TEXTE

202/2020

Abfallmitverbrennung in Zementwerken

Sachverständigengutachten

Für Mensch & Umwelt

Umwelt Bundesamt

TEXTE 202/2020

Projektnummer 111391
FB000422

Abfallmitverbrennung in Zementwerken

Sachverständigengutachten

von

Dr. Barbara Zeschmar-Lahl
BZL Kommunikation und Projektsteuerung GmbH, Oyten

Dr. Harald Schönberger
Gottenheim

Dipl.-Ing. (ETH) Josef Waltisberg
Holderbank (Schweiz)

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Impressum

Herausgeber
Umweltbundesamt
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Tel: +49 340-2103-0
Fax: +49 340-2103-2285
info@umweltbundesamt.de
Internet: www.umweltbundesamt.de

/umweltbundesamt.de
/umweltbundesamt

Durchführung der Studie:
BZL Kommunikation und Projektsteuerung GmbH
Lindenstr. 33
28876 Oyten

Abschlussdatum:
August 2020

Redaktion:
Fachgebiet III 2.2 „Ressourcenschonung, Stoffkreisläufe, Mineral- & Metallindustrie"
Maja Bernicke

Publikationen als pdf:
http://www.umweltbundesamt.de/publikationen

ISSN 1862-4804

Dessau-Roßlau, November 2020

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei der Autorin und den Autoren.

Kurzbeschreibung: Abfallmitverbrennung in Zementwerken

Die Mitverbrennung von Abfällen bzw. abfallbasierten Brennstoffen und Rohstoffen stellt eine seit Jahren etablierte und bewährte Maßnahme zur Schonung natürlicher Ressourcen wie fossiler Energieträger oder Primärrohstoffe dar. Zugleich trägt dies auch zur Verringerung des Aufkommens an zu beseitigenden Abfällen bei. Das vorliegende Sachverständigengutachten gibt einen Überblick über die Grundlagen der Zementklinkererzeugung, die Rechtsgrundlagen für die Abfallmitverbrennung in Zementwerken, die Emissionen deutscher Zementwerke, die Verfahren und Techniken zur Emissionsminderung und die Wechselwirkungen zwischen Ressourcenschonung und Klimaschutz bei der Abfallmitverbrennung. Es geht auch kurz auf die erforderliche Qualitätssicherung beim Einsatz abfallbasierter Brennstoffe und die rohstoffliche Verwertung von Abfällen ein.

Mit diesem Sachverständigengutachten soll der aktuelle Stand der Abfallmitverbrennung in der deutschen Zementindustrie zusammengefasst, ein Überblick über die gesetzlichen Regelungen und aktuelle Fragen und Perspektiven sowie weitere relevante Aspekte etwa zur Qualitätssicherung beim Abfalleinsatz gegeben werden.

Abstract: Waste co-incineration in cement plants

The co-incineration of waste or waste-derived fuels and raw materials has been an established and proven measure for years to conserve natural resources such as fossil fuels or primary raw materials. At the same time, this also helps to reduce the amount of waste to be disposed of. This expert report provides an overview of the basics of cement clinker production, the legal basis for waste co-incineration in cement plants, the emissions of German cement plants, the processes and techniques for emission reduction and the interaction between resource conservation and climate protection in waste co-incineration. It also briefly deals with the necessary quality assurance in the use of waste-derived fuels and feedstock recycling of waste.

This expert report is intended to summarise the current status of waste co-incineration in the German cement industry, provide an overview of the legal regulations and current questions and perspectives as well as other relevant aspects such as quality assurance when using waste.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis 6
Abbildungsverzeichnis 10
Tabellenverzeichnis 11
Abkürzungsverzeichnis 13
Glossar 15
Zusammenfassung 18
Summary 23
1 Einführung 27
1.1 Hintergrund 27
1.2 Allgemeine Aspekte zum Umgang mit Abfällen in Deutschland 27
1.3 Abfallaufkommen in Deutschland 29
1.4 Abfallbasierte Brennstoffe und Rohmaterialien 30
2 Klinker und Zement 32
2.1 Zementwerke in Deutschland in der Übersicht 32
2.2 Grundlagen der Zementklinkererzeugung 32
2.2.1 Rohmaterialaufbereitung 33
2.2.2 Vorwärmer 35
2.2.3 Drehrohrofen (Drehofen) 36
2.2.4 Feuerung 38
2.2.5 Klinkerkühler 44
2.2.6 Zementmühle 44
2.2.7 Verdampfungskühler (Kühlturm) 45
2.2.8 Abgasreinigung 45
2.2.9 Brennstoffeinsatz in der deutschen Zementindustrie 45
3 Rechtsgrundlagen 48
3.1 Grundzüge der Anlagenzulassung 48
3.2 Immissionsschutzrechtliche Genehmigung und wasserrechtliche Erlaubnis 49
3.2.1 Umfang der immissionsschutzrechtlichen Genehmigung und der wasserrechtlichen Erlaubnis 49
3.2.2 Beste verfügbare Technik (BVT) und TA Luft 50
3.2.3 Emissionsgrenzwerte der immissionsschutzrechtlichen Genehmigung 51
3.2.4 Dokumentations- und Eigenüberwachungspflichten nach 17. BImSchV 60
4 Messeinrichtungen für die Emissionsmessung bei Zementwerken 61
4.1 Kontinuierliche Messungen 61

4.2 Diskontinuierliche Messungen ... 62
5 Emissionen deutscher Zementwerke ... 64
5.1 Gesamtstaub ... 64
5.1.1 Charakterisierung ... 64
5.1.2 Grenzwerte und Messverfahren ... 65
5.1.3 Emissionswerte ... 65
5.2 Stickoxide (NO_x) ... 65
5.2.1 Charakterisierung ... 65
5.2.2 Grenzwerte und Messverfahren ... 65
5.2.3 Emissionswerte ... 66
5.3 Ammoniak (NH_3) ... 66
5.3.1 Charakterisierung ... 66
5.3.2 Grenzwerte und Messverfahren ... 67
5.3.3 Emissionswerte ... 67
5.4 Schwefeldioxid (SO_2) ... 68
5.4.1 Charakterisierung ... 68
5.4.2 Grenzwerte und Messverfahren ... 68
5.4.3 Emissionswerte ... 68
5.5 Quecksilber (Hg) ... 68
5.5.1 Charakterisierung ... 68
5.5.2 Grenzwerte und Messverfahren ... 75
5.5.3 Emissionswerte ... 75
5.6 Thallium (Tl) ... 75
5.6.1 Charakterisierung ... 75
5.6.2 Grenzwerte und Messverfahren ... 76
5.6.3 Emissionswerte für Thallium und Cadmium ... 76
5.7 Weitere Spurenelemente ... 76
5.7.1 Charakterisierung ... 76
5.7.2 Grenzwerte und Messverfahren ... 77
5.7.3 Emissionswerte ... 77
5.8 Anorganische Halogenverbindungen (HCl, HF) ... 78
5.8.1 Charakterisierung ... 78
5.8.2 Grenzwerte und Messverfahren ... 79
5.8.3 Emissionswerte ... 79
5.9 Gesamter organischer Kohlenstoff (TOC) / Kohlenmonoxid (CO) ... 79

5.9.1 Charakterisierung ... 79
5.9.2 Vollständigkeit der Verbrennung in der Sekundärfeuerung ... 81
5.9.3 Grenzwerte und Messverfahren ... 81
5.9.4 Emissionswerte ... 82
5.10 Organische Halogenverbindungen (PCDD/F, PCB) ... 82
5.10.1 Charakterisierung ... 82
5.10.2 Grenzwerte und Messverfahren ... 85
5.10.3 Emissionswerte ... 86
5.11 Aromatische Kohlenwasserstoffe (BTEX) ... 86
5.11.1 Charakterisierung ... 86
5.11.2 Grenzwerte und Messverfahren ... 87
5.11.3 Emissionswerte ... 87
5.12 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) ... 87
5.12.1 Charakterisierung ... 87
5.12.2 Grenzwerte und Messverfahren ... 88
5.12.3 Emissionswerte ... 88
6 Verfahren und Techniken zur Emissionsminderung ... 89
6.1 Staub ... 89
6.2 Stickoxide/Ammoniak (NO_x/NH_3) ... 89
6.2.1 SNCR: Selektive nicht-katalytische Reduktion ... 90
6.2.2 SCR: Selektive katalytische Reduktion ... 91
6.3 Schwefeldioxid (SO_2) ... 94
6.3.1 Kalkhydratzugabe ... 94
6.3.2 Nasswäscher ... 94
6.4 Quecksilber ... 95
6.4.1 Staubausschleusung ... 95
6.4.2 Behandlung des Staubes ... 96
6.5 Thallium ... 98
6.6 Gesamter organischer Kohlenstoff (TOC) und Kohlenmonoxid (CO) ... 98
7 Qualitätssicherung beim Einsatz abfallbasierter Brennstoffe ... 101
7.1 Grundsätze ... 101
7.2 Überwachung der Qualität von Abfällen oder abfallbasierten Brennstoffen in der Zementindustrie ... 102
7.2.1 Beste verfügbare Technik (BVT) ... 102
7.2.2 Qualitätssicherung beim Abfalleinsatz nach VDI 2094 ... 103
7.2.3 Beispiel: Ablauf einer Werkskontrolle ... 103

7.2.4 Beispiel: Regelungen im Genehmigungsbescheid 104
8 Rohstoffliche Verwertung von Abfällen 106
8.1 Stand des Einsatzes abfallbasierter Rohstoffe (AbR) in der Zementindustrie 106
8.2 Emissionen aus den Rohmaterialien 107
9 Ressourcenschonung und Klimaschutz 111
9.1 Einsparung an Primärbrennstoffen 111
9.2 Stoffliche Verwertung von Brennstoffaschen 113
9.3 Treibhausgasemissionen und CO_2-Einsparmöglichkeiten 114
9.3.1 CO_2-Emissionen der deutschen Zementindustrie 114
9.3.2 Minderung der fossilen CO_2-Emissionen beim Brennstoffeinsatz 115
9.3.3 Minderung der Emissionen von CO_2 bei der Klinkerproduktion 115
9.3.4 Minderung der Emissionen von CO_2 bei der Zementherstellung 116
10 Fazit 118
11 Quellenverzeichnis 120
A Normen und Richtlinien für die Qualitätssicherung, Zertifizierung von automatischen Messgeräten und Verfahren für die Messung von Emissionen 133
B Leitfaden des Landes Nordrhein-Westfalen zur energetischen Verwertung von Abfällen in Zement-, Kalk- und Kraftwerken in NRW 135
C RAL GZ 724 – RAL-Gütezeichen für Sekundärbrennstoffe 138

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Die Abfallhierarchie 29
Abbildung 2: Wesentliche Komponenten eines Zementwerkes mit Klinkererzeugung 33
Abbildung 3: Schematische Darstellung eines Zyklonvorwärmerofens mit Calcinator 39
Abbildung 4: Zyklonvorwärmerofen im Verbundbetrieb mit Tertiärluftleitung und Stufenverbrennung 40
Abbildung 5: Potenzielle Reaktionspartner für und Reaktionsprodukte von Quecksilber im Klinkerproduktionsprozess entlang des Rohgaspfades 72
Abbildung 6: Typischer Quecksilberkreislauf in einer Klinkerproduktionsanlage unter Berücksichtigung der Filterstaubrückgewinnung und -beseitigung 74
Abbildung 7: Schaltungsart „High-Dust" für den SCR-Katalysator bei Vorwärmeröfen 92
Abbildung 8: Schaltungsart „Low-Dust" für den SCR-Katalysator bei Vorwärmeröfen 93
Abbildung 9: Schema eines Nasswäschers zur Minderung der Schwefeldioxidemissionen 95
Abbildung 10: Staubentnahme im Direktbetrieb 96
Abbildung 11: System zur Abtrennung von Quecksilber direkt im Ofensystem, hier: Direktbetrieb 97
Abbildung 12: Vereinfachtes Verfahrensschema der Regenerativen Thermischen Oxidation (RTO) und der Kombination von RTO und SCR-DeNO$_x$ 99
Abbildung 13: Spezifischer Verbrauch an thermischer Energie der 34 deutschen integrierten Zementwerke und Grad der Substitution von fossilen durch abfallbasierte Brennstoffe 112
Abbildung 14: Wärmeanteil abfallbasierter Brennstoffe [%] und mittlerer Wärmebedarf der deutschen Zementindustrie in den Jahren 2005 bis 2017 [MJ/kg Klinker] 112
Abbildung 15: Darstellung der chemischen Zusammensetzung des Zementklinkers sowie der Aschen ausgewählter Regel- und abfallbasierter Brennstoffe und Rohmaterialien in einem sogenannten „Dreistoffdiagramm" 113
Abbildung 16: Rohmaterialbedingte CO_2-Emission je nach Verhältnis von Zement zu Klinker [t CO_2/t Zement bzw. Klinker] 117

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Abfallaufkommen in Deutschland in den Jahren 2016 und 2017, in Mio. t 30
Tabelle 2: Auswahl von zur Mitverbrennung in deutschen Zementwerken genehmigte Abfälle 31
Tabelle 3: Energiebedarf für die Herstellung von einer Tonne Klinker bzw. einer Tonne Zement 45
Tabelle 4: Brennstoffmix der deutschen Zementindustrie 1987 bis 2018, in Mio. GJ/a (bezogen auf den Energieeintrag) 46
Tabelle 5: Einsatz abfallbasierter Brennstoffe in der deutschen Zementindustrie 2018 47
Tabelle 6: Genehmigungsverfahren für Anlagen zur Herstellung von Zementklinker oder Zementen nach 4. BImSchV 48
Tabelle 7: Mit BVT verbundene Emissionswerte für Zementwerke und die Emissionsgrenzwerte der 17. BImSchV, nach Durchführungsbeschluss der Kommission von 2013 sowie die Anforderungen nach TA Luft von 2002 sowie dem Novellierungsentwurf TA Luft von 2018 52
Tabelle 8: Entwicklung der Grenzwerte der 17. BImSchV für die Abgasemissionen aus Mono-Abfallverbrennungsanlagen und für die Abfallmitverbrennung in Anlagen zur Herstellung von Zementklinker/Zementen von 1990 bis 2013, in mg/m_N^3, trocken 57
Tabelle 9: Ammoniumgehalte in Rohmaterialkomponenten, in g NH_4/t 66
Tabelle 10: Mittelwerte und Bandbreiten des Quecksilbergehalts von natürlichen und abfallbasierten Rohstoffen sowie von konventionellen und abfallbasierten Brennstoffen; Werte in Gramm pro Tonne (g/t Trockensubstanz) 69
Tabelle 11: Emissionswerte aus wiederkehrenden Messungen auf Spurenelemente an 38 bzw. für Zinn an 37 deutschen Drehrohrofenanlagen 77
Tabelle 12: Mit SCR erreichte NO_x- und NH_3-Konzentrationen im Reingas 94
Tabelle 13: Reduzierung verschiedener Abgaskomponenten durch kombinierte RTO/SNCR 100
Tabelle 14: BVT 11: Überwachung der Abfallqualität 103
Tabelle 15: Einsatz abfallbasierter Rohmaterialien und industrieller Nebenprodukte (hier: Hüttensand) von 2009 bis 2018 in 1.000 t 109
Tabelle 16: CO_2-Reduktion durch partiellen Ersatz von Klinker im Zement; Anteile in Gew.-% 116

Tabelle 17: Normen und Richtlinien für die Qualitätssicherung, Zertifizierung von automatischen Messgeräten und Verfahren für die Messung von Emissionen 133
Tabelle 18: Praxis- und Maximalwerte für Ersatzbrennstoffe aus Abfällen, in mg/kg Trockensubstanz 135
Tabelle 19: Positivliste des Landes Nordrhein-Westfalen bzgl. des Abfalleinsatzes in Zementwerken 136
Tabelle 20: RAL GZ 724: Richtwerte für Spurenelemente in Milligramm pro Megajoule..... 138

Abkürzungsverzeichnis

AMS	Automatisches Messsystem
AVV	Abfallverzeichnisverordnung
BAT	Best available technique(s) (deutsch: Beste verfügbare Technik(en), BVT)
BATAEL	Mit BVT verbundene Emissionswerte oder -wertebereiche (BATAEL, Best Available Techniques Associated Emission Levels)
BImSchG	Bundes-Immissionsschutzgesetz
BImSchV	Verordnung nach Bundes-Immissionsschutzgesetz
BMU	Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit
BREF	BVT-Referenzdokument (BAT reference document)
BTEX	Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylole (alles aromatische Kohlenwasserstoffe)
BVT	Beste verfügbare Technik(en) (englisch: best available technique(s), BAT)
$CaCO_3$	Calciumcarbonat (auch: Kalziumkarbonat)
CaO	Calciumoxid (auch: Kalziumoxid)
CO	Kohlenmonoxid (auch: Kohlenstoffmonoxid)
CO_2	Kohlendioxid (auch: Kohlenstoffdioxid)
DESTATIS	Deutsches Statistisches Bundesamt, Wiesbaden
EAK	Europäischer Abfallkatalog
GJ	Gigajoule, entspricht 1.000 Megajoule (1 GJ entspricht 278 Kilowattstunden, kWh)
HCB	Hexachlorbenzol
HCl	Chlorwasserstoff (in wässriger Form: Salzsäure)
HF	Fluorwasserstoff (in wässriger Form: Flusssäure)
Hg	Quecksilber
IED	EU-Industrieemissionsrichtlinie 2010/75/EU (Industrial Emissions Directive)
IED-G	IED-Umsetzungsgesetz
IED-V	IED-Umsetzungsverordnung
KrWG	Kreislaufwirtschaftsgesetz
kWh	Kilowattstunde (Energieeinheit; 1 kWh entspricht 3,6 Megajoule, MJ)
LAI	Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Immissionsschutz (https://www.lai-immissionsschutz.de)
Mg	Megagramm (= 1.000 Kilogramm, kg)
MJ	Megajoule, entspricht einem Tausendstel Gigajoule (Energieeinheit; 1 MJ entspricht 0,278 Kilowattstunden, kWh)
NH_3	Ammoniak
µg	Mikrogramm = 1 Tausendstel Milligramm = 1 Millionstel Gramm
m_N^3	Norm-Kubikmeter (siehe Glossar)
N_2O	Distickstoffmonoxid, auch „Lachgas”
NH_3	Ammoniak
NO_x	Stickoxide (auch Stickstoffoxide), hier Summe aus Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO_2)

O_2	Sauerstoff
PAK	Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe
PCB	Polychlorierte Biphenyle
PCDD/F	Polychlorierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane (auch: PCDD/PCDF)
POPs	Persistente organische Schadstoffe (persistent organic pollutants), wie PCB, PCDD/F oder PAK (siehe jeweils dort)
RTO	Regenerative thermische Oxidation
SCR	Selektive katalytische Reduktion von Stickoxiden zu elementarem Stickstoff
SNCR	Selektive nicht-katalytische Reduktion von Stickoxiden zu elementarem Stickstoff
SO_2	Schwefeldioxid
t	Tonne (Gewichtseinheit; wissenschaftlich korrekt: Megagramm, Mg = 1.000 Kilogramm, kg)
TA Luft	Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft, die „Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz“
Tl	Thallium
TOC	Gesamter organischer Kohlenstoff (englisch: **T**otal **O**rganic **C**arbon)
UBA	Umweltbundesamt, Dessau
VDZ	Verein Deutscher Zementwerke e.V. (VDZ), Düsseldorf
VOC	Flüchtige organische Verbindungen (englisch: **V**olatile **O**rganic **C**ompounds)
ZWS	Zirkulierende Wirbelschicht

Glossar

Abfallbasierte Brennstoffe	Abfälle und Stoffe (hier aus Abfällen), die geeignet sind, Regelbrennstoffe zu ersetzen; auch: Sekundärbrennstoffe. [VDI, 2019]
Abfallbasierte Rohstoffe	Stoffe (hier aus Abfällen), die geeignet sind, natürliche Rohmaterialien zu ersetzen; auch: Sekundärrohstoffe. [VDI, 2019]
Beton	Gemisch aus Zement (siehe dort), Gesteinskörnung und Wasser.
Bezugssauerstoff-gehalt	Der in Normen jeweils vorgegebene oder zu berechnende Volumengehalt an Sauerstoff im Abgas, auf den der jeweilige Emissionsgrenzwert zu beziehen ist. Für Zementwerke, die abfallbasierte Brennstoffe mitverbrennen, ist in der 17. BImSchV (Nr. II.1) ein Bezugssauerstoffgehalt von 10 % im trockenen Abgas festgelegt.
Brenngut	Material im Drehrohr.
Bypass	Teilgasabzug im Bereich des Ofeneinlaufs zur Begrenzung von Chlor-, Alkali- und Schwefelkreisläufen. [VDI, 2019]
Bypassrate	Am Ofeneinlauf abgezogener Teilgasstrom, bezogen auf den Rohgasvolumenstrom. [VDI, 2019]
Calcinator (auch: Kalzinator)	Als Brennraum ausgelegter Reaktionsschacht zwischen Drehrohrofen und der unteren Stufe des Zyklonvorwärmers.
Calcinierung (auch: Kalzinierung)	Austreiben von Kohlendioxid aus dem Kalkstein ($CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$) durch Erhitzung, auch Entsäuerung genannt; findet im Vorwärmer und im Drehrohrofen statt.
Direktbetrieb	Im Direktbetrieb (circa 5 bis 10 % der Ofenlaufzeit) ist die Rohmühle außer Betrieb. Da das heiße Drehrohrofenabgas nicht zur Trocknung der Rohmaterialien benötigt wird, wird es der Abgasreinigung unmittelbar zugeführt. Um die Betriebsfähigkeit der Entstaubungsanlage nicht zu gefährden, wird es vor dem Staubfilter abgekühlt. Die andere Betriebsart ist der Verbundbetrieb („Rohmühle an“).
Emissionen	Im Kontext vorliegender Betrachtungen die von Anlagen ausgehenden Luftverunreinigungen. Sie werden angegeben als Massenkonzentration in der Einheit Nanogramm (ng), Milligramm (mg) oder Gramm (g) je Kubikmeter, bezogen auf das Abgasvolumen im Normzustand (273,15 K, 101,3 kPa, siehe unten: Norm-Kubikmeter, m_N^3) nach Abzug des Feuchtegehaltes an Wasserdampf (= trocken).
Entsäuerung	Austreiben von Kohlendioxid aus dem Kalkstein ($CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$) durch Erhitzung, auch Calcinierung genannt; findet im Vorwärmer und im Drehrohrofen statt.
Feuerungswärme-leistung	Der auf den unteren Heizwert bezogene Wärmeinhalt der Brenn- oder Einsatzstoffe, der einer Anlage im Dauerbetrieb je Zeiteinheit zugeführt wird, angegeben in Megawatt (MW). [17. BImSchV, § 2 Abs. 16]
Filterstaub	Im Direktbetrieb („Rohmühle aus“) gelangt das Ofenabgas direkt in die Entstaubungseinrichtung. Der dort abgeschiedene Filterstaub besteht vor allem aus Ofenmehl. Im Verbundbetrieb („Rohmühle an“) besteht der abgeschiedene Filterstaub vor allem aus Rohmehl. Bypass-Filterstaub besteht vor allem aus Ofenmehl mit höheren Gehalten an Chlorid.

Fluff	Umgangssprachlich für **Flu**gfähige **F**ein**f**raktion aus der Aufbereitung von abfallbasierten Brennstoffen.
Heizwert	Energiemenge, die bei der Verbrennung eines Brennstoffs freigesetzt werden kann, angegeben in Megajoule pro Kilogramm (MJ/kg) oder pro Kubikmeter (MJ/m^3).
Klinker	Auch: Zementklinker. Zwischenprodukt bei der Zementerzeugung, wird durch Sinterung des Brennguts im Drehrohrofen gewonnen; wird nach Abkühlung mit einem Sulfatträger und ggf. anderen Zumahlstoffen in der Zementmühle zu Zement vermahlen.
Kongenere	Chemische Verbindungen mit einer gleichen Grundstruktur, z.B. bei den polychlorierten Biphenylen (PCB) das Biphenyl-Grundgerüst (zwei über eine Einfachbindung verknüpfte Benzolringe).
Norm-Kubikmeter (m_N^3)	Physikalischer Normzustand: Standardtemperatur = 0 °C (= 273,15 Kelvin (K)) Standarddruck = 1,01325 bar (= 101,3 Kilopascal (kPa)).
Ofenauslauf	Auch Ofenkopf; unteres Ende des Drehrohrofens, an dem der heiße Klinker das Drehrohr Richtung Klinkerkühler verlässt. Am Ofenauslauf ist die Primärfeuerung installiert.
Ofeneinlauf	Oberes Ende des Drehrohrofens, an dem das Heißmehl aus dem Vorwärmer in das Drehrohr gelangt. Zur Unterstützung der Entsäuerung kann hier bzw. im unteren Bereich des Vorwärmers eine zusätzliche Brennstoffzugabe über die Sekundärfeuerung erfolgen.
Ofenmehl	Das der Ofenanlage aufgegebenes Brenngut. [VDI, 2019]
Organische Halogen-verbindungen	Kohlenwasserstoffverbindungen, bei denen mindestens ein Wasserstoffatom durch ein Atom der Halogene Chlor, Fluor, Brom oder Iod ersetzt ist. Für Zementwerke gilt für das Abgas aus der Ofenfeuerung ein Emissionsgrenzwert für polychlorierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane (PCDD/F) einschließlich der dioxin-ähnlichen polychlorierten Biphenyle (dl-PCB).
PCB (dl-PCB)	Polychlorierte Biphenyle (dl-PCB: dioxinähnliche, engl. dioxin-like, PCB).
PCDD/F	Polychlorierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane.
Primärfeuerung	Hauptbrenner am unteren Ende des Drehrohrofens (Ofenauslauf).
Primärluft	Teil der Verbrennungsluft, die durch den Brenner zum Ofen geführt wird. [VDI, 2019]
Regelbrennstoffe	Auch: Primärbrennstoffe, herkömmliche Brennstoffe; hier vor allem Stein- und Braunkohle, Petrolkoks, Heizöl, Erdgas (siehe dazu auch Fußnote 4 auf Seite 37).
Reingas	Abgas nach der Reinigung.
Rohgas	Abgas vor der Reinigung.
Rohmehl	Mahlgut aus der Rohmehlmahlanlage (Rohmühle). [VDI, 2019]
Schwermetalle	Eine eindeutige, wissenschaftlich akzeptierte Definition fehlt. Zumeist werden darunter Metalle mit einer Dichte von mehr als 5 Gramm pro Kubikzentimeter verstanden. Arsen erfüllt zwar dieses Kriterium, weist jedoch metallische und nichtmetallische Eigenschaften auf und ist daher als Metalloid anzusehen.

Sekundärfeuerung	Auch Zweitfeuerung; eine Zugabestelle für Brennstoffe im unteren Vorwärmerbereich. Je nach Anlage erfolgt die Zugabe über den Ofeneinlauf, den Steigschacht zwischen Drehrohrofeneinlauf und unterster Zyklonstufe oder den Calcinator. [VDI, 2019]
Sekundärluft	Verbrennungsluft, die vorgewärmt aus dem Klinkerkühler der Primärfeuerung zugeführt wird. [VDI, 2019]
Sinterung	Stoffliche Umwandlung des entsäuerten Ofenmehls in einer Teilschmelze bei circa 1.450 °C. Hierbei bilden sich neue Verbindungen, die sogenannten Klinkerphasen. [VDI, 2019]
Stand der Technik	Stand der Technik ist der Entwicklungsstand fortschrittlicher Verfahren, Einrichtungen oder Betriebsweisen, der die praktische Eignung einer Maßnahme zur Begrenzung von Emissionen in Luft, Wasser und Boden, zur Gewährleistung der Anlagensicherheit, zur Gewährleistung einer umweltverträglichen Abfallentsorgung oder sonst zur Vermeidung oder Verminderung von Auswirkungen auf die Umwelt zur Erreichung eines allgemein hohen Schutzniveaus für die Umwelt insgesamt gesichert erscheinen lässt. [BImSchG § 3 Abs. 6]
Tertiärluft	Verbrennungsluft, die vorgewärmt aus dem Klinkerkühler durch eine separate Leitung (Tertiärluftleitung) direkt zur Sekundärfeuerung geleitet wird. [VDI, 2019]
Verbundbetrieb	Im Verbundbetrieb (circa 90 bis 95 % der Ofenlaufzeit) ist die Rohmühle in Betrieb und die Wärmeenergie des Drehrohrofenabgases wird dort zur Trocknung des Rohmehls genutzt. Die andere Betriebsart ist der Direktbetrieb („Rohmühle aus“).
Vorcalcinierung	Austreiben von Kohlendioxid aus dem Kalkstein ($CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$) durch Erhitzen des Rohmehls im Calcinator.
Vorwärmer	Aggregat, in dem die Wärmeenergie der Verbrennungsgase genutzt wird, um die aufbereiteten Rohmaterialien zu trocknen und vorzuentsäuern. [VDI, 2019] In der Zementindustrie kommen Rost- und Zyklonvorwärmeranlagen zum Einsatz.
Zement	Hydraulisches Bindemittel, wird aus gebranntem Kalkstein, Ton, Sand und Eisenerz (siehe Klinker) und einem Sulfatträger sowie ggf. anderen Zumahlstoffen hergestellt.
Zementklinker	Siehe Klinker
Zyklonvorwärmer	Mehrstufiger, nach dem Prinzip der Zentrifugalkraft arbeitender Vorwärmer für Rohmehl, in dem die Wärmeenergie der Verbrennungsgase genutzt wird, um das Rohmehl zu trocknen und vorzuentsäuern.

Zusammenfassung

Die Mitverbrennung von Abfällen bzw. abfallbasierten Brennstoffen und Rohstoffen stellt eine seit Jahren etablierte und bewährte Maßnahme zur Schonung natürlicher Ressourcen wie fossiler Energieträger oder Primärrohstoffe dar. Zugleich trägt dies auch zur Verringerung des Aufkommens an zu beseitigenden Abfällen bei. Das vorliegende Sachverständigengutachten gibt einen Überblick über die Grundlagen der Zementklinkererzeugung, die Rechtsgrundlagen für die Abfallmitverbrennung in Zementwerken, die Emissionen deutscher Zementwerke, die Verfahren und Techniken zur Emissionsminderung und die Wechselwirkungen zwischen Ressourcenschonung und Klimaschutz bei der Abfallmitverbrennung. Es geht auch kurz auf die erforderliche Qualitätssicherung beim Einsatz abfallbasierter Brennstoffe und die rohstoffliche Verwertung von Abfällen ein.

Kapitel 1 – Einführung – stellt den Hintergrund und die allgemeinen Aspekte zum Umgang mit Abfällen in Deutschland dar. Dazu zählen das Verursacherprinzip und die Vorgabe, dass Abfälle nur in dafür zugelassenen Anlagen und Einrichtungen beseitigt werden dürfen. Als gefährlich eingestufte Abfälle unterliegen einer besonderen Überwachung mit Vorab- und Verbleibskontrolle. Abfälle sind entsprechend der Abfallhierarchie vorrangig zu vermeiden. Nicht vermeidbare Abfälle sind – sofern möglich – wiederzuverwenden (Vorbereitung zur Wiederverwendung), ansonsten vorrangig stofflich zu verwerten (Recycling). Nicht rezyklierbare Abfälle sind dann anderweitig zu verwerten, insbesondere energetisch oder durch Verfüllung, oder, sofern eine Verwertung nicht möglich ist, einer geordneten Beseitigung zuzuführen. In der Zementindustrie dient der Einsatz abfallbasierter Brennstoffe (Stufe 4 – energetische Verwertung) und Rohstoffe (Stufe 3 – Recycling) der Schonung von primären Ressourcen. 2018 hat die deutsche Zementindustrie rund 3,6 Mio. Tonnen (im Folgenden „t") Abfälle bzw. abfallbasierte Brennstoffe und Rohmaterialien verwertet.

Kapitel 2 – Klinker und Zement – gibt eine Übersicht über die Zementwerke in Deutschland und die Grundlagen der Zementklinkererzeugung. Die wesentlichen Bestandteile von Drehrohrofenanlagen und ihre Funktionen werden dargestellt: Rohmaterialaufbereitung, Vorwärmer, Drehrohrofen, Primärfeuerung, Sekundärfeuerung einschließlich Calcinator, Klinkerkühler, Zementmühle und Abgasreinigung (Entstaubung, Entstickung, weitere Abgasreinigungseinrichtungen). So wird dargestellt, wie das aus dem Ofen kommende Abgas und das von der Rohmühle über den Vorwärmer zum Ofen wandernde Rohmehl sich im Gegenstrom zueinander bewegen und welche Prozesse dabei ablaufen. Die unterschiedlichen Betriebsweisen – Verbundbetrieb und Direktbetrieb – werden erläutert. Im Verbundbetrieb („Rohmühle an", circa 90 bis 95 % der Ofenlaufzeit) wird ein Teil der Wärme des Ofenabgases aus dem Vorwärmer zur Trocknung des Rohmehls in der Rohmühle genutzt (Mahltrocknung); im Direktbetrieb („Rohmühle aus") wird das Rohmehl aus dem Rohmehlsilo bezogen und das Ofenabgas über einen Kühlturm direkt der Abgasreinigung zugeführt. In vielen Anlagen ist zudem ein Bypass zwischen Ofen und Vorwärmer (Ofeneinlauf) eingebaut, um einen Teilstrom des Heißgases einer separaten Behandlung zu unterziehen. Damit wird der Chlorgehalt im Bereich des Ofeneinlaufs reduziert, was eine geringere Anreicherung dieses Elements und weniger Anbackungen und Verstopfungen zur Folge hat.

Als Zugabestellen für abfallbasierte Brennstoffe kommen die Primärfeuerung (Hauptbrenner) und die Sekundärfeuerung (Calcinator oder Ofeneinlauf), für abfallbasierte Rohstoffe die Rohmaterialaufbereitung oder andere Stellen wie der Ofeneinlauf oder der Calcinator in Frage. Allerdings ist nicht jeder Abfall für jedes Zementwerk und jede Zugabestelle in der Klinkerproduktion gleichermaßen geeignet. Zu den Randbedingungen für die Eignung im Einzelfall zählen insbesondere die Wahl der Aufgabestelle im System, die Ofenführung, der

Betriebszustand (Verbund- oder Direktbetrieb) und die installierte Abgasreinigung. Bei genügend hohen Temperaturen, genügend Sauerstoff und ausreichender Verweilzeit werden die durch die Brennstoffe eingebrachten organischen Verbindungen vollständig oxidiert. Eingebrachte anorganische Verbindungen werden entweder fest in die Klinkermatrix eingebunden (die meisten Schwermetalle) oder in der Entstaubungseinrichtung mit dem Ofenstaub abgeschieden. Dieser wird anschließend entweder mit dem Rohmaterial in der Rohmühle vermischt und vollständig ins System zurückgeführt oder kann aus dem System abgeführt werden, um bestimmte Kreisläufe (z.B. Quecksilber, Thallium, …) zu entlasten. Das Kapitel endet mit einer Darstellung der Mengen und Arten der in der deutschen Zementindustrie eingesetzten abfallbasierten Brennstoffe.

In Kapitel 3 – Rechtsgrundlagen – werden die Rechtsgrundlagen für den Einsatz von abfallbasierten Brennstoffen in der Zementindustrie erläutert. Diese Darstellung umfasst die Grundzüge der Anlagenzulassung, die immissionsschutzrechtliche Genehmigung und die wasserrechtliche Erlaubnis sowie die besten verfügbaren Techniken (BVT) und damit verbundenen Emissionswerte nach europäischer Industrieemissionsrichtlinie (IED) sowie die Emissionsgrenzwerte der 17. BImSchV und der geltenden TA Luft sowie dem aktuellen Novellierungsentwurf zur TA Luft. Zudem werden die Dokumentations- und Eigenüberwachungspflichten nach 17. BImSchV dargestellt.

Kapitel 4 – Messeinrichtungen für die Emissionsmessung bei Zementwerken – gibt in aller Kürze die wesentlichen Informationen zu Messeinrichtungen für kontinuierliche Emissionsmessungen mit automatischen Messsystemen (AMS) wieder. Die Normen für die Qualitätsanforderungen und Qualitätssicherungsverfahren für AMS werden benannt. In Fällen, in denen Schadstoffe (z.B. Schwermetalle, Dioxine) nicht kontinuierlich gemessen werden können oder müssen, werden Einzelmessungen (= diskontinuierliche bzw. manuelle Messverfahren) durchgeführt. Die Pflichten des Betreibers zur Übermittlung der Messergebnisse an die zuständigen Behörden werden dargestellt.

Kapitel 5 – Emissionen deutscher Zementwerke – befasst sich mit den verfügbaren Daten zu den Emissionen der deutschen Zementindustrie für die Parameter Gesamtstaub, Stickoxide (NO_x), Ammoniak (NH_3), Schwefeldioxid (SO_2), Quecksilber (Hg), Thallium (Tl), weitere Spurenelemente, anorganische Halogenverbindungen (HCl, HF), gesamter organischer Kohlenstoff (TOC) und Kohlenmonoxid (CO), organische Halogenverbindungen (polychlorierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane = PCDD/F, polychlorierte Biphenyle = PCB), einfache aromatische (Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylole = BTEX) sowie polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK). Die Darstellung umfasst in der Regel die Abschnitte Charakterisierung, Grenzwerte und Messverfahren, Emissionswerte.

Für Quecksilber und andere leichtflüchtige Spurenelemente ist einer der wichtigsten Parameter für deren Verhalten und das ihrer Verbindungen im Klinkerproduktionssystem die Temperatur. Daher werden die verschiedenen Quecksilberformen und die Reaktionsbedingungen – beginnend am heißen Ende mit der Primärfeuerung (Hauptbrenner) und dem Drehrohrofen bis hin zur Rohmühle (Verbundbetrieb) bzw. zu den Emissionen über den Staubfilter und Kamin – detaillierter dargestellt. Quecksilber kann sowohl in natürlichen wie auch in abfallbasierten Rohstoffen sowie in konventionellen und abfallbasierten Brennstoffen ins System eingebracht werden.

Bei TOC und CO widmet sich ein separater Abschnitt der Betrachtung der Verbrennung in der Sekundärfeuerung, da hier die Temperaturen und Verweilzeiten bei weitem nicht so hoch bzw. lang sind wie in der Hauptfeuerung. Daher ist dort besonders darauf zu achten, dass die Verbrennungsbedingungen optimal sind und die gesetzliche Vorgabe eingehalten wird, nach der

sich die Emissionen an u.a. CO und TOC durch die Mitverbrennung nicht erhöhen dürfen. Es ist daher von besonderer Bedeutung, jeweils im Einzelfall zu prüfen, inwieweit ein Abfall für die Zugabe über die Sekundärfeuerung geeignet ist. Dabei sind sowohl Aspekte wie das Ausbrandverhalten, die Stückigkeit oder die Zusammensetzung des Abfalls, als auch Wechselwirkungen des Abfalls mit anderen Abfällen oder dem Ofensystem sowie der geplante Mengeneinsatz zu berücksichtigen.

In **Kapitel 6 – Verfahren und Techniken zur Emissionsminderung** – werden die gängigen Abgasreinigungstechniken, ihr Anwendungszweck und ihre Grenzen vorgestellt. Ein besonderes Augenmerk liegt dabei auf Staub, Stickstoffoxiden und Ammoniak, Schwefeldioxid, Quecksilber sowie TOC und Kohlenmonoxid. Für alle hier dargestellten Techniken gilt, dass nicht jede in jedem Zementwerk eingesetzt werden kann. Hier sind jeweils die Randbedingungen des Einzelfalls zu beachten. Zu diesen zählen insbesondere der Betriebszustand (Verbund- oder Direktbetrieb), die Abgaszusammensetzung, das Ofendesign und die Ofenführung, die Wahl der Aufgabestelle im System für und die Qualität der eingesetzten Roh- und Brennstoffe.

Stickoxide (Stickstoffoxide, NO_x), zählen mengenmäßig zu den bedeutendsten Schadstoffen, die beim Klinkerbrennprozess emittiert werden. Sie werden hauptsächlich in der Primärfeuerung aus elementarem Stickstoff und Sauerstoff – beide in der Luft enthalten – gebildet. NO_x-Emissionen aus dem Brennstoff fallen deutlich niedriger aus. In den meisten Zementwerken in Deutschland werden Ammoniak- oder Harnstoff-Lösungen zur Reduktion der NO_x-Emissionen in den Produktionsprozess eingedüst. In der praktischen Umsetzung des Verfahrens unterscheidet man zwei Varianten: das SNCR-Verfahren (selektive nicht-katalytische Reduktion) und das SCR-Verfahren (selektive katalytische Reduktion). Mit diesen Verfahren können Stickstoffoxide in Zementwerken soweit verringert werden, dass ein NO_x-Grenzwert von 200 mg/m_{N3} eingehalten werden kann. Die Gefahr, dass das Reduktionsmittel nicht vollständig umgesetzt wird, ist bei der SNCR-Technik deutlich höher. Dies kann zu zusätzlichen Ammoniakemissionen, auch als „Ammoniak-Schlupf“ bezeichnet, führen.

Die Darstellung des SCR-Verfahrens umfasst die verschiedenen Schaltungsmöglichkeiten des Katalysators im System: hinter dem Vorwärmer („High-Dust”-Variante) oder hinter dem Staubfilter am Ende des Prozesses („Low-Dust“). Vorliegende Informationen belegen, dass es beim Einsatz des SCR-Verfahrens in den verwendeten Katalysatoren zusätzlich zur Reduktion organischer Verbindungen wie Benzol, PAK oder PCDD/F kommt.

Das leichtflüchtige Schwermetall Quecksilber stellt für Zementwerke eine Herausforderung dar. Die zuständigen Behörden können auf Antrag des Betreibers für Quecksilber und seine Verbindungen einen Tagesmittelwert von bis zu 0,05 mg/m_{N3} genehmigen, wenn eine Überschreitung des Tagesmittelwertes von 0,03 mg/m_{N3} auf den Quecksilbergehalt der natürlichen Rohstoffe zurückzuführen ist. Quecksilber kann, wenn es nicht oder nur in geringem Umfang aus dem Prozess ausgeschleust wird, sich im Prozess anreichern. Ein Austrag von Quecksilber findet statt, wenn der im Direktbetrieb anfallende Ofenstaub nicht ins Ofensystem zurückgeführt, sondern – sofern er keine oder nur sehr geringe Mengen an Aktivkohle enthält – zur Zementmühle transportiert wird, wo er mit anderen Zusatzstoffen gemischt und mit dem Klinker zu Zement gemahlen wird. Im Kapitel 6 wird eine andere Variante zur Reduktion der Quecksilberemission beschrieben. Bei dieser wird nur während des Direktbetriebs („Rohmühle aus“) Aktivkohle vor dem Hauptfilter eingebracht und nur der Teil des Staubs mit dem eingebundenen Quecksilber aus dem Prozess entfernt. Der ausgeschleuste Aktivkohle-haltige Staub muss entsorgt werden. Alternativ kann das Quecksilber vom abgeschiedenen Staub abgetrennt und letzterer wieder dem Drehrohrofen zugeführt werden. Für die Abtrennung des Quecksilbers vom Staub werden verschiedene Verfahren vorgestellt, von denen eines seit 2018 auch in einem deutschen Zementwerk zum Einsatz kommt.

Zur Minderung von CO- und TOC-Emissionen kann das Abgas thermisch nachbehandelt werden, beispielsweise mittels regenerativer Nachverbrennung, auch regenerative thermische Oxidation (RTO) genannt. In Deutschland verfügen zwei Zementwerke über eine mit einer Entstickung kombinierte Nachverbrennung (RTO).

Kapitel 7 – Qualitätssicherung beim Einsatz abfallbasierter Brennstoffe – beschreibt die Grundsätze und Anforderungen, deren Einhaltung und Beachtung dazu beiträgt einen ökologisch sinnvollen Einsatz von abfallbasierten Abfällen (und Rohstoffen) sicherzustellen. Diese betreffen u.a. die Sicherheit und Stabilität des Produktionsbetriebs, die Gewährleistung der Sicherheit und Gesundheit der Beschäftigten, die Qualität des Produkts Zement und die Einhaltung der zulässigen Emissionsgrenzwerte.

Kapitel 8 – Rohstoffliche Verwertung von Abfällen – befasst sich mit dem Einsatz abfallbasierter Rohstoffe in der Zementindustrie und deren Emissionen. Die abfallbasierten Rohmaterialien oder Rohstoffe werden dem Prozess teils über den Rohmehlweg, d.h. über das Mischbett oder vor oder direkt in der Rohmühle zugesetzt – wie verschiedene Gießereialtsande, Walzzunder oder Kalkschlämme aus der Trinkwasseraufbereitung. Soweit abfallbasierte Rohmaterialien organische Stoffe enthalten und über die Rohmehlroute zugeführt werden, werden die organischen Verbindungen bei den graduell ansteigenden Temperaturen im Vorwärmer verdampft und mit dem Abgasstrom mitgerissen. Je nach Abgastemperatur und Adsorptionseigenschaften des jeweiligen organischen Stoffes werden sie entweder teilweise im Staubfilter zurückgehalten und gelangen mit dem Staub wieder in den Wärmetauscher, wo sie erneut ausgetrieben werden (Rezirkulation), oder sie werden emittiert. Um nachteilige Auswirkungen auf die Umwelt durch den Einsatz von abfallbasierten Rohmaterialien zu vermeiden, ist auch hier eine genaue Kenntnis über deren Zusammensetzung, das Verhalten im Prozess und die Freisetzung von Emissionen wichtig. Eine Möglichkeit, mehr über die eingesetzten Stoffströme zu erfahren, ist die Durchführung von Austreibversuchen im Vorfeld. Diese Methodik hat sich in der betrieblichen Praxis bewährt und wurde in Deutschland und anderen europäischen Staaten auch von den zu ständigen Behörden akzeptiert.

Sowohl die TA Luft von 2002 als auch der Novellierungsentwurf aus 2018 berücksichtigen die Möglichkeit der Emission von organischen Stoffen durch verunreinigte Rohstoffe. Laut TA Luft soll, soweit „Abfälle mit relevanten Gehalten an organischen Inhaltsstoffen als Rohstoffe eingesetzt werden, deren Einsatz nicht in der 17. BImSchV, in der jeweils gültigen Fassung, geregelt ist, … eine Zugabe über den Ofeneinlauf oder den Calcinator erfolgen". Diese Regelung soll die ungewollte Freisetzung organischer Emissionen im jeweiligen Einzelfall vermeiden.

Kapitel 9 – Ressourcenschonung und Klimaschutz – untersucht die Aspekte Einsparung an Primärbrennstoffen, stoffliche Verwertung von Brennstoffaschen, CO_2-Emissionen und CO_2-Minderungspotenziale bei der Klinkerproduktion und der Zementherstellung.

In den letzten Jahren hat nicht nur die Substitution von fossilen durch abfallbasierte Brennstoffe, sondern auch der spezifische Energieverbrauch bei der Produktion des Klinkers kontinuierlich zugenommen. Das heißt, die Einsparung an Primärbrennstoffen wurde durch den erhöhten Wärmebedarf beim Einsatz abfallbasierter Brennstoffe anteilig kompensiert. Unter den Aspekten Ressourcenschonung und Reduzierung von CO_2-Emissionen ist der Einsatz abfallbasierter Brennstoffe dennoch ökologisch sinnvoll, sofern die im Folgenden und in Kapitel 8 genannten Grundsätze und Anforderungen beachtet bzw. erfüllt werden. Eine Inputkontrolle relevanter Stoffströme und die Überwachung der Emissionen sind auch im Hinblick auf den Ein- und Austrag von Spurenelementen von Bedeutung, siehe auch Kapitel 8.

Die stoffliche Verwertung abfallbasierter Brennstoffe, insbesondere ihres Inertanteil (Aschen), im Rahmen der Klinkerproduktion wird ebenfalls betrachtet. Allerdings fällt der

Substitutionseffekt der abfallbasierten Brennstoffe für beispielsweise Aluminiumoxid und Eisenoxid im Vergleich zum Substitutionseffekt abfallbasierter Rohmaterialien geringer aus, da deutlich mehr Rohmaterial als Brennstoff in den Prozess eingetragen wird. Bei den abfallbasierten Brennstoffen stehen eindeutig die energetische Verwertung und Substitution fossiler Brennstoffe im Vordergrund.

Das Kapitel gibt darüber hinaus einen kleinen Einblick in die Möglichkeiten zur Minderung der CO_2-Emissionen in der Zementindustrie.

Kapitel 10 – Fazit – gibt die wesentlichen Erkenntnisse dieses Gutachtens wieder.

Danksagung

Wir danken folgenden Experten für ihre kritische Kommentierung und wertvollen Hinweise bei der Erstellung dieses Sachverständigengutachtens:

Michael Braunmiller, Regierungspräsidium Stuttgart

Dr. Hansjörg Diller und Dirk Lechtenberg, MVW Lechtenberg & Partner, Duisburg

Gerald Ebertsch, Bayerisches Landesamt für Umwelt, München

Dr. Volker Hoenig, Verein Deutscher Zementwerke (VDZ), Düsseldorf

Ein weiterer Dank geht an einen Experten, der auf eine namentliche Nennung verzichtet hat.

Summary

The co-incineration of waste or waste-derived fuels and raw materials has been an established and proven measure for years to conserve natural resources such as fossil fuels or primary raw materials. At the same time, this also helps to reduce the amount of waste to be disposed of. This expert report provides an overview of the basics of cement clinker production, the legal basis for waste co-incineration in cement plants, the emissions of German cement plants, the processes and techniques for emission reduction and the interactions between waste co-incineration, energy input and efficiency, emissions and resource conservation. It also briefly deals with the necessary quality assurance in the use of waste-derived fuels and feedstock recycling of waste.

Chapter 1 – Introduction – presents the background and general aspects of waste management in Germany. These include the polluter pays principle and the requirement that waste may only be disposed of in approved facilities and installations. Waste classified as hazardous is subject to special monitoring with prior and fate checks. Waste must be avoided as a matter of priority in accordance with the waste hierarchy. If possible, unavoidable waste must be reused (preparation for reuse), otherwise it must be recycled. Non-recyclable waste shall then be recovered elsewhere, in particular by energy recovery or backfilling, or, if recovery is not possible, disposed of in an orderly manner. In the cement industry, the use of waste-derived fuels (stage 4 – energy recovery) and raw materials (stage 3 – recycling) serves to conserve primary resources. In 2017, the German cement industry recycled around 3.6 million metric tons (hereafter "t") of waste or waste-derived fuels and raw materials.

Chapter 2 – Clinker and cement – gives an overview of the cement plants in Germany and the basics of cement clinker production. The essential components of rotary kilns and their functions are presented: Raw material preparation, preheater, rotary kiln, firing system, clinker cooler, cement mill and flue gas cleaning (dedusting, denitrification, additional techniques). It is shown how the hot flue gas coming out of the kiln (kiln exhaust gas) and the raw meal moving from the raw mill via the preheater to the kiln move in counter-flow to each other and which processes take place in the process. The different operating modes – combined operation and direct operation – are explained. In combined operation ("raw mill on", about 90 to 95 % of the furnace running time), part of the thermal energy of the rotary kiln exhaust gas from the preheater is used to dry the raw meal in the raw mill ("combined drying and grinding"); in direct operation ("raw mill off"), the raw meal is drawn from the raw meal silo and the kiln exhaust gas is fed directly to the exhaust gas cleaning system via a cooling tower. In many plants, a bypass is also installed between the kiln and the preheater (kiln inlet) in order to discharge part of the hot gas from the system. This reduces the chlorine content in the area of the furnace inlet, which results in less accumulation of this element and less caking and clogging.

Primary firing (main burner) and secondary firing (calciner or kiln inlet) can be used as feeding point for waste-derived fuels, and raw material processing or other locations such as the furnace inlet or calciner for waste-derived raw materials. However, not every waste is equally suitable for every cement plant and every feeding point in clinker production. The boundary conditions for suitability in individual cases include in particular the selection of the feeding point in the system, the kiln management, the operating condition (combined or direct operation) and the installed flue gas cleaning. At sufficiently high temperatures, sufficient oxygen and sufficient residence time, the organic compounds introduced by the fuels are completely oxidized. Inorganic compounds introduced are either firmly bound into the clinker matrix (most heavy metals) or separated with the kiln dust in the exhaust gas cleaning system. This dust is then either mixed with the raw material in the raw mill and completely returned to the system or can be removed from the system in order to relieve certain cycles (e.g. mercury, thallium, ...). The

chapter ends with a description of the quantities and types of waste-derived fuels used in the German cement industry.

Chapter 3 – Legal bases – explains the legal bases for the use of waste-derived fuels in the cement industry. This presentation includes the basic features of the plant permit, the immission control approval and permission issued under water law as well as the best available techniques (BAT) and associated emission values in accordance with the European Industrial Emissions Directive (IED) and the emission limit values of the 17th Ordinance of the Federal Immission Control Act (17th BImSchV) and the Technical Instructions on Air Quality Control (TA Luft) in force as well as the referring draft amendment. In addition, the documentation and self-monitoring obligations according to 17th BImSchV are presented.

Chapter 4 – Measuring Equipment for Emission Measurement in Cement Plants – gives a brief overview of the essential information on measuring equipment for continuous emission measurements with automated measuring systems (AMS). The standards for the quality requirements and quality assurance procedures for AMS are named. In cases where pollutants (e.g. heavy metals, dioxins) cannot or must not be measured continuously, individual measurements (= discontinuous or manual measuring procedures) are carried out. The obligations of the operator to transmit the measurement results to the competent authorities are described.

Chapter 5 – Emissions from German cement plants – deals with the available data on emissions from the German cement industry for the parameters total dust, nitrogen oxides (NO_x), ammonia (NH_3), sulphur dioxide (SO_2), mercury (Hg), thallium (Tl), other trace elements, inorganic halogen compounds (HCl, HF), total organic carbon (TOC) and carbon monoxide (CO), organic halogen compounds (polychlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans = PCDD/F, polychlorinated biphenyls = PCB), simple aromatic (benzene, toluene, ethylbenzene, xylenes = BTEX) as well as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH). The presentation usually includes the sections characterisation, limit values and measurement methods, emission values.

In the case of mercury and other very volatile trace elements, the most important parameter for their behavior and that of their compounds in the clinker production system is temperature. Therefore, the different forms of mercury and the reaction conditions – starting at the hot end with the primary firing (main burner) and the rotary kiln up to the raw mill (combined operation) or the emissions via the dust filter and chimney – are presented in more detail. Mercury can be introduced into the system in both natural and waste-derived raw materials as well as in conventional and waste-derived fuels.

In the case of TOC and CO, a separate section is devoted to the consideration of combustion in the secondary firing system, since the temperatures and residence times here are by far not as high or long as in the main (primary) firing system. It is therefore particularly important to ensure that the combustion conditions there are optimal and that the legal requirements are complied with, according to which the emissions of CO and TOC, among others, must not increase as a result of co-incineration. It is therefore particularly important to check in each individual case to what extent a waste is suitable for addition via the secondary firing system. Aspects such as burn-out characteristics, lumpiness or composition of the waste, as well as interactions of the waste with other wastes or the furnace system and the planned volume use must be taken into account.

Chapter 6 – Procedures and techniques for emission control – presents common exhaust gas cleaning techniques, their applications and limitations. Special attention is paid to dust, nitrogen oxides and ammonia, sulphur dioxide, mercury as well as TOC and carbon monoxide. For all the techniques presented, not all can be used in every cement plant. Here the boundary conditions

of the individual case must be observed. These include, in particular, the operating condition (combined or direct operation), the exhaust gas composition, the furnace design and control, the choice of feeding point in the system and the quality of the raw materials and fuels used.

Nitrogen oxides (NO_x) are among the most important pollutants emitted during the clinker burning process. They are mainly formed in the primary combustion process from elementary nitrogen and oxygen, both of which are contained in the air. NO_x emissions from the fuel are significantly lower. At most cement plants in Germany, ammonia or urea solutions are injected into the production process to reduce NO_x emissions. In the practical implementation of the procedure, a distinction is made between two variants: the SNCR (selective non-catalytic reduction) technology and the SCR technology (selective catalytic reduction). With these processes, nitrogen oxides can be reduced in cement plants to such an extent that a NO_x limit value of 200 mg/m_{N3} can be maintained. The risk that the reducing agent is not completely converted is significantly higher with the SNCR technology. This can lead to additional ammonia emissions, also known as "ammonia slip".

Available information shows that when the SCR process is used, organic compounds such as benzene, PAH or PCDD/F are additionally reduced in the catalysts used. The SCR representation covers the various possible circuits of the catalyst in the system: behind the preheater ("high-dust" variant) or behind the dust filter at the end of the process ("low-dust").

Mercury, a volatile heavy metal, represents a challenge for cement plants. At the request of the operator, the competent authorities may authorise a daily average value of up to 0,05 mg/m_{N3} for mercury and its compounds if the daily average value of 0,03 mg/m_{N3} is exceeded due to the mercury content of the natural raw materials. Mercury can accumulate in the process if it is not or only to a small extent discharged from the process. Mercury is discharged if the kiln dust produced in direct operation is not returned to the kiln system but – provided that it does not contain activated carbon – is transported to the cement mill, where it is mixed with other additives and ground to cement with the clinker. Chapter 6 describes another way of reducing mercury emissions. With this so-called "dust valve", activated carbon is introduced upstream of the main filter only during direct operation ("raw mill off") and only the part of the dust with the bound mercury is removed from the process. Precipitated dust containing activated carbon must be disposed of. Alternatively, the mercury can be separated from the precipitated dust and the latter is returned to the rotary kiln. For the separation of mercury from dust, various processes are presented, one of which has also been in use in a German cement plant since 2018.

To reduce CO and TOC emissions, the exhaust gas can be thermally treated before release, e.g. by means of regenerative post-combustion, also known as regenerative thermal oxidation (RTO).

Chapter 7 – Quality assurance in the use of waste-derived fuels – describes the principles and requirements, compliance with which helps to ensure the environmentally sound use of waste-derived fuels (and raw materials). These principles and requirements concern, among other things, the safety and stability of the production operation, the guarantee of the safety and health of the employees, the quality of the cement product and compliance with the permissible emission limits.

Chapter 8 – Feedstock recycling of waste – deals with the use of waste-derived raw materials in the cement industry and their emissions. The waste-derived raw materials or resources are partly added to the process via the raw meal path, i.e. via the mixing bed or before or directly in the raw mill – such as different types of foundry sand, mill scale or lime slurries from drinking water treatment. If waste-derived raw materials/resources contain organic substances and are fed via the raw meal route, the organic compounds are evaporated in the preheater at gradually rising temperatures and carried along with the exhaust gas stream. Depending on the exhaust

gas temperature and adsorption properties of the respective organic substance, they are partly either retained in the dust filter and returned with the dust to the heat exchanger, where they are expelled again (recirculation), or they are emitted. In order to avoid adverse effects on the environment through the use of waste-derived raw materials, it is important to have precise knowledge of their composition, their behavior in the process and the release of emissions. One way of learning more about the material flows used is to carry out expulsion tests in advance.

Both the Technical Instructions on Air Quality Control (TA Luft) of 2002 and the draft amendment of 2018 take into account the possibility of the emission of organic substances by contaminated raw materials. According to TA Luft, if "wastes with relevant contents of organic substances are used as raw materials, the use of which is not regulated in the 17th BImSchV, as amended, ... they should be added via the furnace inlet or the calciner". This regulation is intended to prevent the unintentional release of organic emissions in individual cases.

Chapter 9 – Resource conservation and climate protection – examines the aspects of saving primary fuels, CO_2 emissions and the CO_2 reduction potential in clinker and cement production. For example, it can be seen that in recent years not only the substitution of fossil fuels by waste-derived fuels has increased continuously, but also the specific energy demand of the German cement industry. This means that the savings in primary fuels due to the increased heat requirement when using waste-derived fuels have been proportionately repealed. With regard to the conservation of resources and the reduction of CO_2 emissions, the use of waste-derived fuels nevertheless is ecologically reasonable, provided that the principles and requirements set out below and in chapter 8 are observed or fulfilled. Input control of relevant material flows and monitoring of emissions are also important with regard to the input and output of trace elements, see also chapter 8.

