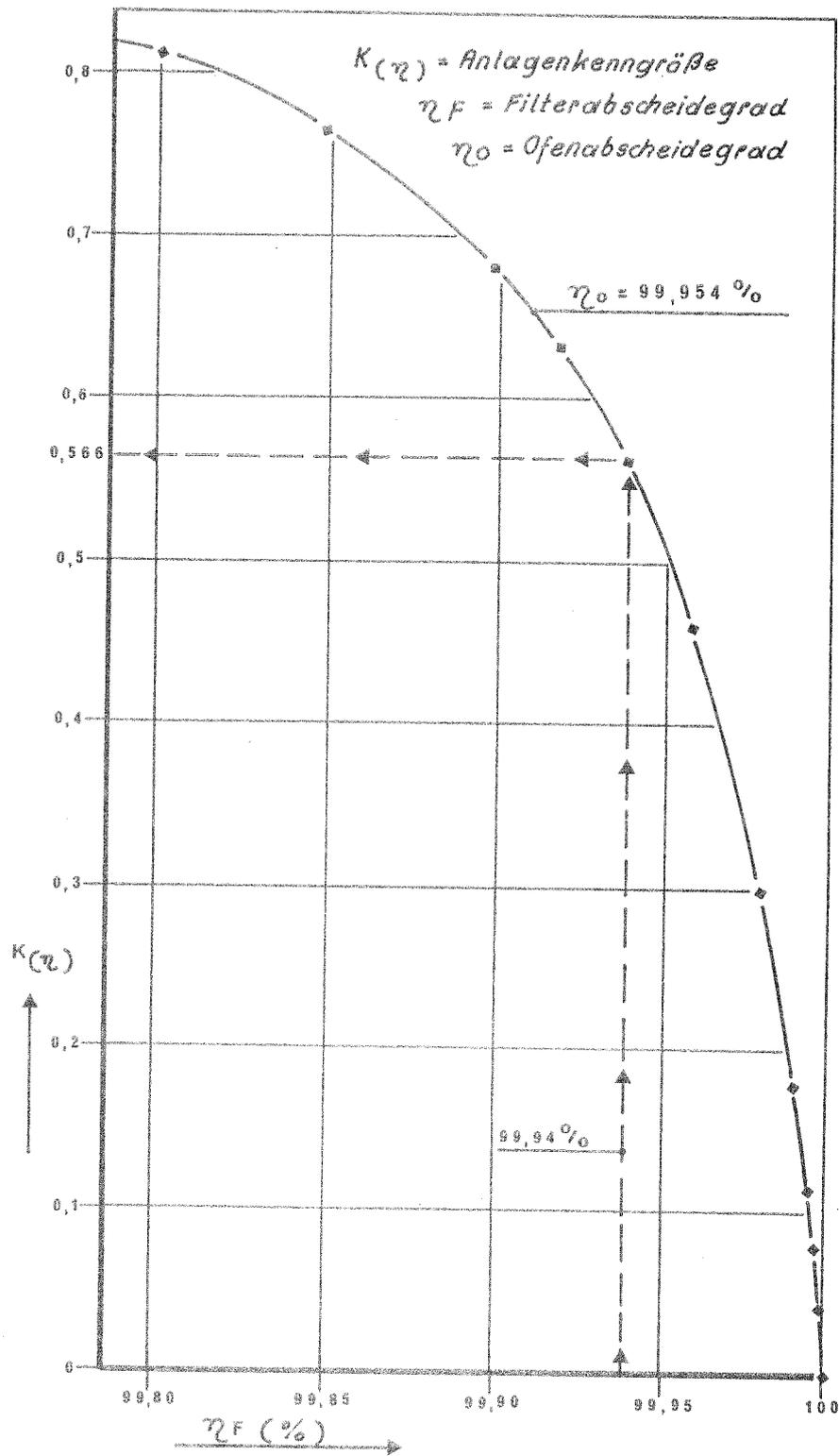


Abb. 7.3.3: Schaubild zur Darstellung des maximalen Tl-Auswurfes von Zement-  
 öfen für den Bereich eines Filterabscheidegrades  $\eta_F = 99,8 \%$   
 bis  $100 \%$  und einem Ofenabscheidegrad  $\eta_0 = 99,954 \%$

Der Tl-Gehalt des Ofenmehls charakterisiert streng genommen jedoch nur beim Lepolsystem den Tl-Eintrag in den Ofen. Hingegen ist beim Wärmetauschersystem die Gesamteinheit Wärmetauscher/Ofen gemeint.

Von besonderer Bedeutung bezüglich möglicher Störfälle ist jedoch die Thallium-situation in dem als eigenständiges Aggregat anzusehenden Wärmetauscher und die Erforschung des Verdampfungs- und Kondensationsverhaltens.

Aufgrund theoretischer Betrachtungen (Abschnitt 5) war zu erwarten, daß in Abhängigkeit vom jeweiligen Dampfdruck der eingebrachten oder sich gebildeten Tl-Verbindungen in bestimmten Temperaturzonen eine Verflüchtigung auftritt und anschließend in kälteren Anlagenteilen eine Kondensation erfolgt.

Als Folge kann mit dem einlaufenden Rohmehl eine Vermischung erfolgen, die dazu führt, daß Tl-Verbindungen erneut dem Brennprozeß zugeführt und erneut verdampft werden. Es würde sich ein primärer innerer Tl-Kreislauf ausbilden.

Darüber hinaus war jedoch zu erwarten, daß eine Teilmenge der kondensierten Tl-Verbindungen mit dem Rohgasstaub aus dem System Ofen/Wärmetauscher ausgetragen und nach Abscheidung im Elektrofilter dem Rohmehl erneut zugeführt wird. Hierdurch bildet sich ein äußerer Tl-Kreislauf aus.

Bei der Abgasverwertung in einer Rohmehlmahlanlage (Verbundbetrieb) besteht außerdem die Möglichkeit einer Tl-Anreicherung des Rohmehls durch das Tl-haltige Ofenabgas. In diesem Fall ist ein zusätzlicher sekundärer innerer Tl-Kreislauf zu erwarten.

Über das Ausmaß der Thalliumkreisläufe sowie der örtlichen Lage der Verdampfungs- und Kondensationszone lagen bis zum Untersuchungszeitpunkt keine Erkenntnisse vor. Ein besonderer Untersuchungsschwerpunkt lag demzufolge auch in diesem Bereich.

Zur Erforschung der vorgenannten Phänomene wurden zeitgleich zu den Emissionsmessungen innerhalb von insgesamt 6 Meßreihen Langzeituntersuchungen über mehrere Wochen durchgeführt. Hierbei erfolgten täglich stichprobenartige Materialentnahmen am Rohmehleinlauf sowie an den jeweiligen Materialausläufen einzelner Wärmetauscher-Zyklonstufen. Alle so gewonnenen Proben wurden anschließend auf ihren Thalliumgehalt untersucht.

Die innerhalb einer Untersuchungsreihe (Meßreihe) anfallenden Daten wurden zu Mittelwerten der einzelnen Meßreihe verarbeitet. Die Ergebnisse sind als "Mittelwert der einzelnen Meßreihe" in der Tabelle 7.4.1 dargestellt. Die Kennzeichnung der Meßreihen nach Betriebsart und Einsatzstoffen erfolgte bereits in Abschnitt 6.

Tabelle 7.4.1: Tl-Gehalt im Material einzelner WT-Stufen (Mittelwerte aus jeweils ca. 20 Einzelwerten)

Meßobjekt	Tl-Gehalt [ $\mu\text{g/g}$ ]					Bemerkung
	Ofenmehl	Stufe 1	Stufe 2	Stufe 3	Stufe 4	
Meßreihe 2	430	1221	307	117	36	geschlossener Staubkreislauf
Meßreihe 3	332	987	299	71	12	geschlossener Staubkreislauf
Meßreihe 4	230	610	132	64	17	geschlossener Staubkreislauf
Meßreihe 5	245	699	159	41	19	geschlossener Staubkreislauf
Meßreihe 6	3,7	23	9,5	4,2	0,7	offener Staubkreislauf

Aus den vorstehenden Daten wird deutlich, daß sich unabhängig vom Betriebssystem, Staubkreislauf und Tl-Eintrag zwischen den WT-Stufen ein Gleichgewichtszustand einstellt; und zwar nimmt mit steigendem Tl-Eintrag über das Ofenmehl die Tl-Konzentration in den Materialien der einzelnen Zyklonstufen zu.

27. Merksatz: Mit zunehmenden Tl-Eintrag über das Ofenmehl nimmt die Tl-Konzentration in den einzelnen Zyklonstufen zu. Das "Störfallpotential" des Wärmetauschers steigt an.

Verdeutlicht wird diese Abhängigkeit in der Abbildung 7.4.2. Es zeigt sich, daß zwischen dem Tl-Eintrag über das Ofenmehl und den jeweiligen Tl-Gehalten der Zyklonstufen ein linearer Zusammenhang nach der mathematischen Beziehung  $y = b \cdot x$  besteht;

mit:  $y$  = Tl-Gehalt in den betreffenden Zyklonstufen  
 $x$  = Tl-Gehalt im Ofenmehl  
 $b$  = Regressionskoeffizient.

Die ermittelten Koeffizienten sind wie folgt:

Tabelle 7.4.3: Regressionskoeffizient (b) der einzelnen Zyklonstufen

Zyklonstufe	Koeffizient
1	2,85
2	0,76
3	0,25
4	0,07

Durch Anwendung der o.a. Koeffizienten kann bei Kenntnis des Tl-Gehaltes im Ofenmehl der im Feststoff gebundene Tl-Gehalt der einzelnen Zyklonstufen berechnet werden. Dies gilt selbst bei geöffnetem Staubkreislauf.

28. Merksatz: Bei Kenntnis des Tl-Gehaltes im Ofenmehl läßt sich der im Feststoff gebundene Tl-Gehalt der einzelnen Zyklonstufen berechnen. Das "Störfallpotential" des Wärmetauschers wird bestimmbar.

Aus den vorstehenden Abhängigkeiten wird ebenfalls deutlich, daß durch Reduzierung des Tl-Gehaltes im Ofenmehl das Störfallpotential des Wärmetauschers reduziert werden kann.

29. Merksatz: Durch Absenkung des Tl-Gehaltes im Ofenmehl wird das Störfallpotential des Wärmetauschers reduziert.

30. Merksatz: Beim offenen Staubkreislauf tritt im Vergleich zum geschlossenen System ein nennenswertes Störfallpotential nicht auf.

Der dargestellte lineare Zusammenhang zwischen dem Tl-Eintrag über das Ofenmehl und den Tl-Gehalten der einzelnen Zyklonstufen läßt sich mit ausreichender Genauigkeit nur aus den über mehreren Wochen ermittelten Mittelwerten feststellen. Innerhalb einzelner Wochen können gravierende Schwankungen auftreten (s. Abbildung 7.4.4).

31. Merksatz: Eine gesicherte Ermittlung des Tl-Gehaltes im Wärmetauscher zur Berechnung des vorhandenen Störfallpotentials ist nur durch mehrwöchige Stichprobenentnahme zu erzielen.

Mit größeren Ungenauigkeiten behaftete Tendenzen lassen sich hingegen bereits aus einzelnen Kurzzeitmessungen erkennen. Aus der Abbildung 7.4.5 wird dies für steigende Tl-Gehalte im Ofenmehl (der Tl-Gehalt im Rohmehl wurde nicht geändert) eines sich in der Anreicherungsphase befindlichen WT-Ofens (Meßreihe 3) deutlich.

