

Umweltdaten der deutschen Zementindustrie 2001

Verein Deutscher
Zementwerke e.V.



Inhalt

| | |
|--|----|
| Inhalt | 2 |
| Vorwort..... | 3 |
| 1 Zementherstellung | 4 |
| 2 Produktions- und Strukturdaten | 6 |
| 3 Einsatzstoffe..... | 8 |
| 3.1 Rohstoffe..... | 8 |
| 3.2 Brennstoffe..... | 10 |
| 4 Energie | 12 |
| 5 Emissionen | 14 |
| 5.1 Klimarelevante Gase / Kohlenstoffdioxid ... | 17 |
| 5.2 Staub..... | 18 |
| 5.3 Stickstoffoxide | 19 |
| 5.4 Schwefeldioxid | 21 |
| 5.5 Kohlenstoffmonoxid und organischer Gesamtkohlenstoff..... | 22 |
| 5.6 Dioxine und Furane | 24 |
| 5.7 Polychlorierte Biphenyle | 25 |
| 5.8 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe | 26 |
| 5.9 Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol | 27 |
| 5.10 Benzol..... | 28 |
| 5.11 Gasförmige anorganische Chlorverbindungen | 29 |
| 5.12 Gasförmige anorganische Fluorverbindungen..... | 30 |
| 5.13 Spurenelemente..... | 31 |
| Literatur | 50 |
| Ergänzende Literatur | 50 |
| Impressum | 51 |

Im September 2000 legte der Verein Deutscher Zementwerke e. V. erstmals die „Umweltdaten der deutschen Zementindustrie“ vor. Die anhaltend große Nachfrage auch nach den aktualisierten Berichten zeigt, dass das Interesse an dieser umfassenden Dokumentation umweltrelevanter Daten fortbesteht.

Mit der vorliegenden vierten Ausgabe werden die Daten aktualisiert und der Bericht fortgeschrieben. Umfang, Darstellung und Inhalt bleiben im Wesentlichen unverändert. An der zugrunde liegenden Erhebung haben sich erneut sämtliche Klinker produzierenden Werke in Deutschland beteiligt. Sowohl die Ergebnisse der kontinuierlichen Emissionsüberwachung als auch der Einzelmessungen von Spurenelementen und organischen Abgasbestandteilen werden somit für das Jahr 2001 vollständig dokumentiert.

Düsseldorf, im September 2002

VEREIN DEUTSCHER ZEMENTWERKE E. V.

1 Zementherstellung

Zement ist ein Baustoff, der infolge chemischer Reaktionen mit Wasser selbstständig erhärtet und danach sowohl an der Luft als auch unter Wasser fest und raumbeständig bleibt.

Zement besteht aus fein gemahlenem Portlandzementklinker und Calciumsulfat (natürlicher Gips, Anhydrit oder Gips aus Rauchgasentschwefelungsanlagen). Darüber hinaus kann Zement andere Hauptbestandteile wie Hüttensand, natürliche Puzzolane (z. B. Trass), Flugasche, Ölschieferabbrand oder Kalkstein enthalten. Eine schematische Darstellung des Herstellungsprozesses zeigt Bild 1-1.

Der so genannte Portlandzementklinker entsteht aus einem Rohstoffgemisch, das hauptsächlich Calciumoxid (CaO), Siliciumdioxid (SiO_2), Aluminiumoxid (Tonerde (Al_2O_3)) und Eisenoxid (Fe_2O_3) enthält. Kalkstein, Kreide und Ton oder deren natürlich vorkommendes Gemisch, der Kalksteinmergel, liefern diese chemischen Bestandteile. Kalkstein und Kreide bestehen aus Calciumcarbonat (CaCO_3). Wesentliche Bestandteile des natürlichen Verwitterungsprodukts Ton sind feinkörnige und glimmerartige Minerale sowie in geringer Menge Quarz und Feldspat als Reste des Ausgangsmaterials. Tonminerale und Feldspat sind Verbindungen von Aluminiumoxid und Siliciumdioxid (Alumosilicate) und Alkalien wie Natrium und Kalium. Das für die Bildung der Schmelze erforderliche Eisenoxid ist als Eisenhydroxid Bestandteil der Tonminerale oder wird als Eisenerz zugesetzt. Damit der Zement die vorgegebenen Qualitätsanforderungen erfüllt, ist eine exakt definierte Rohmaterialzusammensetzung erforderlich. Abweichungen können nur in geringem Umfang toleriert werden.

Das Rohstoffgemisch wird in einem Drehrohrofen bei einer Temperatur von etwa $1.450\text{ }^\circ\text{C}$ bis zum Sintern erhitzt. Aus den Ausgangsstoffen bilden sich dabei neue Verbindungen, die so genannten Klinkerphasen. Das sind bestimmte Calciumsilicate und Calciumalu-

minate, die dem Zement seine charakteristischen Eigenschaften der Erhärtung in Gegenwart von Wasser verleihen.

Der im Drehrohfen gebrannte Klinker wird anschließend in Zementmühlen unter Zusatz von Calciumsulfat und ggf. weiteren Hauptbestandteilen zu Zement gemahlen. Mit Hilfe des Calciumsulfats wird das Erstarrungsverhalten des Zements gesteuert, damit das Produkt bei der Betonherstellung optimal verarbeitet werden kann.

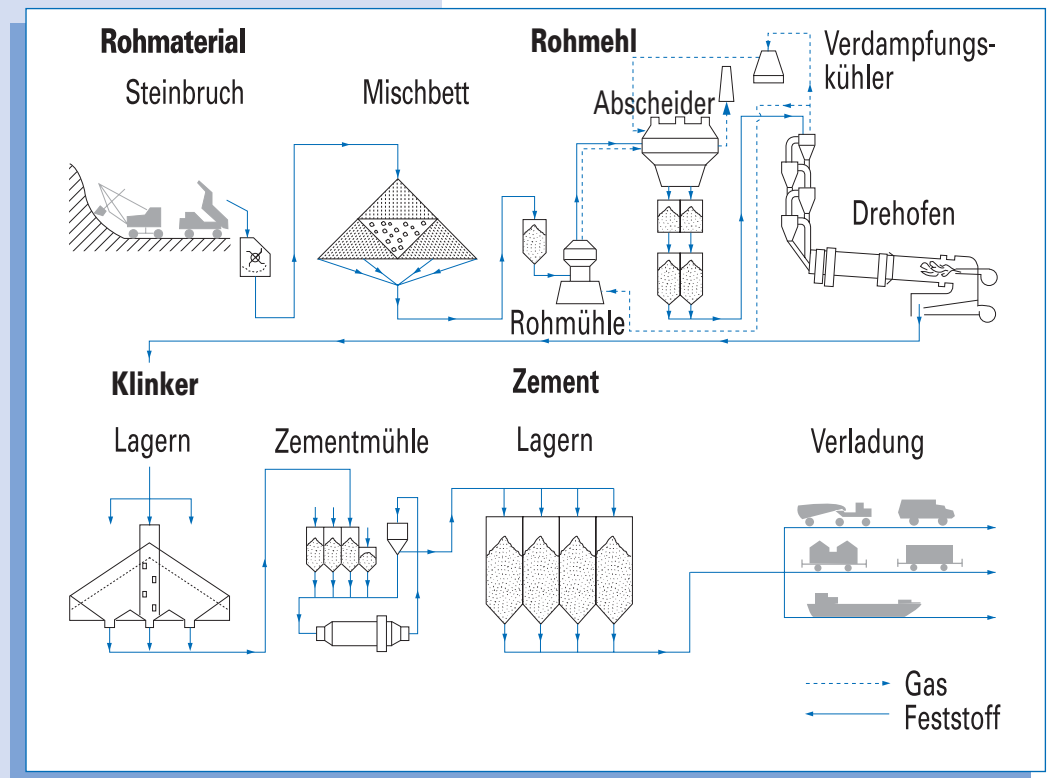


Bild 1-1: Schematische Darstellung des Zementherstellungsprozesses vom Steinbruch bis zum Versand.

Die weiteren Hauptbestandteile neben Zementklinker sind silicatische, aluminatische oder kalkhaltige Stoffe. Sie tragen zur Erhärtung des Zements bei oder wirken sich günstig auf die physikalischen Eigenschaften des Betons aus.

2 Produktions- und Strukturdaten

Zement ist ein homogenes, transportkostenintensives Massengut, das fast ausschließlich zu lokalen Absatzmärkten geliefert wird. Die Produktionsstandorte der deutschen Zementindustrie sind gleichmäßig über das Bundesgebiet verteilt und befinden

sich in unmittelbarer Nähe zu den jeweiligen Kalksteinvorkommen. Im Jahr 2001 produzierten bundesweit 38 Unternehmen in 64 Werken ca. 31,8 Mio. t Zement (Bild 2-1).

Die Tafeln 2-1 und 2-2 geben einen Überblick über die Klinkerproduktion in Deutschland sowie den daraus hergestellten Zement. Zu den Hauptabnehmern gehören die Transportbetonindustrie (53 % der Zementproduktion) sowie die Hersteller von Betonbauteilen (25 % der Zementproduktion). 9 % des Zements wird als Sackzement versandt.

Zementklinker wird heute in Deutschland zum überwiegenden Teil nach dem Trockenverfahren in Drehrohröfen mit Zyklonvorwärmer hergestellt. Einen deutlich geringeren Anteil an der Produktion haben Öfen mit Rostvorwärmer (Tafel 2-3).



Bild 2-1: Zementwerke in der Bundesrepublik Deutschland im Jahr 2001.

| | Einheit | 1999 | 2000 | 2001 |
|---------------------------------------|---------|--------|--------|--------|
| Klinkerproduktion | 1.000 t | 27.739 | 27.674 | 24.523 |
| Zementabsatz (einschl. Klinkerexport) | 1.000 t | 37.143 | 35.331 | 31.781 |
| davon: Inlandsabsatz | 1.000 t | 33.776 | 31.985 | 28.034 |
| Export einschl. Klinker | 1.000 t | 3.367 | 3.346 | 3.747 |
| Zementimport (inkl. Saar) | 1.000 t | 3.759 | 3.050 | 2.417 |

Tafel 2-1: Produktion, Absatz und Import [1].

| Zementart | Gruppe | Einheit | 1999 | 2000 | 2001 |
|-------------------------------|---------|---------|--------|--------|--------|
| Portlandzement | CEM I | 1.000 t | 22.131 | 19.778 | 16.279 |
| Portlandhüttenzement | CEM II | 1.000 t | 4.417 | 4.810 | 4.533 |
| Portlandpuzzolanzement | | 1.000 t | 143 | 142 | 122 |
| Portlandflugaschezement | | 1.000 t | 0 | 0 | 0 |
| Portlandölschieferzement | | 1.000 t | 412 | 426 | 342 |
| Portlandkalksteinzement | | 1.000 t | 1.852 | 2.170 | 2.609 |
| Portlandflugaschehüttenzement | | 1.000 t | 0 | 0 | 0 |
| Hochofenzement | CEM III | 1.000 t | 4.651 | 4.536 | 3.965 |
| Sonstige Zemente | | 1.000 t | 170 | 123 | 184 |
| Gesamt | | 1.000 t | 33.776 | 31.985 | 28.034 |

Tafel 2-2: Inlandsabsatz nach Zementarten [1].

| | Stand: 01.01.2000 | | | Stand: 01.01.2001 | | | Stand: 01.01.2002 | | |
|------------------------------------|-------------------|------------------|------|-------------------|------------------|------|-------------------|------------------|------|
| | Anzahl | Kapazität t/d | % | Anzahl | Kapazität t/d | % | Anzahl | Kapazität t/d | % |
| Öfen mit Zyklonvorwärmer | 46 | 112.500 | 84,8 | 45 | 112.550 | 85,5 | 46 | 116.550 | 88,4 |
| Öfen mit Rostvorwärmer | 19 | 17.970 | 13,5 | 19 | 17.970 | 13,6 | 16 | 14.070 | 10,7 |
| Trockenöfen | 1 | 1.050 | 0,8 | – | – | – | – | – | – |
| Schachtofen | 8 | 1.200 | 0,9 | 8 | 1.200 | 0,9 | 8 | 1.200 | 0,9 |
| Summe | 74 | 132.720 | 100 | 72 | 131.720 | 100 | 70 | 131.820 | 100 |
| mittlere Ofenkapa- zität in t/d | | | | | | | | | |
| Drehöfen | | 1.993 | | | 2.039 | | | 2.106 | |
| Schachtofen | | 150 | | | 150 | | | 150 | |
| Klinkerproduktion (Jahr) | | (1999) | | | (2000) | | | (2001) | |
| Mio. t/a | | 27,7 | | | 27,7 | | | 24,5 | |
| Auslastung % | | 65 | | | 65 | | | 58 | |

Tafel 2-3: Anzahl und Kapazität der Öfen mit Betriebsgenehmigungen in der Bundesrepublik Deutschland in den Jahren 1999 bis 2001. Die Auslastung ist auf eine angenommene Anlagenverfügbarkeit von 320 Tagen im Jahr bezogen [1, 2].

3 Einsatzstoffe

| Gruppe | Rohstoff | Einsatz 1.000 t/a |
|--|--|----------------------|
| Ca | Kalkstein / Mergel / Kreide | 39.873 |
| | Sonstige, wie: - Kalkschlämme aus der Trink- und Abwasser- aufbereitung - Kalkhydrat - Porenbetongranulat - Calciumfluorid | 396 |
| Si | Sand | 1.110 |
| | Gießereialtsand | 111 |
| Si-Al | Ton | 1.367 |
| | Bentonit / Kaolinit | 41 |
| | Rückstände aus der Kohleaufbereitung | 15 |
| Fe | Eisenerz | 115 |
| | Sonstige Einsatzstoffe aus der Eisen- und Stahlindustrie, wie: | 198 |
| | - Kiesabbrand | |
| | - verunreinigtes Erz | |
| | - Eisenoxid/Flugasche- Gemisch | |
| - Stahlwerksstäube | | |
| - Walzzunder | | |
| Si-Al-Ca | Hüttensand | 4.650 |
| | Flugasche | 322 |
| | Ölschiefer | 186 |
| | Trass | 67 |
| | Sonstige, wie: | 247 |
| | - Papierreststoffe | |
| | - Aschen aus Verbren- nungsprozessen | |
| - Mineralische Reststoffe, z. B. ölverunreinigte Böden | | |
| S | Natürlicher Gips | 668 |
| | Natürlicher Anhydrit | 509 |
| | Gips aus der Rauchgas- entschwefelung | 391 |
| | Sonstige Gipse aus der chemischen oder kera- mischen Industrie | 20 |
| Al | Einsatzstoffe aus der Metall-Industrie, wie: | 43 |
| | - Aufbereitungsrückstände von Salzschlacken | |
| | - Aluminiumhydroxid | |

Tafel 3-1: Rohstoffeinsatz 2001 [3].

3.1 Rohstoffe

Die wichtigsten Ausgangsstoffe zur Herstellung des Portlandzementklinkers sind Kalkstein oder Kreide und Ton oder deren natürlich vorkommendes Gemisch, der Kalksteinmergel. In Abhängigkeit von der Rohstoffsituation am Standort des Zementwerks kann es erforderlich sein, der Rohstoffmischung reinen Kalkstein, Eisenerz, Sand oder andere Korrekturstoffe zuzusetzen, um fehlende chemische Bestandteile auszugleichen.

Neben natürlichen Rohstoffen können auch sekundäre Rohstoffe, wie z. B. Kalkschlämme, Gießereialtsande und Flugaschen eingesetzt werden. Sie enthalten als Hauptbestandteile ebenfalls Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Eisenoxid und/oder Calciumoxid und werden mit den Rohstoffen mengenmäßig so kombiniert, dass die Anforderungen an die vorgegebene Klinkerzusammensetzung erfüllt werden. Die Voraussetzungen, die die stoffliche Zusammensetzung eines Sekundärrohstoffs erfüllen muss, hängen in erster Linie von der vorgegebenen Rohstoffsituation eines Zementwerks, d. h. der Zusammensetzung des Kalkstein- bzw. Mergelvorkommens ab.

In Tafel 3-1 werden die im Jahr 2001 eingesetzten Rohstoffe aufgeführt. Ihrer chemischen Zusammensetzung entsprechend lassen sie sich in unterschiedliche Gruppen einteilen. Der Einsatz erfolgt hauptsächlich als Rohmaterialkomponente beim Klinkerbrennprozess. Hüttensand, ein geringer Teil des Kalksteins, Ölschiefer (in gebrannter Form) sowie Trass werden als Hauptbestandteil im Zement verwendet.

Die Zementindustrie bemüht sich, den Anteil anderer Bestandteile neben Klinker im Zement zu erhöhen. So können die Qualität des Produkts gezielt verändert, die Wirtschaftlichkeit der Herstellung verbessert, natürliche Ressourcen geschont sowie Stoffe aus anderen Prozessen im Sinne des Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetzes sinnvoll verwertet werden.

Als Stoffe, die Zementklinker im Zement ersetzen können, sind in Deutschland in erster Linie Hüttensand (granulierte Hochofenschlacke) und daneben Kalkstein von technischer Bedeutung. Hüttensand ist ein Produkt der Roheisenherstellung und wird zur Herstellung von Portlandhütten- und Hochofenzementen verwendet.

Der Bedarf an Sulfatträgern, mit denen die Verarbeitungseigenschaften der Zemente gesteuert werden, wird zu ca. 70 % durch natürlichen Gips und/oder Anhydrit gedeckt. Bei dem restlichen Anteil handelt es sich um Gips aus Rauchgasentschwefelungsanlagen.

3.2 Brennstoffe

Brennstoffenergie wird bei der Zementherstellung im Wesentlichen für das Brennen des Zementklinkers aufgewendet. In geringem Umfang wird thermische Energie auch für die Trocknung von Rohstoffen und weiteren Zement-Hauptbestandteilen, wie z. B. Hütensand eingesetzt. Die traditionellen Brennstoffe in der Zementindustrie sind seit Mitte der 70er-Jahre Steinkohle und Braunkohle, in geringem Umfang auch schweres Heizöl. Seit den 90er-Jahren wird ein nennenswerter Teil der Kohle durch Petrolkoks ersetzt. Petrolkoks ist eine kohleähnliche Fraktion des Mineralöls, die bei der Rohölaufbereitung entsteht. Zum Anfahren des Ofens sowie für Trocknungsprozesse werden darüber hinaus leichtes und schweres Heizöl sowie Gas verwendet. Die Gesamtaufstellung der in der Zementindustrie eingesetzten Energieträger zeigt Tafel 3-2.

| Brennstoff | 1999 Mio. GJ/a | 2000 Mio. GJ/a | 2001 Mio. GJ/a |
|---|-------------------|-------------------|-------------------|
| Steinkohle | 29,4 | 31,4 | 21,8 |
| Braunkohle | 32,1 | 30,1 | 28,0 |
| Petrolkoks | 9,7 | 8,4 | 7,6 |
| Heizöl S | 5,9 | 1,9 | 3,4 |
| Heizöl EL | 0,3 | 0,3 | 0,3 |
| Erdgas und andere Gase | 0,6 | 0,7 | 0,4 |
| Sonstige fossile Brennstoffe | 0,9 | 1,0 | 1,1 |
| Fossile Brennstoffe insgesamt | 78,9 | 73,8 | 62,6 |
| Sekundärbrennstoffe insgesamt | 23,4 | 25,5 | 27,2 |
| Thermischer Energieeinsatz insgesamt | 102,3 | 99,3 | 89,8 |

Tafel 3-2: Brennstoffenergieeinsatz nach Energieträgern [4].

Neben den fossilen Brennstoffen werden heutzutage vermehrt Sekundärbrennstoffe beim Klinkerbrennprozess eingesetzt. Ihr Anteil am gesamten Brennstoffenergieeinsatz der deutschen Zementindustrie betrug 2001 etwa 30 %. Eine Aufstellung über die eingesetzten Sekundärbrennstoffe sowie deren durchschnittliche Heizwerte enthält Tafel 3-3.

| Sekundärbrennstoff | 1.000 t/a | MJ/kg |
|---|-----------|-------|
| Reifen | 237 | 26 |
| Altöl | 128 | 33 |
| Fraktionen aus Industrie-/Gewerbeabfällen: | | |
| - Zellstoff, Papier und Pappe | 84 | 17 |
| - Kunststoff | 67 | 21 |
| - Verpackungen | 12 | 22 |
| - Abfälle aus der Textilindustrie | 5 | 21 |
| - Sonstige | 250 | 21 |
| Tiermehle und -fette | 245 | 19 |
| Aufbereitete Fraktionen aus Siedlungsabfällen | 102 | 15 |
| Altholz | 72 | 13 |
| Lösungsmittel | 33 | 24 |
| Bleicherde | 29 | 11 |
| Sonstige, wie: | 8 | 13 |
| - Ölschlamm | | |
| - Organische Destillationsrückstände | | |

Tafel 3-3: Einsatz und durchschnittliche Heizwerte von Sekundärbrennstoffen 2001 [3].

4 Energie

Zur Herstellung einer Tonne Zement wurden im Jahr 2001 durchschnittlich 2.790 MJ Brennstoffenergie und 99,8 kWh elektrische Energie eingesetzt (Tafeln 4-1 und 4-2). Brennstoffenergie wird im Wesentlichen für das Brennen des Klinkers benötigt; elektrische Energie wird vor allem für die Rohmaterialaufbereitung (ca. 35 %), für das Brennen und Kühlen des Klinkers (ca. 22 %) und für die Zementmahlung (ca. 38 %) verwendet.