Material recovery of waste-derived fuels, in particular their inert content (ashes), in clinker production is also considered. However, the substitution effect of waste-derived fuels for e.g. aluminium oxide and iron oxide is less pronounced than the substitution effect of waste-derived raw materials, since considerably more raw material is introduced into the process as fuel. In the case of waste-based fuels, the focus is clearly on energy recovery and the substitution of fossil fuels.

The chapter also provides a brief insight into the possibilities for reducing CO_2 emissions in the cement industry.

Chapter 10 – Conclusion – presents the main findings of this report.

Acknowledgement

We would like to thank the following experts for their critical comments and valuable advice in preparing this expert opinion:

Michael Braunmiller, Regional Council Stuttgart

Dr. Hansjörg Diller and Dirk Lechtenberg, MVW Lechtenberg & Partner, Duisburg

Gerald Ebertsch, Bavarian State Office for the Environment, Munich

Dr. Volker Hoenig, German Cement Works Association (VDZ), Düsseldorf

1 Einführung

1.1 Hintergrund

Ende 2017 lebten in Deutschland rund 82,8 Mio. Menschen, knapp 2,3 Mio. mehr als 2012 [DESTATIS, 2019c], was einen kurzfristigen Boom auch in der Bauindustrie abbildet. Langfristig schrumpft die deutsche Bevölkerung jedoch seit Jahrzehnten und wird dies möglicherweise auch weiterhin tun oder bestenfalls stagnieren. So zeigen die drei Hauptvarianten der 14. koordinierten Bevölkerungsvorausberechnung – Basis 2018 – für 2050 einen Bevölkerungsstand von 77,6 Mio., 78,2 Mio. und 83,0 Mio. Menschen [DESTATIS, 2019d]. Gleichzeitig ist die Pro-Kopf-Wohnfläche von 39 m^2 in 1998 [BIB, 2013] auf 46,5 m^2 in 2017 gestiegen [DESTATIS, 2018a] und wird möglicherweise noch weiter ansteigen. Zudem gibt es immer mehr Single- und Seniorenhaushalte, immer mehr kinderlose oder kinderarme Haushalte, immer weniger Mehrgenerationenhaushalte. Veränderte Wohnbedürfnisse führen dann zu mehr Sanierungsbedarf als Neubau. Doch bis in die nächsten Jahre hinein gibt es aufgrund eines Staus an Sozialbautätigkeiten und Bautätigkeiten für bezahlbare Wohnräume noch Aufholbedarf. Damit steigt auch vorübergehend der Bedarf an Infrastruktur wie Wohnraum, Schulen und Kindertagesstätten, Gesundheits-, Pflege- und Kultureinrichtungen, aber auch Straßen- und Verkehrsinfrastruktur, Wasserver- und Abwasserentsorgung und anderes mehr. Ein Großteil dieser Infrastruktur wird mit Zement, Beton oder daraus gefertigten Bauteilen und -elementen errichtet, wie Betonfahrbahndecken, Eisenbahnschwellen, Lärmschutzwände, Garagen, Gehwegplatten, Rinnsteine, Rohre, Pfosten und Pfeiler, Mauersteine, Dachsteine, Estrich etc. Im Jahr 2017 wurden in Deutschland beispielsweise knapp 40 Mio. m^3 Frischbeton (Transportbeton), gut 800.000 t Dachsteine aus Beton und 47.100 Garagen, Wartehallen, Pavillons oder ähnliches aus Beton oder Betonfertigteilen hergestellt [DESTATIS, 2018b].

Beton besteht vor allem aus Zement (Bindemittel), Gesteinskörnung) und Wasser. Bei der Herstellung von Zement werden – vereinfacht dargestellt – die anorganischen Rohmaterialien (Kalkstein, Ton, Sand und Eisenerz) zusammen gemahlen und so stark erhitzt (gebrannt), bis sie teilweise miteinander verschmelzen. Der so entstandene Zementklinker wird gekühlt, gemahlen, mit weiteren Zuschlagstoffen vermischt und vermarktet. Insbesondere der Brennvorgang weist einen sehr hohen Energiebedarf auf. Daher arbeitet die Zementindustrie seit vielen Jahren an der Verbesserung ihrer Ressourceneffizienz. Um ihren Bedarf an fossilen Brennstoffen und anderen Primärressourcen und damit ihre Kosten aber auch ihre Treibhausgasemissionen zu senken, setzt die Zementindustrie seit vielen Jahren Abfälle bzw. abfallstämmige Brennstoffe (und mitunter auch Rohstoffe) ein. Bundesrechtliche Vorschriften sowie die im jeweiligen Genehmigungsbescheid festgelegten Vorgaben setzen den Rahmen zum Schutz von Mensch und Umwelt beim Einsatz abfallbasierter Brenn- und Rohstoffe.

Mit diesem Sachverständigengutachten soll der aktuelle Stand der Abfallmitverbrennung in der deutschen Zementindustrie zusammengefasst, ein Überblick über die gesetzlichen Regelungen und zu aktuellen Fragen und Perspektiven sowie weiteren relevante Aspekten etwa zur Qualitätssicherung beim Abfalleinsatz gegeben werden.

1.2 Allgemeine Aspekte zum Umgang mit Abfällen in Deutschland

Ein zentrales Element der Abfallwirtschaft in Deutschland ist das Verursacherprinzip. Danach sind Erzeuger und Besitzer von Abfällen zu deren Entsorgung (Verwertung oder Beseitigung) verpflichtet. Das Kreislaufwirtschaftsgesetz von 2017 (§ 3 Abs. 1 KrWG) unterscheidet Abfälle zur Verwertung (werden verwertet) und Abfälle zur Beseitigung (werden nicht verwertet). Für

die Entsorgung der Abfälle aus privaten Haushalten und von Abfällen zur Beseitigung aus sonstigen Herkunftsbereichen tragen die Kommunen als öffentlich-rechtliche Entsorgungsträger nach dem Prinzip der Daseinsvorsorge die Verantwortung. Gewerbliche Erzeuger und Besitzer von Abfällen sind hingegen grundsätzlich selbst für die Entsorgung ihrer Abfälle verantwortlich.

Abfälle dürfen nur in geeigneten, zugelassenen und überwachten Anlagen behandelt, verwertet oder beseitigt werden. Art und Umfang der Überwachung und Nachweisführung sind bei als gefährlich eingestuften Abfällen besonders streng. Die korrekte Bezeichnung eines Abfalls (sechsstellige Abfallschlüsselnummer nach Europäischem Abfallkatalog, EAK, bzw. deutscher Abfallverzeichnisverordnung, AVV) und die fallweise Einstufung jener Abfallarten, die beides sein können, als gefährlich (oder nicht), liegt dabei in der Verantwortung des jeweiligen Erzeugers oder Besitzers.

Die Einstufung als gefährlicher Abfall oder als nicht gefährlicher POP-haltiger Abfall (nach POP-Abfall-Überwachungs-Verordnung) führt zur Überwachung der entsprechenden Abfälle mit Vorab- und Verbleibskontrolle[1]. So können entsprechend eingestufte Abfälle nur unter behördlicher Kontrolle vom Ort, an dem sie angefallen sind, zur Behandlungsanlage verbracht werden. Beim Transport ist ein Begleitpapier mitzuführen. Seit April 2010 gibt es hierfür in Deutschland das elektronische Abfallnachweisverfahren (eANV). Für Abfälle aus privaten Haushalten bestehen diese Nachweispflichten nicht.

Abfälle sind entsprechend der Abfallhierarchie nach Abfallrahmenrichtlinie der EU und deutschem Kreislaufwirtschaftsgesetz (§ 6 KrWG) (Abbildung 1) vorrangig zu vermeiden. Nicht vermeidbare Abfälle sind – sofern möglich – wiederzuverwenden (Vorbereitung zur Wiederverwendung), ansonsten vorrangig stofflich zu verwerten (Recycling). Nicht rezyklierbare Abfälle sind dann anderweitig zu verwerten, insbesondere energetisch oder durch Verfüllung. Sofern eine Verwertung nicht möglich ist, sind Abfälle einer geordneten Beseitigung zuzuführen. Dabei soll jeweils diejenige Maßnahme Vorrang haben, die „den Schutz von Mensch und Umwelt unter Berücksichtigung des Vorsorge- und Nachhaltigkeitsprinzips“ über den gesamten Lebenszyklus des Abfalls am besten gewährleistet. Hierbei sind insbesondere

1. die zu erwartenden Emissionen,
2. das Maß der Schonung der natürlichen Ressourcen,
3. die einzusetzende oder zu gewinnende Energie sowie
4. die Anreicherung von Schadstoffen in Erzeugnissen, in Abfällen zur Verwertung oder in daraus gewonnenen Erzeugnissen.

zu berücksichtigen. Dabei sind die technische Möglichkeit, die wirtschaftliche Zumutbarkeit und die sozialen Folgen der Maßnahme zu beachten (§ 6 Abs. 2 KrWG). Der Vorrang der Verwertung entfällt, wenn die Beseitigung der Abfälle den Schutz von Mensch und Umwelt nach Maßgabe des § 6 Abs. 2 am besten gewährleistet (§ 7 Abs. 2 KrWG). Gemäß § 8 Abs. 1 KrWG hat bei der Erfüllung der Verwertungspflicht nach § 7 Absatz 2 diejenige der in der Abfallhierarchie genannten Verwertungsmaßnahmen Vorrang, „die den Schutz von Mensch und Umwelt nach der Art und Beschaffenheit des Abfalls unter Berücksichtigung der in § 6 Absatz 2 festgelegten Kriterien am besten gewährleistet. Zwischen mehreren gleichrangigen Verwertungsmaßnahmen besteht ein Wahlrecht des Erzeugers oder Besitzers von Abfällen. Bei der Ausgestaltung der durchzuführenden Verwertungsmaßnahme ist eine den Schutz von Mensch und Umwelt am besten gewährleistende, hochwertige Verwertung anzustreben" (§ 8 Abs. 1 KrWG).

[1] Vorabkontrolle: Prüfung der Zulässigkeit der vorgesehenen Entsorgung; Verbleibskontrolle: Prüfung nach der Entsorgung, ob die Abfälle tatsächlich in der vorgesehenen Entsorgungsanlage übernommen worden sind.

In der Zementindustrie dient der Einsatz abfallbasierter Brennstoffe (Stufe 4 – energetische Verwertung) und Rohstoffe (Stufe 3 – Recycling) der Schonung von primären Ressourcen. Allerdings sollte dieser Einsatz nicht zu einer Erhöhung des Abfallaufkommens, z.B. zu entsorgender Bypass-Staub, führen (Stufe 1 – Abfallvermeidung). Die zuständige Genehmigungsbehörde muss im Einzelfall entscheiden, ob der Einsatz definierter abfallbasierter Materialien im Zementwerk jeweils auch den Anforderungen nach § 6 KrWG genügt.

Für Abfälle zur Beseitigung gilt der Grundsatz, dass diese nur deponiert werden dürfen, wenn zuvor verwertbare Bestandteile abgetrennt und der organische Anteil reduziert wurden. Abfälle dürfen auf Deponien oder Deponieabschnitten nur abgelagert werden, wenn die jeweiligen Annahmekriterien bereits bei der Anlieferung erfüllt [§ 6 Deponieverordnung, 2017] und die einschlägigen Zuordnungswerte für die verschiedenen Deponieklassen (u.a. für den Organikgehalt oder die Auslaugbarkeit von u.a. Spurenelementen und Salzen) eingehalten werden. Dieses wird durch eine thermische oder anderweitige Vorbehandlung erreicht.

Abbildung 1: Die Abfallhierarchie

Abfallhierarchie nach Abfallrahmenrichtlinie der EU und Kreislaufwirtschaftsgesetz (KrWG)

Quelle: [Eigene Grafik]

1.3 Abfallaufkommen in Deutschland

In Deutschland fielen 2017 rund 412 Mio. t Abfälle an, davon waren knapp 13 % (53,4 Mio. t) sogenannte Sekundärabfälle (= Abfälle aus der Abfallbehandlung, wie Aschen aus der Verbrennung, Sortierrückstände, mineralische Abfälle aus der Abfallbehandlung und stabilisierte Abfälle). 387 der rund 412 Mio. t waren nicht gefährliche Abfälle (94 %). 53 % aller Abfälle (220 Mio. t) entfielen auf Bau- und Abbruchabfälle (DESTATIS, 2019a), vgl. Tabelle 1.

Zu den 2017 im Inland behandelten knapp 196 Mio. t Abfällen (ohne größere mineralische Abfallströme) kamen noch Abfalllieferungen aus dem Ausland in Höhe von rund 7,5 Mio. t (ohne Anlieferung an Abbaustätten) hinzu [DESTATIS, 2019b]. Die Abfälle wurden in die verschiedenen abfallwirtschaftlichen Anlagen zur Abtrennung von stofflich oder energetisch nutzbaren Bestandteilen verbracht. Letztere gelangten anschließend in die energetische Verwertung in Feuerungsanlagen wie Kraftwerke, Heizkraftwerke, Ersatzbrennstoffkraftwerke oder Zementwerke. Auch die Behandlung in Abfallverbrennungsanlagen, die besonders

energieeffizient sind, also praktisch alle deutschen Müllverbrennungsanlagen, gilt als energetische Verwertung. Nicht verwertbare Reststoffe wurden deponiert.

Tabelle 1: Abfallaufkommen in Deutschland in den Jahren 2016 und 2017, in Mio. t

Abfälle (nicht gefährlich und gefährlich), in Mio. t	2016	2017	2017
Siedlungsabfälle insgesamt	52,1	51,8	12,6 %
Abfälle aus Gewinnung und Behandlung von Bodenschätzen	28,1	31,0	7,5 %
Bau- und Abbruchabfälle	222,8	220,3	53,4 %
Übrige Abfälle (insbesondere aus Produktion und Gewerbe)	55,9	55,8	13,5 %
Summe Primärabfälle (Nettoaufkommen)	358,9	358,9	87,1 %
Abfälle aus Abfallbehandlungsanlagen[1] (Sekundärabfälle)	52,6	53,4	12,9 %
Abfallaufkommen insgesamt	**411,5**	**412,2**	**100,0 %**
davon gefährliche Abfälle	25,0	25,4	6,2 %
davon nicht gefährliche Abfälle	386,6	386,8	93,8 %

[1] Ohne Abfälle aus Abwasserbehandlungsanlagen (EAV 1908) und Sekundärabfälle, die als Rohstoffe / Produkte aus dem Entsorgungsprozess herausgehen, ohne Abfälle aus der Zubereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch oder industriellem Brauchwasser (EAV 1909), ohne Abfälle aus der Sanierung von Böden und Grundwasser (EAV 1913).
Daten: [DESTATIS, 2019a]

2017 waren in Deutschland 8.075 Abfallbehandlungsanlagen in Betrieb (ohne unter- und übertägige Abbaustätten), die knapp 196 Mio. t Abfälle verarbeitet haben. Davon entfielen 25,1 Mio. t auf 156 thermische Abfallbehandlungs- und 22,7 Mio. t auf 551 Feuerungsanlagen. Zu letzteren zählen auch Zementwerke und andere Produktionsanlagen (Kalk-, Ziegel- oder Stahlwerke). 61 derartige Anlagen haben 2016 rund 4,8 Mio. t Abfälle verwertet [DESTATIS, 2019b], davon rund 75 % aus der Zementindustrie (2018: rund 3,6 Mio. t, vgl. Tabelle 5 auf Seite 47).

1.4 Abfallbasierte Brennstoffe und Rohmaterialien

Primäre Energieträger sind Erdöl, Erdgas und Kohle (alle fossil) oder auch Sonne, Wind (beide erneuerbar) oder Kernbrennstoffe (nicht erneuerbar). Primärenergie kann direkt genutzt oder durch weitere Prozesse in Sekundärenergieträger umgewandelt werden, etwa durch Destillation (Heizöl, Benzin), Pyrolyse (Koks) oder Umwandlung der Energieform (Strom, Biogas). Davon zu unterscheiden sind Brennstoffe, die aus Abfall bestehen oder daraus hergestellt wurden. Hierfür sind verschiedene Begriffe gebräuchlich, wie „Ersatzbrennstoffe“, „Sekundärbrennstoffe“, „Substitutbrennstoffe“ oder „Alternative Brennstoffe“. In diesem Sachverständigengutachten verwenden wir – sofern es sich nicht um ein wörtliches Zitat handelt – den Begriff „abfallbasierte Brennstoffe“, da dies eine eindeutige und unmissverständliche Bezeichnung darstellt. Denn auch bei Einsatz als Brennstoff verlieren diese Brennstoffe ihren Abfallstatus nicht, d.h. sie bleiben Abfälle und unterliegen weiterhin dem Abfallrecht. Tabelle 2 gibt eine Auswahl der in Deutschland zur Mitverbrennung in Zementwerken genehmigten Abfälle wieder.

Tabelle 2: Auswahl von zur Mitverbrennung in deutschen Zementwerken genehmigte Abfälle

Weitere Abfallarten sind den Genehmigungsbescheiden der jeweiligen Zementwerke zu entnehmen.

Herkunft	Beispiele (nicht erschöpfend)
Fester Abfall, nicht gefährlich	Mit hohem Heizwert (> 18 MJ/kg): Altreifen, Kunststoffabfälle, Alttextilien, Knochenmehl, Tierfett, Fraktionen aus kommunalem und Gewerbeabfall,
Fester Abfall, nicht gefährlich	Mit mittlerem Heizwert (11-18 MJ/kg): Abfallzellstoff, Altpapier, Altpappe, Biomasse (z.B. nicht belastetes Altholz), Fraktionen aus kommunalem und Gewerbeabfall, getrockneter kommunaler Klärschlamm, Ölschlamm
Fester Abfall, nicht gefährlich	Mit niedrigem Heizwert (< 11 MJ/kg): entwässerter Klärschlamm (vorgetrocknet), Ölschlamm mit hohem Wassergehalt, Bioabfall, Papierfangstoffe
Fester Abfall, gefährlich	Farbschlamm, Abfallfarben und -lacke, verunreinigtes Filtermaterial oder verbrauchte Adsorbenzien, die mit gefährlichen Stoffen belastet sind, kontaminiertes Altholz, Bleicherde, Dachpappe, Säureteer, Ölfilter, halogenhaltiger Filterkuchen, Beschichtungspulverabfall, Schlämme, die u.a. halogenierte Lösemittel enthalten, Industrieklärschlämme
Flüssiger Abfall	Altöle, halogenierte und nicht halogenierte Abfalllösemittel, Destillationsrückstände (auch halogenhaltig)

Daten: basierend auf Angaben in [BBU, 2013]

2 Klinker und Zement

2.1 Zementwerke in Deutschland in der Übersicht

2018 gab es in Deutschland 23 Unternehmen der Zementindustrie mit 53 Werken [VDZ, 2018b]. Fünfzehn dieser Hersteller sind (Stand September 2019) Mitglied im Verein Deutscher Zementwerke e.V. (VDZ) [VDZ, 2019a]. Angaben zur deutschen Zementindustrie, bei der im Folgenden der VDZ als Quelle angegeben wird, beziehen sich, sofern nicht anders ausgewiesen, auf die gesamte deutsche Zementindustrie.

2019 gab es in Deutschland 34 Zementwerke mit Klinkererzeugung. Diese befanden sich an folgenden Standorten (in Klammern jeweils Anzahl der Werke):

- Nordrhein-Westfalen (11): Beckum, Ennigerloh, Erwitte, Geseke, Lengerich, Paderborn
- Baden-Württemberg (6): Allmendingen, Dotternhausen, Leimen, Mergelstetten, Schelklingen, Wössingen
- Bayern (6): Burglengenfeld, Harburg, Karlstadt, Lengfurt, Rohrdorf, Solnhofen
- Hessen (2): Amöneburg, Großenlüder-Müs
- Niedersachsen (2): Hannover, Höver
- Rheinland-Pfalz (2): Göllheim, Üxheim
- Sachsen-Anhalt (2): Bernburg, Karsdorf
- Brandenburg (1): Rüdersdorf
- Schleswig-Holstein (1): Lägerdorf
- Thüringen (1): Deuna

Die Erzeugung von Klinker erfolgte in 49 Öfen mit Betriebsgenehmigung, darunter 36 Öfen mit Zyklonvorwärmer, fünf Öfen mit Rostvorwärmer und acht Schachtöfen [VDZ, 2019b].

Die Produktion an Zement belief sich 2018 auf knapp 33,7 Mio. t. Davon gelangten rund 27,5 Mio. t in den Inlandsversand. Abnehmer waren hier vor allem die Transportbetonhersteller (circa 62 %), gefolgt von Beton-Bauteilherstellern (circa 22 %). Sonstiger Silozement (circa 10 %) und Sackzement (circa 6 %) haben nur eine untergeordnete Relevanz [VDZ, 2019b].

2.2 Grundlagen der Zementklinkererzeugung

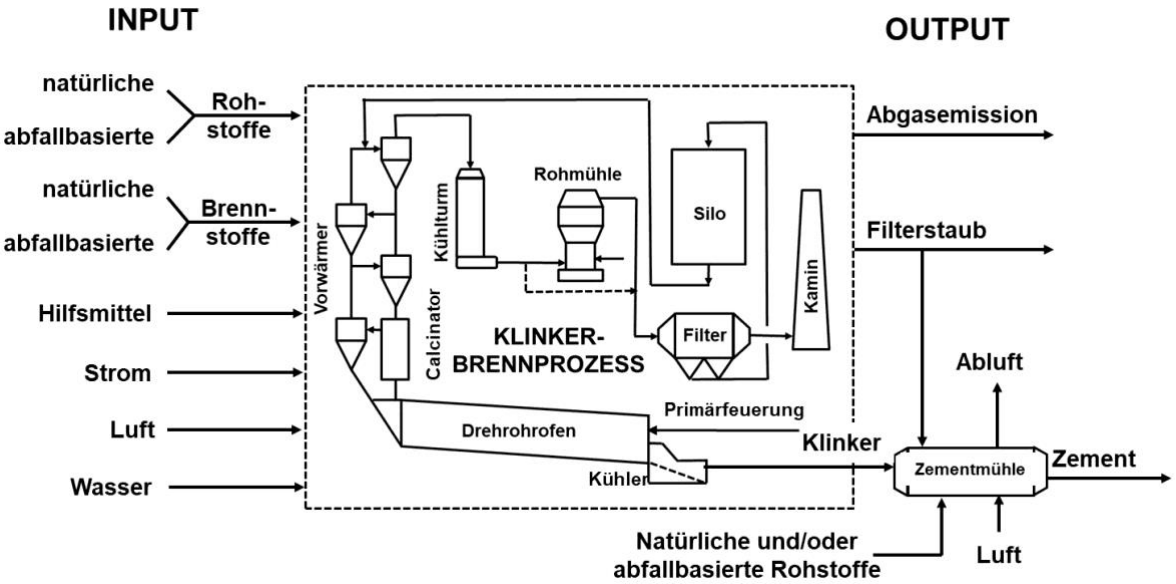
Klinker oder auch Zementklinker ist die Basis von Zement und dieser wiederum die Basis von Beton.

Zementklinker wird im Wesentlichen aus Calciumoxid (CaO) und Siliziumdioxid (SiO_2) sowie kleineren Mengen Aluminiumoxid (Al_2O_3) und Eisenoxid (Fe_2O_3) hergestellt. Diese Bestandteile finden sich im Kalkmergel (natürlich vorkommendes Gemisch aus Kalk und Ton) bzw. in Kalkstein und Kreide (als Calciumcarbonat, $CaCO_3$) sowie in Tonvorkommen (übrige Oxide). Im Zementwerk werden – vereinfacht dargestellt – diese Rohmaterialien gemischt und in der Rohmühle zusammen fein zu Rohmehl vermahlen und mit Ofenabgas getrocknet. Je nach Anforderung an die Zusammensetzung des Klinkers werden hier ggf. noch Korrekturmaterialien

wie Sand und Eisenerz zugesetzt. Es können aber auch abfallbasierte Rohstoffe wie Gießereialtsand und Walzzunder zum Einsatz kommen. Nach Aufgabe des Rohmehls in den Vorwärmer beginnt bei Temperaturen oberhalb von 850 °C die Entsäuerung des im Rohmehl enthaltenen Calciumcarbonats ($CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$) – diesen Vorgang nennt man auch Calcinierung. Nach der Vorwärmung wird das Gemisch in einem Drehrohrofen gebrannt. Die maximale Materialtemperatur erreicht dabei etwa 1.450 °C, eine ausreichend hohe Temperatur, bei der das Stoffgemisch gesintert wird und sich die sogenannten Klinkerphasen ausbilden. Das sind Verbindungen, die dem Zement letztendlich die charakteristischen Eigenschaften bei der hydraulischen Erhärtung verleihen [VDZ, 2002a]. Die Flammentemperatur beträgt bis zu 2.000 °C. Der im Ofen gebildete Klinker wird anschließend auf unter 200 °C heruntergekühlt. In der Zementmühle wird er zusammen mit einem Sulfatträger als Erstarrungsregler und ggf. weiteren Zuschlagstoffen zum fertigen Produkt, dem **Zement**, vermahlen. Es gibt auch Zemente, die keinen oder nur sehr wenig Sulfatträger enthalten. Wird Zement mit Gesteinskörnung (Sand, Kies) und Wasser vermischt, bildet sich der sogenannte Zementleim, der die Gesteinskörnung bindet, und beim Aushärten entsteht **Beton**.

Abbildung 2 zeigt die wesentlichen Komponenten eines Zementwerkes mit Klinkererzeugung. Die gestrichelte Linie markiert die Prozessgrenze. Eine detaillierte Beschreibung der Komponenten erfolgt in den folgenden Abschnitten.

Abbildung 2: Wesentliche Komponenten eines Zementwerkes mit Klinkererzeugung



Quelle: Eigene Grafik nach [Schönberger & Waltisberg 2014]

2.2.1 Rohmaterialaufbereitung

Das Rohmaterial – natürliche und abfallbasierte Rohstoffe – wird in dem der Klinker-Rezeptur entsprechenden Mengenverhältnis entweder zu Rohmehl oder (nur noch in einem Werk realisiert) zu Schlamm gemahlen. Beim Halbtrockenverfahren werden aus dem Rohmehl zusätzlich Pellets hergestellt. Die aufbereiteten Rohmaterialien werden anschließend dem Drehrohrofen zugeführt (siehe auch die folgenden drei Textboxen).

Trockenverfahren (Zyklonvorwärmer)

Bei diesem Verfahren werden die Rohmaterialien zunächst in einer Mahltrocknung mit Ofenabgas sowohl gemahlen als auch durch das Abgas getrocknet. Das so entstandene Rohmehl wird in einem Silo gelagert und von dort einem mehrstufigen Zyklonvorwärmer aufgegeben.

Um den Ofen kontinuierlich beschicken zu können, muss das Rohmaterial gemahlen werden. Daher arbeiten Zementwerke heute überwiegend (circa 90 bis 95 % der Ofenlaufzeit) im Verbundbetrieb. Hierbei strömt das aus dem Wärmetauscher kommende Abgas zur Materialtrocknung durch die Rohmühle. Beim Direktbetrieb hingegen ist die Rohmühle außer Betrieb und das Drehrohrofenabgas wird gekühlt (Verdampfungskühler) und der Entstaubungseinrichtung zugeführt.

Halbtrockenverfahren (Lepol-Ofen)

Bei diesem Verfahren wird das Rohmaterial trocken vermahlen. Anschließend werden aus dem Mahlgut und Wasser auf sogenannten Granulier-Tellern Pellets (oder „Granalien") geformt. Diese werden auf einen Rostvorwärmer aufgegeben und getrocknet, bevor sie in den Drehrohrofen gelangen. Durch das zusätzliche Wasser, das im Ofen verdampft werden muss, weist dieses Verfahren einen höheren Energiebedarf als moderne Vorwärm-/Trockenverfahren auf.

Der Name der Öfen mit Rostvorwärmer (Lepol) geht auf ihren Entwickler, Dr.-Ing. Otto **Le**llep, einen Mitarbeiter der G. **Pol**ysius AG in Dessau, zurück.
https://www.beton.wiki/index.php?title=Lepolofen

Halbnassverfahren

Bei diesem Verfahren werden die Rohstoffe im nassen Zustand vermahlen. Der Rohschlamm wird anschließend mechanisch entwässert und zu strangförmigen Formlingen gepresst.

Wegen seines geringeren spezifischen Energiebedarfs wird Zementklinker in Deutschland heute zum allergrößten Teil nach dem Trockenverfahren in Drehrohröfen mit Zyklonvorwärmer (auch Wärmetauscheröfen genannt) hergestellt (38 Öfen). Deren Anteil an der Kapazität (nicht der Produktion) der Gesamtheit aller Öfen mit Betriebsgenehmigungen beträgt 93,7 % (Stand 1. Januar 2018). Einen deutlich geringeren Anteil haben Öfen mit Rostvorwärmer (Kapazität: 5,2 %), während Schachtöfen unbedeutend sind (Kapazität: 1,1 %) [VDZ, 2018a]. Im Jahr 2018 wurde nur noch an zwei Standorten –Portland Zementwerke Seibel & Söhne, Erwitte, und HeidelbergCement, Leimen – Zement nach dem Halbtrockenverfahren in (sechs) Öfen mit Rostvorwärmer (sogenannte Lepol-Öfen) produziert [Flamme et al., 2018]. Das Portlandzementwerk Seibel & Söhne sollte zum Ende des Jahres 2019 geschlossen werden [Dyckerhoff, 2019]. In 2020 gibt es dann nur noch den Standort Leimen mit zwei Lepolöfen.

Beim Zementwerk Lägerdorf wird die Kreide im Halbnassverfahren aufbereitet [Freiburg, 2017]. Sie wird im Tagebau abgebaut, aufgeschlämmt und ins Werk gepumpt, wo sie mit weiteren Rohstoffen (z.B. Sand) vermischt wird [Proxitron, 2019]. Der so gebildete Kreideschlamm gelangt nach Filtration über eine Schlägermühle und einen Steigrohrtrockner zum vierstufigen Zyklonvorwärmer mit nachgeschaltetem Calcinator [Freiburg, 2017].

2.2.2 Vorwärmer

2.2.2.1 Rostvorwärmer

Bei Drehrohröfen mit Rostvorwärmer (Lepol-Öfen) werden die Pellets (oder Granalien) auf einem Wanderrost, dessen bewegliche Glieder im Prinzip wie ein Förderband funktionieren, vorgewärmt. Während des Transports von der Aufgabestelle zum Drehrohr durchlaufen die Pellets zwei getrennte Temperaturkammern: die Trocken- und anschließend die Heißkammer. Das aus dem Drehrohrofen kommende, circa 1.100 bis 1.200 °C heiße Abgas nimmt den umgekehrten Weg, um seine Wärmeenergie an die Pellets abzugeben. Erst heizt es die bereits in der Heißkammer befindlichen vorgewärmten Pellets auf circa 700 bis 850 °C auf, wobei es selbst auf circa 250 bis 300 °C abgekühlt wird. Nach einer Vorentstaubung gelangt es anschließend in die Trockenkammer, wo es die dort befindlichen Pellets auf circa 150 °C vorwärmt. Abgas und Rohmehl-Pellets bewegen sich dabei im Gegenstrom zueinander. Das abgekühlte Abgas verlässt den Rostvorwärmer dann mit einer Temperatur zwischen 90 und 150 °C [Achternbosch und Bräutigam, 2000; VDZ, 2002].

2.2.2.2 Zyklonvorwärmer

Als Zyklon wird in der Verfahrenstechnik ein Aggregat bezeichnet, welches in Gasen enthaltene feste oder flüssige Partikel mittels Zentrifugalkraft abscheidet (zum Beispiel zur Vorentstaubung von Abgas). Die Zentrifugalkraft (Fliehkraft) entsteht dabei durch die Erzeugung einer Wirbelströmung im Aggregat. Weitere Bezeichnungen sind daher Fliehkraftabscheider oder Wirbler.

Das Prinzip der Fliehkraftabscheidung wird auch bei Drehrohröfen mit Zyklonvorwärmer genutzt, um das nach unten in Richtung Ofen wandernde Rohmehl mit dem vom Ofen kommenden, aufsteigenden heißen Abgas vorzuwärmen. Abgas und Rohmehl bewegen sich dabei im Gegenstrom zueinander.

Ein Zyklonvorwärmer besteht in der Regel aus vier bis sechs übereinander angeordneten Zyklonstufen und kann insgesamt 70 bis 80 m, in Einzelfällen auch deutlich über 100 m Höhe erreichen. Das aus dem Drehrohrofen kommende, circa 1.100 bis 1.200 °C heiße Abgas strömt in die unterste Zyklonstufe und steigt über die einzelnen Zyklonstufen von unten nach oben auf. Das Rohmehl wird über eine Leitung in der obersten Zyklonstufe zugegeben. Dort wird es vom aufsteigenden, wirbelnden Abgas in den Zyklon mitgerissen und dabei erhitzt, während das Abgas Wärme abgibt (Wärmetausch). Im Zyklon führt die herrschende Wirbelströmung zur Trennung von Abgas (steigt weiter auf) und Rohmehl, welches in der darunter liegenden Stufe abgeschieden wird. Dies wiederholt sich in jeder weiteren Stufe des Zyklonvorwärmers, wobei die Temperatur des Rohmehls auf dem Weg von oben (circa 200 bis 400 °C) nach unten (Richtung Drehrohrofen) immer weiter ansteigt. Während sich die Ofenabgase von ursprünglich 1.100 bis 1.200 °C auf circa 270 bis 400 °C in der obersten Zyklonstufe abgekühlt haben, hat das Rohmehl in der untersten Zyklonstufe eine Temperatur von 750 bis 850 °C erreicht. Bei dieser Temperatur beginnt die Entsäuerung (Calcinierung) des im Rohmehl enthaltenen Kalksteins, also das Austreiben von CO_2 und Entstehen von Calciumoxid (CaO). Allerdings werden im Zyklonvorwärmer nur etwa 40 bis 50 % der Carbonate entsäuert [VDZ, 2002a]. Die Calcinierung findet vielmehr hauptsächlich im Drehrohrofen oder bei der davor ausgelagerten Vorcalcinierung im Calcinator (siehe unten) statt. Ist ein Calcinator vorhanden, kann sich der Anteil auf deutlich über 90 % erhöhen [VDI, 2019].

2.2.3 Drehrohrofen (Drehofen)

2.2.3.1 Prozesse im Drehrohrofen

Drehrohröfen sind heute der dominierende Ofentyp bei der Herstellung von Zementklinker. Ein moderner Drehrohrofen besteht aus einem meist 50 bis 80 Meter langen, innen feuerfest ausgemauerten Brennrohr mit einem Durchmesser von bis zu sechs Metern. Das Rohr liegt nicht waagerecht, sondern um wenige Grade geneigt, und dreht sich zwei bis dreimal in der Minute [VDI, 2019] um seine Längsachse. Aufgrund der Neigung und der langsamen Rotation wandert das Rohmehl allmählich vom Ofeneinlauf (oberes Ende des Drehrohrs) Richtung Brenner (Primärfeuerung, vgl. Abschnitt 2.2.4.1) und Ofenauslauf am unteren Ende des Drehrohrs. Das Rohmehl bewegt sich also im Gegenstrom zum heißen Abgas. Letzteres verlässt das Drehrohr nach nur etwa acht Sekunden bei mehr als 1.200 °C und gelangt in den Rostvorwärmer (vgl. Abschnitt 2.2.2.1) oder den Zyklonvorwärmer (vgl. Abschnitt 2.2.2.2) bzw. zum Teil in den Bypass (vgl. Abschnitt 2.2.3.2).

Auf dem Weg des Rohmehls durch das Drehrohr wird das restliche CO_2 des Kalksteins ausgetrieben (Calcinierungszone). In der sogenannten Sinterzone kommt es schließlich bei Materialtemperaturen von circa 1.450 °C zur Sinterung und damit zur Entstehung des Klinkers. Der Prozess zwischen Eintritt des Rohmehls in den Ofeneinlauf und Austritt des Klinkers aus dem Drehrohr dauert im Schnitt etwa 20 bis 40 Minuten [VDI, 2019].

2.2.3.2 Die Kreisläufe von Chlor und Schwefel

Mit den Rohmaterialien und Brennstoffen werden auch die Elemente Chlor und Schwefel in den Ofen eingetragen. Beide Elemente haben eine starke Affinität zu anderen Elementen, vor allem zu Alkalien (insbesondere Natrium und Kalium). Sie reagieren mit den Alkalien des Brennguts vor allem zu Alkalichloriden (Natriumchlorid und Kaliumchlorid) bzw. zu Alkalisulfaten (Natriumsulfat und Kaliumsulfat).

Die Alkalichloride verdampfen im Bereich des Ofeneinlaufs bei unter 1.200 °C und sind damit noch vor der Sinterzone vollständig verflüchtigt [Enders & Haeseli, 2011]. Sie gelangen mit dem Ofenabgas in den Zyklonvorwärmer, wo sie in den oberen (kälteren) Zyklonstufen kondensieren. Mit dem Rohmehl gelangen sie wieder zurück in das Drehrohrofensystem, wo sie erneut verdampfen. So entsteht ein innerer Chlor-Kreislauf zwischen Ofeneinlauf und Zyklonvorwärmer. Da mit dem Rohmehl permanent weitere Chlorverbindungen in das System eingetragen werden, ein Austrag über den Klinker aber praktisch nicht stattfindet, reichern sich die Alkalichloride in diesem Kreislauf an.

In natürlichen Rohstoffen liegt Schwefel je nach Lagerstätte als Sulfat (SO_4^{2-}) oder als Sulfid (S^{2-}) vor (Pyrit und Markasit). Die in den natürlichen Rohstoffen enthaltenen Sulfide verdampfen bereits in den oberen Bereichen des Zyklonvorwärmers und werden teilweise zu Schwefeldioxid oxidiert [VDI, 2019]. Enthaltenes Calciumsulfat ($CaSO_4$) bleibt stabil und zerfällt erst bei den hohen Temperaturen im Sinterzonenbereich des Drehrohrofens zu Calciumoxid, Schwefeldioxid und Sauerstoff [Enders & Haeseli, 2011]. Der mit den Brennstoffen eingetragene Schwefel wird im Ofensystem ebenfalls zu Schwefeldioxid (SO_2) oxidiert. Das SO_2 reagiert im Drehrohrofen unter anderem mit den aus den Rohmaterialien stammenden Alkalien zu Alkalisulfaten. Diese verdampfen nicht so leicht wie die Alkalichloride, sondern passieren größtenteils – zu 80 bis 95 % [Enders & Haeseli, 2011] – den Ofen und werden somit Bestandteil des Klinkers und werden nicht mit dem Abgas emittiert. Ein kleiner Teil verdampft aber unter bestimmten Bedingungen, gelangt mit dem Ofenabgas in den Zyklonvorwärmer, wo es im Bereich des Steigschachtes und der untersten Zyklonstufe kondensiert und mit dem Rohmehl wieder zum Ofeneinlauf gelangt. Zudem wird überschüssiges SO_2 bei Kontakt mit dem teilentsäuerten Rohmehl wieder zu $CaSO_4$

umgesetzt [VDI, 2019]. Diese Schwefel-Kreisläufe zwischen Drehrohrofen und Zyklonvorwärmer stehen im Gleichgewicht mit dem Austrag des Schwefels über den Klinker und das Rohgas.

Wichtig ist, im Ofeneinlauf reduzierende Bedingungen (Sauerstoffmangel) zu vermeiden, weil bereits gebildetes $CaSO_4$ ansonsten wieder zu CaO (verbleibt im Klinker) und SO_2 zersetzt werden kann, mit der Folge, dass die SO_2-Emissionen ansteigen [VDZ, 2002c; VDI, 2019]. Reduzierende Bedingungen können lokal zum Beispiel durch Zugabe stückiger Brennstoffe (z.B. Altreifen) entstehen [Seidler, 2005].

Durch den skizzierten Chlor- und Schwefelkreislauf können in Abhängigkeit der zugeführten Chlor- und Schwefelmenge Anbackungen vor allem im unteren Vorwärmerbereich und im Bereich des Ofeneinlaufs auftreten. Dies kann unter ungünstigen Bedingungen dazu führen, dass der Ofen nicht mehr richtig betrieben werden kann, mit der Folge von vermehrter Abreinigungsarbeit und Verstopfungen, sogar zu einem Ofenstopp.

Ist zu viel Chlor vorhanden, muss es ausgeschleust und/oder sein Eintrag minimiert werden (hierzu siehe auch Abschnitt 7). Aufgrund ihrer lokalen Rohstoffsituation betreiben viele Zementwerke seit jeher Bypass-Anlagen, um den Chlor- und Alkalihaushalt ihrer Ofenanlagen zu regeln [VDZ, 2007]. Dieser Bypass wird beim Übergang vom Zyklonvorwärmer zum Ofen eingerichtet. Dabei wird ein Teil des heißen Ofenabgases (3 bis 7 %, in Einzelfällen bis 15 %, bezogen auf den Rohgasvolumenstrom [VDI, 2019]) abgezweigt und anschließend abgekühlt. Hierbei lagern sich die gasförmigen Chlorverbindungen auf dem Rohgasstaub an und werden mit diesem in einem Staubfilter abgeschieden. Das entstaubte Abgas wird in den meisten Fällen über den gleichen Kamin wie das Ofenabgas (Hauptkamin), mitunter aber auch über einen separaten Kamin abgeführt [VDZ, 2019c]. Der abgetrennte Filterstaub wird überwiegend dem Zement in der Zementmühle zugemahlen. Bei einer Abzugsrate (= Bypassrate) von 5 % des Abgases am Ofeneinlauf – das ist die typische Auslegungsgröße für eine Chlor-Bypass-Anlage – können circa 80 % des gesamten Chloreintrages über den Bypass ausgetragen werden [Schöffmann, 2003]. Allerdings verursacht jeder Prozentpunkt am Ofeneinlauf abgezogenes Bypass-Gas einen zusätzlichen Energieverbrauch von 6 bis 12 MJ/t Klinker [Europäische Kommission, 2013]. Bei einer Bypassrate von 5 % entspricht dies einem zusätzlichen Energieverbrauch von 30 bis 60 MJ/t Klinker.

Um sich bildende Kreisläufe (s.o.) auf niedrigem Niveau zu halten, muss Schwefel mit dem Klinker oder dem Abgas ausgeschleust werden. Da es gilt, den Emissionsgrenzwert für gasförmige SO_2-Emissionen einzuhalten, muss der Austrag also über den Klinker erfolgen. Ein dem Chlor-Bypass entsprechendes Verfahren gibt es nicht. Vielmehr kann dem Klinkerprozess an verschiedenen Stellen des Gasstroms ein calciumhaltiges trockenes Adsorptionsmittel, z.B. Kalkhydrat ($Ca(OH)_2$), zugegeben werden. Mit diesem bildet SO_2 feste Reaktionsprodukte (Calciumsulfate[2]), die direkt in den Klinker eingebunden (nach Zugabe in oberer Zyklonstufen oder Rohgasleitung) oder aber in der Abgasreinigung (nach Zugabe zwischen Rohmühle und Abgasreinigung) mit dem Staub abgeschieden werden. Da dieser Filterstaub überwiegend erst in der Zementmühle dem Zement zugesetzt wird, findet auf diesem Weg ein effektiver Austrag von Schwefel aus dem Klinkerbrennprozess statt. Bei Ausgangskonzentrationen von kleiner 400 mg SO_2/m_{N3} im Rohgas sind mit der Zugabe eines Trockenadditivs Minderungsraten von 60 bis 80 % erreichbar [Europäische Kommission, 2013]. Bei einer SO_2-Ausgangskonzentration im Rohgas von bis zu 1.200 mg/m_{N3} kann immer noch eine Senkung auf ein Drittel erreicht werden. Allerdings werden bei Konzentrationen oberhalb von 800 mg SO_2/m_{N3} im Rohgas vor allem Nasswäscher eingesetzt [Europäische Kommission, 2013].

[2] $CaSO_3$ und $CaSO_4$ [Europäische Kommission, 2013]

2.2.4 Feuerung

Für die Bildung von 1 Tonne (= 1 Megagramm, Mg) Portlandzementklinker werden je nach Rohmaterialzusammensetzung und ohne Berücksichtigung der Verbrennung der organischen Tonanteile (exotherm[3]) rund 1.750 Megajoule (MJ) thermische Energie benötigt. Der wesentliche Teilschritt des Klinkerbrennens ist die Dissoziation der Carbonate mit über 2.100 MJ/Mg Klinker, etwa -500 MJ/Mg Klinker (exotherm[3]) entstehen bei der Bildung von Zwischenprodukten und für die Sinterreaktion braucht es etwa 40 MJ/Mg Klinker (gerundete Zahlen nach [Rosemann, 1987], siehe auch Reiter & Stroh [1995]). Je nach Ofensystem und Alter des Ofens etc. kommen Wärmeverluste im Vorwärmer, am Drehrohrofen, durch den Klinkerkühler, den Verdampfungskühler, die Rohmühle und das Abgas sowie den Chlor-Bypass hinzu (siehe Abschnitt 2.2.3.2). Mit besten verfügbaren Techniken (BVT) kann beim Trockenverfahren mit mehrstufiger Vorwärmung und Vorcalcinierung der Bedarf an thermischer Energie unter normalen (ausgenommen z. B. An- und Abfahrvorgänge) und optimierten Betriebsbedingungen auf 2.900 bis 3.300 MJ/t Klinker gesenkt werden: „Die Produktionskapazität wirkt sich auf den Energiebedarf aus. Bei höherer Kapazität kann Energie eingespart werden, während der Energiebedarf bei geringerer Kapazität steigt. Auch die Anzahl der Zyklonvorwärmerstufen wirkt sich auf den Energieverbrauch aus: je mehr Zyklonstufen, desto geringer der Energieverbrauch des Ofenprozesses. Wie viele Zyklonstufen angemessen sind, wird hauptsächlich vom Feuchtigkeitsgehalt der Rohmaterialien bestimmt.“ [Europäische Kommission, 2013]. Der Brennstoffenergiebedarf für die Klinkerherstellung kann sich bei Einsatz abfallbasierter Brennstoffe aufgrund ihrer niedrigeren Heizwerte und höheren Feuchtegehalte auf etwa 3.120 MJ/t bis 3.400 MJ/t Klinker erhöhen [Europäische Kommission, 2013; VDI, 2019]. Die Energie wird über den Einsatz von Brennstoffen bereitgestellt. Details zum Brennstoffeinsatz finden sich in Abschnitt 2.2.9 und zur Erhöhung des Energiebedarfs in Kapitel 7.1. Alle deutschen Zementwerke nutzen zudem ihre Abwärme, etwa zur Trocknung von Rohstoffen, Kohle oder abfallbasierten Brennstoffen. Zwei Werke betreiben zudem Anlagen zur Verstromung ihrer Abwärme [VDI, 2019].

2.2.4.1 Primärfeuerung (Hauptbrenner)

Die Primärfeuerung befindet sich am Auslauf des Drehrohrofens. Aufgrund der für das Klinkerbrennen erforderlichen hohen Temperaturen sind besonders heizwertreiche Brennstoffe erforderlich. Dort werden als Regelbrennstoff[4] vor allem Stein- und Braunkohle, aber auch Petrolkoks eingesetzt. Erdgas und Heizöl werden vor allem beim An- und Abfahren der Anlage eingesetzt [VDZ, 2002a]. Auch abfallbasierte Brennstoffe können hier – ggf. nach entsprechender Aufbereitung – eingesetzt werden, allerdings nicht während des An- und Abfahrens der Ofenanlage sowie bei drohender Unterschreitung der Mindesttemperatur, sondern erst bei Erreichen eines stationären Betriebszustandes (17. BImSchV, §§ 4 und 6). So müssen feste Brennstoffe getrocknet und fein vermahlen werden, damit sie als feiner Staub über das Brennerrohr eingedüst werden können (sogenannte Staubfeuerung). Für Regelbrennstoffe verfügt ein Zementwerk entweder über eine Kohlemühle oder es bezieht fertigen Kohlenstaub.

[3] Exotherm bedeutet, eine chemische Reaktion produziert mehr Wärme, als ihr zunächst als Aktivierungsenergie zugeführt wurde. Dies wird mit einem negativen Vorzeichen gekennzeichnet.

[4] Eine rechtlich bindende Definition des Begriffs Regelbrennstoff liegt nicht vor. Die TA Luft (2002) Abschnitt 5.4.2.3 gilt für „Anlagen zur Herstellung von Zementklinker oder Zementen, soweit ausschließlich Brennstoffe der Nummer 1.2 verwendet werden“. In den verschiedenen Abschnitten zu Nummer 5.4.1.2 sind genannt: Kohle, Koks einschließlich Petrolkoks, Kohlebriketts, Torfbriketts, Brenntorf, naturbelassenes Holz, Heizöle, emulgierter Naturbitumen, Methanol, Ethanol, naturbelassene Pflanzenöle oder Pflanzenölmethylester sowie verschiedene gasförmige Brennstoffe wie Koksofengas, Grubengas, Stahlgas, Raffineriegas, Synthesegas, Erdölgas aus der Tertiärförderung von Erdöl, Klärgas, Biogas, naturbelassenes Erdgas, Flüssiggas, Gase der öffentlichen Gasversorgung oder Wasserstoff.

Brennbare Flüssigabfälle können hier über geeignete Einrichtungen direkt eingedüst werden. Abfallbasierte Brennstoffe können, wenn sie bestimmte Korngrößen nicht überschreiten, über spezielle Kanäle im Brenner aufgegeben werden. Alternativ können sie entsprechend fein gemahlen angeliefert oder sie zusammen mit der Kohle (z.B. Trockenklärschlamm) oder separat gemahlen und dann über den Brenner aufgegeben werden.

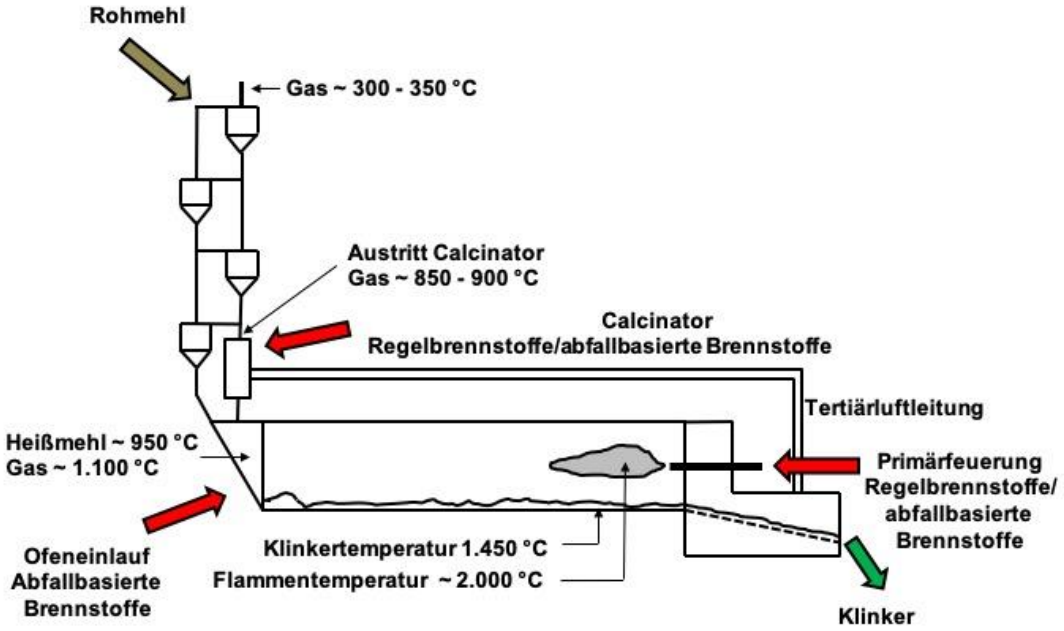
Einige Zementwerke[5] haben zusätzlich zum Hauptbrenner einen sogenannten Satellitenbrenner installiert. Dabei handelt es sich um ein seitlich, parallel zum Hauptbrenner installiertes Brennerrohr, durch den hochkalorischer, fluffiger Ersatzbrennstoff in den Ofen eingeblasen wird. Durch die spezielle Anordnung des neuen Brennerrohres werden die Verbrennungsbedingungen im Drehrohrofenverbessert und wird eine Steigerung der Substitutionsrate erreicht [MVW Lechtenberg, 2019].

2.2.4.2 Sekundärfeuerung (Calcinator)

Die Entsäuerung des Kalksteins (Austreiben von CO_2 = Calcinierung) findet bereits überwiegend (50 bis 80 % [VDI, 2019]) im Vorwärmer statt. Da aber die Wärmeenergie des Ofenabgases für eine komplette Entsäuerung des Rohmehls im Vorwärmer nicht ausreicht, werden dem Prozess über eine zweite Brennstoffaufgabestelle – die Sekundärfeuerung – weitere Brennstoffe zugeführt. Das können sowohl Regel- als auch abfallbasierte Brennstoffe sein. Als Aufgabestelle dient entweder der Ofeneinlauf (ganze Reifen) oder in Einzelfällen der sogenannte Calcinator (auch: Kalzinator) [z.B. Freiburg, 2017]. Letzteres hängt vor allem von der Konstruktion des Calcinators ab; je nach Bauart kann Material mit einer Größe von 40 bis 100 mm aufgegeben werden [Hand, 2007]. In Einzelfällen ist auch die Aufgabe von Material mit noch größerer Stückigkeit möglich (vgl. Abschnitt 2.2.4.3). Abbildung 3 zeigt die schematische Darstellung eines Zyklonvorwärmerofens mit Calcinator.

Abbildung 3: Schematische Darstellung eines Zyklonvorwärmerofens mit Calcinator

Brennstoffe: rot; Rohmehl: ocker; Klinker: grün.



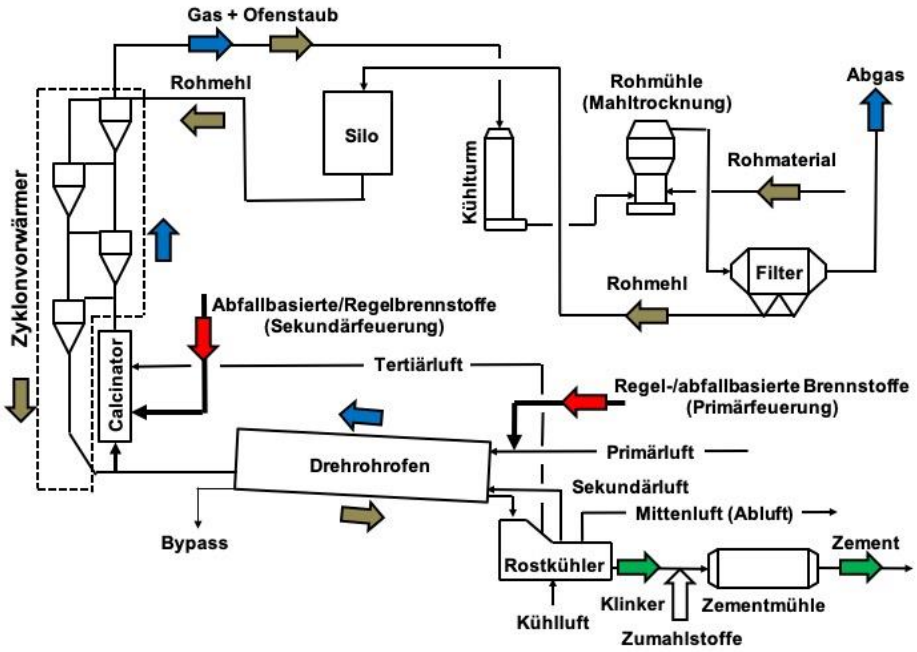
Quelle: Eigene Grafik

[5] Z.B. CEMEX, Werk Rüdersdorf [CEMEX, 2018]; Holcim, Werk Lägerdorf [Holcim, 2019]

Beim Calcinator handelt es sich um einen als Brennraum ausgelegten Reaktionsschacht, der in Form eines Steigrohrs vom Ofeneinlauf des Drehrohrs über den Auslass der zweituntersten Zyklonstufe zur untersten Zyklonstufe führt. Das am Ofeneinlauf austretende heiße Abgas reißt dabei das aufgeheizte Rohmehl im Gleichstrom nach oben mit in den Calcinator. Dort dient die Energie des heißen Ofenabgases und der dort zugegebenen Brennstoffe der weiteren Entsäuerung des Rohmehls („Vorcalcinierung"). Die erforderliche Verbrennungsluft (Sauerstoff) wird entweder direkt durch den Drehrohrofen oder in einigen Anlagen zusätzlich durch eine separate Leitung – die sogenannte Tertiärluftleitung – aus dem Klinkerkühler (vgl. Abschnitt 2.2.5) zur Zweitfeuerung (Calcinator) geleitet [VDI, 2019]. Das heiße Abgas aus dem Calcinator strömt im Zyklonvorwärmer weiter nach oben, während das weitestgehend entsäuerte Rohmehl sukzessive in die unterste Zyklonstufe und von dort in den Drehrohrofen zur finalen Sinterung gelangt. Die Vorcalcinierung mit Tertiärluftleitung hat den Vorteil, dass die sekundär im Calcinator benötigte Verbrennungsluft nicht durch das Ofenrohr, sondern über die Tertiärluftleitung zugeführt wird und zudem schon sehr heiß ist. Damit wird einerseits die Gasmenge im Ofenrohr reduziert und andererseits die Energie eines Teils der heißen Abluft des Kühlers verwendet. Abbildung 4 zeigt den Stoff- und Gasfluss für einen Zyklonvorwärmerofen im Verbundbetrieb mit Tertiärluftleitung und Stufenverbrennung.

Abbildung 4: Zyklonvorwärmerofen im Verbundbetrieb mit Tertiärluftleitung und Stufenverbrennung

Brennstoffe: rot; Rohmehl und Staub: ocker; Gas und Abgas: blau; Klinker und Zement: grün.



Quelle: Eigene Grafik

Durch die Zugabe von Brennstoffen über die Sekundärfeuerung kann zudem der Wärmeeintrag in den Prozess deutlich erhöht werden. Die übliche Aufteilung des gesamten Wärmeeintrages in den Prozess ist circa 60 % über den Calcinator und circa 40 % über die Primärfeuerung [MVW Lechtenberg, 2019]. Zudem können hier auch heizwertarme, ballastreiche Brennstoffe, z. B. aschereiche Kohlen oder bestimmte abfallbasierte Brennstoffe, eingesetzt werden. Durch die Vorcalciniertechnik kann der Grad der Vorentsäuerung des Rohmehls auf über 90 % gesteigert werden [VDI, 2019]. Im Drehrohrofen findet dann vor allem nur noch die Sinterung statt. Das

hat den Vorteil, dass der Drehrohrofen entweder kleiner ausgelegt oder – bei gleicher Dimensionierung – mit höherer Durchsatzleistung betrieben werden kann [VDI, 2019].

Zwecks Emissionsminderung (vor allem NO_x) erfolgt die Verbrennungsführung im Calcinator heute in der Regel gestuft [VDI, 2019]. Bei der gestuften Verbrennung werden im Calcinator zwei Reaktionszonen geschaffen. In der Reduktionszone wird durch Zugabe von Reduktionsbrennstoff Sauerstoffmangel erzeugt. Unter diesen Bedingungen wird der Stickoxid-Abbau gegenüber der NO-Bildung aus dem Brennstoff begünstigt [Bodendiek, 2004]. So reagiert NO hier teilweise mit dem gebildeten Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid und zu elementarem Stickstoff. In der nachgeschalteten Ausbrandzone wird, um einen vollständigen Ausbrand der Brennstoffe zu erreichen, dann Luft zugeführt. Kohlenmonoxid wird hier zu Kohlendioxid oxidiert.

2.2.4.3 Vorbrennkammern und Anlagen zur Vorvergasung

2.2.4.3.1 Vorbrennkammern

Die sogenannte PREPOL SC-Stufenverbrennung wurde mittlerweile in zwei deutschen Zementwerken[6] eingeführt [Seifert et al., 2008; Baier & Menzel, 2011; Holcim, 2012; Trela & Zühlsdorf, 2017]. PREPOL steht für „Precalciner POLYSIUS Step Combuster". Nach Abtrennung größerer Abfallkomponenten (>250 mm für drei- und >800 mm für zweidimensionale Komponenten) sowie größerer Metallteile wird der Abfall einer feuerfest ausgekleideten, mit Stufen ausgerüstete Vorbrennkammer, die über einen Stoßbelüfter verfügt, zugeführt. Dank dieser Technik kann auch grobstückiger, nicht flugfähiger Abfall mitverbrannt werden [Holcim, 2014]. Diese Vorverbrennung ist allerdings nicht vollständig und es entsteht auch Koks [Seifert et al., 2008], der im Bereich des Ofeneinlaufs weiter verbrennt.