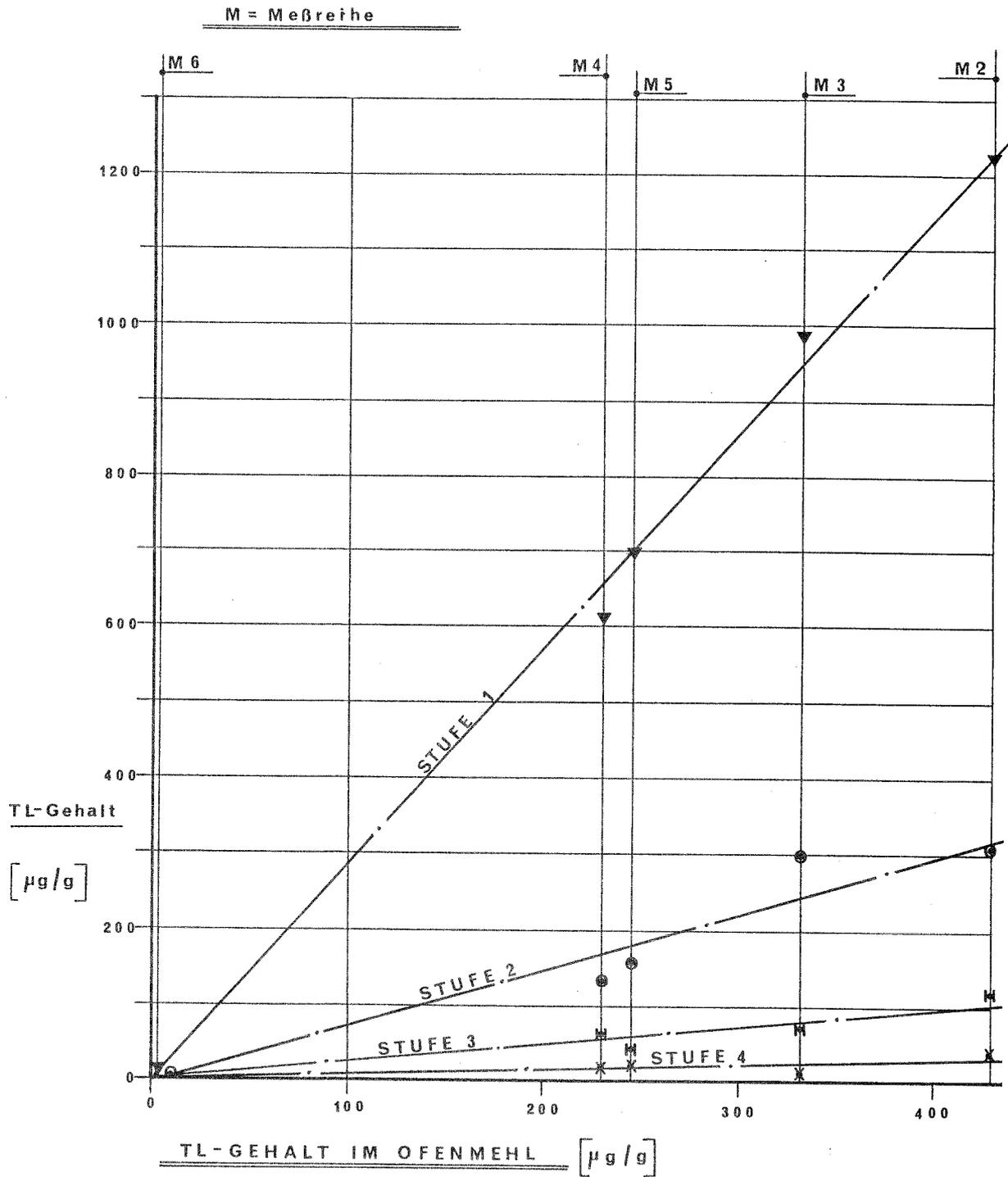


Abb. 7.4.2: Tl-Gehalt im Material einzelner Wärmetauscherstufen

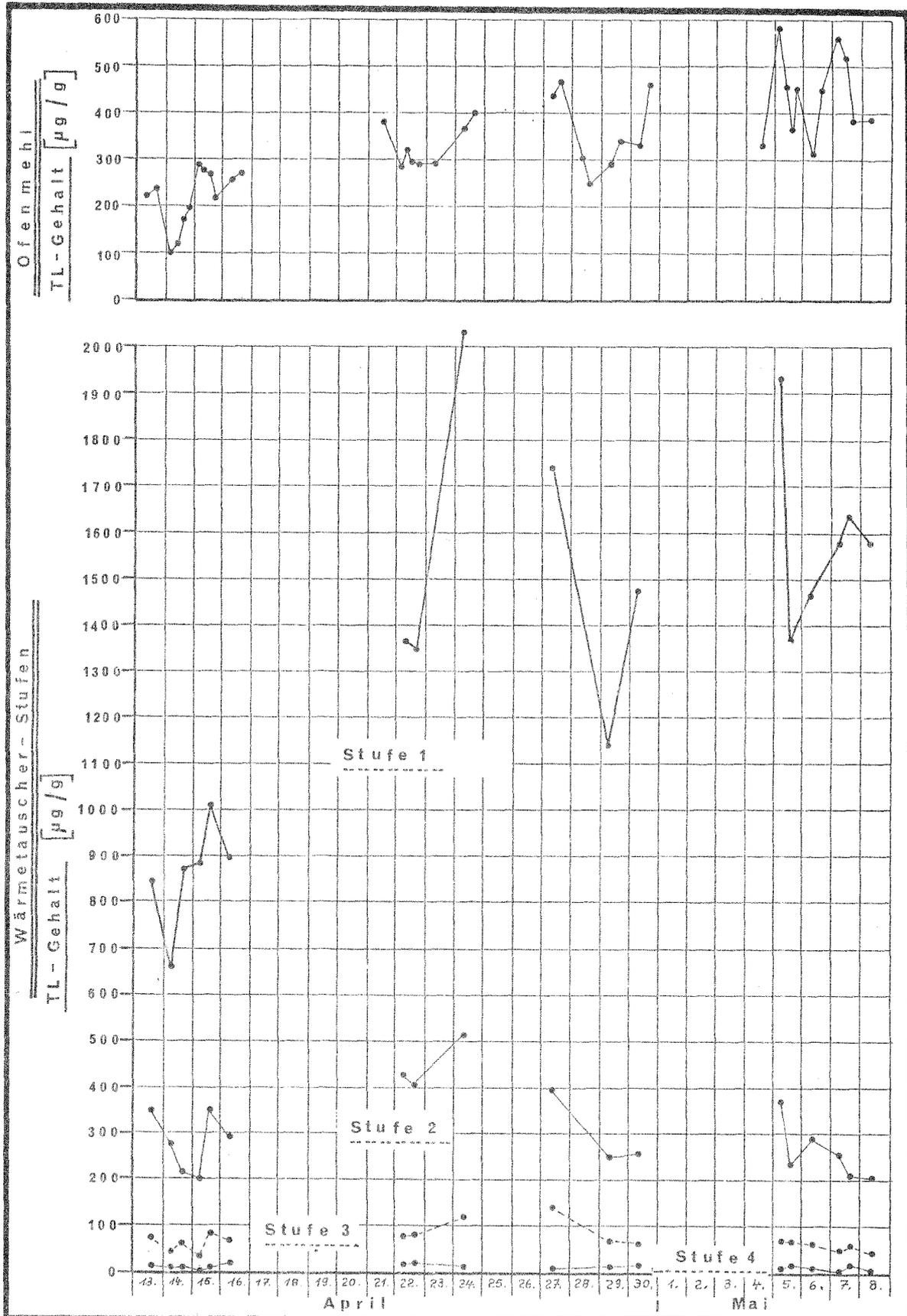


Abb. 7.4.4: Anreicherungsphase eines WT-Ofens mit geschlossenem Staubkreislauf

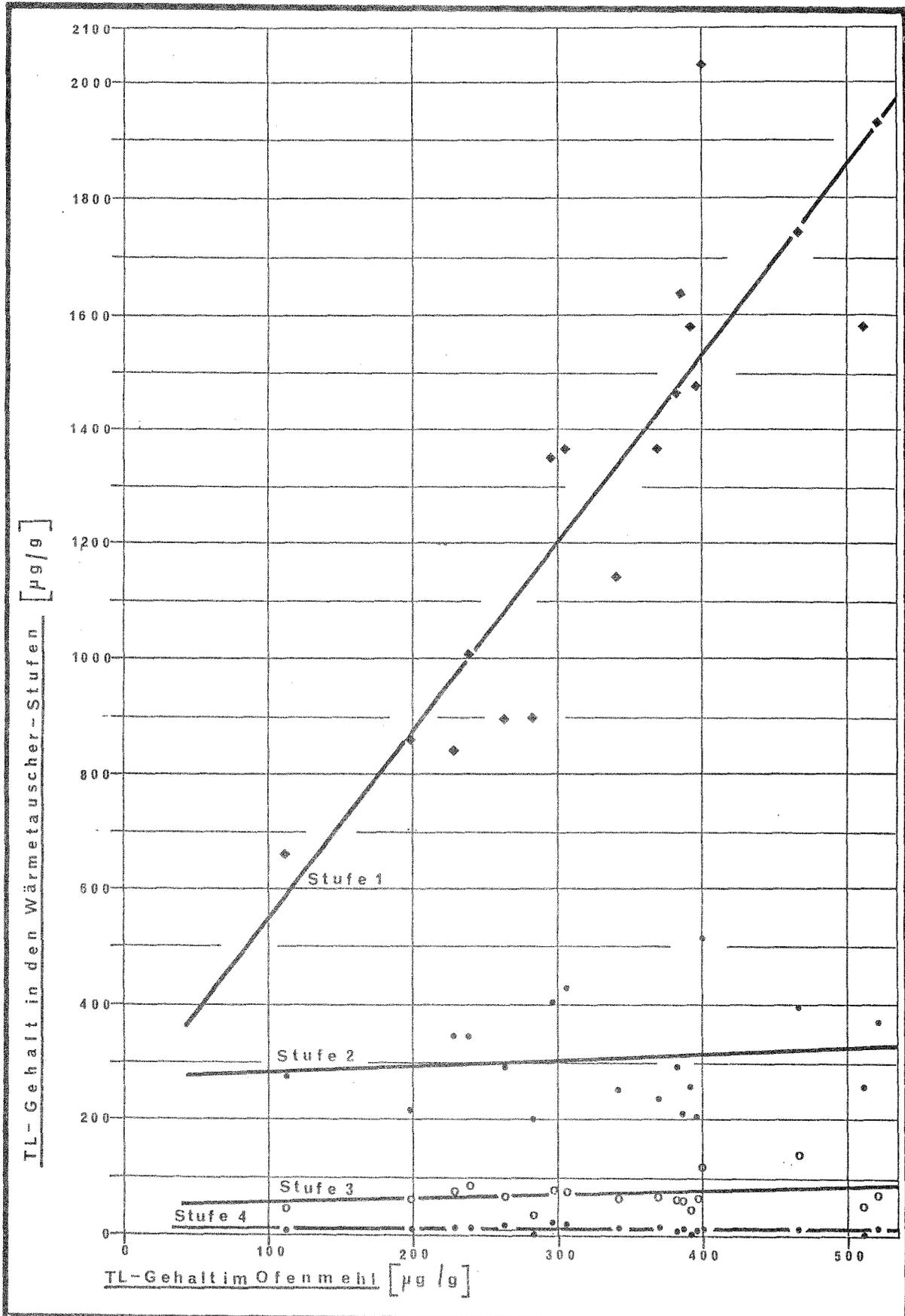


Abb. 7.4.5: Tl-Gehalt im Material einzelner WT-Stufen während der Anreicherungsphase

Es zeigt sich, daß der bei geschlossenem Staubkreislauf mit zunehmender Betriebszeit ansteigende Tl-Gehalt im Ofenmehl zu einem Anstieg des Tl-Gehaltes in den einzelnen Zyklonstufen führt. Zwar werden auch die in Abbildung 7.4.2 aus den Mittelwerten erarbeiteten Abhängigkeiten erkennbar, jedoch mit weitaus größeren Toleranzbereichen. Es können deshalb aus einzelnen Stichproben unter Anwendung der in Tabelle 7.4.3 genannten Regressionskoeffizienten lediglich grobe Abschätzungen bezüglich des im Wärmetauscher befindlichen momentanen Störfallpotentials erfolgen.

