

## Umwelt und Betriebstechnik

VDZ gGmbH

Tannenstraße 2  
40476 Düsseldorf

Telefon: (0211) 45 78-1  
Telefax: (0211) 45 78-296

info@vdz-online.de  
www.vdz-online.de

Hauptgeschäftsführer VDZ e.V.:  
Dr. Martin Schneider

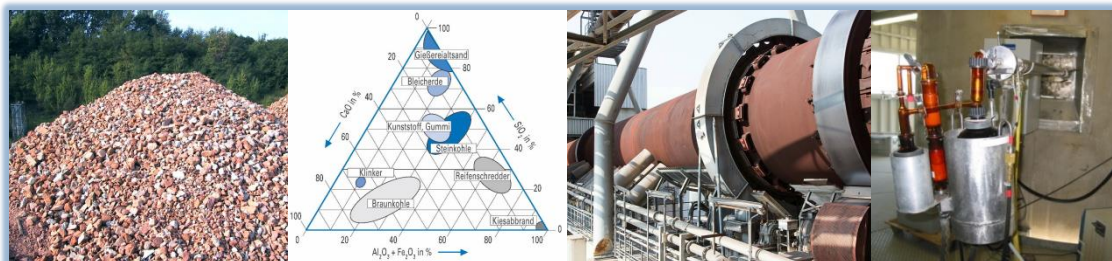
Geschäftsführer:  
Dr. Volker Hoenig  
Dr. Christoph Müller

Sitz: Düsseldorf  
Amtsgericht Düsseldorf  
HRB-Nr. 66898

## Technischer Bericht

**A-2015/0117-2**

Einsatz alternativer Rohstoffe im Zementherstellungsprozess  
- Hintergrundwissen, technische Möglichkeiten und Handlungsempfehlungen



## **Einsatz alternativer Rohstoffe im Zementherstellungsprozess - Hintergrundwissen, technische Möglichkeiten und Handlungsempfehlungen**

Auftraggeber: Vereinigung der Österreichischen Zementindustrie

Auftraggeber, vertreten durch: Dipl.-Ing. Sebastian Spaun

Auftragsdatum: 13.02.2015

Bestell-Nr. des Auftraggebers:

Zeichen des Auftraggebers:

Unsere Auftragsnummer: A-2015/0354

Projektleiter: Dr.-Ing. Volker Hoenig

Bearbeiter: Dipl.-Ing. Cornelia Seiler  
Dr.-Ing. Nils Bodendiek  
Dr. rer. nat. Helmut Hoppe

Abteilung: Umwelt und Betriebstechnik

Ausgestellt am: 14.09.2015

Berichtsumfang: 101 Seiten

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Aufgabe</b>	<b>6</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen der Zementherstellung</b>	<b>8</b>
2.1	Verfahrenstechnische Charakterisierung von Ofenanlagen der Zementindustrie	9
2.1.1	Brennen von Zementklinker in Drehöfen mit und ohne Calcinator	9
2.1.2	Beschreibung einzelner Anlagenteile	10
<b>3</b>	<b>Alternative Rohstoffe bei der Zementherstellung</b>	<b>18</b>
3.1	Charakterisierung der Rohstoffe	18
3.2	Einsatz alternativer Rohstoffe	21
<b>4</b>	<b>Rechtliche Randbedingungen beim Einsatz alternativer Materialien im Zementherstellungsprozess</b>	<b>25</b>
4.1	Stoffliche Anforderungen – Eintragskontrolle	25
4.1.1	Europa	25
4.1.2	National	27
4.1.3	Stockholmer Übereinkommen – Verordnung über persistente organische Schadstoffe	32
4.2	Anforderungen an den Betrieb und zur Begrenzung der Emissionen	34
4.2.1	Europa	34
4.2.2	National	37
4.3	Übersicht und Vergleich	43
<b>5</b>	<b>Emissionsverhalten von organischen Komponenten und metallischen Spurenelementen von Drehofenanlagen der Zementindustrie</b>	<b>45</b>
5.1	Grundlagen der Entstehung von Emissionen organischer Verbindungen	45
5.1.1	Kohlenstoffmonoxid und Gesamtkohlenstoff	45
5.1.2	Dioxine und Furane, polychlorierte Biphenyle, polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe und Benzol	47
5.2	Grundlagen der Entstehung von Emissionen metallischer Spurenelemente	48
5.2.1	Schwer- und mittelflüchtige Komponenten	49
5.2.2	Leichtflüchtige Komponenten	49
5.3	Emissionssituation der Branche – Jahre 2011 – 2014	52
5.4	Situation in Europa	53
<b>6</b>	<b>Emissionsminderungstechniken</b>	<b>58</b>
6.1	Techniken zur Minderung der Emissionen von organischen Verbindungen	58
6.2	Techniken und Strategien zur Minderung der Emission von metallischen Spurenelementen	61
<b>7</b>	<b>Verwertung alternativer Rohstoffe in der Zementdrehofenanlage - Technische Einsatzmöglichkeiten</b>	<b>62</b>
7.1	Temperaturprofile und Verweilzeiten	62
7.1.1	Eignung des Klinkerbrennprozesses für die Verwertung von Abfällen	64
7.2	Dosiermöglichkeiten und Aufgabeorte	65
7.2.1	Lagerung, Dosierung und Förderung	66