2.2.4.3.2 Anlagen zur Vorvergasung

Eine spezielle Ausführung eines Calcinators ist die sogenannte Zirkulierende Wirbelschicht (ZWS), die in einem deutschen Zementwerk betrieben wird [Scur, 2001; Tietze, 2002]. Die ZWS besteht aus einem Vergasungsreaktor verbunden mit einem Rückführzyklon. Im Vergasungsreaktor wird sogenanntes Schwachgas erzeugt. Hierfür können verschiedenste Brennstoffe – auch heizwertarme Stoffe – genutzt werden. Die in diesem System zirkulierende Bettmasse gewährleistet sehr gute und gleichmäßige Verbrennungsbedingungen für die zugeführten Brennstoffe. Im Rückführzyklon erfolgt die Trennung von Bettmasse und erzeugtem Schwachgas. Letzteres wird den beiden Calcinatoren des Zementofens direkt zugeführt und dort verbrannt. Die ausgebrannte Asche wird aus der ZWS ausgetragen, abgekühlt und als mineralische Komponente dem Rohmehl zugeführt.

2.2.4.3.3 Neuere Entwicklungen

Neuere Entwicklungen sind insbesondere

- den sogenannten Fire Bed Combustor, derzeit in einem deutschen Zementwerk[7] installiert
- die Hotdisc®-Vorbrennkammer [VDZ, 2015], die jedoch bislang nur in einigen ausländischen Zementwerken als Calcinator eingesetzt wird [MVW Lechtenberg, 2019].

[6] Holcim, Werk Lägerdorf; HeidelbergCement, Werk Schelklingen
[7] HeidelbergCement, Werk Burglengenfeld: https://www.ikn.eu/new-kiln-line-at-burglengenfeld-plant-germany-started-production/

2.2.4.4 Zugabestellen für abfallbasierte Materialien

Für abfallbasierte Brennstoffe gibt es mehrere Zugabepunkte: die Primärfeuerung (Hauptbrenner) und die Sekundärfeuerungen (Calcinator, Ofeneinlauf). Welche Zugabestelle für welchen Abfall geeignet ist, richtet sich nach der Brennbarkeit, seiner Zusammensetzung, der Stückigkeit und anderen Aspekten. Abfallbasierte Rohstoffe werden entweder über die Rohmühle bzw. dem Mischbett davor, den Calcinator oder Ofeneinlauf oder aber erst nach dem Sintern in der Zementmühle zugegeben (vgl. auch Abschnitt 8). Laut TA Luft Nr. 5.4.2.3 soll, soweit „Abfälle mit relevanten Gehalten an organischen Inhaltsstoffen als Rohstoffe eingesetzt werden, deren Einsatz nicht in der 17. BImSchV, in der jeweils gültigen Fassung, geregelt ist, … eine Zugabe über den Ofeneinlauf oder den Calcinator erfolgen". So werden an deutschen Zementwerken beispielsweise nicht zerkleinerte Altreifen nur am Ofeneinlauf aufgegeben [VDI, 2019].

2.2.4.4.1 Zugabestelle Primärfeuerung

Die maximale Temperatur in der Hauptflamme eines Zementdrehrohrofens liegt bei etwa 2.000 °C. Im Drehteil des Ofens bleibt das Gas, abhängig vom Typ des Ofens, etwa acht Sekunden bei über 1.200 °C. Aufgrund der Klinkerqualität muss zudem der Brennvorgang im Bereich der Hauptfeuerung mit Luftüberschuss betrieben werden [VDI, 2019].

Organische Substanzen, so zum Beispiel auch chlorierte organische Substanzen, werden in dieser Zone vollständig oxidiert. Bei gefährlichen Abfällen mit einem Halogengehalt aus halogenorganischen Stoffen von mehr als 1 Gew.-%, berechnet als Chlor, hat der Betreiber dafür zu sorgen, dass eine Mindesttemperatur von 1.100 °C auch unter ungünstigsten Bedingungen für eine Verweilzeit von mindestens zwei Sekunden eingehalten wird (§ 7 Abs. 2 und 3 der 17. BImSchV). Abfallbasierte Brennstoffe, die kritische organische Verbindungen wie etwa polychloriere Biphenyle (PCB), Vorläufersubstanzen von Dioxinen (z. B. Phenol, chlorierte Benzole, ...), Pestizide, Fungizide, usw. enthalten, sollten daher nur in der Hauptfeuerung eingesetzt werden, denn nur über diese Zugabestelle ist eine vollständige Oxidation dieser Verbindungen gewährleistet.

2.2.4.4.2 Zugabestelle Sekundärfeuerung

Auf der Sekundärseite des Drehrohrofens verfügen viele Zementöfen über eine spezielle Brennkammer (Calcinator), über die Brennstoffe zugegeben werden (vgl. Abschnitt 2.2.4.2). Zudem können Brennstoffe auch dem Steigschacht zwischen Drehrohrofeneinlauf und unterster Zyklonstufe oder direkt dem Ofeneinlauf aufgegeben werden. Einige deutsche Zementwerke haben zusätzlich zum Hauptbrenner einen sogenannten Ofeneinlaufbrenner[8] installiert. Über diese wird hochkalorischer, blasfähiger Brennstoff am Ofeneinlauf gegen die Gasströmung in den Drehrohrofen eingeblasen. Aufgrund der höheren Wurfweite des Brennstoffs erhöhen sich Temperatur und Verweilzeit in der Gasphase, was die Verbrennung organischer Bestandteile begünstigt [VDZ, 2015].

In der Sekundärfeuerung werden in der Regel Gastemperaturen bis 1.000 °C erreicht. In Wärmetauscheranlagen mit Calcinator und Tertiärluftleitung liegen die Temperaturen im Bereich von etwa 850 °C bis 1.100 °C [VDI, 2019]. Die Verweilzeit der Gase, d.h. die Zeit, bis der Brennstoff vollständig verbrannt ist, ist abhängig vom Volumen des Calcinators. Für Material, das schwierig zu verbrennen ist, wie etwa grobkörnige Brennstoffe mit niedrigem Heizwert, braucht es längere Verweilzeiten.

[8] Z.B. Holcim, Werk Beckum: https://www.holcim.de/de/zementproduktion-beckum, und Werk Lägerdorf [StUA Itzehoe, 2006]

Sollen gefährliche Abfälle mit einem Gehalt an halogenierten organischen Stoffen von mehr als 1 %, angegeben als Chlor, mitverbrannt werden, muss die Temperatur auch unter ungünstigsten Bedingungen zwei Sekunden bei mindestens 1.100 °C gehalten werden (§ 7 Abs. 2 und 3 der 17. BImSchV). Diese Bedingung schließt den Einsatz von gefährlichen Abfällen mit einem Chlorgehalt größer 1 % als Brennstoff auf der Sekundärseite des Ofens praktisch aus. [9]

2.2.4.4.3 Zugabestelle Rohmaterialaufbereitung

Sofern abfallbasierte Rohmehlkomponenten „relevante Mengen" leichtflüchtiger organischer Verbindungen enthalten, „sollte die Aufgabe in den Ofeneinlauf oder gegebenenfalls den Calcinator der Ofenanlage erfolgen. Insbesondere bei toxischen organischen Inhaltsstoffen ist darauf zu achten, dass die Verbrennungsbedingungen im Calcinator für eine vollständige Zerstörung dieser Verbindungen geeignet sind" [VDI, 2019]. Es dürfen daher an dieser Stelle allenfalls abfallbasierte Komponenten, die lediglich Gehalte an nicht gefährlichen organischen Verbindungen, ähnlich den natürlichen Rohmaterialien, aufweisen, eingesetzt werden. Der Einsatz gefährlicher Verbindungen, auch wenn diese nur in geringen Mengen vorliegen, ist zu vermeiden (vgl. auch Abschnitt 5.10.1.1 und 8.2). Die TA Luft Abschnitt 5.4.2.3 besagt hier [BMU, 2018a]: „Soweit Abfälle mit relevanten Gehalten an organischen Inhaltsstoffen als Rohstoffe eingesetzt werden, deren Einsatz nicht in der 17. BImSchV, in der jeweils geltenden Fassung, geregelt ist, soll eine Zugabe über den Ofeneinlauf oder den Calcinator erfolgen." Detaillierte Angaben zur Charakterisierung unterschiedlicher Aufgabeorte für alternative bzw. abfallbasierte Rohmaterialien finden sich in [VDZ, 2015].

2.2.4.5 Eignung des Klinkerbrennprozesses zur stofflichen und energetischen Verwertung von Abfällen

Laut VDI 2094 ist der Klinkerbrennprozess grundsätzlich ein geeignetes Verfahren zur umweltverträglichen energetischen und stofflichen Verwertung von Abfällen, insbesondere aufgrund folgender wesentlicher verfahrenstechnischer Merkmale [VDI, 2019]:

- „maximale Gastemperaturen im Drehrohrofen (Primärfeuerung) von 2.000 °C
- Verweilzeiten der Gase im Drehrohrofen von etwa 8 s bei Temperaturen oberhalb von 1.200 °C
- Brenngutemperatur von etwa 1.450 °C und oxidierende Gasatmosphäre im Drehrohrofen
- Verweilzeiten der Gase in der Zweitfeuerung von mehr als 2 s bei Temperaturen über 850 °C; in Calcinatoren liegen entsprechend längere Verweilzeiten vor
- Brenngutemperaturen in der Zweitfeuerung bzw. im Calcinator von 850 °C
- auch bei Lastschwankungen gleichmäßige Ausbrandbedingungen aufgrund der hohen Wärmekapazität des Drehrohrofens
- Zerstörung organischer Schadstoffe durch hohe Temperaturen bei ausreichend langen Verweilzeiten
- Sorption gasförmiger Komponenten wie HF, HCl, SO_2 an alkalischen Reaktionspartnern

[9] Bei einem niedrigeren Chlorgehalt gilt § 7 Abs. 1, d.h. es ist dann eine Temperatur von mindestens 850 °C über zwei Sekunden einzuhalten.

- hohes Rückhaltevermögen für partikelgebundene Schwermetalle
- kurze Verweilzeit der Abgase im Temperaturbereich der PCDD/F-Neubildung (De-novo Synthese)
- vollständige Nutzung der Brennstoffaschen als Bestandteile des Klinkers, daher gleichzeitige stoffliche und energetische Verwertung unabhängig vom Heizwert
- chemisch-mineralogische Einbindung von schwerflüchtigen metallischen Spurenelementen in den Klinker“

2.2.5 Klinkerkühler

Am Ofenauslauf weist der Klinker noch eine Temperatur von etwa 1.000 °C auf. Vor der weiteren Verarbeitung wird er im Klinkerkühler direkt hinter dem Ofenauslauf, meist auf einem Rost (= Rostkühler), mit Umgebungsluft stark heruntergekühlt. Die aufgeheizte Kühlluft wird direkt weiter im Prozess verwendet, etwa als Verbrennungsluft im Ofen (Sekundärluft) bzw. im Calcinator (Tertiärluft). Der nicht mehr im Zementprozess verwendbare Anteil der Kühlluft des Kühlers kann zur Stromerzeugung (ORC-Prozess[10]) genutzt werden. In Deutschland betreiben derzeit zwei Zementwerke Anlagen zur Verstromung ihrer Abwärme [VDI, 2019].

2.2.6 Zementmühle

In der Zementmühle wird der Klinker zusammen mit einem Sulfatträger und ggf. weiteren Komponenten zum fertigen Produkt, dem Zement, vermahlen. Sulfat dient im Zement als Erstarrungsregler, der dafür sorgt, dass der Zement nicht zu schnell erstarrt. Als Sulfatträger kommen natürlicher Gips oder Anhydrit, aber auch abfallbasierte Rohstoffe wie Gips aus der Rauchgasentschwefelung zum Einsatz. Je nach gewünschter Zementart werden hier weitere hydraulisch aktive Zuschlagstoffe (Trass, Puzzolane, Hüttensand, Flugasche oder Ölschiefer (für Portlandölschieferzement)) und nicht hydraulisch aktive Zuschlagstoffe (Kalkstein) zugemahlen. Zudem können hier auch in gewissem Umfang der Staub aus der Teilstrombehandlung des Ofenabgases (sogenannter Bypass-Staub, vgl. Abschnitt 2.2.3.2) und der Filterstaub aus der Ofenabgasentstaubung, der ausgeschleust wird, zugegeben werden. Allerdings besteht bei kohlehaltigen Sorbentien, die zur Verbesserung der Abgasreinigung in das Rohgas eingedüst wurden, die Möglichkeit einer Beeinflussung des Produktfarbtons, der in bestimmten Anwendungsbereichen eine unerwünschte und zu vermeidende Auswirkung darstellt [VDZ, 2015]. Erfahrungen aus der Praxis zeigen, dass der Filterstaub weitestgehend frei von Aktivkohle sein sollte, da der so ermahlene Zement ansonsten zu Reklamationen seitens der Betonverarbeiter/-anwender führt. So schwimmt die Kohle an der Oberfläche des Frischbetons auf und bildet Schlieren. Auf dem Fertigteil oder dem Sichtbeton führt dies zu einer unansehnlichen Oberfläche [MVW Lechtenberg, 2019]. Zum Schutz der Betonbewehrung vor Korrosion darf zudem der Massenanteil an Chlor im genormten[11] Zement insgesamt 0,1 % nicht überschreiten [VDI, 2019].

[10] ORC = Organic Rankine Cycle: ein Verfahren für den Betrieb von Dampfturbinen oder Dampfmaschinen zur Nutzung von Wärmequellen mit relativ niedriger Temperatur [Paschotta, 2018].
[11] DIN EN 197-1:2011-11 Zement – Teil 1: Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien von Normalzement.

2.2.7 Verdampfungskühler (Kühlturm)

Das aus dem Zyklonvorwärmer austretende heiße Rohgas wird über den Kühlturm entweder in die Rohmühle (Verbundbetrieb) oder direkt zum Staubfilter (Direktbetrieb) geleitet. Im letzteren Fall muss, um den Staubfilter nicht zu beschädigen, das Rohgas gekühlt werden. Die Kühlung erfolgt im Kühlturm durch Eindüsung von Wasser in den Gasstrom. Beim Verdampfen der Wassertröpfchen wird dem Rohgas Wärme entzogen (daher auch die Bezeichnung „Verdampfungskühler").

Im Verbundbetrieb wird in der Regel kein Wasser eingedüst, weil die Feuchtigkeit des Rohmaterials für die Kühlung des Rohgases ausreicht. Das im Rohmaterial enthaltene Wasser verdampft und entzieht dem Gas Wärme, gleichzeitig wird das Rohmaterial gemahlen (daher auch „Mahltrocknung").

Bei beiden Betriebsarten ist darauf zu achten, dass der zu reinigende Gasstrom vor dem Staubfilter keine zu hohe Temperatur aufweist. So betragen die Dauerbetriebstemperaturen moderner textiler Hochleistungsfilter bis zu 250 °C [VDI, 2019]. Ein zu hoher Feuchtegehalt wiederum kann zu Anbackungen und Verstopfungen im Staubfilter führen [VDI, 2019].

2.2.8 Abgasreinigung

Beim Betrieb eines Zementwerkes treten Emissionen vor allem über das Abgas (gefasst, aber auch diffus) auf. Der Gesetzgeber hat entsprechende Vorgaben zur Begrenzung dieser Emissionen gemacht, vgl. Kapitel 2.2.9. Die wichtigsten (Schad-)Stoffe wie Staub, saure Schadgase (wie Chlor- und Fluorwasserstoff), Quecksilber und weitere Komponenten sowie die diesbezüglichen Emissionen der Zementindustrie sind in Kapitel 5 , die verfügbaren Verfahren und Techniken zur Minderung dieser Emissionen in Kapitel 6 dargestellt.

2.2.9 Brennstoffeinsatz in der deutschen Zementindustrie

Die Zementherstellung benötigt viel Energie, vor allem Wärmeenergie für das Brennen des Klinkers aber auch zum Trocknen von Rohstoffen oder Zementbestandteilen. Elektrische Energie wird vor allem für das Mahlen der Zemente (circa 46 %) oder die Aufbereitung des Rohmaterials (circa 25 %) eingesetzt [VDZ, 2018a]. Für die Herstellung von einer Tonne Klinker bzw. einer Tonne Zement lässt sich der Energiebedarf basierend auf den Angaben des Vereins Deutscher Zementwerke [VDZ, 2018a] für das Jahr 2017 wie in Tabelle 3 dargestellt berechnen.

Tabelle 3: Energiebedarf für die Herstellung von einer Tonne Klinker bzw. einer Tonne Zement

Annahme Klinkeranteil im Zement: 73,0 %

Parameter	Einheit	Klinker	Zement	Gesamt
Produktion	Mio. t/a	24,802	33,991	
Rohmaterial	Mio. t/a	38,4[1)]	9,2[1, 2)]	52,4
Thermische Energie gesamt:	Mio. GJ/a	96,9[3)]		
# davon abfallbasiert	Mio. GJ (%)	63,0 (65,0 %)		
# davon fossil	Mio. GJ (%)	33,9 (35,0 %)		
Thermische Energie, spezifisch	GJ/t	3,91[3)]		
Elektrische Energie	Mio. MWh			3,77

Parameter	Einheit	Klinker	Zement	Gesamt
Elektrische Energie, spezifisch	kWh/t		110	

1) trocken

2) Für die Zuschlagstoffe, z.B. Kalkstein, Eisenschlacke, Puzzolane, etc.

3) Darin ist auch die aufgewandte Energie zum Trocknen von Rohstoffen und weiteren Zementbestandteilen enthalten.

Berechnet aus [VDZ, 2018a] für das Jahr 2017

Die Hauptbrennstoffe der Zementindustrie waren seit den 1970er Jahren Braun- und Steinkohle. Diese wurden seit den späten 1980er Jahren mehr und mehr durch abfallbasierte Brennstoffe ersetzt. Betrug deren Anteil am Brennstoffmix (bezogen auf den Energieeintrag) 1987 gerade mal 4 %, waren es 2004 schon 40 % und erreichte 2007 die 50 %-Marke. Inzwischen liegt der Anteil bei über zwei Dritteln (67,5 %), vgl. Tabelle 4. Heute verfügen alle deutschen Anlagen zur Herstellung von Klinker über eine Genehmigung zum Einsatz abfallbasierter Brennstoffe [VDI, 2019], und die meisten von ihnen setzen auch abfallbasierte Rohmaterialien ein.

Tabelle 4: Brennstoffmix der deutschen Zementindustrie 1987 bis 2018, in Mio. GJ/a (bezogen auf den Energieeintrag)

Jahr	Stein-kohle	Braun-kohle	Petrol-koks	Heiz-öl S	Heizöl EL	Erdgas und andere Gase	Sonstige fossile Brenn-stoffe	Abfall-basierte Brennstoffe gesamt	Thermische Energie gesamt
1987	48,2	56,0	0,8	4,5	0,2	2,4	2,9	4,9	119,9
1990	47,5	45,8	0,8	4,2	0,2	0,8	2,1	8,1	109,5
2000	31,4	30,1	8,4	1,9	0,3	0,7	1,0	25,5	99,3
2004	15,5	31,6	3,8	2,5	0,3	0,5	0,7	40,0	94,9
2007	13,9	25,1	5,6	2,1	0,2	0,1	0,3	52,2	99,5
2011	10,0	23,7	2,1	0,4	0,2	0,2	0,1	57,7	94,4
2017	8,2	20,5	3,5	0,5	0,7	0,5	0,0	63,0	96,9
2018	7,9	19,2	2,7	0,2	0,7	0,6	0,0	64,8	96,0

Quelle: [VDZ 2002, 2012, 2018a, 2019b]

Bezogen auf den Energieeintrag in Gigajoule pro Jahr (GJ/a) dominierten bei den abfallbasierten Brennstoffen zuletzt die Fraktionen aus Industrie- und Gewerbeabfällen mit knapp 60 %, gefolgt von aufbereiteten Fraktionen aus Siedlungsabfällen (13 %) und Altreifen (9,5 %), wie in Tabelle 5 dargestellt.

Der Brennstoffenergiebedarf für die Klinkerherstellung kann sich bei Einsatz abfallbasierter Brennstoffe aufgrund ihrer niedrigeren Heizwerte und höheren Feuchtegehalte erhöhen [Europäische Kommission, 2013; VDI, 2019], vgl. auch Kapitel 9.1.

Tabelle 5: Einsatz abfallbasierter Brennstoffe in der deutschen Zementindustrie 2018

Abfallbasierter Brennstoff	Heizwert (MJ/kg)	Einsatzmenge (1.000 t/a)	Energieeintrag (1.000 GJ/a)	Anteil am Gesamt-energieeintrag (%)
Fraktionen aus Industrie- und Gewerbeabfällen, davon		1.976		67,4%
a) Kunststoff	*23*	*758*	*17.434*	*27,3%*
b) Zellstoff, Papier und Pappe	*5*	*76*	*380*	*0,6%*
c) Abfälle aus der Textilindustrie	*30*	*6*	*180*	*0,3%*
d) Sonstiges	*22*	*1.136*	*24.992*	*39,2%*
Altreifen	28	196	5.488	8,6%
Aufbereitete Fraktionen aus Siedlungsabfällen	18	280	5.040	7,9%
Lösemittel	25	135	3.375	5,3%
Tiermehle und -fette	18	164	2.952	4,6%
Altöl	30	70	2.100	3,3%
Klärschlamm	2	633	1.266	2,0%
Altholz	14	1	14	0,0%
Sonstige, wie Ölschlamm oder Organische Destillationsrückstände	4	146	584	0,9%
Summe		**3.601**	**63.805**	**100,0 %**

Quelle: Eigene Berechnung basierend auf den Daten für Heizwert und Einsatzmenge nach [VDZ, 2019b]

3 Rechtsgrundlagen

Der Gesetzgeber gibt – teilweise auch in Umsetzung europäischer Vorgaben – den Rahmen für die Mitverbrennung von Abfällen in Zementwerken vor. Die wichtigsten gesetzlichen Regelungen werden in den folgenden beiden Unterkapiteln dargestellt. Einige genehmigungsrechtliche Details sind von Zementwerk zu Zementwerk unterschiedlich festgelegt, etwa die Liste der genehmigten Abfälle. Daneben werden im Rahmen der Genehmigung auch sogenannte Positivlisten herangezogen. So hat etwa das Bundesland Nordrhein-Westfalen [MUNLV NRW, 2005] einen Leitfaden für den Abfalleinsatz in Zementwerken herausgegeben, der in einer Positivliste Abfälle aufführt, über die im Rahmen der energetischen Verwertung bereits umfassende Erfahrungen der Genehmigungs- und Überwachungsbehörden in Nordrhein-Westfalen vorliegen (Auflistung in Anhang B). Mangels bundeseinheitlicher Regelungen wird dieser Leitfaden auch von den zuständigen Behörden anderer Bundesländer angewandt. In jedem Fall müssen die Anforderungen des BImSchG zum schadlosen Einsatz von Abfällen eingehalten werden. Oft werden in der Praxis die mit der Genehmigung zugelassenen Einsatzmengen an abfallbasierten Brennstoffen nicht ausgeschöpft.

3.1 Grundzüge der Anlagenzulassung

Für sehr viele Produktionsanlagen besteht nach § 4 des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (BImSchG) eine Genehmigungspflicht. Die genehmigungspflichtigen Anlagen sind in der 4. Verordnung zur Durchführung des BImSchG (Verordnung über genehmigungsbedürftige Anlagen – 4. BImSchV) aufgelistet. Dazu gehören auch die „Anlagen zur Herstellung von Zementklinker oder Zementen“ (Ziffer 2.3 der Anlage zur 4. BImSchV). Dabei wird nach Größe der Anlagen unterschieden (vgl. Tabelle 6).

Tabelle 6: Genehmigungsverfahren für Anlagen zur Herstellung von Zementklinker oder Zementen nach 4. BImSchV

Ofentyp	Produktionskapazität	Genehmigungsverfahren
Alle Typen	500 Tonnen oder mehr je Tag	Verfahren gemäß § 10 BImSchG (mit Öffentlichkeitsbeteiligung
Kein Drehrohr (= Schachtofen)	50 bis weniger als 500 Tonnen je Tag	Verfahren gemäß § 10 BImSchG (mit Öffentlichkeitsbeteiligung)
Drehrohrofen	Unter 500 Tonnen je Tag	Vereinfachtes Verfahren gemäß § 19 BImSchG (ohne Öffentlichkeitsbeteiligung)
Kein Drehrohr (= Schachtofen)	Unter 50 Tonnen oder mehr je Tag	Vereinfachtes Verfahren gemäß § 19 BImSchG (ohne Öffentlichkeitsbeteiligung)

Quelle: [Eigene Darstellung]

Alle Anlagen mit Klinkerzeugung in Deutschland waren und sind aufgrund ihrer Produktionskapazität im Rahmen eines Genehmigungsverfahrens gemäß § 10 BImSchG mit Öffentlichkeitsbeteiligung zu genehmigen. Gemäß § 16 BImSchG bedarf die Änderung der Lage, der Beschaffenheit oder des Betriebs einer genehmigungsbedürftigen Anlage der Genehmigung, wenn durch die Änderung nachteilige Auswirkungen hervorgerufen werden können und diese für die Prüfung nach § 6 Absatz 1 Nummer 1 erheblich sein können (wesentliche Änderung). Eine Genehmigung ist stets erforderlich, wenn die Änderung oder Erweiterung des Betriebs einer genehmigungsbedürftigen Anlage für sich genommen die Leistungsgrenzen oder Anlagengrößen des Anhangs der 4. BImSchV (vgl. Tabelle 6) erreichen.

Die Tageskapazität der 2017 existierenden 38 Drehrohröfen mit Zyklonvorwärmer lag im Mittel bei 2.622, bei den sechs Drehrohröfen mit Rostvorwärmer bei 917 Tagestonnen [VDZ, 2018a] und damit rechnerisch im Mittel alle über dem Schwellenwert von 500 Tagestonnen. Die noch betriebenen acht Schachtöfen haben eine mittlere Produktionskapazität von 150 Tagestonnen und überschreiten somit im Mittel den vorgenannten Schwellenwert von 50 Tagestonnen für Nicht-Drehrohröfen.

Die erforderliche Genehmigung wird als immissionsschutzrechtliche Genehmigung bezeichnet. Soweit ein Zementwerk auch Abwasser direkt in ein Gewässer einleitet (z.B. Kühlwasser oder Niederschlagswasser), ist zusätzlich zur immissionsschutzrechtlichen Genehmigung noch eine wasserrechtliche Erlaubnis erforderlich. Heute ist es so, dass für ein Werk zur Herstellung von Zementklinker oder Zementen eine einzige Behörde zuständig ist, die alle Aspekte für eine immissionsschutzrechtliche Genehmigung koordiniert. Gleiches gilt für die wasserrechtliche Erlaubnis. Dabei müssen die immissionsschutzrechtliche Genehmigung und die wasserrechtliche Erlaubnis miteinander abgestimmt sein.

3.2 Immissionsschutzrechtliche Genehmigung und wasserrechtliche Erlaubnis

3.2.1 Umfang der immissionsschutzrechtlichen Genehmigung und der wasserrechtlichen Erlaubnis

Heutzutage enthält eine immissionsschutzrechtliche Genehmigung nach § 21 der 9. BImSchV (2017) üblicherweise folgende Elemente [Schönberger, 2020]:

- Emissionsgrenzwerte für die Abgasemissionen
- Vorgaben, welche Parameter im emittierten Abgas kontinuierlich zu bestimmen sind
- Vorgaben zu Umfang und Häufigkeit wiederkehrender Emissionsmessungen, die von unabhängigen und dafür zertifizierten Messinstituten durchzuführen sind (in der Regel mindestens einmal jährlich [DIN EN 14181])
- Angaben, welche abfallbasierten Brennstoffe und Rohmaterialien eingesetzt werden dürfen
- weitere Bedingungen und Auflagen zum Lärmschutz, zur Abfallentsorgung, zu wasserwirtschaftlichen Aspekten, zum Arbeitsschutz, zum sogenannten Ausgangszustandsbericht etc.

Dies bedeutet, dass sie alle wesentlichen Umweltanforderungen wie auch Bestimmungen zum technischen Arbeitsschutz (z.B. Lichtschranken, Abzug von gefährlichen Dämpfen etc.) enthalten muss. Diese Konzentrationswirkung ist in § 13 BImSchG definiert. Primäres Ziel dieser Konzentration ist die Koordination des Verwaltungshandelns sowie auch die Beschleunigung der Vorhabenzulassung [Jarras, 2017, Randbemerkung 1 zu § 13 BImSchG]. Wie angedeutet, ist lediglich für die Direkteinleitung von Abwasser eine weitere Gestattung erforderlich, nämlich die wasserrechtliche Erlaubnis. Andere wasserrechtliche Aspekte wie zum Beispiel die Lagerung und der Umgang von wassergefährdenden Stoffen oder das Einleiten von Abwasser in eine öffentliche Kanalisation (Indirekteinleitung) fallen ebenfalls unter die Konzentrationswirkung der immissionsschutzrechtlichen Genehmigung. Bei Änderungen von bestehenden Anlagen – und dies ist normalerweise der Fall – ist mindestens eine schriftliche Anzeige der vorgesehenen Änderungen nach § 15 BImSchG erforderlich. Bei wesentlichen Änderungen, d.h. Änderungen in

größerem Umfang, die nachteilige Auswirkungen auf die Umwelt haben können, ist ein Änderungsverfahren nach § 16 BImSchG erforderlich.

Im Rahmen des immissionsschutzrechtlichen Genehmigungsverfahrens sind auch die Regelungen des Gesetzes über die Umweltverträglichkeitsprüfung (UVPG) zu berücksichtigen. So handelt es sich bei der Errichtung und dem Betrieb einer Anlage zur Herstellung von Zementklinkern oder Zementen mit einer Produktionskapazität von 1.000 t oder mehr je Tag um ein UVP-pflichtiges Vorhaben. Für die Änderung oder Erweiterung eines Vorhabens, für das als solches bereits eine UVP-Pflicht besteht, besteht gleichfalls die Pflicht, eine UVP durchzuführen, wenn die oben genannte Produktionskapazität (Leistungsgrenze) dadurch erreicht oder überschritten wird oder wenn dadurch erhebliche nachteilige Auswirkungen auf die in § 1a der 9. BImSchV genannten Schutzgüter haben kann. Zu diesen zählen u.a. Menschen, insbesondere die menschliche Gesundheit, Tiere, Pflanzen und die biologische Vielfalt, oder Boden, Wasser, Luft, Klima und Landschaft. Wird die Leistungsgrenze nicht erreicht oder überschritten, wird eine allgemeine Vorprüfung des Einzelfalls durchgeführt. Ergibt diese, dass keine erheblich nachteiligen Umweltauswirkungen zu erwarten sind, kann auf die Durchführung einer Umweltverträglichkeitsprüfung verzichtet werden. Die Feststellung, dass für das Vorhaben keine Verpflichtung zur Durchführung einer Umweltverträglichkeitsprüfung besteht, wird von der zuständigen Behörde gemäß § 3a Satz 2 UVPG a.F. bekannt gegeben, zum Beispiel auf der Internetseite der zuständigen Behörde.

3.2.2 Beste verfügbare Technik (BVT) und TA Luft

Für das Abgas aus dem Klinkerbrennprozess gelten, sofern abfallbasierte Brennstoffe eingesetzt werden, die Regelungen der 17. BImSchV (vgl. Tabelle 7), andernfalls und für andere Abgasquellen wie Brecher, Zementmühle, Klinkerkühler, Kohlesilos etc. gilt hingegen die „Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz“, besser bekannt als Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft, kurz TA Luft.

Mit der Umsetzung von Schlussfolgerungen zu den besten verfügbaren Techniken (BVT) für die Zementindustrie wurde die Bindungswirkung der TA Luft im Jahr 2015 in einigen Punkten aufgehoben. Die sogenannten BVT-Schlussfolgerungen sind das Ergebnis eines europäischen Informationsaustauschs entsprechend Artikel 13 der Industrieemissionsrichtlinie [Europäische Kommission, 2010]. Der Stand der Technik bzw. der besten verfügbaren Technik (BVT) bei der Vorsorge vor Luftverunreinigungen bei der Herstellung von Zement wird über das entsprechende BVT-Merkblatt [UBA, 2010] sowie den diesbezüglichen Durchführungsbeschluss (EU) 2013/163 der Kommission über die Schlussfolgerungen zu den BVT definiert [Europäische Kommission, 2013]. Der Durchführungsbeschluss, der unmittelbar gilt, enthält u.a. mit BVT verbundene Emissionswerte oder -wertebereiche für Zementwerke (BATAEL, Best Available Techniques Associated Emission Levels, Auswahl in Tabelle 7). Diese stellen allerdings keine Emissionsgrenzwerte dar, dafür bedarf es einer Umsetzung in nationales Recht. Eine detaillierte Beschreibung des üblichen Verfahrensablaufs für die Umsetzung der BVT-Schlussfolgerungen findet sich auf der Webseite des Umweltbundesamtes[12].

Aufgrund der Aufhebung der Bindungswirkung der bis dahin geltenden TA Luft infolge der Umsetzung des BVT-Merkblattes (s.o.) hat die zuständige Behörde nunmehr auf Basis der BVT-Schlussfolgerungen etwa für Staub aus anderen Abgasquellen als dem Brennprozess einen Grenzwert festzusetzen [BMU, 2015]: „Die zuständigen Behörden haben dann den Stand der Technik eigenständig im Sinne von § 5 Absatz 1 Nummer 2 des Bundes-

[12] https://www.umweltbundesamt.de/themen/wirtschaft-konsum/beste-verfuegbare-techniken/die-umsetzung-der-ie-rl-bvt-schlussfolgerungen-in

Immissionsschutzgesetzes zu ermitteln, wobei ein Verschlechterungsverbot gilt. Das heißt, dass der festzulegende Stand der Technik anspruchsvoller sein muss, als die jeweilige Vorsorgeanforderung nach der TA Luft vom 24. Juli 2002." Um bundesweit möglichst einheitliche Anforderungen an Betriebe der betroffenen Branchen zu gewährleisten, hat die Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Immissionsschutz zur Orientierung im November 2013 Vollzugsempfehlungen veröffentlicht [LAI, 2013]. Die dort formulierten Empfehlungen wurden mit geringen Modifizierungen auch in den aktuellen Entwurf zur Novellierung der TA Luft übernommen [BMU, 2018a].

Beste verfügbare Technik (BVT 12) für den Einsatz von Abfällen als Brennstoff und/oder Rohmaterial ist [Europäische Kommission, 2013]:

a) „Nutzung geeigneter Zugabestellen am Ofen für die Abfälle hinsichtlich Temperatur und Verweilzeit, die vom Ofendesign und der Ofenführung abhängig sind.

b) Zuführung von Abfällen mit organischen Bestandteilen, die sich vor der Brennzone verflüchtigen können, in Ofenzonen mit ausreichend hoher Temperatur.

c) Die Öfen so betreiben, dass das bei der Mitverbrennung von Abfällen entstehende Gas kontrolliert und gleichmäßig – selbst unter ungünstigsten Bedingungen – für 2 Sekunden auf eine Temperatur von 850 °C erhitzt wird.

d) Die Temperatur auf 1.100 °C erhöhen, wenn gefährliche Abfälle mit einem Gehalt von mehr als 1 Gewichtsprozent an halogenierten organischen Stoffen, angegeben als Chlor, mitverbrannt werden.

e) Abfälle kontinuierlich und gleichmäßig zuführen.

f) Die Mitverbrennung von Abfällen bei Vorgängen wie dem Anfahren und/oder Abfahren des Ofens, bei denen die unter a) bis d) geforderten Temperaturen und Verweilzeiten nicht erreicht werden können, auf einen späteren Zeitpunkt verschieben oder aussetzen."

3.2.3 Emissionsgrenzwerte der immissionsschutzrechtlichen Genehmigung

Bei der Mitverbrennung von Abfällen gilt für die Ofenabgase aus dem Klinkerbrennprozess die „Verordnung über die Verbrennung und Mitverbrennung von Abfällen – 17. BImSchV. Diese wurde 1990 erlassen, um die Emissionen relevanter Schadstoffe durch Festlegung von im Vergleich zur damals geltenden TA Luft von 1986 niedrigeren Emissionsgrenzwerten weiter zu reduzieren. Die Verordnung wurde 2003, 2009 und 2013 novelliert. Tabelle 8 zeigt die Entwicklung der regulierten Parameter und Grenzwerte. Der niedrigere Bezugssauerstoffgehalt und die z.T. höheren Emissionsgrenzwerte (Staub, Stickoxide) für Zementwerke tragen den verfahrenstechnischen und betrieblichen Unterschieden zwischen Abfallverbrennung und Klinkerbrennprozess Rechnung [UBA, 2019]. So verarbeitet ein Zementwerk vor allem große Massen verschiedener Rohmaterialien: das Massenverhältnis von Rohstoffen zu Brennstoffen beträgt etwa zehn zu eins [VDI, 2019]. Daher unterscheidet sich die Prozessführung in Zementwerken deutlich von der in Abfallverbrennungsanlagen. Auch herrschen im Klinkerprozess deutlich höhere Temperaturen vor und die Verweilzeiten sind länger als bei der Abfallverbrennung (vgl. Abschnitt 2.2.4.5). Dies gilt allerdings nur für die Primärfeuerung.

Tabelle 7: Mit BVT verbundene Emissionswerte für Zementwerke und die Emissionsgrenzwerte der 17. BImSchV, nach Durchführungsbeschluss der Kommission von 2013 sowie die Anforderungen nach TA Luft von 2002 sowie dem Novellierungsentwurf TA Luft von 2018

Werte in m_N^3: Normkubikmeter: 0 °C (= 273,15 Kelvin (K), 1,01325 bar (= 101,3 kPa), jeweils nach Abzug des Feuchtegehaltes an Wasserdampf (= trocken)

Parameter	BVT Nr.	BVT Zementwerke (2013)	BVT Zementwerke (2013): mit BVT verbundene Emissionswerte (BATAEL, Best Available Techniques Associated Emission Levels)	Anforderungen an das Abgas aus dem Klinkerbrennprozess nach 17. BImSchV (Tagesmittelwerte)	TA Luft (2002): Grenzwerte	TA Luft, Referenten-Entwurf [BMU, 2018a]: Grenzwerte
Bezugs-Sauerstoffgehalt des Abgases	–	Ofenbetrieb	10 Vol.-%	10 Vol.-%	10 Vol.-%	10 Vol.-% im Abgas der Ofenfeuerung, einschließlich der damit verbundenen Mahl-/Trocknungsprozesse[9)]
Bezugs-Sauerstoffgehalt des Abgases	–	Tätigkeiten außer Ofenbetrieb	Nicht sinnvoll, daher auch keine Angabe		–	–
Staub	16	Gefasste Staubemissionen aus staubenden Betriebsvorgängen	< 10 mg/m_N^3, Mittelwert über den Stichprobenzeitraum (Einzelmessung über mindestens eine halbe Stunde)		20 mg/m_N^3	10 mg/m_N^3; Tagesmittelwert; bei kontinuierlicher Messung darf kein Halbstundenmittelwert 30 mg/m_N^3 überschreiten, Schachtöfen jeweils ausgenommen.
Staub	17	Staubemissionen aus dem Abgas der Ofenfeuerung	< 10-20 mg/m_N^3, Tagesmittelwert	10 mg/m_N^3	–	10 mg/m_N^3; Tagesmittelwert; bei kontinuierlicher Messung darf kein Halbstundenmittelwert 30 mg/m_N^3 überschreiten, Schachtöfen jeweils ausgenommen.
Staub	18	Staubemissionen aus dem Abgas von Kühl- und Mahlprozessen	< 10-20 mg/m_N^3, Tages-mittelwert oder Mittelwert über den Stichprobenzeitraum (Einzelmessung über		–	10 mg/m_N^3; Tagesmittelwert; bei kontinuierlicher Messung darf kein Halbstundenmittelwert 30 mg/m_N^3 überschreiten, Schachtöfen jeweils ausgenommen.

Parameter	BVT Nr.	BVT Zementwerke (2013)	BVT Zementwerke (2013): mit BVT verbundene Emissionswerte (BATAEL, Best Available Techniques Associated Emission Levels)	Anforderungen an das Abgas aus dem Klinkerbrennprozess nach 17. BImSchV (Tagesmittelwerte)	TA Luft (2002): Grenzwerte	TA Luft, Referenten-Entwurf [BMU, 2018a]: Grenzwerte
			mindestens eine halbe Stunde)			
Stickoxide (NO_x)	19	Abgas der Ofenfeuerung und/oder Vorwärmung/Vorcalcinierung	Vorwärmeröfen: < 200 – 450 mg/m_N^3, Tagesmittelwert	200 mg/m_N^3	500 mg/m_N^3, Tagesmittelwert	200 mg/m_N^3 bzw. 500 mg/m_N^3 bei Schachtöfen; jeweils Tagesmittelwert bei SCR in maximal 5 % der jährlichen Ofenlaufzeit: 350 mg/m_N^3, Tagesmittelwert
Stickoxide (NO_x)	19	dito	Lepolöfen und lange Drehrohröfen[1)]: 400 – 800 mg/m_N^3, Tagesmittelwert	200 mg/m_N^3	500 mg/m_N^3, Tagesmittelwert	dito
Ammoniak (NH_3)	20	Bei Anwendung von SNCR (zu SNCR siehe auch Abschnitt 6.2.1)	< 30 – 50 mg/m_N^3, Tagesmittelwert (NH_3-Schlupf)	30 mg/m_N^3 (plus Ausnahme auf Grund der Zusammensetzung der natürlichen Rohstoffe auf Antrag, bei Einsatz von SCR oder SNCR)[10)]	–	30 mg/m_N^3 bei Anwendung von SCR, SNCR oder vergleichbarem Verfahren nach Stand der Technik, auf Antrag[11)], Tagesmittelwert
Schwefeloxide (SO_x, angegeben als SO_2)	**21**	**Abgas der Ofenfeuerung**	**< 50 – 400** mg/m_N^3, Tagesmittelwert	50 mg/m_N^3 (plus Ausnahme auf Grund der Zusammensetzung der natürlichen Rohstoffe auf Antrag)	350 mg/m_N^3, Tagesmittelwert	350 mg/m_N^3, Tagesmittelwert
Chlorwasserstoff (HCl)	**25**	**Abgas der Ofenfeuerung**	< 10 mg/m_N^3, Tagesmittelwert	10 mg/mN^3	30 mg/m_N^3, Tagesmittelwert	10 mg/m_N^3, Schachtöfen ausgenommen

Parameter	BVT Nr.	BVT Zementwerke (2013)	BVT Zementwerke (2013): mit BVT verbundene Emissionswerte (BATAEL, Best Available Techniques Associated Emission Levels)	Anforderungen an das Abgas aus dem Klinkerbrennprozess nach 17. BImSchV (Tagesmittelwerte)	TA Luft (2002): Grenzwerte	TA Luft, Referenten-Entwurf [BMU, 2018a]: Grenzwerte
Fluorwasserstoff (HF)	**26**	**Abgas der Ofenfeuerung**	< 1 mg/m_N^3, Tagesmittelwert	1 mg/m_N^3	3 mg/m_N^3, Tagesmittelwert	1 mg/m_N^3, Schachtöfen ausgenommen
PCDD/F [2)]	**27**	**Abgas der Ofenfeuerung**	< 0,05 – 0,1 ng PCDD/F I-TEQ/m_N^3	0,1 ng PCDD/F I-TEQ/m_N^3	0,1 ng/m_N^3	0,1 ng/m_N^3
Quecksilber	**28**	**Abgas der Ofenfeuerung**	**< 0,05** mg/m_N^3, [3)]	0,03 mg/m_N^3, Tagesmittelwert, Ausnahme auf Grund der Zusammensetzung der natürlichen Rohstoffe bis max. 0,05 mg/m_N^3 auf Antrag	0,05 mg/m_N^3, Tagesmittelwert	0,03 mg/m_N^3, Ausnahme auf Grund der Zusammensetzung der natürlichen Rohstoffe bis max. 0,05 mg/m_N^3 auf Antrag, Tagesmittelwert
Summe Spurenelemente	**28**	**Abgas der Ofenfeuerung**	**< 0,5** mg/m_N^3, [3), 4)]	**0,5** mg/m_N^3, [5)]	–	0,5 mg/m_N^3, [5)], Tagesmittelwert
Summe Cadmium + Thallium	**28**	**Abgas der Ofenfeuerung**	**< 0,05** mg/m_N^3, [3)]	**0,05** mg/m_N^3	–	0,05 mg/m_N^3, Tagesmittelwert
Krebserzeugende Stoffe, Klasse I [6)]	**–**	**Abgas der Ofenfeuerung**	**–**	**0,05** mg/m_N^3	0,05 mg/m_N^3, Tagesmittelwert	0,05 mg/m_N^3, Tagesmittelwert
Krebserzeugende Stoffe, hier Benzol	**–**	**–**	**–**		Klasse III; anzustreben: 1 mg/m_N^3 Grenzwert: 5 mg/m_N^3, Tagesmittelwert	Neu: Klasse II; anzustreben: 0,5 mg/m_N^3 Grenzwert: 3 mg/mN^3 (Altanlagen: 0,5 und 5 mg/m_N^3), Tagesmittelwert (gilt nur für Zementwerke)

Parameter	BVT Nr.	BVT Zementwerke (2013)	BVT Zementwerke (2013): mit BVT verbundene Emissionswerte (BATAEL, Best Available Techniques Associated Emission Levels)	Anforderungen an das Abgas aus dem Klinkerbrennprozess nach 17. BImSchV (Tagesmittelwerte)	TA Luft (2002): Grenzwerte	TA Luft, Referenten-Entwurf [BMU, 2018a]: Grenzwerte
					(gilt nur für Zementwerke)	
Staubförmige anorganische Stoffe, Klasse I	–	–	–		Quecksilber: siehe oben Thallium: 0,05 mg/m_N^3, jeweils Tagesmittelwert	Quecksilber: siehe oben Thallium: 0,01 mg/m_N^3, jeweils Tagesmittelwert
Staubförmige anorganische Stoffe, Klasse II [7)]	–	–	–		0,5 mg/m_N^3, Tagesmittelwert, inkl. der Stoffe der Klasse I	0,5 mg/m_N^3, Tagesmittelwert, inkl. der Stoffe der Klasse I
Staubförmige anorganische Stoffe, Klasse III [8)]	–	–	–		1,0 mg/m_N^3, Tagesmittelwert, inkl. der Stoffe der Klassen I + II	1,0 mg/m_N^3, Tagesmittelwert, inkl. der Stoffe der Klassen I + II
Organische Stoffe (TOC)	–	–	–	10 mg/m_N^3 (plus Ausnahme auf Grund der Zusammensetzung der natürlichen Rohstoffe auf Antrag)	50 mg/m_N^3, Tagesmittelwert (gilt nicht für Zementwerke) [12)]	50 mg/m_N^3, Tagesmittelwert (gilt nicht für Zementwerke) [13)]

1) Lange Drehrohröfen (LDO) werden in Deutschland nicht betrieben [LAI, 2013].

2) Mittelwert über den Stichprobenzeitraum (6 bis 8 Stunden)

3) Mittelwert über den Probenahmezeitraum, bei Einzelmessungen über mindestens eine halbe Stunde.

4) Summe Arsen (As), Antimon (Sb), Bei (Pb), Chrom (Cr), Kobalt (Co), Kupfer (Cu), Mangan (Mn), Nickel (Ni), Vanadium (V).

5) Summe Arsen (As), Antimon (Sb), Bei (Pb), Chrom (Cr), Kobalt (Co), Kupfer (Cu), Mangan (Mn), Nickel (Ni), Vanadium (V), Zinn (Sn).

6) Summe Arsen + Benzo(a)pyren + Cadmium + Kobalt (wasserlöslich) + Chrom (VI).

7) Summe Blei (Pb), Kobalt (Co), Nickel (Ni), Selen (Se), Tellur (Te).
8) Summe Antimon (Sb), Chrom (Cr), leicht lösliche Cyanide (CN), leicht lösliche Fluoride (F), Kupfer (Cu), Mangan (Mn), Vanadium (V), Zinn (Sn).
9) Dieser Zusatz dient nur der Klarstellung. Die bisherigen Regelungen waren auch schon so zu verstehen gewesen. [UBA, 2019]
10) 17. BImSchV, Anlage 3. 2.1.4: Die zuständige Behörde kann auf Antrag des Betreibers Ausnahmen für Ammoniak genehmigen, sofern diese Ausnahmen auf Grund der Zusammensetzung der natürlichen Rohstoffe erforderlich sind und ausgeschlossen werden kann, dass durch den Einsatz von Abfällen oder Stoffen nach § 1 Absatz 1 zusätzliche Emissionen an Ammoniak entstehen. In diesem Fall sind dem Ammoniakgrenzwert die durch Vergleichsmessungen zu ermittelnden rohstoffbedingten Ammoniakemissionen hinzuzurechnen; die aus Abfällen resultierenden Emissionen bleiben dabei unberücksichtigt.
11) Auf Antrag des Betreibers können Ausnahmen für Ammoniak gewährt werden, sofern diese aufgrund der Zusammensetzung der natürlichen Rohstoffe erforderlich sind. In diesem Fall sind die rohstoffbedingten Ammoniakemissionen zu ermitteln und dem bei der Emissionsbegrenzung in geeigneter Weise zu berücksichtigen.
12) Gemäß TA Luft Nr. 5.4.2.3 finden die Grenzwerte der Nr. 5.2.5 der TA Luft keine Anwendung.
13) Gemäß TA Luft Nr. 5.4.2.3 (Entwurf 2018) finden die Grenzwerte der Nr. 5.2.5 der TA Luft keine Anwendung.
Quelle: [Eigene Zusammenstellung]

Tabelle 8: Entwicklung der Grenzwerte der 17. BImSchV für die Abgasemissionen aus Mono-Abfallverbrennungsanlagen und für die Abfallmitverbrennung in Anlagen zur Herstellung von Zementklinker/Zementen von 1990 bis 2013, in mg/m_N^3, trocken

AbfVA = Abfallverbrennungsanlage, Bezugssauerstoffgehalt 11 Vol.-%, MVZ = Mitverbrennung im Zementwerk, Bezugssauerstoffgehalt 10 Vol.-%; Änderungen sind unterstrichen; auf Antrag mögliche Ausnahmen aufgrund der Zusammensetzung der natürlichen Rohmaterialien sind nicht enthalten.

17. BImSchV von	1990 AbfVA	1990 MVZ	2003 AbfVA	2003 MVZ	2009 AbfVA	2009 MVZ	2013 AbfVA	2013 MVZ
Tagesmittelwert								
Staub	10	-	10	20	10	20	5	10
C_{gesamt} (TOC)	10	-	10	10	10	10	10	10
Kohlenmonoxid (CO)	50	-	50	1)	50	1)	50	1)
Schwefeldioxid (SO_x)	50	-	50	50	50	50	50	50
Stickoxide (NO_x)	200	-	200	500	200	200	150	200
Chlorwasserstoff (HCl)	10	-	10	10	10	10	10	10
Fluorwasserstoff (HF)	1	-	1	1	1	1	1	1
Quecksilber (Hg)	0,05 2)	-	0,03 2)	0,03 2)	0,03	0,03	0,03	0,03
Ammoniak (NH_3)	-	-	-	-	-	-	10	30
Jahresmittelwert								
Stickoxide (NO_x)	-	-	100	-	100	200	100	200
Quecksilber (Hg)	-	-	-	-	-	-	0,01	-
Grenzwert für den Probenahmezeitraum								
Cadmium + Thallium (Cd + Tl)	0,05	-	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Summe zehn Spurenelemente 3)	0,5	-	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Summe Krebserzeugende Stoffe 4)	-	-	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
PCDD/F 5)	0,1	-	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1

1) Die zuständige Behörde hat einen Emissionsgrenzwert unter Berücksichtigung des Emissionsgrenzwertes für reine Abfallverbrennungsanlagen (50 mg/m_N^3 als Tagesmittelwert) festzulegen.

2) bis 2009 Grenzwert für den Probenahmezeitraum

3) Summe aus Antimon (Sb) + Arsen (As) + Blei (Pb) + Chrom (Cr) + Kobalt (Co) + Kupfer (Cu) + Mangan (Mn) + Nickel (Ni) + Vanadium (V) + Zinn (Sn)

4) Summe aus Arsen (As), Benzo(a)pyren (BaP), Cadmium (Cd), Kobalt (Co) und Chrom (Cr)

5) in Nanogramm Toxizitätsäquivalente pro Normkubikmeter (ng TEQ/m_N^3)

Die aus Sicht der Abfallmitverbrennung relevantesten Änderungen sind die Senkung des Quecksilber-Grenzwerts 2003 und die Umstellung 2009 vom Grenzwert für den Probenahmezeitraum auf einen Tagesmittelwert (kontinuierliche Messung). 2003 wurde zudem ein Grenzwert für die Summe „Krebserzeugende Stoffe" (Summe Arsen (As), Benzo(a)pyren (BaP), Cadmium (Cd), Kobalt (Co) und Chrom (Cr)) sowie 2013 ein Grenzwert für Ammoniak (NH_3) neu eingeführt. Weitere wesentliche Änderungen der 17. BImSchV im Hinblick auf Zementwerke sind in der Textbox wiedergegeben.

Die Novellierungen der 17. BImSchV von 1999 bis 2013

1999 wurden in die 17. BImSchV Änderungen eingeführt [17. BImSchV, 1999], die primär der Umsetzung der EU-Richtlinie 94/67/EG vom 16.12.1994 über die Verbrennung gefährlicher Abfälle (EU-Richtlinie 94/67, 1994) dienten. Mit dieser Änderung wurde der **Schwellenwert von 40 %** eingeführt. D.h. ab einem Anteil von 40 % an besonders überwachungsbedürftigen Abfällen an der Feuerungswärmeleistung gelten die Emissionsgrenzwerte für reine Abfallverbrennungsanlagen, auch Mono-Abfallverbrennungsanlagen genannt, für die Abfallmitverbrennung.

2003 wurden infolge der Umsetzung der EU-Richtlinie 2000/76/EG über die Verbrennung von Abfällen die umfangreichsten Änderungen vorgenommen [17. BImSchV, 2003]. Für Zementwerke wurden spezielle Anforderungen im Anhang II Nr. II.1 formuliert und vor allem folgendes eingeführt: klare Definition für reine Abfallverbrennungsanlagen und Mitverbrennungsanlagen, weitgehende Zurückdrängung der „Mischungsregel", die im Vollzug teilweise falsch bzw. unterschiedlich ausgelegt worden war und damit zu ungleichen Anforderungen geführt hatte [Lübbe-Wolff, 1999]. Zudem wurde für Anlagen zur Herstellung von Zementklinker oder Zementen **ein weiterer Schwellenwert** eingeführt. Stammen mehr als **60 %** der jeweils gefahrenen Feuerungswärmeleistung aus Mitverbrennungsstoffen, sind genau die gleichen Emissionsgrenzwerte wie für reine Abfallverbrennungsanlagen einzuhalten, soweit nicht von den Ausnahmeregelungen nach Anhang II Nr. II.1 Gebrauch gemacht wird. Der 1999 eingeführte Schwellenwert von 40 % für gefährliche Abfälle gilt weiterhin. Zudem wurde die Möglichkeit von sogenannten **„rohstoffbedingte Ausnahmen"** bei den Emissionsgrenzwerten für Gesamtkohlenstoff, Schwefeldioxid, Quecksilber und Kohlenmonoxid eingeführt. Diese „rohstoffbedingten Ausnahmen" sind unabhängig von der vorgenannten „Schwellenregelung", sind aber nur auf Grund der Zusammensetzung der natürlichen Rohstoffe (nicht bei abfallbasierten Rohstoffen) zulässig.

2009 wurde primär die Emissionshöchstmengen-Richtlinie 2001/81/EG von 2001 sowie die Luftqualitäts-Richtlinie 96/62/EG von 1996 mit der erneuten Änderung der 17. BImSchV [17. BImSchV, 2009] umgesetzt.

2013 erfolgte die bislang letzte Novellierung der 17. BImSchV. Hintergrund war die erforderliche Umsetzung der Industrieemissionsrichtlinie (IED) [Europäische Kommission, 2010] in deutsches Recht. Dies erfolgte mittels IED-Umsetzungsgesetz [IED-G, 2013] und u.a. der IED-Umsetzungsverordnung [IED-V, 2013]. Deren Artikel 3 diente der Novellierung der 17. BImSchV. Bezüglich der Emissionsgrenzwerte für Anlagen zur Herstellung von Zementklinker oder Zementen wurden die Anforderungen für Staub und Stickoxide verschärft, die „Mischungsregel" ganz abgeschafft und neue Grenzwerte für Ammoniak eingeführt.

Seit 2003 sind die Anforderungen an die Emissionen von Zementwerken zwar sukzessive an die reiner Abfallverbrennungsanlagen (Mono-Abfallverbrennungsanlagen) angeglichen worden. Allerdings wurde mit der Novellierung 2003, die insbesondere der Umsetzung der EU-Abfallverbrennungsrichtlinie [Europäische Kommission, 2000] in nationales Recht dient, die

Möglichkeit von „**rohstoffbedingten Ausnahmen**" eingeführt. Danach kann die zuständige Behörde auf Antrag für Kohlenmonoxid, Gesamtkohlenstoff, Schwefeldioxid und Quecksilber höhere Emissionsgrenzwerte festlegen, wenn höhere Werte auf Grund der Zusammensetzung der natürlichen Rohstoffe auftreten. Dabei wird ausdrücklich ausgeschlossen, dass höhere Werte durch die Mitverbrennung von Abfällen zugelassen werden dürfen.[13] Allerdings schreibt die Verordnung kein Verfahren vor, mit dem nachgewiesen werden kann, dass höhere Emissionen aus den Rohstoffen und nicht aus den Abfällen stammen. Die Ausnahmenmöglichkeit war im Zuge der Novellierung sehr umstritten [vgl. Deutscher Bundesrat, 2003].

Mit der Novellierung der 17. BImSchV im Jahre 2013 wurde auch ein Grenzwert für die Emission von Ammoniak eingeführt, für den auch eine Ausnahme beantragt werden kann. In der Vergangenheit wurden in immissionsschutzrechtlichen Genehmigungen hohe Emissionsgrenzwerte für TOC/VOC und Kohlenmonoxid zugelassen [Schönberger & Waltisberg, 2014] Derart hohe Werte können in der Regel nicht auf natürliche Rohstoffe zurückgeführt werden. So hat die Untersuchung von etwa 600 Proben aus der ganzen Welt, die mit dem Austreibversuch [Waltisberg, 1998] analysiert wurden, ergeben, dass die TOC-Emissionen aus den „natürlichen" Rohstoffmischungen zwischen unbedeutend und etwa 60 bis 80 mg TOC/m_{N3} liegen. Höhere Emissionen wurden nur in sehr wenigen Fällen festgestellt. Die Emissionen aus den Rohstoffmischungen der Schweizer Zementwerke lagen durchschnittlich zwischen 20 und 35 mg/m_{N3}, aber einige der einzelnen Komponenten, hauptsächlich Mergel, können Emissionen von bis zu etwa 30 bis 50 mg/m_{N3} aufweisen. Bei einem höheren Mergelanteil in der Rohmaterialmischung können die Emissionen die genannten 20 bis 35 mg/m_{N3} übersteigen. Proben aus Deutschland zeigten ähnliche organische Emissionen wie die Schweizer Proben. Allerdings war die Anzahl der untersuchten Anlagen zu klein (fünf Anlagen), um einen Durchschnittswert für Deutschland ermitteln zu können. Möglicherweise gibt es in Deutschland auch Steinbrüche mit einer höheren TOC-Emission aus natürlichen Rohmaterialien [Waltisberg & Weber, 2020]. In Deutschland besteht etwa beim Forschungsinstitut der Zementindustrie (FIZ) die Möglichkeit, die rohmaterialbedingten Emissionen durch Ausgasungsversuche zu bestimmen. Damit können die Grenzwerte z.B. im Rahmen von Genehmigungsverfahren entsprechend angepasst werden, sofern nicht bereits erfolgt [Ebertsch, 2019].