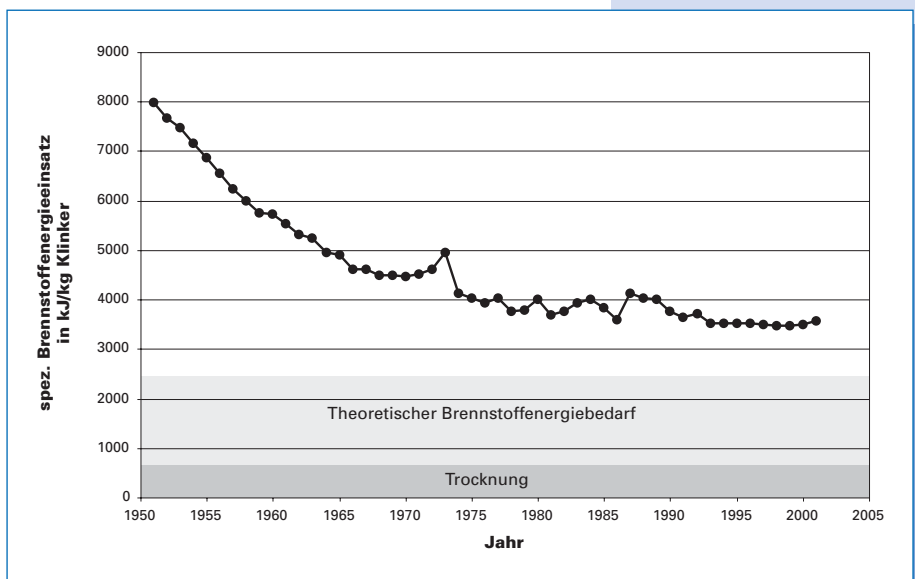


Bild 4-1: Entwicklung des spezifischen Brennstoffenergieeinsatzes (Berücksichtigung der neuen Bundesländer seit 1987) [4].
Anmerkung: In dieser Darstellung wird die Brennstoffenergie auf Klinker bezogen.

Der spezifische thermische Energieeinsatz in der Zementindustrie hat sich in den letzten 50 Jahren deutlich verringert. Dies ist vor allem auf Verbesserungen bei der Anlagen- und Verfahrenstechnik zurückzuführen. Nach 1990 hat u. a. die Modernisierung der Zementwerke in den neuen Bundesländern zu einer

| Jahr | Brennstoffenergieeinsatz | |
|------|--------------------------|----------------------------|
| | absolut in Mio. GJ/a | spezifisch in kJ/kg Zement |
| 1999 | 102,3 | 2.800 |
| 2000 | 99,3 | 2.835 |
| 2001 | 89,8 | 2.790 |

weiteren Abnahme des spezifischen Brennstoffenergieeinsatzes beigetragen.

Tafel 4-1: Absoluter und spezifischer Brennstoffenergieeinsatz [4].

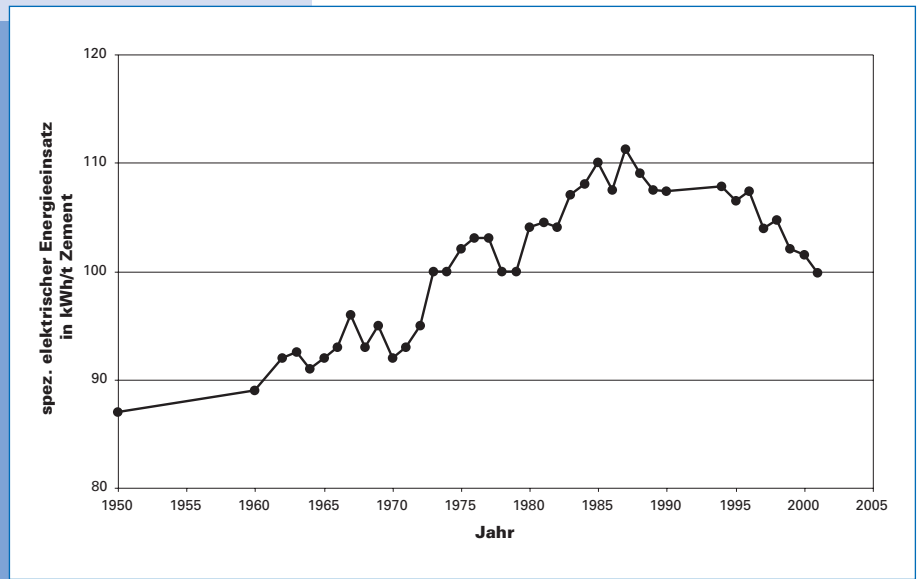


Bild 4-2: Entwicklung des spezifischen elektrischen Energieeinsatzes (Berücksichtigung der neuen Bundesländer seit 1987) [4].

Höhere Anforderungen an die Produktqualität sowie Maßnahmen zur Verbesserung des Umweltschutzes waren die wesentlichen Ursachen für den tendenziell steigenden elektrischen Energieeinsatz der letzten Jahrzehnte (Bild 4-2). In jüngster Zeit trugen u. a. Verbesserungen in der Mahltechnik zu einer Stabilisierung des spezifischen elektrischen Energieeinsatzes bei.

| Jahr | Elektrischer Energieeinsatz | |
|------|-----------------------------|----------------------------|
| | absolut in Mio. MWh/a | spezifisch in kWh/t Zement |
| 1999 | 3,73 | 102,0 |
| 2000 | 3,55 | 101,5 |
| 2001 | 3,21 | 99,8 |

Tafel 4-2: Absoluter und spezifischer elektrischer Energieeinsatz [4].

5 Emissionen

Die Errichtung und der Betrieb von Zementwerken unterliegen den Bestimmungen des Bundes-Immissionsschutzgesetzes. Je nach Brennstoffeinsatz werden unterschiedliche Anforderungen an die einzuhaltenen Emissionskonzentrationen gestellt. Falls ausschließlich Regelbrennstoffe eingesetzt werden, sind

| Messobjekt | Norm, Richtlinie |
|---|--|
| Gesamtstaub | ISO 10155 VDI 2066, Blatt 4 VDI 2066, Blatt 6 |
| Schwermetalle - Probenahme - Analyse | DIN EN 13211 VDI 3868, Blatt 1, 2 VDI 2268, Blatt 1 - 4 |
| Schwefeloxide | VDI 2462, Blatt 4 |
| Stickstoffoxide | VDI 2456, Blatt 6 |
| Kohlenstoffmonoxid | VDI 2459, Blatt 6 und 9 |
| Gasförmige anorganische Chlorverbindungen | DIN EN 1911, Teil 1 - 3 |
| Gasförmige anorganische Fluorverbindungen | VDI 2470, Blatt 1 |
| Dioxine, Furane - Probenahme - Analyse | DIN EN 1948, Teil 1 DIN EN 1948, Teil 2 - 3 |
| Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe - Probenahme - Analyse | VDI 3499, Blatt 1E, 2E DIN EN 1948, Teil 1 VDI 3873, Blatt 1 |
| Organisch gebundener Kohlenstoff | DIN EN 12619 |
| Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol | VDI 3482, Blatt 4 |

die Regelungen der Technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA Luft) maßgeblich. Wird ein Teil der Regelbrennstoffe durch Abfälle als Sekundärbrennstoffe ersetzt, so gelten zusätzlich die Bestimmungen der 17. Verordnung zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (17. BImSchV). Auf dieser gesetzlichen Basis kann die zuständige Behörde sowohl Messungen aus besonderem Anlass als auch erstmalige und wiederkehrende Messungen anordnen, die nur von zugelassenen Messstellen durchgeführt werden dürfen.

Tafel 5-1: Messverfahren für Emissionen.

Zur Bestimmung der Emissionen von Zementwerken stehen dabei sowohl kontinuierliche als auch diskontinuierliche Messverfahren zur Verfügung, die in entsprechenden VDI-Richtlinien und DIN-Normen beschrieben sind (Tafel 5-1). Kontinuierlich werden hauptsächlich Staub, NO_x und SO₂ gemessen; die anderen immissionsrechtlich relevanten Parameter werden in der Regel diskontinuierlich auf der Basis von Einzelmessungen bestimmt.

Die in diesem Kapitel dargestellten Messergebnisse [3] beruhen auf den gesetzlich vorgeschriebenen Emissionsmessungen an Drehofenanlagen der deutschen Zementindustrie. Kontinuierlich gemessene

Emissionen (Staub, NO_x, SO₂) wurden dabei in Jahresmittelwerte umgerechnet. Im Fall von diskontinuierlich gemessenen Emissionen werden Werte aus den jeweiligen Einzelmessungen angegeben. Sämtliche Messwerte sind auf 1 m³ trockenes Abgas im Normzustand mit einem Sauerstoffgehalt von 10 % bezogen.

In einigen Bildern sind als Beurteilungshilfe Bereiche für Nachweisgrenzen grau hinterlegt. Nachweisgrenzen sind von Probenahme, Probeaufbereitung und Analyseverfahren abhängig und somit nicht für alle Messungen gleich. Die in den Diagrammen angegebenen Bereiche wurden u. a. in Anlehnung an Verfahrenskenngrößen der jeweiligen Fachnormen bestimmt. Zwar werden in Messberichten z. T. auch deutlich niedrigere Nachweisgrenzen genannt; sie beziehen sich dann jedoch i. Allg. nur auf den analytischen Teil des Prüfverfahrens.

In den letzten Jahren bestimmte die Europäische Union in zunehmendem Maße die Umweltpolitik. So trat am 28. Juli 2001 die Entscheidung 2000/479/EG der Kommission über den Aufbau eines europäischen Schadstoffemissionsregisters (EPER: European Pollutant Emission Register) in Kraft. Es wird die Emissionsdaten zu 37 Luft- und 26 Wasserschadstoffen von etwa 20.000 Industrieanlagen in der Europäischen Union umfassen. Die Daten werden anlagenspezifisch erhoben, nicht anonymisiert und regelmäßig im Internet veröffentlicht. Hiervon sind auch sämtliche europäischen Zementwerke mit einer Leistung von mehr als 500 t Klinker pro Tag betroffen. Die ersten Berichte der Mitgliedstaaten mit dem Referenzjahr 2001 müssen bis Juni 2003 an die Kommission übermittelt werden. In Deutschland werden hierzu die Emissionserklärungen des Jahres 2000 herangezogen.

| Schadstoff | Schwellenwert kg/Jahr |
|---|--------------------------|
| Kohlenstoffmonoxid (CO) | 500.000 |
| Kohlenstoffdioxid (CO ₂) | 100.000.000 |
| Flüchtige organische Verbindungen ohne Methan (NMVOC) | 100.000 |
| Stickstoffoxide (NO _x) | 100.000 |
| Schwefeldioxid (SO ₂) | 150.000 |
| Arsen | 20 |
| Cadmium | 10 |
| Chrom | 100 |
| Kupfer | 100 |
| Quecksilber | 10 |
| Nickel | 50 |
| Blei | 200 |
| Zink | 200 |
| Dioxine und Furane (PCDD/F) | 0,001 |
| Benzol | 1.000 |
| Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) | 50 |
| Chlor und anorganische Chlorverbindungen (HCl) | 10.000 |
| Fluor und anorganische Fluorverbindungen (HF) | 5.000 |
| Feinstaub (PM ₁₀) | 50.000 |

Tafel 5-2: Schwellenwerte zur Berichtspflicht für 19 der 37 Luftschadstoffe des europäischen Schadstoffemissionsregisters (tätigkeitsspezifische Liste für die Betriebsstätten der Zementindustrie [5]).

Die Angaben für das Register beziehen sich auf Frachten, d. h. auf die von einer Betriebsstätte in einem Jahr emittierte Menge eines Stoffs (kg/Jahr). Um ausschließlich signifikante Quellen zu erfassen, sind Emissionen unterhalb bestimmter Schwellenwerte nicht anzugeben. Entsprechend gelten für Zementwerke nur die Emissionen von 19 der 37 Luftschadstoffe als relevant (Tafel 5-2).

Im Folgenden wird zusätzlich zur Konzentration eines Schadstoffs im Reingas der Drehofenanlagen in einem weiteren Bild auch die hiermit verbundene Emissionsfracht aufgeführt. Sie errechnet sich aus dem in einem Jahr emittierten Reingasvolumenstrom (m³/Jahr) und der Konzentration des darin enthaltenen Stoffs (g/m³). Wenn der Stoff im Reingas bestimmbar war, sind eindeutige Angaben möglich, deren Genauigkeit z. B. durch die Messunsicherheit beschrieben werden kann. Ist dies jedoch nicht der Fall (z. B. nicht abgesicherte Werte oder Messungen unterhalb der Nachweisgrenze), kann lediglich eine theoretische Obergrenze für die emittierte Fracht angegeben werden. Sie errechnet sich unter der Annahme, dass die Konzentration des Stoffs im Reingas die Nachweisgrenze erreicht. Die tatsächlich emittierte Fracht ist jedoch niedriger und der Bereich der möglichen Werte wird in den Bildern mit Hilfe einer gestrichelten Linie dargestellt.

Die Auswertung der Messergebnisse zeigt, dass die Emissionen von Drehofenanlagen der Zementindustrie die Schwellenwerte für eine Berichtspflicht gemäß EPER z. T. deutlich unterschreiten.

5.1 Klimarelevante Gase / Kohlenstoffdioxid (CO₂)

Beim Klinkerbrennprozess werden klimarelevante Gase emittiert. Zum weit überwiegenden Teil ist dies CO₂. Andere klimarelevante Gase, wie z. B. Distickstoffmonoxid (N₂O) oder Methan (CH₄), werden nur in sehr geringem Maße emittiert.

CO₂-Emissionen sind sowohl rohstoff- als auch energiebedingt. Rohstoffbedingte CO₂-Emissionen entstehen bei der Entsäuerung des Kalksteins (CaCO₃) und haben einen Anteil von etwa 60 % an den CO₂-Gesamtemissionen. Energiebedingte Emissionen entstehen sowohl direkt bei der Verbrennung der Brennstoffe als auch indirekt durch den Einsatz von elektrischer Energie. In Tafel 5-3 werden die CO₂-Emissionen diesen Anteilen entsprechend aufgeführt. Im Jahr 1995 hat sich die deutsche Zementindustrie gemeinsam mit anderen energieintensiven Industriebranchen verpflichtet, ihren Beitrag zum Klimaschutz zu leisten und den spezifischen Brennstoffenergie-

bedarf von 1987 bis 2005 um 20 % zu senken. Diese Verpflichtung wurde weiterentwickelt und sieht seit dem 9. November 2000

eine 28 %ige Minderung der energiebedingten spezifischen CO₂-Emissionen im Zeitraum von 1990 bis 2008/2012 vor. Unter der Voraussetzung gleicher Produktionsmengen wie 1990 wird die Zementindustrie die energiebedingten CO₂-Emissionen in diesem Zeitraum somit um etwa 3,4 Mio. t/a reduzieren. Werden auch die rohstoffbedingten CO₂-Emissionen berücksichtigt, beträgt die Minderung sogar 4,4 Mio. t/a.

Um dieses Ziel zu erreichen, wird die Zementindustrie ihre Anstrengungen fortsetzen, vermehrt Sekundärbrennstoffe einzusetzen, den Anteil ungebrannter Bestandteile im Zement zu erhöhen und die noch verbleibenden Potenziale der verfahrenstechnischen Optimierung auszuschöpfen.

| Jahr | spezifische CO ₂ -Emissionen | | | Summe | Einheit |
|------|---|--------------------|-----------------|-------|-----------------------------|
| | thermisch bedingt | elektrisch bedingt | rohstoffbedingt | | |
| 1999 | 0,199 | 0,068 | 0,427 | 0,694 | t CO ₂ /t Zement |
| 2000 | 0,195 | 0,068 | 0,431 | 0,694 | t CO ₂ /t Zement |
| 2001 | 0,179 | 0,067 | 0,415 | 0,661 | t CO ₂ /t Zement |

Tafel 5-3: CO₂-Emissionen der Zementindustrie [4].

5.2 Staub

Für die Erzeugung von 1 t Portlandzement müssen während der Produktion ca. 1,5 bis 1,7 t Rohmaterialien, 0,1 t Kohle sowie 1 t Klinker (abzüglich der weiteren Hauptbestandteile und Sulfatträger) staubfein gemahlen werden. Wesentliche Emissionsquellen für die staubförmigen Komponenten liegen dabei in den Bereichen Rohmaterialaufbereitung, Brennstoffaufbereitung, Klinkerbrennprozess sowie Zementmahlung. Während es in den 50er-Jahren am Kamin von Drehofenanlagen der Zementindustrie noch zu Staubemissionen von bis zu 3.000 mg/m³ kam, ist es heute möglich, sie auf 30 mg/m³ zu begrenzen.

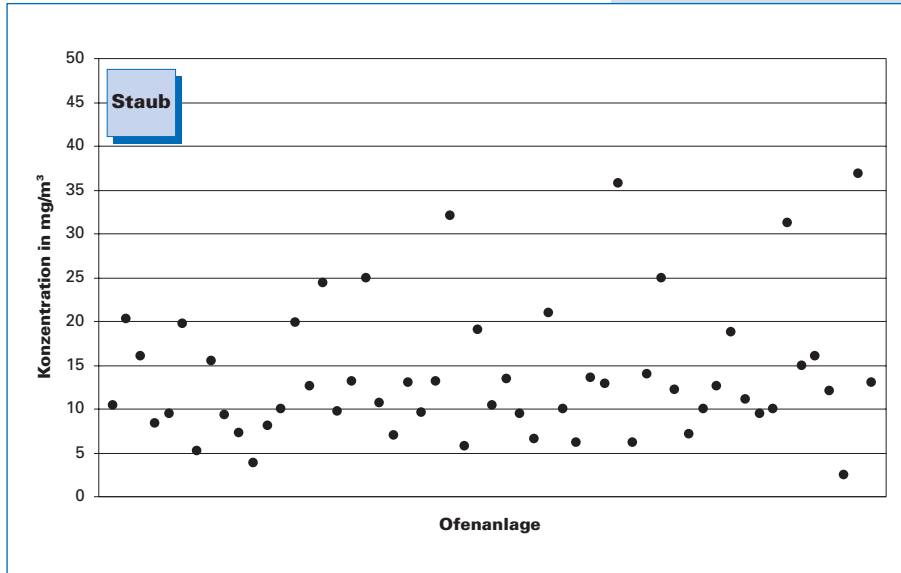


Bild 5-1: Mittelwerte (Jahr 2001) der Staubkonzentration im Reingas von 55 Drehofenanlagen.

Während es in den 50er-Jahren am Kamin von Drehofenanlagen der Zementindustrie noch zu Staubemissionen von bis zu 3.000 mg/m³ kam, ist es heute möglich, sie auf 30 mg/m³ zu begrenzen.

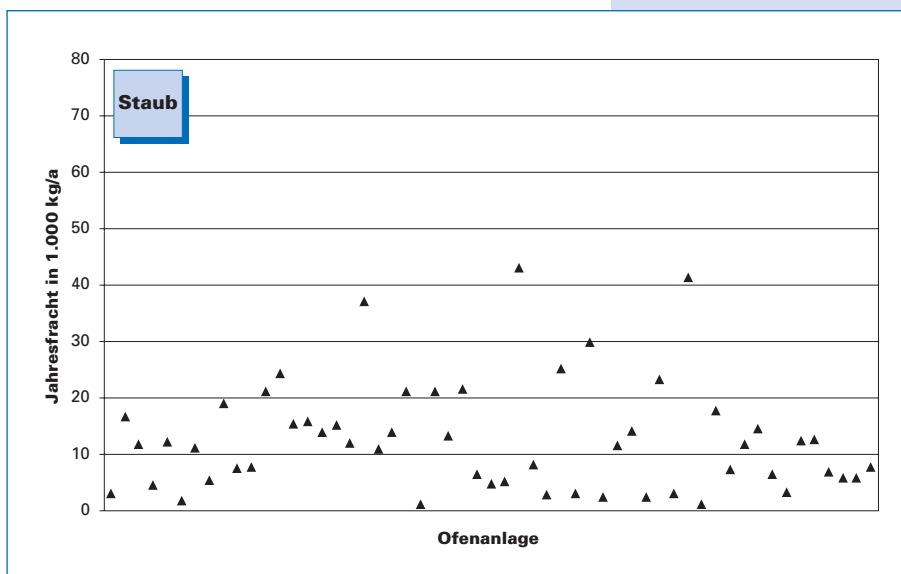
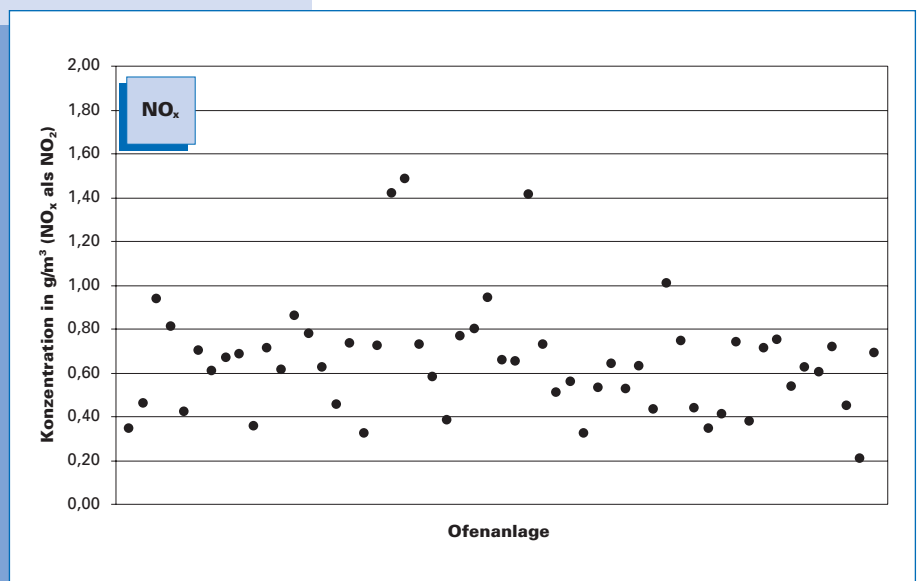


Bild 5-2: Staub-Emissionen (Jahresfracht 2001) von 55 Drehofenanlagen.