32. Merksatz: Aussagen über das im Wärmetauscher vorhandene Störfallpotential mittels einzelner Stichproben sind mit großen Ungenauigkeiten behaftet und können nur als grobe Abschätzung angesehen werden.

Der Tl-Konzentrationsverlauf sowie das Verdampfungs- bzw. Kondensationsverhalten der im Wärmetauscher befindlichen Tl-Verbindungen läßt sich aus den Darstellungen der Abbildung 7.4.6 ablesen.

Der Tl-Gehalt des einlaufenden Ofenmehls nimmt in der 1. Zyklonstufe zu. In den folgenden Stufen 2 bis 4 findet mit steigenden Materialtemperaturen eine sukzessive Abnahme des Tl-Gehaltes im Feststoff statt. Der Anteil an gasförmigen Tl-Verbindungen nimmt äquivalent zu.

33. Merksatz: Der Tl-Gehalt im Feststoff nimmt in den heißeren Zonen des Wärmetauschers sukzessive ab. Die gasförmigen Tl-Verbindungen nehmen äquivalent zu.

Der Tl-Gehalt im Heißmehl des Ofeneinlaufes ist relativ gering. Von dem über das Ofenmehl eingebrachten Tl-Massenstrom werden ca. 93 % im Wärmetauscher verdampft. Die Tl-Verflüchtigung findet also in den Zonen 2 bis 4 des Wärmetauschers statt.

34. Merksatz: Von dem über das Ofenmehl eingebrachten Tl-Massenstrom werden in den Zonen 2 bis 4 des Wärmetauschers ca. 93 % verdampft. Die Tl-Fracht des Drehofens ist relativ gering.

35. Merksatz: In den Wärmetauscherstufen 3 und 4 liegt Thallium größtenteils gasförmig vor. Im "Störfall" treten aus diesen Bereichen Tl-Aerosole aus.

Das in den internen Zyklonstufen verdampfte Thallium wird vom Ofenabgas erfaßt und im Gegenstrom zum Materialfluß in die kälteren Zonen des Wärmetauschers geführt. Es findet in der 1. Zyklonstufe bei Temperaturen von 340 - 360°C eine Kondensation der gasförmigen Tl-Verbindungen statt, wobei die Stäube des Ofenmehls Kondensationskeime bilden.

36. Merksatz: Die Tl-Kondensation findet in der 1. Zyklonstufe des Wärmetauschers bei ca. 350°C statt.

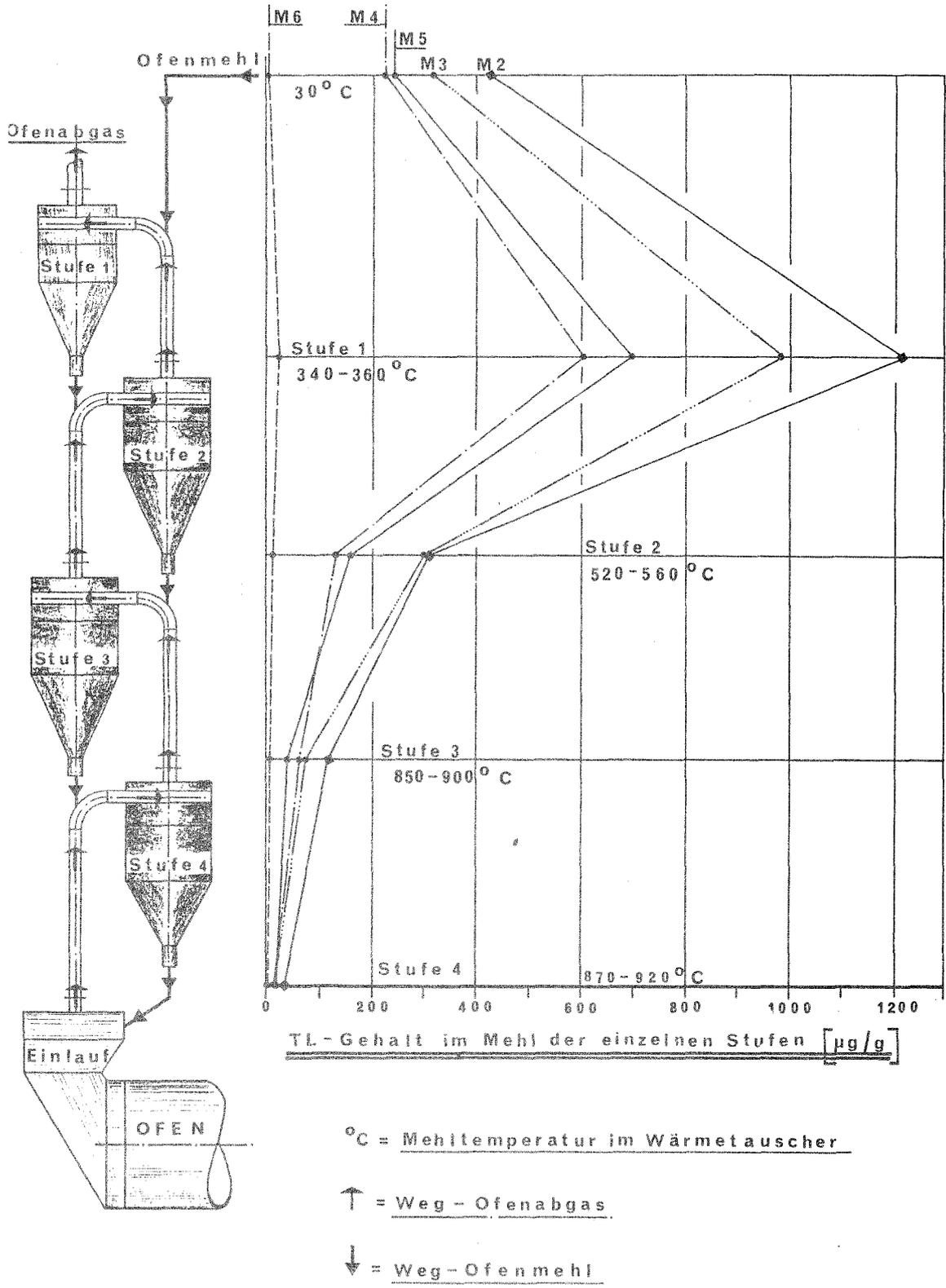


Abb. 7.4.6: TL-Konzentrationsverlauf im WT-Ofen

Die kondensierten Tl-Verbindungen werden mit dem einlaufenden Ofenmehl zum Teil erneut in die heißeren Wärmetauscherzonen transportiert und dort erneut verdampft. Es bildet sich im Wärmetauscher also ein stationärer innerer Tl-Kreislauf aus.

37. Merksatz: Im Wärmetauscher bildet sich ein stationärer, innerer Tl-Kreislauf aus.

Die Größe des inneren Tl-Kreislaufes kann unter der Annahme konstanter Mehlmassenströme durch die Tl-Differenz zwischen Ofenmehl und Mehl der 1. Zyklonstufe abgeschätzt werden (s. Tabelle 7.4.7).

Tabelle 7.4.7: Faktor der Tl-Anreicherung im Wärmetauscher

Meßobjekt	Faktor der Tl-Anreicherung im Wärmetauscher
2	2,84
3	2,97
4	2,65
5	2,85
Mittelwert	2,83

Im stationären Gleichgewichtszustand wird also im Wärmetauscher die 2,8fache Menge des über das Ofenmehl eingebrachten Tl-Massenstromes gespeichert. Sie stellt das Störfallpotential des Wärmetauschers dar.

38. Merksatz: Das Störfallpotential des Wärmetauschers liegt bei dem 2,8fachen des über das Ofenmehl eingebrachten Tl-Massenstromes.

Die absolute Größe des inneren Tl-Kreislaufes ist abhängig von der Tl-Fracht des Ofenmehls. Sie nimmt mit steigendem Tl-Eintrag zu (siehe Abbildung 7.4.2 und Merksatz 17). Durch Absenkung des Eintrages kann dieses Potential reduziert werden (Merksatz 19). Durch Ausschleusung der abgeschiedenen Elektrofilterstäube ist eine gravierende Absenkung möglich (Abbildung 7.4.2, Linienzug der Meßreihe 6).

#### 7.5. Thalliumanreicherung im Anlagensystem (primärer äußerer Tl-Kreislauf)

Nachdem sich ein stationärer innerer Tl-Kreislauf im Wärmetauscher eingestellt hat, wird der mit dem Ofenmehl sowie dem Brenn- und Rohstoff eingebrachte Tl-Massenstrom über den Klinker und den Rohgasstaub des Wärmetauschers ausgetra-

gen. Nach Abschnitt 7.2, Merksatz 16, beträgt der Tl-Einbindegrad in den Klinker 0,046 %; d.h., die Tl-Fracht wird nahezu quantitativ mit dem Rohgasstaub ausgetragen und den nachgeschalteten Betriebsaggregaten zugeführt. Da gleichzeitig der Staub- bzw. Materialmassenstrom abnimmt, muß eine Aufkonzentrierung des Tl-Gehaltes erfolgen.

39. Merksatz: Im Anlagensystem findet neben der zeitlichen Anreicherung eine Tl-Aufkonzentrierung in Richtung des Stoffflusses statt.

Das Ausmaß der Tl-Aufkonzentrierung ist von verschiedenen Betriebsparametern abhängig, wie z.B.: WT-Ofen, Lepolofen, Direktbetrieb, Verbundbetrieb, direkte Staubrückführung, indirekte Staubrückführung, offener Staubaustrag.