In Tabelle 7 sind die Grenzwerte der maßgeblichen Regelungen zusammengefasst, nämlich die BVT für Anlagen zur Zementklinkerherstellung, die Emissionsgrenzwerte der 17. BImSchV und die Regelung der TA Luft. Dabei ist ersichtlich, dass die Emissionswerte der TA Luft in der geltenden Fassung aus dem Jahr 2002 nicht das Anforderungsniveau der besten verfügbaren Techniken (BVT) in den Jahren nach 2010 erreichen. Dies ist ein Hinweis darauf, dass in der Zwischenzeit bei der Prozessoptimierung und Abgasreinigung deutliche Fortschritte erreicht wurden. Einzig beim krebserzeugenden Benzol hat die TA Luft schon damals Maßstäbe gesetzt.

Die im Novellierungs-Entwurf der TA Luft vorgesehene Verschärfung (Klasse II statt Klasse III der krebserzeugenden Stoffe und Halbierung des anzustrebenden Emissionswertes) wurde aufgrund des aktuellen Kenntnisstandes, insbesondere durch Neueinstufungen in der europäischen Verordnung (EG) 1272/2008 über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen (CLP-Verordnung; CLP = Classification, Labelling and Packaging) erforderlich [BMU, 2018b]. Bei Parametern wie NO_x und Staub orientiert sich der Referenten-Entwurf der Novellierung der TA Luft an den unteren (niedrigeren) Werten der BVT-Schlussfolgerungen (Tagesmittelwerte), beim Quecksilber geht er sogar noch weiter darunter (0,03 statt 0,05 mg/m_{N3}, plus Ausnahme auf Grund der Zusammensetzung der natürlichen Rohstoffe bis maximal 0,05 mg/m_{N3} auf Antrag), beim Schwefeldioxid (350 mg/m_{N3})

[13] Bei der Klinkerherstellung beträgt das Verhältnis von eingesetzter Rohstoff- zu Brennstoffmassen etwa zehn zu eins [VDI, 2019].

orientiert er sich hingegen am oberen Wertebereich der besten verfügbaren Techniken (< 50 bis 400 mg/m_{N3}).

3.2.4 Dokumentations- und Eigenüberwachungspflichten nach 17. BImSchV

Nach § 3 der 17. BImSchV (2013) hat der Betreiber einer Anlage zur Verbrennung oder Mitverbrennung von Abfällen „alle erforderlichen Vorsichtsmaßnahmen hinsichtlich der Anlieferung und Annahme der Abfälle zu ergreifen, um die Verschmutzung der Luft, des Bodens, des Oberflächenwassers und des Grundwassers, andere Belastungen der Umwelt, Geruchs- und Lärmbelästigungen sowie direkte Gefahren für die menschliche Gesundheit zu vermeiden oder, so weit wie möglich zu begrenzen. Vor Annahme gefährlicher Abfälle hat er die verfügbaren Angaben über diese Abfälle zusammen zu tragen, damit festgestellt werden kann, ob die Genehmigungsbedingungen erfüllt sind. Diese Angaben müssen Folgendes umfassen:

1. alle verwaltungsmäßigen Angaben über den Entstehungsprozess der Abfälle, die in den unten genannten Dokumenten enthalten sind,

2. die physikalische und soweit praktikabel die chemische Zusammensetzung der Abfälle,

3. alle sonstigen erforderlichen Angaben zur Beurteilung der Eignung der Abfälle für den vorgesehenen Verbrennungsprozess,

4. Gefahrenmerkmale der Abfälle, Stoffe, mit denen sie nicht vermischt werden dürfen, und Vorsichtsmaßnahmen beim Umgang mit diesen Abfällen."

Weiterhin muss der Betreiber vor Annahme gefährlicher Abfälle mindestens die vorgeschriebenen Dokumente zur Vorab- und Verbleibskontrolle[14] prüfen (vgl. auch Abschnitt 1.2). Er muss die Masse einer jeden Abfallart gemäß der Abfallverzeichnis-Verordnung bestimmen und zudem repräsentative Proben entnehmen und diese kontrollieren, um zu überprüfen, ob die Abfälle den obigen Angaben und den zuständigen Behörden die Feststellung der Art der behandelten Abfälle zu ermöglichen. Die Proben sind vor dem Abladen zu entnehmen, sofern dies nicht mit unverhältnismäßigem Aufwand verbunden ist. Die entnommenen Proben sind nach der Verbrennung oder Mitverbrennung des betreffenden Abfalls mindestens einen Monat lang aufzubewahren.

Darüber hinaus muss der Betreiber

- Betriebsstörungen, die zu Überschreitungen der Emissionsgrenzwerte führen, der zuständigen Behörde unverzüglich mitteilen (§ 21 der 17. BImSchV) und
- jährlich die Ergebnisse der Emissionsmessungen zusammen mit einem Vergleich der Ergebnisse der Emissionsmessungen mit den Emissionsgrenzwerten und einer Beurteilung der Verbrennungsbedingungen veröffentlichen (§ 23 der 17. BImSchV). Diese Veröffentlichungspflicht gilt nicht für solche Angaben, aus denen Rückschlüsse auf Betriebs- oder Geschäftsgeheimnisse gezogen werden können, wobei diese Ausnahmemöglichkeit nicht für die Emissionswerte der einzelnen Abgasparameter gilt.

[14] Dokumente, die in der Richtlinie 2008/98/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 19. November 2008 über Abfälle und zur Aufhebung bestimmter Richtlinien (ABl. L 312 vom 22.11.2008, S. 3, L 127 vom 26.5.2009, S. 24) (Abfallrahmenrichtlinie) und gegebenenfalls in der Verordnung (EG) Nr. 1013/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 14. Juni 2006 über die Verbringung von Abfällen (ABl. L 190 vom 12.7.2006, S. 1, L 318 vom 28.11.2008, S. 15), die zuletzt durch die Verordnung (EU) Nr. 135/2012 (ABl. L 46 vom 17.2.2012, S. 30) geändert worden ist, sowie den Rechtsvorschriften für Gefahrguttransporte vorgeschrieben sind

4 Messeinrichtungen für die Emissionsmessung bei Zementwerken

4.1 Kontinuierliche Messungen

Gemäß 17. BImSchV §§ 7 und 16 hat der Betreiber die Verbrennungsbedingungen, die zur Beurteilung des ordnungsgemäßen Betriebs erforderlich sind, wie Mindesttemperatur und Mindestverweilzeit sowie Abgastemperatur, Abgasvolumen, Feuchtegehalt, Druck und Sauerstoffgehalt – kontinuierlich zu ermitteln, zu registrieren und auszuwerten. Gleiches gilt für wichtige Emissionsparameter wie etwa Staub, Kohlenmonoxid, Stickoxide, Ammoniak, Schwefeldioxid, Summe der organischen Verbindungen oder Quecksilber. Für die kontinuierliche Überwachung kommen automatische Messsysteme (AMS) zum Einsatz. Für die anderen Parameter werden in der Regel Einzelmessungen (= diskontinuierliche bzw. manuelle Messverfahren) durchgeführt, vgl. Abschnitt 4.2.

Gemäß 17. BImSchV § 15 Abs. 4 hat der Betreiber die „Messeinrichtungen, die zur kontinuierlichen Feststellung der Emissionen oder der Verbrennungsbedingungen sowie zur Ermittlung der Bezugs- oder Betriebsgrößen eingesetzt werden, durch eine Stelle, die von einer nach Landesrecht zuständigen Behörde nach § 29b Absatz 2 des Bundes-Immissionsschutzgesetzes bekannt gegeben wurde, … kalibrieren (siehe Textbox) … und … auf Funktionsfähigkeit prüfen zu lassen."

Kalibrieren/Kalibrierung

Kalibrierung ist nach DIN EN 14181 eine Parallelmessung zwischen einem automatischen Messsystem und einem Standardreferenzverfahren zur Überprüfung der Qualität der Messergebnisse des AMS. Dabei wird der vom AMS angezeigte Messwert mit dem „wahren" Wert des Referenznormals verglichen und die Abweichung („Messtoleranz") dokumentiert. Am Messgerät dürfen danach keine Eingriffe wie etwa eine Justierung (s.u.) vorgenommen werden, denn dadurch wird die Kalibrierung wertlos.

Bei der Justierung eines AMS wird die Anzeige eines Messgeräts z.B. mithilfe eines Referenzgases oder einer Referenzküvette korrigiert, damit der gemessene/angezeigte Wert (der so genannte Ist-Wert) dem richtigen Wert, dem so genannten Soll-Wert, so nahe wie möglich kommt. Die Justierung gibt allerdings keine Informationen über Abweichungen der Messergebnisse (Soll- zu Ist-Wert). Zudem ist nach jedem Justieren unbedingt eine erneute Kalibrierung erforderlich.

Mehr dazu auf https://www.chemie.de/lexikon/Kalibrierung.html

Gemäß 17. BImSchV § 17 Abs. 2 hat der Betreiber über die Ergebnisse der kontinuierlichen Messungen für jedes Kalenderjahr einen Messbericht zu erstellen und der zuständigen Behörde bis zum 31. März des Folgejahres vorzulegen. Diese Pflicht entfällt, sofern die Messergebnisse der zuständigen Behörde durch geeignete telemetrische Übermittlung, also etwa im Rahmen der Emissionsfernübertragungs-(EFÜ)-Systemen, vorliegen. Der Ablauf ist in der neuen Schnittstellendefinition zur Emissionsfernübertragung des Länderausschuss Immissionsschutz beschrieben [LAI, 2017].

In einem Rundschreiben an die obersten Immissionsschutzbehörden der Bundesländer hat das Bundesumweltministerium folgende Richtlinien für die „Bundeseinheitliche Praxis bei der Überwachung der Emissionen" [BMU, 2017] bekanntgegeben:

- die Eignungsprüfung von Mess- und Auswerteeinrichtungen für kontinuierliche Emissionsmessungen und die kontinuierliche Erfassung von Bezugs- bzw. Betriebsgrößen und zur fortlaufenden Überwachung der Emissionen besonderer Stoffe
- den Einbau, die Kalibrierung und die Wartung von kontinuierlich arbeitenden Mess- und Auswerteeinrichtungen
- die Auswertung von kontinuierlichen Emissionsmessungen.

Im Betrieb müssen automatische Messsysteme (AMS) bestimmte Qualitätsanforderungen erfüllen (zum Beispiel: 17. BImSchV, Anlage 4 zu § 15 Absatz 1, § 16 Absatz 1 und § 17 Absatz 5). Gemäß 17. BImSchV § 15 Abs. 2 hat der Betreiber sicherzustellen, „dass die Probenahme und Analyse aller Schadstoffe sowie die Qualitätssicherung von automatischen Messsystemen und die Referenzmessverfahren zur Kalibrierung [siehe Textbox] automatischer Messsysteme nach CEN-Normen des Europäischen Komitees für Normung durchgeführt werden. Sind keine CEN-Normen verfügbar, so werden ISO-Normen, nationale Normen oder sonstige internationale Normen angewandt, die sicherstellen, dass Daten von gleichwertiger wissenschaftlicher Qualität ermittelt werden."

Die Norm DIN EN 14181 beschreibt die Qualitätssicherungsverfahren, die erforderlich sind, um sicherzustellen, dass ein AMS die durch die Gesetzgebung vorgegebenen Anforderungen an die gemessenen Werte erfüllen kann. Die geltenden Normen für die Qualitätssicherung, Zertifizierung von automatischen Messgeräten und für die Messung sind in Anhang A enthalten.

Nach DIN EN 14181 sind nur eignungsgeprüfte Mess- und Datenerfassungseinrichtungen zugelassen. Wichtig ist, dass alle eingesetzten Messgeräte über ein Zertifikat für eine genehmigte Anwendung verfügen müssen, also zum Beispiel gemäß 17. BImSchV für eine Anlage, in welcher Abfälle verbrannt bzw. mitverbrannt werden. Im Zertifikat muss daher etwa der folgende Text zu finden sein: „Das geprüfte AMS (Automatische Messsystem) ist geeignet zum Einsatz an genehmigungsbedürftigen Anlagen (…, 17. BImSchV, …, TA Luft) …"

4.2 Diskontinuierliche Messungen

Bestimmte Schadstoffe (z.B. Schwermetalle, PCDD/F) können oder müssen nicht kontinuierlich gemessen werden. In derartigen Fällen werden Einzelmessungen durchgeführt. Messungen zur Feststellung der Emissionen sollen so durchgeführt werden, dass die Ergebnisse für die Emissionen der Anlage repräsentativ sind. Dabei ist – gemäß TA Luft 5.3.2.2 Messplanung – bei den Messungen auf die ungestörte Betriebsweise mit höchster Emission abzustellen. Bei Anlagen zur Abfallmitverbrennung ist sicherzustellen, dass die Messungen gemäß § 18 Absatz 4 der 17. BImSchV bei der höchsten zulässigen Mitverbrennungsrate durchgeführt werden. Im Zementprozess gibt es zwei Betriebszustände (Verbund- und Direktbetrieb), wobei der Verbundbetrieb circa 90 bis 95 % der Ofenlaufzeit ausmacht.

Nach Inbetriebnahme oder wesentlicher Änderung sind die Einzelmessungen im Zeitraum von zwölf Monaten alle zwei Monate mindestens an einem Tag durchzuführen. Anschließend werden die Einzelmessungen wiederkehrend alle zwölf Monate an mindestens drei Tagen durchgeführt (§ 18 Absatz 3 der 17. BImSchV). Typische Betriebszustände einer Anlage zur Zementklinkerherstellung sind Verbundbetrieb (Betriebsweise mit Betrieb der Mahltrocknung) und Direktbetrieb (Betriebsweise ohne Betrieb der Mahltrocknung). Erfahrungsgemäß treten während der Direktbetriebszeiten im Vergleich zum Verbundbetrieb bei einigen Schadstoffen (z.B. Quecksilber [VDZ, 2008]) zum Teil deutlich höhere Emissionen auf [VDZ, 2008]. Daher ist bei Einzelmessungen vorwiegend auf Direktbetrieb abzustellen. Weiter ist davon auszugehen,

dass die höchsten Emissionen auftreten, wenn die Anlage bei höchster Leistung betrieben wird. Wird eine Anlage zwischen den jährlich durchzuführenden Einzelmessungen nicht mit ihrer höchsten, zugelassenen Leistung betrieben, so ist im Einzelfall darzustellen, dass die Repräsentativität der durchgeführten Einzelmessungen (ungestörte Betriebsweise mit höchster Emission) gewährleistet ist.

Neben den Verfahren, die in Verordnungen oder Verwaltungsvorschriften zum Bundes–Immissionsschutzgesetz, in VDI-Richtlinien, DIN-, CEN- oder ISO-Normen beschrieben sind, können auch andere, nachgewiesen gleichwertige Verfahren angewandt werden [TA Luft, 2002; BMU, 2018a]. Die Emissionsmessungen sollen unter Beachtung der in Anhang 5 aufgeführten Richtlinien und Normen des VDI/DIN–Handbuches „Reinhaltung der Luft“ und der darin beschriebenen Messverfahren durchgeführt werden. Die Probenahme soll der DIN EN 15259 (Ausgabe Januar 2008) entsprechen. Darüber hinaus sollen Messverfahren von Richtlinien zur Emissionsminderung im VDI/DIN–Handbuch „Reinhaltung der Luft“ berücksichtigt werden [TA Luft, 2002; BMU, 2018a].

Gemäß 17. BImSchV § 19 Abs. 1 hat der Betreiber über die Ergebnisse der Einzelmessungen einen Messbericht zu erstellen und diesen der zuständigen Behörde spätestens acht Wochen nach den Messungen vorzulegen. Der Messbericht muss Angaben über die Messplanung, das Ergebnis jeder Einzelmessung, das verwendete Messverfahren und die Betriebsbedingungen, die für die Beurteilung der Messergebnisse von Bedeutung sind, enthalten.

5 Emissionen deutscher Zementwerke

Gemäß 17. BImSchV § 23 (2013) haben Betreiber von Zementwerken, die Abfälle bzw. abfallbasierte Brennstoffe einsetzen, einmal jährlich folgende Angaben zu veröffentlichen, wobei die zuständige Behörde jeweils Art und Form der Veröffentlichung festlegt. Dies betrifft die Ergebnisse der Emissionsmessungen, einen Vergleich der Ergebnisse der Emissionsmessungen mit den Emissionsgrenzwerten und eine Beurteilung der Verbrennungsbedingungen.

Die Auswertung dieser verstreuten Pflichtveröffentlichungen wäre sehr aufwändig. Die jährlich vom VDZ veröffentlichten Umweltdaten geben einen guten Überblick über die mittleren, jährlichen Emissionen der Branche. So werden die Ergebnisse aus kontinuierlichen Emissionsüberwachungen und Einzelmessungen von Spurenelementen sowie organischen Abgasbestandteilen in deutschen Zementwerken in anonymisierter und aggregierter Form dokumentiert. „Kontinuierlich werden hauptsächlich Staub, Stickoxide (NO_x), Schwefeldioxid (SO_2), Quecksilber (Hg) und Ammoniak (NH_3) sowie vermehrt die Summe organischer Verbindungen gemessen; die anderen immissionsrechtlich relevanten Parameter werden in der Regel diskontinuierlich auf der Basis von Einzelmessungen bestimmt. Die … dargestellten Messergebnisse … beruhen auf den gesetzlich vorgeschriebenen Emissionsmessungen an Drehofenanlagen der deutschen Zementindustrie. Kontinuierlich gemessene Emissionen wurden dabei in Jahresmittelwerte umgerechnet. Im Fall von diskontinuierlich gemessenen Emissionen werden Werte aus den jeweiligen Einzelmessungen angegeben. Sämtliche Messwerte sind auf ein Kubikmeter (m^3) trockenes Abgas im Normzustand mit einem Sauerstoffgehalt von 10 % bezogen.” [VDZ, 2019b].

In den immissionsschutzrechtlichen Genehmigungen sind die Grenzwerte der 17. BImSchV allerdings als Halbstunden- und Tagesmittelwerte einzuhalten. Weiterhin ist zu bedenken, dass bei den Halbstunden- und Tagesmittelwerten erhebliche Schwankungen auftreten können, die bei der Bildung der Jahresmittelwerte nicht mehr erkennbar sind.

Die in diesem Kapitel dargestellten Emissionsdaten sind den entsprechenden Publikationen des VDZ (insbesondere VDZ, 2019b) entnommen bzw. daraus abgeleitet (Auswertung der Grafiken).

5.1 Gesamtstaub

5.1.1 Charakterisierung

Staubhaltige Abgasströme kommen insbesondere aus dem Brennprozess, aus der Klinkerkühlung und Mahlvorgängen wie der Zementmühle sowie – soweit vorhanden – der Kohlemühle. Der Staub aus der Rohmühle weist bis zu 1.000 Gramm Staub pro Norm-Kubikmeter (g/m_{N3}) auf (Verbundbetrieb); er wird zusammen mit dem Abgas aus dem Drehrohrofen Zyklonvorwärmer (ohne Mahltrocknung), welches bis zu 100 g/m_{N3} Staub enthält, abgeschieden [VDI, 2019]. Die Zusammensetzung des Staubs aus Drehrohr und Rohmühle entspricht primär der Zusammensetzung des Rohmehls. Allerdings enthält er auch adsorbierte Schadstoffe wie Quecksilber, Thallium und organische Verbindungen, die ggf. mit den Rohstoffen eingetragen wurden. Der Staub aus dem Klinkerkühler hingegen enthält keine flüchtigen Schwermetalle und praktisch keine organischen Schadstoffe. Der Staub aus der Zementmühle enthält die Inhaltsstoffe des Klinkers sowie der anderen in der Zementmühle zugegebenen Zuschlagstoffe. Die Emissionen von an Staub adsorbierten Schadstoffen korreliert eng mit der Staubemission; d.h. je niedriger die Staubemission, desto niedriger auch im Prinzip die Emission von daran adsorbierten Schwermetallen und organischen Schadstoffen. Im Detail hängt dies jedoch auch von den Rahmenbedingungen wie der Abgastemperatur, der Feuchte u.a. ab.

5.1.2 Grenzwerte und Messverfahren

Der Grenzwert für die Staubemissionen aus Zementwerken mit Abfallmitverbrennung beträgt für das Ofenabgas 10 mg/m_{N3} im Tagesmittel und 30 mg/m_{N3} für das Halbstundenmittel [17. BImSchV, 2013]. Für das Abgas aus dem Klinkerkühler und der Zementmühle galt bislang der allgemeine Staubgrenzwert der TA Luft Ziffer 5.2.1 in Höhe von 20 mg/m_{N3} [TA Luft, 2002]. Die Bindungswirkung dieser Regelung wurde mit der Umsetzung der BVT-Schlussfolgerungen im Bundesanzeiger aufgehoben, vgl. Abschnitt 3.2.2). Nunmehr hat zuständige Behörde auf Basis der BVT-Schlussfolgerungen einen Grenzwert festzusetzen, wobei ein Verschlechterungsverbot gilt [BMU, 2015]. Dabei sind auch die Vollzugsempfehlungen des LAI [LAI, 2013] heranzuziehen.

In allen deutschen Zementwerken mit Klinkerproduktion werden die Gesamtstaubemissionen mit automatischen Messgeräten kontinuierlich bestimmt und die Ergebnisse als Halbstunden- und Tagesmittelwerte dokumentiert (vgl. Abschnitt 4.1). Das Standardreferenzverfahren ist die Messung nach DIN EN 13284-1:2001 (vgl. Anhang A).

5.1.3 Emissionswerte

Durch den weitgehenden Einsatz von Gewebefiltern anstelle der früher ausschließlich verwendeten Elektrofilter für das Abgas aus dem Drehrohr liegen die Staubkonzentrationen im emittierten Abgas auf sehr niedrigem Niveau. Den VDZ-Daten für 2018 zufolge liegen die Jahresmittelwerte für die kontinuierliche Messung der Staubemissionen an 39 Drehrohrofenanlagen alle unter 10 mg/m_{N3}, davon 34 Anlagen unter 5 mg/m_{N3}, und von diesen ein Großteil sogar unter 2 mg/m_{N3} [VDZ, 2019b]. Wie bereits angesprochen, lässt die Darstellung der Jahresmittelwerte keinen Schluss auf die Bandbreite der jeweiligen Tagesmittelwerte zu.

5.2 Stickoxide (NO_x)

5.2.1 Charakterisierung

Stickoxide (Stickstoffoxide, NO_x), zählen zu den bedeutendsten Schadstoffen, die beim Klinkerbrennprozess emittiert werden. Im immissionsschutzrechtlichen Sinne wird darunter die Summe aus Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO_2)[15] verstanden. Diese werden hauptsächlich in der Primärfeuerung gebildet. In der dortigen hohen Flammentemperatur von circa 2.000 °C wird elementarer Stickstoff durch Sauerstoff – beide in der Luft enthalten – hauptsächlich (95 % [VDI, 2019]) zu Stickstoffmonoxid (NO) oxidiert (thermisches NO). In der Sekundärfeuerung (Calcinator) werden ebenfalls Stickoxide gebildet, bei den dort herrschenden Temperaturen jedoch primär durch Oxidation von im Brennstoff enthaltenem Stickstoff (Brennstoff-NO). Diese Stickoxide sind deutlich geringer als diejenigen aus der Primärfeuerung, können aber im Einzelfall einen Einfluss auf die NO_x-Emissionen haben [VDI, 2019]. Die grundlegenden Informationen über die Bildung von NO_x sind in der Literatur gut beschrieben [z. B. EIPPCB, 2013].

5.2.2 Grenzwerte und Messverfahren

In Deutschland ist der Grenzwert für die NO_x-Emissionen von Zementwerken mit Wirkung zum 1.1.2019 von 500 auf 200 mg/m_{N3} deutlich verschärft worden [IED-G, 2013]. Der Grenzwert ist sowohl als Tagesmittelwert als auch als Jahresmittelwert einzuhalten. Die Begründung ergibt sich aus der Anpassung an den technologischen Fortschritt entsprechend der

[15] Weitere Stickoxide sind Distickstoffmonoxid (N_2O, auch bekannt als Lachgas), Distickstofftrioxid (N_2O_3), Distickstofftetroxid (N_2O_4) und Distickstoffpentoxid (N_2O_5). Diese Stickoxide sind aber nicht in den immissionsschutzrechtlichen NO_x-Grenzwert einbezogen.

Schlussfolgerungen zu den fortgeschriebenen besten verfügbaren Techniken [Europäische Kommission, 2013; Leibinger, 2014; Rechberger et al., 2015].

In allen deutschen Zementwerken mit Klinkerproduktion werden die NO_x-Emissionen mit automatischen Messgeräten kontinuierlich bestimmt und die Ergebnisse als Halbstunden- und Tagesmittelwerten dokumentiert (vgl. Abschnitt 4.1). Das Standardreferenzverfahren ist die Messung nach DIN EN 14792:2006-04 (vgl. Anhang A).

5.2.3 Emissionswerte

Die Emissionswerte von 39 deutschen Drehrohrofenanlagen [VDZ, 2019b] für 2018 werden als Jahresmittelwerte angegeben, die mit den kontinuierlichen Messgeräten ermittelt wurden. 18 Anlagen weisen Werte von unter 200 mg/m_{N3} auf. D.h. diese 18 haben schon 2018 den ab 1.1.2019 geltenden Grenzwert als Jahresmittelwert erreicht. Neun Anlagen wiesen einen Jahresmittelwert zwischen 200 und kleiner 300 mg/m_{N3} auf, sieben lagen zwischen 300 und 400 mg/m_{N3} und die restlichen fünf zwischen 400 und 500 mg/m_{N3}. Wie bereits angesprochen, lässt die Darstellung der Jahresmittelwerte keinen Schluss auf die Bandbreite der jeweiligen Tagesmittelwerte zu.

5.3 Ammoniak (NH_3)

5.3.1 Charakterisierung

Ammoniak wird mit den Rohmaterialien in den Zementproduktionsprozess eingetragen. Ammonium-Verbindungen im Brennstoff sind dagegen nicht von Bedeutung; sie werden zudem während der Verbrennung oxidiert. Pro Tonne Rohmaterial werden etwa 50 bis 150 Gramm Stickstoffverbindungen, größtenteils als Ammonium, in den Prozess eingebracht [Wlotzka, 1961; Waltisberg, 1988, Bayrisches Landesamt für Umwelt, 2007]. In den einzelnen Komponenten der Rohmaterialien sind in etwa die in Tabelle 9 wiedergegebenen Gehalte zu erwarten.

Tabelle 9: Ammoniumgehalte in Rohmaterialkomponenten, in g NH_4/t

Rohmaterialkomponente	Mittelwert [Wlotzka, 1961]	Schwankungsbereich [Waltisberg, 1988]
Magmatische Gesteine	20	---
Tone / Tonschiefer	580	
Ton / Mergel		100 – 600
Sandstein	135	50 – 200
Kalkstein	70	50 – 150

Quelle: Eigene Zusammenstellung nach [Wlotzka, 1962; Waltisberg, 1988]

Ammoniumverbindungen können auch über abfallbasierte Rohmaterialkomponenten in das Ofensystem eingetragen werden. Beispielsweise wird in einem deutschen Zementwerk ein ammoniumhaltiger Spezialkalk (Reststoff aus der Düngemittelindustrie) eingesetzt [Rechberger & Bodendiek, 2014].

Von besonderer Bedeutung ist das Verhalten von Ammoniak im Ofensystem. Im Verbundbetrieb (Rohmühle ist in Betrieb, circa 90 bis 95 % der Ofenlaufzeit) wird das im Rohmehl enthaltene Ammonium in der Mühle zum großen Teil an dem zu mahlenden Rohmaterial an- oder eingelagert (adsorbiert/absorbiert). Es wird im Filtersystem mit dem Staub abgeschieden,

gelangt ins Silo und von dort wieder in den Vorwärmer, sodass ein innerer Kreislauf entsteht. Der kleine gasförmige Anteil wird über den Kamin emittiert.

Im Direktbetrieb (Rohmühle nicht in Betrieb, circa 5 bis 10 % der Ofenlaufzeit) entfällt die Ad-/Absorption in der Mühle und das gasförmige Ammoniak wird in deutlicher höherer Konzentration mit dem Abgas emittiert. Je höher der Anreicherungsfaktor im inneren Kreislauf ist, desto höher ist beim Direktbetrieb die Emissionskonzentration von Ammoniak im Abgas.

In den meisten Zementwerken in Deutschland werden Ammoniak- oder Harnstoff-Lösungen zur Reduktion der NO_x-Emissionen in den Produktionsprozess eingedüst (SNCR- und SCR-Technologie, vgl. Abschnitt 6.2). Da diese nicht vollständig umgesetzt werden, ist diese Minderungstechnik mit einer Ammoniakemission verbunden, die auch als „Ammoniak-Schlupf" bezeichnet wird.

Sofern ein Chlor-Bypass eingerichtet wurde (vgl. Abschnitt 2.2.3.2) und das Abgas daraus über den gleichen Kamin wie das Ofenabgas emittiert wird, kann es unter Umständen zu einer Reaktion von Chlorwasserstoff (HCl) aus dem Bypass-Abgas mit dem Ammoniak des Ofenabgases kommen. Der Ammoniak stammt entweder aus den Rohstoffen oder aus einer überschüssigen Dosierung von Ammoniaklösung (NH_3) zur NO_x-Reduktion. Treffen diese beiden Verbindungen im Kamin aufeinander, reagieren sie zu Ammoniumchlorid (NH_4Cl), das dann in Aerosolform emittiert wird.

5.3.2 Grenzwerte und Messverfahren

In Deutschland gilt seit dem 1.1.2019 ein Grenzwert für Ammoniak von 30 mg/m_{N3} als Tagesmittelwert [IED-G, 2013] (vgl. Tabelle 7), plus Ausnahme auf Grund der Zusammensetzung der natürlichen Rohstoffe auf Antrag bei Einsatz von SCR oder SNCR[16]. Die Begründung ergibt sich aus der Anpassung an den technologischen Fortschritt [Lahl et al., 2012; LAI, 2013] entsprechend der Schlussfolgerungen zu den fortgeschriebenen besten verfügbaren Techniken [Europäische Kommission, 2013].

In den deutschen Zementwerken mit Klinkerproduktion werden die Ammoniak-Emissionen in der Regel kontinuierlich gemessen und die Ergebnisse als Halbstunden- und Tagesmittelwerte dokumentiert (vgl. Abschnitt 4.1). Das Standardverfahren ist die Messung nach DIN EN ISO 21877:2018-05 (vgl. Anhang A).

5.3.3 Emissionswerte

Die Emissionswerte von 38 deutschen Drehrohrofenanlagen [VDZ, 2018a] für 2018 werden als Jahresmittelwerte angegeben, die mit kontinuierlichen Messgeräten ermittelt wurden. Die Werte streuen stark. 31 Jahresmittelwerte liegen zwischen 1 und 30 mg/m_{N3}, sieben Werte liegen allerdings über 30, davon einer über 50 und ein weiterer sogar über 100 mg/m_{N3}. Wie bereits angesprochen, lässt die Darstellung der Jahresmittelwerte keinen Schluss auf die Bandbreite der jeweiligen Tagesmittelwerte zu.

[16] 17. BImSchV, Anlage 3. 2.1.4: Die zuständige Behörde kann auf Antrag des Betreibers Ausnahmen für Ammoniak genehmigen, sofern diese Ausnahmen auf Grund der Zusammensetzung der natürlichen Rohstoffe erforderlich sind und ausgeschlossen werden kann, dass durch den Einsatz von Abfällen oder Stoffen nach § 1 Absatz 1 zusätzliche Emissionen an Ammoniak entstehen. In diesem Fall sind dem Ammoniakgrenzwert die durch Vergleichsmessungen zu ermittelnden rohstoffbedingten Ammoniakemissionen hinzuzurechnen; die aus Abfällen resultierenden Emissionen bleiben dabei unberücksichtigt.

5.4 Schwefeldioxid (SO_2)

5.4.1 Charakterisierung

In natürlichen Rohstoffen wie Kalkstein, Mergel, Ton und Sand kann Schwefel je nach Lagerstätte als Sulfat (SO_4^{2-}) oder als Sulfid (S^{2-}) gebunden vorliegen, wobei die Sulfide vorwiegend in Form von Pyrit oder Markasit vorkommen [VDI, 2019]. Beim Aufheizen der schwefelhaltigen Verbindungen bleibt Calciumsulfat ($CaSO_4$) stabil, während Pyrit bei Temperaturen zwischen etwa 300 und 500 °C zu Schwefeldioxid oxidiert wird. Im Zementprozess werden allerdings, wie Bilanzuntersuchungen gezeigt haben, unterschiedlich große Anteile des dabei freiwerdenden Schwefeldioxids noch im Wärmetauscher oder in den nachgeschalteten Anlagen wieder eingebunden [VDI, 2019] (vgl. auch den Abschnitt 2.2.3.2). Im Fall von leicht oxidierbaren Verbindungen können die SO_2-Emissionskonzentrationen rohmaterialbedingt ohne Minderungsmaßnahmen bis zu etwa 1.200 mg/m_{N3}, in Einzelfällen auch deutlich darüber, betragen [VDI, 2019]. Wird die Sekundärfeuerung/der Calcinator stark reduzierend gefahren, wird der Schwefel im Ofeneinlauf nicht mehr vollständig eingebunden, sondern wird teilweise flüchtig (vgl. Abschnitt 2.2.3.2). So gelangt er mit dem Abgas aus dem Ofeneinlauf in die Abgasreinigung und wird – sofern keine Minderungstechniken (vgl. Abschnitt 6.3) eingesetzt werden – schlussendlich über den Kamin emittiert [Schönberger & Waltisberg, 2014]. Aufgrund des starken Rohmaterialeinflusses streuen die SO_2-Emissionskonzentrationen von Zementwerken standortbedingt erheblich.

5.4.2 Grenzwerte und Messverfahren

In Deutschland gilt ein Grenzwert für Schwefeloxide, das ist die Summe aus Schwefeldioxid (SO_2) und Schwefeltrioxid (SO_3), angegeben als SO_2. Der SO_3-Anteil an Schwefeloxiden im Rohgas liegt in der Regel deutlich unter dem von SO_2 [Suchak, 2014]. Der Grenzwert beträgt 50 mg SO_2/m_{N3} als Tagesmittelwert für das Abgas aus dem Brennprozess. Die Behörde kann auf Antrag des Betreibers eine höhere Emissionskonzentration (rohstoffbedingte Ausnahme auf Grund der Zusammensetzung der natürlichen Rohstoffe) genehmigen (vgl. Abschnitt 3.2.3 und Tabelle 7).

In den meisten deutschen Zementwerken mit Klinkerproduktion werden die Schwefeldioxid-Emissionen mit kontinuierlich arbeitenden Messgeräten laufend bestimmt und die Ergebnisse als Halbstunden- und Tagesmittelwerten dokumentiert (vgl. Abschnitt 4.1).

5.4.3 Emissionswerte

Die Emissionswerte von 38 deutschen Drehrohrofenanlagen [VDZ, 2019b] für 2018 werden als Jahresmittelwerte angegeben, die mit den kontinuierlich arbeitenden Messgeräten ermittelt wurden. Die Werte streuen stark, was durch die standortabhängige Zusammensetzung der Rohmaterialien (unterschiedliche Gehalte an leicht oxidierbaren Schwefelverbindungen) bedingt ist. So liegen 22 Werte unter 50, viele davon sogar unter 10 mg SO_2/m_{N3}, während die restlichen 16 Jahresmittelwerte über 50, neun davon sogar über 200 mg SO_2/m_{N3} liegen. Wie bereits angesprochen, lässt die Darstellung der Jahresmittelwerte keinen Schluss auf die Bandbreite der jeweiligen Tagesmittelwerte zu.

5.5 Quecksilber (Hg)

5.5.1 Charakterisierung

Quecksilber kann sowohl in natürlichen wie auch in abfallbasierten Rohstoffen sowie in konventionellen und abfallbasierten Brennstoffen vorhanden sein (vgl. Tabelle 10).

Tabelle 10: Mittelwerte und Bandbreiten des Quecksilbergehalts von natürlichen und abfallbasierten Rohstoffen sowie von konventionellen und abfallbasierten Brennstoffen; Werte in Gramm pro Tonne (g/t Trockensubstanz)

Min. = Minimum, Max. = Maximum, Ø = Mittelwert

Material	Bereich [Achtern-bosch et al., 2003]	Ø [Achtern-bosch et al., 2003]	Min. [Renzoni et al., 2010]	Max. [Renzoni et al., 2010]	[EIPPCB, 2013]	[EIPPCB, 2013]	50-Perzentil [Oerter, 2007]	Min. [BUWAL, 1997]	Max. [BUWAL, 1997]	Ø [BUWAL, 1997]	Ø [Hills & Stevenson, 2006]	Bereich [Harraß et al., 2018][2)]
Natürliche Rohmaterialien												
Kalkstein	0,005-0,1	0,04	< 0,005	0,4	< 0,01	0,13	0,02				0,017	0,001-0,3
Mergel	0,005-0,1	0,03	< 0,005	0,4	< 0,01	0,13					0,052	0,001-0,3
Lehm	0,01-0,5	0,2					0,09					0,009-0,189
Sand	0,01-1	0,02	< 0,005	0,55			0,03				0,029	0,003-0,34
Gips			< 0,005	0,08								0,003-0,215
Eisenerz	0-1	0,5	0,001	0,8			0,17				0,078	0,001-<0,431
Trass	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,177-0,239
Rohmehl	0,008-1	0,06	0,01	1	0,01	0,5	0,03	0,02	0,6	0,07		-
Abfallbasierte Rohmaterialien												
Gießereialtsand	0,03-4,4	0,3					0,02					0,001-<0,417
Anhydrit / Gips – umfasst auch Gips aus der Rauchgasentschwefelung	0,06-1,3	0,1	0,03	1,3								0,002-<0,151 / <0,005-1,39

Material	Bereich [Achtern-bosch et al., 2003]	Ø [Achtern-bosch et al., 2003]	Min. [Renzoni et al., 2010]	Max. [Renzoni et al., 2010]	[EIPPCB, 2013]	[EIPPCB, 2013]	50-Perzentil [Oerter, 2007]	Min. [BUWAL, 1997]	Max. [BUWAL, 1997]	Ø [BUWAL, 1997]	Ø [Hills & Stevenson, 2006]	Bereich [Harraß et al., 2018][2)]
Hochofenschlacke	0,01-1	0,6	< 0,005	0,2							0,012	0,001-<0,1
Ölschiefer	0,05-0,3	0,2	0,05	0,3							0,057	-
Asche aus Verbrennungsprozessen; ~ Kesselasche aus der Braunkohleverbrennung	0,003-1,4	0,3										-
Flugasche aus der Kohleverbrennung	0,04-2,4	0,3	< 0,002	0,8			0,34				0,2	0,02-2,0
Herkömmliche Brennstoffe												
Steinkohle	0,01-3	0,3	0,1	13	0,1	3,3	0,4	0,1	3,3	0,42		<0,02-0,413
Braunkohle	0,01-0,7	0,2	0,03	0,11	0,1	3,3	0,09					<0,02-0,308
Schweröl			0,006	0,006						0,006		-
Petrolkoks	0,01-0,09	0,05	0,01	0,71			< 0,5					<0,009-0,242
Abfallbasierte Brennstoffe												
Altreifen	0,1-1	0,4	0,01	0,4			0,17					<0,01-0,193
Altöl	-	0,3					0,1	0,001	0,2			<0,02-0,6
Altholz	0,01-1	0,2					0,18	1	0,31	0,37		-

Material	Bereich [Achtern-bosch et al., 2003]	Ø [Achtern-bosch et al., 2003]	Min. [Renzoni et al., 2010]	Max. [Renzoni et al., 2010]	[EIPPCB, 2013]	[EIPPCB, 2013]	50-Perzentil [Oerter, 2007]	Min. [BUWAL, 1997]	Max. [BUWAL, 1997]	Ø [BUWAL, 1997]	Ø [Hills & Stevenson, 2006]	Bereich [Harraß et al., 2018][2)]
Fraktionen aus kommunalem, gewerblichem und industriellem Abfall	< 0,01-1,4	0,3										-
Fraktionen aus industriellem Abfall	-						0,25					0,009-2,52
Fraktionen aus kommunalem Abfall	-						0,26					0,049-2,337
Fleisch- und Knochenmehl	-	0,2										<0,005-0,6
Schlamm aus kommunalen Kläranlagen[1)]	0,3-2,5		0,31	1,45				1	5	2,6		0,07-1,358
Flüssiger abfallbasierter Brennstoff	-		< 0,06	0,22								-
Fester abfallbasierter Brennstoff	-		< 0,07	2,77								-
Ersatzbrennstoff	-		0,04	10								-
Lösemittel	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<0,07-<2,0
Andere abfallbasierte Brennstoffe	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<0,02-1,178

1) In den vergangenen 25 Jahren ist in Deutschland der Hg-Gehalt zurückgegangen, vor allem infolge der Anwendung der besten verfügbaren Techniken in den Industriesektoren. So wurden in den 1980er Jahren Werte zwischen 1 und 5 mg/kg Trockensubstanz (Mittelwert 2,6) [BUWAL, 1997] und 0,01 und 144 mg/kg Trockensubstanz (Mittelwert 3,1) berichtet [Schönberger, 1990].

2) Rohstoffgehalte bezogen auf Trockensubstanz, Brennstoffgehalte bezogen auf Feuchtsubstanz

Quelle: [Schönberger, 2020]

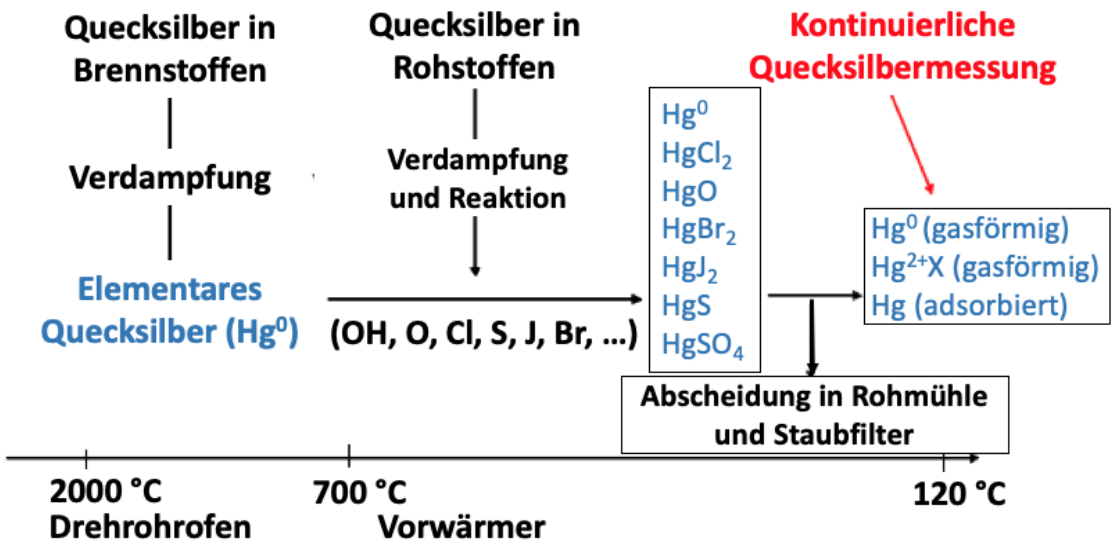
Somit kann es über alle drei Hauptzugabestellen, d.h. über die Rohstoffe, die Primär- und die Sekundärfeuerung (vgl. Abschnitt 2.2.4.2), in das System gelangen. Nach einer aktuellen Quecksilberbilanz für die gesamte deutsche Zementindustrie erfolgt der Quecksilbereintrag zu über 60 % über die Rohstoffe für die Klinker- und Zementherstellung und zu weniger als 40 % über die Brennstoffe [Harraß et al., 2018].

Für die reine Klinkerproduktion dürfte sich das Verhältnis etwas anders darstellen, da abfallbasierte Rohstoffe mit höheren Quecksilbergehalten wie beispielweise Gips aus der Rauchgasentschwefelung oder Flugasche erst in der Zementmühle zugegeben werden; bezogen auf den Klinkerprozess nimmt somit die in den Klinkerprozess über den Brennstoff eingebrachte Quecksilberfracht prozentual zu.

Quecksilber ist, neben Thallium (vgl. Abschnitt 6.5) ein leichtflüchtiges Schwermetall. Der wichtigste Parameter für das Verhalten von Quecksilber und das seiner Verbindungen im Klinkerproduktionssystem ist demzufolge die Temperatur. Quecksilber kann – je nach weiteren äußeren Bedingungen wie potenzielle Reaktionspartner – als elementares Quecksilber (Hg_0) oder ionisch in Form einwertiger (Hg_+) oder zweiwertiger (Hg_{2+}) Verbindungen vorkommen. Im Folgenden werden die verschiedenen Quecksilberformen und die Reaktionsbedingungen im Anschluss an das Temperaturprofil (siehe Abbildung 5) dargestellt, beginnend am heißen Ende mit der Primärfeuerung (Hauptbrenner) und dem Drehrohrofen bis hin zur Rohmühle (Verbundbetrieb) bzw. zu den Emissionen über den Staubfilter und Kamin. Die dort angegebenen potenziellen Reaktionspartner und Reaktionsprodukte [ecra, 2010] sind aber nicht erschöpfend.

Abbildung 5: Potenzielle Reaktionspartner für und Reaktionsprodukte von Quecksilber im Klinkerproduktionsprozess entlang des Rohgaspfades

Temperaturprofil des Rohgases von der Primärfeuerung bis zur Rohmühle (Verbundbetrieb) bzw. Kamin
Die angegebenen potenziellen Reaktionspartner und Reaktionsprodukte [ecra, 2010] sind nicht erschöpfend.



Quelle: [Eigene Grafik, basierend auf [Renzoni et al., 2010; Oerter & Zunzer, 2011, Hoenig et al., 2013]]

5.5.1.1 Primärfeuerung (Hauptbrenner) und Drehrohrofen

Thermodynamische Gleichgewichtsberechnungen zeigen, dass oberhalb einer Temperatur von 700 bis 800 °C in der Gasphase nur elementares Quecksilber (Hg_0) vorhanden ist [Martel, 2000; Schreiber et al., 2005; Krabbe, 2010]. In der Primärfeuerung und im Drehrohrofen ist das Gas auf bis zu 2.000 °C aufgeheizt. Bei diesen hohen Temperaturen werden folglich alle

Quecksilberverbindungen, die über die Primärfeuerung in das System gelangen, verdampft und verlassen den Drehrohrofen mit dem Rohgas als elementares Quecksilber. Wie bereits zuvor erwähnt, wird praktisch kein Quecksilber in den Klinker eingebunden.

Vom Ofeneinlauf strömt das heiße Rohgas in den Vorwärmer. Dort herrschen komplexe Reaktionsbedingungen; das Temperaturprofil der Gasphase reicht von circa 900 bis 1.000°C im Ofeneinlauf und 270 bis 400°C am Gasaustritt (Rohmehlaufgabe) beim Vorwärmer. Sofern ein Chlor-Bypasses (vgl. Abschnitt 2.2.3.2) eingerichtet ist, wird ein Teil des elementaren Quecksilbers abgesaugt und teils am Filterstaub adsorbiert, teils an die Luft abgegeben. Das mit dem Ofenabgas eintretende elementare Quecksilber kann im Vorwärmer teilweise in andere Formen umgewandelt werden bzw. neue Verbindungen eingehen. Neben elementarer Form (Hg^0) liegt Quecksilber vor allem noch in ionischer Form (d.h. als Salze), insbesondere Quecksilberdichlorid ($HgCl_2$) und Quecksilberoxid (HgO) vor. Sowohl elementares Quecksilber als auch die genannten ionischen Verbindungen sind hoch flüchtig, d.h. sie werden mit dem Gasstrom weiter Richtung Rohmühle bzw. Abgaskamin transportiert. Andere Quecksilberverbindungen sind von untergeordneter Bedeutung [Hoenig et al., 2013].

5.5.1.2 Sekundärfeuerung/Vorcalcinator

In der Sekundärfeuerung (vgl. Abschnitt 2.2.4.2) können die Brennstoffe (konventionell oder abfallbasiert) über den Ofeneinlauf oder über einen Vorcalcinator zugegeben werden. Bei Gastemperaturen dort von 1.000 °C und mehr werden mit dem Brennstoff eingetragene Quecksilberverbindungen in elementares Quecksilber umgewandelt, das, wie oben beschrieben, im Vorwärmer bei sinkender Temperatur in andere Quecksilberverbindungen umgewandelt werden kann.

5.5.1.3 Zwischen Vorwärmer und Staubfilter

Das aus dem Vorwärmer austretende Gas weist in der Regel einen klinkerspezifischen Staubgehalt von 50 bis 100 g/m^3 auf, das entspricht – bei einem zu entstaubendem Abgasvolumenstrom von 1,5 bis 2,0 m^3/kg Klinker [VDI, 2019] rund 75 bis 200 kg Staub/t Klinker. Moderne Anlagen verfügen über effizientere obere Zyklone. Bei diesen liegt der klinkerspezifische Staubgehalt unter 50 g/m^3. Direkt nach dem Vorwärmer liegen die meisten Quecksilberverbindungen jedoch noch fast vollständig in der Gasphase und nicht partikelgebunden vor. Wenn die Rohmühle eingeschaltet ist (Verbundbetrieb, circa 90 bis 95 % der Ofenlaufzeit), wird das Gas zur Trocknung des Rohmaterials verwendet, was mit einer Temperaturabsenkung verbunden ist. Im Direktbetrieb dagegen wird das Gas mit einer Wassereindüsung abgekühlt. Die so hervorgerufene Temperaturabsenkung führt zu einer ersten großen Verschiebung der Quecksilberverbindungen von der Gasphase zu den Staubpartikeln.

Die Abscheideleistung ist abhängig von der Temperatur und der verfügbaren Adsorptionsfläche der Partikel [Kirchartz, 1994, S. 78]. Wenn das Rohgas die Rohmühle passiert (sogenannter Verbundbetrieb oder „Rohmühle an”), ist die verfügbare Adsorptionsfläche deutlich höher als beim Direktbetrieb („Rohmühle aus"), bei der das Rohgas die Rohmühle umgeht („Rohmühle aus”) und direkt zum Staubfilter gelangt. Für den Temperaturbereich bis etwa 400 °C hat sich gezeigt, dass der Dampfdruck von elementarem Quecksilber exponentiell ansteigt. So konnte gezeigt werden, dass in den Filterstäuben überwiegend elementares bzw. an der Oberfläche adsorbiertes Quecksilber vorhanden ist, welches größtenteils im Temperaturbereich zwischen 180 und 400 °C freigesetzt wird [VDZ, 2008]. Die Rohgastemperatur sollte daher möglichst unter 140 °C gehalten werden, um eine Desorption des Quecksilbers vom Staub zu minimieren [VDZ, 2008].

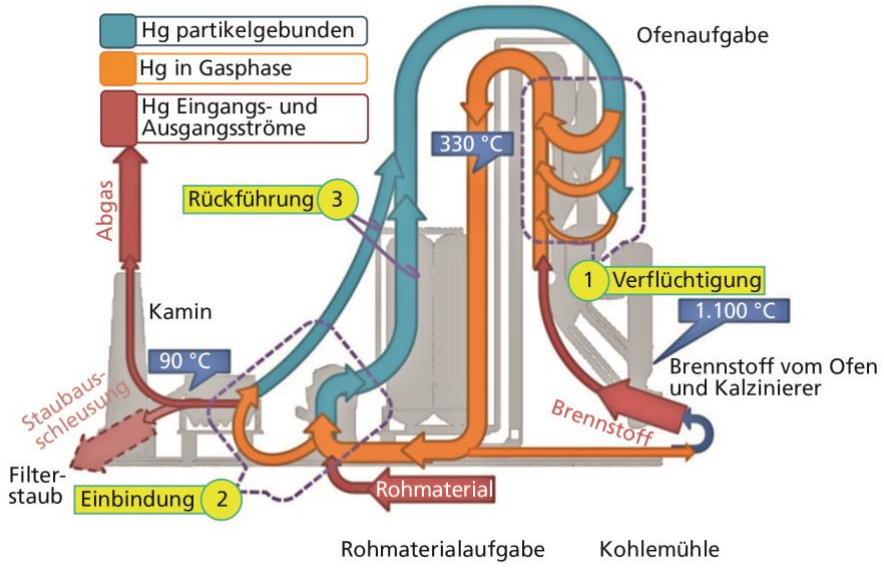
Das ans Rohmehl (Verbundbetrieb) oder an den Ofenstaub adsorbierte Quecksilber gelangt über das Rohmaterial-Silo in den Vorwärmer zurück, wo es wieder verdampft und mit dem Rohgasstrom wieder zurücktransportiert wird. Da über die Roh- und Brennstoffe weiterhin Quecksilber eingetragen wird, aus dem Abgaskamin aber im Verbundbetrieb nur geringe Mengen ausgetragen werden, reichert sich das Quecksilber im Prozess an. Dieser Kreislauf kann aber irgendwann gesättigt sein mit der Folge, dass das Quecksilber nicht mehr effizient am Staub adsorbiert wird und es zu erhöhten Emissionen kommen kann [Reinhold & Steiner, 2017]. Da im Direktbetrieb („Rohmühle aus") das Quecksilber nicht am gemahlenen Rohmaterial, sondern nur am Ofenstaub absorbiert wird und da die Abgastemperatur wegen des fehlenden Wärmeaustausches mit dem Rohmehl höher ist, wird in diesem Betriebszustand erheblich mehr Quecksilber emittiert als im Verbundbetrieb [VDZ, 2008]. Im Verbundbetrieb ist die Absorption des Quecksilbers infolge der hohen Staubmasse (gemahlenes Rohmaterial und Ofenstaub) und der geringeren Gastemperatur deutlich höher als im Direktbetrieb. Daher liegen die Werte der Emissionen im Direktbetrieb deutlich über jenen im Verbundbetrieb [VDI, 2019].

Ein Austrag von Quecksilber aus dem Prozess findet hingegen statt, wenn der im Direktbetrieb anfallende Ofenstaub ausgeschleust und nicht ins Ofensystem zurückgeführt wird (siehe dazu Abschnitt 6.4.1). Stattdessen kann der Ofenstaub in der Zementmühle mit anderen Zusatzstoffen gemischt und mit dem Klinker zu Zement gemahlen werden. Auf diese Weise kann eine Anreicherung von Quecksilber und z.B. auch von Thallium im System verhindert werden.

Abbildung 6: Typischer Quecksilberkreislauf in einer Klinkerproduktionsanlage unter Berücksichtigung der Filterstaubrückgewinnung und -beseitigung

Grau von links nach rechts: Kamin – Staubfilter – Rohmühle – Rohmaterial-Silo – Vorwärmer und Calcinator

Quelle: [Grafik aus Reinhold & Steiner (2017), basierend auf Sikkema (2011)]



Nachdruck mit freundlicher Genehmigung des vivis-Verlags, Nietwerder

Abbildung 6 zeigt einen typischen Quecksilberkreislauf in einer Klinkerproduktionsanlage unter Berücksichtigung der Filterstaubrückgewinnung und -beseitigung. Die über den Brennstoff bzw. das Rohmaterial eingebrachten Quecksilberverbindungen verdampfen im Klinkerbrennprozess (1) und adsorbieren am Staub (2) und gelangen mit diesem in die Rohmühle (Verbundbetrieb, „Rohmühle an") oder in den Staubfilter (Direktbetrieb, „Rohmühle aus"). Mit dem Rohmaterial und dem zurückgeführten Filterstaub (3) gelangen sie dann wieder in den Vorwärmer, wo sie erneut verdampfen.

5.5.2 Grenzwerte und Messverfahren

In Deutschland gilt ein Grenzwert für Quecksilber von 30 Mikrogramm (µg = ein Tausendstel Milligramm) pro Norm-Kubikmeter (m_{N3}) als Tagesmittelwert sowie auf Antrag eine Ausnahme auf Grund der Zusammensetzung der natürlichen Rohstoffe bis maximal 0,05 mg/m_{N3}. In allen deutschen Zementwerken mit Klinkerproduktion werden – mit einer Ausnahme [Harraß et al., 2018] – die Quecksilberemissionen mit automatischen Messgeräten kontinuierlich bestimmt und die Ergebnisse als Halbstunden- und Tagesmittelwerte dokumentiert (vgl. Abschnitt 4.1).

5.5.3 Emissionswerte

Die Emissionswerte von 37 deutschen Drehrohrofenanlagen [VDZ, 2019b] für 2018 werden als Jahresmittelwerte angegeben, die mit kontinuierlichen Messgeräten ermittelt wurden. Alle Werte liegen unter 30 µg/m_{N3}, 35 von 37 Werten unter 20 µg/m_{N3} und von diesen wiederum 22 Werte sogar unter 10 µg/m_{N3}. Wie bereits angesprochen, lässt die Darstellung der Jahresmittelwerte keinen Schluss auf die Bandbreite der jeweiligen Tagesmittelwerte zu.

5.6 Thallium (Tl)

5.6.1 Charakterisierung

Neben dem leichtflüchtigen Quecksilber gibt es nur ein weiteres leichtflüchtiges Schwermetall, das ist Thallium (Tl). Relevante flüchtige Thalliumverbindungen sind Thalliumsulfat (Tl_2SO_4) und Thalliumchlorid (TlCl). Beide Thalliumverbindungen sind giftig. Die Bedeutung der Thalliumemissionen aus der Klinkerproduktion wurde erstmals im Zementwerk von Dyckerhoff in Lengerich/Deutschland entdeckt [Winkler, 1986].

Thallium wird zu 90 % mit den natürlichen Rohstoffen (wie Eisenerz, Kalkstein, Tone), in den Klinkerbrennprozess eingetragen [Reiter & Stroh, 1995] und gelangt mit dem Rohmehl in den Zyklonvorwärmer. Aufgrund ihrer Flüchtigkeit verdampfen die darin enthaltenen Thalliumverbindungen auf dem Weg zu den unteren (heißeren) Stufen und gelangen mit dem Ofenabgas zurück in die oberen Stufen des Vorwärmers [Winkler, 1986]. Dort kondensieren sie bei Temperaturen zwischen 450 und 550 °C [VDZ, 2019b]. Das mit den Brennstoffen eingebrachte Thallium verdampft ebenfalls vollständig und wird mit dem Ofenabgas in den Vorwärmer mitgeführt [VDI, 2019].

Ein Teil der Thalliumverbindungen verlässt den Vorwärmer mit dem Gasstrom und kondensiert im Kühlturm (Verdampfungskühler), in der Rohmühle und im Staubfilter. Wird der Filterstaub in die Rohmühle zurückgeführt, werden auch die Thalliumverbindungen zurückgeführt und im Rohmehl angereichert. In diesem Fall baut sich ein äußerer Kreislauf zwischen Vorwärmer, Rohmühle und Staubfilter auf. Thallium kann, wie Quecksilber, mit dem im Direktbetrieb anfallenden Ofenstaub ausgeschleust werden (siehe dazu Abschnitt 6.4.1). Sofern dieser Staub erst in der Zementmühle dem Prozess wieder zugeführt wird, gelangen – nach einer Modellrechnung – knapp 99 % des in den Prozess eingebrachten Thalliums ins Produkt und nur 1,3 % werden über das Abgas emittiert [MUNLV, 2005; zit. bei VDI, 2019]. Die Emissionen von Thallium über das Abgas bzw. dessen Abscheidung im Staubfilter variieren natürlich mit dem Staubabscheidegrad des Filters (und anderen Faktoren wie der Temperatur und Zusammensetzung des Abgases oder dem Reinigungsintervall).

Für die hohen Thalliumemissionen in Lengerich (s.o.) waren seinerzeit erhöhte betriebsbedingte CO-Konzentrationen im Rohgas verantwortlich, die zur Notabschaltung des Elektrofilters geführt haben (Explosionsschutz). In einem derartigen Fall wird der mit Thallium (und womöglich auch mit Quecksilber) angereicherte Filterstaub direkt in die Umwelt abgegeben.

Heute, mit den bewährten betrieblichen Gegenmaßnahmen, treten Elektrofilter-Abschaltungen wegen erhöhter CO-Konzentrationen im Rohgas (CO-Abschaltungen) nur noch in seltenen Fällen auf [VDI, 2019]. Inzwischen werden zunehmend Gewebefilter eingesetzt, bei denen der Reststaubgehalt des Abgases sehr gering ist und folglich sind es auch die Thalliumemissionen im Regelbetrieb. Gleichwohl ist die Ausschleusung von Thallium aus dem Ofenprozess über eine Staubausschleusung eine wichtige Maßnahme, um das Niveau der gasförmigen Emissionen konstant niedrig zu halten.