5.3 Stickstoffoxide (NO_x)

Der Klinkerbrennprozess ist ein Hochtemperaturprozess, bei dem Stickstoffoxide (NO_x) entstehen. Im Abgas von Drehofenanlagen liegen sie zu einem Anteil von etwa 95 % in Form von Stickstoffmonoxid (NO) und zu etwa 5 % als Stickstoffdioxid (NO₂) vor. Da NO in der Atmosphäre weitgehend zu NO₂ umgewandelt wird, werden die Emissionen als NO₂ pro m³ Abgas angegeben.



Die prozessbedingten NO_x-Gehalte im Abgas von Drehofenanlagen würden ohne Minderungsmaßnahmen in den meisten Fällen die heute gültigen Vorgaben der TA Luft (0,50 g/m³ für Neuanlagen sowie 0,80 g/m³ für bestehende Anlagen) deutlich übersteigen.

Minderungsmaßnahmen betreffen eine Vergleichmäßigung und Optimierung des Anlagenbetriebs. Darüber hinaus wurden erhebliche Anstrengungen unternommen, um auf verschiedene Weise die anspruchsvollen NO_x-Grenzwerte einhalten zu können: in 2001 wurden neun Anlagen mit gestufter Verbrennung und 21 Anlagen mit SNCR-Verfahren betrieben.

Bild 5-3: Mittelwerte (Jahr 2001) der NO_x-Konzentration im Reingas von 55 Drehofenanlagen. Im Jahr 2001 überstiegen die Emissionen mehrerer Anlagen die heute in der TA Luft für Zementwerke vorgesehenen Emissionswerte. Die Betriebsgenehmigungen für diese Werke beruhen noch auf höheren NO_x-Grenzwerten. Einige dieser Anlagen sind bzw. werden in den nächsten Jahren stillgelegt, weitere werden mit einer Anlage zur NO_x-Minderung nachgerüstet.

Um das Rohstoffgemisch in Portlandzementklinker umzuwandeln, sind hohe Prozesstemperaturen erforderlich. In der Sinterzone des Drehofens betragen die Brennguttemperaturen etwa 1.450 °C. Um sie zu erreichen, sind Flammentemperaturen von ca. 2.000 °C erforderlich.

Aus Gründen der Klinkerqualität findet der Brennvorgang unter oxidierenden Bedingungen statt. Unter diesen Voraussetzungen überwiegt die partielle Oxidation des molekularen Stickstoffs der Verbrennungsluft zu Stickstoffmonoxid, die auch als thermische NO-Bildung bezeichnet wird.

Die thermische NO-Bildung ist bei den niedrigeren Temperaturen in einer Zweitfeuerung hingegen kaum von Bedeutung: hier kann der im Brennstoff gebundene Stickstoff zum so genannten brennstoffbedingten NO führen.

Die thermische NO-Bildung ist bei den niedrigeren Temperaturen in einer Zweitfeuerung hingegen kaum von Bedeutung: hier kann der im Brennstoff gebundene Stickstoff zum so genannten brennstoffbedingten NO führen.

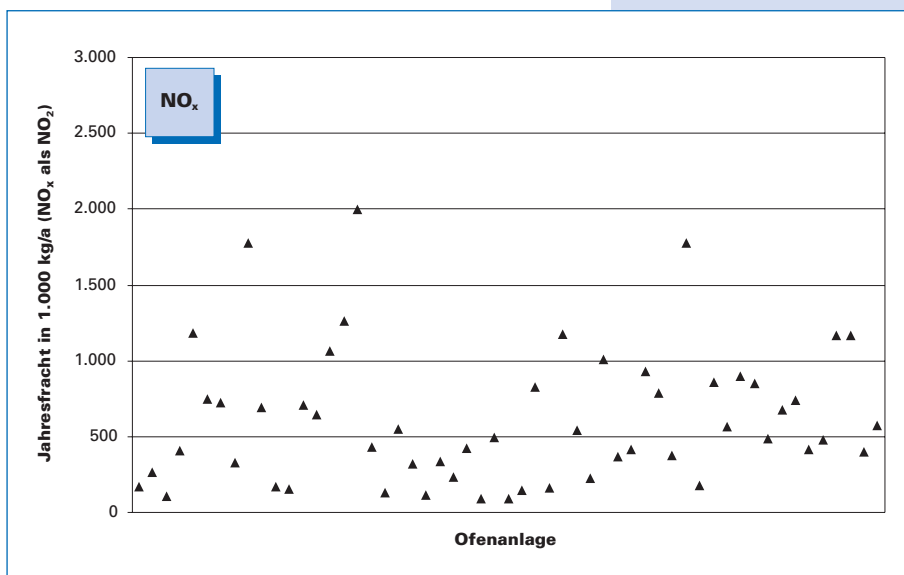


Bild 5-4: NO_x-Emissionen (Jahresfracht 2001) von 55 Drehofenanlagen.

5.4 Schwefeldioxid (SO₂)

Schwefel wird dem Klinkerbrennprozess über die Roh- und Brennstoffe zugeführt. In den Rohstoffen kann der Schwefel lagerstättenbedingt als Sulfid und als Sulfat gebunden vorliegen.

Ursache höherer SO₂-Emissionen von Drehofenanlagen der Zementindustrie können die im Rohmaterial enthaltenen Sulfide sein, die bei der Vorwärmung des Brennguts bei Temperaturen zwischen 370 °C und 420 °C zu SO₂ oxidiert werden. Die Sulfide kommen überwiegend in Form von Pyrit oder Markasit in den Rohstoffen vor. Aufgrund der in den deutschen Rohstoffvor-

kommen auftretenden Sulfidgehalte können die SO₂-Emissionskonzentrationen standortabhängig bis zu 1,2 g/m³ betragen. Die Zementindustrie hat erhebliche Anstrengungen zur Reduzierung der SO₂-Emissionen unternommen. So wird beispielsweise an elf Ofenanlagen Kalkhydrat zur Minderung der SO₂-Emissionen eingesetzt.

Der mit den Brennstoffen eingetragene Schwefel wird bei der Verbrennung im Drehrohr-Ofen vollständig zu SO₂ umgewandelt. Dieses SO₂ reagiert im Vorwärmer- und Ofenbereich zu Alkalisulfaten, die im Klinker gebunden werden.

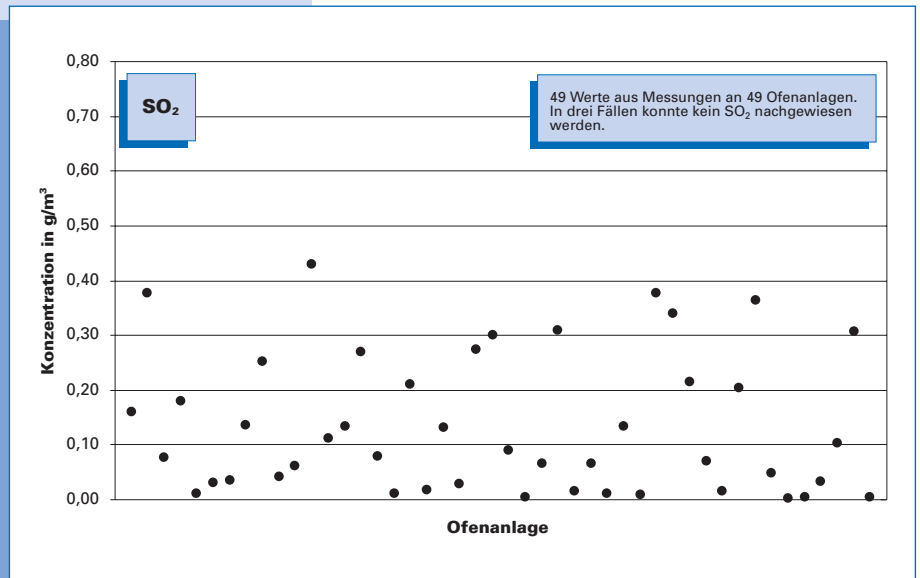


Bild 5-5: Mittelwerte (Jahr 2001) der SO₂-Konzentration im Reingas von 49 Drehofenanlagen.

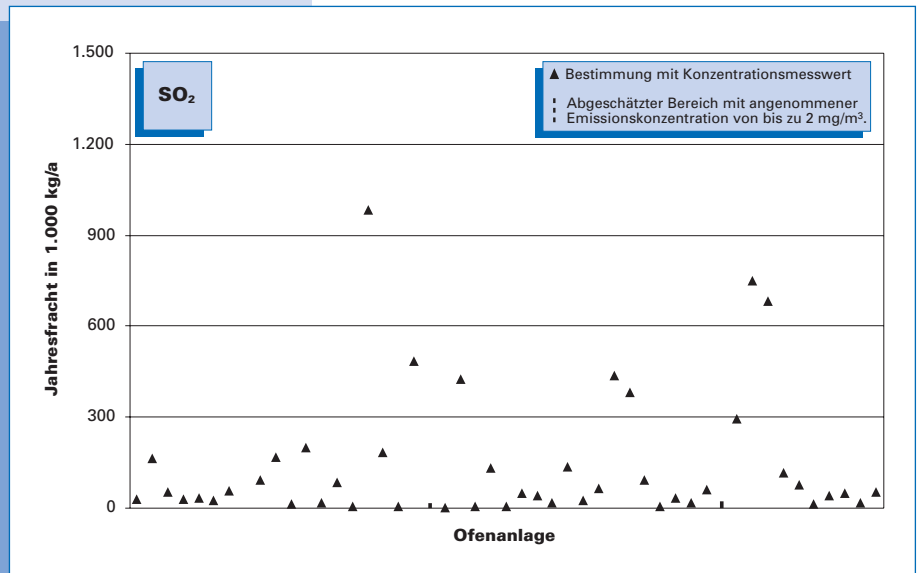


Bild 5-6: SO₂-Emissionen (Jahresfracht 2001) von 49 Drehofenanlagen. Bei Messungen unterhalb der Nachweisgrenze kann die Fracht nur abgeschätzt werden. Der Bereich möglicher Emissionen ist in diesen Fällen als gestrichelte Linie dargestellt, deren Obergrenze mit einer Konzentration von 2 mg/m³ berechnet wurde.

5.5 Kohlenstoffmonoxid (CO) und organischer Gesamtkohlenstoff (ΣC)

Die Abgaskonzentrationen von CO und organisch gebundenem Kohlenstoff sind bei Energieumwandlungsanlagen, wie z. B. Kraftwerken, ein Maß für den Ausbrand der eingesetzten Brennstoffe. Der Klinkerbrennprozess ist dagegen ein Stoffumwandlungsprozess, der aus Gründen der Klinkerqualität stets mit Luftüberschuss betrieben werden muss. In Verbindung mit langen Verweilzeiten im Hochtemperaturbereich führt dies zu einem vollständigen Brennstoffausbrand.

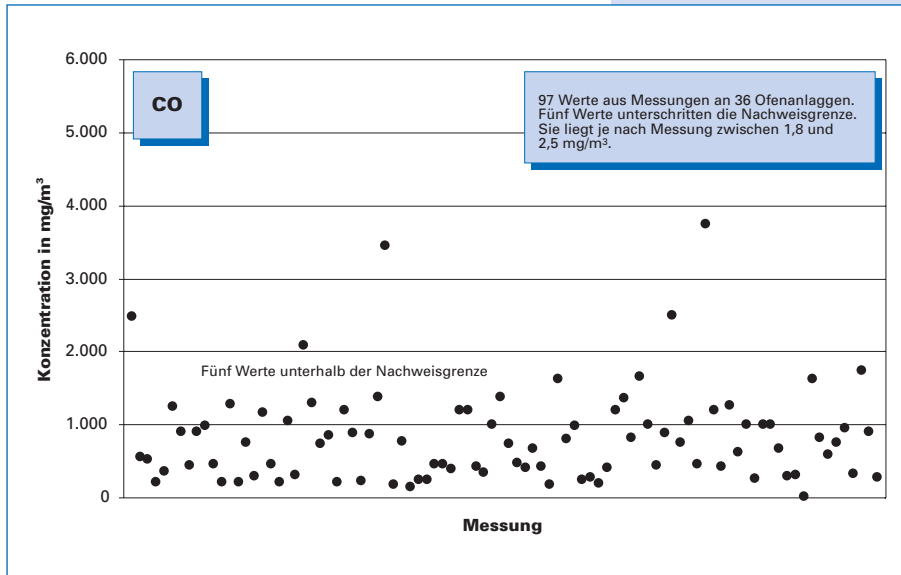


Bild 5-7: Messwerte (Jahr 2001) der CO-Konzentration im Reingas von 36 Drehofenanlagen.

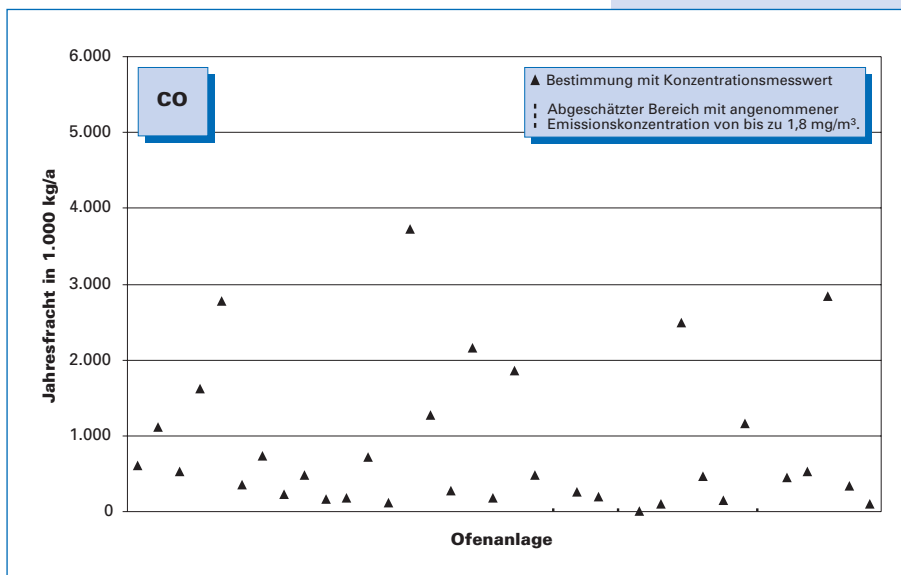


Bild 5-8: CO-Emissionen (Jahresfracht 2001) von 36 Drehofenanlagen. Bei Messungen unterhalb der Nachweisgrenze kann die Fracht nur abgeschätzt werden. Der Bereich möglicher Emissionen ist in diesen Fällen als gestrichelte Linie dargestellt, deren Obergrenze mit einer Konzentration von 1,8 mg/m³ berechnet wurde.

Ursache der Emissionen von CO und organisch gebundenem Kohlenstoff beim Klinkerbrennprozess sind die mit den natürlichen Rohstoffen in geringen Mengen zugeführten organischen Bestandteile (Überreste von Organismen und Pflanzen, die im Laufe der Erdgeschichte im Gestein eingebaut wurden). Sie werden beim Vorwärmen des Brennguts umgesetzt und zu CO und CO₂ oxidiert. Dabei werden auch geringe Anteile organischer Spurengase (organischer Gesamtkohlenstoff) gebildet. Der im Reingas vorliegende Gehalt an CO und organischen Spurengasen lässt beim Klinkerbrennprozess somit keinen Rückschluss auf die Verbrennungsbedingungen zu.

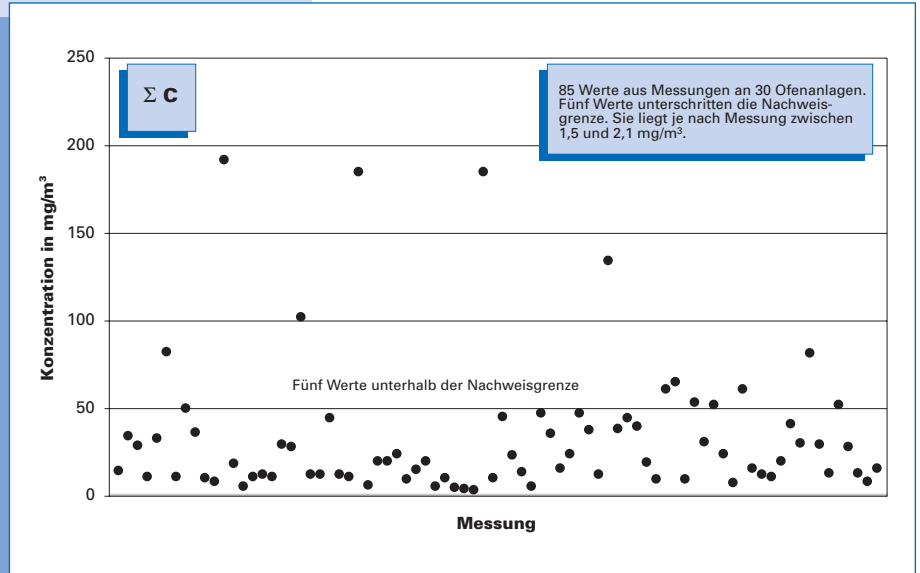


Bild 5-9: Messwerte (Jahr 2001) der Konzentration von organischem Gesamtkohlenstoff im Reingas von 30 Drehofenanlagen.

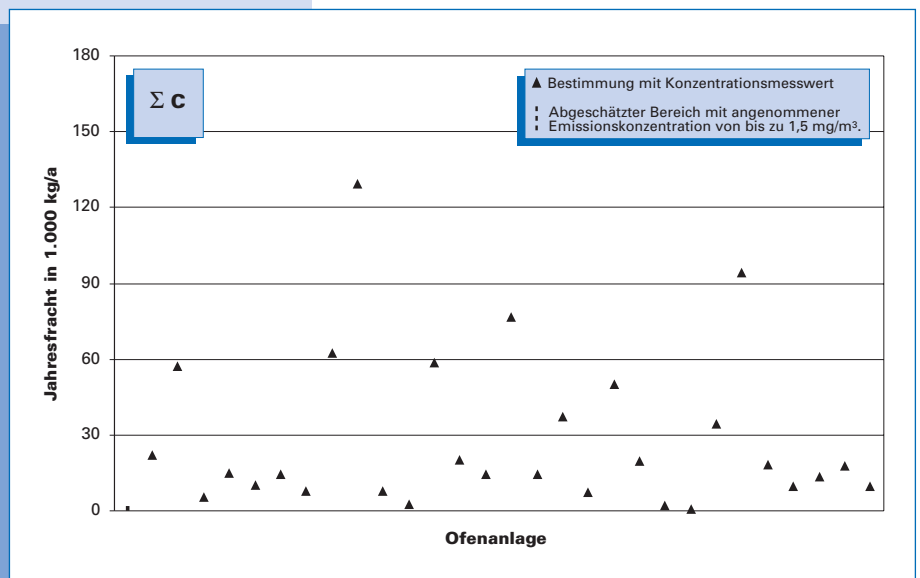


Bild 5-10: Emissionen von organischem Gesamtkohlenstoff (Jahresfracht 2001) von 30 Drehofenanlagen. Bei Messungen unterhalb der Nachweisgrenze kann die Fracht nur abgeschätzt werden. Der Bereich möglicher Emissionen ist in diesen Fällen als gestrichelte Linie dargestellt, deren Obergrenze mit einer Konzentration von 1,5 mg/m³ berechnet wurde.