7.2.2	Aufgabeort Rohmühle (bzw. auf dem Rohmehlpfad)	68
7.2.3	Aufgabeort Calcinator	69
7.2.4	Aufgabeort Ofeneinlauf (Steigschacht oder Brenner)	70
7.2.5	Aufgabeort Ofeneinlauf (Mehlleitung)	71
7.2.6	Aufgabeort Ofenkopf	72
7.3	Aspekte zur Sicherstellung der Klinkerqualität	72
7.3.1	Qualitätssicherung der Rohstoffe	73
7.3.1	Separate externe Mahlung	73
7.3.2	Oxidierende Brennbedingungen	73
<b>8</b>	<b>Allgemeine Handlungsempfehlungen – Prüfliste</b>	<b>75</b>
8.1	Informationen zu Herkunft, Art und Menge	75
8.2	Prüfung auf Eignung zur Zementherstellung	77
8.3	Prüfung auf umweltrelevante Inhaltsstoffe	77
8.4	Lagerung, Aufbereitung und Vorbehandlung (Arbeitssicherheit und Umweltschutz)	79
8.5	Wahl des geeigneten Aufgabeortes	81
8.6	Probetrieb	83
8.7	Qualitäts-Kontrolle im Probe und Dauerbetrieb	83
8.8	Überwachung der Emissionen	85
8.8.1	Gesetzliche Vorgaben	85
8.8.2	Empfehlungen zur Emissionsüberwachung bei Erst- bzw. Probearbeit	88
8.8.3	Empfehlungen zur Emissionsüberwachung im Dauerbetrieb	89
8.8.4	Allgemeine messtechnische Hinweise	90
8.8.5	Nachweis über die Einhaltung der Mindesttemperatur und -verweilzeit	91
8.9	Genehmigungsverfahren und Öffentlichkeitsbeteiligung	92
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>93</b>
<b>10</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>98</b>

**Abkürzungsverzeichnis**

AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
AVV	Abfallverbrennungsverordnung
BVT	Beste Verfügbare Techniken
BTEX	Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol
CO	Kohlenmonoxid
FIZ	Forschungsinstitut der Zementindustrie
FID	Flammenionisationsdetektor
ICP	Inductively coupled plasma
IER	Richtlinie über Industrieemissionen
ITE	International toxicity equivalency
LCKW	Leichtflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe
LVR	Luftreinhalteverordnung
PAH / PAK	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
PCB	Polychlorierte Biphenyle
PCCD/F	Polychlorierte Dibenzo(p)dioxine und Dibenzofurane
PCPh	Polychlorierte Phenole
POP	Persistent organic chemicals
RTO	Regenerative thermische Nachverbrennung (Thermal Oxidation)
SCR	Selective catalytic reduction
SNCR	Selective non-catalytic reduction
TOC	Total organic carbon
TVA	Technische Verordnung über Abfälle
VDZ	Verein Deutscher Zementwerke
VOC	Volatile organic carbon
VÖZ	Vereinigung der Österreichischen Zementindustrie

## 1 Einleitung und Aufgabe

Zur Herstellung von Portlandzementklinker werden als natürlich vorkommende Rohstoffe Kalksteine, Kalkstein-Ton-Gemische (Mergel) und Tone eingesetzt. Als natürliche Korrekturstoffe zur Gewährleistung einer gleichbleibend chemischen Zusammensetzung des Rohmehls kommen Eisenerz oder Sand zur Verwendung. Darüber hinaus bietet der Zementherstellungsprozess auch vielfältige Möglichkeiten zur Verwertung alternativer Rohstoffe, wie zum Beispiel Kiesabbrand, diverse Aschen, Waschberge, Walzzunder und mineralische Stoffe wie Tonersatz, Ziegelsplit und Gipsrecyclat. Im Jahr 2013 wurden in der österreichischen Zementindustrie mehr als 600.000 t/a an alternativen Rohstoffen eingesetzt. Durch die Verwendung alternativer Rohmaterialien werden natürliche Ressourcen geschont; gleichzeitig können Rückstände aus anderen industriellen Prozessen umweltfreundlich entsorgt werden.