5.6.2 Grenzwerte und Messverfahren

In Deutschland gilt ein Grenzwert für Thallium als Summe aus Thallium und Cadmium von 50 Mikrogramm pro Norm-Kubikmeter (µg/m_{N3}) als Tagesmittelwert. In den deutschen Zementwerken mit Klinkerproduktion werden die Thalliumemissionen im Rahmen von jährlich wiederkehrenden Emissionsmessungen nach DIN EN 14385:2004-05 (vgl. Anlage A)bestimmt.

5.6.3 Emissionswerte für Thallium und Cadmium

In 2018 lagen von 133 Emissionswerten von Thallium aus wiederkehrenden Messungen im Reingas von 38 deutschen Drehrohrofenanlagen [VDZ, 2019b] 117 unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,3 µg/m_N^3. 14 Messwerte zeigten Konzentrationen von durchweg unter 5 µg/m_{N3}. Zwei Messwerte lagen mit 20 bzw. circa 22 µg/m_{N3} deutlich darüber.

Von den 132 Emissionswerten von Cadmium aus Messungen an 38 Drehrohrofenanlagen in 2018 lagen alle unter 10 µg/m_{N3}; 31 Werte unterschritten die Bestimmungsgrenze von 0,1 µg/m_{N3} [VDZ, 2019b].

5.7 Weitere Spurenelemente

5.7.1 Charakterisierung

Die schwer- und die nichtflüchtigen Spurenelemente liegen nicht gasförmig vor, sondern bilden Feinstaubpartikel oder werden an ihnen adsorbiert. Das bedeutet: Je effizienter die Entstaubung von Abgasen ist, desto effizienter ist auch die Entfernung von Spurenelementen. „Unter den Bedingungen des Klinkerbrennprozesses zeichnen sich die schwerflüchtigen Elemente wie Arsen, Chrom, Kupfer, Nickel, Zink, Beryllium und Vanadium dadurch aus, dass die mit den Roh- und Brennstoffen zugeführte Stoffmenge – unabhängig vom Vorwärmertyp – praktisch vollständig mit dem Klinker aus dem Ofensystem ausgetragen wird …" [VDI, 2019].

Vor diesem Hintergrund werden die schwerflüchtigen und nichtflüchtigen Metalle nicht einzeln, sondern als Gruppe diskutiert, so zum Beispiel im Referenzdokument „Beste verfügbare Techniken" [EIPPCB, 2013].

Neben dem leichtflüchtigen Quecksilber (vgl. Abschnitt 5.5) und dem flüchtigen Thallium (vgl. Abschnitt 5.6) sollen daher in diesem Abschnitt nur noch die Schwermetalle Blei und Cadmium betrachtet werden:

- Blei- und Cadmiumverbindungen kondensieren in den unteren Zyklonen bei Temperaturen zwischen 700 und 900 °C; sie reichern sich dort an und es entstehen interne Kreisläufe [Kirchartz, 1994; VDI, 2019].
- Sofern der Chloreintrag in das Ofensystem steigt – z.B. aufgrund des Einsatzes abfallbasierter Brennstoffe – kann es auch zu einer vermehrten Bildung von Blei- und Cadmiumchloriden kommen. Diese sind flüchtiger als ihre elementaren Formen. Somit kann

der Transfer von Blei und Cadmium in den Klinker verringert und in das Reingas erhöht werden.

- Cadmium- und Bleiverbindungen sind als sehr kleine Partikel (< 20 µm) im Rohgas vorhanden und reichern sich daher in der Feinststaubfraktion an. Für Elektrofilter älterer Bauart wurde berichtet, dass die Konzentration von Cadmium- und Bleiverbindungen im Feinststaub hinter dem Entstaubungsfilter (wie bei Thallium, vgl. Abschnitt 5.6) anderthalb bis fünf Mal höher als im Filterstaub selbst sei [Kirchartz, 1994]. Bezüglich der Frage, ob moderne Gewebefilter Feinststaub besser zurückhalten als Elektrofilter, liegen keine Informationen vor.

5.7.2 Grenzwerte und Messverfahren

In Deutschland gilt ein Grenzwert für die Summe aus zehn Spurenelementen (Antimon, Arsen, Blei, Chrom, Kobalt, Kupfer, Mangan, Nickel, Vanadium und Zinn) von 500 µg/m_{N3} als Tagesmittelwert. In den deutschen Zementwerken mit Klinkerproduktion wird die Emission der genannten Spurenelemente im Rahmen von jährlich wiederkehrenden Emissionsmessungen bestimmt. Die Bestimmung erfolgt nach DIN EN 14385:2004-05 (vgl. Anlage A).

5.7.3 Emissionswerte

Die Emissionswerte aus wiederkehrenden Messungen an 38 bzw. für Zinn an 37 deutschen Drehrohrofenanlagen [VDZ, 2019b] in 2018 liegen für fünf der zehn Spurenelemente mehrheitlich unterhalb der jeweiligen Nachweisgrenze: Antimon (100 %), Zinn (100 %), Arsen (98 %), Kobalt (91 %) und Vanadium (65 %) (vgl. Tabelle 11).

Tabelle 11: Emissionswerte aus wiederkehrenden Messungen auf Spurenelemente an 38 bzw. für Zinn an 37 deutschen Drehrohrofenanlagen

< BG = unterhalb der Bestimmungsgrenze

Spuren-element	Anzahl Messungen	Bestimmungs-grenze (BG)	Werte < BG	Anteil < BG	Übrige Werte
Antimon (Sb)	133	1,7 µg Sb/m_N^3	133	100 %	-
Arsen (As)	133	1,1 µg As/m_N^3	131	98 %	2 Werte kleiner 8 µg As/m_N^3
Blei (Pb)	133	3 µg Pb/m_N^3	59	44 %	70 Werte unter 5 µg Pb/m_N^3 4 Werte zwischen 5 und 15 µg Pb/m_N^3
Chrom (Cr)	133	1,7 µg Cr/m_N^3	58	44 %	75 Werte unter 20 µg Cr/m_N^3
Kobalt (Co)	132	0,2 µg Co/m_N^3	120	91 %	12 Werte unter 1 µg Co/m_N^3
Kupfer (Cu)	133	1,3 µg Cu/m_N^3	32	24 %	100 Werte unter 5 µg Cu/m_N^3 1 Wert zwischen 130 und 140 µg Cu/m_N^3
Mangan (Mn)	133	5 µg Mn/m_N^3	51	38 %	74 Werte unter 50 µg Mn/m_N^3 8 Werte zwischen 50 und 130 µg Mn/m_N^3
Nickel (Ni)	132	1,3 µg Ni/m_N^3	27	20 %	102 Werte unter 20 µg Ni/m_N^3

Spuren-element	Anzahl Messungen	Bestimmungs-grenze (BG)	Werte < BG	Anteil < BG	Übrige Werte
					3 Werte zwischen 20 und 60 µg Ni/m_N^3
Vanadium (V)	133	0,3 µg V/m_N^3	86	65 %	45 Werte unter 5 µg V/m_N^3 2 Werte über 5 µg V/m_N^3
Zinn (Zn)	127	5 µg Sn/m_N^3	127	100 %	-

Quelle: [Eigene Zusammenstellung nach Angaben in VDZ, 2019b]

Die Emissionswerte aus Messungen weiterer Spurenelemente in 2018 waren wie folgt [VDZ, 2019b]:

- Beryllium: Alle drei Werte aus Messungen im Reingas von einer Drehofenanlage lagen im Bereich der Bestimmungsgrenze; diese lag bei etwa 0,1 µg Be/m_{N3}.
- Selen: Alle neun Werte aus Messungen im Reingas von drei Drehofenanlagen unterschritten die Bestimmungsgrenze von 3 µg Se/m_{N3}.
- Tellur: Alle sechs Werte aus Messungen im Reingas von zwei Drehofenanlagen unterschritten die Bestimmungsgrenze von 5 µg Te/m_{N3}.
- Zink: Alle fünf Werte aus Messungen im Reingas von einer Drehofenanlage lagen unter 10 µg Zn/m_{N3}.

5.8 Anorganische Halogenverbindungen (HCl, HF)

5.8.1 Charakterisierung

Chlorverbindungen sind Nebenbestandteile der natürlichen oder abfallbasierten Roh- und Brennstoffe und werden mit diesen in den Klinkerbrennprozess eingetragen. Während des Brennprozesses im Ofensystem reagieren sie dort mit den Alkalien zu Alkalichloriden. Diese zunächst dampfförmigen Verbindungen kondensieren bei Temperaturen zwischen 700 und 900 °C auf der Ofenzuführung oder dem Ofenstaub, gelangen anschließend wieder in das Drehrohrofensystem und verdampfen wieder. Dadurch entsteht ein interner Chlor-Zyklus (vgl. Abschnitt 2.2.3.2).

In Deutschland wurden aufgrund des zunehmenden Chloreintrags etwa über abfallbasierte Brennstoffe Werte von 200 bis 300 mg Chlor/kg Klinker überschritten [Schöffmann, 2003; Binninger, 2009]. Um kritische Anbackungen im unteren Vorwärmerbereich und im Ofeneinlauf zu verhindern, sollte erfahrungsgemäß – je nach Ofenanlage und jeweiligem Eintrag von Schwefel – ab einem Eintrag von etwa 0,2 [VDI, 2019] bis 0,3 g Chlor/kg Klinker ein sogenannter Chlor-Bypass (vgl. Abschnitt 2.2.3.2) installiert werden. Über diesen Bypass wird ein Teilstrom des Heißgases am Ofeneinlauf abgezogen und anschließend abgekühlt. In einem nachgeschalteten Filtersystem wird der u.a. mit Chlorverbindungen angereicherte Staub vom Gas getrennt und aus dem System abgeführt. In den meisten Fällen wurde dabei das Abgas aus dem Bypass über den gleichen Kamin wie das Ofenabgas an die Umwelt abgegeben [VDZ, 2019c].

Fluor wird in den Klinker eingebunden. Einzelne Zementwerke geben dem Rohmehl sogar gezielt Calciumfluorid (CaF_2) als Alternative zu natürlich vorkommendem Flussspat zu. Es wird

dort als Mineralisator und Flussmittel eingesetzt, „um die Sinterung des Brennguts zu verbessern und die Viskosität der Schmelze zu vermindern. Dadurch wird die erforderliche Brenntemperatur vermindert und als Nebeneffekt die Bildung von NO_x verringert" [VDZ, 2015].

Aufgrund des hohen Überschusses an Alkalien sind die Emissionen von gasförmigen Fluorverbindungen und insbesondere von Fluorwasserstoff nahezu ausgeschlossen. Geringfügige Mengen an Fluoriden werden mit dem Ofenstaub abgegeben, z.B. in Form von CaF_2 [EIPPCB, 2013, VDZ, 2016]. Diese Feinststaubfraktionen können, da sie den Feinstaubfilter passieren, bei Messungen z.B. nach VDI 2470, Blatt 1 (vgl. Anlage A) das Vorhandensein niedriger Gehalte an gasförmigen Fluorverbindungen vortäuschen [VDZ, 2019b].

5.8.2 Grenzwerte und Messverfahren

Der Grenzwert für die Emission gasförmiger anorganischer Chlorverbindungen, angegeben als Chlorwasserstoff, aus Zementwerken mit Abfallmitverbrennung beträgt 10 mg/m_{N3} für das Tages- und 60 mg/m_{N3} für das Halbstundenmittel [17. BImSchV, 2013]. Für gasförmige anorganische Fluorverbindungen, angegeben als Fluorwasserstoff (HF), liegt der Grenzwert für das Tages- bei 1 mg/m_{N3} und für das Halbstundenmittel bei 4 mg/m_{N3} [17. BImSchV, 2013].

Die gasförmigen anorganischen Chlorverbindungen werden nach DIN EN 1911:2010-12 und die gasförmigen anorganische Fluorverbindungen nach VDI 2470, Blatt 1, bestimmt (vgl. Anlage A).

5.8.3 Emissionswerte

Nur sehr wenige Anlagen sind mit einer kontinuierlichen Messeinrichtung zur Erfassung der gasförmigen anorganischen Chlorverbindungen ausgestattet. In der Regel werden die Emissionskonzentrationen einmal pro Jahr bestimmt. In 2018 lagen 130 Messwerte von 38 Drehrohranlagen vor. 13 Werte unterschritten die Bestimmungsgrenze von 0,23 mg/m_N^3. 116 Werte lagen unter dem Tagesmittel-Grenzwert von 10 mg/m_{N3}, ein Messwert lag zwischen 10 und 15 mg/m_{N3} [VDZ, 2019b].

In 2018 lagen von 132 Messungen der HF-Konzentration an 37 Drehrohranlagen 91 unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,06 mg/m_N^3, die übrigen lagen – bis auf eine Ausnahme – alle unter oder bei 0,5 mg/m_N^3.

5.9 Gesamter organischer Kohlenstoff (TOC) / Kohlenmonoxid (CO)

5.9.1 Charakterisierung

Eine organische Verbindung ist eine, die „mindestens Kohlenstoff und eines der Elemente Wasserstoff, Halogene, Sauerstoff, Schwefel, Phosphor, Silizium oder Stickstoff oder mehrere davon enthält" [31. BImSchV, § 2 Nr. 27, 2001]. Von dieser Definition ausgenommen sind Kohlenstoffoxide – also vor allem Kohlenmonoxid (CO) und Kohlendioxid (CO_2) – sowie anorganische Carbonate und Bicarbonate. Für die Summe der organischen Verbindungen gibt es einen Summenparameter, den TOC (Total Organic Carbon), der für Abgase mit dem VOC (Volatile Organic Compounds) gleichbedeutend ist (siehe Textbox).

TOC (Total Organic Carbon) bzw. VOC (Volatile Organic Compounds)

Der TOC gibt die Summe des gesamten organisch gebundenen Kohlenstoffs in einer Probe an, wobei der anorganisch gebundene Kohlenstoff, also Kohlendioxid (CO_2) und Kohlenmonoxid (CO), nicht berücksichtigt wird. Unter VOC (Volatile Organic Compounds, flüchtige organische Verbindungen) werden gas- und dampfförmige Stoffe organischen Ursprungs in der Luft zusammengefasst. Abgasemissionen an TOC oder VOC, die in Luft- oder Abgasproben jeweils mit

einem Flammenionisationsdetektor (FID) nach DIN EN 12619 (Referenzverfahren) als Summe der emittierten organischen Verbindungen gemessen und als Masse des emittierten organischen Kohlenstoffs pro Volumeneinheit bestimmt werden, unterscheiden sich de facto nicht.

Grundsätzlich kann die Emission von TOC und Kohlenmonoxid (CO) im Zementwerk aus drei Quellen stammen:

- Aus der Verbrennung im Drehrohr (Primärfeuerung – vgl. Abschnitt 2.2.4.1): Dort sind die Verbrennungsbedingungen allerdings so gut, dass durch die sehr hohen Temperaturen in der Flamme (maximal circa 2.000 °C), die langen Aufenthaltszeiten bei hohen Temperaturen (mindestens acht Sekunden bei über 1.200 °C) sowie einem Luftüberschuss (Qualitätsanforderung für die Klinkerbildung [VDZ, 2018a]) eine so gut wie vollständige Oxidation erfolgt [z.B. Rosemann, 1992; VDZ, 2019b].

- Aus der Sekundärfeuerung (vgl. Abschnitt 2.2.4.2): Diese ist zwischen dem Ofeneinlauf und dem Vorwärmer zur Vorcalcinierung des im Rohmehl enthaltenen Kalksteins angesiedelt. Die Verbrennung erfolgt in der Regel im Ofeneinlauf selbst oder in einem speziellen Calcinator. Diese Sekundärfeuerung kann so gefahren werden, dass dabei ebenfalls praktisch keine TOC- und CO-Emissionen entstehen. Da bei der Sekundärfeuerung aber keine so hohen Temperaturen und Aufenthaltszeiten gegeben sind wie im Drehrohr (vorgenannte Primärfeuerung), ist sorgsam auf die Vollständigkeit der Verbrennung zu achten. So darf es nach der 17. BImSchV durch die Mitverbrennung von abfallbasierten Brennstoffen nicht zu Erhöhung der Emissionen an TOC oder CO gegenüber dem Einsatz von Regelbrennstoffen kommen. Es sind Anlagen bekannt, bei denen die Verbrennung von abfallbasierten Brennstoffen in der Sekundärfeuerung zum Teil so unvollständig war, dass eine anschließende Verbrennung der im Zuge der Sekundärfeuerung generierten hohen Konzentrationen an CO und TOC erforderlich wurde [Secklehner, 2016; Mauschitz et al., 2018].

- Aus dem Zyklonvorwärmer (vgl. auch Abschnitt 5.9.2): Bei der dort stattfindenden allmählichen Erhitzung des Rohmehls werden die in diesem natürlicherweise enthaltenen Spuren an organischen Stoffen (beispielsweise aus dem Kalkstein, Ton oder Mergel – siehe Kapitel 2.2) zum einen ausgetrieben und zum anderen zu CO_2, Kohlenmonoxid und anderen gasförmigen organischen Verbindungen (als TOC erfasst) zersetzt. So werden in den mittleren Zyklonstufen bei Temperaturen zwischen 400 °C und 700 °C zwischen 5 % und 15 % der im Rohmehl enthaltenen organischen Verbindungen zu CO umgesetzt [VDI, 2019]. Diese Stoffe gelangen in den aus der Hauptfeuerung kommenden heißen Abgasstrom, der im Gegenstrom zum Rohmehl geführt wird, um dieses aufzuheizen. Das Abgas gelangt schnell in den Bereich niedrigerer Temperaturen, wo eine teilweise Oxidation der freigesetzten organischen Verbindungen zu Kohlenmonoxid stattfindet. Für eine weitere Umsetzung zu Kohlendioxid sind die Temperaturen allerdings dann zu gering [VDZ, 2015]. Die Zersetzungsprodukte (organische Bruchstücke und CO) sind dann als TOC und CO im Abgas messbar [Waltisberg, 1998]. Sofern abfallbasierte Rohmaterialien, die zusammen mit dem Rohmehl ins System gelangen, organische Stoffe enthalten, werden diese ebenfalls im Vorwärmer verdampft und mit dem Abgas ausgetragen. Aus diesem Grund ist die Zugabe

von abfallbasierten Rohstoffen mit relevanten Gehalten an organischen Inhaltsstoffen über den Ofeneinlauf oder den Calcinator vorgeschrieben (siehe TA Luft Nr. 5.4.2.3). Der Begriff „relevante Gehalte“ ist in der TA Luft aber nicht näher definiert.

5.9.2 Vollständigkeit der Verbrennung in der Sekundärfeuerung

Es wurde bereits darauf hingewiesen, dass die Temperaturen und Verweilzeiten in der Sekundärfeuerung bei weitem nicht so hoch bzw. lang sind wie in der Hauptfeuerung. Daher ist dort besonders darauf zu achten, dass die Verbrennungsbedingungen geeignet sind, eine weitestgehende Zerstörung organischer Verbindungen sicherzustellen. Es ist daher von besonderer Bedeutung, jeweils im Einzelfall zu prüfen, inwieweit ein Abfall für die Zugabe über die Sekundärfeuerung geeignet ist. Dabei sind sowohl Aspekte wie das Ausbrandverhalten, die Stückigkeit oder die Zusammensetzung des Abfalls, als auch Wechselwirkungen des Abfalls mit anderen Abfällen oder dem Ofensystem sowie der geplante Mengeneinsatz zu berücksichtigen.

Eine schadlose Verwertung ist selbst bei Einsatz von 100 % abfallbasierter Brennstoffe möglich, d.h. für die Primär- und Sekundärfeuerung wird keinerlei primärer Brennstoff zugeführt. Soweit die Temperatur in allen Bereichen der Sekundärfeuerung mindestens 850 °C erreicht und die Aufenthaltszeit ausreichend lang ist (wenige Sekunden), wird der abfallbasierte Brennstoff, auch die grobstückigeren Anteile, vollständig oxidiert. Da die Verbrennung vollständig ist, sind im emittierten Abgas keine erhöhten TOC-Konzentrationen und auch keine ansteigenden CO-Emissionen, die ein Indiz für ungünstige Verbrennungsbedingungen an der Sekundärfeuerung sein könnten, feststellbar. Ein Beispiel hierfür ist ein Zementwerk in Baden-Württemberg [Regierungspräsidium Stuttgart, 2010]. Die über einen Zeitraum von drei Jahren für den betreffenden Drehrohrofen vorliegenden Messwerte zeigen, dass trotz eines 100 %igen Einsatzes von abfallbasierten Brennstoffen[17] die CO- und TOC-Emissionen sehr niedrig ausfallen [Schönberger, 2020]. In diesem Fall waren offensichtlich die vorgenannten optimalen Verbrennungsbedingungen gegeben und/oder geeignete Techniken zur Abgasreinigung vorhanden.

Soweit die vorgenannten optimalen Bedingungen nicht sichergestellt sind, kann die Mitverbrennung von abfallbasierten Brennstoffen mit erheblichen zusätzlichen TOC- und CO-Emissionen verbunden sein. In derartigen Fällen wurden Emissionskonzentrationen von bis zu 100 mg TOC/m_{N3} und von über 3.000 mg CO/m_{N3} gemessen [Schönberger & Waltisberg, 2014].

5.9.3 Grenzwerte und Messverfahren

Gemäß 17. BImSchV ist aktuell nach Anlage 3, Nr. 2.1 bzw. 2.4 für die Abfall mitverbrennenden Zementwerke für Gesamtkohlenstoff grundsätzlich ein Tagesmittelwert von 10 mg/m_{N3} und für Kohlenmonoxid von 50 mg/m_{N3} einzuhalten (vgl. auch Tabelle 7). In beiden Fällen kann die zuständige Behörde aber auf Antrag Ausnahmen zulassen, sofern diese auf Grund der Zusammensetzung der natürlichen Rohstoffe erforderlich sind und sofern ausgeschlossen werden kann, dass durch die Mitverbrennung von Abfällen zusätzliche Emissionen entstehen (Anlage 3, Punkt 2.1.2 der 17. BImSchV, 2013). Damit wird dem in Abschnitt 5.9.1 beschriebenen Umstand, dass auch aus den Rohmaterialien organische Emissionen freigesetzt werden, die verfahrenstechnisch bedingt nie in die heißen Zonen des Ofensystems gelangen, Rechnung getragen. Vor einigen Jahren (2011) haben circa 90 % der deutschen Zementwerke, für die ein

[17] Genehmigte Abfallarten, in Klammern maximaler Anteil an der jeweils gefahrenen Feuerungswärmeleistung und Anforderungen an den durchschnittlichen unteren Heizwert (Hu) in MJ/kg: Holzabfälle (40 %; 12,5), Brennstoffe aus produktionsspezifischen Abfällen BPG (100 %, 23,0), Brennstoffe aus Siedlungs- und Gewerbeabfällen (100 %, 21,5), Kommunale Klärschlämme (10 %, maximal 12,0), Fleischknochen-, Tier- und Blutmehl (30 %, k.A.) und Dinkelspelzen (9 %, 14,0) [Regierungspräsidium Stuttgart, 2010].

von der 17. BImSchV abweichender TOC-Grenzwert (höher als 10 mg/m_{N3}) in der entsprechenden immissionsschutzrechtlichen Genehmigung festgelegt wurde, die Möglichkeit der Ausnahme auf Grund der Zusammensetzung der natürlichen Rohstoffe in Anspruch genommen [Schönberger et al., 2012]. Zur aktuellen Situation liegen keine Daten vor. Mit dem Einsatz der SCR-Technik (vgl. Abschnitt 6.2.2) wird auch eine deutliche Reduktion der TOC-Emissionen beobachtet [VDI, 2019].

Eine gute Möglichkeit, den Beitrag der natürlichen Rohstoffe zur TOC- und CO-Emission zu ermitteln, sind sogenannte Austreibversuche [Waltisberg, 1998; Zunzer, 2002; Waltisberg & Weber, 2020]. Laut European Cement Research Academy (ECRA) werden in Deutschland (und anderen EU-Mitgliedsstaaten) im Rahmen der Erteilung von Genehmigungsbescheiden für Zementwerke für die Beurteilung der rohmaterialbedingten Ausnahmen aufgrund der individuellen Rohmaterialsituation an den einzelnen Standorten Laboruntersuchungen herangezogen, bei denen die Freisetzung der besagten Komponenten (z.B. TOC, SO_2, Hg) aus den natürlich vorkommenden Rohmaterialien untersucht und daraus eine rohmaterialbedingte Abgaskonzentration berechnet wird. „Diese Vorgehensweise wurde auch bereits in anderen europäischen Staaten gewählt und von den zu ständigen Behörden akzeptiert“ [ECRA, 2019]. Ein standardisiertes Verfahren gibt es hierfür aber bislang nicht.

5.9.4 Emissionswerte

In den Umweltdaten 2018 des VDZ sind Emissionswerte für Gesamtkohlenstoff (TOC) von 34 und für Kohlenmonoxid (CO) von 37 deutschen Drehrohrofenanlagen angegeben. Es handelt sich dabei jeweils um Jahresmittelwerte, die mit kontinuierlichen Messgeräten ermittelt wurden [VDZ, 2019b].

Aus den Daten des VDZ [VDZ, 2019b] ist erkennbar, dass zehn Drehrohrofenanlagen den TOC-Grenzwert für das Tagesmittel von 10 mg/m_{N3} zumindest im Jahresmittel einhalten. Fünf Anlagen liegen im Bereich zwischen 25 und 50 mg/m_{N3}. Die Werte der übrigen Anlagen liegen z.T. deutlich unter 25 mg/m_{N3}.

29 Drehrohrofenanlagen weisen CO-Emissionskonzentrationen im Jahresmittel von 1.000 mg CO/m_{N3} und weniger auf. Die Werte von sechs Anlagen lagen zwischen 1.000 und 2.000 mg CO/m_{N3}. Zwei weitere Anlage lagen bei circa 2.300 bzw. circa 3.700 mg CO/m_{N3}.

Bei den vorgenannten Werten handelt es sich um Jahresmittelwerte. Nähere Informationen zu den angegebenen Emissionswerten sind nicht verfügbar. Wie bereits angesprochen, lässt die Darstellung der Jahresmittelwerte keinen Schluss auf die Bandbreite der jeweiligen Tagesmittelwerte zu.

5.10 Organische Halogenverbindungen (PCDD/F, PCB)

5.10.1 Charakterisierung

5.10.1.1 Polychlorierte Dibenzo-p-dioxin und -dibenzofurane (PCDD/F)

Die Klinkerproduktion mit ihren thermischen Prozessen stellt auch eine mögliche Quelle für PCDD/F dar. PCDD/F ist die Abkürzung für eine Gruppe chemisch ähnlich aufgebauter chlorhaltiger aromatischer Verbindungen aus 75 polychlorierten Dibenzo-para-Dioxinen (PCDD) und 135 polychlorierten Dibenzofuranen (PCDF). 17 dieser PCDD/F gelten als besonders gefährlich. Sie werden – zusammen mit zwölf dioxinähnlichen PCB (Abschnitt 5.10.1.2) – für die Überwachung der Einhaltung des Emissionsgrenzwertes für PCDD/F herangezogen (siehe Textbox Toxizitätsäquivalente in Abschnitt 5.10.2).

Im Allgemeinen sind PCDD/F-Emissionen aus dem Trockenverfahren (Öfen mit Zyklonvorwärmern, vgl. Abschnitt 2.2.2.2) von untergeordneter Bedeutung [Karstensen, 2008; EIPPCB, 2013]. Für das Auftreten von PCDD/F im Abgas von Zementwerken kommen prinzipiell drei Quellen in Betracht:

1. PCDD/F werden mit den abfallbasierten Roh- und Brennstoffen in den Prozess einbracht.
2. PCDD/F werden aus verwandten chlororganischen Vorläufersubstanzen wie polychlorierte Biphenyle (PCB), chlorierte Phenole und chlorierte Benzole gebildet (Precursor-Synthese) [z.B. Lenoir & Fiedler, 1992].
3. PCDD/F werden unter geeigneten Bedingungen durch die Reaktion von nicht-chloriertem Kohlenstoff in Gegenwart von Chlorträgern gebildet (De-novo-Synthese; de novo, lateinisch: von Neuem) [z.B. Stieglitz et al., 1991].

Für Zementwerke mit eigener Klinkererzeugung ist in der Praxis der erste Emissionspfad von Bedeutung. PCDD/F-haltige Abfälle sind als gefährliche Abfälle eingestuft, bei deren Einsatz im Zementwerk höhere Temperaturen eingehalten werden müssen und die damit nur über die Primärfeuerung zugeführt werden dürften. Im Drehrohrofen werden sie dann unter den dort herrschenden sehr hohen Gastemperaturen (über 1.200 °C) und bei langen Verweilzeiten (etwa acht Sekunden) vollständig zerstört. Vergleichbare Bedingungen sind in der Sekundärfeuerung allerdings nicht gegeben, so dass eine Zugabe PCDD/F-haltiger Abfälle an dieser Stelle unzulässig ist.

Der zweite Fall kann eintreten, wenn abfallbasierte Rohstoffe, die mit chlororganischen Vorläufersubstanzen, z.B. HCB (siehe Abschnitt 8.2), belastet sind, unzulässiger Weise über den Rohstoffweg in das System eingetragen werden.

Die dritte Möglichkeit betrifft die sogenannte De-novo-Synthese. Das Wissen hierüber wurde in der Vergangenheit hauptsächlich an Müllverbrennungsanlagen gewonnen [z.B. Stieglitz et al., 1991]. So werden bei ausreichender Verweildauer im Temperaturbereich von 200 bis 450 °C makromolekulare organische Verbindungen in Gegenwart von Sauerstoff nicht nur zu CO/CO_2 abgebaut, sondern es bleiben auch aromatische Grundkörper als Produkte einer unvollständigen Oxidation zurück. Bei gleichzeitigem Vorhandensein von Chlorträgern, die durchaus auch anorganisch sein können, können diese in Gegenwart geeigneter Metallkatalysatoren wie Kupfer chloriert werden [Wilhelm, 2000].

Die verschiedenen potenziellen Reaktionszonen wie Primärfeuerung und Ofen, Ofeneinlauf, Chlor-Bypass (sofern vorhanden) und Vorwärmer sind daraufhin zu prüfen, ob eine Precursor- oder De-novo-Synthese von PCDD/F möglich ist.

- Primärfeuerung und Drehrohrofen: Der Verbrennungsprozess wird in diesem Bereich der Sinterzone mit Luftüberschuss bei sehr hohen Flammentemperaturen in der Größenordnung von 2.000 °C, hohen Gastemperaturen im Ofen (über 1.200 °C) und langen Verweilzeiten (etwa acht Sekunden) betrieben [VDI, 2019]. Unter diesen Bedingungen wird jede organische Verbindung vollständig oxidiert. Chlorierte organische Verbindungen werden zu CO_2 und Chlorwasserstoff (HCl) umgewandelt. Daher bestehen keine Bedenken, abfallbasierte Brennstoffe, die PCDD/F oder andere chlororganische Verbindungen enthalten, dem Prozess zuzuführen, sofern dies ausschließlich über die Primärfeuerung

erfolgt. Dies wird auch schon in vielen Fällen praktiziert. Betriebstechnische Probleme könnte hier eher der Eintrag von Chlor bereiten, vgl. Abschnitt 2.2.3.2.

- Ofeneinlauf: Auch hier liegt die Temperatur mit 1.000 °C und mehr deutlich über der für eine De-novo-Synthese optimale Temperatur (200 bis 450 °C) [VDI, 2019]. Zudem dürfte vorhandenes überschüssiges Chlor (HCl) sehr schnell mit den Alkalien des Rohmehls – Natrium und Kalium – zu Alkalichloriden (KCl und NaCl) reagieren. Die Reaktion zwischen HCl und Alkali ist bekanntlich am schnellsten (vgl. Abschnitt 2.2.3.2). Und in der Regel gibt es einen Überschuss an Alkalien. Andernfalls reagiert das restliche HCl mit Calcium zu Calciumchlorid ($CaCl_2$).

- Chlor-Bypass: Der Temperaturbereich dort liegt mit 200 bis 400 °C zwar im optimalen Bereich für eine De-novo-Synthese [VDI, 2019]. Organische Verbindungen können hier aber nur bei unvollständiger Verbrennung von über die Sekundärfeuerung zugeführten Brennstoffen vorkommen, da die organischen Stoffe in den über den Hauptbrenner zugeführten Brennstoffen im Drehrohrofen vollständig oxidiert werden. Sofern eine PCDD/F-Bildung stattfinden sollte (Untersuchungen hierzu sind nicht verfügbar), dürfte der dem Chlor-Bypass nachgeschaltete Gewebefilter die PCDD/F-Emissionen deutlich reduzieren. Zudem können Abgase des Bypassfilters wieder in den Hauptabgasstrom zurückgeführt und dadurch die Filterwirkung des Rohmehlstroms genutzt werden.

- Vorwärmer: In den unteren Zyklonen liegen die Temperaturen – wie beim Ofeneinlauf – noch über dem De-novo-Synthesefenster. Zudem wird HCl hier schnell absorbiert, daher kann kein reaktives Chlor mehr gebildet werden. In den oberen Zyklonen hingegen sind Temperaturfenster (300 bis 400 °C [Achternbosch & Bräutigam, 2000]) und Verweilzeit optimal für Bildung von PCDD/F aus Vorläufersubstanzen (Precursor-Synthese). Dort gebildete PCDD/F werden vor allem an den Filterstaub adsorbiert, ein kleinerer Teil wird emittiert. Wird der Filterstaub in das Rohmehl zurückgeführt, entsteht ein PCDD/F-Zyklus zwischen dem Staubfilter und dem Vorwärmer. Im Direktbetrieb („Rohmühle aus") können dann deutlich höhere PCDD/F-Emissionen als im Verbundbetrieb auftreten [VDI, 2019]. Um dies zu vermeiden, müssen die abfallbasierten Rohstoffe, die über die Rohmühle eingebracht werden, frei sein von chlorierten Benzolen, Phenolen und anderen Vorläufersubstanzen. So besagen sowohl die TA Luft von 2002 als auch der Novellierungsentwurf aus 2018 [BMU, 2018a]: „Soweit Abfälle mit relevanten Gehalten an organischen Inhaltsstoffen als Rohstoffe eingesetzt werden, deren Einsatz nicht in der 17. BImSchV, in der jeweils gültigen Fassung, geregelt ist, soll eine Zugabe über den Ofeneinlauf oder den Calcinator erfolgen" (vgl. auch Abschnitt 8.2).

5.10.1.2 Polychlorierte Biphenyle (PCB)

PCB haben hervorragende technische Eigenschaften wie z.B. Nichtbrennbarkeit, chemische Stabilität, hoher Siedepunkt und hohe Dielektrizitätskonstanten. Aus diesem Grund wurden sie in der Vergangenheit in zahlreichen industriellen und kommerziellen offenen und geschlossenen Anwendungen eingesetzt, wie z.B. als Isoliermaterial (Dielektrikum) in Transformatoren und Kondensatoren, als Wärmeträgerflüssigkeit, Schmiermittel oder Hydraulikflüssigkeit. PCB waren auch Bestandteil von Produkten und Materialien wie Gummi, Kunstharze, Dichtungs- und Fugendichtstoffe, Isolierungen und andere Baustoffe, Draht- und Kabelbeschichtungen und

vieles mehr. Im Gegensatz zu PCDD/F wurden PCB also bewusst in beträchtlichen Mengen produziert und eingesetzt, was der Hauptgrund für ihr allgegenwärtiges Auftreten in den verschiedenen Umweltmedien ist.

Nach einer älteren Untersuchung [Karstensen, 2008] ist der Eintrag von PCB- und anderen Abfällen, die persistente organische Schadstoffe (POP, persistent organic pollutants) enthalten, z.B. PCB-haltiges Altöl, über die Primärfeuerung mit der vollständigen Zerstörung dieser POP verbunden. PCB-haltige Abfälle müssen in jedem Fall über die Primärfeuerung zugeführt werden (vgl. Abschnitt 2.2.4.4). Nur so ist sichergestellt, dass die Temperatur hoch und die Verweildauer lang genug ist, um PCB vollständig zu zerstören.

Es gibt insgesamt 209 verschiedene PCB-Verbindungen. Nur zwölf von ihnen gelten als besonders gefährlich (weil dioxinähnlich) und werden – zusammen mit 17 PCDD/F (Abschnitt 5.10.1.1) – für die Überwachung der Einhaltung des Emissionsgrenzwertes für PCDD/F herangezogen (siehe Textbox Toxizitätsäquivalente in Abschnitt 5.10.2).

5.10.2 Grenzwerte und Messverfahren

In Deutschland und der gesamten EU müssen Zementwerke auch bei der Mitverbrennung von Abfällen bzw. abfallbasierten Brennstoffen einen Emissionsgrenzwert von 0,1 Nanogramm[18] Toxizitätsäquivalente (Erläuterung siehe Textbox) pro Norm-Kubikmeter (ng TEQ/m_{N3}) einhalten [17. BImSchV, § 9 Abs. 1 Nr. 2 in Verbindung mit § 8 Abs. 1 Nr. 3 und den Anlagen 1, 2 und 3; Europäische Kommission, 2010, Anhang VI, Teil 4, Punkt 2].

Der Emissionsgrenzwert von 0,1 ng I-TEQ/m_{N3} gilt für die Summe aus siebzehn PCDD/F und zwölf dioxinähnlichen (dioxin-like) PCB (dl-PCB). Dieser Parameter wird jährlich im Rahmen wiederkehrender Emissionsmessungen nach DIN EN 1948 (vgl. Anhang A) bestimmt.

Toxizitätsäquivalente und Toxizitätsäquivalenzfaktoren (TEF)

Dioxine und Furane treten immer als Gemisch von Einzelverbindungen auf, je nach Quelle in unterschiedlicher Zusammensetzung. Sie weisen ein gleiches Grundgerüst auf („Kongenere") und können zwischen einem und acht Chloratomen im Molekül enthalten, weswegen ihr jeweiliger Name mit der Anzahl der Chloratome (griechisch: Mono = eins, bis Octa = acht) beginnt. Die arabischen Ziffern in ihrem Namen geben an, an welchem der Kohlenstoffatome jeweils ein Chloratom hängt.

Am bekanntesten ist das hochgiftige 2,3,7,8-Tetrachlor-Dibenzo-p-Dioxin (kurz 2,3,7,8-TCCD), auch als „Seveso-Gift" bezeichnet, weil es beim Chemieunfall in Seveso im Juli 1976 die Umwelt stark kontaminierte. Für die anderen sieben Dioxine und zehn Furane, die gleichfalls Chlormoleküle in der 2,3,7,8-Position aufweisen, wird angenommen, dass sie ähnlich toxisch wirken, wenn auch nicht ganz so stark wie das Seveso-Dioxin. Ihre vergleichsweise geringere Toxizität wird mit einem sogenannten Toxizitätsäquivalenzfaktor (TEF) beschrieben. Dabei gilt 2,3,7,8-TCDD als Maßstab (TEF = 1). Die TEF variieren je nach Datenbasis. Lange Zeit wurden die 1988 vom NATO-Committee on the Challenges of the Modern Society (NATO-CCMS) vorgeschlagenen internationalen TEF (= I-TEF) verwendet. 2005 wurden die Toxizitätsäquivalenzfaktoren von der WHO zuletzt an den neuesten wissenschaftlichen Kenntnisstand angepasst [WHO, 2005]. U.a. wurden dort auch erstmals TEF für zwölf dioxinähnliche polychlorierte Biphenyle (dl-PCB) festgelegt. Danach hat das Dioxin 1,2,3,7,8-Pentachlordibenzodioxin (PeCDD) ebenfalls den TEF von 1, während 2,3,7,8-Tetrachlordibenzofuran (TCDF) einen TEF von „nur" 0,1 aufweist, also als zehnmal weniger toxisch eingestuft wird als 2,3,7,8-TCDD.

[18] 1 Nanogramm sind 1 Tausendstel Mikrogramm bzw. 1 Millionstel Milligramm

Um die Toxizität eines Gemisches mit mehreren PCDD/F mit Chloratomen in 2,3,7,8-Position zu beschreiben und vergleichbar zu machen, wird für jede der betreffenden Verbindungen die Konzentration im Untersuchungsgegenstand ermittelt und diese mit dem dazugehörigen TEF multipliziert. Die so erhaltenen Werte werden addiert, der Summenwert ist dann das Toxizitätsäquivalent, bezogen auf 2,3,7,8-TCDD. D.h. dieser Wert entspricht der toxischen Wirkung einer vergleichbaren Menge an 2,3,7,8-TCDD. Abgekürzt wird dies mit TE, TEQ oder TEq hinter der Massenangabe des Ergebnisses, also etwa Nanogramm Toxizitätsäquivalente pro Norm-Kubikmeter (ng TEQ/m_N^3). Die WHO-TEF von 2005 wurden in der 17. BImSchV, Anlage 2, in deutsches Recht überführt.

5.10.3 Emissionswerte

2018 wurden 108 PCDD/F- Emissionswerte (ohne dl-PCB [VDZ, 2019c]) aus wiederkehrenden Messungen von 36 deutschen Drehrohrofenanlagen bestimmt [VDZ, 2019b]. 107 dieser Werte lagen unterhalb von 0,1 ng I-TEQ/m_{N3}, ein Wert lag bei ungefähr 0,12 ng I-TEQ/m_{N3}. 62 Werte (57 %) unterschritten die Bestimmungsgrenze von 0,0011 ng I-TEQ /m_{N3}. 41 Werte lagen unter 0,025, drei Werte zwischen 0,025 und 0,05 und ein Wert zwischen 0,05 und 0,1 ng I-TEQ/m_{N3}.

2018 wurden 92 PCB-Emissionswerte an 28 deutschen Drehrohrofenanlagen ermittelt. Die Werte beziehen sich auf zwölf dioxinähnliche PCB, die mit den Toxizitätsäquivalenzfaktoren (TEF, siehe Textbox auf Seite 85) der WHO (2005) quantifiziert werden und die unter den Summengrenzwert der 17. BImSchV für PCDD/F fallen (Kongenere 77, 81, 126, 169, 105, 114, 118, 123, 156, 157, 167, 189). 91 der 92 Werte lagen unter 0,04 ng I-TEQ/m_{N3}. Der Maximalwert wurde mit etwa 0,016 ng I-TEQ/m_{N3} gemessen, was einem Siebtel des Grenzwertes der 17. BImSchV für PCDD/F einschließlich dl-PCB entspricht.

Eine Darstellung der jeweiligen Summenwerte der hier getrennt angegebenen Toxizitätsäquivalent-Werte von PCDD/F und dl-PCB liegt nicht vor.

5.11 Aromatische Kohlenwasserstoffe (BTEX)

5.11.1 Charakterisierung

Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylole (BTEX) gehören zu den Aromaten. Ihr Name ist auf ihren typischen, oft angenehmen, aromatischen Geruch zurückzuführen (Griechisch: ároma, auf Deutsch: Gewürz oder Duft). Aromatische Kohlenwasserstoffe sind chemisch besonders stabil. Aromaten sind ringförmige Verbindungen mit meist fünf oder sechs Kohlenstoffatomen. Der einfachste Vertreter ist Benzol (C_6H_6); daher werden Aromaten auch als benzoide Kohlenwasserstoffe bezeichnet. Sie lassen sich u.a. nach Anzahl der Ringe unterteilen in einfache Aromaten (wie BTEX) und solche mit mehreren Ringstrukturen – die polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe, kurz PAK (vgl. Abschnitt 5.12). Im Ringkörper können auch andere Atome (Stickstoff, Schwefel, Sauerstoff) eingebaut sein (sogenannte „Heterocyclen").

Im Vorwärmer, bei Temperaturen zwischen 200 und 600 °C, zersetzen sich die organischen Bestandteile des Rohmehls. Dabei werden verschiedene aliphatische (= kettenförmige) und aromatische Verbindungen freigesetzt. Methan und in geringem Umfang auch Benzol werden sogar bis etwa 700 bzw. 600 °C abgespalten [Waltisberg, 1998; VDZ, 2015]. Die Gesamtheit aller freigesetzten organischen Verbindungen wird als „Gesamter organischer Kohlenstoff (TOC)“ (vgl. Abschnitt 5.9) gemessen. BTEX werden dabei miterfasst. Sie machen dort etwa 10 % der Emissionen aus [VDZ, 2019b]. Benzol wiederum macht dabei im Allgemeinen mehr als die Hälfte der BTEX-Emission aus [VDZ, 2019b]. Typische Emissionskonzentrationen im Reingas von Drehrohrofenanlagen mit Zyklonvorwärmer liegen in der Regel unter 5 mg/m_{N3} [VDZ, 2015].

5.11.2 Grenzwerte und Messverfahren

Wegen der Emissionsbegrenzung für Benzol in der TA Luft und aufgrund der ebenfalls vorhandenen Umweltrelevanz von Toluol, Ethylbenzol und Xylolen werden diese auch als Einzelverbindungen spezifisch bestimmt [DIN CEN/TS 13649, 2015, vgl. Anhang A]. In der TA Luft (2002) ist Benzol derzeit nach Nr. 5.2.7.1.1 der TA Luft in der Klasse III der krebserzeugenden Stoffe eingestuft, die in Summe mit einem Emissionswert von 1 mg/m_{N3} verbunden sind. Der Emissionswert für Zementwerke beträgt nach Nr. 5.4.2.3 der TA Luft abweichend vom allgemeinen Wert 5 mg Benzol/m_{N3} als Tagesmittelwert, wobei 1 mg/m_{N3} anzustreben ist (vgl. Tabelle 7). Der Novellierungsentwurf für die TA Luft [BMU, 2018a] sieht eine Verschärfung der Anforderungen vor: Hochstufung von Benzol in die Klasse II der Nr. 5.2.7.1.1 der TA Luft (der dazugehörige Emissionswert liegt bei 0,5 mg/m_{N3}) und für Zementwerke lt. Nr. 5.4. 2.10 Absenkung des Emissionswertes auf 3 mg/m_{N3} als Tagesmittelwert für Neuanlagen; für Altanlagen gilt weiterhin 5 mg/m_{N3}. Zugleich ist für Alt- und Neuanlagen gleichermaßen der allgemeine Emissionswert von 0,5 mg/m_{N3} anzustreben.

5.11.3 Emissionswerte

2018 wurden für Benzol 94 Werte an 26 Ofenanlagen bestimmt. Sechzehn Werte [VDZ, 2019c] lagen unter der Bestimmungsgrenze von 0,004 mg/m_{N3} und 55 Werte im Bereich unter oder gleich 1 mg/m_{N3}, dem derzeit anzustrebenden Tagesmittelwert. Weitere 23 Werte lagen unter dem aktuellen Grenzwert von 5 mg/m_{N3}, davon einer über 3 mg/m_{N3} dem vorgesehenen neuen Tagesmittelwert der TA Luft.

Die Emissionswerte des VDZ für BTEX stammen von elf Ofenanlagen, die in 2018 im Rahmen wiederkehrender Messungen bestimmt wurden [VDZ, 2019b]. 46 der 47 Messwerte lagen unter 5 mg/m_{N3}, für einen Wert fehlt eine Angabe. [19]

5.12 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

5.12.1 Charakterisierung

PAK sind organische Verbindungen, die nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen und die aus mehreren (aus zwei bis sieben) aromatischen Ringen aufgebaut sind. Sie sind natürlicher Bestandteil fossiler Rohstoffe (Öl, Kohle und Ölschiefer); so enthält Erdöl zwischen 0,2 und 7 % PAK [UBA, 2016]. Vor allem aber sind sie Produkte der unvollständigen Verbrennung sowie des starken Erhitzens organischer Substanzen unter Luftausschluss [UBA, 2016]. Hauptquellgruppe in Deutschland sind – mit Abstand – die kleinen Feuerungsanlagen der Haushalte [UBA, 2018]. Emissionen der Industrie spielen dagegen nur eine untergeordnete Rolle. PAK gehören zu den berichtspflichtigen Stoffen im deutschen Schadstofffreisetzungs- und -verbringungsregister (PRTR, engl. Pollutant Release and Transfer Register). Für das Jahr 2017 haben lediglich zwei Zementwerke aus Nordrhein-Westfalen Freisetzungen von PAK in die Luft oberhalb der Meldeschwelle von 50 kg/a gemeldet: eines hat 129, das andere knapp 83 kg emittiert [THRU, 2019].

Nichtsdestotrotz ist auch in diesem Sektor die Emission dieser Gruppe krebserzeugender Stoffe zu minimieren. Üblicherweise werden die in den natürlichen Rohstoffen bereits enthaltenen PAK beim Erwärmen freigesetzt [Yang et al., 1998; Waltisberg, 1998]. Dabei dominiert in der Regel die Emission von PAK mit zwei oder drei Ringen, wie u.a. Naphthalin, Anthracen und Phenanthren, die auch als „indikative PAK" bezeichnet werden [Yang et al., 1998; Ravindra et al.,

[19] Der VDZ hat beim Verlag eine Korrektur angefordert [VDZ, 2019c].

2008]. Dabei ist Naphthalin mit einem Massenanteil von über 90 % der PAK (nach EPA 610)[20] dominierend [VDZ, 2019b].

Inwieweit abfallbasierte Brennstoffe zur PAK-Emission der Klinkerproduktion beitragen, ist unklar. Während in der Primärfeuerung eine vollständige Oxidation organischer Stoffe stattfindet, kann diese bei der Sekundärfeuerung, je nach den spezifischen Gegebenheiten, unvollständig sein. Durch die sorgfältige Auswahl der eingesetzten abfallstämmigen Roh- und Brennstoffe in Verbindung mit der Nutzung einer geeigneten Zugabestelle und optimalen Verbrennungsbedingungen kann die Emission von PAK aus diesen Stoffen in Zementwerken praktisch vollständig vermieden werden [VDZ, 2015; VDZ, 2019b].

5.12.2 Grenzwerte und Messverfahren

Die TA Luft (2002) begrenzt die Emissionen an krebserregenden Stoffen der Klasse I wie Benzo(a)pyren auf 0,15 g/h oder 0,05 mg/m_{N3} als Tagesmittelwert (siehe Tabelle 7). Weitere PAK sind in der TA Luft nicht namentlich aufgeführt.

Allerdings heißt es in Ziffer 5.2.7.1.1, dass „die nicht namentlich aufgeführten krebserzeugenden Stoffe ... den Klassen zuzuordnen (sind), deren Stoffen sie in ihrer Wirkungsstärke am nächsten stehen.“ [21]

Das Standardreferenzverfahren für die Messung der PAK sind die DIN EN 1948-1: 2006-06 für die Probenahme und die Richtlinie VDI 3874:2006-12 (vgl. Anhang A).

5.12.3 Emissionswerte

82 Messwerte von PAK-Emissionen – analysiert wurden die 16 PAK der EPA-Liste [US EPA, 1998] – stammen von 26 Ofenanlagen, die im Rahmen wiederkehrender Messungen bestimmt wurden [VDZ, 2019b]. Die Werte streuen extrem: 45 Werte unterschritten die Bestimmungsgrenze von 0,096 µg/m_{N3}. 23 Anlagen liegen unter oder bei 50 µg PAK/m_{N3}, 14 überschreiten diesen Wert, davon acht mit Werten von mehr als 100 µg/m_{N3}. Der Maximalwert liegt knapp unter 300 µg/m_{N3}.

Nach den Vorgaben der 17. BImSchV muss jährlich auch die Summe an Arsen und seinen Verbindungen (außer Arsenwasserstoff), angegeben als Arsen, Benzo(a)pyren, Cadmium und seinen Verbindungen, angegeben als Cadmium, wasserlöslichen Kobaltverbindungen, angegeben als Kobalt, und Chrom(VI)verbindungen (außer Barium- und Bleichromat), angegeben als Chrom, bestimmt werden (Summe Krebserzeuger, Klasse I, vgl. Tabelle 7 auf Seite 52ff.). Separate Messwerte für den Parameter Benzo(a)pyren sind allerdings nicht veröffentlicht.

[20] Die Liste der US-amerikanischen Umweltschutzbehörde EPA (EPA 610) umfasst Acenaphthen, Acenaphthylen, Anthracen, Benzo[a]anthracen, Benzo[a]pyren, Benzo[b]fluoranthen, Benzo[g,h,i]perylen, Benzo[k]fluoranthen, Chrysen, Dibenzo[a,h]anthracen, Fluoranthen, Fluoren, Indeno[1,2,3-cd]pyren, Naphthalin, Phenanthren und Pyren [US EPA, 1998].

[21] Neben Benzo(a)pyren (BaP) sind laut EU-Verordnung EG 1272/2008 Anhang VI noch folgende sieben PAK als krebserzeugend eingestuft: Benzo(a)anthracen (BaA), Benzo(e)pyren (BeP), Benzo(b)fluoranthen (BbFA), Benzo(j)fluoranthen (BjFA), Benzo(k)fluoranthen (BkFA), Chrysen (CHR) und Dibenzo(a,h)anthracen (DBahA).

6 Verfahren und Techniken zur Emissionsminderung

In diesem Kapitel werden die gängigen Abgasreinigungstechniken, ihr Anwendungszweck und ihre Grenzen kurz vorgestellt. Allerdings kann nicht jede Technik in jedem Zementwerk eingesetzt werden. Hier sind jeweils die Randbedingungen des Einzelfalls zu beachten. Hierzu zählen insbesondere der Betriebszustand (Verbund- oder Direktbetrieb). So werden die Ofenanlagen überwiegend im Verbundbetrieb gefahren (circa 90 bis 95 % der Ofenlaufzeit) [VDZ, 2019c]. Weitere Randbedingungen sind das Ofendesign und die Ofenführung, die Art und Weise des praktizierten Abfalleinsatzes, z.B. die Wahl der Aufgabestelle im System und die Qualität der eingesetzten Roh- und Brennstoffe.

Der Einsatz geeigneter Emissionsminderungstechniken führt zwar einerseits zu verringerten direkten Emissionen, andererseits ist hierfür aber auch ein entsprechender Aufwand zu betreiben. Neben den Investitionskosten sind hier aus ökologischer Sicht vor allem der erhöhte Bedarf an elektrischer und ggf. thermischer Energie, der Bedarf an Betriebsmitteln und/oder die Entstehung von Abfällen zur Beseitigung zu betrachten. Insbesondere der höhere Energiebedarf führt, sofern er nicht mit Strom bzw. Brennstoffen aus regenerativen Quellen gedeckt wird, zu zusätzlichen klimarelevanten CO_2-Emissionen.

6.1 Staub

Zur Entstaubung werden zwei bewährte Techniken eingesetzt: Gewebefilter und elektrostatisch arbeitende Filter, kurz Elektrofilter, oder eine Kombination aus beiden, die sogenannten Hybridfilter. Sie sind im BVT-Merkblatt (Best Available Techniques Reference Document for the Production of Cement, Lime and Magnesium Oxide [EIPPCB, 2013, Abschnitt 1.4.4.4.3]) umfassend beschrieben. Ein Hybridfilter ist mittlerweile auch in einem Werk in Nordrhein-Westfalen im Einsatz [Bezirksregierung Münster, 2019].

Bei den Gewebefiltern ist die Entwicklung der letzten 20 Jahre bemerkenswert. In diesem Zeitraum haben viele Betreiber in die Substitution von Elektro- durch Gewebefilter investiert und erreichen sehr geringe Reststaubmengen. Heute ist das Design von Gewebefiltern mit mehreren Kammern und Berstbeuteldetektoren eine gängige Technologie. Sowohl bei Elektro- als auch bei Gewebefiltern ist die gut geplante und ausgeführte Wartung entscheidend, um einen konstant niedrigen Reststaubgehalt zu erreichen. Unter besonderen Bedingungen wie z.B. hohen Konzentrationen an Kohlenmonoxid (CO), Ofenanlauf, Ofenabschaltung oder Umschaltung vom Verbund- („Rohmühle an") auf Direktbetrieb („Rohmühle aus") kann der Wirkungsgrad von Elektrofiltern deutlich sinken, während der Wirkungsgrad von Gewebefiltern davon weniger beeinflusst wird [EIPPCB, 2013, S. 116].

Im Verbundbetrieb wird der Ofenstaub in der Rohmühle mit dem Rohmaterial vermischt und vollständig ins System zurückgeführt. Im Direktbetrieb wird der abgeschiedene Staub entweder zeitweise zurückgeführt oder aus dem System abgeführt, um bestimmte Kreisläufe (z.B. Quecksilber, Thallium) zu entlasten. Ist ein Chlor-Bypass vorhanden (vgl. Abschnitt 2.2.3.2), kann dieser entweder über einen separaten Kamin geführt werden oder das Gas wird nach einer separaten Entstaubung mit dem Ofenabgas über den Hauptfilter geführt.

6.2 Stickoxide/Ammoniak (NO_x/NH_3)

Wie bereits erwähnt, gehören Stickoxide zu den wichtigsten Schadstoffen, die aus Anlagen zur Herstellung von Zementklinker emittiert werden. Zur Senkung der NO_x-Emissionen können prozessintegrierte Maßnahmen, auch Primärmaßnahmen genannt, angewandt werden [EIPPCB, 2013]. Dazu gehören u.a.

- Flammenkühlung, z.B. durch den Einsatz flüssiger / fester Brennstoffe mit etwas höherem Wassergehalt. In Deutschland werden allerdings keine belasteten Wässer in die Sinterzone eingedüst [VDZ, 2019c].
- NO_x-arme Feuerungstechnik
- Zugabe von Mineralisatoren zur Verbesserung der Brennbarkeit des Rohmehls (mineralisierte Klinker)
- Stufenweise Verbrennung (konventionelle oder abfallbasierte Brennstoffe) auch in Kombination mit einem Calcinator und dem Einsatz eines optimierten Brennstoffgemisches
- Prozessoptimierung

Der seit dem 01.01.2019 geltende verschärfte Grenzwert in Höhe von 200 mg NO_x/m_{N3} ist mit Primärmaßnahmen nicht einzuhalten. Daher müssen sogenannte Sekundärmaßnahmen zum Einsatz kommen, wie [EIPPCB, 2013]

- selektive nicht-katalytische Reduktion: SNCR-Technik und hocheffiziente SNCR-Technik oder
- selektive katalytische Reduktion: SCR-Technik.

In der Regel wird eine Kombination aus Präventions- und Minderungstechniken angewendet. Eine ausführliche Beschreibung findet sich in [EIPPCB, 2013; Abschnitt 1.4.5.1 und Anhänge 6.2.4 und 6.2.5]; hier folgt nur eine zusammenfassende Darstellung.

2018 setzen 19 der 34 deutschen Zementwerke mit Klinkerproduktion auf die SCR-Technik, wobei zehn erst in Planung waren. Von diesen 19 Anlagen war in zwölf Fällen die high-dust- und in zwei Fällen die „low dust"-Variante in Betrieb oder wird zum Einsatz kommen. Zudem waren oder sollten drei von ihnen mit einer regenerativen Nachverbrennung (RTO, vgl. Abschnitt 6.6) ausgerüstet werden [Haegermann, 2018]. Ende 2019 waren schließlich bundesweit fünfzehn SCR-Anlagen (inkl. RTO) realisiert und weitere fünf befanden sich in Planung [VDZ, 2019c].

6.2.1 SNCR: Selektive nicht-katalytische Reduktion

Zur Reduktion im Vorwärmer von Zementöfen wird Ammoniakwasser (NH_3, 24,9 %ig) oder Harnstofflösung ($(NH_2)_2CO$, 40 %ig) als Reduktionsmittel eingesetzt [Europäische Kommission, 2010; VDZ, 2019c]. Durch die Eindüsung des Reduktionsmittels in den Gassteigschacht zwischen Ofeneinlauf und Zyklonvorwärmer oder in den Vorcalcinator werden die Stickoxide (NO_x) gemäß folgender Reaktionsgleichung im Ofenabgas zu elementarem Stickstoff und Wasserdampf reduziert [Edelkott et al., 2014]:

$$4\ NO + 4\ NH_3 + O_2 \rightarrow 4\ N_2 + 6\ H_2O$$

Beim Einsatz von Harnstofflösung wird der Ammoniak zuvor aus dem Harnstoff freigesetzt, wobei auch CO_2 gebildet wird:

$$(NH_2)_2CO + H_2O \rightarrow 2\ NH_3 + CO_2$$

Die Umsetzung des Ammoniaks oder Harnstoffs mit NO erfolgt nicht vollständig. Vielmehr stellt sich ein Reaktionsgleichgewicht zwischen den Reaktionspartnern ein, welches u.a. von der Reaktionstemperatur und den Ausgangskonzentrationen abhängt. Folglich muss mehr Reduktionsmittel als rechnerisch erforderlich zugegeben werden (überstöchiometrische

Dosierung). Daher ist diese Technik mit der Emission von Ammoniak, dem sogenannten Ammoniak-Schlupf, verbunden (vgl. Abschnitt 5.3).