Im Fall des Direktbetriebes erfolgt der Tl-Austrag über die abgeschiedenen Stäube des Verdampfungskühlers sowie des nachgeschalteten Elektrofilters. Die in diesem Betriebszustand an WT-Öfen gewonnenen Untersuchungsergebnisse sind in Tabelle 7.5.1 dargestellt

Tabelle 7.5.1: Tl-Anreicherung im WT-Ofensystem (Direktbetrieb)

Meßreihe	Tl-Gehalt [ppm]				Bemerkung
	Ofenmehl	Verdampfungskühler	E-Filter	Emission	
1	297	1808	3237	6032	1)
2	430	n.b.	3830	6131	1)
3	332	3384	4214	14970	2)
4	210	n.b.	1179	5456	1)
5	245	n.b.	1995	11346	2)
6	3,7	37	43	39	3)

n.b. ... nicht bestimmt

- 1) abgeschiedener E-Filterstaub wird dem Verbundbetrieb zugeführt.
- 2) abgeschiedener E-Filterstaub wird sofort dem Direktbetrieb zugeführt.
- 3) abgeschiedener E-Filterstaub wird nicht zurückgeführt.

Es zeigt sich als generelle Struktur, daß der Tl-Gehalt vom Ofenmehl über den Verdampfungskühler zum Elektrofilter hin kontinuierlich ansteigt und in den emittierten Stäuben die höchsten Tl-Konzentrationen auftreten.

40. Merksatz: Die höchsten Tl-Konzentrationen treten im emittierten Staub auf.

Die Ausprägung der Tl-Anreicherung ist unmittelbar abhängig von der Art der Verwendung der abgeschiedenen Stäube. So wurde während des Meßprogrammes 1, 2 und 4 der während des Direktbetriebes anfallende Staub aus dem Verdampfungskühler und dem Elektrofilter zunächst gebunkert und erst im Verbundbetrieb dem Ofenmehl wieder zugeführt. Es fand also eine verzögerte "indirekte Staubrückführung" statt, die zwar zu einer Anreicherung des Direktbetrieb-Ofenmehls führte (das Ofenmehl des Direktbetriebes wird im Verbundbetrieb gemahlen), die Ausprägung ist jedoch, wie Abbildung 7.5.2 zeigt, deutlich geringer als bei sofortiger Staubrückführung (Meßreihe 3 und 5).

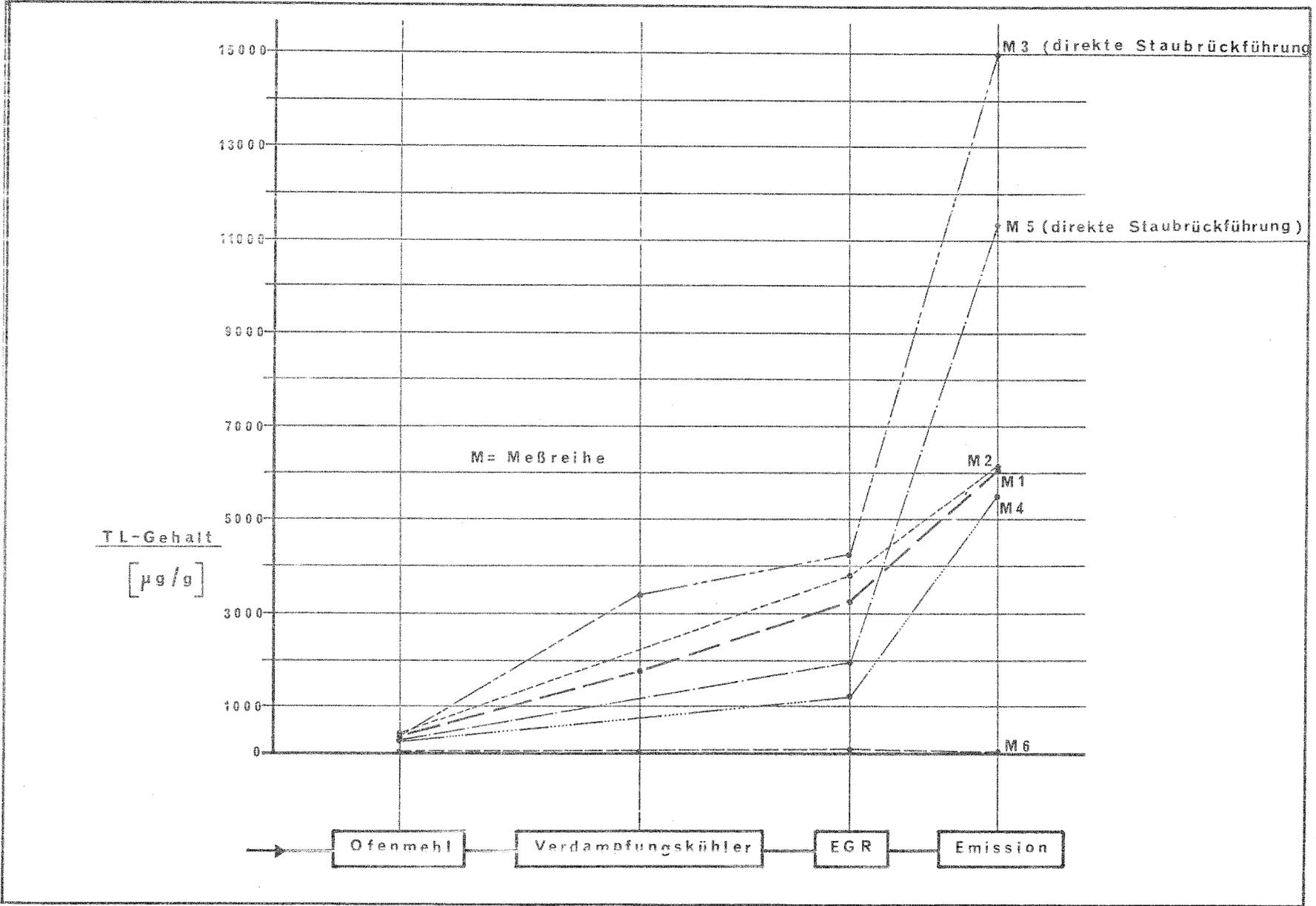


Abb. 7.5.2: TL-Anreicherung im WT-Ofensystem (Direktbetrieb)

41. Merksatz: Die Tl-Emission kann durch die Art der Staubrückführung beeinflusst werden.

Wird hingegen keine Staubrückführung vorgenommen, so findet die Thalliumanreicherung im Anlagensystem auf einem äußerst niedrigen Niveau statt (Meßreihe 6).

42. Merksatz: Wird auf eine Staubrückführung verzichtet, so findet die Tl-Anreicherung im Anlagensystem auf einem äußerst niedrigen Niveau statt. Die Tl-Emission ist demzufolge relativ gering.

Die Auswirkungen einer Staubausschleusung werden ebenfalls an den Untersuchungen des Lepolofensystem (Meßreihen 7a und 8a) deutlich (s. Tabelle 7.5.3).

Tabelle 7.5.3

Meßreihe	Tl-Gehalt [ppm]					
	Ofenmehl	Rücklauf-Lepolrost	Zwischengas-entstaubung	Verdampfungs-kühler	E-Filter	Emission
7a	0,3	3,9	19,3	23,2	28,2	151
8a	3,6	18	131	n.b.	194	937

n.b. ... nicht bestimmt

Zwar findet auch hier, in gleicher Weise wie beim WT-System, eine Aufkonzentrierung im Ofensystem statt; aufgrund des offenen Systems jedoch auf äußerst niedrigem Niveau (s. Abbildung 7.5.4).

#### 7.6 Thalliumanreicherung im Mühlensystem (sekundärer äußerer Kreislauf)

Während des Verbundbetriebes findet ebenfalls eine Tl-Aufkonzentrierung im Anlagensystem statt. Da jedoch der Tl-haltige Ofenstaub mit dem Tl-armen Rohmehl gemeinsam im Elektrofilter abgeschieden wird, erfolgt eine "Verdünnung" der Tl-Konzentrationen (s. Tabelle 7.6.1).

Abb. 7.5.4: TI-Anreicherung im Lepol-Ofensystem bei offenem Staubkreislauf

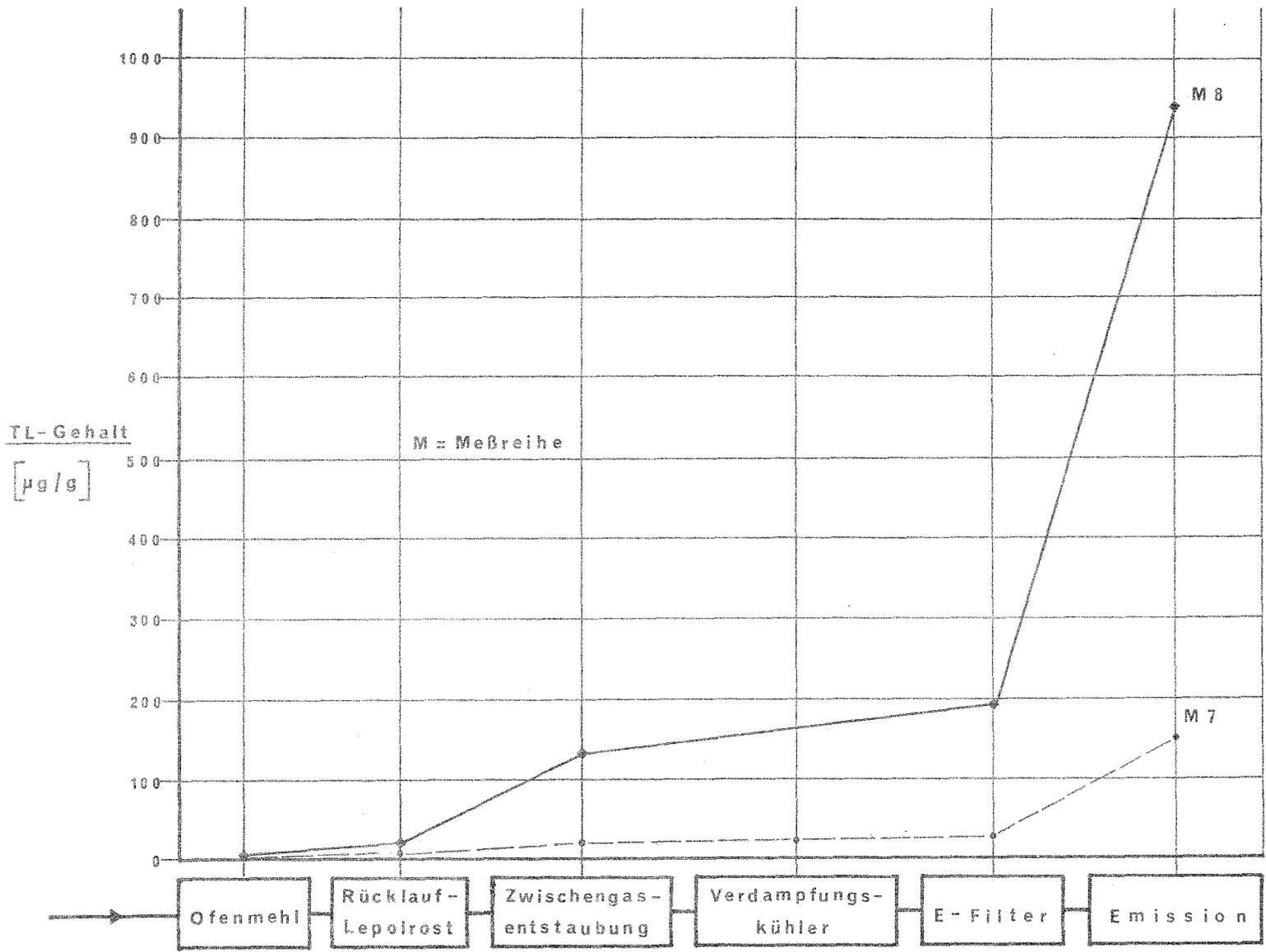


Tabelle 7.6.1: Tl-Gehalte im Reingasstaub, Direkt- und Verbundbetrieb

Untersuchungsprogramm	Tl-Gehalt im Reingasstaub [ppm]		Staubkreislauf
	Direktbetrieb	Verbundbetrieb	
Meßreihe 1	6032	1233	geschlossen
Meßreihe 2	6131	642	geschlossen
Meßreihe 4	5456	881	geschlossen
Meßreihe 5	11346	1104	geschlossen
Meßreihe 6	39	14	offen

Die Tl-Konzentration des Reingasstaubes des Verbundbetriebes ist bis zu einer Zehnerpotenz niedriger als beim Direktbetrieb.