Der Klinkerbrennprozess ist ein Gegenstromprozess. Das heißt, dass Brenngut und Verbrennungsluft bzw. Abgas in der Drehofenanlage weitgehend im Gegenstrom zueinander geführt werden. Der Prozess ist so ausgelegt, dass beide zueinander in intensivem Wärmeaustausch stehen. Die im Abgas und im Klinker enthaltene Energie wird auf diese Weise optimal ausgenutzt. Aufgrund der hohen Temperaturen und Verweilzeiten eignet sich der Klinkerbrennprozess auch, um belastete und verunreinigte Materialien sicher und damit umweltfreundlich im Prozess zu verwerten, beispielsweise kontaminierte Böden oder belasteter Deponieaushub. Dies erfordert sowohl eine sorgfältige stoffliche und anlagenspezifische technische Vorabprüfung als auch Kenntnis über das Emissions- und Eintragsverhalten von organischen Komponenten und metallischen Spurenelementen beim Klinkerbrennprozess. Darüber hinaus muss eine entsprechende Kontrolle des stofflichen Eintrags sowie der Emissionen dieser Verbindungen aus der Anlage im Dauerbetrieb gewährleistet sein. Nicht zuletzt ist die Sicherstellung einer gleichbleibenden Qualität des Produkts, dem Zementklinker, unabdingbar. Eine spezifische Eigenschaft des Zementherstellungsprozesses ist die weitgehend reststofffreie energetische Verwertung der eingesetzten Stoffe. Alle Aschen aus der Verbrennung werden zum Bestandteil des (Zwischen-)Produktes Zementklinker und liefern durch die mineralischen Komponenten somit einen wichtigen stofflichen Beitrag. Die Zusammensetzung des Klinkers muss über sorgfältig ausgewählte Einsatzstoffe genau eingestellt werden, damit der daraus hergestellte Zement seine charakteristischen Eigenschaften erhält.

Die Vereinigung der Österreichischen Zementindustrie (VÖZ) beauftragte das Forschungsinstitut der Zementindustrie (FIZ) mit der Erarbeitung von Handlungsempfehlungen für den Einsatz alternativer Rohstoffe im Zementherstellungsprozess im Allgemeinen und außerdem speziell für Stoffe, die aufgrund ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften einer besonders strengen Überprüfung hinsichtlich ihrer Verwertungsmöglichkeiten bedürfen. Die Ausarbeitungen, Recherchen und Ergebnisse werden mit vorliegender Studie dargestellt. Diese kann zukünftig sowohl den Anlagenbetreibern als auch Behörden und Entsorgungsunternehmen als Entscheidungs- und Beurteilungshilfe dienen.

Inhaltlich werden zunächst die Grundlagen der Zementherstellung bzw. die unterschiedlichen Arten von Drehofenanlagen der Zementindustrie charakterisiert. Anschließend werden die wichtigsten Eigenschaften der gegenwärtig eingesetzten alternativen Rohmaterialien skizziert und die aktuelle Situation zum Einsatz alternativer Rohstoffe in Österreich und Europa dargestellt. Die rechtlichen Rahmenbedingungen hinsichtlich des stofflichen Eintrags und zur Begrenzung der Emissionen auf internationaler und nationaler Ebene werden ausführlich be-

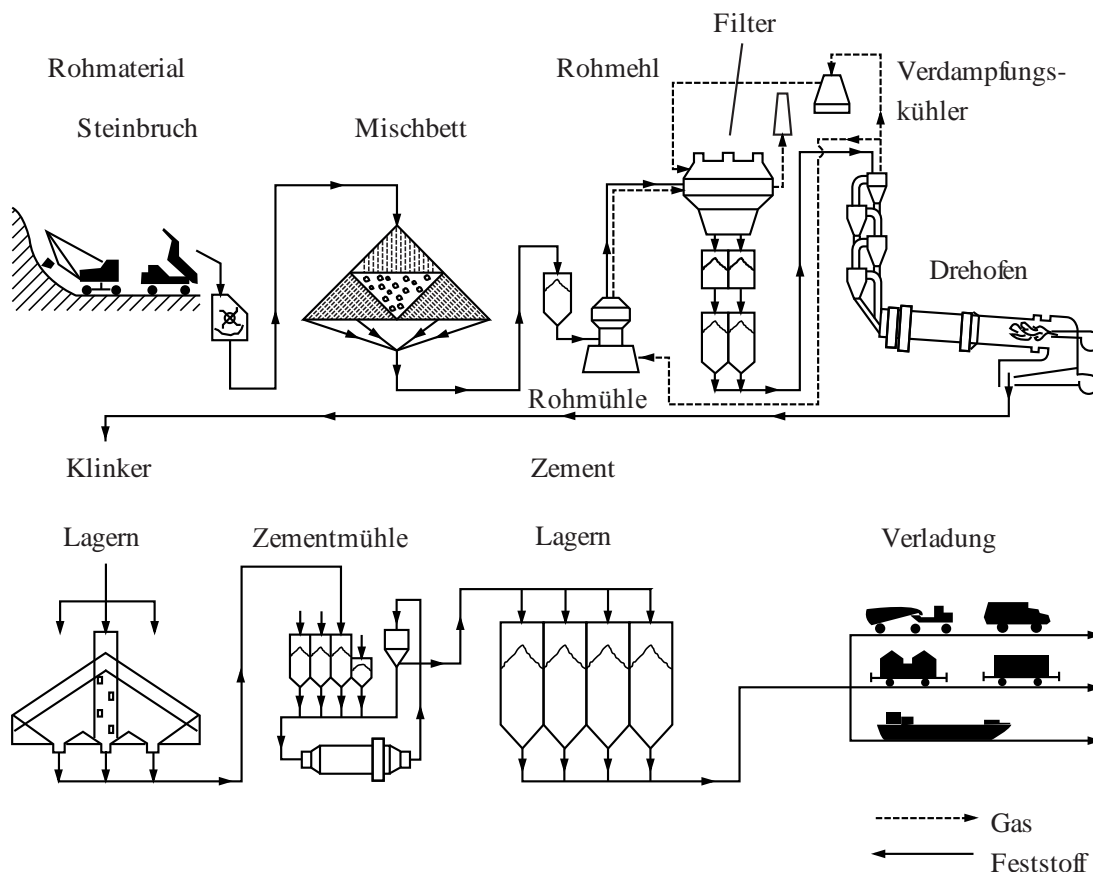
leuchtet sowie die Emissionssituation der Branche im Hinblick auf die derzeit kontinuierlich und diskontinuierlich erfassten Abgaskomponenten dargestellt. Besonderer Schwerpunkt liegt dabei auf den Emissionen von flüchtigen organischen Verbindungen und Emissionen metallischer Spurenelemente und ihrer Verbindungen.