Beim Einsatz von Ammoniak bzw. Ammoniakwasser hängt die Höhe der Reduktion (die Reduktionsrate) von der eingesetzten Ammoniakmenge, der Temperatur und der Verteilung des Ammoniaks in der Reaktionszone ab. Das optimale Temperaturfenster für Ammoniak liegt bei 850 bis 950 °C und für Harnstofflösung bei 950 bis 1.050 °C [Edelkott et al., 2014]. Bei tieferen Temperaturen und, wenn mehr Ammoniak als Stickoxide vorliegt – d.h. bei Molverhältnissen NH_3/NO über 1 –, kommt es zum vorgenannten Ammoniak-Schlupf. Das bedeutet, dass ein Teil des Ammoniaks aus der Reaktionszone entweicht und schlussendlich mit dem Abgas emittiert wird. Dabei treten im Direktbetrieb signifikant höhere NH_3-Emissionskonzentrationen auf als im Verbundbetrieb [Edelkott et al., 2014]. Beim Einsatz von Harnstofflösung besteht zudem das Risiko der Bildung und Freisetzung von Distickstoffmonoxid (N_2O, Lachgas) [Edelkott et al., 2014]. Auch kann als weitere Nebenreaktion aufgrund von Konkurrenzreaktionen die Kohlenmonoxid-Emission ansteigen [VDI, 2019].

Eine SNCR-Anlage muss den spezifischen Gegebenheiten einer bestehenden Zementofenanlage angepasst werden. Eine höhere Effizienz einer Anlage wird erreicht, wenn das Reduktionsmittel auf verschiedenen Temperaturebenen zugegeben wird und die Menge in Funktion der jeweiligen herrschenden Gastemperatur geregelt wird. Im Weiteren muss auf jeder Einspritzebene die Verteilung der einzelnen Einspritzpunkte optimiert werden.

6.2.2 SCR: Selektive katalytische Reduktion

Bei der selektiven katalytischen Reduktion (SCR = Selective Catalytic Reduction) läuft die gleiche Reaktion von Ammoniak- und NO-Molekülen wie bei der SNCR ab. Selektiv bedeutet, dass bevorzugt die Stickoxide (NO, NO_2) reduziert werden. Durch den Einsatz eines Katalysators kann das Temperaturfenster für diese Reaktion auf 250 bis 400 °C gesenkt und zudem eine praktisch stöchiometrische Reaktion zwischen NO und Ammoniak erreicht werden, sodass nur ein minimaler Ammoniak-Schlupf resultiert [Edelkott et al., 2014]. In den verwendeten Katalysatoren kommt es daneben auch zur Reduktion organischer Verbindungen wie Benzol, PAK oder PCDD/F [VDZ, 2014].

Stickoxide können in Zementwerken durch eine selektive katalytische Reduktion soweit verringert werden, dass der neue NO_x-Grenzwert von 200 mg/m_{N3} eingehalten wird.

Die SCR-Anlagen können prinzipiell an zwei Stellen in den Zementprozess integriert werden: zum einen hinter dem Wärmetauscher („High-Dust“, vgl. Abbildung 7), zum anderen am Ende des Prozesses direkt hinter dem Staubabscheider („Low-Dust“) (vgl. Abbildung 8).

6.2.2.1 SCR hinter dem Vorwärmer

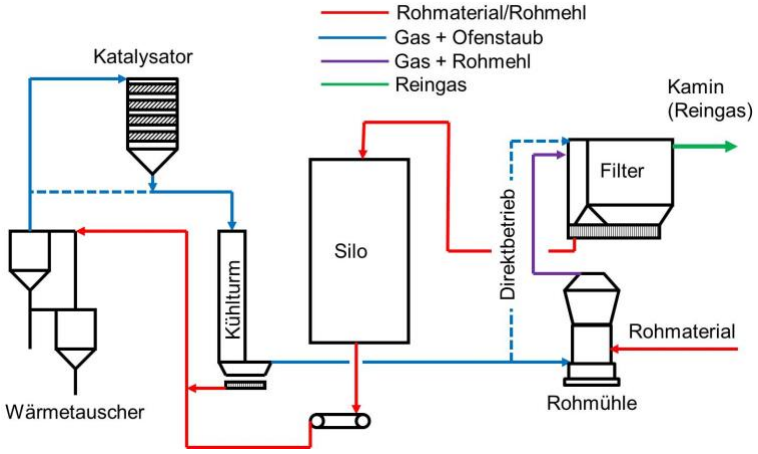
In Zementwerken weist das aus dem Vorwärmer kommende Abgas unterschiedlich hohe Staubgehalte auf. Dies hängt im Wesentlichen von der Abscheideleistung der Zyklone, vor allem des obersten Zyklons, ab. Zudem ist die Haftung der Stäube an der Oberfläche des Vorwärmers von Werk zu Werk recht unterschiedlich. Ein Problem stellen des Weiteren Katalysatorgifte wie Alkali- und Erdalkalimetalle, Arsen, Blei, Chloride oder Fluoride dar, welche die Lebensdauer der Katalysatoren wesentlich verringern können [Fuchs, 2009].

Der hohe Staubgehalt des aus dem Wärmetauscher (Zyklonvorwärmer) kommenden Rohgases ist vor allem in „High-Dust“-Anlagen eine Herausforderung, denn der Staub kann sich in den engen Waben des Katalysators ablagern und diese verstopfen und muss daher in regelmäßigen Abständen ausgeblasen werden.

Trotz des hohen Staubgehalts im Abgas hat sich gezeigt, dass die High-Dust-Variante praxistauglich ist. Mit der Anlage im Zementwerk Mergelstetten konnte in einer mehrjährigen Versuchsphase erstmalig unter Beweis gestellt werden, dass dieses Verfahren auch im Dauerbetrieb einsetzbar ist. Dabei hat sich gezeigt, dass ein Emissionsniveau von 30 mg/m_{N3} für Ammoniak und unterhalb von 200 mg NO_x/m_{N3} für Stickoxide dauerhaft erreicht werden kann [Edelkott et al., 2014]. Mittlerweile konnte die Anlagenverfügbarkeit durch Prozessoptimierungen stabilisiert und verbessert werden [VDI, 2019].

Abbildung 7: Schaltungsart „High-Dust" für den SCR-Katalysator bei Vorwärmeröfen

Der Rohmehlstrom von rechts nach links ist in roter und der Abgaspfad von links nach rechts gehend in blauer Farbe dargestellt. Die gestrichelte Linie beim Katalysator ist dessen Umgehungsleitung. Die gestrichelte Linie bei der Rohmühle zeigt den Abgasstrom bei Direktbetrieb.



Quelle: Eigene Grafik

6.2.2.2 SCR hinter dem Staubfilter am Ende des Prozesses („Low-Dust")

Hier wird der Katalysator am Ende der Abgasstrecke zwischen Hauptfilter und Kamin platziert (vgl. Abbildung 8). Im dort ankommenden Rohgas ist die Konzentration an Staub und auch an bestimmten Schwermetallen, die als Katalysatorgift wirken können, schon stark reduziert, daher auch die Bezeichnung „Low-Dust"-Anlagen.

Der Nachteil dieser Schaltung ist, dass das vom Staubfilter kommende Abgas zu kalt ist und wieder aufgeheizt werden muss, um es auf die Reaktionstemperatur im Katalysator zu bringen. So besteht etwa bei zu geringer Betriebstemperatur des Katalysators und gleichzeitig zu hoher Konzentration an Schwefeloxiden die Gefahr der Bildung von Ammoniumsulfat-Salzen. Diese können sich auf der Katalysatoroberfläche niederschlagen und dessen Aktivität herabsetzen [Schüttenhelm, 2012].

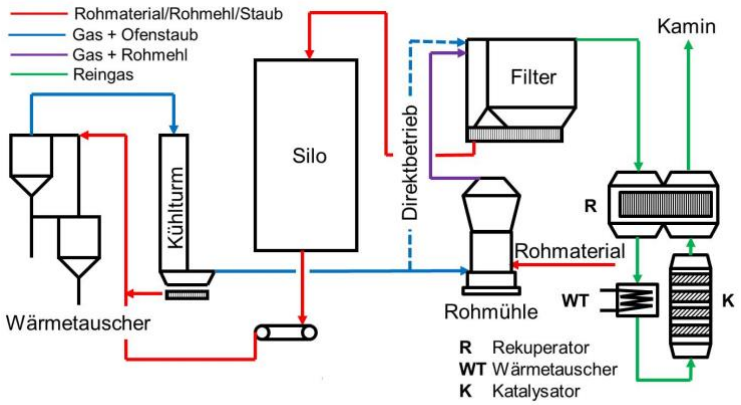
In Zementwerken mit hohen Schwefelemissionen, die mit einer Nachentschwefelungsanlage reduziert werden, sind „Low-Dust"-Anlagen die einzig mögliche Schaltungsvariante [Leibinger, 2014; Rechberger & Bodendiek, 2015]. Da der Katalysator, der die Reaktionen zwischen Ammoniak und NO_x fördert, auch die Oxidation von SO_2 zu SO_3 fördert, würden andernfalls im Katalysator störend hohe SO_3-Konzentrationen entstehen. Würde der Katalysator so betrieben werden, dass die SO_2-Oxidation möglichst gering ausfällt, müsste eine geringere NO_x-Reduktion und/oder ein höherer NH_3-Schlupf in Kauf genommen werden [Cichanowicz, 1999, zit. in Schreiber et al., 2006].

Für das Aufheizen des vom Staubfilter kommenden Gases auf die im Katalysator erforderliche Reaktionstemperatur muss Wärme zugeführt werden. Dies kann von außen geschehen (z.B. Aufheizen mit Erdgas), was ökologisch unvorteilhaft ist. Besser ist es, hierfür die vorhandene

Wärme aus einem heißen Abgasstrom zu nutzen. Bei dem in Abbildung 8 dargestellten Beispiel wird das vom Staubfilter zum Katalysator strömende Gas zuerst im Rekuperator[22] (R) (linke Seite) aufgeheizt, wobei das aus dem Katalysator austretende, noch heiße Reingas auf der rechten Seite des Rekuperators einen großen Teil der benötigten Wärme liefert. Diese reicht jedoch nicht aus, um das zum Katalysator strömende Gas auf die erforderliche Reaktionstemperatur zu bringen. Daher muss dem Gas noch weitere Wärme von außen zugeführt werden. In Abbildung 8 erfolgt dies durch den Wärmetauscher (WT) zwischen Rekuperator (R) und Katalysator (K). Die Wärme für den Wärmetauscher kann beispielsweise vom Abgas aus dem Klinkerkühler (in Abbildung 8 nicht dargestellt) stammen.

Abbildung 8: Schaltungsart „Low-Dust" für den SCR-Katalysator bei Vorwärmeröfen

Der Rohmehlstrom von rechts nach links ist in roter und der Abgaspfad von links nach rechts gehend in blauer Farbe dargestellt. Die gestrichelte Linie bei der Rohmühle zeigt den Abgasstrom bei Direktbetrieb.



Quelle: Eigene Grafik

Eine Anlage dieses Typs ist im bayrischen Zementwerk Rohrdorf mit einer Klinkerkapazität von 3.500 t pro Tag eingebaut. Neben den Regelbrennstoffen Steinkohle und Petrolkoks dürfen hier bis zu 100 % abfallbasierte Brennstoffe wie zum Beispiel aufbereitete produktionsspezifische Gewerbeabfälle aus Produktionsprozessen (BPG) und Fluff, Papierfangstoffe, Lösemittel, Dachpappe, Altreifen und auch abfallbasierte Rohstoffe wie Gießereialtsand und ammoniumhaltiger Spezialkalk eingesetzt werden [Leibinger, 2014; Rechberger & Bodendiek, 2015]. Der dort installierte SCR-Katalysator arbeitet bei etwa 260 °C. Die zusätzlich benötigte Wärme (vgl. Abbildung 8, Position WT) wird aus der Mittenluft des Klinkerkühlers entnommen. Mit dem Betrieb der Anlage konnten die Emissionen von NO_x dauerhaft auf unter 200 mg/m_{N3} und die von Ammoniak (NH_3) auf unter 30 mg/m_{N3} gesenkt werden. Dies entspricht einer Reduzierung der NO_x-Frachten um rund 76 % bzw. der Ammoniakfrachten um 90 bis 97 %. Auch konnte eine Reduzierung der TOC-Konzentration im Abgas im Bereich von 40 bis 60 % festgestellt werden [Rechberger & Bodendiek, 2015].

6.2.2.3 Erreichbare Reingaskonzentrationen

Die obigen Ausführungen sowie die Messungen an im Jahr 2017 zeigen, dass es mit der SCR-Technik grundsätzlich möglich ist, die Emissionsgrenzwerte für NO_x und für NH_3 einzuhalten. 2017 lagen in beiden Anlagen bei SCR-Betrieb über 99 % der Tagesmittelwerte unter dem NO_x-

[22] Rekuperatoren sind spezielle Wärmetauscher, bei denen die Wärme des abgebenden Mediums über eine wärmedurchlässige Sperre direkt auf das wärmeaufnehmende Medium übertragen wird (ohne Zwischenspeicherung).

Emissionsgrenzwert von 200 mg/m_{N3}. Wie Tabelle 12 zeigt, wurde der Emissionsgrenzwert für NH_3 von 30 mg/m_{N3} bei SCR-Betrieb nur maximal zu 50 % ausgeschöpft.

Tabelle 12: Mit SCR erreichte NO_x- und NH_3-Konzentrationen im Reingas

Parameter	Einheit	Low-Dust-SCR	High-Dust-SCR	Art des Mittelwertes
NO_x	mg/m_N^3	160,5	185,0	Jahresmittelwert, alle Betriebszustände
NH_3	mg/m_N^3	13,1	15,0	Tagesmittelwert, bei SCR-Betrieb
NH_3	mg/m_N^3	1,4	3,2	Jahresmittelwert, bei SCR-Betrieb

Quelle: [Eigene Zusammenstellung nach [VDI, 2019]]

6.3 Schwefeldioxid (SO_2)

In einem Zementwerk mit zu hohen Schwefeldioxid-Emissionen kommen zwei Emissionsminderungstechniken zum Einsatz, nämlich die Kalkhydratzugabe direkt in den Herstellungsprozess oder aber der Einsatz eines Nasswäschers.

6.3.1 Kalkhydratzugabe

Die Schwefeldioxid-Emission von Zementwerken kann durch Zugabe von Kalkhydrat ($Ca(OH)_2$) reduziert werden. Die optimalen Temperaturbereiche hierfür liegen zum einen unterhalb von 150 °C, zum anderen oberhalb von 350 °C bis 400 °C [VDI, 2019]. Die Zugabe erfolgt zum Rohmehl (Trocken-Additiv-Verfahren), z.B. in der Rohmühle oder bei der Ofenaufgabe, oder zum Gasstrom, z.B. in die oberste Zyklonstufe (Trocken-Sorptions-Verfahren) oder zwischen Rohmühle und Abgasreinigung [VDI, 2019]. Dabei reagiert das Kalkhydrat mit dem Schwefeldioxid zu Calciumsulfat ($CaSO_4$). Dessen Verbleib ist abhängig davon, wo die Kalkhydratzugabe erfolgt. Bei Eindüsung in den Gasstrom zwischen Wärmetauscher und Staubfilter wird das gebildete $CaSO_4$ entweder in der Rohmühle zurückgehalten (Verbundbetrieb) oder adsorbiert am Filterstaub (Direktbetrieb). Mit dem Filterstaub oder dem Rohmehl gelangt es dann wieder in das Ofensystem und wird entweder Richtung Ofen getragen oder wieder Richtung Staubfilter mitgerissen. Ein Teil passiert den Wärmetauscher und wird in den Klinker eingebunden (vgl. Schwefelkreislauf, Abschnitt 2.2.3.2). In der Regel wird die Zugabe des Kalkhydrates so geregelt, dass die Emission auf einen bestimmten Sollwert reduziert wird. Die Zugabe von Kalkhydrat bietet zudem den Vorteil, dass das Calcium enthaltende Additiv direkt in den Klinkerbrennprozess eingebunden wird.

Diese Technik eignet sich nur zur Reduktion der SO_2-Emissionen in Wärmetauscheröfen mit moderaten SO_2-Konzentrationen im Rohgas bis etwa 400, maximal bis 1.200 mg/m_{N3} [EIPPCB, 2013; VDI, 2019] (vgl. auch Abschnitt 2.2.3.2). Laut VDZ [2019b] wird an elf Ofenanlagen in Deutschland Kalkhydrat zur Minderung der SO_2-Emissionen eingesetzt.

6.3.2 Nasswäscher

Im europäischen Ausland hat sich für die Entschwefelung des Rohgases (Rauchgas) in Zementwerken auch ein Nasswäscher mit Calcium-Additiv bewährt. Er kann insbesondere bei hohen SO_2-Ausgangskonzentrationen, bei denen die Zugabe von Kalkhydrat nicht ausreicht, zur Anwendung kommen [EIPPCB, 2013]. Sein Einsatz ist allerdings mit hohen Investitionskosten und einem beträchtlichen zusätzlichen Energieverbrauch verbunden [VDZ, 2019c].

Im Nasswäscher wird das SO_2 durch eine Flüssigkeit/Suspension, die Kalk (Calciumcarbonat, $CaCO_3$) als Absorptionsmittel enthält und die in einem Sprühturm versprüht wird, aus der

Gasphase entfernt. Dabei reagiert das SO_2 mit dem Calcium des Kalks zu Sulfit ($CaSO_3$). Die anfallende Suspension wird in einem Rücklaufbehälter am Boden des Wäschers gesammelt („Sumpf"), wo das gebildete Calciumsulfit ($CaSO_3$) mit dem Sauerstoff der Luft zu Sulfat ($CaSO_4$) oxidiert wird und Calciumsulfat-Dihydrat ($CaSO_4 \bullet 2\ H_2O$) bildet. Die Summenformel des Prozesses lautet:

$$SO_2 + ½\ O_2 + 2\ H_2O + CaCO_3 \leftarrow \rightarrow CaSO_4 \bullet 2\ H_2O + CO_2$$

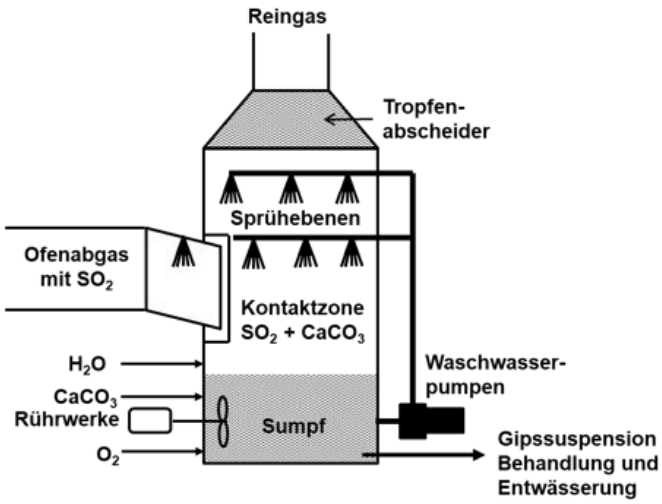
Das Dihydrat wird abgetrennt und kann je nach physikalisch/chemischen Eigenschaften als Sulfatträger (vgl. Abschnitt 2.2.6) im Zement verwendet werden. Das gereinigte Abgas wird über einen Tropfenabscheider abgeleitet, das Wasser wird in den Wäscher zurückgeführt (vgl. Abbildung 9).

Der Wäscher reduziert auch in erheblichem Maße die Gehalte an Chlorwasserstoff (HCl) und Ammoniak (NH_3) im Rohgas. Die Konzentration von Chlorwasserstoff in Zementwerksabgasen ist allerdings sehr gering (vgl. Abschnitt 5.8); diese Absorption spielt für die Qualität des Produktes REA-Gips nur eine untergeordnete Rolle.

Das Nassverfahren bietet von allen Verfahren zur Rauchgasentschwefelung (REA) die höchsten Abscheideleistungen für Schwefeldioxid und andere lösliche saure Gase bei vergleichsweise minimaler überstöchiometrischer Dosierung (d.h. es wird ein klein wenig mehr Calciumcarbonat als rechnerisch erforderlich zugegeben).

Abbildung 9: Schema eines Nasswäschers zur Minderung der Schwefeldioxidemissionen

Nasswäscher mit Calcium-Additiv



Quelle: [Eigene Grafik]

6.4 Quecksilber

6.4.1 Staubausschleusung

Quecksilber wird im Wärmetauscher gasförmig und verlässt diesen mit dem Ofenabgas nahezu vollständig. Auf dem weiteren Weg des Rohgases in Richtung Abgasreinigung sinken die Temperaturen. Dabei adsorbiert das Quecksilber an den Ofenstaub. Der weitere Verbleib hängt vom der Betriebsart ab:

- Im Verbundbetrieb („Rohmühle an", circa 90 bis 95 % der Ofenlaufzeit) wird der Ofenstaub und mit ihm das daran adsorbierte Quecksilber größtenteils mit dem Rohmehl in der Mühle

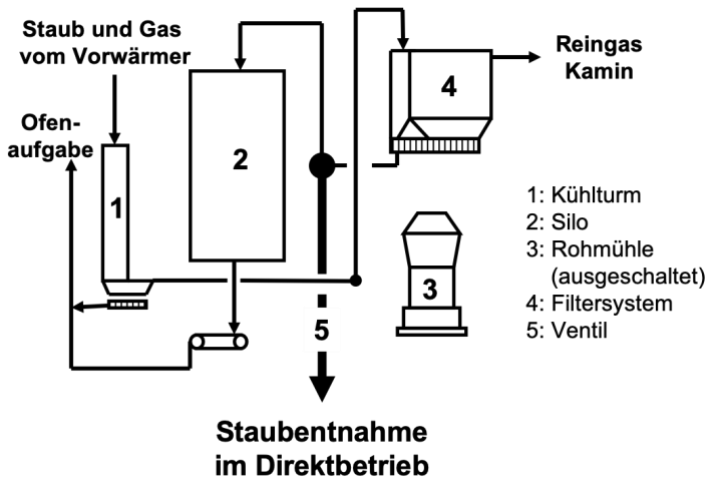
vermischt und nur ein kleiner Teil des Staubs gelangt mit dem Abgas zur Abgasreinigung. Mit dem Rohmehl-Ofenstaub-Gemisch gelangt das Quecksilber erneut zum Vorwärmer, wo es wieder verdampft. Auf diese Weise entsteht zwischen dem Vorwärmer und dem Filtersystem zur Staubabscheidung ein Quecksilberkreislauf, der auch als äußerer Kreislauf bezeichnet wird.

- Im Direktbetrieb („Rohmühle aus", Position 3 in Abbildung 10) gelangt das Rohgas mit dem Quecksilber-beladenen Ofenstaub direkt zur Abgasreinigung. Eine Vermischung des Ofenstaubs mit dem Rohmehl und Adsorption des Quecksilbers am Rohmehl-Ofenstaub-Gemisch findet nicht statt (kein Kreislauf). Daher ist die Quecksilberkonzentration hinter dem Filtersystem (Position 4) im Direktbetrieb wesentlich höher als im Verbundbetrieb [z.B. VDZ, 2008] (vgl. auch Abschnitt 5.5.1.3).

Mit Hilfe einer Staubausschleusung kann die Anreicherung von Quecksilber im äußeren Kreislauf in Grenzen gehalten werden (vgl. Abbildung 10). Dabei wird der im Direktbetrieb anfallende Staub über ein Ventil ausgeschleust, um den Quecksilberkreislauf zu entlasten und damit auch die Quecksilberemissionen über das Reingas zu reduzieren. Der ausgeschleuste Staub wird entweder dem Zement beigemischt oder in einer speziellen Anlage vom Quecksilber befreit und anschließend wieder ins System zurückgeführt.

Die Ausschleusung von Quecksilber mit dem beim Direktbetrieb anfallenden Staub dient vor allem der Reduzierung der Quecksilberemissionen über das Reingas. Die Wirksamkeit der Staubausschleusung kann durch eine Absenkung der Abgastemperatur und/oder durch das Einblasen von Aktivkohle (oder eines anderen geeigneten Adsorbens) nach dem Vorwärmer im Direktbetrieb gesteigert werden. Die Absenkung der Temperatur durch eine erhöhte Einspritzung von Wasser im Kühlturm (Position 1 in Abbildung 10) ist oft nicht möglich, da die Aufenthaltsdauer der Gase in diesem Aggregat zu kurz ist.

Abbildung 10: Staubentnahme im Direktbetrieb



Quelle: [Eigene Grafik]

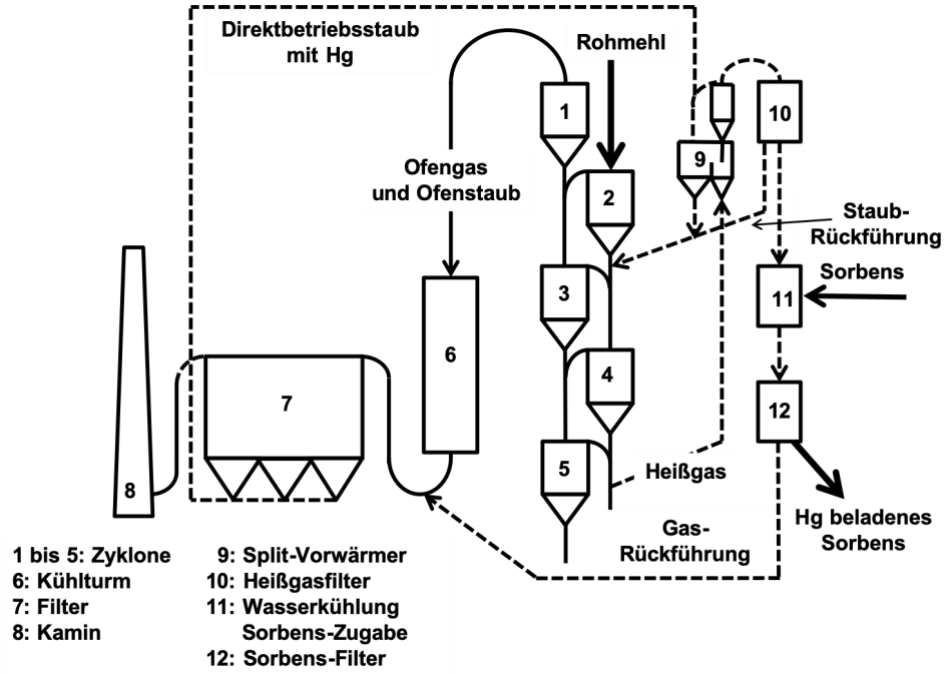
6.4.2 Behandlung des Staubes

Der ausgeschleuste Staub kann, unter der Voraussetzung, dass er nicht zu hoch mit Quecksilber angereichert ist und auch keine oder nur sehr geringe Mengen an Aktivkohle enthält, dem Zement beigemischt werden. Für den Nachweis, dass es beim Einsatz des Zementes im Beton zu

keiner ungewollten Freisetzung des Quecksilbers kommt, können sogenannte Eluatversuche durchgeführt werden. Entfällt die Möglichkeit einer Beimischung in der Zementmühle, muss der Staub entsorgt werden. Alternativ kann das Quecksilber vom abgeschiedenen Filterstaub getrennt und letzterer wieder über den Vorwärmer dem Drehrohrofen zugeführt werden.

In den USA wurde ein Verfahren zur Trennung des Quecksilbers vom Staub entwickelt, mit dem bis zu 90 % des Quecksilbers aus dem Staub entfernt werden konnten [Poling et al., 2013]. Mittlerweile werden verschiedene Verfahren für die Quecksilberabtrennung vom Filterstaub direkt im Ofensystem angeboten. Die dafür benötigte Wärme wird dabei direkt aus dem System abgeleitet. Der „saubere“ Staub und die Restgase werden wieder in den Prozess zurückgeführt.

Abbildung 11: System zur Abtrennung von Quecksilber direkt im Ofensystem, hier: Direktbetrieb



Quelle: [Eigene Grafik nach Ausführungen von A TEC, 2014]

Bei dem in Abbildung 11 dargestellten Verfahren, das seit 2018 auch in einem deutschen Zementwerk zum Einsatz kommt [Kern et al., 2015; Regierungspräsidium Tübingen, 2018][23], wird das Quecksilber in einem zusätzlichen System abgetrennt, welches direkt in das Vorwärmersystem des Zementofens integriert ist. In einem zweistufigen Split-Vorwärmer (Position 9) wird der ausgeschleuste Filterstaub mit Gas aus dem Vorwärmer auf eine Temperatur von maximal 400 °C erhitzt, wobei das Quecksilber gasförmig wird. Im Heißgasfilter (Position 10) wird der Staub vom Gas getrennt, wobei der Staub in den Vorwärmer zurückgeführt wird. Das hochkonzentrierte Gas wird anschließend auf etwa 100 bis 120 °C heruntergekühlt, wobei ein Sorbens, zum Beispiel Aktivkohle [Regierungspräsidium Tübingen, 2018], für die Quecksilberadsorption eingespritzt wird (Position 11). Das mit Quecksilber beladene Sorbens wird anschließend abgetrennt (Position 12) und entsorgt, das gereinigte Heißgas wird ins System zurückgeführt.

Die Quecksilberreduktion für das Abgas hängt von den Temperaturniveaus im Direkt- und Verbundbetrieb, vom Verhältnis zwischen Direkt- und Verbundbetrieb und von den auftretenden Quecksilberspezies (metallisches Quecksilber, ionisches Quecksilber usw.) ab.

[23] Diese Anlage im Zementwerk der Fa. Schwenk Zement AG in 89604 Allmendingen wird von der öffentlichen Hand gefördert.

Bezüglich der Quecksilberabtrennung aus dem Staub wird üblicherweise von einer Reduktionsrate von circa 80 % ausgegangen [Regierungspräsidium Tübingen, 2018].

6.5 Thallium

Das Element Thallium sowie seine Verbindungen kondensieren im Bereich der oberen Zyklonstufen bei Temperaturen zwischen 500 und 550 °C am Staub, sodass sich ein äußerer Kreislauf zwischen dem Vorwärmer und dem Filtersystem bilden kann (vgl. Abschnitt 5.6.1). Aufgrund dieses Verhaltens sowie der hohen Abscheideleistung der Filtersysteme liegen die Emissionen auf sehr niedrigem Niveau. Dieses Niveau und damit auch die Thallium-Emission kann durch eine Begrenzung der Einträge, aber auch durch eine (teilweise) Ausschleusung des Staubes im Direktbetrieb (siehe Abschnitt 6.4.1) begrenzt werden.

6.6 Gesamter organischer Kohlenstoff (TOC) und Kohlenmonoxid (CO)

Sofern die Verbrennung der zugegebenen Brennstoffe vollständig ist, sind im emittierten Abgas keine erhöhten TOC- und CO-Emissionen feststellbar. Die Emissionen an organischen Stoffen (TOC) werden vielmehr im Wesentlichen durch die im Rohmehl enthaltenen organischen Verbindungen verursacht [VDI, 2019]. Sofern abfallbasierte Rohmaterialien, die zusammen mit dem Rohmehl ins System gelangen, organische Stoffe enthalten, werden diese im Vorwärmer verdampft und mit dem Abgas ausgetragen. Aus diesem Grund ist die Zugabe von abfallbasierten Rohstoffen mit relevanten Gehalten an organischen Inhaltsstoffen über den Ofeneinlauf oder den Calcinator vorgeschrieben, d.h. sie dürfen nicht über den Rohmaterialweg zugegeben werden (siehe TA Luft Nr. 5.4.2.3).

Zur Minderung von CO- und TOC-Emissionen kann das Abgas thermisch nachbehandelt werden. Eine derartige Entwicklung ist die regenerative Nachverbrennung, auch regenerative thermische Oxidation (RTO) genannt. Abbildung 12, linker Teil, zeigt ein Schema einer RTO. Das Rohgas wird im regenerativen Wärmetauscher (Position 4 links,) im Gegenstrom vom heißen, gereinigten Abgas (Position 4 rechts) vorgeheizt. Dabei lassen sich Vorwärmwirkungsgrade von 95 bis 98 % erreichen [Svehla & Moser, 2015]. Anschließend gelangt das Rohgas in die Brennkammer, wo es auf über 850 °C aufgeheizt wird. Das geschieht entweder mit einem Brennstoff, wie Erdgas, oder durch die Oxidation von Kohlenmonoxid (CO) oder organischen Verbindungen, welche im Gas vorhanden sind, die dadurch weitgehend zu CO_2 oxidiert werden. Das Gas durchströmt anschließend den zweiten regenerativen Wärmetauscher (Position 4 rechts), gibt seine Wärme an diesen ab und verlässt als Reingas die Anlage. Wenn der Prozess der Aufnahme bzw. Abgabe von Wärme sein energetisches Optimum erreicht hat, wird die Strömungsrichtung für den regenerativen Wärmetausch durch Umschaltung der Klappen geändert. Beim Umschalten von Rohgasvorwärmung auf Reingaskühlung und -ableitung würde allerdings das im Wärmetauscher befindliche Rohgas mit dem Reingas ausgetragen. Um das Auftreten von CO-/TOC-Konzentrationsspitzen im Reingas zu vermeiden, ist daher in der Regel ein weiterer Wärmetauscher für den Spülbetrieb im Einsatz. So befinden sich die drei (oder auch fünf oder mehr) Wärmetauscher in einem rollierenden System aus Rohgasvorwärmung, Reingaskühlung und Spülbetrieb. Das Spülgas wird dem Rohgas zugegeben oder der Brennkammer zugeführt.

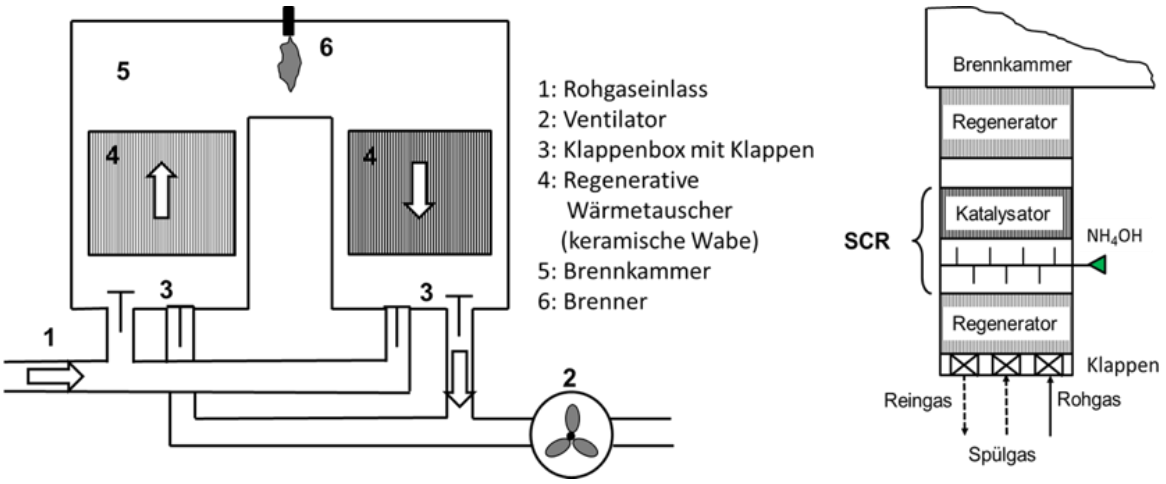
Die thermische Nachverbrennungsanlage (RTO) kann auch mit einer SCR-DeNO$_x$-Anlage gekoppelt werden. Eine derartige Anlage mit einer Kombination aus RTO und Low Dust-SCR ist seit mehreren Jahren in einem österreichischen Zementwerk in Betrieb [Lorber et al., 2015b; Mauschitz et al., 2018]. Ausgangspunkt der Entwicklung dieses Verfahrens 2008 waren die sehr hohen Konzentrationen im emittierten Abgas des Zementwerks an Kohlenmonoxid (im Mittel 7.000 bis 8.000 mg CO/m$_{N3}$ mit Spitzenwerten bis zu 18.500 mg CO/m$_{N3}$) und flüchtigen

organischen Verbindungen (70 bis 400 mg TOC/m_{N3}, mit Spitzenwerten bis zu 1.000 mg TOC/m_{N3})[24]. Bei ausreichend hohen CO-Gehalten im Abgas – in der Größenordnung von etwa 6.000 mg/m_{N3} – kann das Verfahren autotherm (ohne Zusatzfeuerung) betrieben werden [Mauschitz et al., 2018].

Abbildung 12, rechter Teil, zeigt den prinzipiellen Aufbau eines Reaktorturms. Für die gleichzeitige Reduktion der Stickoxide wird der Regenerator in zwei Lagen getrennt und ein Katalysator für die NO_x-Reduktion dazwischengeschoben. Das Rohgas gelangt in die untere Regeneratorschicht und wird dort mit der Wärme des heißen Reingases auf mindestens 240 °C aufgeheizt. In dem nachfolgenden Zwischenraum wird das Reduktionsmittel Ammoniakwasser, welches zuvor über einen Vorverdampfer geführt wird, wobei das Wasser verdampft, dem Rohgas zugemischt. Im Katalysator werden die Stickoxide dann durch Ammoniak zu elementarem Stickstoff und Wasserdampf reduziert. Anschließend gelangt das Rohgas über einen weiteren Zwischenraum in die obere Regeneratorschicht, wo das Rohgas auf etwa 850 °C aufgeheizt wird. Unter diesen Temperaturbedingungen werden die im Rohgas enthaltenen organischen Verbindungen (TOC) und Kohlenmonoxid (CO) beinahe vollständig zu CO_2 oxidiert. Das Reingas gibt auf dem Rückweg einen Teil seiner Wärme an das nachströmende Rohgas ab. Die Umschaltung der Strömungsrichtung findet etwa alle 55 Sekunden statt. Der jeweils fünfte Turm befindet sich im Spülmodus; gespült wird mit Reingas aus dem Austritt der Anlage. Das Spülgas wird anschließend der Brennkammer zugeführt [Mauschitz et al., 2018].

Abbildung 12: Vereinfachtes Verfahrensschema der Regenerativen Thermischen Oxidation (RTO) und der Kombination von RTO und SCR-DeNO$_x$

Links: Verfahrensschema Regenerative Thermische Oxidation (RTO), rechts: Kombination von RTO und SCR-DeNO$_x$



NH_4OH = Ammoniakwasser, eine wässrige Lösung von Ammoniak (NH_3)

Quelle: [Eigene Grafik, in Anlehnung an Mauschitz et al., 2018]

Mit dieser Anlage wurden zwischen 2016 und 2017 Reduktionsraten (Mittelwerte der kontinuierlich gemessenen Komponenten) von 78,5 % für Stickoxide (NO_x) (Emission: ~150 mg/m_{N3}), 99,2 % für Kohlenmonoxid (CO) und 99,7 % für flüchtige organische Verbindungen (VOC) erreicht [Mauschitz et al., 2018]. Die ermittelten Reduktionsraten der nicht kontinuierlich gemessenen organischen Verbindungen lagen jeweils im Mittel von drei Testserien bei 61,4 %

[24] Persönliche Mitteilung vom Betreiber des Zementwerks, 2019; die Messungen liefen über einen längeren Zeitraum und die Werte geben die Bereiche der Tagesmittelwerte wieder)

(PCDD/F), 82,3 % (PCB) und 96,4 % (PAK) [Mauschitz et al., 2018, hier Figur 13]. Mittlerweile kommt dieses Verfahren auch in zwei deutschen Zementwerken[25] zum Einsatz.

In einem anderen österreichischen Zementwerk wird seit mehreren Jahren eine Verfahrenskombination aus RTO und SNCR eingesetzt [Philipp, 2013]. Ausgangspunkt der Entwicklung waren auch hier hohe Emissionskonzentrationen an Kohlenmonoxid und flüchtigen organischen Verbindungen, vor allem aber Geruchsbelästigungen, die insbesondere auf die Tallage des Zementwerkes und die eingesetzten Materialien (Ton und Papierfaserstoffe) zurückzuführen waren. Seit 2001 wurden in diesem Zementwerk verschiedenste Technologien zur Geruchsreduzierung getestet. Erst ein zweimonatiger Test mit einer Pilotanlage zur Regenerativen Thermischen Oxidation (RTO) im Jahr 2009 ergab gute Ergebnisse nicht nur bei der Geruchsreduktion, sondern auch bei der Reduktion von Kohlenmonoxid (CO) und organischen Verbindungen (TOC). Im Sommer 2011 wurde dann die neue RTO mit integrierter SNCR in Betrieb genommen. In der Anlage wurden die in Tabelle 13 dargestellten Abgaswerte vor und hinter RTO ermittelt [Philipp, 2013].

Durch den Betrieb der RTO+SNCR hat sich der elektrische Energiebedarf je Tonne Klinker um circa 8 kWh erhöht [Philipp, 2013]. Umgerechnet auf Zement[26] bedeutet dies eine Erhöhung um etwa 5,6 %. Seit der Inbetriebnahme konnte der Verbrauch an Erdgas hingegen von 1,5 auf 0,5 m_{N3} gesenkt werden. „Dies liegt vor allem in der Einsatzmöglichkeit andere(r) Ersatzbrennstoffe und sekundärer Rohstoffe mit einem höheren Anteil an organischen Verbindungen" [Philipp, 2013]. Zudem werden bis zu fünf Liter Ammoniaklösung (25 %ig) pro Tonne Klinker benötigt, um eine Emission von 200 mg NO_x/m_{N3} am Kamin zu erreichen [Philipp, 2013].

Tabelle 13: Reduzierung verschiedener Abgaskomponenten durch kombinierte RTO/SNCR

Parameter	Einheit	Abgas vor RTO	Abgas hinter RTO	Reduktion
NO_x	mg/m³	350	< 200	>40%
NH_3	mg/m³	< 50	< 10	>80%
CO	mg/m³	3.000-10.000	< 100	>95%
TOC	mg/m³	500-1.500	< 20	>95%
Geruch	OU*	> 5.000	< 200	>95%

*) OU = Die Europäische Geruchseinheit (Odor Unit) ist die in Europa übliche Maßeinheit zur Quantifizierung von Gerüchen. Sie wird in der Norm EN 13725:2003-07 standardisiert.
Quelle: [Daten aus Philipp (2013), Reduktion: eigene Berechnung]

[25] Werk Geseke (Dyckerhoff) und Werk Allmendingen (Schwenk), Stand Oktober 2019.
[26] Eine Tonne Klinker wird zu 1,3 t Zement. 8 kWh/t Klinker entsprechen 6,2 kWh/t Zement. Der elektrische Bedarf für die Erstellung von einer Tonne Zement beträgt rund 110 kWh [vgl. Tabelle 3]. 6,2/110,9 = 5,6 %.

7 Qualitätssicherung beim Einsatz abfallbasierter Brennstoffe

7.1 Grundsätze

Der ökologisch sinnvolle Einsatz von abfallbasierten Abfällen (und Rohstoffen) gelingt vor allem dann, wenn gewisse Grundsätze und Anforderungen des Gesetzgebers erfüllt werden. So fallen abfallbasierte Brennstoffe weiterhin unter das Abfallrecht und dürfen nur in geeigneten, zugelassenen und überwachten Anlagen entsprechend der Abfallhierarchie vorrangig verwertet oder ansonsten beseitigt werden. Die wichtigsten Grundprinzipien für den Einsatz abfallbasierter Brennstoffe und Rohstoffe sind:

- Die Inhaltsstoffe der verwendeten Abfallmaterialien dürfen den Produktionsbetrieb nicht wesentlich negativ, z.B. durch vermehrte Ansatzbildung, Verstopfungen usw., beeinflussen. So haben die Feuchte (Wassergehalt), der Aschegehalt, der Gehalt an Schwefel, Alkalien und Halogenen, der Heizwert usw. erheblichen Einfluss auf den Brennprozess. Es gibt auch abfallbasierte Brennstoffe, die auch gerade wegen ihres Aschegehaltes geschätzt werden, da Rohmaterialien eingespart werden können.

- Durch entsprechende Vorsorgemaßnahmen ist sicherzustellen, dass physikalische oder chemische Eigenschaften der eingesetzten Stoffe, wie Flammpunkt, pH-Wert, der Gehalt an Schwermetallen oder organischen Stoffen (z.B. PCB, PAK, Pestizide), weder die Sicherheit noch die Gesundheit der Beschäftigten gefährden.

- Die Inhaltsstoffe der verwendeten Materialien dürfen die Qualität des Produktes Zement nicht negativ beeinflussen. Gemäß § 6 Abs. 2 KrWG (2012) ist bei der Frage, ob die Verwertung oder die Beseitigung eines Abfalls die bessere Alternative darstellt, auch der Aspekt der Anreicherung von Schadstoffen im Erzeugnis – in diesem Fall also im Klinker bzw. Zement – zu berücksichtigen.

- Bei der Verwendung abfallbasierter Brennstoffe darf es – wie auch beim Einsatz von Regelbrennstoffen – zu keiner Überschreitung der zulässigen Emissionsgrenzwerte kommen. Die Genehmigungsbehörde kann auf Antrag des Betreibers aber höhere Emissionsgrenzwerte für Kohlenmonoxid, Gesamtkohlenstoff, Schwefeldioxid, Ammoniak oder Quecksilber genehmigen, allerdings nur, sofern diese Ausnahmen auf Grund der Zusammensetzung der natürlichen Rohstoffe erforderlich sind. Damit hat der Gesetzgeber auch implizit ausgeschlossen, dass höhere Emissionswerte allein aufgrund der Mitverbrennung von Abfällen zugelassen werden dürfen [17. BImSchV, 2003, hier Anlage 3]. Auch für andere Abgasparameter als die vorgenannten sollte mit dem Einsatz abfallbasierter Brennstoffe keine Erhöhung der Abgasemissionen im Vergleich zum Einsatz von Regelbrennstoffen verbunden sein.

Nicht jeder Abfall bzw. abfallbasierte Brennstoff ist für den Einsatz in der Klinkerproduktion geeignet, daher muss in jedem Einzelfall bzw. bei jedem Werk sehr genau geprüft werden, welche Abfälle welcher Qualität an welcher Zugabestelle eingesetzt werden können. In Deutschland gibt es allerdings keine allgemeingültigen Vorgaben für den Einsatz abfallbasierter Brennstoffe (beispielsweise in Form eines Leitfadens). Im Rahmen von Genehmigungsverfahren

zur Beantragung von abfallbasierten Einsatzstoffen werden von Seiten der Behörde in der Regel zulässige Abfallarten (Positivliste von Abfallschlüsselnummern nach Europäischem Abfallkatalog, EAK, bzw. deutscher Abfallverzeichnisverordnung, AVV)) und/oder maximal tolerierbare Schadstoffgehalte (z. T. auch Perzentilwerte) individuell festgelegt. Hierbei wird beispielsweise auf den Leitfaden des nordrhein-westfälischen Umweltministeriums [MUNLV NRW, 2005], siehe Anhang B, oder das Gütezeichen für Sekundärbrennstoffe RAL-GZ 724 [BGS, 2014], siehe Anhang C, zurückgegriffen.

Für den Betreiber sind die immissionsschutzrechtlichen Genehmigungen maßgeblich. Eine ältere Untersuchung hat ergeben, dass sich die Festlegungen in den immissionsschutzrechtlichen Genehmigungen erheblich unterscheiden. Bei 21 Anlagen war die Liste der genehmigten abfallbasierten Brennstoffe (Abfälle mit Abfallschlüsselnummern) sehr begrenzt, während bei sieben Anlagen keine Regelung zu finden und bei sechs Anlagen eine sehr große Anzahl von unterschiedlichen abfallbasierten Brennstoffen genehmigt war, in einem Fall sogar mehr als 300 unterschiedliche Abfälle [Schönberger, 2020]. Unter anderem war auch der Einsatz von gefährlichen Abfällen wie u.a. verunreinigtes Filtermaterial oder verbrauchte Adsorbenzien, die mit gefährlichen Stoffen belastet sind, kontaminiertes Altholz, halogenhaltiger Filterkuchen oder Schlämme, die u.a. halogenierte Lösemittel enthalten, möglich (vgl. Tabelle 2 auf Seite 31).

7.2 Überwachung der Qualität von Abfällen oder abfallbasierten Brennstoffen in der Zementindustrie

7.2.1 Beste verfügbare Technik (BVT)

In den Vorgaben der 17. BImSchV betreffend die Dokumentations- und Eigenüberwachungspflichten nach 17. BImSchV sind auch die zu ergreifenden Vorsichtsmaßnahmen hinsichtlich der Anlieferung und Annahme von Abfällen geregelt (vgl. Abschnitt 3.2.4).

Das BVT-Merkblatt zur Zementherstellung [Europäische Kommission, 2013] enthält ebenfalls Vorgaben zur Überwachung der Abfallqualität. Allerdings könnten diese qualitativen BVT-Schlussfolgerungen für Zementwerke weniger stark bindend sein als die mit BVT verbundene Emissionswerte oder -wertebereiche (vgl. Tabelle 7 auf Seite 52 ff.), da bei der nationalen Umsetzung mehr Interpretationsspielraum und damit auch Ermessensspielraum besteht [Umweltbundesamt, 2019b].

Beste verfügbare Technik BVT 11 ist laut den Schlussfolgerungen des BVT-Merkblatts zur Zementherstellung [Europäische Kommission, 2013] die Anwendung der in Tabelle 14 genannten Maßnahmen/Techniken zur Gewährleistung der Eigenschaften der als Rohstoff und/oder Brennstoff im Zementofen einzusetzenden Abfälle und zur Minderung von Emissionen.

BVT ist zudem, „ein Sicherheitsmanagement für die Handhabung, Lagerung und Zuführung von gefährlichen Abfällen anzuwenden, beispielsweise in Form eines risikobasierten Ansatzes für die Kennzeichnung, Kontrolle, Beprobung und Untersuchung der zu handhabenden Abfälle entsprechend ihrer Herkunft und Art“ (BVT 13).

Entsprechende Maßnahmen zur Qualitätssicherung beim Abfalleinsatz in Zementwerken sind in der VDI 2094 [VDI, 2019] enthalten (vgl. Abschnitt 7.2.2).

Tabelle 14: BVT 11: Überwachung der Abfallqualität

Buchstabe	Maßnahme/Technik
a	Anwendung von Qualitätssicherungssystemen, um die Eigenschaften der als Rohmaterial und/oder Brennstoff im Zementofen einzusetzenden Abfälle zu gewährleisten und diese Abfälle auf folgende Kriterien hin zu prüfen: I. konstante Qualität; II. physikalische Eigenschaften wie Emissionsverhalten, Korngrößenverteilung, Reaktivität, Brennbarkeit, Heizwert; III. chemische Eigenschaften wie Chlor-, Schwefel-, Alkali-, Phosphatgehalt und Gehalt an relevanten Metallen.
b	Kontrolle der relevanten Parameter, wie des Gehalts an Chlor, relevanten Metallen (z. B. Cadmium, Quecksilber, Thallium), Schwefel und Halogenen insgesamt, bei jedem Abfall, der als Rohmaterial und/oder Brennstoff im Zementofen eingesetzt werden soll
c	Durchführung einer Qualitätssicherung bei jeder Abfallcharge

Quelle: Schlussfolgerungen der EU-Kommission zum BVT-Merkblatt Zement [Europäische Kommission, 2013]

7.2.2 Qualitätssicherung beim Abfalleinsatz nach VDI 2094

Das Qualitätssicherungskonzept nach VDI 2094 [VDI, 2019] zur sicheren und umweltfreundlichen Verwertung abfallbasierter Roh- und Brennstoffe ist entsprechend der Bedingungen des Einzelfalls zu erstellen. Dabei spielen Art, Herkunft und Menge des Materials eine wichtige Rolle, ebenso die Homogenität des Materials. So kann die Zusammensetzung von kontaminiertem Material (z.B. von einer Deponie oder kontaminierte Böden) stark schwanken. Die Vorgaben zur Qualitätskontrolle und die Auswahl der zu analysierenden Komponenten erfolgt dann nach ggf. vorhandenen Kenntnissen über und Erfahrungen mit den entsprechenden abfallbasierten Materialien sowie der gesetzlichen Vorgaben, den einschlägigen Leit- und Richtlinien sowie den Bestimmungen des Genehmigungsbescheids. Das Qualitätsmanagementkonzept umfasst die Schritte

- Eingangskontrolle
- Probenahme laut spezifischem Probenahmeplan
- Regelmäßige Analysen für jede neue Abfallcharge auf ihre Zusammensetzung

Regelmäßige Analysen beinhalten nach VDI 2094 insbesondere Untersuchungen zu Heizwert und Feuchte, Gehalt an Chlor, Schwefel-, Alkalien, Phosphat, an relevanten Metallen und Halogenen und gegebenenfalls an relevanten (toxischen) organischen Inhaltsstoffen. Als „Mindestprogramm“ empfiehlt die VDI 2094 Analysen zur Bestimmung der Materialfeuchte, des Aschegehalts und der Gehalte an Chlor Schwefel, gesamter organischer Kohlenstoff (TOC) und an relevanten metallischen Spurenelementen (Hg, Cd, Tl, Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V und Sn). Bei Verdacht auf relevante Gehalte an (toxischen) organischen Verbindungen empfiehlt die VDI 2094 als „Mindestprogramm“ Analysen zur Bestimmung der Gehalte an den (hoch-)toxischen Verbindungen PCCD/F, PCB, leichtflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe (LCKW), BTEX und PAK inklusive Benzo(a)pyren [VDI, 2019].

7.2.3 Beispiel: Ablauf einer Werkskontrolle

In der Regel schließen der Abfallerzeuger bzw. Abfalllieferant und das annehmende Zementwerk einen Vertrag über Art, Menge und Beschaffenheit der Abfälle bzw. abfallbasierten Brennstoffe (und Rohstoffe). Die Annahmebedingungen des Zementwerks mit Beschreibung der

Eigenschaften und maximal zulässigen Konzentrationen an Inhalts- und Schadstoffen sind üblicherweise Vertragsbestandteil für die Abfalllieferanten. Diese sogenannten „Spezifikationen" dienen dem Schutz der Anlage und der Beschäftigten, dem Erhalt der Produktqualität sowie der Verhinderung von erhöhten oder übermäßigen Emissionen (z.B. an Quecksilber). In der Regel hat der Lieferant für den Nachweis, dass die gelieferten Materialien den Spezifikationen entsprechen, den Analysenbefund eines akkreditierten Labors beizubringen. Laut VDI 2094 sollten die Unterlagen des Aufbereitungsbetriebs und des Lieferanten Angaben über den vollständigen Weg des Abfalls von der Anfallstelle mit den vorgesehenen Qualitätskontrollen, die Beprobung- und Analysenhäufigkeit sowie Analysenumfang des erzeugten Abfallstoffs, vorliegende Zertifizierungen sowie Angaben zu den eingesetzten Einzelabfällen enthalten [VDI, 2019].

Schon aus eigenem Interesse und im Hinblick auf die Auflagen und Nebenbestimmungen des Genehmigungsbescheids und wegen möglicher Haftungsfragen wird der Betreiber die Deklarationsangaben des Lieferanten überprüfen. Bei jeder einzelnen Lieferung wird bei der Eingangskontrolle wird geprüft, ob die gelieferten Materialien den Spezifikationen entsprechen. So kann auch sichergestellt werden, dass die internen Arbeitsschutzbestimmungen eingehalten sind und Aufzeichnungen für zukünftige Anfragen, Haftungsfragen etc. vorliegen.

Bei Ankunft der Anlieferung findet eine Annahmekontrolle statt. Die administrative Kontrolle beinhaltet die Überprüfung der Begleitpapiere (Herkunft, Art und Menge des Materials, Abfallcode, Versanddatum etc.), die Identifikation des Frachtfahrzeuges (Kennzeichen, Name und Vorname des Fahrzeugführers) sowie die Kontrolle der Zertifikate des angelieferten Materials (physikalische und chemische, sicherheits- und gesundheitsrelevante Angaben). Bei der Sichtkontrolle wird das Material auf Aussehen, Konsistenz, Farbe und Geruch geprüft und mit der Beschreibung in der Spezifikation verglichen. Die angenommenen Chargen werden mit Lieferschein und Mengenangabe im Betriebstagebuch dokumentiert. Zur weiteren Kontrolle entnimmt das Werkspersonal eine repräsentative Probe des Materials. Ausnahmen können bei Materialien gemacht werden, deren Zusammensetzung bekannt ist und die sich nicht wesentlich ändern kann, z.B. Altreifen. Von der entnommenen Probe wird eine Schnelluntersuchung auf je nach Abfallart relevante Schadstoffe durchgeführt, beim Altöl z.B. auf Chlor und PCB. Basierend auf den Resultaten dieser Untersuchung wird die Entscheidung über Annahme oder Rückweisung der Lieferung getroffen und die Ergebnisse dieser Eigenüberwachung werden dokumentiert. Entsprechend den Vorgaben im Genehmigungsbescheid – ein Beispiel siehe im folgenden Abschnitt – wird eine regelmäßige Beprobung und Analyse der abfallbasierten Brennstoffe durchgeführt. Die werkseigenen Analyseergebnisse der Proben werden zur Verifizierung von Zeit zu Zeit durch eine Parallelanalyse durch ein akkreditiertes externes Labor überprüft. Analysen, die das Werkslabor mangels geeigneter Ausrüstung nicht selbst ausführen kann, werden an ein akkreditiertes externes Labor vergeben. Zudem werden Rückstellproben für die behördliche Überwachung entnommen und unter geeigneten Bedingungen gelagert.

7.2.4 Beispiel: Regelungen im Genehmigungsbescheid

Auch in den Auflagen und Nebenbestimmungen des Genehmigungsbescheids für die Mitverbrennung von abfallbasierten Rohstoffen sind oftmals definierte Prüf- und Analysenvorschriften enthalten. Das folgende Beispiel stammt aus dem Genehmigungsbescheid eines deutschen Zementwerks [LLUR S-H, 2012, S. 8]:

„Vor-Ofen-Probe" für feste Ersatzbrennstoffe

Je Schicht ist an den einzelnen Dosierstationen eine „vor-Ofen-Probe" zu nehmen. Daraus ist eine Vierzehntage-Durchschnittsprobe zu bilden, die auf folgende Parameter zu analysieren ist:

- Wassergehalt, Aschegehalt, Heizwert
- SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, MgO, K_2O, Na_2O, SO_3
- Cadmium (Cd), Thallium (Tl), Quecksilber (Hg), Chrom (Cr)
- Chlor, Schwefel.

Die Analysen sind zu dokumentieren. Die Dokumentation ist 3 Jahre aufzubewahren."

8 Rohstoffliche Verwertung von Abfällen

8.1 Stand des Einsatzes abfallbasierter Rohstoffe (AbR) in der Zementindustrie

Die für die Zementproduktion wichtigsten Rohstoffe sind Kalkstein und Ton. 2018 wurden für die Produktion von 33,655 Mio. t Zement 51,3 Mio. t Rohstoffe eingesetzt [VDZ, 2019b]. Umgerechnet werden damit für die Produktion von 1 t Zementklinker rund 1,5 t Rohstoffe benötigt, davon gut 1,1 t Kalkstein und Ton oder deren natürlich vorkommendes Gemisch („Kalkmergel") [Eigene Berechnung basierend auf Daten in VDZ, 2019b]. Bei einer Jahresproduktion von rund 24,5 Mio. t Klinker in 2018 [VDZ, 2019b] sind das gut 37 Mio. t Rohstoffe. Das Vorkommen dieser natürlichen Rohstoffe ist endlich, zudem sind mit deren Förderung Eingriffe in den Naturhaushalt, u.a. die Inanspruchnahme von Flächen und Einfluss auf die Biodiversität, verbunden. Daher ist es ökologisch sinnvoll, diese primären Rohstoffe durch Nebenprodukte aus anderen Industriezweigen wie etwa Hüttensand (vgl. Textbox unten) oder abfallbasierte Rohstoffe zu ersetzen. Tabelle 15 gibt einen Überblick über den Einsatz von industriellen Nebenprodukten bzw. abfallbasierten Rohstoffen in der deutschen Zementindustrie. Die Entwicklung zeigt seit 2009 stark gestiegene Einsatzmengen vor allem für Hüttensand, während die abfallbasierten Rohmaterialien stabil geblieben sind oder abgenommen haben (vgl. Tabelle 15).