5.6 Dioxine und Furane (PCDD/F)

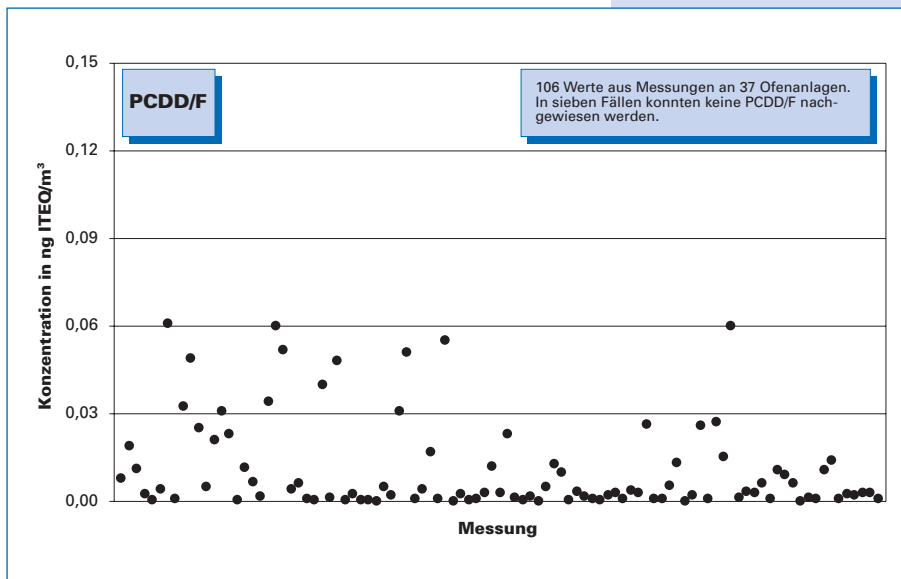


Bild 5-11: Messwerte (Jahr 2001) der Konzentration von Dioxinen und Furanen (PCDD/F) im Reingas von 37 Drehofenanlagen. In sieben Fällen konnten keine PCDD/F nachgewiesen werden. Aus der Norm lässt sich keine Nachweisgrenze ableiten. Für die Beurteilung der Messergebnisse kann die externe Streuung des Verfahrens (Vergleich verschiedener Laboratorien) herangezogen werden. Sie beträgt gemäß DIN EN 1948 ±0,05 ng ITEQ/m³. (ITEQ: Internationales Toxizitätsäquivalent)

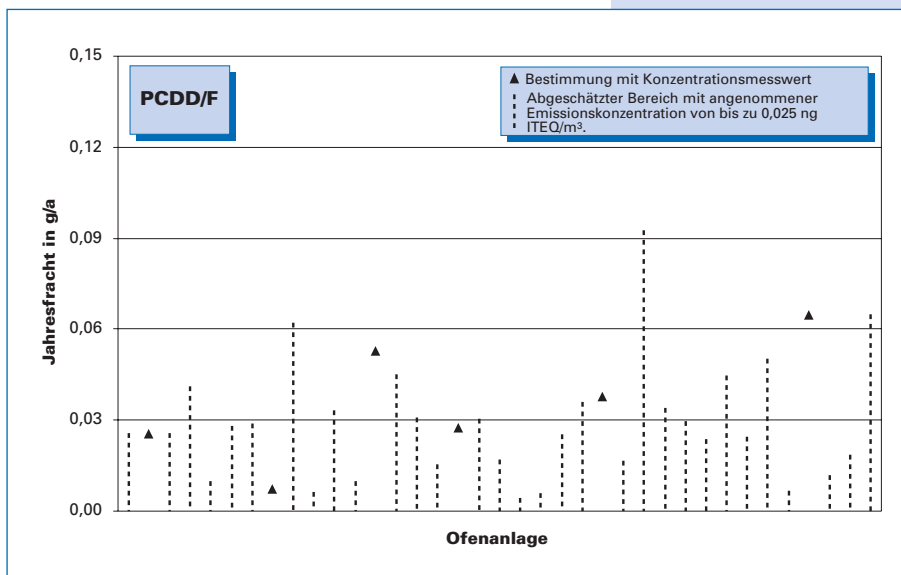


Bild 5-12: Dioxin- und Furan-Emissionen (Jahresfracht 2001) von 37 Drehofenanlagen. Bei Messungen im Bereich der externen Streuung des Verfahrens kann die Fracht nur abgeschätzt werden. Der Bereich möglicher Emissionen ist in diesen Fällen als gestrichelte Linie dargestellt, deren Obergrenze mit einer Konzentration von 0,025 ng ITEQ/m³ berechnet wurde.

Drehofenanlagen der Zementindustrie unterscheiden sich von klassischen Feuerungsanlagen in erster Linie durch die Verbrennungsbedingungen beim Klinkerbrennen. Brenngut und Drehofenabgase werden im Gegenstrom geführt und intensiv durchmischt. Temperaturverlauf und Gasverweilzeit in Drehrohröfen bieten daher besonders günstige Bedingungen, um organische

Verbindungen, die über Brennstoffe eingetragen werden oder daraus entstehen, vollständig zu zerstören. Polychlorierte Dibenzop-dioxine und Dibenzofurane (kurz: Dioxine und Furane) liegen deshalb in Abgasen von Drehöfen der Zementindustrie nur in sehr geringen Konzentrationen vor. Untersuchungen haben gezeigt, dass ihre Emissionen unabhängig von der

Art der Einsatzstoffe sind und durch verfahrenstechnische Maßnahmen nicht beeinflusst werden können.

5.7 Polychlorierte Biphenyle (PCB)

Das Emissionsverhalten der PCB ist mit dem der Dioxine und Furane vergleichbar. PCB können mit den Sekundärroh- und -brennstoffen in den Prozess gelangen. In Drehofenanlagen der Zementindustrie ist eine praktisch vollständige Zerstörung dieser Spurenkomponten gewährleistet.

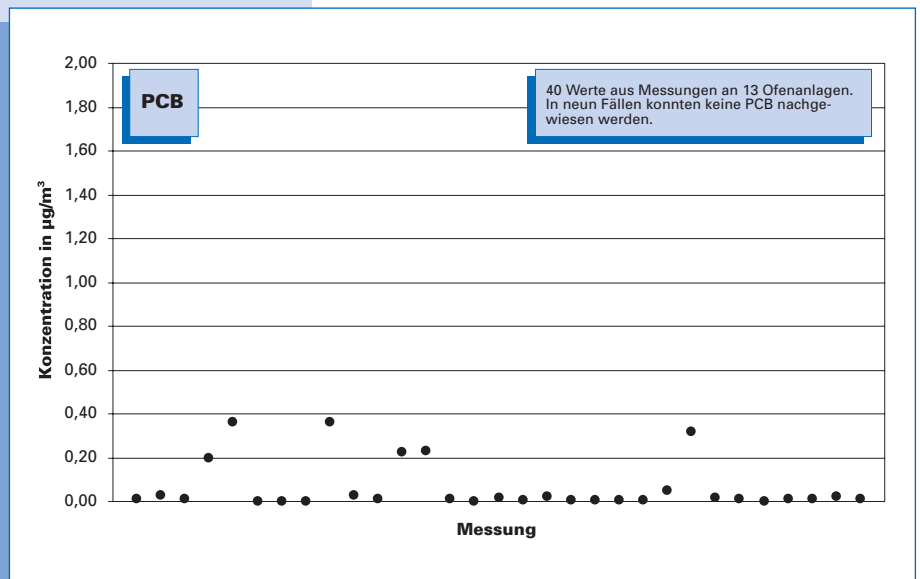


Bild 5-13: Messwerte (Jahr 2001) der Konzentration von polychlorierten Biphenylen (PCB nach DIN 51527) im Reingas von 13 Drehofenanlagen. In neun Fällen konnten keine PCB nachgewiesen werden. Für die Messung von PCB im Reingas von Drehofenanlagen gibt es keine genormte Prüfvorschrift, in der Verfahrenskenngrößen des eingesetzten Messverfahrens genannt werden. Deshalb wird hier auf die Angabe einer Nachweisgrenze verzichtet. Bei den derzeit eingesetzten Verfahren sind gemessene Emissionskonzentrationen unterhalb von $0,02 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nicht abgesichert.

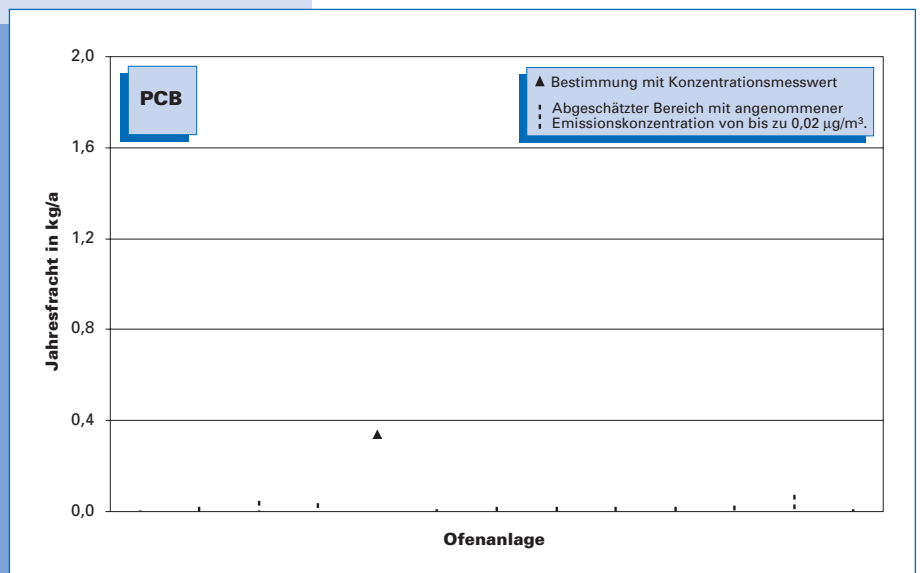


Bild 5-14: PCB-Emissionen (Jahresfracht 2001) von 13 Drehofenanlagen. Bei nicht abgesicherten Messungen kann die Fracht nur abgeschätzt werden. Der Bereich möglicher Emissionen ist in diesen Fällen als gestrichelte Linie dargestellt, deren Obergrenze mit einer Konzentration von $0,02 \mu\text{g}/\text{m}^3$ berechnet wurde.

5.8 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

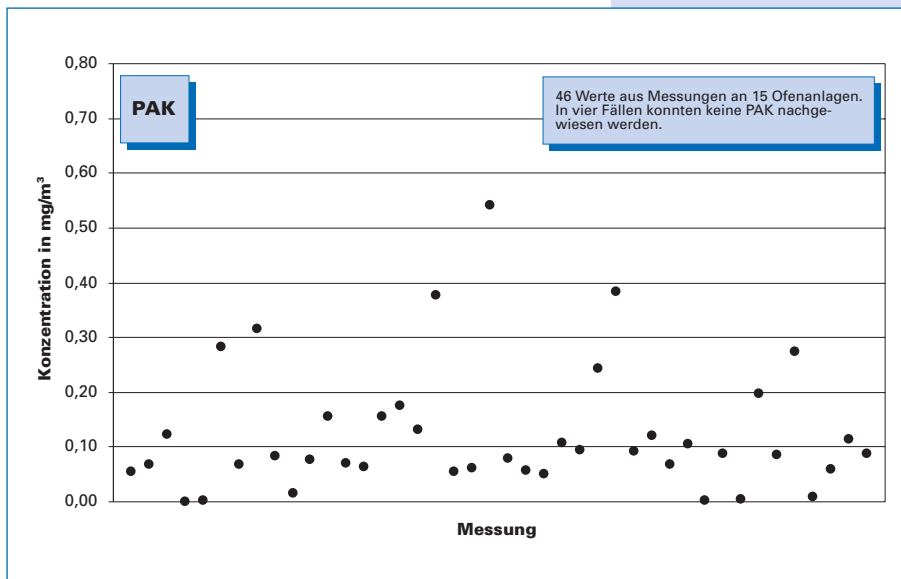


Bild 5-15: Messwerte (Jahr 2001) der Konzentration von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK nach EPA 610) im Reingas von 15 Drehofenanlagen. In vier Fällen konnten keine PAK nachgewiesen werden. Eine Nachweisgrenze lässt sich aus der Norm nicht ableiten. Bei den derzeit eingesetzten Messverfahren sind gemessene Emissionskonzentrationen unterhalb von 0,01 mg/m³ nicht abgesichert.

Im Abgas von Drehofenanlagen liegt i. Allg. eine Verteilung der PAK (nach EPA 610) vor, in der Naphthalin mit einem Massenanteil von über 90 % dominiert. In Drehofenanlagen der Zementindustrie ist eine praktisch vollständige Zerstörung der aus den Brennstoffen stammenden PAK gewährleistet. Emissionen entstammen den organischen Bestandteilen im Rohmaterial.

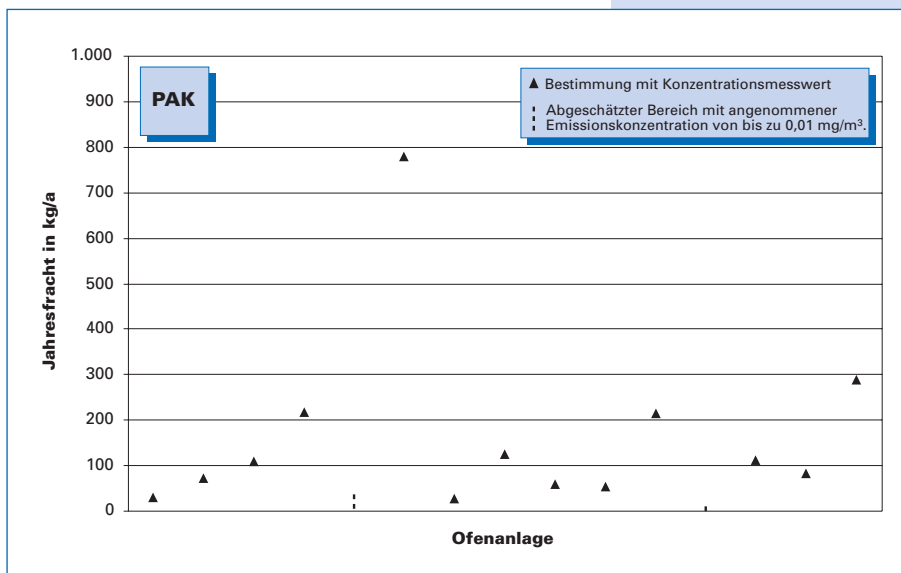


Bild 5-16: PAK-Emissionen (Jahresfracht 2001) von 15 Drehofenanlagen. Bei nicht abgesicherten Messungen kann die Fracht nur abgeschätzt werden. Der Bereich möglicher Emissionen ist in diesen Fällen als gestrichelte Linie dargestellt, deren Obergrenze mit einer Konzentration von 0,01 mg/m³ berechnet wurde.

5.9 Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol (BTEX)

Im Abgas von Drehofenanlagen der Zementindustrie liegen die o. g. Verbindungen i. Allg. in einer charakteristischen Verteilung vor. BTEX entstehen bei der thermischen Zersetzung organischer Bestandteile des Rohmaterials im Vorwärmer. Sie sind zu etwa 10 % an den Gesamtkohlenstoffemissionen beteiligt.

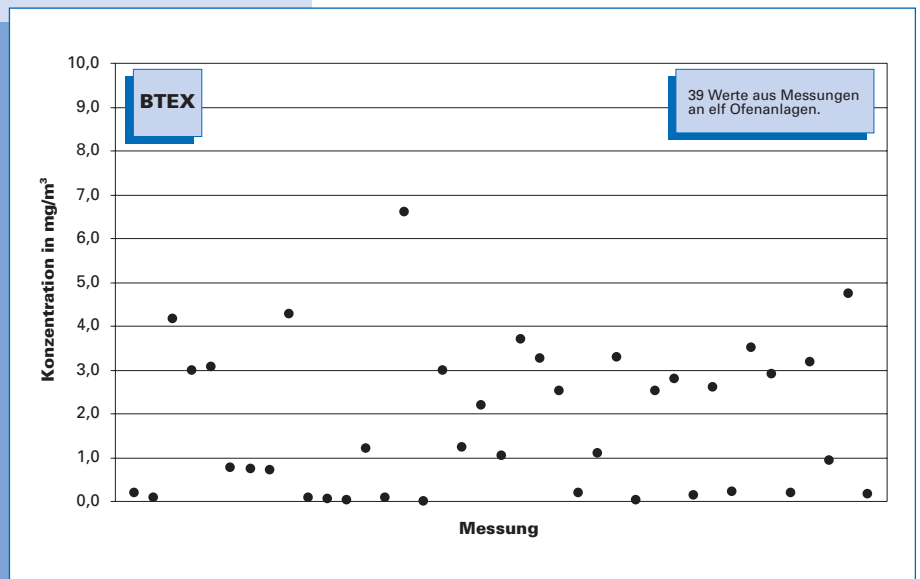


Bild 5-17: Messwerte (Jahr 2001) der Konzentration von BTEX im Reingas von elf Drehofenanlagen.

Eine Nachweisgrenze lässt sich aus der Norm nicht ableiten. Bei den derzeit eingesetzten Messverfahren sind gemessene Emissionskonzentrationen unterhalb von 0,013 mg/m³ nicht abgesichert.

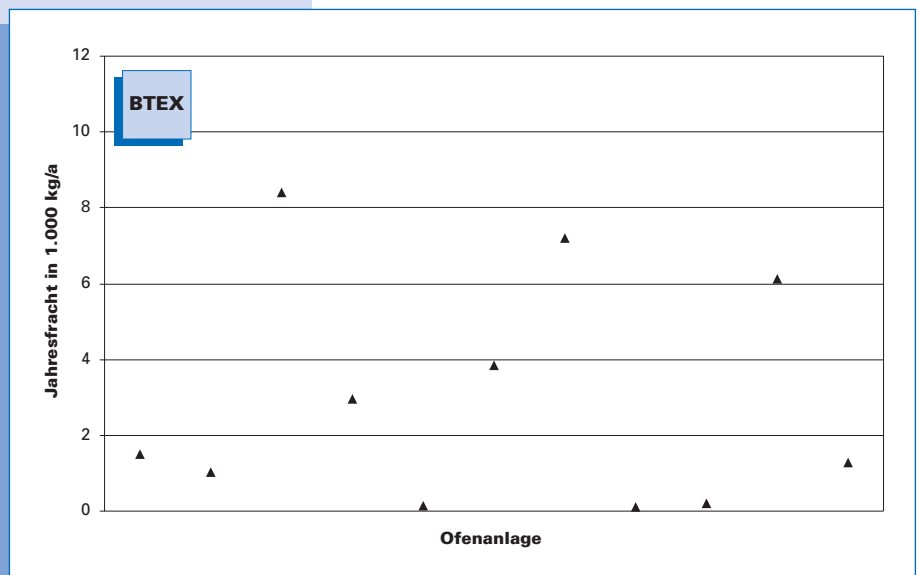
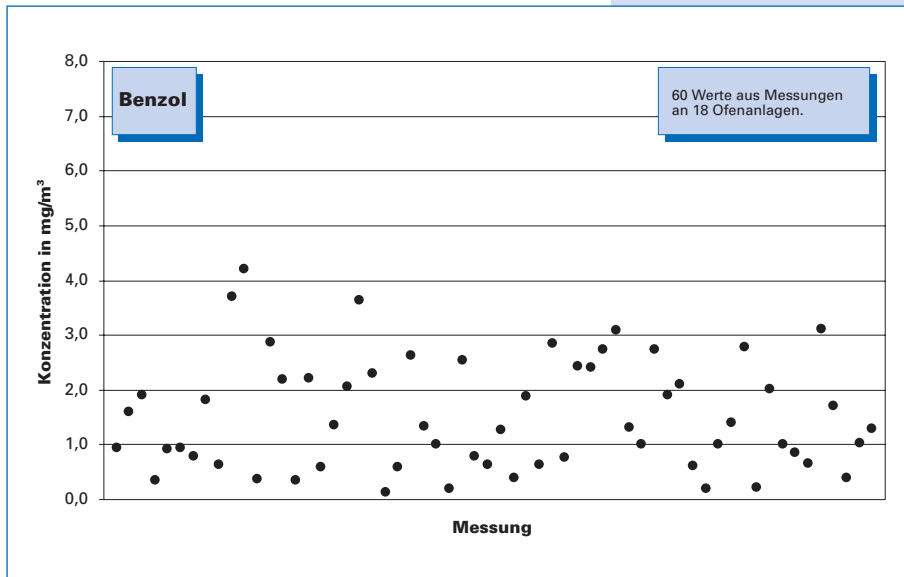


Bild 5-18: BTEX-Emissionen (Jahresfracht 2001) von elf Drehofenanlagen.

5.10 Benzol



Benzol entsteht bei der thermischen Zersetzung organischer Bestandteile des Rohmaterials im Vorwärmer. Es ist i. Allg. zu mehr als der Hälfte an den Emissionen von BTEX beteiligt.

Bild 5-19: Messwerte (Jahr 2001) der Konzentration von Benzol im Reingas von 18 Drehofenanlagen.

Eine Nachweisgrenze lässt sich aus der Norm nicht ableiten. Bei den derzeit eingesetzten Messverfahren sind gemessene Emissionskonzentrationen unterhalb von $0,013 \text{ mg/m}^3$ nicht abgesichert.

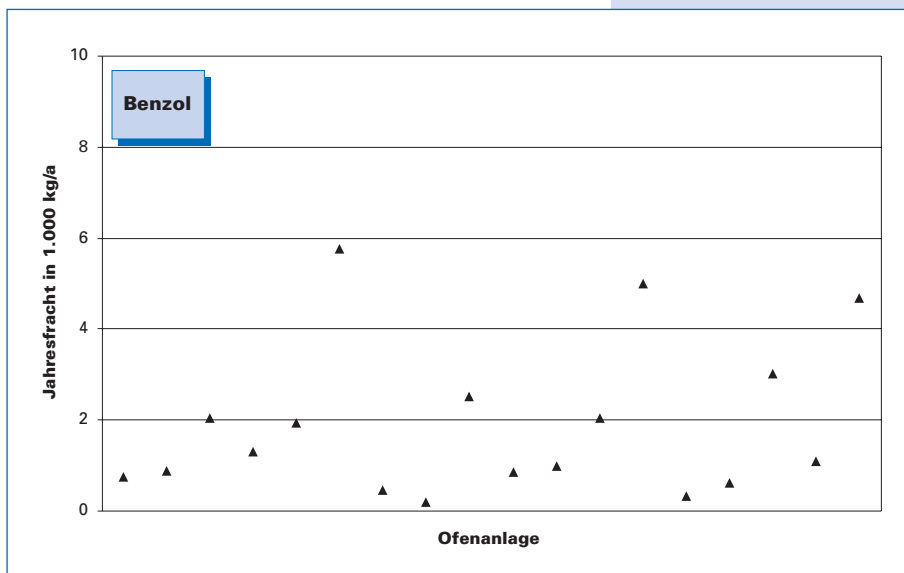


Bild 5-20: Benzol-Emissionen (Jahresfracht 2001) von 18 Drehofenanlagen.