Im technischen Teil der Studie werden zunächst mögliche Emissionsminderungstechniken zur Minimierung der Emissionen von organischen Komponenten und metallischen Spurenelementen vorgestellt. Anschließend wird ausführlich erörtert, wie sich unterschiedliche Drehofenanlagen (mit und ohne Calcinator) im Hinblick auf die Verbrennungsbedingungen (Verweilzeiten und Temperaturen) und damit auch auf die Möglichkeiten der Zugabe und Dosierung alternativer Rohmaterialien unterscheiden. Die möglichen Auf- und Zugabeorte in den Prozess werden beschrieben und die jeweiligen Vor- und Nachteile insbesondere im Hinblick auf die Verwertung (hoch-)belasteter und verunreinigter Materialien ausführlich diskutiert.

Aus den gewonnenen Erkenntnissen lassen sich schließlich konkrete Handlungsempfehlungen in Form einer Prüfliste ableiten. Mit dieser kann der Einsatz (insbesondere neuer) alternativer Rohstoffe im Zementherstellungsprozess systematisch vorab geprüft und bewertet und – im Falle einer Eignung – ein geeigneter Aufgabeeort festgelegt werden. Über einen entsprechend festgelegten Emissionsüberwachungsplan, verbunden mit einer regelmäßigen Kontrolle des stofflichen Eintrags (Überwachung bestimmter stofflicher Parameter), wird die umweltfreundliche Verwertung sichergestellt.

## 2 Grundlagen der Zementherstellung

Die Herstellung von Zement ist im folgenden **Bild 2-1** schematisch dargestellt. Die erforderlichen natürlichen Rohstoffe werden in Steinbrüchen abgebaut und anschließend in Brechern vorzerkleinert, in einem Mischbett gemischt und in der Rohmühle fein gemahlen und getrocknet. Das fertige Rohmehl wird in Silos zwischengelagert bevor es der Drehofenanlage aufgegeben wird. Im Vorwärmer wird das Rohmehl aufgeheizt und im Ofen zu Zementklinker gebrannt. Dabei findet eine mineralische Phasenumwandlung statt. Der gebrannte und abgekühlte Klinker wird zwischengelagert und dient anschließend als Ausgangsstoff für die Zementherstellung. In diesem letzten Schritt wird der Klinker zusammen mit anderen Zementhauptbestandteilen (u. a. Hüttensand, natürliche Puzzolane, Flugaschen) und mit einem Sulfatträger als Erstarrungsregler (z. B. Gips) in einer Zementmühle zu Zement gemahlen. Je nach Zementart und je nach regionaler Verfügbarkeit kommen in der Zementindustrie insbesondere Hüttensand, Flugasche oder Kalkstein als weitere Hauptbestandteile neben Klinker zum Einsatz. Der Zement wird als Sackware, in Silozügen oder per Frachtschiff versandt.



**Bild 2-1** Schema der Zementherstellung

Die Drehofenanlage wird durch geeignete Brennstoffe befeuert. Das dabei entstandene Verbrennungsabgas verlässt die Drehofenanlage mit einer Temperatur von ca. 300 °C bis 400 °C. Je nach Betriebsart wird es in der Rohmühle genutzt (Verbundbetrieb) oder direkt zur Entstaubungseinrichtung geführt (Direktbetrieb). Für die Entstaubung des Prozessgases