43. Merksatz: Die Tl-Konzentration des Reingasstaubes ist im Verbundbetrieb niedriger als beim Direktbetrieb.

Als Folge der gemeinsamen Abscheidung findet neben der Verdünnung der Ofenstäube eine Tl-Anreicherung im Rohmehl statt. Durch den anschließenden Eintrag in das Ofensystem tritt also eine für den Verbundbetrieb systembedingte Tl-Rückführung ein, es baut sich ein sekundärer äußerer Tl-Kreislauf auf, der nicht direkt zu durchbrechen ist. Durch wechselnde Betriebsweisen zwischen Verbundbetrieb und Direktbetrieb mit Staubausschleusung ist eine Entlastung möglich.

44. Merksatz: Der Verbundbetrieb führt zu einer Tl-Anreicherung des Ofenmehls. Es tritt ein sekundärer äußerer Tl-Kreislauf auf.

Der Aufbau eines sekundären inneren Tl-Kreislaufes erfolgt jedoch nicht durch die Vermischung der Ofenstäube mit dem Rohmehl im Elektrofilter, sondern es findet bereits in der Rohmehlmühle eine Kontaminierung des Rohmaterials statt. In Tabelle 7.6.2 wird dies durch Ergebnisse von Nebenversuchen im Rahmen der Meßreihe 3 deutlich.

Tabelle 7.6.2: Thalliumanreicherung im Mühlensystem

Meßobjekt	Tl-Gehalt [ppm]				Bemerkung
	Rohmaterial	Rohmehl -Austrag-	Filterstaub	Emission	
Rohmühle 1	2	151	317	295	Verbundbetrieb
Rohmühle 2	2	3	5	61	Direktbetrieb (fremdbeheizt)

Nach der angetroffenen Betriebsweise wurde ein Teilstrom der WT-Ofenanlage zur Wärmenutzung im Verbundbetrieb einer Rohmehlmühle (R.M.1) zugeführt. Parallel hierzu wurde eine zweite Rohmehlmühle (R.M.2) direkt mit Heizöl "S" fremdbeheizt. Die Abscheidung des Rohmehls erfolgte jeweils in einem Faserstofffilter.

Aus den Daten der Tabelle 7.6.2 ist festzustellen, daß der Tl-Gehalt des Rohmehls im Verbundbetrieb von ca. 2 ppm auf 151 ppm ansteigt. Hingegen war bei direkter Fremdbeheizung nur ein im Rahmen der Meßgenauigkeit liegender Anstieg auf 3 ppm festzustellen. Aus dem o.a. Ergebnis wird deutlich, daß durch den Verbundbetrieb ein gravierender, systembedingter Sekundärkreislauf aufgebaut wird.

#### 7.7. Thalliumemission in der Anreicherungsphase

Zur Ermittlung der im praktischen Dauerbetrieb ablaufenden Anreicherung wurde im Rahmen der Meßreihe 3 nach Umstellung auf einen Eisenerzträger mit i.M. 273 µg/g Tl eine Untersuchungsreihe über ca. 4 Wochen durchgeführt.

Der Produktionsablauf entsprach dem in Abschnitt 3c dargestellten Parallelbetrieb. Aufgrund der hieraus resultierenden Abgasteilung wurde die Anreicherungsphase im Hauptstrom (Wärmetauscher-Verdampfungskühler-Elektrofilter) untersucht.

Die gemessenen Tl-Konzentrationen sind in Abbildung 7.7.1 dargestellt.

Die obere Hüllkurve der ermittelten Daten läßt den nach Abschnitt 5.2 zu erwartenden theoretischen Anreicherungsverlauf erkennen. Durch betriebliche Einflüsse wie z.B. Ofenstillstände, Temperaturabsenkungen, Beseitigung von Anbackungen, Reinigung der Filter-Austragsorgane wurde jedoch häufig die Anreicherungsphase unterbrochen und dem Kreislauf Thallium entzogen.

Die Auswirkungen der Störungen auf den Tl-Auswurf ist in Abbildung 7.7.2 dargestellt.

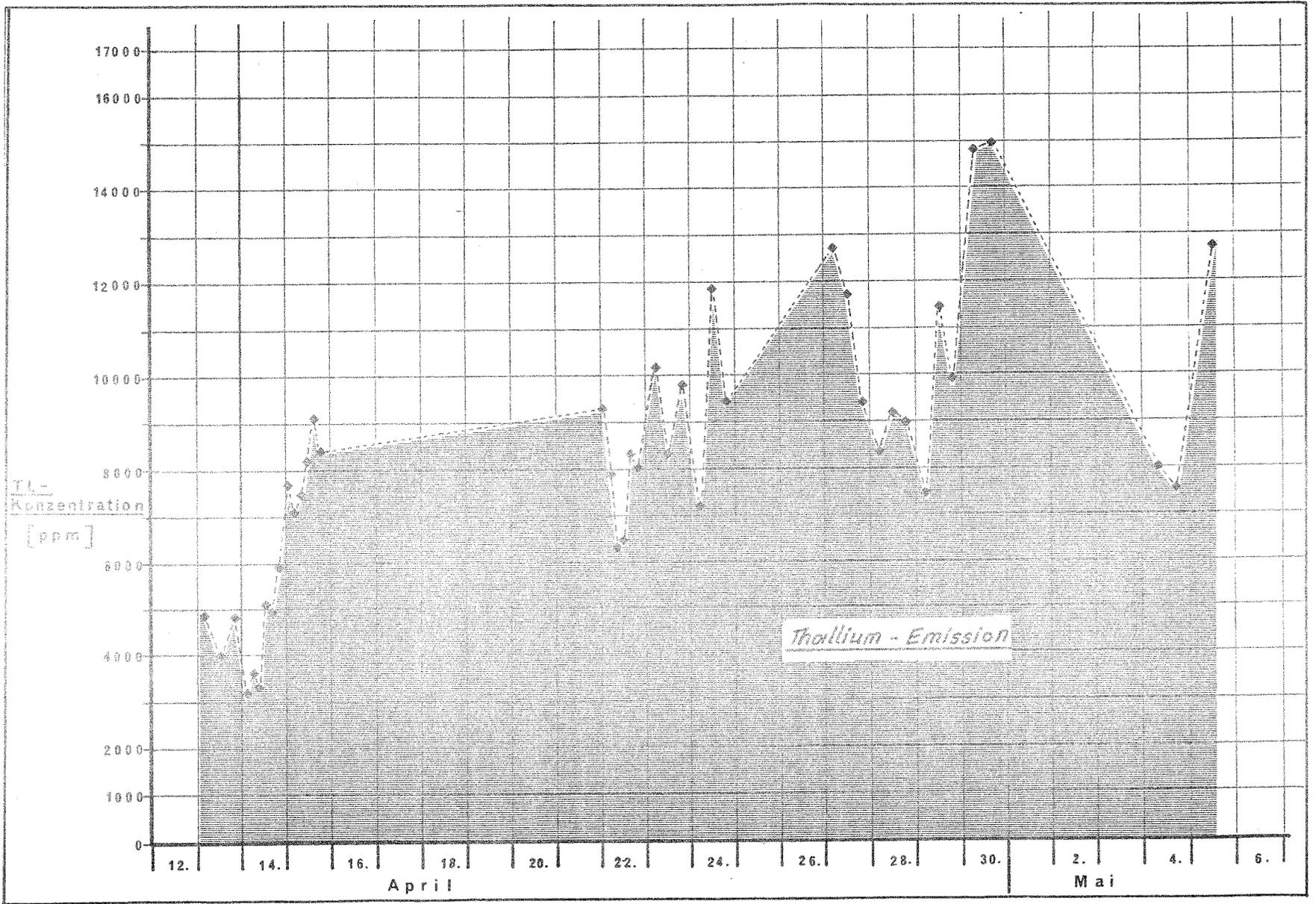


Abb. 7.7.1: Thallium-Emission in der Anreicherungsphase



Es zeigt sich, daß Störungen zu einer direkten Absenkung des Tl-Gehaltes im Ofenmehl und der Emission führen. Die Anreicherungsphase wird demzufolge zeitlich zurückgesetzt und beginnt erneut auf einem niedrigeren Tl-Niveau bis wieder eine Kreislaufstörung eintritt. Der Maximalwert des theoretischen Endzustandes wird nicht erreicht, es bildet sich vielmehr in Abhängigkeit von der betrieblichen Störanfälligkeit ein "dynamischer Gleichgewichtszustand" unterhalb des Maximalwertes aus.

45. Merksatz: Im praktischen Dauerbetrieb bildet sich in Abhängigkeit von der betrieblichen Störanfälligkeit ein "dynamischer Gleichgewichtszustand" aus, der unterhalb des Maximalwertes liegt.

#### 7.8. Thalliumemissionen eines geschlossenen Systems im praktischen Gleichgewichtszustand

Wie bereits in Abschnitt 7.7 dargelegt, stellt sich nach Beendigung der Anreicherungsphase ein "dynamischer Gleichgewichtszustand" ein. In der Tabelle 7.8.1 sind die Meßergebnisse für diesen Zustand angegeben.

Tabelle 7.8.1: Tl-Emissionen eines geschlossenen Systems im praktischen Gleichgewichtszustand.

Untersuchungsprogramm	Min-Wert		Max-Wert		Mittelwert	
	µg/g	g/h	µg/g	g/h	µg/g	g/h
Meßreihe 1-Verbundbetrieb	1065	7,9	1510	13,9	1233	10,0
Meßreihe 1-Direktbetrieb	-	-	-	-	6032	9,0
Meßreihe 2-Verbundbetrieb	426	10,0	983	13,5	642	11,4
Meßreihe 2-Direktbetrieb	4923	16,4	7204	17,1	6131	16,4
Meßreihe 3-Direktbetrieb	-	-	17212	129,5	14970	75,3
Meßreihe 4-Verbundbetrieb	649	6,2	720	7,4	681	6,8
Meßreihe 4-Direktbetrieb	4664	6,2	6910	11,4	5456	8,7
Meßreihe 5-Verbundbetrieb	1094	5,3	1472	6,9	1104	6,4

Die vorstehenden Meßdaten lassen eine relativ große Schwankungsbreite um den Mittelwert erkennen. Als Ursache sind betriebliche Störeinflüsse zu vermuten.

Der Tl-Auswurf im Verbund- und Direktbetrieb ist unter Berücksichtigung der Meßungenauigkeiten als nahezu identisch anzusehen. Hingegen tritt bei der Tl-Konzentration im emittierten Staub der "Verdünnungseffekt" des Verbundbetriebes deutlich hervor.