Hüttensand und Hochofenstückschlacke

Hüttensand und Hochofenstückschlacke zählen zu den Hochofenschlacken. Sie fallen als Nebenprodukt der Roheisenerzeugung an. Sie bestehen zu einem Großteil aus Kalk (CaO), Tonerde (Al_2O_3) und Siliziumdioxid (SiO_2. Ihre Aufgabe ist die Bindung von Verunreinigungen des Eisenerzes (vorwiegend Tonerde und Sand) sowie der Kokskohle. Je nach Art und Geschwindigkeit der Abkühlung fällt die entstehende Schlacke als Hochofenstückschlacke (langsame Abkühlung) oder als glasartiger Hüttensand (schnelles Abkühlen mit Wasser) an [Steger et al., 2019].

Hüttensand und Hochofenstückschlacke werden von verschiedenen Seiten als Produkt und nicht als Abfall eingestuft [MVW Lechtenberg, 2019]. So ist z.B. laut Erlass des nordrhein-westfälischen Umweltministeriums [MUNLV NRW, 2006] Hüttensand als Produkt anzusehen: „Die Anwendung der Abgrenzungskriterien führt dazu, dass für die Schlackearten Hochofenstückschlacke und Hüttensand der ThyssenKrupp Stahl AG insbesondere mit der Verwendung als Baustoff bzw. Grundstoff der Zementherstellung regelmäßig die Abfalleigenschaft zu verneinen und die Produktqualität zu bejahen ist."

Die EU-Kommission sieht Hüttensand ebenfalls nicht als Abfall an. Annex 1 der Mitteilung der Kommission an den Rat und das Europäische Parlament zu Auslegungsfragen betreffend Abfall und Nebenprodukte vom 21.02.2007 [Europäische Kommission, 2007] besagt: „Bei der Eisenherstellung fällt gleichzeitig auch Hochofenschlacke an. Der Produktionsprozess von Eisen ist darauf ausgerichtet, der Schlacke die erforderlichen technischen Merkmale zu verleihen. Zu Beginn des Produktionsprozesses wird entschieden, welche Art von Schlacke anfallen soll. Außerdem besteht bei einer bestimmten Zahl genau festgelegter Endverwendungszwecke Gewissheit über die Verwendung, und die Nachfrage ist hoch. Hochofenschlacke kann direkt nach Abschluss des Produktionsprozesses verwendet werden, ohne dass eine weitere Bearbeitung, die nicht integraler Bestandteil des Produktionsprozesses ist (wie z. B. das Zerstoßen zur Erzielung der geeigneten Korngröße), notwendig wird. Dieses Material fällt also nicht unter die Definition von Abfall."

Die abfallbasierten Rohmaterialien oder Rohstoffe werden dem Prozess teils über den Rohmehlweg, d.h. über das Mischbett oder vor oder direkt in der Rohmühle zugesetzt – wie Gießereialtsande, Walzzunder oder Kalkschlämme aus der Trinkwasseraufbereitung. Sie durchlaufen dann den gesamten Prozess, d.h. die Rohmühle, den Zyklonvorwärmer und schließlich denn Brennprozess im Drehrohr. Abfallbasierte Rohmaterialien (wie Gießereialtsande oder Spezialkalk[27]), die über die Mehlleitung eines Zyklons der untersten Zyklonstufe aufgegeben werden, durchlaufen ebenfalls den Brennprozess im Drehrohr. Andere Rohstoffe wie Hüttensand oder Flugasche werden dem Klinker hingegen erst in der Zementmühle zugeschlagen.

In wieweit primäre Rohstoffe durch den Aschegehalt der abfallbasierten Brennstoffe (z. B. Ersatzbrennstoffe, vgl. [CUTEC, 2016]) substituiert werden können, hängt im Einzelfall von der vorgegebenen Rohstoffsituation des jeweiligen Werks, z. B. vom $CaCO_3$-Gehalt des Kalksteinvorkommens, sowie auch von den existierenden Genehmigungsauflagen ab [VDZ, 2002b]. Auch vor dem Hintergrund von zunehmenden Flächennutzungskonflikten beim Abbau von Primärrohstoffen [IG BAU et al., 2013] kann die Nutzung von abfallbasierten Brennstoffen als zusätzliche Rohstoffquelle zur Schonung primärer Ressourcen beitragen.

8.2 Emissionen aus den Rohmaterialien

Der Einsatz abfallbasierter Rohmaterialien ist vorausschauend zu planen. So können abfallbasierte Rohstoffe „im Vergleich zu natürlichen Rohmaterialien je nach Herkunft zum Teil deutlich höhere Gehalte an organischen Bestandteilen aufweisen. Dabei kann es sich – abhängig von der Herkunft der Stoffe – beispielsweise um Phenole, polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe oder Benzol, aber auch elementaren Kohlenstoff handeln. Der Gehalt an TOC kann bei alternativen Rohstoffen unter Umständen mehrere Massenprozent betragen" [VDZ, 2015].

Soweit abfallbasierte Rohmaterialien/-stoffe organische Stoffe enthalten und über die Rohmehlroute zugeführt werden, werden die organischen Verbindungen bei den graduell ansteigenden Temperaturen in den Zyklonvorwärmerstufen in der Regel verdampft und mit dem Abgasstrom mitgerissen. Je nach Abgastemperatur und Adsorptionseigenschaften des jeweiligen organischen Stoffes werden sie dann entweder im Staubfilter zurückgehalten und gelangen mit dem Staub wieder in den Wärmetauscher, wo sie erneut ausgetrieben werden (Rezirkulation), oder sie werden emittiert. Daher ist die Eignung jedes einzelnen Stoffstroms durch Untersuchungen zur Zusammensetzung und dem Emissionsverhalten der einzelnen Materialien vor deren großtechnischer Verwendung im jeweiligen Einzelfall zu prüfen und die Zugabestelle auf den jeweiligen Stoffstrom abzustimmen.

Wichtige Erkenntnisse zum Ausgasungsverhalten von Stoffströmen können z.B. mittels des sogenannten Austreibversuchs gewonnen werden [Waltisberg, 1998, Zunzer, 2002; Waltisberg & Weber, 2020]. Mit diesem Verfahren kann auch die mögliche Freisetzung kritischer Stoffe, wie etwa verschiedene polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe oder Chlorbenzole, untersucht werden [Waltisberg, 1998]. Basierend auf den Ergebnissen können dann die grundsätzliche Eignung festgestellt und die optimale Zugabestelle bestimmt werden. Alternativ können diese organischen Stoffe auch mittels Gaschromatographie, gekoppelt mit einem Massenspektrometer (GC/MS), identifiziert werden. Dies ist aber aufwändig und angesichts der vielen Tausend organischen Verbindungen eine Herausforderung.

In vielen Fällen sind im getesteten abfallbasierten Rohmaterial keine oder nur sehr geringe Gehalte an flüchtigen Bestandteilen enthalten. Es gibt allerdings auch abfallbasierte

[27] Z.B. Werk Rohrdorf [Rechberger & Bodendiek, 2014]

Rohmaterialien, aus den insbesondere organische Schadstoffe ausgetrieben und mit dem Abgas emittiert werden können. Die folgenden zwei Beispiele aus dem europäischen Ausland illustrieren, wie wichtig die genaue Kenntnis über die Zusammensetzung und das Ausgasungsverhalten der eingesetzten Stoffströme ist, um einen Schadstoffaustrag in die Umwelt zu vermeiden. In den 1990er Jahren wurden in einem belgischen Zementwerk dem System sogenannte Kohlerückstände („so-called coal residues") dem Prozess über die Rohmehlroute zugeführt. Diese Rückstände enthielten auch kontaminiertes Baggergut aus Flüssen, das erhöhte Gehalte an polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen und Furanen (PCDD/F) aufwies. Dies führte zu stark überhöhten PCDD/F-Emissionen im Abgas (3 bis 7 ng I-TEQ/m_{N3}). In der Folge wurde dort eine bis heute betriebene Langzeitprobenahme für PCDD/F eingeführt [Reinmann et al., 2006, 2008, 2010].

Vor wenigen Jahren gab es einen weiteren Fall in Österreich. Dort wurde sogenannter Blaukalk, ein hauptsächlich aus Calciumhydroxid („Löschkalk") bestehender Rückstand aus der Acetylen-Herstellung, der erheblich mit Hexachlorbenzol (HCB) verunreinigt war, aus einer Altdeponie entnommen und dem Klinkerprozess über die Rohmehlroute zugeführt. Wie die vorgenannten PCDD/F verdampfte das HCB im Zuge der Rohmehlvorwärmung und wurde, trotz seiner Adsorption an den Filterstaub, in erheblichen Mengen emittiert. Dies führte in der Folge zur erheblichen Kontamination des Grünlandes, der Kühe, deren Milch sowie der Menschen [Funk et al., 2015; Lorber et al., 2015b; Gasteiner et al., 2016].

Sowohl die TA Luft von 2002 als auch der Novellierungsentwurf aus 2018 [BMU, 2018a] und die 17. BImSchV berücksichtigen die Möglichkeit der Emission von organischen Stoffen aus verunreinigten Rohstoffen. Laut 17. BImSchV Anlage 3 kann die Genehmigungsbehörde auf Antrag des Betreibers höhere Emissionsgrenzwerte für Kohlenmonoxid, Gesamtkohlenstoff, Schwefeldioxid oder Quecksilber genehmigen, sofern diese Ausnahmen auf Grund der Zusammensetzung der natürlichen Rohstoffe erforderlich sind. Für andere als die genannten vier Parameter sind keine Ausnahmen vorgesehen. Hinsichtlich abfallbasierter Rohstoffe besagt die TA Luft in Ziffer 5.4.2.3 „Anlagen zur Herstellung von Zementklinker oder Zementen": „ORGANISCHE STOFFE – Die Anforderungen der Nummer 5.2.5 finden keine Anwendung. Soweit Abfälle mit relevanten Gehalten an organischen Inhaltsstoffen als Rohstoffe eingesetzt werden, deren Einsatz nicht in der 17. BImSchV, in der jeweils gültigen Fassung, geregelt ist, soll eine Zugabe über den Ofeneinlauf oder den Calcinator erfolgen". So wurde beispielsweise in einer immissionsschutzrechtlichen Genehmigung verfügt, dass Gießereialtsand und Papierschlämme – beides Abfälle, die in Tabelle 15 aufgeführt sind – aufgrund der organischen Verunreinigungen der Sekundärfeuerung zuzuführen sind [Schönberger, 2020].

Am Abgaskamin lässt sich nicht feststellen, ob erhöhte Emissionen an CO oder TOC aus den natürlichen oder abfallbasierten Rohstoffen stammen. Eine gute Möglichkeit, den Beitrag der natürlichen Rohstoffe zur TOC- und CO-Emission zu ermitteln, sind sogenannte Austreibversuche. So kann, soweit abfallbasierte Rohmaterialien dem System über die Rohmehlroute zugeführt werden sollen, beispielweise der Austreibversuch auf organische Verunreinigungen [Waltisberg, 1998; Zunzer, 2002; Waltisberg & Weber, 2020] oder eine ähnliche geeignete Methode dazu beitragen, die geeignete Zugabestelle zu ermitteln und so die unerwünschte Emission von organischen (Schad-)Stoffen zu vermeiden. Diese Methodik hat sich in der betrieblichen Praxis bewährt und wurde in Deutschland und anderen europäischen Staaten auch von den zu ständigen Behörden akzeptiert [ECRA, 2019]. Eine verstärkte Berücksichtigung dieser Methodik in den immissionsschutzrechtlichen Genehmigungen und im behördlichen Vollzug – mit einem auf die eingesetzten Abfallarten abgestimmten Prüfumfang – dürfte mehr Sicherheit für Behörden und Betreiber beim Einsatz abfallbasierter Materialien schaffen.

Tabelle 15: Einsatz abfallbasierter Rohmaterialien und industrieller Nebenprodukte (hier: Hüttensand) von 2009 bis 2018 in 1.000 t

Gruppe	Abfallbasierte Rohmaterialien - wesentliche Beispiele	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018
Ca	Calcium-haltige Rohmaterialien, wie Kalkschlämme aus der Trinkwasseraufbereitung und Abwasserbehandlung, Kalkhydrat, Porenbetongranulat und Calciumfluorid	64	62	51	59	74	75	81	70	81	75
Si	Silicium-haltige Rohmaterialien										
Si	Gießereialtsand	101	148	159	159	158	174	178	160	182	204
Si-Al	Calcium/Aluminium-haltige Rohmaterialien										
Si-Al	Bentonit/Kaolinit	47	41	39	38	43	35	26	22	16	21
Si-Al	Rückstände aus der Kohleaufbereitung										
Fe	Eisen-haltige Rohmaterialien aus der Eisen- und Stahlindustrie, wie z.B. Kiesabbrand, verunreinigtes Erz, Eisenoxid-Flugasche-Gemisch, Stahlwerksstäube, Walzzunder	110	92	106	79	104	103	95	92	93	69
Si-Al-Ca	Silicium/Aluminium/Calcium-haltige Rohmaterialien										
Si-Al-Ca	Hüttensand	4.480	5.365	5.844	5.927	6.303	6.948	6.821	7.244	7.896	7.696
Si-Al-Ca	Flugasche	311	316	321	222	313	313	341	283	243	253
Si-Al-Ca	Ölschiefer	230	263	168	142	138	118	113	136	123	145
Si-Al-Ca	Trass	25	29	38	23	32	31	32	32	38	35
Si-Al-Ca	Sonstige abfallbasierte Si-Al-Ca-haltige Rohmaterialien wie Papierreststoffe, Aschen aus Verbrennungsprozessen, Mineralische Reststoffe (z.B. ölverunreinigte Böden)	50	39	21	17	32	46	58	49	23	57
Al	Aluminium-haltige Rohmaterialien aus der Metallindustrie, wie Aufbereitungsrückstände von Salzschlacken und Aluminiumhydroxid	47	55	75	65	47	60	28	44	37	27

Gruppe	Abfallbasierte Rohmaterialien - wesentliche Beispiele	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018
S	Schwefel-haltige Rohmaterialien										
S	Gips aus der Rauchgasentschwefelung	310	313	350	339	333	321	301	325	290	257

Quelle: [Zahlenangaben aus VDZ Umweltdaten, 2008 – 2018]

9 Ressourcenschonung und Klimaschutz

9.1 Einsparung an Primärbrennstoffen

Die deutsche Zementindustrie hat den Einsatz fossiler Brennstoffe (Steinkohle, Braunkohle, Petrolkoks, Heizöl S und EL, Erdgas, …) – bezogen auf den Energieeintrag – von 74,3 % im Jahre 2000 auf 35,0 % im Jahre 2017 gesenkt [VDZ, 2017, 2018a]. Dies konnte vor allem durch den Einsatz abfallbasierter Brennstoffe erreicht werden. In 2018 wurden beispielsweise rund 3,6 Mio. t abfallbasierte Brennstoffe eingesetzt, die – da meist stofflich nicht verwertbar – anderweitig hätten behandelt und beseitigt werden müssen. Dadurch konnten nicht nur primäre Energieträger eingespart, sondern auch das Aufkommen an Abfällen zur Beseitigung in anderen Branchen verringert und wertvoller Deponieraum geschont werden.

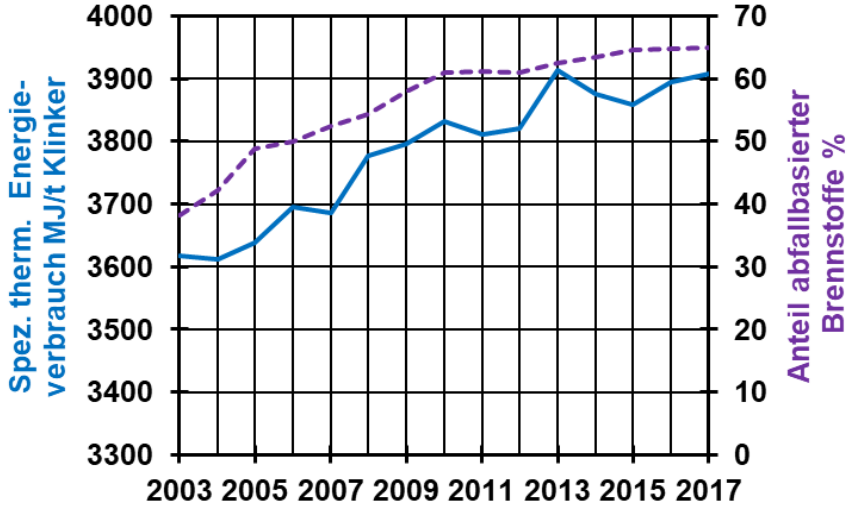
Abfallbasierte Brennstoffe haben, mit wenigen Ausnahmen wie etwa Altöl oder Altreifen, einen deutlich tieferen Heizwert (vgl. Tabelle 5, Spalte Heizwert in MJ/kg) als fossile Brennstoffe. Einige weisen zudem einen hohen Ascheanteil – z.B. Trockenklärschlamm zwischen 40 und 60 % –, der stofflich genutzt wird und Rohmaterialien einspart, und zum Teil auch eine bestimmte Restfeuchte auf. Die unterschiedlichen Eigenschaften (Heizwert, Aschegehalt, Feuchtigkeit) haben zur Folge, dass abfallbasierte Brennstoffe mit einem deutlich niedrigeren Heizwert als Regelbrennstoffe diese – auf den Energieeintrag bezogen – nicht 1:1 ersetzen können [Schulenburg & Scholz, 1998; Galvez-Martos & Schönberger, 2014; CUTEC, 2016].

In der Sekundärfeuerung können fossile Brennstoffe vollständig durch abfallbasierte Brennstoffe ersetzt werden. Da letztere aber in der Regel einen höheren Aschegehalt und einen tieferen Heizwert als Regelbrennstoffe aufweisen – es gibt aber auch aschereiche Kohlen –, zum Teil auch noch feucht sind, werden eine höhere Brennstoffmasse, mehr Transportluft, Energie zur Verdampfung des Wassers etc. benötigt. In der Hauptflamme hat der Heizwert der Brennstoffmischung einen direkten Einfluss auf die Verbrennungstemperatur. Eine zu tiefe Temperatur bedeutet einen schlecht gebrannten Klinker. In der Primärfeuerung können abfallbasierten Brennstoffe daher nur eingesetzt werden, wenn sie die Verbrennungstemperatur nicht wesentlich senken. D.h. ihr Heizwert darf nicht wesentlich unter dem von Regelbrennstoffen liegen (z.B. Altöl) oder sie können nur in geringen Mengen eingesetzt werden (z.B. Klärschlamm, Tiermehl). Nach Lorber et al. [2015b] muss, um einen störungsfreien, vollständigen Verbrennungsprozess zu gewährleisten, der Primärbrenner am Ofenauslauf mit höherkalorischen (abfallbasierten) Brennstoffen beschickt werden, die einen durchschnittlichen unteren Heizwert (Hu) von größer 22 MJ/kg (Originalsubstanz, OS) und eine Feuchte kleiner 15 % aufweisen. Wenn der Energieinhalt zu gering, d.h. der untere Heizwert (Hu) kleiner als 18 MJ/kg OS ist, können Probleme, z.B. ein Anstieg der CO-Emissionen, auftreten [Lorber et al, 2015a].

Die Folge der beschriebenen Zusammenhänge ist, dass, wenn vermehrt heizwertärmere Brennstoffe zugegeben werden, diese Zugabe vor allem über die Sekundärfeuerung erfolgt, weil dort nicht die sehr hohen Temperaturen wie in der Primärfeuerung erreicht werden müssen. Parallel zum steigenden Grad der Substitution von heizwertreichen durch heizwertärmere (abfallbasierte) Brennstoffe ist auch der spezifische thermische Energieverbrauch (in MJ/t Klinker) in den 34 deutschen Anlagen zur Klinkerherstellung angestiegen. Wie Abbildung 13 zeigt, betrug der Anteil der abfallbasierten Brennstoffe 2003 knapp 40 % und stieg bis 2017 kontinuierlich auf circa 66 % an. Der spezifische thermische Energieverbrauch lag 2003 bei knapp über 3.600 MJ/t und stieg bis 2013 auf einen vorläufigen Spitzenwert von knapp über 3.900 MJ/t an. Bis 2015 ging er dann leicht zurück auf circa 3.870 MJ/t und stieg dann bis 2017 aber wieder auf knapp über 3.900 MJ/t an.

Abbildung 13: Spezifischer Verbrauch an thermischer Energie der 34 deutschen integrierten Zementwerke und Grad der Substitution von fossilen durch abfallbasierte Brennstoffe

Mittelwerte von 2003 bis 2017

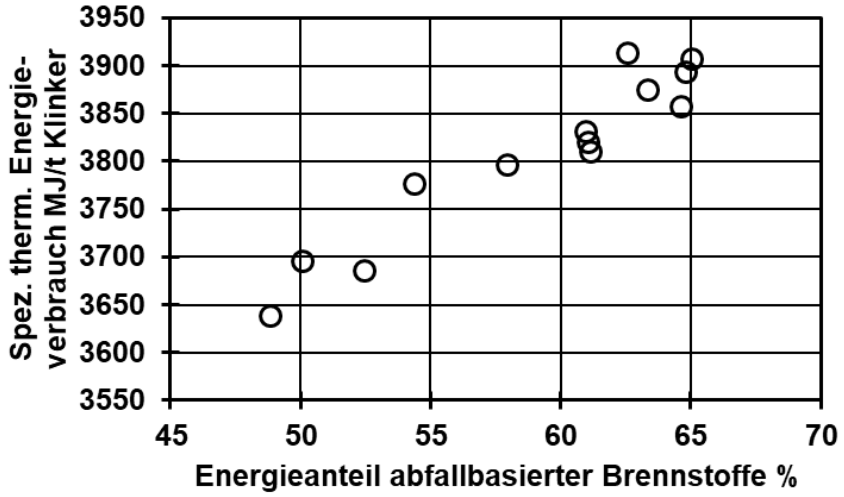


Quelle: Eigene Grafik basierend auf den Umweltdaten der Deutschen Zementindustrie [VDZ, 2005-2017]

Zwischen 2005 und 2017 lag der jeweilige Jahresdurchschnitt des Heizwertes der abfallbasierten Brennstoffe im arithmetischen Mittel bei 18,2 MJ/kg und schwankte in den einzelnen Jahren um ±0,4 MJ/kg (Standardabweichung) [berechnet anhand VDZ, 2005-2017]. Mit steigendem Anteil dieser abfallbasierten Brennstoffe stieg dadurch auch der Wärmeverbrauch der Öfen, wie Abbildung 14 zeigt. Dennoch sind die spezifischen direkten fossilen CO_2-Emissionen der deutschen Zementindustrie in den letzten zehn Jahren nahezu konstant geblieben (siehe Abschnitt 9.3). Hintergrund ist, dass fossile Regelbrennstoffe mit hoher CO_2-Konversionsrate, vor allem Kohle, durch abfallbasierte Brennstoffe mit biogenem Kohlenstoffanteil substituiert wurden.

Abbildung 14: Wärmeanteil abfallbasierter Brennstoffe [%] und mittlerer Wärmebedarf der deutschen Zementindustrie in den Jahren 2005 bis 2017 [MJ/kg Klinker]

Jeder Kreis steht für ein Jahr.



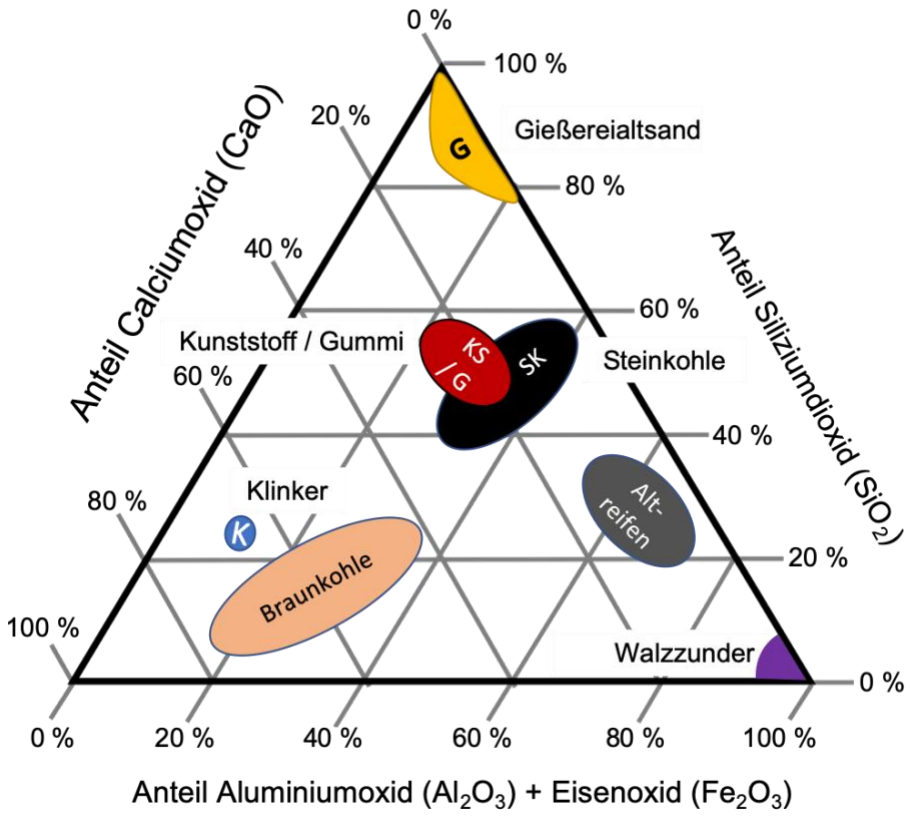
Quelle: [Eigene Grafik, basierend auf den Umweltdaten der Deutschen Zementindustrie [VDZ, 2005-2017]

Aufgrund ihrer lokalen Rohstoffsituation betreiben viele Zementwerke seit jeher Bypass-Anlagen, um den Chlor- und Alkalihaushalt ihrer Ofenanlagen zu regeln [VDZ, 2007]. Sofern abfallbasierte Brennstoffe einen höheren Chlorgehalt als Regelbrennstoffe aufweisen, kann es bei bislang nicht betroffenen Zementwerken notwendig werden, einen Bypass einzurichten, um den Aufbau eines Chlor-Kreislaufs und daraus resultierende Anbackungen zu verhindern (vgl. Abschnitt 2.2.3.2). In diesem Fall verringert sich auch der Energiebedarf des Prozesses. So verursacht jeder Prozentpunkt am Ofeneinlauf abgezogenes Bypass-Gas einen zusätzlichen Energieverbrauch von 6 bis 12 MJ/t Klinker [Europäische Kommission, 2013]. Es sollte zudem darauf geachtet werden, dass die Verwertung des Bypass-Staubes durch die Art der eingesetzten Brennstoffe möglichst nicht behindert wird.

9.2 Stoffliche Verwertung von Brennstoffaschen

Wie eingangs erwähnt, wird Zementklinker im Wesentlichen aus Calciumoxid (CaO) und Siliziumdioxid (SiO_2) sowie kleineren Mengen Aluminiumoxid (Al_2O_3) und Eisenoxid (Fe_2O_3) hergestellt. Die genannten Verbindungen werden vor allem über die Rohmaterialien und anteilig auch über die Aschen der eingesetzten Brennstoffe in den Prozess eingetragen und in den Klinker eingebunden. Somit werden Brennstoffe beim Klinkerbrennprozess über ihre Aschen auch stofflich verwertet. Sofern keine Abtrennung und Entsorgung belasteter Teilströme erfolgt (vgl. Abschnitt 6.4.1), ist die Verwertung vollständig. In jedem Fall werden natürliche Ressourcen geschont.

Abbildung 15: Darstellung der chemischen Zusammensetzung des Zementklinkers sowie der Aschen ausgewählter Regel- und abfallbasierter Brennstoffe und Rohmaterialien in einem sogenannten „Dreistoffdiagramm“



Quelle: Eigene Grafik, basierend auf [VDZ, 2015]

Wie das sogenannte Dreistoffdiagramm in Abbildung 15 zeigt, weisen nicht nur abfallbasierte Rohmaterialien wie beispielsweise Walzzunder (fällt bei der Weiterverarbeitung von Stahl zu Halbzeugen wie Stangen, Bleche, Rohre usw. an) hohe Gehalte an Aluminiumoxid und Eisenoxid auf. Dies trifft auch auf abfallbasierte Brennstoffe wie Altreifen mit ihren Stahlkarkassen oder Kunststoffe und Gummi zu. Allerdings fällt der Substitutionseffekt der abfallbasierten Brennstoffe für diese Verbindungen im Vergleich zum Substitutionseffekt abfallbasierter Rohmaterialien geringer aus, da deutlich mehr Rohmaterial als Brennstoff in den Prozess eingetragen wird. So beträgt das Verhältnis der bei der Klinkerherstellung eingesetzten Massen an Rohstoffen und Brennstoffen etwa zehn zu eins [VDI, 2019]. Bei den abfallbasierten Brennstoffen stehen eindeutig die energetische Verwertung und Substitution fossiler Brennstoffe im Vordergrund.

9.3 Treibhausgasemissionen und CO_2-Einsparmöglichkeiten

9.3.1 CO_2-Emissionen der deutschen Zementindustrie

Bei der Herstellung von Zementklinker wird Kohlendioxid aus dem Kalkstein ausgetrieben ($CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$) und emittiert. Dieser Prozess findet im Vorwärmer und im Drehrohrofen statt („Prozess-CO_2“). Diese rohstoffbedingten CO_2-Emissionen machen etwa 60 % der gesamten CO_2-Emission aus [VDZ, 2019b]. Zum anderen ist CO_2 das Produkt der vollständigen Verbrennung von organischen Verbindungen. Diese werden mit dem Brennstoff in den Prozess eingebracht („Brennstoff-CO_2“). Die spezifischen direkten CO_2-Emissionen der deutschen Zementindustrie lagen in den letzten zehn Jahren nahezu konstant bei rund 600 kg CO_2 pro Tonne Zement [VDZ, 2018a, dort Bild 5-1].

Emissionszertifikatehandel (EU Emission Trading System, EU-ETS)

Um den Ausstoß von Treibhausgasen energieintensiver Wirtschaftssektoren zu senken, hat die EU ab 2005 den Handel mit Emissionsrechten in Form von Zertifikaten eingeführt (Richtlinie 2003/87/EG – Emissionshandelsrichtlinie). So müssen Anlagenbetreiber verschiedener Sektoren für ihre Emissionen entsprechende Berechtigungen beantragen, über ihre realen Emissionen jährlich berichten und fristgerecht ausreichend Emissionsberechtigungen einreichen. Einen Teil der Emissionsberechtigungen erhalten die Unternehmen – ausgenommen Stromproduzenten – kostenlos; diese Gratiszuteilungen werden aber jedes Jahr reduziert. Die Gratiszuteilungen orientieren sich an den Emissionen der effizientesten Anlagen einer Branche in ganz Europa (= Benchmark). Betreiber weniger effizienter Anlagen müssen deren Emissionen entweder reduzieren oder die benötigten Berechtigungen zukaufen (Versteigerung). Die Zertifikatspreise sollen bei den beteiligten Unternehmen Anreize setzen, ihre Treibhausgasemissionen zu reduzieren.

Die Erlöse aus der Versteigerung stehen dem Bund zu und fließen in den 2010 aufgelegten „Energie- und Klimafonds“, mit dem die Bundesregierung verschiedenste Maßnahmen zur Ausgestaltung der Energiewende und zum Klimaschutz unterstützt.

Nähere Informationen zum Emissionshandel bieten die Internetseiten der Deutschen Emissionshandelsstelle (DEHSt) im Umweltbundesamt, die die zuständige nationale Behörde für den Emissionshandel ist: www.dehst.de.

Wie andere energieintensive Wirtschaftssektoren nimmt die Zementindustrie am Emissionszertifikatehandel der EU (siehe Textbox) teil. So sind Anlagen zur Herstellung von Zementklinker mit einer Produktionsleistung von mehr als 500 Tonnen je Tag in Drehrohröfen

oder mehr als 50 Tonnen je Tag in anderen Öfen emissionshandelspflichtig hinsichtlich ihrer direkten CO_2-Emissionen. Dies trifft auf alle Zementwerke mit eigener Zementklinkerherstellung zu.[28] Für CO_2-Emissionen aus biogenen Quellen werden keine Zertifikate benötigt.

9.3.2 Minderung der fossilen CO_2-Emissionen beim Brennstoffeinsatz

Eine Reduzierung der fossilen CO_2-Emissionen kann z.B. durch eine Steigerung der Energieeffizienz oder die Substitution fossiler Brennstoffe durch abfallbasierte Brennstoffe mit hohem biogenem Anteil (z.B. Altholz, Tiermehl oder Zellstoff, Papier und Pappe) erreicht werden. So weisen beispielsweise Altreifen einen biogenen Kohlenstoffgehalt von 27 % auf. Bei einem beinahe gleichen Heizwert (28,2 MJ/kg) wie deutsche Vollwertkohle (28,3 MJ/kg) setzen sie bei ihrer Verbrennung 5 Gramm fossiles CO_2/MJ weniger frei als die genannte Kohle[29] [DEHSt, 2016]. In welchem Umfang CO_2-Emissionen infolge des Substitutionseffekts vermindert werden können, hängt von den Randbedingungen des Einzelfalls ab. Dies lässt sich beispielsweise anhand von Analysendaten berechnen [Diller, 2018]. Derartige Brennstoffe hatten 2017 schon einen sehr hohen Anteil von 65,0 % am Wärmeeinsatz. Längerfristig ist auch der Einsatz erneuerbarer (d.h. CO_2-neutraler) Energieträger, z.B. regenerativen Methans, oder strombasierter Verfahren denkbar. Beides befindet sich aber noch im Stadium von Forschung und Entwicklung.

Eine Senkung der fossilen CO_2-Emissionen könnte theoretisch über eine weitere Erhöhung des Einsatzes abfallbasierter Brennstoffe erfolgen. Um die für den Prozess erforderlichen hohen Temperaturen zu gewährleisten, müssen die abfallbasierten Brennstoffe in flüssiger oder blasfähiger, homogener Form vorliegen [Sarc et al., 2015] und einen ausreichend hohen Heizwert aufweisen. Allerdings weisen abfallbasierte Brennstoffe in der Regel niedrigere Heizwerte und höhere Feuchtegehalte als Regelbrennstoffe auf [VDI, 2019], nur wenige wie Altöl und Abfälle aus der Textilindustrie erreichen einen Heizwert von 30 MJ/kg (vgl. Tabelle 5) und sind daher (ggf. nach weiterer Aufbereitung) für die Aufgabe über die Primärfeuerung geeignet. Altreifen weisen zwar mit rund 28 MJ/kg (siehe oben und vgl. Tabelle 5) ebenfalls einen hohen Heizwert auf, werden allerdings nur am Ofeneinlauf aufgegeben [VDI, 2019]. Zudem würde eine wesentliche Steigerung des Einsatzes von abfallbasierten Brennstoffen mit einem hohen biogenen Anteil – und damit einhergehend einem z.T. deutlich niedrigeren Heizwert – den Wärmeverbrauch des Prozesses weiter erhöhen (vgl. Abbildung 14 auf Seite 112).

Sofern mit dem abfallbasierten Brennstoff Schadstoffe in das Ofensystem eingetragen werden, ist sicherzustellen, dass daraus keine negativen Auswirkungen für die Umwelt resultieren, ggf. ist ein erhöhter Aufwand bei der Abgasreinigung erforderlich (z.B. Quecksilber, vgl. Abschnitt 6.4). Allerdings kann durch eine Begrenzung im Input und eine entsprechende Inputkontrolle der Eintrag problematischer Stoffe begrenzt werden (siehe Kapitel 7 Qualitätssicherung beim Einsatz abfallbasierter Brennstoffe).

9.3.3 Minderung der Emissionen von CO_2 bei der Klinkerproduktion

Ein Großteil der CO_2-Emissionen der Zementherstellung entfällt auf die Klinkererzeugung. Durch den anteiligen Ersatz von CO_2-freisetzenden Rohstoffen (insbesondere Kalkstein) durch geeignete abfallbasierte Rohstoffe wie Flugasche oder Porenbetongranulat kann eine deutliche CO_2-Reduktion im Prozess erreicht werden [IBU-tec, 2011].

[28] Neben CO_2 sind mittlerweile für andere Sektoren (nicht für die Zementindustrie) auch die Treibhausgase Lachgas (N_2O) und perfluorierte Kohlenwasserstoffe (PFC) in den Emissionszertifikatehandel einbezogen.
[29] Emissionsfaktor Vollwertkohle Deutschland: 93 g CO_2/MJ, Emissionsfaktor Altreifen: 88 g CO_2/MJ [DEHSt, 2016]. Auf die Problematik des Energieaustauschverhältnisses wird in Abschnitt 9.1 näher eingegangen.

9.3.4 Minderung der Emissionen von CO_2 bei der Zementherstellung

Eine Möglichkeit zur Senkung der CO_2-Emissionen der Zementherstellung besteht in der teilweisen Substitution von Klinker im Zement durch andere mineralische Komponenten. Diese werden in der Regel zusammen dem Klinker in der Zementmühle vermahlen. In der Vergangenheit hatte der Portlandzement (CEM I) den größten Anteil an der Zementproduktion. CEM I ist ein Zement, der einen Klinkeranteil von 95 % oder mehr aufweist. Dieser Zementtyp wurde im Laufe der Jahre durch Portland-Komposit-Zemente (CEM II) abgelöst, denen größere Anteile von mineralischen Komponenten wie Hüttensand, natürliche Puzzolane sowie natürliche getemperte Puzzolane, gebrannter Schiefer, kieselsäurereiche und kalkreiche Flugasche, Kalkstein und Silicastaub beigemischt werden. Während 2005 über 50 % des Inlandsversands der VDZ-Verbandsmitglieder auf CEM I entfielen, 2010 waren es nur noch 33 und 2017[30] nur noch 28 %. Parallel stieg der Anteil der CEM II-Zemente von 32 auf 46 % (in 2010 und 2017) [Eigene Berechnungen, basierend auf den Angaben in VDZ, 2019b].

Zu den weiteren Zementen mit Beimischung zählen die Hochofenzemente (CEM III) mit einem besonders hohen Anteil an Hüttensand (Nebenprodukt der Roheisenproduktion), Puzzolanzemente (CEM IV) und Komposit-Zemente (CEM V). Tabelle 16 zeigt die rechnerischen CO_2-Einsparpotenziale durch partiellen Ersatz von Portlandklinker im Zement durch andere Bestandteile (bis zu 80 Gew.-%), wobei deren CO_2-Emission mit null angenommen wird, da diese Bestandteile (wie Puzzolan, Kalkstein und Hüttensand) nicht durch den Drehrohrofen gehen. Sie werden also nicht gebrannt und erzeugen daher keine direkte CO_2-Emission im Prozess.[31] Zwar darf Portland-Zement gemäß DIN EN 197-1:2018-11 zudem maximal 5 Gew.-% andere als die genannten Bestandteile enthalten. Bei der Modellierung wird deren Anteil jedoch mit 0 Gew.-% angesetzt.

Tabelle 16: CO_2-Reduktion durch partiellen Ersatz von Klinker im Zement; Anteile in Gew.-%

Portland-Zement gemäß [DIN EN 197-1:2018-11]; ein Gehalt an anderen Bestandteilen von 0 bis 5 % ist zulässig. Die genannten Klinkersubstitute sind ggf. nur begrenzt verfügbar. Nicht jeder Zement ist für jeden Einsatzzweck geeignet.

Zementart	Code	PZK	S	P	V	T	LL	CO_2-Red. Min.	CO_2-Red. Max. bei 95 % PK	CO_2-Red. Max. bei 100 % PK
Portlandzement	CEM I	95-100						–	–	–
Portland-hüttenzement	CEM II/A-S	80-94	6-20					-1%	-15%	-20%
Portland-hüttenzement	CEM II/B-S	65-79	21-35					-16%	-30%	-35%
Portlandpuzzo-lanzement	CEM II/A-P	80-94		6-20				-1%	-15%	-20%

[30] Die Werte für 2018 sind wegen Änderung des Berichtskreises mit den Vorjahren nicht vergleichbar [VDZ, 2019b].

[31] Vorgelagerte CO_2-Emissionen, z.B. bei Hochofenschlacke, Flugasche oder gebrannter Ölschiefer, werden hier ausgeklammert. Diese würden im Rahmen einer Ökobilanz mit einbezogen werden ("Vorkette" oder "ökologischer Rucksack"). Dann müssten aber auch mögliche Gutschriften für die Substitution von Primärmaterialien berücksichtigt werden.

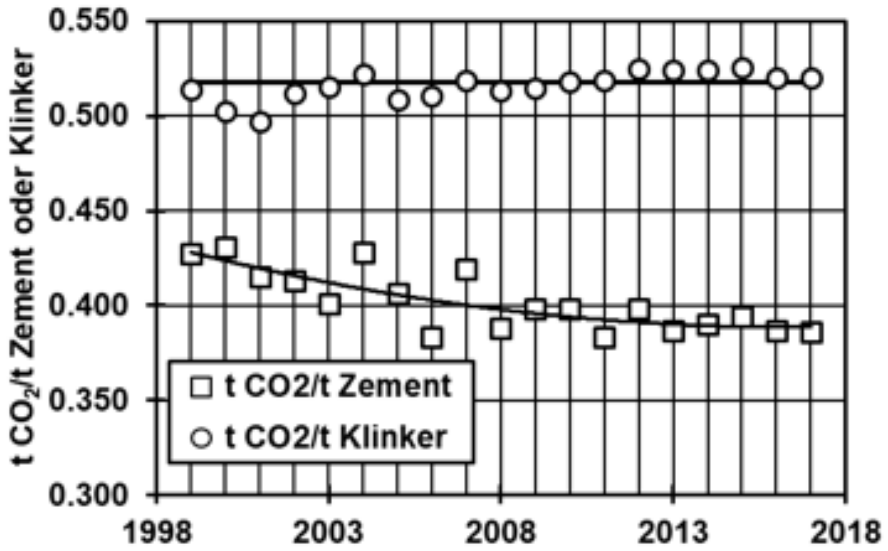
Zementart	Code	PZK	S	P	V	T	LL	CO_2-Red. Min.	CO_2-Red. Max. bei 95 % PK	CO_2-Red. Max. bei 100 % PK
Portlandpuzzo-lanzement	CEM II/B-P	65-79		21-35				-16%	-30%	-35%
Portlandflug-aschezement	CEM II/A-V	80-94			6-20			-1%	-15%	-20%
Portland-schieferzement	CEM II/A-T	80-94				6-20		-1%	-15%	-20%
Portland-schieferzement	CEM II/B-T	65-79				21-35		-16%	-30%	-35%
Portland-kalksteinzement	CEM II/A-LL	80-94					6-20	-1%	-15%	-20%
Hochofen-zement	CEM III/A	35-64	36-65					-31%	-60%	-65%
Hochofen-zement	CEM III/B	20-34	66-80					-61%	-75%	-80%

PZK = Portlandzementklinker, S = Hochofenschlacke, P = Natürliche Puzzolane, V = Flugasche, T = gebrannter Ölschiefer, LL = Kalkstein

Quelle: [Eigene Berechnung, basierend auf dem im Vergleich zu CEM I mit 95 bzw. 100 % Klinker ersetzten Klinkeranteil]

In den Zementarten CEM II bis CEM V wurde der Anteil Klinker ebenfalls verringert. Damit konnten die spezifischen rohmaterialbedingten CO_2-Emissionen deutlich reduziert werden, wie Abbildung 16 zeigt.

Abbildung 16: Rohmaterialbedingte CO_2-Emission je nach Verhältnis von Zement zu Klinker [t CO_2/t Zement bzw. Klinker]



Quelle: [Eigene Grafik, berechnet aus den Produktionsdaten der Jahre 1998 bis 2017 [VDZ, 2005-2017]

10 Fazit

Die Mitverbrennung von Abfällen bzw. abfallbasierten Brennstoffen bei der Klinkererzeugung ist – wenn sie „richtig“ gemacht wird (siehe unten) – eine ökologisch sinnvolle Maßnahme auch im Sinne der Abfallhierarchie. Sie dient vorrangig der energetischen Verwertung (Stufe 4), wobei die Einbindung der Brennstoffaschen als Bestandteile des Klinkers zusätzlich eine stoffliche Verwertung (Stufe 3) darstellt. Zugleich werden dadurch fossile Regelbrennstoffe wie Kohle substituiert. Im Falle von abfallbasierten Brennstoffen mit hohem biogenem Anteil (z.B. Altholz, Tiermehl oder Zellstoff, Papier und Pappe) führt dies auch zu einer Reduzierung der Emissionen an klimarelevantem CO_2. Für die Zementindustrie ist der Einsatz abfallbasierter Brennstoffe auch aus ökonomischer Sicht vorteilhaft. Während Regelbrennstoffe (vor allem Kohle) eingekauft werden müssen, können durch die Mitverbrennung von Abfällen Einnahmen generiert oder diese günstiger erworben und so die Betriebskosten erheblich gesenkt werden. So wird der Brennstoffeinsatz in der deutschen Zementindustrie mittlerweile zu über zwei Dritteln aus abfallbasierten Brennstoffen gedeckt. Zahlreiche Zementwerke setzen mittlerweile ausschließlich abfallbasierte Brennstoffe ein bzw. haben die entsprechende Genehmigung hierfür.

Damit die Mitverbrennung von Abfällen bzw. abfallbasierten Brennstoffen in Zementwerken nicht zu unerwünschten Effekten für Mensch und Umwelt führt, hat der Gesetzgeber entsprechende Vorgaben gemacht, hier insbesondere mit der 17. BImSchV (1990, zuletzt novelliert 2013) und der TA Luft (1986, zuletzt novelliert 2002; weitere Novellierung in Vorbereitung). Allerdings ist nicht jeder Abfall bzw. abfallbasierte Brennstoff für den Einsatz in der Klinkerproduktion geeignet. Für den Betreiber sind die immissionsschutzrechtlichen Genehmigungen maßgeblich. Im Rahmen von Genehmigungsverfahren zur Beantragung von abfallbasierten Einsatzstoffen werden von Seiten der Behörde in der Regel zulässige Abfallarten (Positivliste) und/oder maximal tolerierbare Schadstoffgehalte (z. T. auch Perzentilwerte) individuell festgelegt. Die jeweilige Zulassung sollte u.a. an den Nachweis gekoppelt sein, dass der Einsatz des genehmigten Abfalls bzw. abfallbasierten Brennstoffs nicht zu einer Erhöhung der Emissionen über das Abgas führt. Dies gilt auch für Gemische verschiedener abfallbasierter Brennstoffe. Eine einheitliche Regelung auf Bundesebene könnte zu einer besser harmonisierten Regelungssituation und entsprechendem Vollzug führen.

Die Genehmigungsbehörde kann für Abfall mitverbrennende Zementwerke auf Antrag höhere Emissionsgrenzwerte für Kohlenmonoxid, Gesamtkohlenstoff, Schwefeldioxid, Ammoniak oder Quecksilber genehmigen, allerdings nur auf Grund der Zusammensetzung der natürlichen Rohstoffe. Damit hat der Gesetzgeber auch implizit ausgeschlossen, dass höhere Emissionswerte aufgrund der Mitverbrennung von Abfällen zugelassen werden dürfen [17. BImSchV, 2003]. Um sicherzustellen, dass mit dem Einsatz abfallbasierter Brennstoffe auch für andere Abgasparameter als die vorgenannten keine Erhöhung der Abgasemissionen im Vergleich zum Einsatz von Regelbrennstoffen verbunden ist, sind zum einen die Abfälle sorgfältig auszuwählen und deren Qualität zu überwachen (BVT 12). Zum anderen sind die Bedingungen, insbesondere die Verbrennungsbedingungen, für ihre Verwendung mit ebenso großer Sorgfalt zu definieren und einzuhalten (BVT 11).

Bei den Verbrennungsbedingungen ist für die abfallbasierten Brennstoffe zunächst die Zugabestelle von großer Bedeutung. Bei der Zugabe über die Primärfeuerung erfolgt durch die hohen Temperaturen und die langen Aufenthaltszeiten im Drehrohr eine vollständige Oxidation der organischen Stoffe. Dies ist in der Sekundärfeuerung im Prinzip auch erreichbar, erfordert aber wegen der dort herrschenden deutlich niedrigeren Temperaturen und Aufenthaltszeiten bei der Auswahl der abfallbasierten Brennstoffe sowie hinsichtlich der

Verbrennungsbedingungen deutlich größere Anstrengungen. Es gibt Zementwerke, die ihren Brennstoffbedarf ausschließlich mit abfallbasierten Brennstoffen decken, bei denen die Abgasemissionen im Vergleich zum Einsatz von Regelbrennstoffen nicht erhöht sind.

Neben abfallbasierten Brennstoffen werden in der Zementherstellung in geringerem Umfang auch abfallbasierte Rohmaterialien eingesetzt. Sie werden entweder über den sogenannten Rohmaterialweg oder nach dem Brennen des Klinkers als Zuschlagsstoff in der Zementmühle eingesetzt. Beim Rohmaterialweg ist insbesondere auf organische Verunreinigungen zu achten, da diese im Zuge der sukzessiven Erhitzung des Rohmehls, welches die natürlichen wie auch die abfallbasierten Rohmaterialien enthält, verdampfen. Da das heiße Abgas im Gegenstrom zum Rohmehl geführt wird, können die verdampften Stoffe mit dem Abgas zumindest teilweise emittiert werden. Dabei kann es sich auch um besonders gefährliche Stoffe wie polychlorierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane (PCDD/F), polychlorierte Biphenyle (PCB) oder Hexachlorbenzol (HCB) handeln. Aus diesem Grund ist die Zugabe von abfallbasierten Rohstoffen mit relevanten Gehalten an organischen Inhaltsstoffen über den Ofeneinlauf oder den Calcinator vorgeschrieben (siehe TA Luft Nr. 5.4.2.3). Der Begriff „relevante Gehalte“ ist in der TA Luft bzw. im vorliegenden Novellierungsentwurf aber nicht näher beschrieben. In jedem Fall ist sicherzustellen, dass es zu keiner Erhöhung der Emissionen kommt. Eine eindeutige Definition von „relevante Gehalte” wäre daher zielführend.

Eine gute Möglichkeit, den Beitrag der natürlichen Rohstoffe zur TOC- und CO-Emission zu ermitteln, sind sogenannte Austreibversuche. So kann, soweit abfallbasierte Rohmaterialien dem System über die Rohmehlroute zugeführt werden sollen, beispielweise der Austreibversuch auf organische Verunreinigungen [Waltisberg, 1998; Zunzer, 2002; Waltisberg & Weber, 2020] oder eine ähnliche geeignete Methode dazu beitragen, die geeignete Zugabestelle zu ermitteln und so die unerwünschte Emission von organischen (Schad-)Stoffen zu vermeiden. Diese Methodik hat sich in der betrieblichen Praxis bewährt und wurde in Deutschland und anderen europäischen Staaten auch von den zu ständigen Behörden akzeptiert [ECRA, 2019]. Eine verstärkte Berücksichtigung dieser Methodik in den immissionsschutzrechtlichen Genehmigungen und im behördlichen Vollzug – mit einem auf die eingesetzten Abfallarten abgestimmten Prüfumfang – dürfte mehr Sicherheit für Behörden und Betreiber beim Einsatz abfallbasierter Materialien schaffen.

11 Quellenverzeichnis

4. BImSchV (2013): Vierte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über genehmigungsbedürftige Anlagen – 4. BImSchV) vom 2.5.2013, neugefasst durch Bekanntmachung vom 31.5.2017, BGBl. I S. 1440

9. BImSchV (2017): Neunte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über das Genehmigungsverfahren – 9. BImSchV) in der Fassung der Bekanntmachung vom 29. Mai 1992 (BGBl. I S. 1001), die zuletzt durch Artikel 1 der Verordnung vom 8. Dezember 2017 (BGBl. I S. 3882) geändert worden ist.

17. BImSchV (1990): Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über Verbrennungsanlagen für Abfälle und ähnliche brennbare Stoffe – 17. BImSchV) vom 23. November 1990, BGBl. I 2545, ber. 2832

17. BImSchV (1999): Verordnung zur Änderung der Siebzehnten, der Neunten und der Vierten Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes vom 23 Februar 1999, BGBl. I S. 186

17. BImSchV (2003): Verordnung zur Änderung der Verordnung über Verbrennungsanlagen für Abfälle und ähnliche brennbare Stoffe und weiterer Verordnungen zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes vom 14. August 2003, BGBl. I 1614

17. BImSchV (2009): Verordnung zur Absicherung von Luftqualitätsanforderungen in der Verordnung über Großfeuerungs- und Gasturbinenanlagen und der Verordnung über die Verbrennung und die Mitverbrennung von Abfällen vom 27. Januar 2009, BGBl. I S. 129

A TEC (2014): ExMercury – Splitted Preheater System – Austrian Cooperation with Help to Reduce Mercury Emissions. https://atec-production.com/images/A_TEC_EX_MERCURY.pdf, abgerufen am 12.4.2019

Achternbosch, M.; Bräutigam, K.-R. (2000): Herstellung von Zementklinker. Verfahrensbeschreibung und Analysen zum Einsatz von. Sekundärbrennstoffen. FZKA 6508. http://digbib.ubka.uni-karlsruhe.de/volltexte/fzk/6508/6508.pdf, abgerufen am 13.11.2018

Achternbosch, M.; Bräutigam, K.-R.; Hartlieb, N.; Kupsch, C.; Richers, U.; Stemmermann, P.; Gleis, M. (2003): Heavy Metals in Cement and Concrete Resulting from the Co-incineration of Wastes in the Cement Kilns with Regard to the Legitimacy of Waste Utilisation. Wissenschaftliche Berichte des Forschungszentrums Karlsruhe, FZKA 6923. http://www.itas.kit.edu/pub/v/2003/acua03b.pdf, abgerufen am 17.10.2019

Baier, H.; Menzel, K. (2011): Alternative fuels in the cement industry. Zement Kalk Gips 64 (10), 50-58.

Bayrisches Landesamt für Umwelt (2007): Möglichkeit und Grenzen der SNCR-Technik bei der klassischen Drehrohranlage der Zementindustrie, November 2007. http://www.lfu.bayern.de/luft/mustergutachten/doc/sncr_endfassung_2008.pdf, abgerufen am 25.2.2019

BBU (2013): Bundesverband Bürgerinitiativen Umweltschutz e.V. (BBU), Arbeitsbereich Umweltinformationsrecht: Beispiel für die Nutzung des Umweltinformationsrechts (34 deutsche Zementwerke). http://www.bbu-online.de/Arbeitsbereiche/Umweltinformationesrecht/Arbeitsbereiche%20Umweltinformationsrecht.html, abgerufen im September 2013.

Bezirksregierung Münster (2019): Immissionsschutzrechtliche Bescheid 500-0053376/0015.V, 16. August 2019, Holcim WestZement GmbH, Beckum, https://www.bezreg-muenster.de/zentralablage/dokumente/umwelt_und_natur/immissionsschutzrechtliche_genehmigungsverfahren/2019/Holcim_WestZement_GmbH_Zementwerk_Kollenbach.pdf, abgerufen am 19.10.2019

BGS (2014): Gütegemeinschaft Sekundärbrennstoffe und Recyclingholz e. V., Sekundärbrennstoffe mit dem RAL-Gütezeichen 724. http://bgs-ev.de/preview/wp-content/uploads/2015/01/141104-BGS-Brosch%C3%BCre-Neuauflage-Freigabe.pdf, abgerufen am 13.11.2018

BIB (2013): Bundesinstitut für Bevölkerungsforschung: Pro-Kopf-Wohnfläche erreicht mit 45 m² neuen Höchstwert. 24.07.2013. https://www.bib.bund.de/DE/Service/Presse/2013/pdf/2013-07-Pro-Kopf-Wohnflaeche-erreicht-mit-45-m2-neuen-Hoechstwert.pdf?__blob=publicationFile&v=4, abgerufen am 22.10.2019

Binninger, T. (2009): Bypassing problems. International Cement Review, No. 5, pp 67-69.

BMU (2015): Bekanntmachung des Fortschreitens des Standes der Technik für bestimmte Vorsorgeanforderungen der Technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft vom 27. April 2015, BAnz AT 08.05.2015 B7.

BMU (2017): Bundeseinheitliche Praxis bei der Überwachung der Emissionen. – RdSchr. d. BMUB v. 23.1.2017 – IG I 2–45053/5. GMBl 2017 Nr. 13/14, S. 234. http://www.verwaltungsvorschriften-im-internet.de/bsvwvbund_23012017_IGI2AzIGI2450535.htm, abgerufen am 7.5.2019

BMU (2018a): Neufassung der Ersten Allgemeinen Verwaltungsvorschrift zum Bundes–Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft – TA Luft). Entwurf Stand: 16.07.2018. https://www.bmu.de/fileadmin/Daten_BMU/Download_PDF/Glaeserne_Gesetze/19._Lp/ta_luft/entwurf/ta_luft_180716_refe_bf.pdf, abgerufen am 13.11.2018

BMU (2018b): Begründung. Anpassung der Ersten Allgemeinen Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft – TA Luft). Entwurf Stand: 16.07.2018. https://www.bmu.de/fileadmin/Daten_BMU/Download_PDF/Glaeserne_Gesetze/19._Lp/ta_luft/entwurf/ta_luft_180716_begruendung_bf.pdf, abgerufen am 13.11.2018

Bodendiek, N. (2004): NOx-Minderung durch gestufte Verbrennung und deren Wechselwirkung mit dem SNCR-Verfahren bei Vorcalcinieranlagen der Zementindustrie. Dissertation, Technische Universität Clausthal. http://www.gbv.de/dms/clausthal/E_DISS/2005/db107509.pdf, abgerufen am 21.1.2020

BUWAL (1997): Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft: Abfallentsorgung in Zementwerken – Thesenpapier. Umwelt-Materialien Nr. 70

CEMEX (2018): CEMEX Zement GmbH: Zementwerk Rüdersdorf, Umwelterklärung 2018. https://www.emas.de/fileadmin/user_upload/umwelterklaerungen/reg/DE-148-00017_CEMEX-Gmbh.pdf, abgerufen am 25.11.2019

Cichanowicz, J. E. (1999) What You Should Know Before Specifying SCR. Power Magazine. May/June, pp. 80-81.

CUTEC Institut – Clausthaler Umwelttechnik-Institut GmbH (2016): Studie: Differenzierung der energetischen Verwertung am Kriterium der Energieeffizienz. Projektnummer: 60 3584, im Auftrag des bvse – Bundesverband Sekundärrohstoffe und Entsorgung e.V. https://www.bvse.de/images/pdf/altholz/2016_Cutec_Studie_Hochwertige_energetische_Verwertung_final_2.pdf, abgerufen am 13.09.2018

DEHSt (2016): Deutsche Emissionshandelsstelle: Standardfaktoren nach Art. 31 Abs. 1 c) Monitoring-Verordnung für Emissionsfaktoren, Heizwerte und Kohlenstoffgehalte. https://www.dehst.de/SharedDocs/downloads/DE/stationaere_anlagen/2013-2020/Emissionsbericht_Leitfaden_Anhang4.pdf?__blob=publicationFile&v=5, abgerufen am 27.7.2020

DEHSt (2019): Deutsche Emissionshandelsstelle: Emissionshandelspflichtige Anlagen in Deutschland 2018 (Stand 02.05.2019). https://www.dehst.de/SharedDocs/downloads/DE/anlagenlisten/2018.pdf, abgerufen am 26.9.2019

Deponieverordnung (2017): Verordnung über Deponien und Langzeitlager (Deponieverordnung – DepV) vom 27. April 2009 (BGBl. I S. 900), die zuletzt durch Artikel 2 der Verordnung vom 27. September 2017 (BGBl. I S. 3465) geändert worden ist.