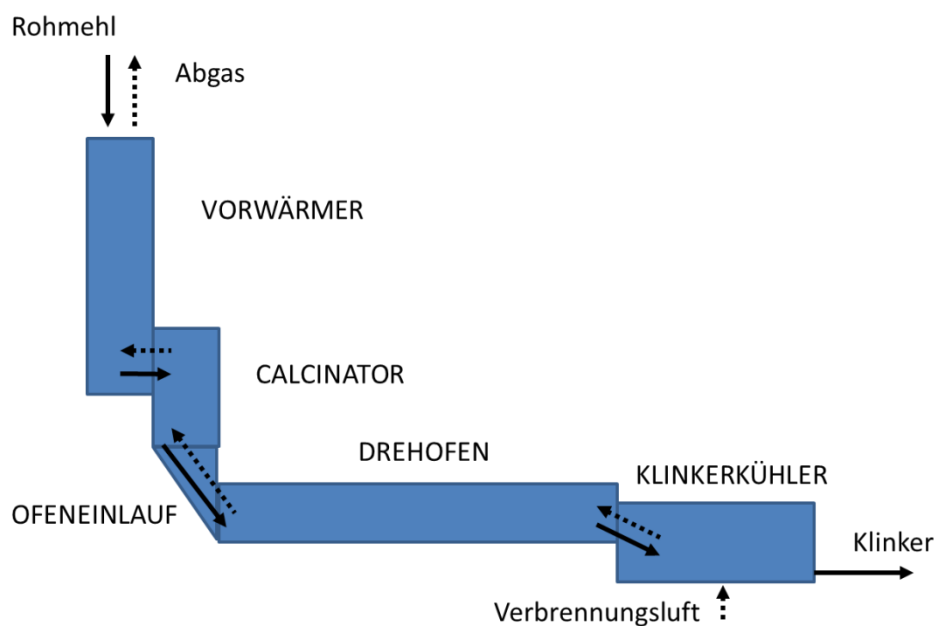


werden in der Zementindustrie Elektrofilter oder Gewebefilter verwendet. Die erforderliche Abgaskonditionierung erfolgt im Verdampfungskühler.

## 2.1 Verfahrenstechnische Charakterisierung von Ofenanlagen der Zementindustrie

### 2.1.1 Brennen von Zementklinker in Drehöfen mit und ohne Calcinator

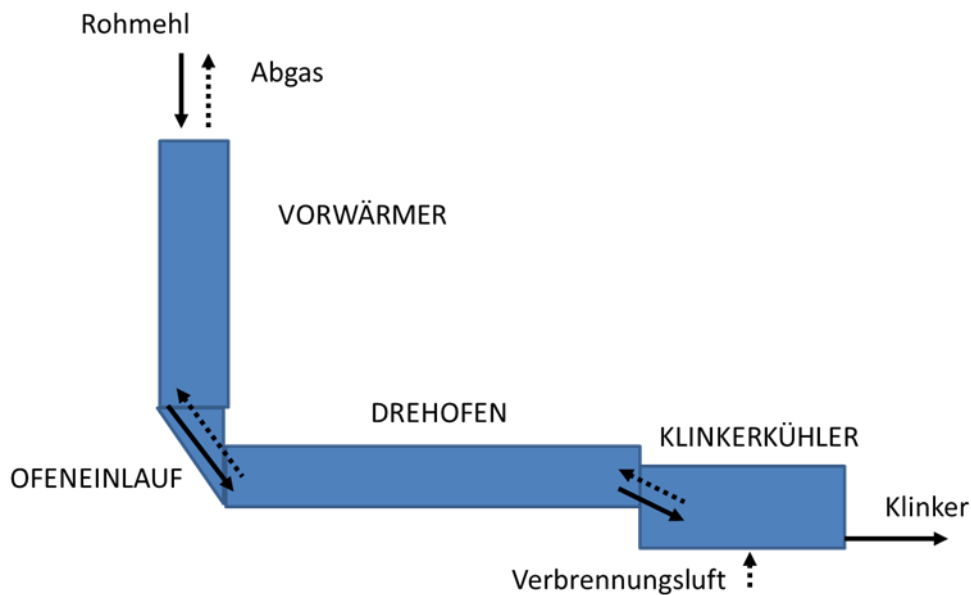
Die Drehofenanlage ist als kontinuierlich arbeitender Durchlaufprozess konzipiert. Eine Drehofenanlage mit Vorcalciniertechnik besteht aus einem Vorwärmer, einem Calcinator, einem Drehofen und einem Klinkerkühler (**Bild 2-2**). Das Rohmehl wandert durch den Vorwärmer, wird dabei durch gegenströmendes Ofenabgas vorgewärmt, gelangt in den Calcinator und anschließend in den Drehofen. Konventionelle Drehofenanlagen sind nicht mit einem Calcinator ausgestattet, dort gelangt das Heißmehl aus dem Vorwärmer über den Ofeneinlauf direkt in den Ofen (**Bild 2-3**). Bevor die Rohstoffe der Drehofenanlage aufgegeben werden, ist eine ausreichende Homogenisierung und Aufmahlung erforderlich, da ansonsten die mineralischen Umwandlungsprozesse im Klinkerbrennprozess nicht abgeschlossen werden können.



**Bild 2-2** Drehofenanlage mit Calcinator (schematisch)

Im Vorwärmer wird das Rohmehl durch die heißen Ofenabgase auf ca. 850°C vorgewärmt. In den Bereichen mit den höchsten Temperaturen finden bereits erste chemische Reaktionen statt, bei denen die Entsäuerung (= Calcination) des Kalksteins beginnt. Danach wird das Heißmehl im Calcinator bei ca. 850 °C nahezu vollständig entsäuert. Über den Ofeneinlauf gelangt es in den rotierenden Drehofen, wo die restliche Entsäuerung stattfindet. Bei Öfen mit Calcinator beträgt die Restentsäuerung unter 10 %, bei Öfen ohne Calcinator ca. 50 - 60 %.