5.11 Gasförmige anorganische Chlorverbindungen (HCl)

Rohmaterialien und Brennstoffe des Klinkerbrennprozesses enthalten als Nebenbestandteile Chloride. Sie werden beim Verfeuern der Brennstoffe oder Erhitzen des Brennguts freigesetzt und reagieren überwiegend mit den Alkalien aus dem Brenngut unter Bildung von Alkalichloriden. Diese zunächst dampfförmig vorliegenden Verbindungen kondensieren bei Temperaturen zwischen 700 °C

und 900 °C am Brenngut bzw. am Ofengasstaub, gelangen anschließend erneut in den Drehrohfen und verdampfen erneut. Dieser Kreislauf im Bereich zwischen Drehofen und Vorwärmer kann zur Bildung von Ansätzen führen. Über einen Gasabzug am Ofenlauf können Alkalichloridkreisläufe wirkungsvoll reduziert und damit Betriebsstörungen vermindert werden.

Gasförmige anorganische Chlorverbindungen werden beim Klinkerbrennprozess nicht oder nur in sehr geringen Mengen emittiert. Das Auftreten von Chlorwasserstoff (HCl) im Abgas kann aufgrund der basischen Ofengasatmosphäre praktisch ausgeschlossen werden. Werden gasförmige anorganische Chloride im Abgas von Drehofenanlagen nachgewiesen, so ist dies i. Allg. auf feinste Kornfraktionen von Alkalichloriden im Reingasstaub zurückzuführen. Sie können Messgasfilter passieren und das Vorliegen der gasförmigen Verbindungen vortäuschen.

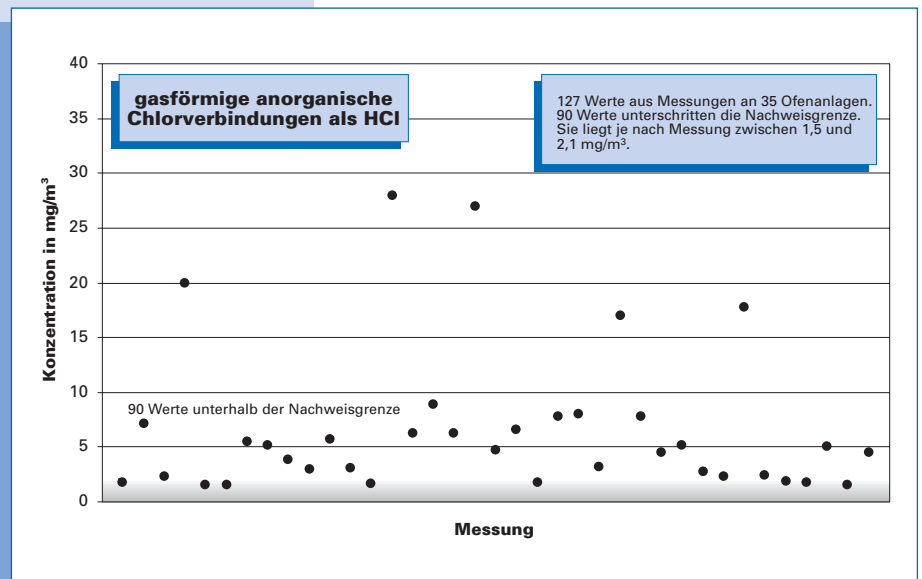


Bild 5-21: Messwerte (Jahr 2001) der Konzentrationen gasförmiger anorganischer Chlorverbindungen, berechnet als HCl, im Reingas von 35 Drehofenanlagen.

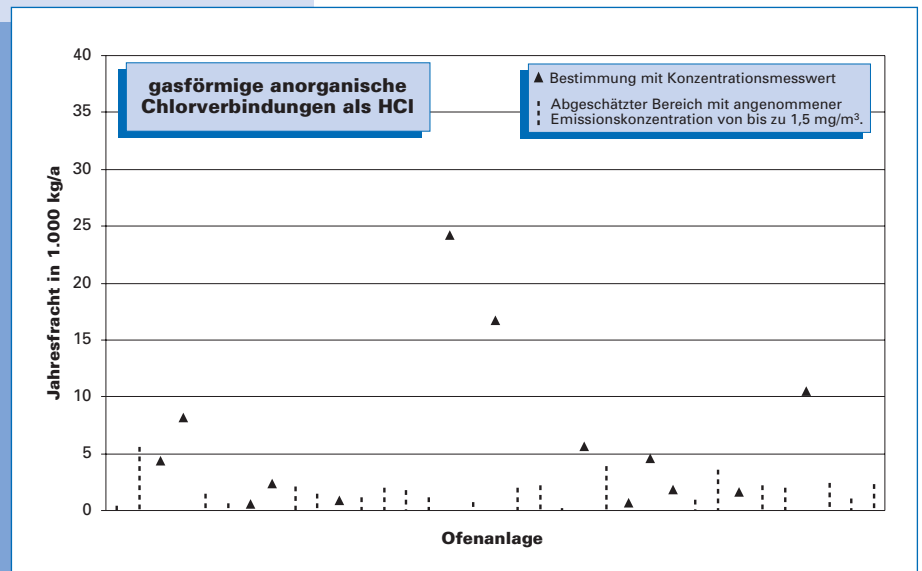


Bild 5-22: HCl-Emissionen (Jahresfracht 2001) von 35 Drehofenanlagen.

Bei Messungen unterhalb der Nachweisgrenze kann die Fracht nur abgeschätzt werden. Der Bereich möglicher Emissionen ist in diesen Fällen als gestrichelte Linie dargestellt, deren Obergrenze mit einer Konzentration von 1,5 mg/m³ berechnet wurde.

5.12 Gasförmige anorganische Fluorverbindungen (HF)

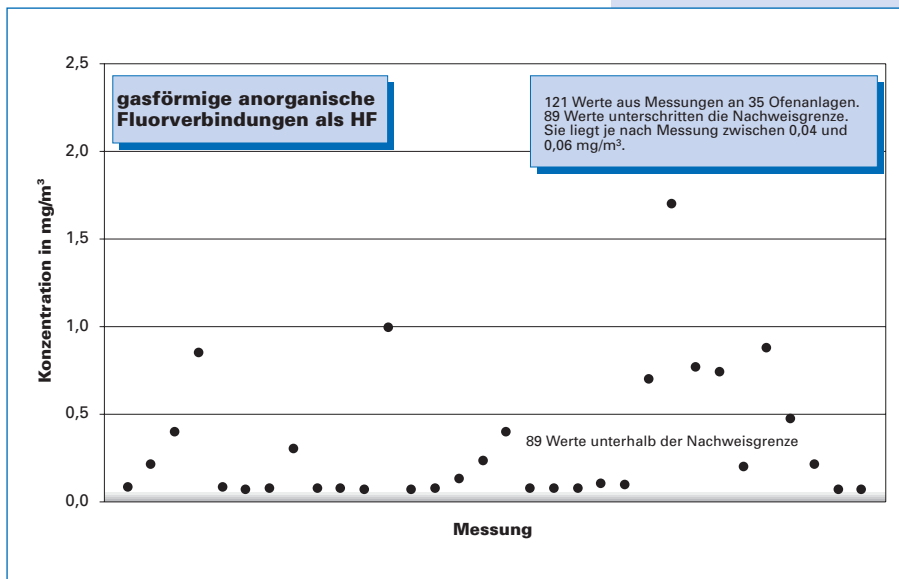


Bild 5-23: Messwerte (Jahr 2001) der Konzentration gasförmiger anorganischer Fluorverbindungen, berechnet als HF, im Reingas von 35 Drehofenanlagen.

Fluor liegt in Drehrohröfen zu 90 bis 95 % im Klinker und der Rest in Form des unter den Bedingungen des Brenn- betriebs stabilen Calcium- fluorids an Staub gebunden vor. Die Emission gasförmiger Fluorverbindungen, insbesondere auch von Fluor- wasserstoff, ist wegen des hohen Calcium-Überschusses praktisch ausgeschlossen. Feinste Staubfraktionen, die das Messgasfilter passieren, können bei Drehofen- anlagen der Zementindustrie geringe Gehalte an gasförmigen Fluorverbindungen vortäuschen.

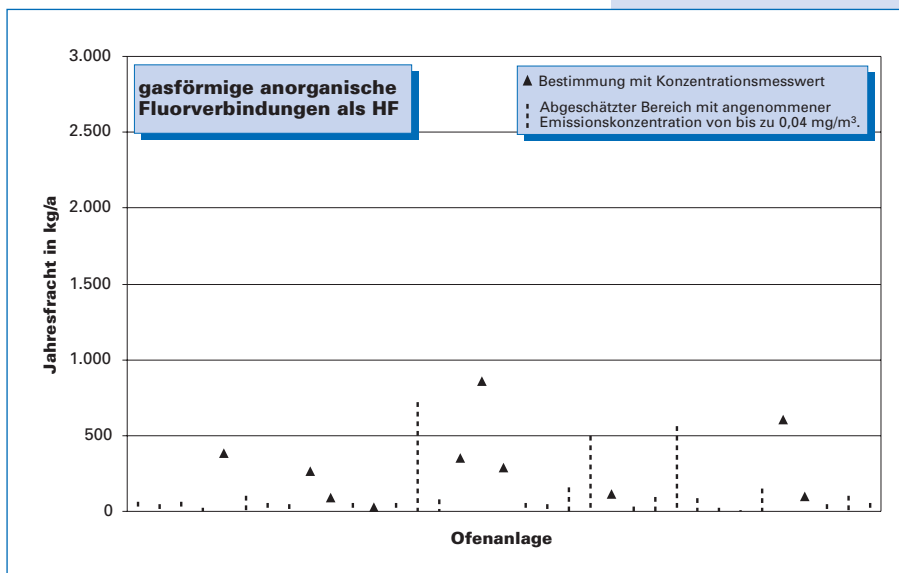


Bild 5-24: HF-Emissionen (Jahresfracht 2001) von 35 Drehofenanlagen. Bei Messungen unterhalb der Nachweisgrenze kann die Fracht nur abgeschätzt werden. Der Bereich möglicher Emissionen ist in diesen Fällen als gestrichelte Linie dargestellt, deren Obergrenze mit einer Konzentration von 0,04 mg/m³ berechnet wurde.

5.13 Spurenelemente

Für das Emissionsverhalten der einzelnen Elemente im Klinkerbrennprozess sind die Eintragssituation, das Verhalten in der Anlage sowie der Abscheidegrad der Entstaubungseinrichtung von Bedeutung. Die mit den Roh- und Brennstoffen dem Brennprozess zugeführten Spurenelemente können in Abhängigkeit von ihrer Flüchtigkeit ganz oder teilweise in den heißen Zonen des Vorwärmers und/oder Drehrohr-ofens verdampfen, mit den in der Gasphase vorliegenden Bestandteilen reagieren und in den kälteren Bereichen des Ofensystems auf dem Brenngut kondensieren. Je nach Flüchtigkeit und Betriebsbedingungen können sich Kreisläufe ausbilden, die entweder auf Ofen und Vorwärmer beschränkt bleiben oder auch die Mahltrocknungsanlage mit einschließen.

Spurenelemente aus den Brennstoffen gelangen zunächst in die Verbrennungsgase, werden jedoch aufgrund des Rückhaltevermögens von Ofen und Vorwärmer nur in äußerst geringem Maße emittiert. Tafel 5-4 enthält repräsentative Transferkoeffizienten für Drehofenanlagen mit Zyklonvorwärmer. Mit ihnen lässt sich berechnen, welcher Anteil der Spurenelemente aus den Brennstoffen mit dem Reingas emittiert wird.

Die in der Tafel aufgeführten Emissionsfaktoren sind dagegen höher als die jeweiligen Transferkoeffizienten. Sie berücksichtigen neben den brennstoffbedingten Emissionen auch die rohstoffbedingten Emissionen, die in der Regel deutlich überwiegen. Für die Emissionsfaktoren werden Bandbreiten angegeben, die sich aus Bilanzuntersuchungen ergaben. Auf Angaben für das Element Quecksilber wird verzichtet, da die Messergebnisse vor allem von den jeweiligen Betriebsbedingungen abhängen.

| Komponente | EF in % | TK in % |
|------------|--------------------|---------|
| Cadmium | < 0,01 bis < 0,2 | 0,003 |
| Thallium | < 0,01 bis < 1 | 0,02 |
| Antimon | < 0,01 bis < 0,05 | 0,0005 |
| Arsen | < 0,01 bis 0,02 | 0,0005 |
| Blei | < 0,01 bis < 0,2 | 0,002 |
| Chrom | < 0,01 bis < 0,05 | 0,0005 |
| Cobalt | < 0,01 bis < 0,05 | 0,0005 |
| Kupfer | < 0,01 bis < 0,05 | 0,0005 |
| Mangan | < 0,001 bis < 0,01 | 0,0005 |
| Nickel | < 0,01 bis < 0,05 | 0,0005 |
| Vanadium | < 0,01 bis < 0,05 | 0,0005 |

Tafel 5-4: Emissionsfaktoren (EF, emittierter Anteil des Gesamteintrags) und Transferkoeffizienten (TK, emittierter Anteil des Brennstoffeintrags) für Drehofenanlagen mit Zyklonvorwärmer.

Unter den Bedingungen des Klinkerbrennprozesses werden die nichtflüchtigen Elemente (z. B. Arsen, Vanadium, Nickel) vollständig in den Klinker eingebunden. Elemente wie Blei und Cadmium reagieren im Bereich zwischen Drehrohröfen und Vorwärmer bevorzugt mit den im Überschuss zur Verfügung stehenden Chloriden und Sulfaten zu schwerflüchtigen Verbindungen. Aufgrund des hohen Oberflächenangebots kondensieren diese Verbindungen bei Temperaturen zwischen 700 °C und 900 °C an den Brenngutpartikeln. Die im Ofen-Vorwärmer-System gespeicherten schwerflüchtigen Elemente werden so im Zyklonvorwärmer wieder abgeschieden und verbleiben praktisch vollständig im Klinker.

Thallium und seine Verbindungen kondensieren im oberen Bereich des Zyklonvorwärmers bei Temperaturen zwischen 450 °C und 500 °C, so dass sich zwischen Vorwärmer, Rohmaterialtrocknung und Abgasreinigungsanlage ein Kreislauf ausbilden kann.

Quecksilber und seine Verbindungen werden in Ofen und Vorwärmer nicht abgeschieden. Auf dem Abgasweg kondensieren sie infolge der Abkühlung des Gases und werden von den Rohmaterialpartikeln teilweise adsorbiert. Dieser Anteil wird im Ofenabgasfilter abgeschieden.

Aufgrund des Verhaltens der Spurenelemente beim Klinkerbrennprozess sowie der hohen Abscheideleistung der Entstaubungseinrichtungen liegen die Emissionskonzentrationen der Spurenelemente insgesamt auf einem niedrigen Niveau. So befinden sich die gemessenen Mittelwerte des Jahres 2001 der in der 17. BImSchV genannten Spurenelemente nur in ca. 20 % aller Fälle oberhalb der Nachweisgrenze.

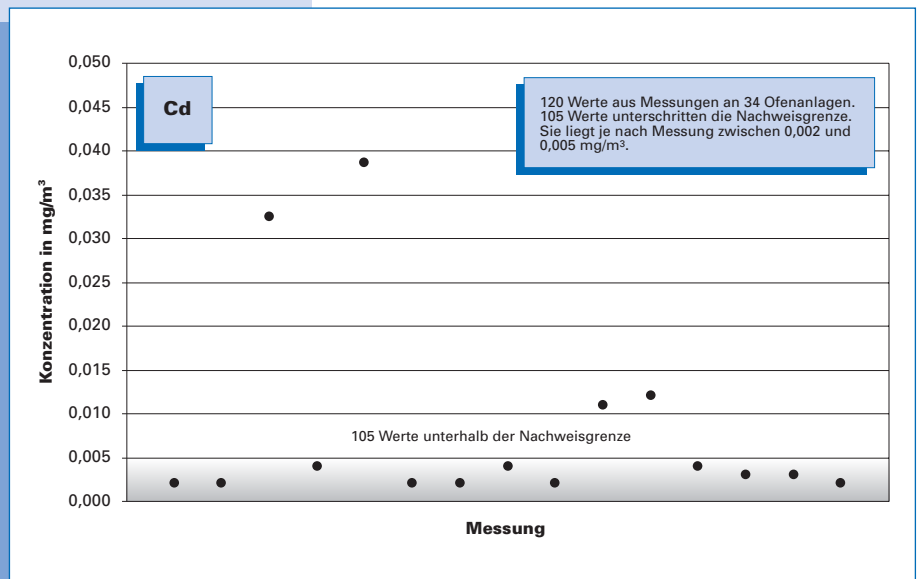


Bild 5-25: Messwerte (Jahr 2001) der Cadmium-Konzentration im Reingas von 34 Drehofenanlagen.

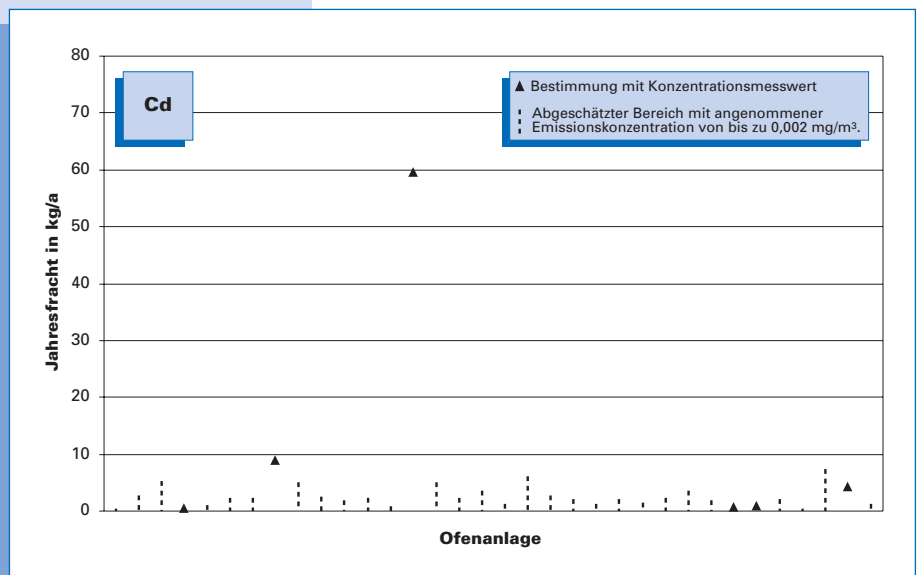


Bild 5-26: Cadmium-Emissionen (Jahresfrachten 2001) von 34 Drehofenanlagen. Bei Messungen unterhalb der Nachweisgrenze kann die Fracht nur abgeschätzt werden. Der Bereich möglicher Emissionen ist in diesen Fällen als gestrichelte Linie dargestellt, deren Obergrenze mit einer Konzentration von 0,002 mg/m³ berechnet wurde.

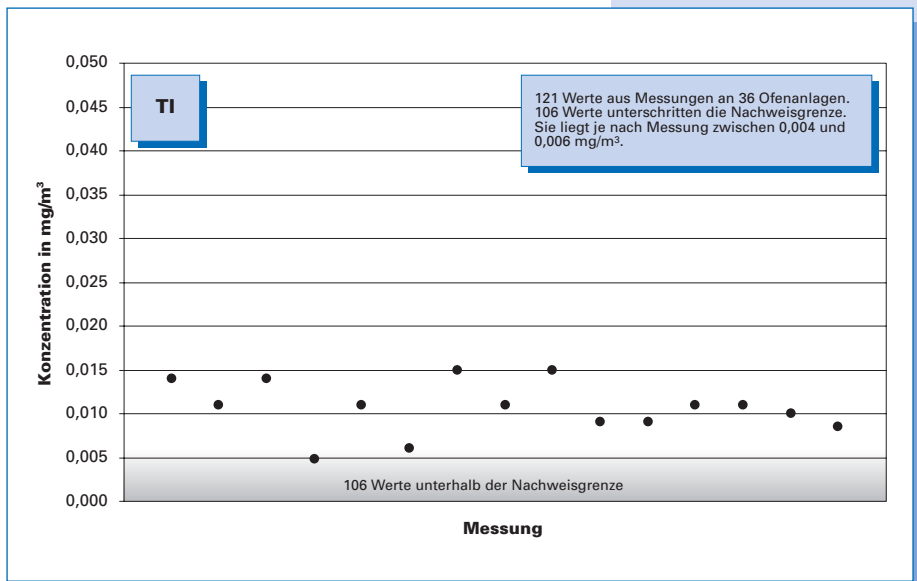


Bild 5-27: Messwerte (Jahr 2001) der Thallium-Konzentration im Reingas von 36 Drehofenanlagen.