Hierbei muß darauf hingewiesen werden, daß bei den angegebenen Meßreihen der im Direktbetrieb abgeschiedene Filterstaub erst beim Verbundbetrieb der Rohmehlvermahlung wieder zugeführt wurde. Hierdurch trat eine Homogenisierung der Tl-Gehalte im Ofenmehl auf. Wird hingegen der Filterstaub sofort dem Ofenmehl bei Direktbetrieb zugeführt, so treten extreme Emissionsspitzen auf. Beispiele sind in der Tabelle 7.8.2 angegeben.

Tabelle 7.8.2: Tl-Emissionen im Direktbetrieb bei verzögerter und direkter Staubrückführung

Untersuchungsprogramm	Filterstaubrückführung			
	im Verbundbetrieb		im Direktbetrieb	
	µg/g	g/h	µg/g	g/h
Meßreihe 1-Direktbetrieb	6032	9,9	29024	36,0
Meßreihe 2-Direktbetrieb	6131	16,4	10822	45,9
Meßreihe 4-Direktbetrieb	5456	8,7	24330	40,0

#### 7.9. Äußere Thalliumbilanz eines geschlossenen Systems

Nach den in Abschnitt 5 dargestellten theoretischen Grundlagen gliedert sich die Tl-Situation im Ofensystem in:

- Anreicherungsphase
- Gleichgewichtszustand

Da das Element Thallium im Anlagensystem nicht "vernichtet" wird, muß in jeder Betriebsphase des Gleichgewichtszustandes gelten:

$$\text{Tl-Eingang} = \text{Tl-Ausgang}$$

46. Merksatz: Im Gleichgewichtszustand entspricht der Tl-Eingang dem Tl-Ausgang.

Während der Anreicherungsphase besteht zwischen dem Tl-Eintrag und dem Tl-Austrag ein Ungleichgewicht, da ein Teilstrom zur Auffüllung des Tl-Kreislaufes benötigt wird. Für die Anreicherungsphase gilt somit folgende Bilanzgleichung:

$$\text{Tl-Eingang} = \text{Tl-Kreislauf} + \text{Tl-Ausgang}$$

47. Merksatz: In der Anreicherungsphase besteht zwischen dem Tl-Eingang und dem Tl-Ausgang ein Ungleichgewicht. Der Fehlbetrag geht in den Tl-Kreislauf.

Der Tl-Eintrag wird bestimmt durch den Tl-Massenstrom des Roh- und Brennstoffes.

Der Tl-Kreislauf errechnet sich aus der je Zeiteinheit zurückgeführten Tl-Fracht. Sie ist eine variable Größe und nimmt mit zunehmender Anreicherungszeit ab; sie wird letztlich im Gleichgewichtszustand "Null".

Der Tl-Austrag wird im geschlossenen System bestimmt durch den Tl-Massenstrom des Klinkers und des emittierten Staubes. Falls der Tl-Kreislauf gezielt geöffnet wird, ist der Tl-Austrag um die Größe "Tl-Abzug" zu ergänzen.

Die vorstehenden Abhängigkeiten beschreiben den idealen Produktionsablauf ohne betriebliche Störeinflüsse. Im realen Betrieb ist jedoch mit undefinierten Tl-Austrägen zu rechnen, wie z.B. Filterstörungen, Anbackungen, Temperaturabsenkungen, Alkaliabzug. Der Tl-Austrag ist deshalb um die undefinierte Größe "diffuser Abgang" zu ergänzen.

Zur bilanzmäßigen Beschreibung der Tl-Situation bei der Zementherstellung eignet sich folgende allgemeine Beziehung:

$$\text{Tl-Eingang} = \text{Tl-Ausgang}$$

$$R_o(t) + Br(t) = R(t) + K(t) + A(t) + AB(t) + DIF(t)$$

mit	R <sub>o</sub>	...	Tl-Gehalt im Rohstoff
	Br	...	Tl-Gehalt im Brennstoff
	R	...	Tl-Gehalt im rückgeführten Staub
	K	...	Tl-Gehalt im Klinker
	A	...	Tl-Gehalt im emittierten Staub
	AB	...	Tl-Gehalt im abgezogenen Staub
	DIF	...	Tl-Gehalt im diffusen Austrag.

Die o.a. Beziehung stellt eine für die Zementherstellung unter realistischen Betriebsbedingungen gültige "äußere Bilanzgleichung" dar.

In der Abbildung 7.9.1 sind die Zusammenhänge als realisiertisches Box-Modell dargestellt.

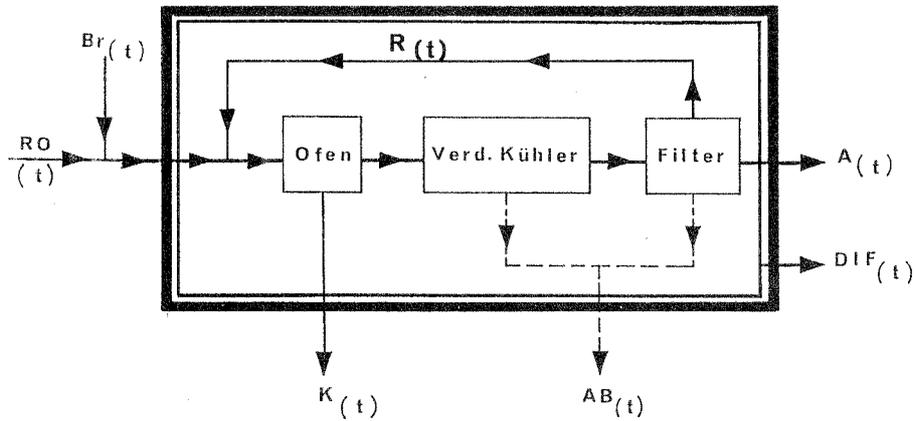


Abb.7.9.1: Box-Modell eines unter realistischen Bedingungen betriebenen Zementwerkes

Durch Anwendung der äußeren Bilanzgleichung lassen sich die im Rahmen des Untersuchungsprogrammes ermittelten Meßdaten vergleichen und Rückschlüsse auf die undefinierten, "diffusen Tl-Ausgänge" ermöglichen.

Die Meßreihen 1 bis 5 wurden bei geschlossenem Staubkreislauf durchgeführt. Unter der Annahme eines dynamischen Gleichgewichtszustandes vereinfacht sich die äußere Bilanzgleichung zu

$$R_o(t) + Br(t) = K(t) + A(t) + DIF(t)$$

Die gewonnenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 7.9.2 dargestellt.

Tabelle 7.9.2: Äußere Thalliumbilanz bei geschlossenem Staubkreislauf

Meßreihe	Tl-Eintrag [g/h]			Tl-Austrag [g/h]			Bilanzdefizit		Bemerkung
	Rohstoffe	Brennstoff	Summe	Klinker	Emission	Summe (definierter Austrag)	(diffuser Abgang)		
							g/h	% des Eintrages	
1	31,7	3,6	35,3	1,1	9,9	11,0	24,3	68,8	
2	148,6	2,7	151,3	1,1	16,4	17,5	133,8	88,4	*)
3	348,3	1,5	349,8	36,0	75,3	111,3	238,5	68,2	
4	23,3	2,5	25,8	1,1	8,7	9,8	16,0	62,0	

\*) Anlage befand sich noch in der Anreicherungsphase

Aus der Tabelle 7.9.2 wird deutlich, daß bei den Meßreihen 1, 3 und 4 ein Bilanzdefizit von im Mittel 66,3 % auftrat. Da nach Überprüfung der inneren Stoffkreisläufe ein Gleichgewichtszustand unterstellt werden kann, handelt es

sich beim angegebenen Bilanzdefizit von ca. 66 % um einen diffusen Tl-Abgang, der zumindest zum Teil auch als kurzzeitige Emission erfolgt sein kann.

48. Merksatz: Bei den im Gleichgewichtszustand untersuchten Anlagen mit geschlossenem Staubkreislauf betrug der diffuse Tl-Abgang ca. 66 %.

Die definierte Tl-Emission variierte zwischen 21,5 % und 33,7 % bei einem Mittelwert von 27,7 % des Tl-Eintrages.

49. Merksatz: Im Gleichgewichtszustand befindliche geschlossene Systeme erbrachten eine definierte Tl-Emission von 27,7 % des Tl-Eintrages.

Die Ergebnisse der 2. Meßreihe fanden bei der Bewertung keine Berücksichtigung, da während dieser Untersuchungsreihe u.a. das Anreicherungsverhalten beobachtet wurde.

#### 8. Verfahrenstechnische Maßnahmen zur Emissionsminderung

Nach Merksatz 11 des Abschnittes 7.1 veränderte sich die Tl-Emission bei konstanten Betriebsbedingungen linear mit dem Tl-Eintrag. Durch Reduzierung des Tl-Gehaltes im Roh- und Brennstoff kann somit eine Emissionsminderung erzielt werden, jedoch läßt sich mit dieser Maßnahme eine befriedigende Reduzierung nicht erreichen.

Nach Auswertung der beim geschlossenen Staubkreislauf mit unterschiedlichen Tl-Einträgen erarbeiteten Ergebnisse (Meßreihe 1 - 5) wurde ein Konzept zur technologischen Minderung der Tl-Emissionen erarbeitet. Ziel war es, den Staubkreislauf zu unterbrechen und so die nach den theoretischen Beziehungen des Abschnittes 5 zu erwartenden Tl-Anreicherungen zu verhindern. Hierbei sollte zur Minimierung des abgezogenen Staubmassenstromes aufkonzentriertes Material ausgeschleust werden. Aufgrund der vorliegenden Meßdaten boten sich der Verdampfungskühler und das Elektrofilter (Direktbetrieb) als mögliche Abzugsquelle an. Im Rahmen des Meßprogrammes wurde der Minderungseffekt an einem WT-Ofen (Meßreihe 6) sowie an zwei Lepolöfen mit unterschiedlichem Tl-Eintrag (Meßreihe 7a und 8a) untersucht.

50. Merksatz: Eine technologische Minderung der Tl-Emissionen kann im Direktbetrieb durch Abzug abgeschiedener Stäube des Verdampfungskühlers oder des Elektrofilters erfolgen.

Grundsätzlich war festzustellen, daß durch die Einrichtung eines Staubabzuges an beiden Ofensystemen ein gleichmäßigerer Betriebsablauf eintrat. Störungen zur Beseitigung von Ansätzen im Ofen bzw. Wärmetauscher wurden auf ein Minimum reduziert.

51. Merksatz: Die Installation eines Staubabzuges führt zu störungsärmerem Betrieb.

Eine Aufkonzentrierung des Ofenmehles fand nicht mehr statt (Abbildung 7.4.3 ... M6). Damit bildete sich in den einzelnen WT-Stufen eine Tl-Anreicherung nicht aus (Abbildung 7.4.6, ... M6).

52. Merksatz: Bei Staubabzug ist ein nennenswertes Störfallpotential im Wärmetauscher nicht mehr vorhanden. Ebenso findet eine Tl-Anreicherung im WT-Ofensystem nicht statt.