Im Drehofen wird das Material weiter erhitzt, wobei sich die ersten mineralischen Zwischenphasen bilden. In der Sinterzone in der Nähe der Brennerflamme herrschen die höchsten Temperaturen vor. Erst bei Temperaturen von 1.450 °C bilden sich dort die entscheidenden besonders reaktiven Mineralphasen (Klinkerphasen). Außerdem schmilzt ein Teil des Materials, wodurch das Mehl in dem rotierenden Ofen agglomeriert. Nachdem der Zementklinker den Brenner passiert hat, durchläuft er eine Vorkühlzone und fällt anschließend aus dem Ofen in den Klinkerkühler.



**Bild 2-3** Drehofenanlage ohne Calcinator (schematisch)

Im Klinkerkühler wird der heiße Klinker aus dem Ofen so schnell wie möglich abgekühlt, damit sich die neu gebildeten Mineralien nicht in andere Verbindungen umwandeln. Nach dem Kühler hat der Klinker im Mittel eine Temperatur von ca. 100 – 200 °C und kann weiter verarbeitet werden.

Im Folgenden werden die technischen Ausführungen des Vorwärmers, Calcinator, Ofeneinlaufs, Drehofens und Klinkerkühlers und ihre Funktionsweise näher erläutert.

## 2.1.2 Beschreibung einzelner Anlagenteile

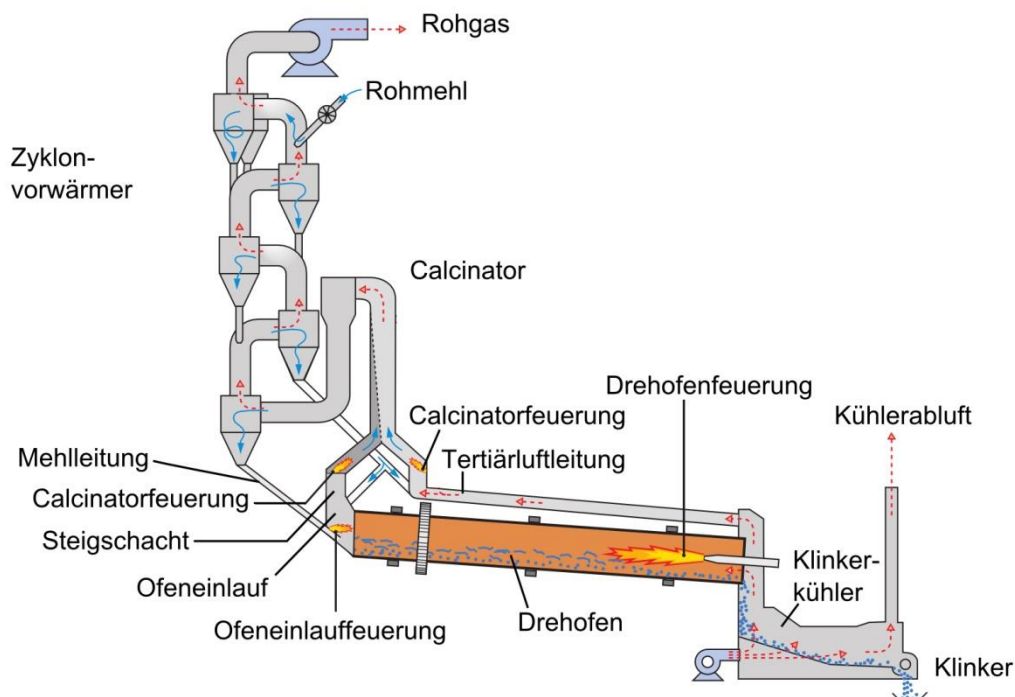
### 2.1.2.1 Vorwärmer

In den meisten Ländern in Europa wird der Großteil der Klinkerkapazität durch Öfen mit Zyklonvorwärmer bereitgestellt und ein nur noch geringer Teil durch Öfen mit Rostvorwärmer (Lepolöfen). Der Zyklonvorwärmer besteht aus mehreren übereinander angeordneten Zyklonstufen (**Bild 2-4** und **Bild 2-12**). Die Abgase durchströmen nach Verlassen des Drehrohres (bzw. des Calcinator) den Zyklonvorwärmer von unten nach oben. Die Zugabe des Brennguts erfolgt vor Eintritt des Gases in die oberste Stufe. Entsprechend dem Abscheidegrad der jeweiligen Zyklonstufe wird das Brenngut aus dem Gasstrom wieder abgeschieden und fällt anschließend vor Eintritt in die nächst tiefer gelegene Zyklonstufe erneut in den

Gasstrom zurück. Dieser wiederholt ablaufende Vorgang begünstigt den Wärme- und Stoffaustausch zwischen Brenngut und Ofenabgas.