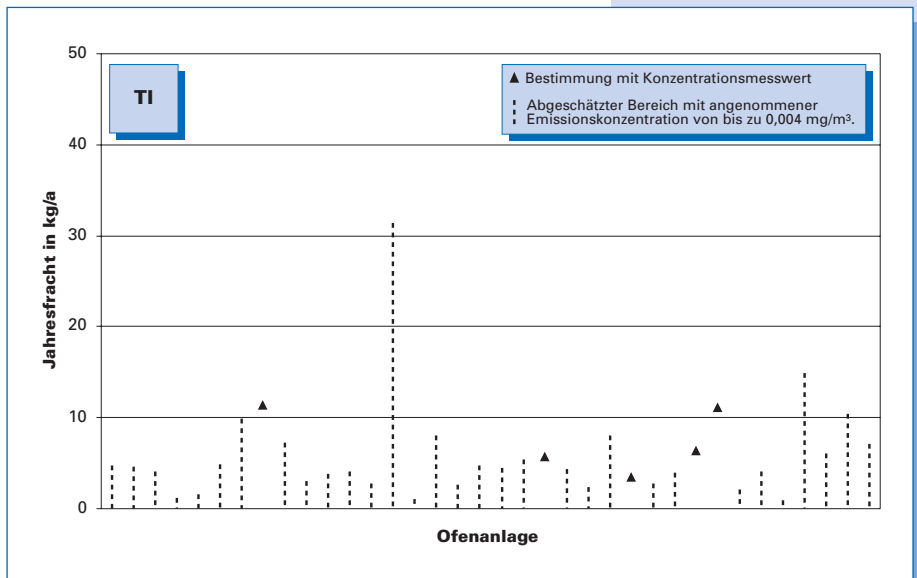


Bild 5-28: Thallium-Emissionen (Jahresfracht 2001) von 36 Drehofenanlagen. Bei Messungen unterhalb der Nachweisgrenze kann die Fracht nur abgeschätzt werden. Der Bereich möglicher Emissionen ist in diesen Fällen als gestrichelte Linie dargestellt, deren Obergrenze mit einer Konzentration von 0,004 mg/m³ berechnet wurde.

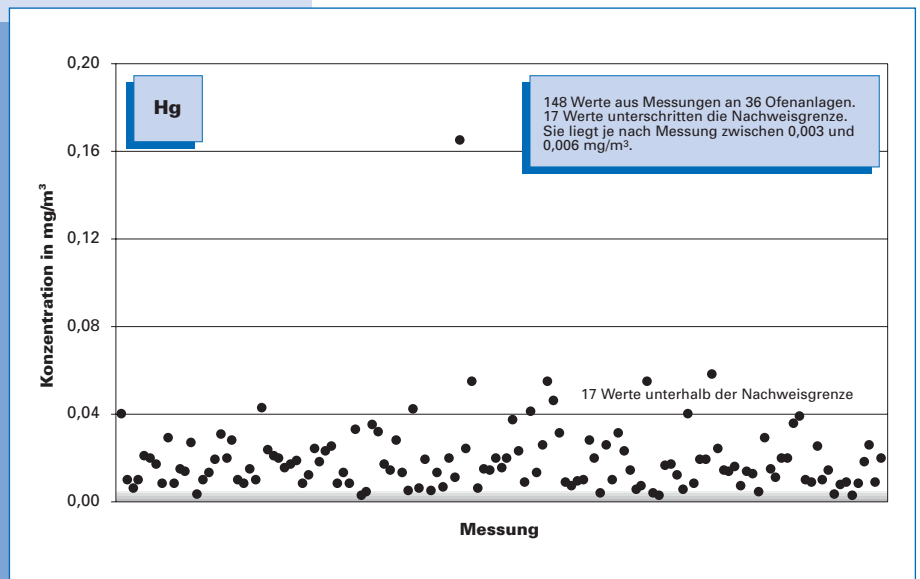


Bild 5-29: Messwerte (Jahr 2001) der Quecksilber-Konzentration im Reingas von 36 Drehofenanlagen.

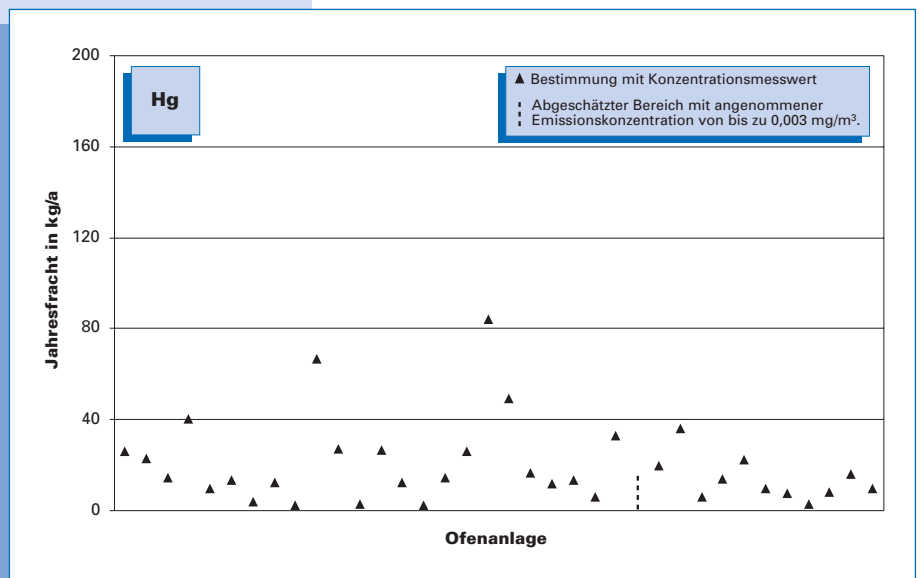


Bild 5-30: Quecksilber-Emissionen (Jahresfracht 2001) von 36 Drehofenanlagen. Bei Messungen unterhalb der Nachweisgrenze kann die Fracht nur abgeschätzt werden. Der Bereich möglicher Emissionen ist in diesen Fällen als gestrichelte Linie dargestellt, deren Obergrenze mit einer Konzentration von 0,003 mg/m³ berechnet wurde.

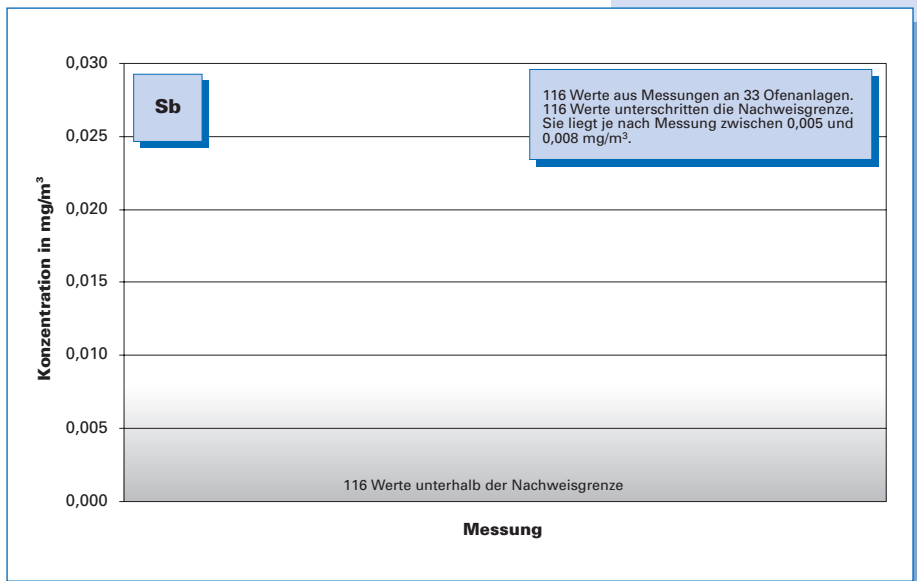


Bild 5-31: Messwerte (Jahr 2001) der Antimon-Konzentration im Reingas von 33 Drehofenanlagen.

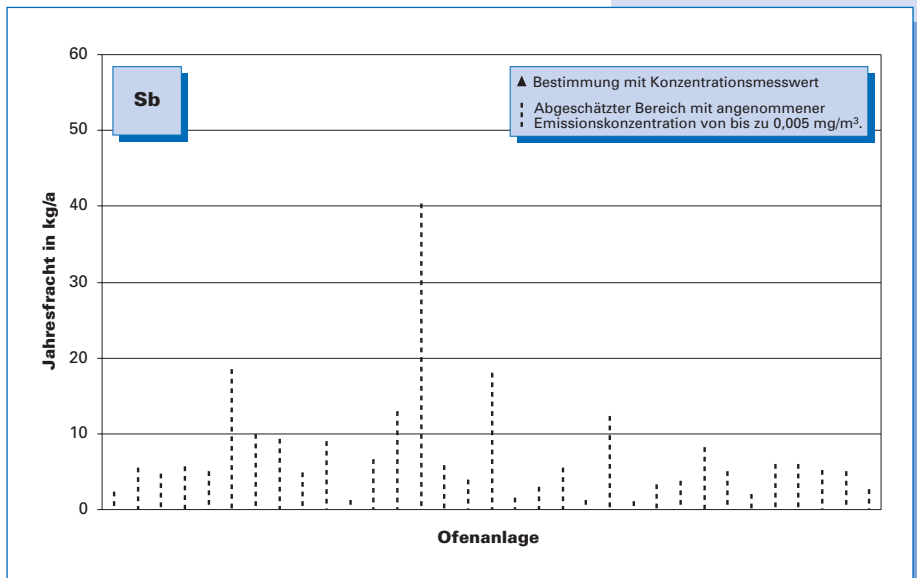


Bild 5-32: Antimon-Emissionen (Jahresfrachten 2001) von 33 Drehofenanlagen.
Bei Messungen unterhalb der Nachweisgrenze kann die Fracht nur abgeschätzt werden. Der Bereich möglicher Emissionen ist in diesen Fällen als gestrichelte Linie dargestellt, deren Obergrenze mit einer Konzentration von 0,005 mg/m³ berechnet wurde.

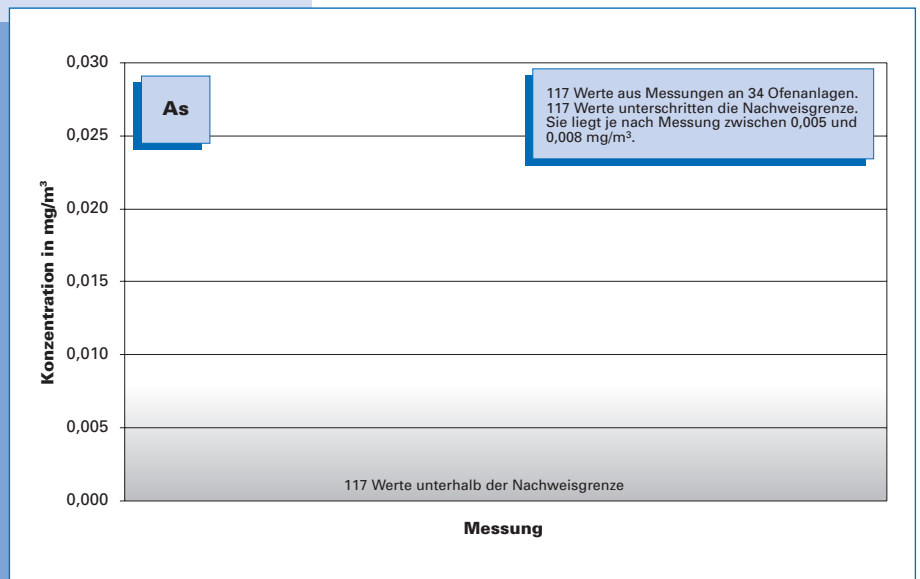


Bild 5-33: Messwerte (Jahr 2001) der Arsenkonzentration im Reingas von 34 Drehofenanlagen.

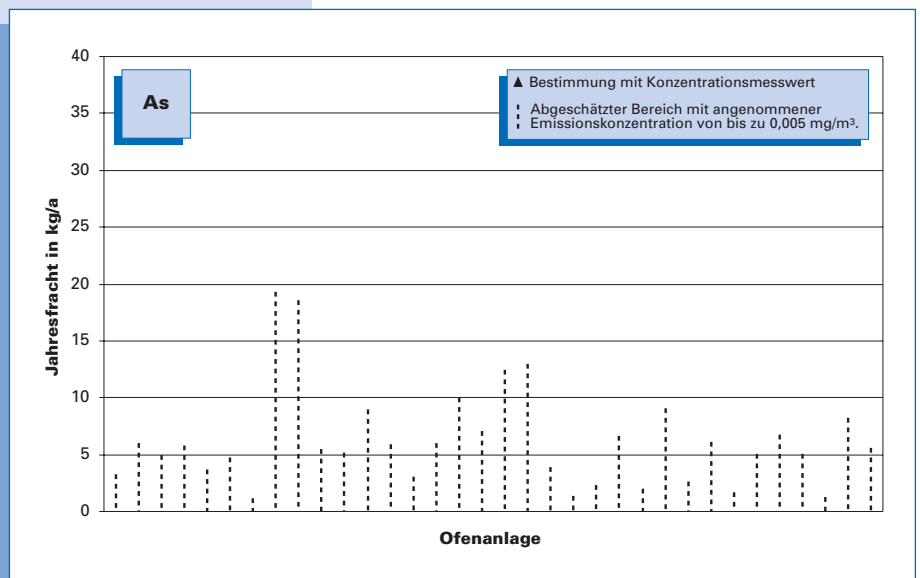


Bild 5-34: Arsen-Emissionen (Jahresfracht 2001) von 34 Drehofenanlagen.
Bei Messungen unterhalb der Nachweisgrenze kann die Fracht nur abgeschätzt werden. Der Bereich möglicher Emissionen ist in diesen Fällen als gestrichelte Linie dargestellt, deren Obergrenze mit einer Konzentration von 0,005 mg/m³ berechnet wurde.

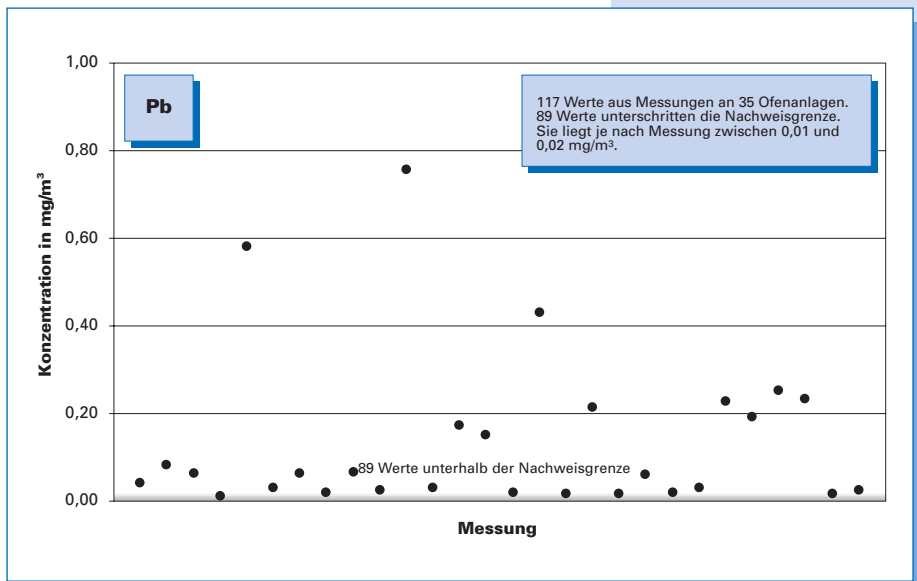


Bild 5-35: Messwerte (Jahr 2001) der Blei-Konzentration im Reingas von 35 Drehofenanlagen.

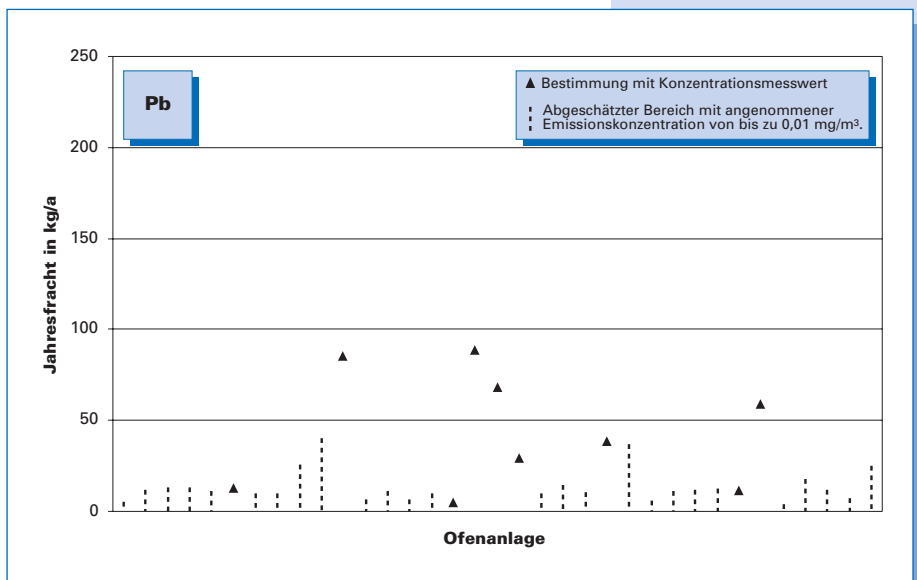


Bild 5-36: Blei-Emissionen (Jahresfracht 2001) von 35 Drehofenanlagen.
 Bei Messungen unterhalb der Nachweisgrenze kann die Fracht nur abgeschätzt werden. Der Bereich möglicher Emissionen ist in diesen Fällen als gestrichelte Linie dargestellt, deren Obergrenze mit einer Konzentration von 0,01 mg/m³ berechnet wurde.

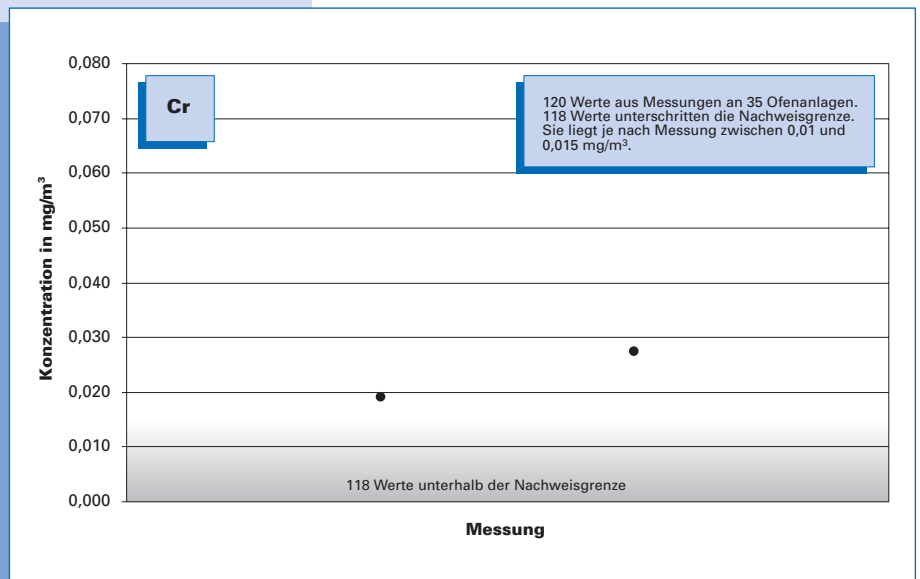


Bild 5-37: Messwerte (Jahr 2001) der Chrom-Konzentration im Reingas von 35 Drehofenanlagen.

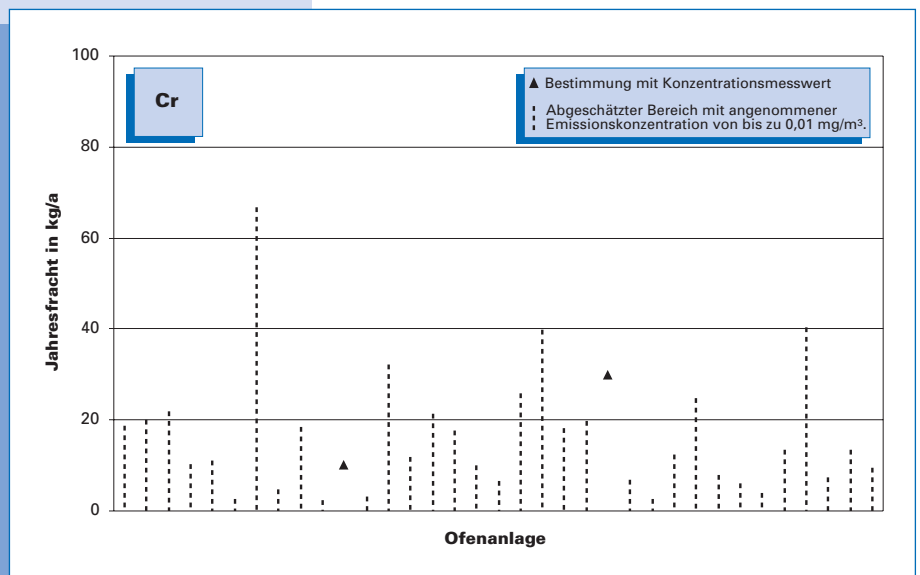


Bild 5-38: Chrom-Emissionen (Jahresfracht 2001) von 35 Drehofenanlagen.
 Bei Messungen unterhalb der Nachweisgrenze kann die Fracht nur abgeschätzt werden. Der Bereich möglicher Emissionen ist in diesen Fällen als gestrichelte Linie dargestellt, deren Obergrenze mit einer Konzentration von 0,01 mg/m³ berechnet wurde.