DESTATIS (2018a): Bautätigkeit und Wohnungen, Bestand an Wohnungen. https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/384/bilder/dateien/2_tab_wohnungen-wohnflaeche_2018-11-08.pdf, abgerufen am 22.10.2019

DESTATIS (2018b): Produzierendes Gewerbe. Produktion des Verarbeitenden Gewerbes sowie des Bergbaus und der Gewinnung von Steinen und Erden. Erschienen am 26. April 2018, Artikelnummer: 2040310177004. https://www.destatis.de/DE/Publikationen/Thematisch/IndustrieVerarbeitendesGewerbe/Konjunkturdaten/ProduktionJ2040310177004.pdf?__blob=publicationFile, abgerufen am 22.1.2019

DESTATIS (2019a): Abfallbilanz (Abfallaufkommen/-verbleib, Abfallintensität, Abfallaufkommen nach Wirtschaftszweigen) 2017. Erschienen am 09.07.2019, Artikelnummer: 5321001177004. https://www.destatis.de/DE/Themen/Gesellschaft-Umwelt/Umwelt/Abfallwirtschaft/Publikationen/Downloads-Abfallwirtschaft/abfallbilanz-xlsx-5321001.xlsx?__blob=publicationFile, abgerufen am 25.9.2019

DESTATIS (2019b): Erhebung der Abfallentsorgung. Abfallentsorgung: Deutschland, Jahre, Anlagenart. Tabelle 32111-0001. https://www-genesis.destatis.de/genesis/online, abgerufen am 26.9.2019

DESTATIS (2019c): GENESIS-online-Datenbank, Bevölkerung: Deutschland, Stichtag, hier 31.12.2012 und 2017. https://www-genesis.destatis.de/genesis/online/link/tabellen/12411*, abgerufen am 12.2.2019

DESTATIS (2019d): GENESIS-online-Datenbank, Vorausberechneter Bevölkerungsstand: Varianten der Bevölkerungsvorausberechnung: Deutschland, Stichtag, hier 31.12.2050 https://www-genesis.destatis.de/genesis/online/data?operation=abruftabelleBearbeiten&levelindex=2&levelid=1571761531397&auswahloperation=abruftabelleAuspraegungAuswaehlen&auswahlverzeichnis=ordnungsstruktur&auswahlziel=werteabruf&selectionname=12421-0001&auswahltext=&werteabruf=Werteabruf, abgerufen am 22.10.2019

Deutscher Bundesrat (2003): Empfehlungen der Ausschüsse zur Verordnung zur Änderung der Verordnung über Verbrennungsanlagen für Abfälle und ähnliche brennbare Stoffe und weiterer Verordnungen zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes, BR-Drs. 5/1/03 vom 04.03.2003, S. 21-22

Diller H. (2018): Handreichung 2. Auswerteverfahren von Analysendaten zur CO2-Emissionsberichterstattung und statistische Bewertung der Repräsentativität der Probenahme von Sekundärbrennstoffen. Stand: Oktober 2018. Hrsg.: Deutsche Emissionshandelsstelle (DEHSt) im Umweltbundesamt. Projektnummer [80699]. https://www.dehst.de/SharedDocs/downloads/DE/stationaere_anlagen/2013-2020/Auswerteverfahren-Analysendaten-Berichterstattung.html?v=3&__blob=publicationFile, abgerufen am 27.7.2020

DIN EN 197-1:2018-11 – Entwurf (2018): Zement – Teil 1: Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien von Normalzement; Deutsche und Englische Fassung prEN 197-1:2018

Dyckerhoff (2019): Der Betriebsrat von Seibel & Söhne und Dyckerhoff informieren Belegschaft über Sozialplan. 25. September 2018. https://www.dyckerhoff.com/-/presse-br-seibel?redirect=%2Fpressemitteilungen, abgerufen am 25.2.2020

Ebertsch, G. (2019): Anmerkungen zum Entwurf des UBA-Sachverständigengutachtens „Abfallmitverbrennung in Zementwerken“, 9.12.2019

ecra – European cement research academy (2010): Continuous monitoring of specific industrial emissions. ecra Newsletter 1/2010, 2-3.

Edelkott, D.; Thormann, J.; Hoenig, V.; Hoppe, H.; Oerter, M.; Seiler, C. (2014): Abschlussbericht zum Vorhaben „Minderung von NO_x-Emissionen in einer Drehrohrofenanlage der Zementindustrie mittels SCR-Technologie

(High-Dust)". KfW-Aktenzeichen MB e1 – 001599. Aktenzeichen: UBA-50 441-1/64 Vorhaben-Nr. 20158. https://www.umweltinnovationsprogramm.de/sites/default/files/benutzer/36/dokumente/zement_schwenk_ab_scr_high_dust_2014.pdf, abgerufen am 12.4.2019

EIPPCB (2013): European IPPC Bureau of the Joint Research Centre of the European Commission: Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Cement, Lime and Magnesium Oxide. JRC Reference Report (2013), http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/CLM_Published_def.pdf, abgerufen am 14.2.2019

Enders, E.; Haeseli, U. (2011): Reactions of alkalis, chlorine and sulfur during clinker production. Cement International 9 No. 3, 38-53.

Europäische Kommission (2000): Richtlinie 2000/76/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 4. Dezember 2000 über die Verbrennung von Abfällen. Amtsblatt der Europäischen Union vom 28.12.2000, Nr. L 332, S. 91

Europäische Kommission (2001): Reference Document on Best Available Techniques in the Cement and Lime Manufacturing Industries.

Europäische Kommission (2007): Mitteilung der Kommission an den Rat und das Europäische Parlament zu Auslegungsfragen betreffend Abfall und Nebenprodukte vom 21.02.2007. https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:52007DC0059&from=EN, abgerufen am 27.11.2019

Europäische Kommission (2010): Richtlinie 2010/75/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 24. November 2010 über Industrieemissionen (integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung). Amtsblatt der Europäischen Union vom 17.12.2010, L 334/17-119. https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:32010L0075&from=DE, abgerufen am 7.5.2019

Europäische Kommission (2013): 2013/163/EU: Durchführungsbeschluss der Kommission vom 26. März 2013 über Schlussfolgerungen zu den besten verfügbaren Techniken (BVT) gemäß der Richtlinie 2010/75/EU des Europäischen Parlaments und des Rates über Industrieemissionen in Bezug auf die Herstellung von Zement, Kalk und Magnesiumoxid (bekannt gegeben unter Aktenzeichen C(2013) 1728), Amtsblatt der Europäischen Union vom 09.04.2013, L 100/1-45. https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:32013D0163&from=EN und https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/2503/dokumente/clm_schlussfolgerungen_deutsch_9_4_13.pdf, abgerufen am 14.2.2019

European Cement Research Academy (ECRA), 2019: V. Hoenig, H. Hoppe: Einschätzung des Stands der Technik bezüglich Emissionsreduktionen in der Zementindustrie in der Schweiz und in den Nachbarländern. Technical Report, A-2019/1789, 26.09.2019 Auftraggeber: Bundesamt für Umwelt BAFU und cemsuisse – Verband der Schweizerischen Cementindustrie. Download: www.bafu.admin.ch/dam/bafu/de/dokumente/luft/externe-studien-berichte/einschaetzung-des-stands-der-technik-bezueglich-emissionsreduktionen-in-der-zementindustrie-in-der-schweiz-und-in-den-nachbarlaendern.pdf, abgerufen am 15.6.2020

Flamme, S.; Hanewinkel, J.; Quicker, P.; Weber, K.: (2018): Energieerzeugung aus Abfällen – Stand und Potenziale in Deutschland bis 2030. Umweltbundesamt, Dessau, TEXTE 51/2018 https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/1410/publikationen/2018-06-26_texte_51-2018_energieerzeugung-abfaelle.pdf, abgerufen am 22.1.2019

Freiburg, T. (2017): Co-processing von Rotorblättern und GFK im Zementwerk. 28. Abfalltagung des Landesamtes für Landwirtschaft, Umwelt und ländliche Räume (LLUR) Schleswig-Holstein, 5.4. 2017. https://www.schleswig-holstein.de/DE/Fachinhalte/A/abfallwirtschaft/Downloads/abfalltagungen/2017_Freiburg.pdf?__blob=publicationFile&v=2, abgerufen am 28.10.2019

Fuchs, C. (2009): Anlagentechnik für die verschärften NO_x-Grenzwerte – Grundlagen, Konzepte und Ausführungsbeispiele. Energie aus Abfall, Band 6, TK-Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 360-374.

Funk, B.-C.; Hutter, H.-P.; Neubacher, F.; Raschauer, B. (2016): HCB-Belastung Görtschitztal/Kärnten: Verfahrenstechnische – juristische – medizinische Beurteilung, Bericht vom 15. Mai 2015. http://www.ktn.gv.at/308442_DE-HCB-Bericht_Funk-Kommission, abgerufen am 20.1.2016.

Galvez-Martos, J. L.; Schönberger, H.: An analysis of the use of life cycle assessment for waste co-incineration in cement kilns. Resources, Conservation and Recycling 86 (2014) 118-131.

Gasteiner, J.; Buchgraber, K.; Steinwidder, A.; Zefferer, P., Endbericht Hexachlorbenzol (HCB), Projekt Nr. 101070 - Wissenschaftliche Begleitung der HCB-Problematik im Kärntner Görtschitztal, Hrsg.: Höhere Bundeslehr- und Forschungsanstalt für Landwirtschaft, Raumberg-Gumpenstein, A-8952 Irdning-Donnersbachtal des Bundesministeriums für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, A-1010 WIEN (2016), https://www.raumberg-gumpenstein.at/cm4/de/forschung/publikationen/downloadsveranstaltungen/viewdownload/672-forschungsberichte/28976-hcb-im-goertschitztal-abschlussbericht.html, abgerufen am 20.03.2017.

Haegermann, B. (2018): NO_x Abatement in the German Cement Industry. International VDZ Congress, Düsseldorf, 26.-28.9.2018.

Hagn, S. (2018): The DeCONOx process – an example of advanced exhaust gas cleaning technology in the Austrian cement industry. Das DeCONOx-Verfahren - ein Beispiel für fortschrittliche Abgasreinigungstechnik in der österreichischen Zementindustrie. Cement International 2, Vol. 16,

Hand, A. (2007): Technology Options for the Cement Industry with the Use of Alternative Fuels. Alf-Cemind Workshop, Athen, 16th May 2007. http://alf-cemind.com/docs/presentations/KHD%20presentation.pdf, abgerufen am 25.11.2019

Harraß, R.; Schäfer, S.; Hoenig, V. (2018): Quecksilber in der deutschen Zementindustrie – eine Bilanz. Cement International 6 (16), 50-61. https://www.vdz-online.de/fileadmin/gruppen/vdz/3LiteraturRecherche/Veroeffentlichungeninfachzeitschriften/PDF/104474.pdf, abgerufen am 17.10.2019

Hills, L. M.; Stevenson, R.W. (2006): Mercury and lead content in raw materials. Portland Cement Association (PCA) R&D Ser. No. 2888

Hoenig, V.; Harraß, R.; Zunzer, U. (2013): Guidance Document on BAT-BEP for Mercury in the Cement Industry, Technical report of the European Cement Research Academy (ecra) on behalf of WBCSD Cement Sustainability Initiative

Holcim Deutschland GmbH (2012): Genehmigungsantrag der Holcim (Deutschland) GmbH vom 22. Juni 2012 für die Nachrüstung der Anlage zur Klinkerherstellung in Lägerdorf mit einer PREPOL-Stufenverbrennung für den Einsatz von unsortiertem, großstückigem Verpackungsabfall der Duales System Deutschland GmbH (DSD) und von grobstückiger Dachpappe.

Holcim (2014): Holcim feiert Inbetriebnahme neuer Brennkammer in Lägerdorf. https://www.holcim.de/de/kommunikation/pressemitteilungen/pressemitteilung/article/holcim-feiert-inbetriebnahme-neuer-brennkammer-in-laegerdorf, abgerufen am 16.10.2019

Holcim (2019): Holcim Deutschland Gruppe – Umweltdaten Bindemittel: Umweltdaten 2018. https://www.holcim.de/sites/germany/files/atoms/files/holcim_deutschland_umweltdaten_2018.pdf, abgerufen am 9.11.2019

IBU-tec (2011): Neue Technologien bei der Zementproduktion zur Reduzierung von CO_2-Emissionen. Projektbericht AZ: 27006. Deutsche Bundesstiftung Umwelt. https://d-nb.info/1038682533/34, abgerufen am 9.5.2019

IED-G (2013): Gesetz zur Umsetzung der Richtlinie über Industrieemissionen vom 8. April 2013, BGBl. I S. 734, berichtigt S. 3753

IED-V (2013): Verordnung zur Umsetzung der Richtlinie über Industrieemissionen, zur Änderung der Verordnung zur Begrenzung der Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen beim Umfüllen oder Lagern von Ottokraftstoffen, Kraftstoffgemischen oder Rohbenzin sowie zur Änderung der Verordnung zur Begrenzung der Kohlenwasserstoffemissionen bei der Betankung von Kraftfahrzeugen vom 2. Mai 2013. BGBl. I S. 1021, berichtigt S. 3754

IG Bau (2013): Industriegewerkschaft Bauen-Agrar-Umwelt, Industriegewerkschaft Bergbau, Chemie, Energie: Sozialpolitische Arbeitsgemeinschaft der Deutschen Zementindustrie e.V., in Verbindung mit dem Verein Deutscher Zementwerke e.V. Bearbeitet von SUSTAIN | CONSULT, Dortmund, 2013. https://www.zementverbindet-nachhaltig.de/images/studien/Dokumentation_Nachhaltigkeit_Zementindustrie_2013.pdf, abgerufen am 10.09.2018

Jarass, H. D. (2017): Bundes-Immissionsschutzgesetz (BImSchG) – Kommentar, C.H. Beck, München, 12. Aufl.

Karstensen, K.-H. (2008): Formation, release and control of dioxins in cement kilns. Chemosphere 70, 543-560.

Kern, S.; Salzer, F.; Reinhold, H. (2015): Breaking the mercury cycle for emission abatement with the „ExMercury – Splitted Preheater System". Zement Kalk Gips 9, 38-44.

Kirchartz, B. (1994): Reaktion und Abscheidung von Spurenelementen beim Brennen des Zementklinkers, Schriftenreihe der Zementindustrie, Heft 56, Verlag Bau + Technik, Düsseldorf

Krabbe, H.-J. (2010): Grundlagen zur Chemie des Quecksilbers am Beispiel von Rauchgasreinigungsanlagen. Manuskript zur Präsentation auf dem VDI Wissensforum – Messung und Minderung von Quecksilberemissionen, 28. April 2010 in Düsseldorf.

Kreislaufwirtschaftsgesetz (2017): Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Bewirtschaftung von Abfällen (KrWG), vom 24. Februar 2012 (BGBl. I S. 212), das zuletzt durch Artikel 2 Absatz 9 des Gesetzes vom 20. Juli 2017 (BGBl. I S. 2808) geändert worden ist.

Lahl, U.; Schönberger, H.; Zeschmar-Lahl, B. (2012): Substanzielle ökologische Verbesserungen möglich: Bei der Umsetzung der Industrieemissions-Richtlinie der EU in nationales Recht können Bundestag und Bundesrat wichtige Anregungen berücksichtigen. ReSource 25 (2), 41–48

LAI (2013): Länderausschuss Immissionsschutz: Vollzugsempfehlungen für Anlagen zur Herstellung von Zementklinker oder Zementen, soweit ausschließlich Brennstoffe der Nr. 1.2 der 4. BImSchV verwendet werden und für Anlagen der Nr. 2.4.1. des Anhangs 1 der 4. BImSchV (hier: Anlagen zum Brennen von Kalkstein oder Dolomit). Stand 12.11.2013. https://www.lai-immissionsschutz.de/documents/20131112_2_3_4_5_6_1503575460.pdf, abgerufen am 16.2.2019

LAI (2017): Emissionsfernübertragung – Schnittstellendefinition. Überarbeitete Fassung des Beschlusses des LAI vom 28.09.2005, Stand April 2017. https://www.lanuv.nrw.de/fileadmin/lanuv/luft/emissionen/pdf/Aktuell_Schnittstellendefinition_zur_Emissionsfernuebertragung.pdf, abgerufen am 7.5.2019

Leibinger H. (2014): Drei Jahre Betriebserfahrung mit der Tail-End SCR-Anlage im Werk Rohrdorf. VDZ Jahrestagung Zement, Düsseldorf, 11.-12.9.2014. https://s5fac4bb68a997a93.jimcontent.com/download/version/1545116479/module/11667029728/name/13_Tail-End-SCR-Anlage_Leibinger.pdf, abgerufen am 12.4.2019

Lenoir, D.; Fiedler, H. (1992): Bildungswege für chlorierte Dibenzo-p-dioxine und -furane bei der Abfallverbrennung. UWSF-Z. Umweltchem. Ökotox. 3, 157-163.

Linero, A.A. (2011): Synopsis of mercury controls at Florida cement plants. In: Manuscript for the presentation at 104st annual conference and exhibition.

LLUR S-H (2012): Landesamt für Landwirtschaft, Umwelt und ländliche Räume des Landes Schleswig-Holstein: Bescheid Az.: G10/2010/125, Antragsteller Holcim (Deutschland) AG, 07.06.2012. https://www.bbu-online.de/Arbeitsbereiche/Umweltinformationesrecht/Zementwerke/33%20StUA%20Itzehoe%20-%20Holcim%20Laegerdorf/33%20StUA%20Itzehoe%20-%20Holcim%20-%20Aenderungsgenehmigung%20vom%2007.06.2012.pdf, abgerufen am 10.5.2019

Lorber, K.E.; Sarc, R.; Pomberger, R.; Erdin, E. (2015a): Einsatz von Ersatzbrennstoffen (EBS) zur Substitution fossiler Energieträger im Klinkerprozess. In: Proceedings der VI. Deutsch-Türkischen Abfalltage TAKAG´2015, 26.-29. Mai 2015. Izmir, Türkei. S. 223-233, zit. in [Lorber et al., 2015b].

Lorber, K.E.; Wruss, K.; Sarc, R.; Pomberger, R. (2015b): Durch den Aufgabeort bedingte Immissionen beim Einsatz alternativer Roh- und Brennstoffe im Zementwerk. In: Thomé -Kozmiensky, K.J.; Löschau, M. (Hrsg.): Immissionsschutz, Band 5, S. 241-262. https://www.vivis.de/wp-content/uploads/IS5/2015_IS_241-262_Lorber.pdf, abgerufen am 8.3.2019

Lübbe-Wolff, G. (1999): Abfallmitverbrennung in Industrieanlagen. DVBl. 1091-116

Martel, C. (2000): Brennstoff- und lastspezifische Untersuchungen zum Verhalten von Schwermetallen in Kohlenstaubfeuerungen. VDI Fortschritts-Berichte, Reihe 15, Nr. 225

Mauschitz, G.; Secklehner, A.; Hagn, S. (2018): The DeCONOx process – an example of advanced exhaust gas cleaning technology in the Austrian cement industry. Das DeCONOx-Verfahren – ein Beispiel für fortschrittliche Abgasreinigungstechnik in der Österreichischen Zementindustrie. Cement International 16 (2), 34–52.

MUNLV NRW (2005): Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen: Leitfaden zur energetischen Verwertung von Abfällen in Zement-, Kalk- und Kraftwerken in Nordrhein-Westfalen, 2. Auflage. https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=2ahUKEwjNjLLN8JriAhVFK1AKHQt4CZYQFjAAegQIBhAC&url=https%3A%2F%2Fwww.hs-owl.de%2Ffb8%2Ffileadmin%2Fdownload_autoren%2Fimmissionsschutz%2FInterpretation%2FNRW0509yyLeitfEnergVerw02.pdf&usg=AOvVaw37kM8TNLx4MrfPV3epY2t4, abgerufen am 12.11.2018

MUNLV NRW (2006): Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen Abfallwirtschaft – Vereinbarung über die rechtliche Behandlung von Hüttensand und Hochofenstückschlacke der Firma ThyssenKrupp Stahl AG, 31.01.2006.

MVW Lechtenberg (2019): Anmerkungen zum Entwurf des UBA-Sachverständigengutachtens „Abfallmitverbrennung in Zementwerken“, 21.11.2019

Oerter, M. (2007): Influence of raw materials on the emissions of mercury. Presentation at the seminar of the European cement research academy (ecra) on 26 April 2007

Oerter, M.; Zunzer, U. (2011): Messung und Minderung von Quecksilber in der Zementindustrie. Manuskript und Präsentation auf der VDI Fachkonferenz „Messung und Minderung von Quecksilber-Emissionen“ am 13.4.2011

Paschotta, R. (2018): Organic Rankine Cycle. RP-Energie-Lexikon. Eintrag vom 19.12.2014, zuletzt geändert am 3.11.2018. www.energie-lexikon.info/organic_rankine_cycle.html, abgerufen am 16.10.2019

Philipp, G. (2013): Regenerative Thermische Oxidation (RTO) mit integrierter NO_x-Reduktion. Zement Kalk Gips 11, 30-37.

Poling, C.; Lesniak, T.; Harrison, M. (2013): An Innovative Approach for Mercury Capture. World of Coal Ash (WOCA) Conference; April 22-25, 2013, Lexington/Kentucky/USA. http://www.flyash.info/2013/061-Harrison-2013.pdf, abgerufen am 12.4.2019

Proxitron (2019): Proxitron Sensoren im Zementwerk-Einsatz. https://proxitron.de/informationen/presse/holcim-und-proxitron-sensoren/, abgerufen am 28.10.2019

Ravindra, K.; Sokhi, R.; Grieken, R.-V. (2008): Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. Atmospheric Environment, 42 (13), 2895-2921.

Rechberger, K.; Bodendiek, N. (2015): Katalytische Low-Dust-Entstickung des Abgases an einer Drehrohrofenanlage der Zementindustrie (Reingas – SCR). KfW-Aktenzeichen NKa3 – 001706. Vorhaben-Nr. 20185. https://www.umweltinnovationsprogramm.de/sites/default/files/benutzer/36/dokumente/abschlussbericht_rohrdorf_final.pdf, abgerufen am 12.4.2019

Regierungspräsidium Stuttgart (2010): Genehmigungsbescheid vom 15.3.2010, Schwenk Zement KG, Werk Mergelstetten, https://www.bbu-online.de/Arbeitsbereiche/Umweltinformationesrecht/Zementwerke/3%20RP%20Stuttgart%20-%20Schwenk%20Mergelstetten/3%20RP%20Stuttgart%20-%20Schwenk%20-%20Aenderungsgenehmigung%20vom%2015.03.2010.pdf, abgerufen am 18.10.2019.

Regierungspräsidium Tübingen (2018): Immissionsschutzrechtliche Änderungsgenehmigung vom 03.04.2018 zur Errichtung und des Betriebs einer DeCONOx-Anlage, einer X-Mercury-Anlage, einer Anlage zur Vorkonditionierung von Bio-/Klärschlämmen, eines Silos zur Lagerung von getrocknetem Klärschlamm sowie der dauerhaften Erhöhung der Einsatzrate von Bio-/Klärschlämmen von 11,5 t/h auf bis zu 19,6 t/h Trockensubstanz-Äquivalent, die vom Regierungspräsidium Tübingen der Fa. Schwenk Zement AG in 89604 Allmendingen erteilt wurde, https://rp.baden-wuerttemberg.de/rpt/Service/Bekanntmachung/SchwenkZement/Schwenk-Zement-2018-04-03.pdf, abgerufen am 10.05.2019

Reinhold, H.; Steiner, D. (2017): Prozessintegriertes Verfahren zur Entlastung des Quecksilberkreislaufes und zur Reduktion von Quecksilberemissionen bei der Herstellung von Zementklinker. Energie aus Abfall, Band 14, TK-Verlag, Neuruppin, ISBN: 978-3-944310-32-9, 463–473. http://www.vivis.de/phocadownload/Download/2017_eaa/2017_EaA_463-474_Reinhold.pdf, abgerufen am 4.3.2019

Reinmann, J.; Kuch, B.; Weber, R. (2006): Continuous monitoring of unintentionally formed POPs listed under the Stockholm Convention (PCDD/Fs, PCBs and HCB) by using the AMESA® long-term sampling system. Organhalogen Compounds 68, S. 852-855.

Reinmann, J.; Weber, R.; Watson, A. (2008): Validation tests for PCDD/PCDF long-term monitoring systems: Short comings of shortterm sampling and other lessons learned. Organohalogen Compounds 70, S. 521-527.

Reinmann, J.; Weber, R.; Haag, R. (2010): Long-term monitoring of PCDD/PCDF and other unintentionally produced POPs – Concepts and case studies from Europe. Science China Chemistry 53, Nr. 5, S. 1017-1024.

Reiter, B.; Stroh, R. (1995): Behandlung von Abfällen in der Zementindustrie. UBA-Monographien, Bd. 72, Wien, hier Tabelle 2.3.1.3. www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/publikationen/M072.pdf, abgerufen am 22.5.2019

Renzoni, R.; Ullrich, C.; Belboom, S.; Germain, A. (2010): Mercury in the Cement Industry. Report of the University of Liège independently commissioned by CEMBUREAU

Rosemann, H. (1987): Theoretische und betriebliche Untersuchungen zum Brennstoffenergieverbrauch von Zementofenanlagen mit Vorcalcinierung. Schriftenreihe der Zementindustrie Heft 48/1987

Rosemann, H. (1992): Umrüstung und Optimierung einer Drehofenanlage mit Rostvorwärmer zum Verbrennen PCB-haltiger Altöle. Studie im Auftrag des UBA Berlin, Abschlussbericht, Gesch.-Z. II 1.1 – 50 441.8/14

Sarc, R.; Pomberger, R.; Eferdinger, S. (2015): „REUQ-Ausweis“ für EBS. Entwicklung eines Ressourcen-, Energie-, Umwelt- und Qualitätsausweises (REUQ) für Ersatzbrennstoffe (EBS). Auftraggeber: Verband Österreichischer Entsorgungsbetriebe (VÖEB). Leoben, April 2015. https://www.avaw-unileoben.at/media/Bericht_-_REUQ-Ausweis_-_Auswertung_am_Anfang-final_20150429.pdf, abgerufen am 29.10.2019

Schöffmann, H. (2003): Gas–Bypass-Anlagen zur Beherrschung von Chlorid-Kreisläufen im Zementwerk. Lafarge CTEC, Vienna/Austria. http://institute.unileoben.ac.at/ghiwww/pdf/schoeffmann.pdf, abgerufen am 14.11.2018.

Schönberger, H. (1990): Klärschlamm – Kontamination auf Raten. Zur Schadstoffproblematik des Klärschlamms; Institut für ökologisches Recycling, Berlin

Schönberger, H. (2020): State of the art of the co-incineration of waste-derived fuels in cement plants, Habilitationsschrift, in Vorbereitung

Schönberger, H.; Tebert, C.; Lahl, U. (2012): Expertenanhörung im Umweltausschuss – Fachleute nahmen Stellung zum Regierungsentwurf der EU-Industrieemissionsrichtlinie in deutsches Recht. ReSource 25 (4), 4-11

Schönberger, H.; Waltisberg, J. (2014): Einfluss der Mitverbrennung von Abfällen in deutschen Zementwerken auf die Abgasemission. In: Thomé-Kozmiensky, K. J.; Beckmann M. (Hrsg.): Energie aus Abfall, Band 11, TK-Verlag, Neuruppin, ISBN 978-3-944310-06-0, 871–927. http://www.vivis.de/phocadownload/Download/2014_eaa/2014_EaA_871_928_Schoenberger_Teil_1.pdf und http://www.vivis.de/phocadownload/Download/2014_eaa/2014_EaA_871_928_Schoenberger_Teil_2.pdf, abgerufen am 11.9.2018

Schreiber, R.J.; Kellet, C.D.; Joshi, N. (2005): Inherent Mercury Controls Within the Portland Cement Kiln System. Research & Development Information, Skokie, Illinois/USA, Portland Cement Association, Serial No. 2841.

Schreiber, R.J.; Russell C.O., Evers, J. (2006): Evaluation of suitability of selective catalytic reduction and selective non-catalytic reduction for use in portland cement industry, undated. Submitted by the Portland Cement Association to the Ozone Transport Commission in 2006. https://otcair.org/upload/Interest/StationaryArea%20Sources/PCA%20SCR%20assessment%20final.pdf, abgerufen am 9.11.2019

Schüttenhelm, W. (2012): Stand der Technik und Entwicklungspotential von Katalysatoren für SCR-Verfahren bei Abfallverbrennungsanlagen. In: Thomé-Kozmiensky, K. J.; Beckmann M. (Hrsg.): Energie aus Abfall, Band 9, TK-Verlag, Neuruppin, ISBN: 978-3-935317-78-8, 659–671. http://www.vivis.de/phocadownload/Download/2012_eaa/2012_EaA_659_671_Schuettenhelm.pdf, abgerufen am 8.3.2019

Schulenburg F.; Scholz R. (1998): Energetische Bilanzierung von Verfahrenslinien aus mechanisch-biologischer und nachgeschalteter thermischer Abfallbehandlung. In: Veröffentlichungen des Zentrums für Abfallforschung der Technischen Universität Braunschweig, Heft 13: Stoffstromspezifische Abfallbehandlung im Hinblick auf thermische Verfahren. Braunschweig, September 1998

Scur, P. (2001): Schlussbericht zum Vorhaben: Entwicklung, technische Erprobung und Optimierung der rückstandsfreien Zementherstellung als ganzheitlicher Prozess bei gleichzeitiger Verwertung verschiedener Reststoffe. Förderkennzeichen: 01 ZH 943 C/6, Rüdersdorfer Zement, Oktober 2001. https://www.cleaner-production.de/fileadmin/assets/26708_-_Abschlussbericht.pdf, abgerufen am 26.11.2019

Secklehner, A. (2016): Installation einer DeCONOx-Anlage im Zementwerk Kirchdorf. https://docplayer.org/67727793-Installation-einer-deconox-anlage-im-zementwerk-kirchdorf.html, abgerufen am 8.3.2019

Seidler, T. (2005): Minderung rohmaterialbedingter SO_2-Emissionen in der Zementindustrie. Dissertation, Technische Universität Clausthal, Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Maschinenwesen. https://dokumente.ub.tu-clausthal.de/servlets/MCRFileNodeServlet/rimport_derivate_00000056/db107958.pdf, abgerufen am 28.10.2019

Seifert, H.; Kolb, T.; Gehrmann, H.-J.; Beckmann, M.; Flamme, S.; Scholz, R. (2008): Charakterisierung von Ersatzbrennstoffen für den Einsatz in Industrie- und Kraftwerksfeuerungen. Abfalltage Baden-Württemberg, 24.-25.09.2008, Stuttgart ISBN 978-3-8356-3163-2

Sikkema, J. K. (2011): Fate and transport of mercury in Portland cement manufacturing facilities. Graduate Theses and Dissertations, Iowa State University, USA, Paper 11907. https://lib.dr.iastate.edu/etd/11907, abgerufen am 18.4.2019

Steger, S.; Ritthoff, M.; Bulach, W.; Schüler, D.; Kosińska, I.; Degreif, S.; Dehoust, G.; Bergmann, T.; Krause, P.; Oetjen-Dehne, R. (2019): Stoffstromorientierte Ermittlung des Beitrags der Sekundärrohstoffwirtschaft zur Schonung von Primärrohstoffen und Steigerung der Ressourcenproduktivität. Umweltbundesamt, TEXTE 34/2019. https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/1410/publikationen/2019-03-27_texte_34-2019_sekundaerrohstoffwirtschaft.pdf, abgerufen am 27.11.2019

Stieglitz, L.; Vogg, H.; Zwick, G.; Beck, J.; Bautz H. (1991): On formation conditions of organohalogen compounds from particulate carbon of fly ash. Chemosphere 23 (8–10), 1255-1264.

Staatliches Umweltamt (StUA) Itzehoe (2006): Änderungsgenehmigung (gemäß § 16 BImSchG), Az.: 2/ BA Holcim-Gen.Nr. G10/2005/034, 17.07.2006. https://www.bbu-online.de/Arbeitsbereiche/Umweltinformationesrecht/Zementwerke/33%20StUA%20Itzehoe%20-%20Holcim%20Laegerdorf/33%20StUA%20Itzehoe%20-%20Holcim%20-%20Aenderungsgenehmigung%20vom%2017.07.2006.pdf, abgerufen am 19.05.2020

Suchak, C. (2014): Ursachen der Niedertemperaturkorrosion im Abgasweg von Zementdrehofenanlagen. Dissertation, Technischen Universität Clausthal, Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften. https://d-nb.info/1050394402/34, abgerufen am 14.2.2019

Svehla, J.; Moser, G. (2015): Stand der Technik bei Anlagen zur Oberflächenbehandlung mit organischen Lösungsmitteln. Umweltbundesamt, REPORT REP-0545, Wien. https://www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/publikationen/REP0545.pdf, abgerufen am 29.11.2019

TA Luft (2002): Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft – TA Luft) vom 24.06.2002, GMBl. 2002, Heft 25, S. 511 – 605

The McIlvaine Company: NO_x Control – Decision Guide Webinar. http://www.mcilvainecompany.com/Decision_Tree/Webinars%202016/Hot%20Topic%20Hour%20March%2024,%202016%20-%20NOx%20Control.pdf, abgerufen am 12.2.2019

THRU (2019): PRTR-Gesamtdatenbestand (Stand 31.08.2019). https://www.thru.de/thrude/downloads/#c1318 und https://www.thru.de/fileadmin/SITE_MASTER/content/Dokumente/Downloads/01_Topthemen/Neue_PRTR-Daten_2017_in_thru.de/XLS__PRTR-Export_GERMANY_2019-08-31.zip, abgerufen am 18.10.2019

Tietze, U. (2002): Anforderungen an Ersatzbrennstoffe für den Einsatz in der Rüdersdorfer Zement GmbH. Ersatzbrennstoffe 2, TK-Verlag Karl J. Thomé-Kozmiensky, 231-244.

Trela, F.; Zühlsdorf, S. (2017): The PREPOL SC to Utilize low Quality Alternative Fuels in Cement Plants. 4th Alternative Fuels Symposium, organised by MVW Lechtenberg & Partner, 27-28 September 2017, Hotel Wyndham Duisburger Hof, Duisburg, Germany.

UBA (2010): Umweltbundesamt (Hrsg.): Merkblatt über die Besten Verfügbaren Techniken in der Zement-, Kalk- und Magnesiumoxidindustrie, Mai 2010, mit ausgewählten Kapiteln in deutscher Übersetzung. https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/419/dokumente/bvt_zement-kalk-magnesiumoxidindustrie_vv.pdf, abgerufen am 14.2.2019

UBA (2016): Umweltbundesamt (Hrsg.): Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe – Umweltschädlich! Giftig! Unvermeidbar? Hintergrund // Januar 2016. https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/376/publikationen/polyzyklische_aromatische_kohlenwasserstoffe.pdf, abgerufen am 7.3.2019

UBA (2018): Emissionen persistenter organischer Schadstoffe. 30.7.2018. https://www.umweltbundesamt.de/daten/luft/luftschadstoff-emissionen-in-deutschland/emissionen-persistenter-organischer-schadstoffe#textpart-1, eingesehen am 9.3.2019

UBA (2019): Umweltbundesamt: Persönliche Mitteilung von Maja Bernicke, 9.10.2019

UBA (2019b): Umweltbundesamt: Persönliche Mitteilung von Markus Gleis, 4.11.2019

US EPA (1998): US EPA EPA-454/R-98-014 – Locating and estimating air emissions from sources of polycyclic organic matter, July 1998. https://www3.epa.gov/ttnchie1/le/pompta.pdf, abgerufen am 29.10.2019)

VDI 2094 (2003): VDI 2094:2003-03 – Emissionsminderung – Zementwerke. VDI-Handbuch Reinhaltung der Luft, Band 3, Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) im VDI und DIN, März 2003

VDI 2094 (2019): Emissionsminderung – Zementwerke. VDI-Handbuch Reinhaltung der Luft, Band 3, Emissionsminderung II. Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) im VDI und DIN, Entwurf – Juli 2019

VDZ (2002a): Verein Deutscher Zementwerke [Hrsg.]: Zement-Taschenbuch 2002. Düsseldorf: Verlag Bau+Technik, 2002, ISBN 3-7640-427-4. https://www.vdz-online.de/fileadmin/gruppen/vdz/3LiteraturRecherche/Zement-Taschenbuch/Zement-Taschenbuch_2002.pdf, abgerufen am 10.9.2018

VDZ (2002b): Bundesverband der Deutschen Zementindustrie e.V., Verein Deutscher Zementwerke e.V. (VDZ): Zementrohstoffe in Deutschland. Geologie, Massenbilanz, Fallbeispiele. Düsseldorf: Verlag Bau + Technik, 2002. ISBN 3-7640-0430-4. https://www.vdz-online.de/fileadmin/gruppen/vdz/3LiteraturRecherche/UmweltundRessourcen/zementrohstoffe/Zementrohstoffe03.pdf, abgerufen am 10.09.2018

VDZ (2002c): Verein Deutscher Zementwerke e.V. (VDZ): Merkblatt SO_2-Minderung/Stoffkreisläufe, Stand 3/02.

VDZ (2005): Merkblatt Vt 14 – Betriebsverhalten von Vorcalcinieranlagen. Ausschuss Verfahrenstechnik, Düsseldorf.

VDZ (2007): VDZ-Tätigkeitsbericht 2005 – 2007. https://www.vdz-online.de/fileadmin/gruppen/vdz/3LiteraturRecherche/Taetigkeitsbericht07/VDZ_Kap_I.pdf, abgerufen am 14.11.2018

VDZ (2008): Betriebstechnische Möglichkeiten zur Minderung von Hg-Emissionen an Drehofenanlagen der Zementindustrie. AiF-Forschungsvorhaben-Nr.: 14547 N, Bewilligungszeitraum: 2006–2008. Kurzveröffentlichung. https://www.vdz-online.de/fileadmin/gruppen/vdz/1WissenschaftForschung/AiFForschung/Kurz-Ver_ffentlichung_AiF_14547_N.pdf, abgerufen am 17.10.2019

VDZ (2013): Monitoring-Abschlussbericht 1990 -2012. Verminderung der CO_2-Emissionen. Beitrag der deutschen Zementindustrie. https://www.vdz-online.de/fileadmin/gruppen/vdz/3LiteraturRecherche/UmweltundRessourcen/co2monitoring/Monitoring_Bericht_Zement_1990-2012.pdf, abgerufen am 15.4.2019

VDZ (2015): Einsatz alternativer Rohstoffe im Zementherstellungsprozess – Hintergrundwissen, technische Möglichkeiten und Handlungsempfehlungen. Technischer Bericht A-2015/0117-2. https://www.zement.at/downloads/downloads_2016/Einsatz_alternativer_Rohstoffe_im_Zementherstellungsprozess.pdf, abgerufen am 16.10.2019

VDZ (2017): Verein Deutscher Zementwerke [Hrsg.]: Umweltdaten der deutschen Zementindustrie 2016. Düsseldorf, 2017. https://www.vdz-online.de/fileadmin/gruppen/vdz/3LiteraturRecherche/Umweltdaten/VDZ_Umweltdaten_2016_DE_EN.pdf, abgerufen am 10.9.2018

VDZ (2018a): Verein Deutscher Zementwerke [Hrsg.]: Umweltdaten der deutschen Zementindustrie 2017. Düsseldorf, 2018. https://www.vdz-online.de/fileadmin/gruppen/vdz/3LiteraturRecherche/Umweltdaten/VDZ_Umweltdaten_2017_DE_EN.pdf, abgerufen am 10.9.2018

VDZ (2018b): Verein Deutscher Zementwerke [Hrsg.]: Zementindustrie im Überblick 2018/2019. https://www.vdz-online.de/fileadmin/gruppen/vdz/3LiteraturRecherche/Zementindustie_im_Ueberblick/VDZ_Zementindustrie_im_Ueberblick_2018-2019.pdf, abgerufen am 12.11.2018

VDZ (2019a): Verein Deutscher Zementwerke: Mitglieder des VDZ. https://www.vdz-online.de/vdz/vdz-ev/mitglieder/, eingesehen am 26.9.2019

VDZ (2019b): Verein Deutscher Zementwerke [Hrsg.]: Umweltdaten der deutschen Zementindustrie 2018. Düsseldorf, 2019. https://www.vdz-online.de/fileadmin/gruppen/vdz/3LiteraturRecherche/Umweltdaten/VDZ_Umweltdaten_Environmental_Data_2018.pdf, eingesehen am 26.9.2019

VDZ (2019c): Verein Deutscher Zementwerke: Anmerkungen des VDZ zum Entwurf des UBA-Sachverständigengutachtens „Abfallmitverbrennung in Zementwerken“, 29.11.2019

VDZ (o.J.): Das Europäische Emissionshandelssystem. https://www.vdz-online.de/zementindustrie/klimaschutz/emissionshandel/, eingesehen am 8.3.2019

Waltisberg, J. (1988): Ammoniumverbindungen in Rohstoffen und Stäuben der Zementherstellung. Zement Kalk Gips 41, Nr. 12, 613-626

Waltisberg, J. (1998): Laborversuch zur Bestimmung der Emission von organischen Substanzen aus Zementrohstoffen. Zement Kalk Gips 51, Nr. 11, 593-599

Waltisberg, J.; Weber, R. (2020: Disposal of waste-based fuels and raw materials in cement plants in Germany and Switzerland – What can be learned for global coincineration practice and policy? Emerging Contaminants 6, 93-102. https://doi.org/10.1016/j.emcon.2020.02.001 (http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2405665020300056), abgerufen am 20.02.2020

WHO (2005): The International Programme on Chemical Safety (IPCS): WHO 2005 TEF. https://www.who.int/ipcs/assessment/tef_values.pdf, abgerufen am 6.3.2019

Wilhelm, J. (2000): Mechanistische Untersuchungen zum Einfluss intra- und intermolekularer Sauerstoffübertragungsreaktionen sowie zu strukturell bedingten Bildungstendenzen bei der De-Novo-Synthese von PCDD und PCDF. Wissenschaftliche Berichte, FZKA-6489. Dissertation, Universität Heidelberg. https://publikationen.bibliothek.kit.edu/200047681/3813957, abgerufen am 8.5.2019

Winkler, H.-D. (1986): Thalliumemissionen bei der Zementindustrie – Ursachen und Minderungsmaßnahmen. Landesanstalt für Immissionsschutz des Landes Nordrhein-Westfalen, LIS-Berichte Nr. 64. http://www.irbnet.de/daten/rswb/87009500964.pdf, abgerufen am 22.5.2019

Wlotzka, F. (1961): Untersuchungen zur Geochemie des Stickstoffs. Geochimica et Cosmochimica Acta 24, 106-154

Yang, H.-H.; Lee, W.-J.; Chen, S.-J.; Lai, S.-O. (1998): PAH emission from various industrial stacks. Journal of Hazardous Materials 60 (2), 159-174.

Zunzer, U. (2002): Umsetzung der organischen Bestandteile des Rohmaterials beim Klinkerbrennprozess. Schriftenreihe der Zementindustrie, Heft 63.

A Normen und Richtlinien für die Qualitätssicherung, Zertifizierung von automatischen Messgeräten und Verfahren für die Messung von Emissionen

Tabelle 17: Normen und Richtlinien für die Qualitätssicherung, Zertifizierung von automatischen Messgeräten und Verfahren für die Messung von Emissionen

AMS = Automatische Messeinrichtungen

Parameter	DIN-Norm / VDI-Richtlinie	Genaue Bezeichnung
Qualitätssicherung für AMS	DIN EN 14181:2015-02	Emissionen aus stationären Quellen – Qualitätssicherung für automatische Messeinrichtungen
Zertifizierung von AMS	DIN EN 15267-1:2009	Luftbeschaffenheit – Zertifizierung von automatischen Messeinrichtungen – Teil 1: Grundlagen
Zertifizierung von AMS	DIN EN 15267-2:2009	Luftbeschaffenheit – Zertifizierung von automatischen Messeinrichtungen – Teil 2: Erstmalige Beurteilung des Qualitätsmanagementsystems des Herstellers und Überwachung des Herstellungsprozesses nach der Zertifizierung
Zertifizierung von AMS	DIN EN 15267-2:2007	Luftbeschaffenheit – Zertifizierung von automatischen Messeinrichtungen – Teil 3: Mindestanforderungen und Prüfprozeduren für automatische Messeinrichtungen zur Überwachung von Emissionen aus stationären Quellen
Messung von Emissionen aus stationären Quellen	DIN EN 15259:2008-01	Luftbeschaffenheit – Messung von Emissionen aus stationären Quellen – Anforderungen an Messstrecken und Messplätze und an die Messaufgabe, den Messplan und den Messbericht
Gesamtstaub	DIN EN 13284-1:2001	Emissionen aus stationären Quellen – Ermittlung der Staubmassenkonzentration bei geringen Staubkonzentrationen – Teil 1: Manuelles gravimetrisches Verfahren. Referenzmessverfahren.
Kohlenstoffmonoxid (CO)	DIN EN 15058:2017-05	Emissionen aus stationären Quellen – Bestimmung der Massenkonzentration von Kohlenmonoxid –- **Standardreferenzverfahren**: Nicht-dispersive Infrarotspektrometrie (NDIR)
Organisch gebundener Kohlenstoff (TOC)	DIN EN 12619:2013-04	Emissionen aus stationären Quellen – Bestimmung der Massenkonzentration des gesamten gasförmigen organisch gebundenen Kohlenstoffs – Kontinuierliches Verfahren mit dem Flammenionisationsdetektor
Stickoxide (NO_x)	DIN EN 14792:2006-04	Emissionen aus stationären Quellen – Bestimmung der Massenkonzentration von Stickstoffoxiden (NO_x) – Referenzverfahren: Chemilumineszenz. Referenzmessverfahren.
Ammoniak	DIN EN ISO 21877:2018-05 – Entwurf	Emissionen aus stationären Quellen – Ermittlung der Massenkonzentration von Ammoniak – Manuelles Verfahren (ISO/DIS 21877:2018)
Schwefeloxide (SO_x)	DIN EN 14791:2017-05	Emissionen aus stationären Quellen – Bestimmung der Massenkonzentration von Schwefeloxiden – **Standardreferenzverfahren**

Parameter	DIN-Norm / VDI-Richtlinie	Genaue Bezeichnung
Gasförmige anorganische Chlorverbindungen	DIN EN 1911:2010-12	Emissionen aus stationären Quellen – Bestimmung der Massenkonzentration von gasförmigen Chloriden, angegeben als HCl – Standardreferenzverfahren
Gasförmige anorganische Fluorverbindungen	VDI 2470 Blatt 1:1975-10	Messung gasförmiger Emissionen; Messen gasförmiger Fluor-Verbindungen; Absorptions-Verfahren
Quecksilber	DIN EN 13211:2001	Luftqualität – Emissionen aus stationären Quellen – Manuelles Verfahren zur Bestimmung der Gesamtquecksilber-Konzentration. Referenzmessverfahren.
Schwermetalle	DIN EN 14385:2004-05	Emissionen aus stationären Quellen – Bestimmung der Gesamtemission von As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl und V
Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylole (BTEX)	DIN CEN/TS 13649:2015-03 DIN SPEC 33969:2015-03	Emissionen aus stationären Quellen – Bestimmung der Massenkonzentration von gasförmigen organischen Einzelverbindungen – Sorptive Probenahme und Lösemittelextraktion oder thermische Desorption
PCDD/F, Probenahme	DIN EN 1948-1:2006-06	Emissionen aus stationären Quellen – Bestimmung der Massenkonzentration von PCDD/PCDF und dioxin-ähnlichen PCB – Teil 1: Probenahme von PCDD/PCDF
PCDD/F, Probenaufbereitung	DIN EN 1948-2:2006-06	Emissionen aus stationären Quellen – Bestimmung der Massenkonzentration von PCDD/PCDF und dioxin-ähnlichen PCB – Teil 2: Extraktion und Reinigung von PCDD/PCDF
PCDD/F, Analyse	DIN EN 1948-3:2006-06	Emissionen aus stationären Quellen – Bestimmung der Massenkonzentration von PCDD/PCDF und dioxin-ähnlichen PCB – Teil 3: Identifizierung und Quantifizierung von PCDD/PCDF
Polychlorierte Biphenyle, dioxin-ähnlich (dl-PCB)	DIN EN 1948-4:2014-03	Emissionen aus stationären Quellen – Bestimmung der Massenkonzentration von PCDD/PCDF und dioxin-ähnlichen PCB – Teil 4: Probenahme und Analyse dioxin-ähnlicher PCB
Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)	VDI 3874:2006-12	Messen von Emissionen – Messen von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH) – GC/MS-Verfahren
CO_2 / Treibhausgase	DIN EN 19694-1:2016-10	Emissionen aus stationären Quellen – Bestimmung von Treibhausgasen (THG) aus energieintensiven Industrien – Teil 1: Allgemeine Grundsätze
CO_2 / Treibhausgase	DIN EN 19694-3:2016-10	Emissionen aus stationären Quellen – Bestimmung von Treibhausgasen (THG) aus energieintensiven Industrien – Teil 3: Zementindustrie

Quelle: [Eigene Zusammenstellung]

B Leitfaden des Landes Nordrhein-Westfalen zur energetischen Verwertung von Abfällen in Zement-, Kalk- und Kraftwerken in NRW

Der Leitfaden des Umweltministeriums von Nordrhein-Westfalen zur energetischen Verwertung von Abfällen in Zement-, Kalk- und Kraftwerken in NRW [MUNLV NRW, 2005] richtet sich an die Genehmigungs- und Überwachungsbehörden des Landes. Er bietet eine konkrete Entscheidungshilfe für immissionsrechtliche Genehmigungsverfahren zur Mitverbrennung von Abfällen und die Überwachung des Abfalleinsatzes durch die zuständigen Behörden. Er enthält eine Positivliste von Abfällen (vgl. Tabelle 19), die schadlos energetisch verwertet werden können, sofern sie die in Tabelle 18 wiedergegebenen jeweiligen Maximalkonzentrationen an Spurenelementen nicht überschreiten. Anhang H des Leitfadens enthält Analysendaten für Abfälle der Positivliste. Die betreffenden Abfälle können jedoch nur unter der Voraussetzung eingesetzt werden, dass die (hier: in Tabelle 18) vorgegebenen Spurenelementgehalte eingehalten werden.

Tabelle 18: Praxis- und Maximalwerte für Ersatzbrennstoffe aus Abfällen, in mg/kg Trockensubstanz

* Der untere Wert soll in diesem Zusammenhang eher den produktionsspezifischen Abfall repräsentieren und der obere Wert die hochkalorische Fraktion aus Siedlungsabfällen.

Parameter	Praxiswert	Maximalwert
Cadmium (Cd)	4	9
Thallium (Tl)	1	2
Quecksilber (Hg)	0,6	1,2
Antimon (Sb)	50	120
Arsen (As)	5	13
Blei (Pb)	70 – 190 1)	200 – 400 1)
Chrom (Cr)	40 – 125 1)	120 – 250 1)
Kobalt (Co)	6	12
Kupfer (Cu)	120 – 350 2)	300 – 700 2)
Mangan (Mn)	50 – 250 1)	100 – 500 1)
Nickel (Ni)	50	100
Vanadium (V)	10	25
Zinn (Sn)	30	70

1) bezogen auf einen Heizwert der Trockensubstanz von mindestens 20.000 kJ/kg (± 2.000 kJ/kg), bzw. für den Anteil der hochkalorischen Fraktion aus Siedlungsabfällen liegt der Heizwert bei 16.000 kJ/kg
2) Überschreitungen aufgrund von Inhomogenitäten im Einzelfall zulässig
Quelle: [MUNLV NRW, 2005, S. 11]

„Diese in der Praxis eingeführten Begrenzungen der Schwermetallgehalte wurden für den Leitfaden anhand der entwickelten Stoffflussmodelle und der abgeleiteten Anforderungen an die energetische Verwertung … überprüft. Es zeigte sich im Rahmen der Bilanzierungen, dass der Einsatz von Abfällen mit Schwermetallgehalten entsprechend der Praxiswerte schadlos möglich

ist. … In den Stoffffluss-Modellrechnungen wurden sowohl für Zementwerke und als auch für Kraftwerke keine wesentlichen, über die natürliche Schwankungsbreite beim Betrieb mit Regelbrennstoffen hinausgehenden Erhöhungen der Grundbelastung des Reingases und der Produkte bzw. der Abfälle der Verbrennungsprozesse der Kraftwerke festgestellt. Auch halten die bei der ausschließlichen Verbrennung dieser Abfälle entstehenden Reingase (Teilstrombetrachtung[32]) die Emissionsgrenzwerte der 17. BImSchV [von 2003; A.d.V.] ein. Dies gilt sowohl für Zementwerke als auch für die betrachteten Kraftwerkstypen" [MUNLV NRW, 2005, S. 12/13].

Tabelle 19: Positivliste des Landes Nordrhein-Westfalen bzgl. des Abfalleinsatzes in Zementwerken

AVV-Schl.	AVV-Bezeichnung	Exemplarische Erläuterung
02 01 04	Kunststoffabfälle ohne Verpackungen	PUR-Schaum, PE-Verbundstoffe
02 01 07	Abfälle aus der Forstwirtschaft	
03 01 01	Rinden- und Korkabfälle	
03 01 05	Sägemehl, Späne, Abschnitte, Holz, Spanplatten und Furniere mit Ausnahme derjenigen, die unter 03 01 04 fallen	
03 03 01	Rinden- und Holzabfälle	
03 03 02	Sulfitschlämme (aus der Rückgewinnung von Kochlaugen)	nur entwässert
03 03 07	Mechanisch abgetrennte Abfälle aus der Auflösung von Papier- und Pappeabfällen	Spuckstoffe
03 03 08	Abfälle aus dem Sortieren von Papier und Pappe für das Recycling	Ungeeignete Papierqualitäten, sonstige hochkalorische Störstoffe
04 02 09	Abfälle aus Verbundmaterialien (imprägnierte Textilien, Elastomer, Plastomer)	Textilien, Teppiche, Vliese und Dämmstoffe aus der Autoinnenausstattung, Hygieneprodukte (jeweils Rohmaterial und Ausschussware)
04 02 21	Abfälle aus unbehandelten Textilfasern	Rohmaterial, Ausschussware etc. aus der Textilindustrie
04 02 22	Abfälle aus verarbeiteten Textilfasern	Teppichreste, Autotextilien (jeweils Rohmaterial und Ausschussware, Randabschnitte)
07 02 13	Kunststoffabfälle	Kunststoff- und Gummiabfälle
08 01 12	Farb- und Lackabfälle mit Ausnahme derjenigen, die unter 08 01 11 fallen	Nur ausgehärtete Farben und Lacke
08 02 01	Abfälle von Beschichtungspulver	
09 01 07	Filme und fotographische Papiere, die Silber oder Silberverbindungen enthalten	
09 01 08	Filme und fotographische Papiere, die kein Silber und keine Silberverbindungen enthalten	

[32] Berechnung für die Emissionen aus den abfallbasierten Brennstoffen, ohne Berücksichtigung der Emissionen aus den Rohmaterialien

AVV-Schl.	AVV-Bezeichnung	Exemplarische Erläuterung
12 01 05	Kunststoffspäne und Drehspäne	Automobilkunststoffe, PU-Verbunde, Spritzgussteile, Schaumstoffe
15 01 01	Verpackungen aus Papier und Pappe	Dekor-, Verpackungs- und Etikettenpapier (Reste aus der Herstellung), auch wachsgetränktes Papier
15 01 02	Verpackungen aus Kunststoff	Verpackungsfolien (Rohmaterial und Ausschussware), Schaumstoffe, Polystyrol
15 01 03	Verpackungen aus Holz	Defekte Paletten, Kisten etc.
15 01 05	Verbundverpackungen	Kunststoff-/Papierverbunde
15 01 06	Gemischte Verpackungen	Verpackungen der Gruppe 15 01
15 02 03	Aufsaug- und Filtermaterialien, Wischtücher und Schutzkleidung mit Ausnahme derjenigen, die unter 15 02 02 fallen	Aufsaug- und Filtermaterialien, Wischtücher und Schutzkleidung
17 02 01	Holz	
17 02 03	Kunststoff	
19 05 01	Nicht kompostierte Fraktion von Siedlungs- und ähnlichen Abfällen	
19 12 01	Papier und Pappe	
19 12 04	Kunststoff und Gummi	
19 12 07	Holz mit Ausnahme desjenigen, das unter 19 12 06 fällt	
19 12 08	Textilien	
19 12 10	Brennbare Abfälle (Brennstoffe aus Abfall)[1]	Heizwertreiche Fraktion aus der mechanischen bzw. mechanisch-biologischen Aufbereitung von Abfällen (90-95% der Brennstoffmischungs-bestandteile sind aus der Positivliste und/oder aus den Abfallgruppen 20 02 und/ oder 20 03 und/oder AVV-Schlüssel 17 09 04 bekannt)
16 01 03	Altreifen	Altreifen, Reifenschnitzel
03 03 05	De-inking-Schlämme aus dem Papierrecycling	Beide Schlämme werden im Kraftwerk dauerhaft eingesetzt. Aufgrund der Besonderheiten (niedriger Heizwert, pastöse Eigenschaften) werden diese Abfälle gesondert aufgeführt. AVV-Schlüssel 03 03 05 und/oder AVV-Schlüssel 03 03 10 kann im Sinne eines Abfalls der Positivliste im Kraftwerk eingesetzt werden.
03 03 10	Faserabfälle, Faser-, Füller- und Überzugs-schlämme aus mechanischer Abtrennung	Siehe Anmerkung zu 03 03 05

1) auch als 19 12 12 deklarierte Abfälle

Quelle: [MUNLV NRW, 2005]

C RAL GZ 724 – RAL-Gütezeichen für Sekundärbrennstoffe

Die Gütegemeinschaft Sekundärbrennstoffe und Recyclingholz e. V. (BGS e.V.) ist aus der 1999 gegründeten Bundesgütegemeinschaft Sekundärbrennstoffe (BGS) hervorgegangen. Zu den knapp 60 Mitgliedern der BGS zählen Technikanbieter, Planer und Betreiber von mechanisch-biologischen Abfallbehandlungsanlagen sowie Verwerter und Entsorger. Ziel des BGS e.V. ist es, die Herstellung und den Einsatz von aus nicht gefährlichen Abfällen gewonnenen Ersatzbrennstoffen zu fördern. Dazu setzt der Verein auf die gezielte Brennstoffproduktion und ein geschlossenes System zur Qualitätssicherung bestehend aus Eigen- und Fremdüberwachung sowie festgelegten Qualitätskriterien und Kennzeichnung der erzeugten Brennstoffe mit dem RAL-Gütezeichen GZ 724. Die so gekennzeichneten Brennstoffe („Sekundärbrennstoffe") sind mit der Markenbezeichnung SBS® geschützt.

Tabelle 20 gibt die Richtwerte des RAL GZ 724 für Spurenelemente wieder. Der Median ist kein Mittelwert, sondern ein Lageparameter und bezeichnet den in der Mitte einer auf- oder absteigenden Reihe liegenden Wert – bei sieben Werten ist es der vierte, bei elf Werten der sechste. Das 80.-Perzentil ist der Wert, den 80 % aller Messwerte einhalten. Er schneidet die oberen 20 % des Datenkollektivs ab, eine Obergrenze gibt es nicht.

Tabelle 20: RAL GZ 724: Richtwerte für Spurenelemente in Milligramm pro Megajoule

Die Parameter Heizwert, Wassergehalt, Asche und Chlor müssen im Rahmen der Gütesicherung analysiert und dokumentiert werden. Diese Parameter sind verfahrensspezifische Parameter und werden bilateral zwischen den Vertragspartnern festgelegt. Darüber hinaus ist auch der Parameter Kupfer zu analysieren und zu dokumentieren.

Parameter	Medianwert [mg/MJ]	80.-Perzentil-Wert [mg/MJ]
Arsen	0,31	0,81
Cadmium	0,25	0,56
Kobalt	0,38	0,75
Chrom	7,8	16
Quecksilber	0,038	0,075
Mangan	16	31
Nickel	5,0	10
Blei	12	25
Antimon	3,1	7,5
Zinn	1,9	4,4
Thallium	0,063	0,13
Vanadium	0,63	1,6

Quelle: [BGS, 2014].

Die Güte- und Prüfbestimmungen der BGS e.V. haben allerdings „nicht den Zweck, abfallrechtliche oder genehmigungsrechtliche Anforderungen zu regeln oder zu ersetzen; sie sind als Vereinbarung zwischen den Marktbeteiligten über die im Rahmen dieser Bestimmungen definierten Sekundärbrennstoffe zu verstehen" [LLUR S-H, 2012].