Bei Drehofenanlagen mit Vorcalciniertechnik gelangt das auf eine Temperatur von ca. 650 °C vorgewärmte Heißmehl von der zweituntersten Zyklonstufe in den Steigschacht und von dort in den Calcinator. Bei Ofenanlagen ohne Calcinator wird das auf ca. 850 °C vorgewärmte Heißmehl von der untersten Zyklonstufe über eine Mehlleitung direkt in den Ofeneinlauf gegeben.

Das Abgas (d. h. das Rohgas) verlässt den Zyklonvorwärmer an der obersten Zyklonstufe mit einer Temperatur von 300 bis 400 °C.



**Bild 2-4** Drehofenanlage mit Zyklonvorwärmer, Calcinator und Tertiärluftleitung. Beispiel für eine Ausführung mit zwei Calcinatorfeuerungen und zusätzlicher Ofeneinlauffeuerung

### 2.1.2.2 Calcinator

Ein Calcinator ist ein Flugstromreaktor, in dem Ofenabgas und Brenngut im Gleichstrom geführt werden und intensiv miteinander reagieren. Er ist zwischen Zyklonvorwärmer und Drehofen angeordnet. Ofenanlagen mit Calcinator werden als Vorcalciniieranlagen bezeichnet. Das Heißmehl der zweituntersten Zyklonstufe wird bei dieser Bauart nicht in die unterste Zyklonstufe sondern in den Steigschacht gegeben. Dort wird es von Heißgas, welches aus dem Drehofen strömt, mitgerissen und in den Calcinator geführt.

Um die endotherm ablaufende Entsäuerungsreaktion aufrecht zu erhalten, werden über einen oder mehrere Calcinatorbrenner Brennstoffe zugegeben, deren Wärmeeintrag je nach Ofenanlage bis zu 65 % des gesamten Brennstoffenergiebedarfs betragen kann. Im Vergleich zu herkömmlichen Anlagen erhöht sich durch den Calcinator der Vorentsäuerungsgrad des Rohmehls auf über 90 %. Durch die Erhöhung des Vorentsäuerungsgrads kann der

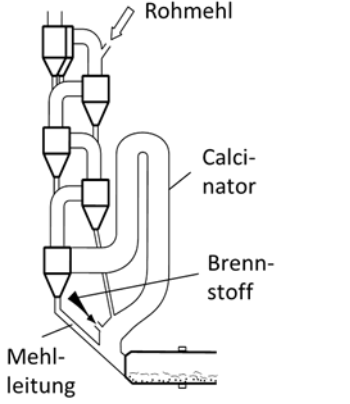
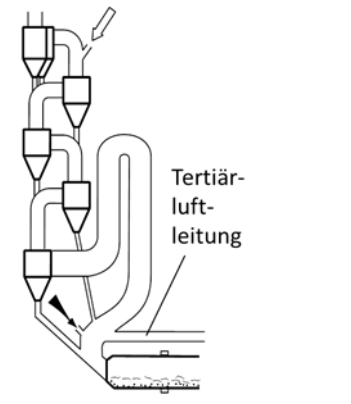
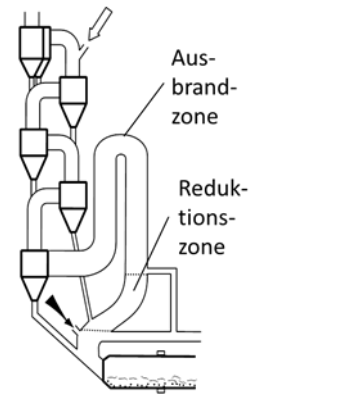
Drehofen kleiner ausgelegt bzw. bei gleichen Dimensionen mit höherer Leistung und energieeffizienter betrieben werden.

Aufgrund des für die Entsäuerung energetisch günstigen Temperaturbereiches von ca. 850 °C im Calcinator ermöglicht die Voralcaliniertechnik den flexiblen Einsatz von heizwertarmen, ballastreichen Brennstoffen, wie z. B. aschereiche Kohlen oder bestimmten alternativen Brennstoffen. Je nach Bauart des Calcinator wird der Brennstoff über eine oder mehrere Feuerungen aufgegeben.

Die für die Calcinatorfeuerung erforderliche Verbrennungsluft kann entweder durch den Drehofen (AT-Verfahren, Bild 2-5) oder in einer gesonderten Gasleitung, der so genannten Tertiärluftleitung, vom Klinkerkühler zum Calcinator geführt werden (AS-Verfahren, Bild 2-5). Die Tertiärluft wird entweder direkt am Ofenkopf oder in der mittleren Zone des Kühlers entnommen und hat eine Temperatur zwischen ca. 600 und 1.100 °C.

Der Calcinator muss so ausgelegt sein, dass die Strömungsgeschwindigkeit hoch genug ist, um die Mehl- und Brennstoffpartikel mitzureißen. Das Calcinatorvolumen wird so dimensioniert, dass die Gasverweilzeit ausreicht, um einen vollständigen Ausbrand der Brennstoffe zu erreichen. Da Verbrennung und Calcination im selben Reaktionsraum ablaufen, wird die Energie, die bei der Verbrennung freigesetzt wird, sofort für die Entsäuerung umgesetzt, so dass eine relativ gleichmäßige Gastemperatur von 850 – 900 °C vorherrscht.