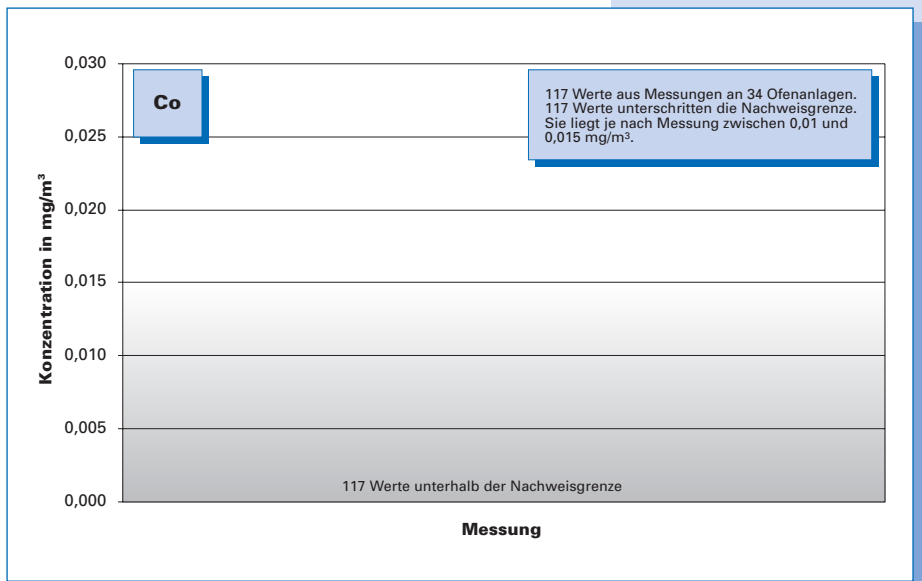


Bild 5-39: Messwerte (Jahr 2001) der Cobalt-Konzentration im Reingas von 34 Drehofenanlagen.

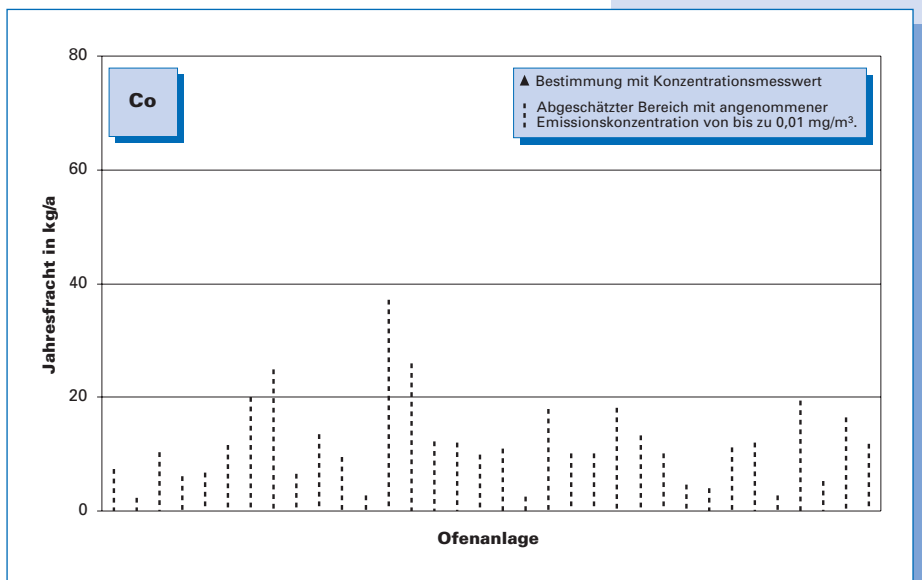


Bild 5-40: Cobalt-Emissionen (Jahresfracht 2001) von 34 Drehofenanlagen.
Bei Messungen unterhalb der Nachweisgrenze kann die Fracht nur abgeschätzt werden. Der Bereich möglicher Emissionen ist in diesen Fällen als gestrichelte Linie dargestellt, deren Obergrenze mit einer Konzentration von 0,01 mg/m³ berechnet wurde.

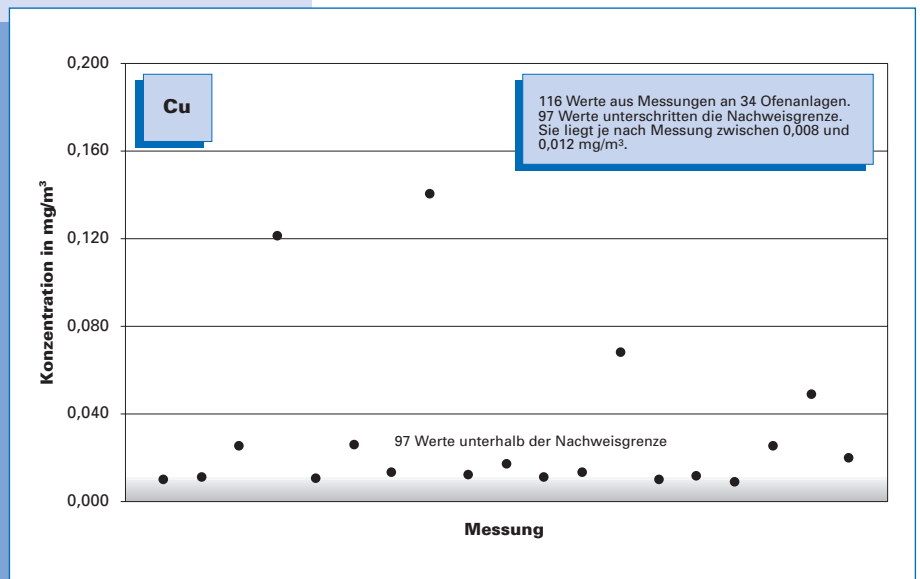


Bild 5-41: Messwerte (Jahr 2001) der Kupferkonzentration im Reingas von 34 Drehofenanlagen.

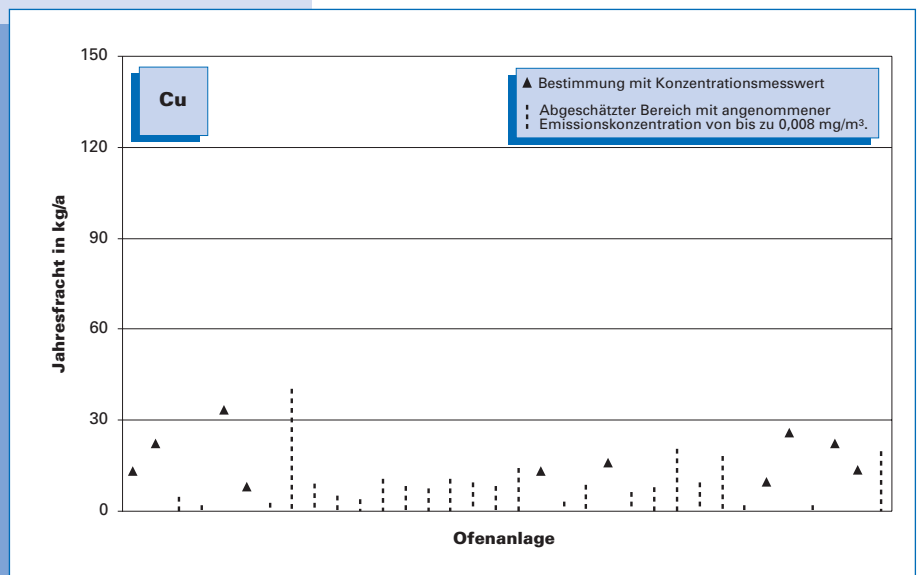


Bild 5-42: Kupfer-Emissionen (Jahresfracht 2001) von 34 Drehofenanlagen.
 Bei Messungen unterhalb der Nachweisgrenze kann die Fracht nur abgeschätzt werden. Der Bereich möglicher Emissionen ist in diesen Fällen als gestrichelte Linie dargestellt, deren Obergrenze mit einer Konzentration von 0,008 mg/m³ berechnet wurde.

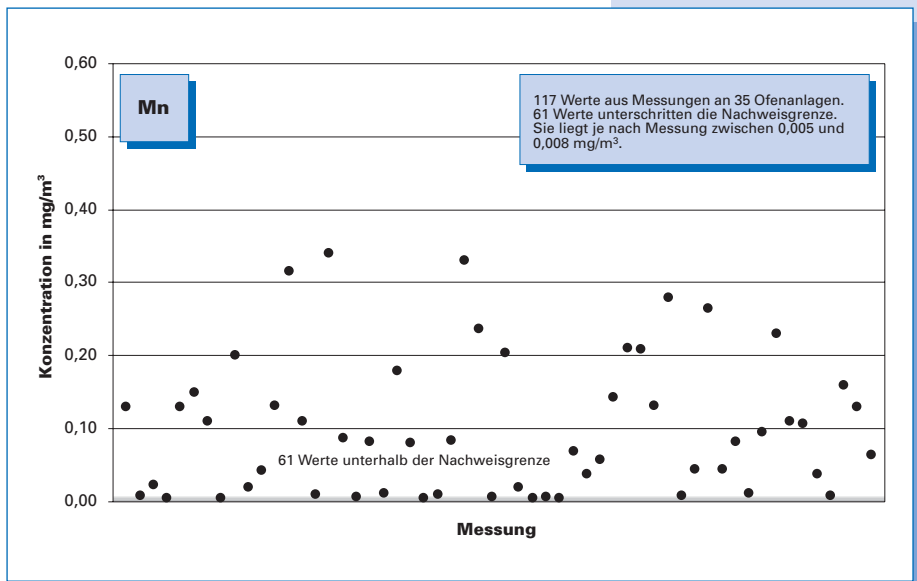


Bild 5-43: Messwerte (Jahr 2001) der Mangan-Konzentration im Reingas von 35 Drehofenanlagen.

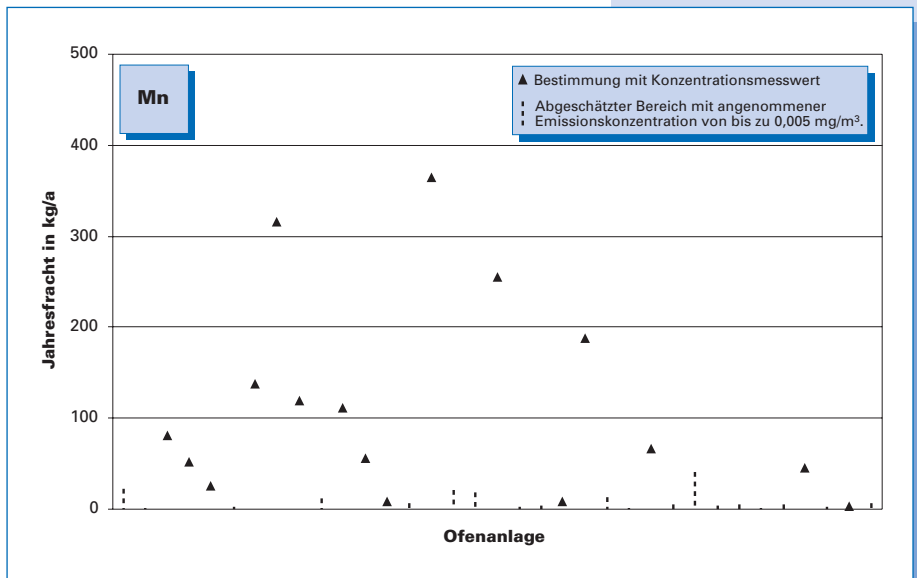


Bild 5-44: Mangan-Emissionen (Jahresfracht 2001) von 35 Drehofenanlagen.
 Bei Messungen unterhalb der Nachweisgrenze kann die Fracht nur abgeschätzt werden. Der Bereich möglicher Emissionen ist in diesen Fällen als gestrichelte Linie dargestellt, deren Obergrenze mit einer Konzentration von 0,005 mg/m³ berechnet wurde.

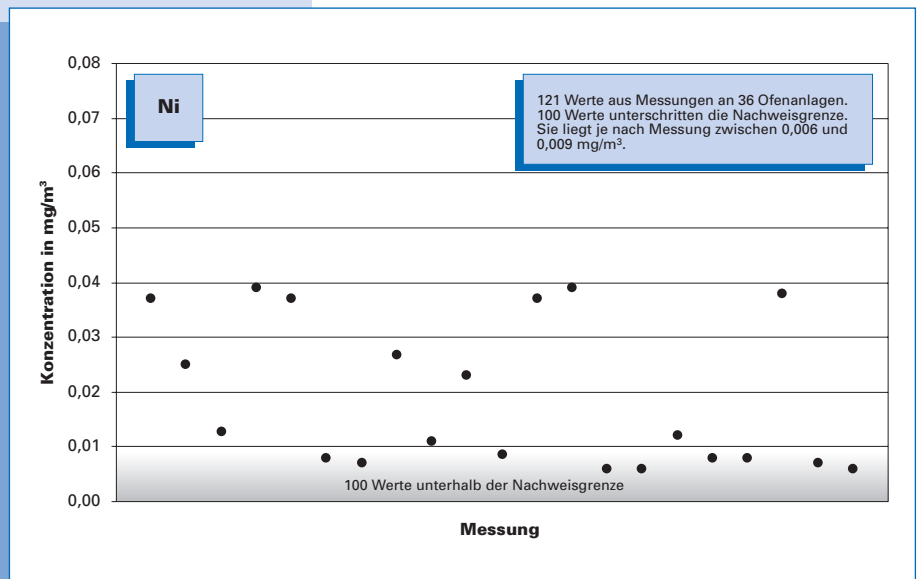


Bild 5-45: Messwerte (Jahr 2001) der Nickel-Konzentration im Reingas von 36 Drehofenanlagen.

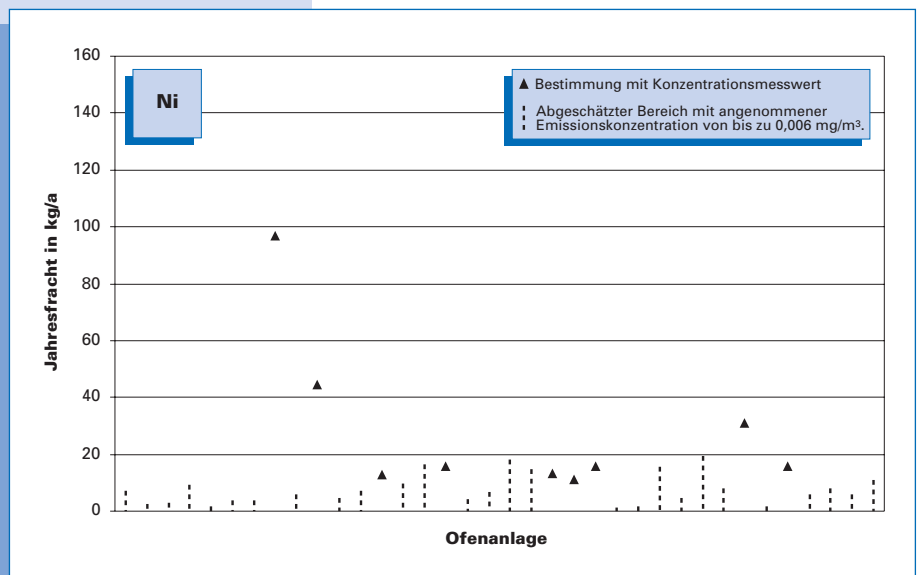


Bild 5-46: Nickel-Emissionen (Jahresfracht 2001) von 36 Drehofenanlagen. Bei Messungen unterhalb der Nachweisgrenze kann die Fracht nur abgeschätzt werden. Der Bereich möglicher Emissionen ist in diesen Fällen als gestrichelte Linie dargestellt, deren Obergrenze mit einer Konzentration von 0,006 mg/m³ berechnet wurde.

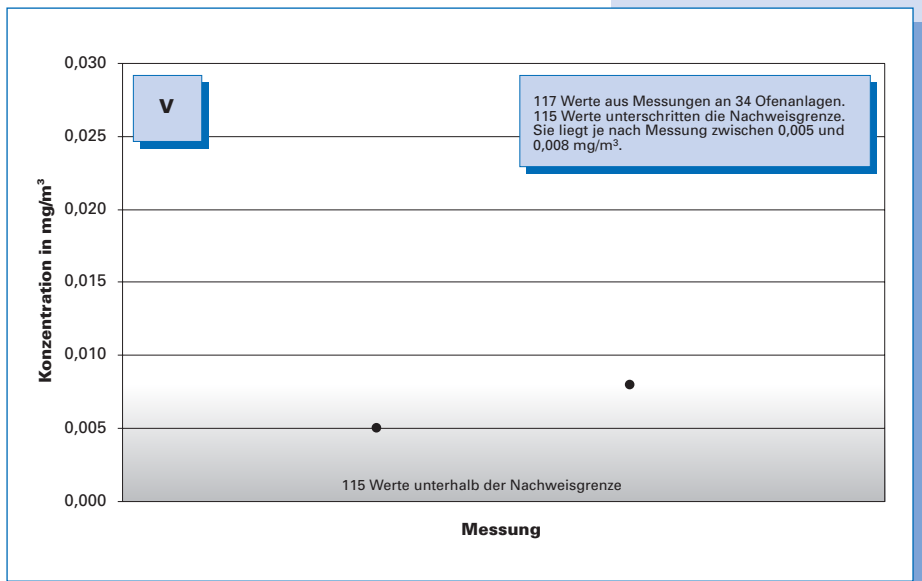


Bild 5-47: Messwerte (Jahr 2001) der Vanadium-Konzentration im Reingas von 34 Drehofenanlagen.

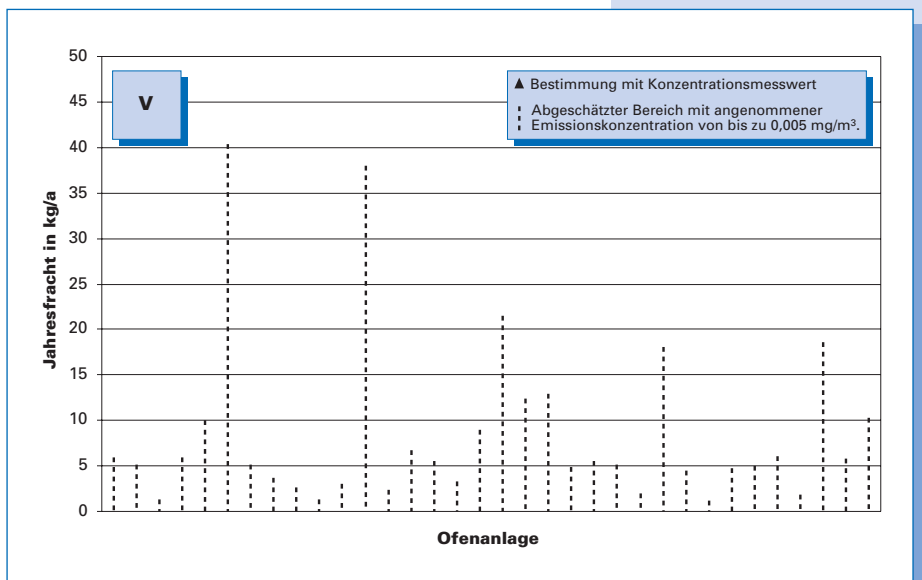


Bild 5-48: Vanadium-Emissionen (Jahresfracht 2001) von 34 Drehofenanlagen.
Bei Messungen unterhalb der Nachweisgrenze kann die Fracht nur abgeschätzt werden. Der Bereich möglicher Emissionen ist in diesen Fällen als gestrichelte Linie dargestellt, deren Obergrenze mit einer Konzentration von 0,005 mg/m³ berechnet wurde.

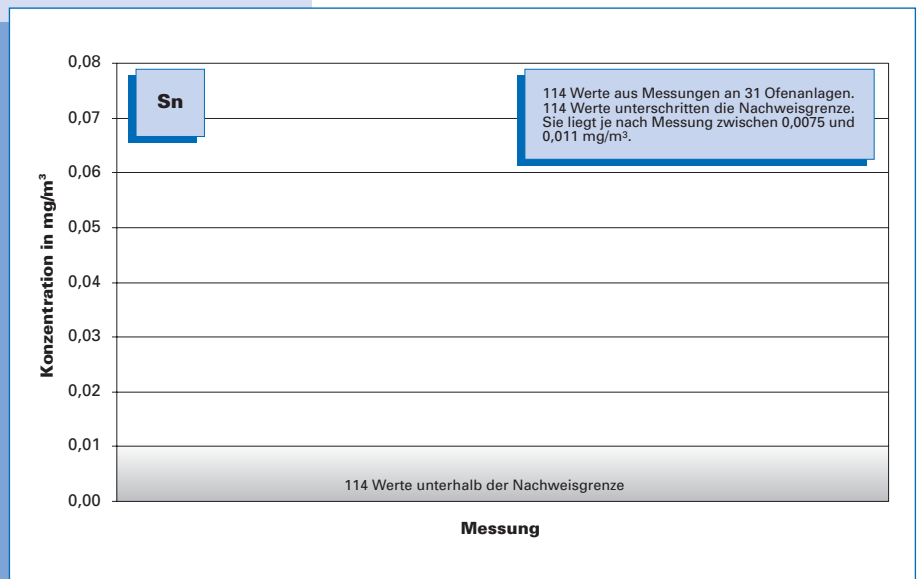


Bild 5-49: Messwerte (Jahr 2001) der Zinn-Konzentration im Reingas von 31 Drehofenanlagen.