Die ermittelten Tl-Emissionen sind in Tabelle 8.1 dargestellt:

Tabelle 8.1 Tl-Emissionen bei geöffnetem Staubkreislauf

Meßprogramm	Min-Wert		Max-Wert		Mittelwert		Bemerkung
	µg/g	g/h	µg/g	g/h	µg/g	g/h	
Meßreihe 6- Verbundbetrieb	4,8	0,018	19,4	0,06	13,7	0,5	WT-Ofen
Meßreihe 6- Direktbetrieb	35,0	0,032	39,3	0,056	38	0,04	
Meßreihe 7a- Direktbetrieb	14,0	0,06	159	0,3	151	0,2	Lepol-Ofen
Meßreihe 8a- Direktbetrieb	658	0,37	999	0,91	937	0,69	Lepol-Ofen

Die Betriebsbedingungen während der Meßreihe 6 waren mit denen der Meßreihe 4 und 5 identisch. Es handelte sich um dieselbe WT-Ofenanlage.

Aus dem direkten Vergleich zu den in Tabelle 7.8.1 angegebenen Daten des geschlossenen Systems wird deutlich, daß durch Abzug von ca. 0,7 t/h Verdampfungskühlerstaub während des Direktbetriebes (8 h) sich die Tl-Emission um ca. 99,5 % reduzierte.

Bei dem in den Meßreihen 7a und 8a untersuchten Lepolofen wurde eine Kreislaufentlastung mittels Staubabzug am Elektrofilter (ca. 0,3 t/h) vorgenommen. Im indirekten Vergleich zu einem parallel betriebenen Lepolofen mit geschlossenem Kreislauf (Meßreihen 7b und 8b) errechnet sich eine Emissionsminderung von ca. 88 %.

Die Öffnung des Tl-Kreislaufes hatte eine Veränderung in der äußeren Tl-Bilanz zur Folge. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 8.2 dargestellt.

Tabelle 8.2: Äußere Thalliumbilanz bei geöffnetem Staubkreislauf

Meßreihe	Tl-Eintrag [g/h]			Tl-Austrag [g/h]					Bilanzdefizit	
	Rohstoffe	Brennstoff	Summe	Klinker	Verdampfungskühler	E-Filter	Emission	Summe (definierter Austrag)	g/h	% des Eintrages
6	21,0	3,5	24,5	1,1	25,9	-	0,04	27,0	± 0	± 0
7a	6,6	1,0	7,6	1,4	0,7	5,6	0,20	7,9	± 0	± 0
8a	77,6	1,1	78,7	13,0	6,4	58,1	0,69	78,2	± 0	± 0

Es zeigt sich, daß unter Berücksichtigung der im Rahmen von Massenbilanzen auftretenden Fehlergrenzen der definierte Tl-Austrag mit dem Tl-Eintrag identisch ist. Ein Bilanzdefizit war in allen 3 Meßreihen nicht festzustellen. Dies läßt den Schluß zu, daß bei geöffnetem Staubkreislauf, im Gegensatz zum geschlossenen System, ein diffuser Tl-Abgang nicht stattfindet.

53. Merksatz: Bei geöffnetem Staubkreislauf tritt ein diffuser Tl-Abgang nicht auf.

Abschließend ist festzustellen, daß durch die Öffnung des Staubkreislaufes sowohl beim Wärmetauschersystem als auch im Lepolofen die Thalliumemission soweit gesenkt werden kann, daß im Vergleich zum geschlossenen System ein nennenswerter Tl-Auswurf nicht mehr auftritt. Auch Rohstoff mit höherem Tl-Gehalt, wie z.B. Kiesabbrände, können bei ausreichendem Tl-Abzug eingesetzt werden, ohne daß eine gravierende Tl-Emission eintritt (siehe Meßreihe 7a und 8a der Tabelle 8.2).

53. Merksatz: Durch Öffnung des Staubkreislaufes treten auch bei Rohstoffen mit höheren Tl-Gehalten, wie z.B. Kiesabbrände, keine gravierenden Tl-Emissionen auf.

## 9. A u s b l i c k

Bei der Untersuchung des Thalliumgehaltes in Anlagen der Zementindustrie wurden bisher ausschließlich die Auswirkungen von "Thallium als Element" betrachtet und entsprechende Begrenzungen vorgenommen. Insbesondere bei Wirkungsbetrachtungen scheint es jedoch von Bedeutung zu sein, die Bindungsformen des Thalliums und die daraus resultierenden veränderten physikalischen und chemischen Eigenschaften mit in die Beurteilung einzubeziehen.

So zeigte sich, daß ausschließlich in Lengerich eine außergewöhnlich starke Schadensausprägung festgestellt wurde. Bei Zementwerken mit gleichen Produktionsverfahren und vergleichbaren Emissionsparametern sind hingegen keine entsprechenden Schäden festgestellt worden.

Nach den bisher veröffentlichten Daten lag die Wasserlöslichkeit von Thallium des in Lengerich emittierten Ofenstaubes bei nahezu 100 %. Hingegen waren bei den im Rahmen des vorliegenden Untersuchungsprogrammes an vergleichbaren Anlagen entnommenen Reingasstaubproben ca. 30 % Tl wasserlöslich. Hierdurch wird die im Bericht "Umweltbelastung durch Thallium" [6] von der LIS vertretene Auffassung bestätigt, daß der Schadensfall Lengerich aufgrund der in Lengerich vorherrschenden besonderen Betriebsbedingungen durch Entstehung von wasserlöslichen Tl-Verbindungen wie Thalliumchlorid und Thalliumsulfat hervorgerufen wurde. Es ist deshalb speziell bei der wirkungsbezogenen Emissionsbegrenzung erforderlich, in Zukunft nicht nur das reine Element, sondern auch die möglichen Bindungsformen zu bewerten.

#### S c h r i f t t u m

- [1] KEINHORST, H.:  
Emissionsverhältnisse beim Einsatz von thalliumhaltigen Rohstoffen.  
Zement-Kalk-Gips, 33 (1980), S. 648 - 652.
- [2] KAMM, K.:  
Das Verdampfungs- und Kondensationsverhalten von Thallium im inneren Kreislauf eines Zementofens mit Wärmetauscher.  
Zement-Kalk-Gips, 38 (1985), S. 324 - 329.
- [3] SPRUNG, S.:  
Technologische Probleme beim Brennen des Zementklinkers, Ursache und Lösung.  
Schriftenreihe der Zementindustrie, Heft 43 (1982).
- [4] WELZEL, K. und WINKLER, H.D.:  
Thalliumemissionen, Ursachen und interner Kreislauf.  
Zement-Kalk-Gips, 34 (1981), S. 530 - 534.
- [5] WELZEL, K. und WINKLER, H.D.:  
Emission und interner Kreislauf von Thallium bei einem Drehrohrofen mit Schwebegaswärmetauscher unter Einsatz von Purpurerz.  
LIS-Berichte der Landesanstalt für Immissionsschutz des Landes NRW, Heft 15 (1981), 67 S.
- [6] Umweltbelastung durch Thallium. Untersuchungen in der Umgebung der Dyckerhoff-Zementwerke AG in Lengerich sowie anderer Thalliumemittenten im Lande NW.  
Bearb. von der Landesanstalt für Immissionsschutz des Landes NW.  
Hrsg.: Minister für Arbeit, Gesundheit und Soziales und Minister für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten des Landes NW,  
Düsseldorf 1980, 169 S.

Berichte der

LANDESANSTALT FÜR IMMISSIONSSCHUTZ DES LANDES NORDRHEIN-WESTFALEN, ESSEN

- LIS-Berichte -

Die LIS-Berichte haben spezielle Themen aus den wissenschaftlichen Untersuchungen der LIS zum Gegenstand. Die in der Regel umfangreichen Texte sind nur in begrenzter Auflage vorrätig. Einzelexemplare werden Interessenten auf Anforderung kostenlos zur Verfügung gestellt.

Anforderungen sind zu richten an die

Landesanstalt für Immissionsschutz  
des Landes Nordrhein-Westfalen  
Wallneyer Str. 6  
4300 E s s e n 1

- Berichte-Nr. 1: KRAUTSCHEID, S. und P. NEUTZ:  
(vergriffen) LIDAR zur Fernüberwachung von Staubemissionen.  
- Nachweis der Kalibrierfähigkeit eines LIDAR-Systems - (1978).
- Berichte-Nr. 2: BUCK, M.:  
(vergriffen) Die Bedeutung unterschiedlicher Randbedingungen bei der Messung und Beurteilung der Luftqualität (1978).
- Berichte-Nr. 3: SCHEICH, G.:  
(vergriffen) Entwicklung und Anwendung von Ausbreitungsmodellen und Luftüberwachungsprogramme in den USA (1979).
- Berichte-Nr. 4: SPLITTGERBER, H. und K.H. WIETLAKE:  
(vergriffen) Ermittlung der Luftschalldämmung von Bauelementen für Industriebauten am Bau (1979).
- Berichte-Nr. 5: SPLITTGERBER, H.:  
(vergriffen) Zur Problematik der Meßgrößen und Meßwerte bei Erschütterungsimmissionen (1979).
- Berichte-Nr. 6: STRAUCH, H. und K.H. GOLDBERG:  
(vergriffen) Ermittlung der Dämmwirkung von Dachentlüftern für Werkshallen im Einbauzustand unter Berücksichtigung der baulichen Nebenwege (1979).
- Berichte-Nr. 7: KRAUSE, G.M.H., B. PRINZ UND K. ADAMEK:  
(vergriffen) Untersuchungen zur Anwendbarkeit der Falschfarbenfotografie für die Aufdeckung und Dokumentation von Immissionswirkungen auf Pflanzen (1980).
- Berichte-Nr. 8: WIETLAKE, K.H.:  
(vergriffen) Erschütterungsminderung durch "Direktabfederung" von Schabotte-Schmiedehämmern (1980).
- Berichte-Nr. 9: STRAUCH, H.:  
(vergriffen) Methoden zur Aufstellung von Lärminderungsplänen (1980).
- Berichte-Nr. 10: HILLEN, R.:  
(vergriffen) Untersuchung zur flächenbezogenen Geräuschbelastungs-Kennzeichnung  
-Ziele, Methodik, Ergebnisse- (1980).
- Berichte-Nr. 11: MANNS, H., H. GIES und W. STRAMPLAT:  
(vergriffen) Erprobung des Staub-Immissionsmeßgerätes FH62I für die kontinuierliche Bestimmung der Schwebstoffkonzentration in Luft (1980).
- Berichte-Nr. 12: GIEBEL, J.:  
(vergriffen) Verhalten und Eigenschaften atmosphärischer Sperrschichten (1981).
- Berichte-Nr. 13: BRÖKER, G., H. GLIWA und E. MEURISCH:  
Abscheidegrade von biologisch- und chemisch-aktiven Aggregaten zur Desodorierung osmogener Abluft von Tierkörperbeseitigungsanlagen (1981).