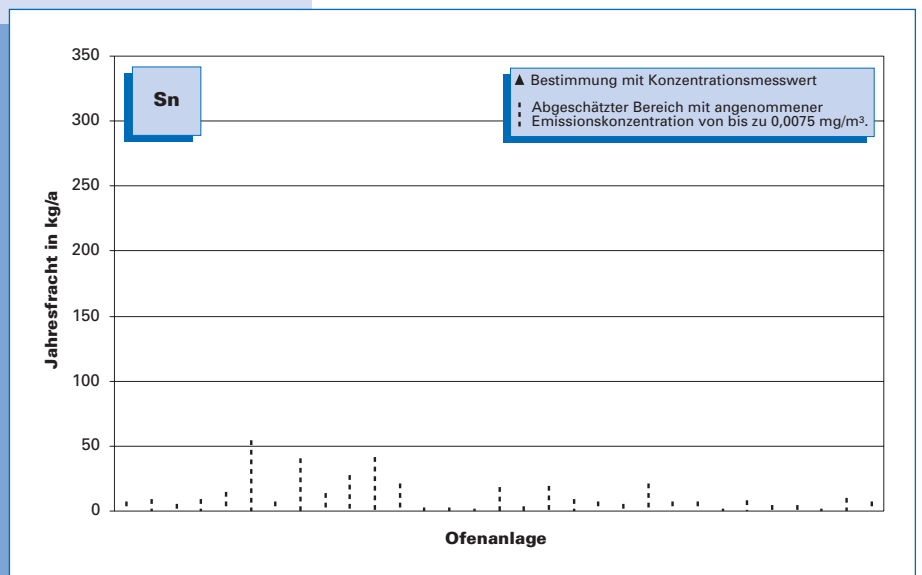


Bild 5-50: Zinn-Emissionen (Jahresfracht 2001) von 31 Drehofenanlagen.
Bei Messungen unterhalb der Nachweisgrenze kann die Fracht nur abgeschätzt werden. Der Bereich möglicher Emissionen ist in diesen Fällen als gestrichelte Linie dargestellt, deren Obergrenze mit einer Konzentration von 0,0075 mg/m³ berechnet wurde.

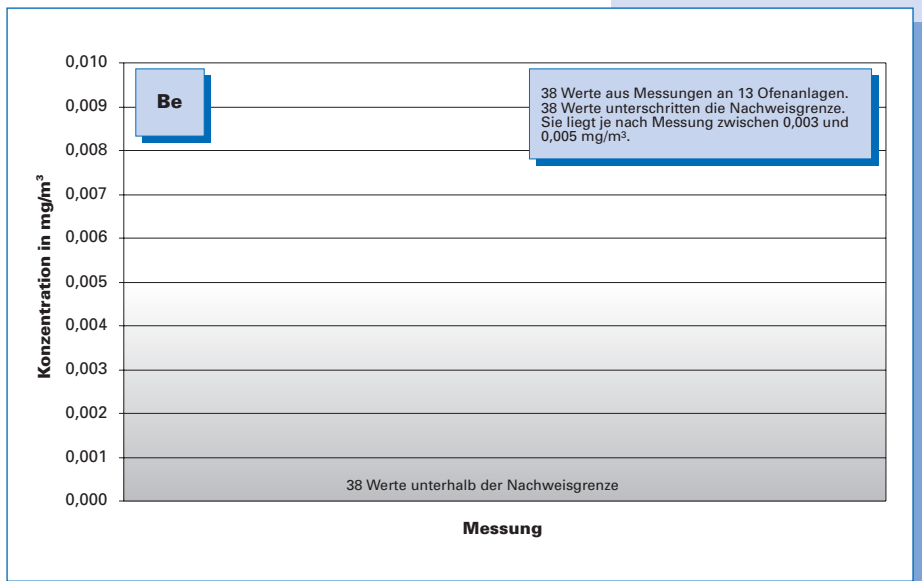


Bild 5-51: Messwerte (Jahr 2001) der Beryllium-Konzentration im Reingas von 13 Drehofenanlagen.

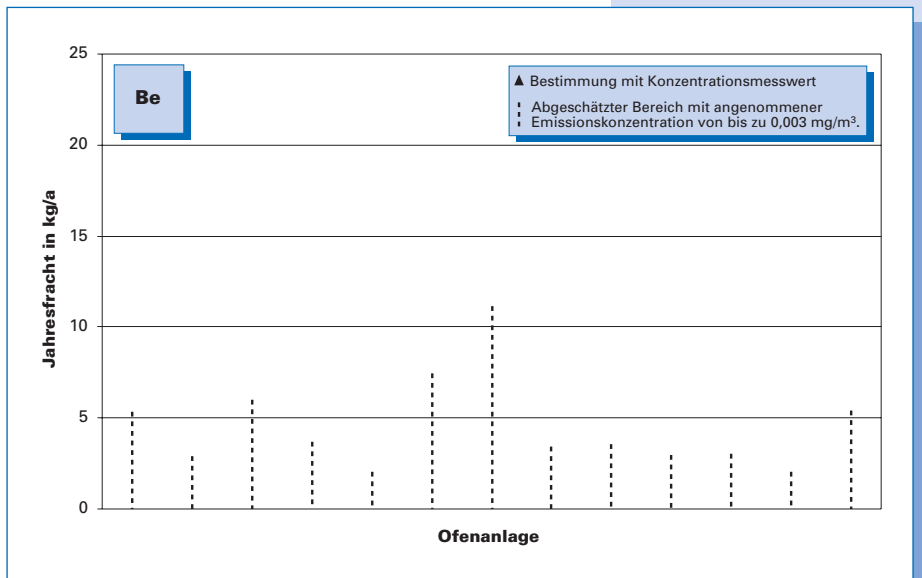


Bild 5-52: Beryllium-Emissionen (Jahresfracht 2001) von 13 Drehofenanlagen.
Bei Messungen unterhalb der Nachweisgrenze kann die Fracht nur abgeschätzt werden. Der Bereich möglicher Emissionen ist in diesen Fällen als gestrichelte Linie dargestellt, deren Obergrenze mit einer Konzentration von 0,003 mg/m³ berechnet wurde.

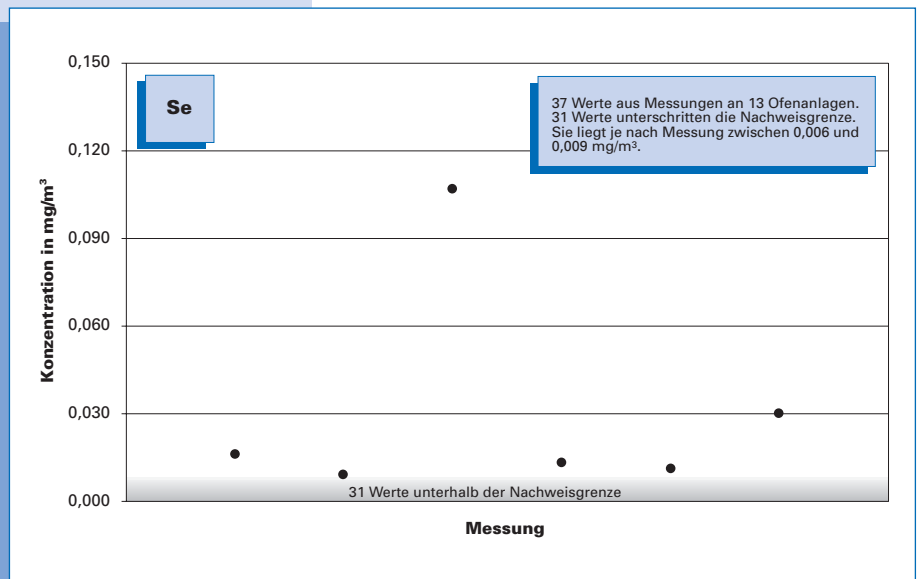


Bild 5-53: Messwerte (Jahr 2001) der Selenkonzentration im Reingas von 13 Drehofenanlagen.

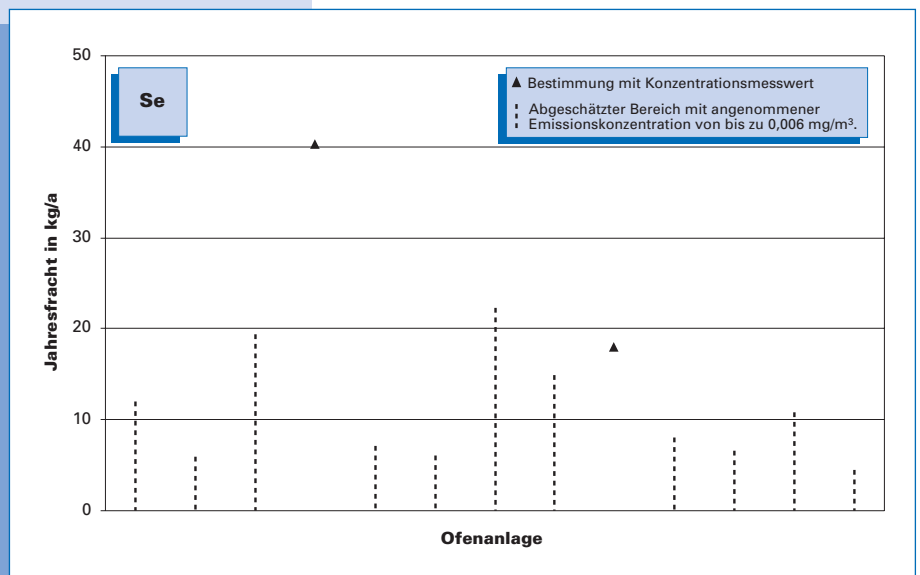


Bild 5-54: Selen-Emissionen (Jahresfracht 2001) von 13 Drehofenanlagen. Bei Messungen unterhalb der Nachweisgrenze kann die Fracht nur abgeschätzt werden. Der Bereich möglicher Emissionen ist in diesen Fällen als gestrichelte Linie dargestellt, deren Obergrenze mit einer Konzentration von 0,006 mg/m³ berechnet wurde.

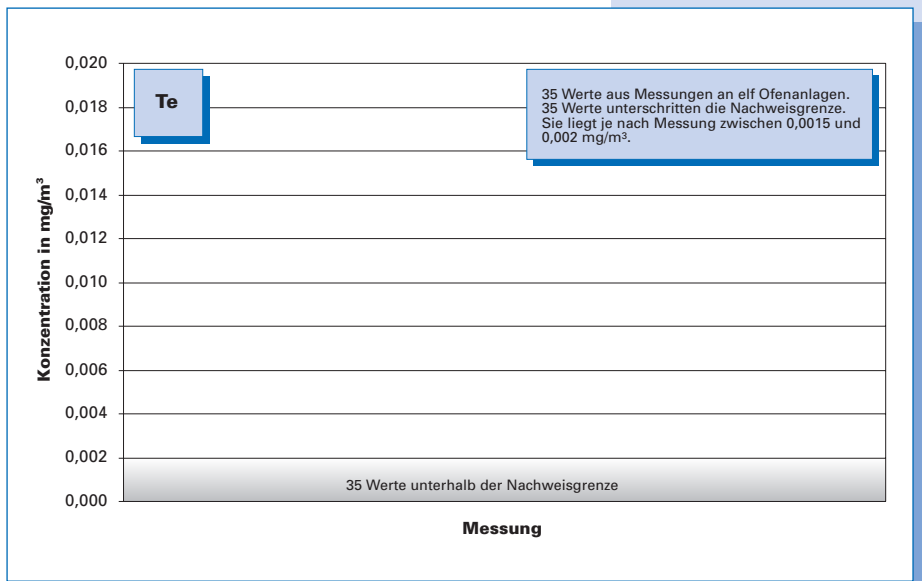


Bild 5-55: Messwerte (Jahr 2001) der Tellur-Konzentration im Reingas von elf Drehofenanlagen.

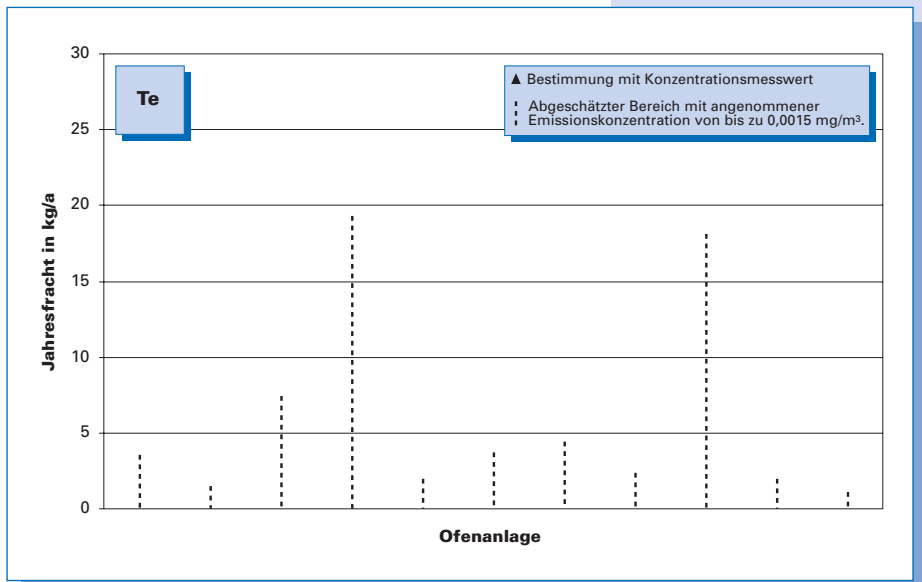


Bild 5-56: Tellur-Emissionen (Jahresfracht 2001) von elf Drehofenanlagen.
Bei Messungen unterhalb der Nachweisgrenze kann die Fracht nur abgeschätzt werden. Der Bereich möglicher Emissionen ist in diesen Fällen als gestrichelte Linie dargestellt, deren Obergrenze mit einer Konzentration von 0,0015 mg/m³ berechnet wurde.

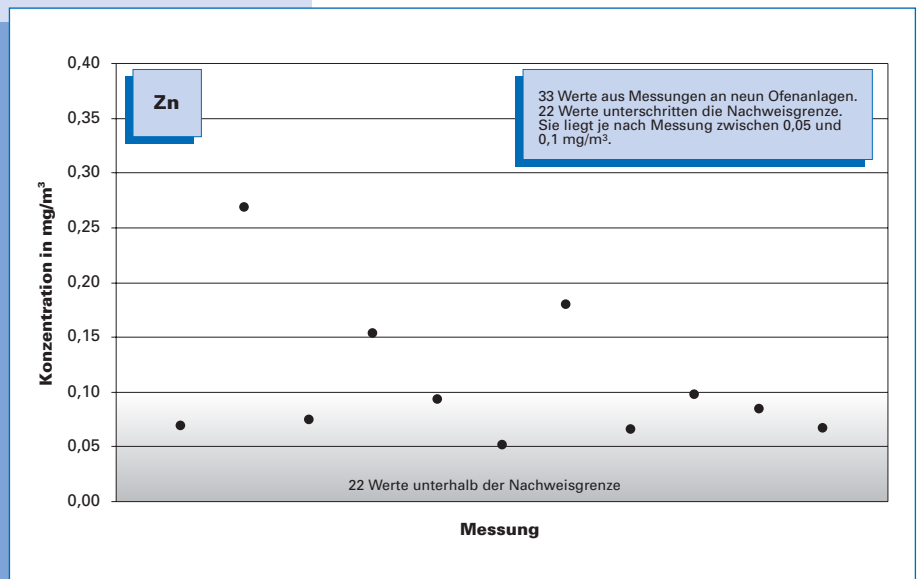


Bild 5-57: Messwerte (Jahr 2001) der Zink-Konzentration im Reingas von neun Drehofenanlagen.

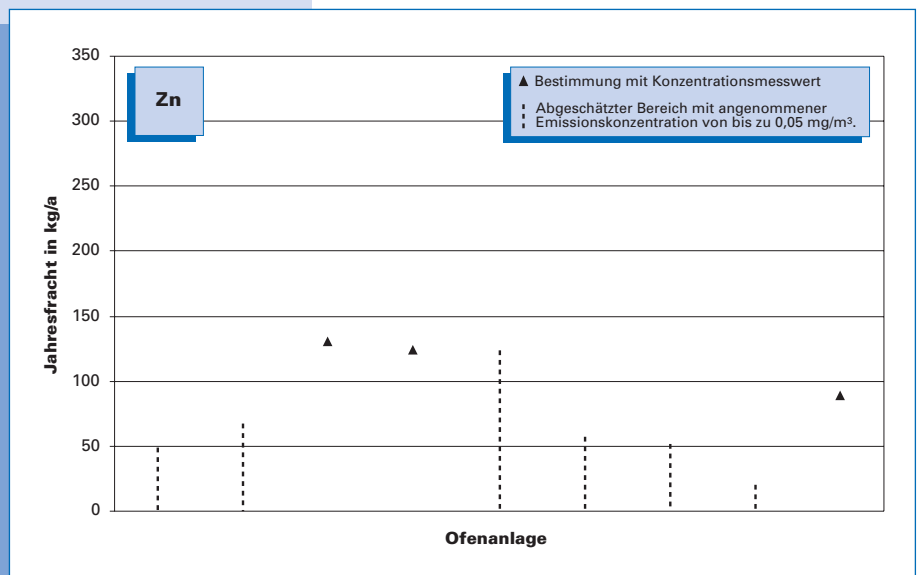


Bild 5-58: Zink-Emissionen (Jahresfracht 2001) von neun Drehofenanlagen.
 Bei Messungen unterhalb der Nachweisgrenze kann die Fracht nur abgeschätzt werden. Der Bereich möglicher Emissionen ist in diesen Fällen als gestrichelte Linie dargestellt, deren Obergrenze mit einer Konzentration von 0,05 mg/m³ berechnet wurde.

Literatur

- [1] Zahlen und Daten 2001/2002
Bundesverband der Deutschen Zementindustrie e. V.,
Köln
- [2] Tätigkeitsbericht 1999 – 2001
Verein Deutscher Zementwerke e. V., Düsseldorf
- [3] Umfrage des Forschungsinstituts der Zementindustrie
2002
Verein Deutscher Zementwerke e. V., Düsseldorf
- [4] Verminderung der CO₂-Emission
Umfrage zum Monitoring-Bericht 2000/2001
Verein Deutscher Zementwerke e. V., Düsseldorf
- [5] Guidance Document for EPER Implementation.
European Commission Directorate-General for
Environment, November 2000

Ergänzende Literatur

Umweltdaten der deutschen Zementindustrie (1998 - 2000)
Verein Deutscher Zementwerke e. V., Düsseldorf

Zement-Taschenbuch 2002
Verein Deutscher Zementwerke e. V., Düsseldorf

Ökologische Positionierung von Zement und Beton
InformationsZentrum Beton GmbH, Köln
Bundesverband der Deutschen Zementindustrie e. V., Köln
Verein Deutscher Zementwerke e. V., Düsseldorf, 1999

Naturschutz und Zementindustrie (Projektteil 1)
Bundesverband der Deutschen Zementindustrie e. V., Köln
Verein Deutscher Zementwerke e. V., Düsseldorf

Beton – Hart im Nehmen, Stark in der Leistung, Fair zur
Umwelt
Verein Deutscher Zementwerke e. V., Düsseldorf

Altöl – Wo Abfall Wunder wirkt
Verein Deutscher Zementwerke e. V., Düsseldorf

Alte Steinbrüche – Neues Leben
Verein Deutscher Zementwerke e. V., Düsseldorf

Richtlinie VDI 2094: Emissionsminderung Zementwerke

Norm DIN 1164-1. Zement: Teil 1: Zusammensetzung,
Anforderungen

Norm DIN EN 197-1 2001-02. Zement: Teil 1:
Zusammensetzung, Anforderungen und
Konformitätskriterien von Normalzement;
Deutsche Fassung EN 197-1: 2000

Entscheidung der Kommission vom 17. Juli 2000 über den
Aufbau eines Europäischen Schadstoffemissionsregisters
(EPER) gemäß Artikel 15 der Richtlinie 96/61/EG
(2000/479/EG)

Copyright/Herausgeber:

VDZ Verein Deutscher Zementwerke e. V.

Postfach 30 10 63, D-40410 Düsseldorf

Tannenstraße 2, D-40476 Düsseldorf

Telefon: (02 11) 45 78-1

Telefax: (02 11) 45 78-296

E-Mail: info@vdz-online.de

Internet: <http://www.vdz-online.de>

Alle Rechte vorbehalten

Veröffentlicht durch den Verein Deutscher Zementwerke e. V.

Gesamtproduktion: Verlag Bau+Technik GmbH, Düsseldorf

Redaktionsschluss: August 2002



Verein
Deutscher Zementwerke e.V.