- Berichte-Nr. 14: BRANDT, C.J.:  
(vergriffen) Untersuchungen über Wirkungen von Fluorwasserstoff auf Lolium Multiflorum und andere Nutzpflanzen (1981).
- Berichte-Nr. 15: WELZEL, K. und H.D. WINKLER:  
(vergriffen) Emission und interner Kreislauf von Thallium bei einem Drehrohfen mit Schwebegaswärmeaustauscher zur Herstellung von Portlandzementklinker unter Einsatz von Purpurez als Eisenträger. - 1. Bericht - (1981).
- Berichte-Nr. 16: PRINZ, B. und E. KOCH:  
Umweltpolitik und technologische Entwicklung in der VR China (1984).
- Berichte-Nr. 17: BRÖKER, G. und H. GLIWA:  
Untersuchungen zu den Dioxin-Emissionen aus den kommunalen Hausmüllverbrennungsanlagen in Nordrhein-Westfalen (1982).
- Berichte-Nr. 18: BUCK, M., H. IXFELD und K. ELLERMANN:  
Die Entwicklung der Immissionsbelastung in den letzten 15 Jahren in der Rhein-Ruhr-Region (1982).
- Berichte-Nr. 19: PFEFFER, H.U.:  
Das Telemetrische Echtzeit-Mehrkomponenten-Erfassungssystem TEMES zur Immissionsüberwachung in Nordrhein-Westfalen (1982).
- Berichte-Nr. 20: BACH, R.W.:  
(vergriffen) Über Schätzfunktionen zur Bestimmung hoher Quantile der Grundgesamtheit luftverunreinigender Schadstoffkonzentrationen aus Stichproben (1982).
- Berichte-Nr. 21: STRAUCH, H.:  
(vergriffen) Hinweise zur Anwendung flächenbezogener Schalleistungspegel (1982).
- Berichte-Nr. 22: SPLITTGERBER, H.:  
(vergriffen) Verfahren zur Auswertung von Erschütterungsmessungen und zur Beurteilung von Erschütterungsimmissionen (1982).
- Berichte-Nr. 23: KRAUSE, G.M.H.:  
(vergriffen) Immissionswirkungen auf Pflanzen - Forschungsschwerpunkte in den Vereinigten Staaten von Amerika. Bericht über eine Reise in die USA und die Teilnahme am 13. Air Pollution Workshop in Ithaca, N. Y., in der Zeit vom 02.05.-24.05.1981 (1982).
- Berichte-Nr. 24: KÜLSKE, S.:  
(vergriffen) Analyse der Periode sehr hoher lokaler Schadstoffbelastungen im Ruhrgebiet vom 15.01.1982 bis 20.01.1982 (1982).
- Berichte-Nr. 25: VAN HAUT, H. und G.H.M. KRAUSE:  
(vergriffen) Wirkungen von Fluorwasserstoff-Immissionen auf die Vegetation (1982).
- Berichte-Nr. 26: KOCH, E., V. THIELE, J. GIEBEL, H. STRAUCH und P. ALTENBECK:  
Empfehlungen für die problemgerechte Erstellung von Immissionsschutzgutachten in Bauleitplanverfahren (1982).
- Berichte-Nr. 27: MANNS, H., H. GIES und G. NITZ:  
(vergriffen) Verbesserung der Zuverlässigkeit und Vergleichbarkeit von Messungen zur Ermittlung aromatischer Kohlenwasserstoffe in der Außenluft (1982).
- Berichte-Nr. 28: PRINZ, B., G.M.H. KRAUSE und H. STRATMANN:  
Vorläufiger Bericht der Landesanstalt für Immissionsschutz über Untersuchungen zur Aufklärung der Waldschäden in der Bundesrepublik Deutschland (1982).
- Berichte-Nr. 29: GIEBEL, J.:  
(vergriffen) Untersuchungen über Zusammenhänge zwischen Sperrschichthöhen und Immissionsbelastung (1983).

- Berichte-Nr. 30: MANNS, H. und H. GIES:  
Ergebnisse der Laborprüfung und Optimierung des meßtechnischen Teiles der Ozon-  
Meßplätze im Meßnetz LIMES-TEMES (1983).
- Berichte-Nr. 31: BEINE, H., R. SCHMIDT UND M. BUCK:  
Ein Meßverfahren zur Bestimmung des Schwefelsäure- und Sulfatgehaltes in Luft  
(1983).
- Berichte-Nr. 32: BEIER, R. und P. BRUCKMANN:  
Messung und Analyse von Kohlenwasserstoff-Profilen im Rhein-Ruhrgebiet (1983).
- Berichte-Nr. 33: FRONZ, W.:  
Ermittlung von Verkehrsgeräusch-Immissionen  
- zum tageszeitlichen Verlauf des Geräuschpegels und des Verkehrsaufkommens an  
Bundes- und Sammelstraßen (1983).
- Berichte-Nr. 34: BRÖKER, G.:  
(vergriffen) Zusammenfassende Darstellung der Emissionssituation in Nordrhein-Westfalen und  
der Bundesrepublik Deutschland für Stickstoffoxide (1983).
- Berichte-Nr. 35: PIORR, D. und R. HILLEN:  
Veränderung akustischer Kenngrößen infolge der nächtlichen Abschaltung von  
Lichtsignalanlagen (1983).
- Berichte-Nr. 36: BUCK, M., H. IXFELD und K. ELLERMANN:  
(vergriffen) Benzol-Immissionsmessungen im Lande Nordrhein-Westfalen (1983).
- Berichte-Nr. 37: BACH, R.-W. und H. STRATMANN:  
(vergriffen) Untersuchungen zur Bestimmung der Aufnahme rate des IRMA-Gerätes bei verschiedenen  
Anströmverhältnissen (1983).
- Berichte-Nr. 38: WIETLAKE, K.H.:  
Beurteilung und Minderung tieffrequenter Geräusche (1983).
- Berichte-Nr. 39: STRAUCH, H. und K. SCHWENGER:  
Geräusche und Erschütterungen, verursacht durch elektrisch angetriebene  
Wärmepumpen (1983).
- Berichte-Nr. 40: BRÖKER, G. und B. SCHILLING:  
Schwermetallemissionen bei der Verbrennung kommunaler Klärschlämme (1983).
- Berichte-Nr. 41: HILLEN, R.:  
(vergriffen) Über Möglichkeiten zur Verbesserung der Qualität von Schießgeräuschmessungen im  
Immissionsbereich (1983).
- Berichte-Nr. 42: KLEIN, M.:  
Untersuchung zur Schallausbreitung im Freien - Ziele, Physik der  
Schallausbreitung, Vorgehensweise, Ergebnisse - (1983).
- Berichte-Nr. 43: PFEFFER, H.-U., S. KÜLSKE und R. BEIER:  
(vergriffen) Jahresbericht 1981 über die Luftqualität an Rhein und Ruhr.  
Ergebnisse aus dem telemetrischen Immissionsmeßnetz TEMES in Nordrhein-Westfalen.  
(1984)
- Berichte-Nr. 44: BUCK, M., H. IXFELD und R. BEIER:  
Immissionsbelastung durch Fluor-Verbindungen in der Nachbarschaft der  
Aluminiumhütte LMG in Essen. (1984).
- Berichte-Nr. 45: STRAUCH, H. und R. HILLEN:  
Geräuschimmissionen in Großstädten; Flächenbezogene Kennzeichnung dieser  
Geräuschimmissionen (1984).
- Berichte-Nr. 46: BUCK, M. und P. BRUCKMANN:  
Air quality surveillance in the Federal Republic of Germany (1984).

- Berichte-Nr. 47: BEIER, R.:  
Kohlenwasserstoffbelastung in Ahlen - eine statistische Analyse -. (1984)
- Berichte-Nr. 48: SCHADE, H.:  
Prognose der Schadstoffemissionen aus Verbrennungsanlagen im Belastungsgebiet  
Rheinschiene-Süd für die Jahre 1985 und 1990. (1984)
- Berichte-Nr. 49: STRATMANN, H.:  
Wirkungen von Luftverunreinigungen auf die Vegetation.  
Bewertung der Luftanalyse auf der Grundlage weiterentwickelter Dosis-  
Wirkungsbeziehungen für Schwefeldioxid und Ozon zur Ursachenaufklärung der  
neuartigen Waldschäden. (1984)
- Berichte-Nr. 50: GOLDBERG, K.H.:  
Untersuchungen zu Schießlärmminderungen, dargestellt an Fallbeispielen. (1984)
- Berichte-Nr. 51: HERPERTZ, E., J. ASSMANN, D. KRANE, E. HARTMANN, B. STECK, E. BREWIG und J.  
KROCHMANN:  
Messen und Beurteilen von Lichtimmissionen (1984).
- Berichte-Nr. 52: Pfeffer, H.-U.:  
(vergriffen) Qualitätssicherung in automatischen Immissionsmeßnetzen.  
Teil 3: Ringversuche der staatlichen Immissions- Meß- und Erhebungsstellen in der  
Bundesrepublik Deutschland (STIMES).  
Ergebnisse für die Komponenten SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub> und CO. (1984).
- Berichte-Nr. 53: BEIER, R.:  
Zur Planung und Auswertung von Immissionsmessungen gemäß TA-Luft 1983. (1985).
- Berichte-Nr. 54: BRÖKER, G. und H. GLIWA:  
Polychlorierte Dibenzo-Dioxine und Furane in den Filterstäuben und Schlacken der  
zwölf Hausmüllverbrennungsanlagen in Nordrhein-Westfalen sowie einiger  
Sondermüllverbrennungsanlagen. (1985).
- Berichte-Nr. 55: KÜLSKE, S., J. GIEBEL, H.-U. PFEFFER und R. BEIER:  
ANALYSE der Smoglage vom 16. bis 21. Januar 1985 im Rhein-Ruhr-Gebiet.  
Teil 1: Text- und Bildband. (1985).  
Teil 2: Meßergebnisse. (1985).
- Berichte-Nr. 56: SPLITTGERBER, H., M. KLEIN und P. NEUTZ:  
Untersuchungen zur Ermittlung der Wahrnehmungsschwelle bei Einwirkung von  
Erschütterungen auf den Menschen - Beschreibung der Versuchsanlage - (1985).
- Berichte-Nr. 57: PRINZ, B., J. HRADEZKY, H.-U. PFEFFER, H.W. ZÖTTL und H.-K. LICHTENTHALER:  
Forschungsergebnisse zur Problematik der neuartigen Waldschäden. (1985).
- Berichte-Nr. 58: GIEBEL, J. und W. STRAMPLAT:  
Untersuchung über die Eignung des Korrelationsspektrometers Cospec V zur  
Bestimmung des Transportes von Schwefeldioxid bzw. Stickstoffdioxid. (1986).
- Berichte-Nr. 59: PRINZ, B., D. SCHWELA, E. KOCH, S. GANSER und T. EIKMANN:  
Untersuchungen zum Einfluß von Luftverunreinigungen auf die Häufigkeit von  
Pseudokrupperkrankungen im Stadtgebiet Essen. (1986).

- Berichte-Nr. 60: MANNNS, H. und H. GIES:  
Ergebnis der Erprobung des automatischen Ozon-Meßgerätes Dasibi, Typ 1008 AH  
(1986).
- Berichte-Nr. 61: SPLITTGERBER, H.:  
Messung und Beurteilung von Erschütterungsimmisionen - Vergleich verschiedener  
Verfahren - (1986).
- Berichte-Nr. 62: BUCK, M. und P. KIRSCHMER:  
Immissionsmessungen polychlorierter Dibenzo-p-Dioxine und Dibenzofurane in  
Nordrhein-Westalen (1986).
- Berichte-Nr. 63: GIEBEL, J.:  
Untersuchung über die praktische Anwendung eines numerischen Ausbreitungsmodells  
(K-Modell) für die Praxis der Immissions-Simulation. (1986)

**Anmerkung:**

Die LIS-Berichte - auch die vergriffenen - stehen Interessenten in zahlreichen Universitäts- und Hochschulbibliotheken zur Ausleihe bzw. Einsichtnahme zur Verfügung.