Neben der Entsäuerung des Brennguts muss der Calcinator auch die Funktion einer Mischkammer erfüllen. Einerseits muss gewährleistet sein, dass die Verbrennung der Brennstoffe vollständig erfolgt, und andererseits eine intensive Durchmischung des Gas-/Feststoffgemisches stattfindet. Viele Calcinatoren sind zur Anhebung der Mischung durch Turbulenz zusätzlich mit einer Mischkammer ausgestattet.

		
<p><b>Bild 2-5</b> Calcinator (AT-Verfahren)</p>	<p><b>Bild 2-6</b> Calcinator (AS-Verfahren)</p>	<p><b>Bild 2-7</b> Calcinator (gestufte Verbrennung)</p>

**2.1.2.3 Bauart mit gestufter Verbrennung (Low-NO<sub>x</sub>)**

Als prozessintegrierte Maßnahme zur NO<sub>x</sub>-Minderung bietet jeder Anlagenbauer eine sogenannte Low-NO<sub>x</sub>-Calcinatorvariante an (Bild 2-7). Sie zeichnet sich durch eine gestufte Verbrennungsführung im Calcinator aus, bei der durch Aufteilung der Tertiärluft gezielt eine

sauerstoffarme Reduktionszone erzeugt wird, um eine  $\text{NO}_x$ -Minderungswirkung zu erreichen. Zur Vermeidung von Kohlenmonoxidemissionen und zum Ausbrand des restlichen Calcinatorbrennstoffs schließt sich eine sogenannte Ausbrandzone an, die wiederum mit Luftüberschuss betrieben wird. Bei einigen Bauarten kann zusätzlich das Temperaturniveau in der Reduktionszone des Calcinator durch eine gestufte Mehlzugabe gezielt angehoben werden, um die  $\text{NO}_x$ -Minderung und den Ausbrand zu verbessern. Diese Maßnahme wird durch die Gefahr einer verstärkten Ansatzbildung bei höheren Temperaturen begrenzt. Sie ist darüber hinaus bei der Wahl des Feuerfestmaterials zu berücksichtigen.

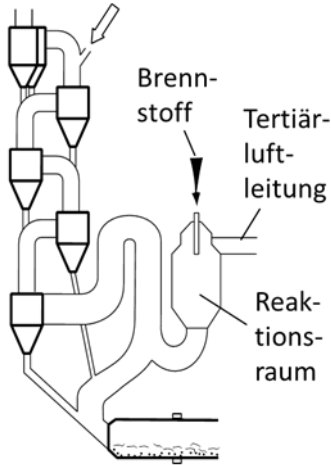
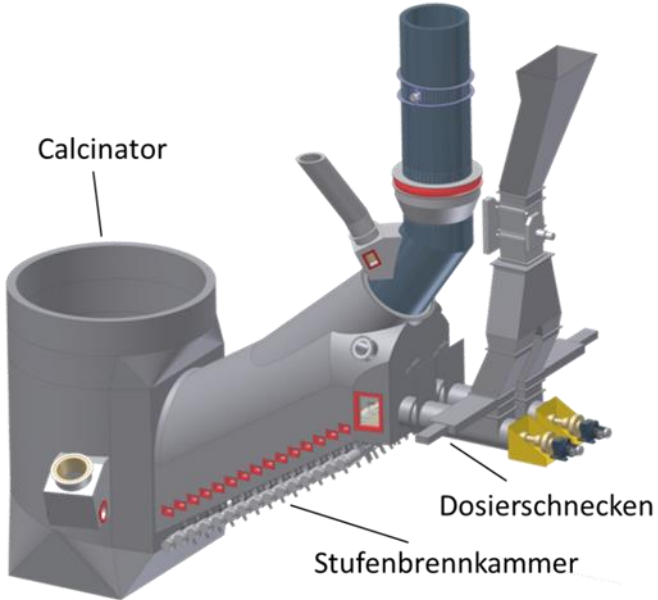
Das im Calcinator weitgehend entsäuerte Heißmehl wird in der untersten Zyklonstufe abgetrennt und gelangt von dort über eine Mehlleitung in den Ofeneinlauf.

#### **2.1.2.4 Bauart mit Reaktionsraum**

Für den Einsatz schwer brennbarer Brennstoffe bieten die Anlagenbauer (z. B. die Firma A TEC, die Firma KHD Humboldt Wedag International) spezielle Calcinatorbauformen an, die dadurch gekennzeichnet sind, dass der Calcinatorbrennstoff in erster Linie in der Tertiärluft statt im Ofenabgas verbrannt wird (**Bild 2-8**). Die Verbrennung verläuft intensiver, da die Sauerstoffgehalte gegenüber dem Drehofenabgas deutlich höher liegen und keine Beeinträchtigung durch Alkalidämpfe auftritt. Bei einigen Bauarten kann zusätzlich in Zonen, in denen der Brennstoff zünden soll, eine höhere Temperatur eingestellt werden. Ist eine Reaktionskammer installiert, wird der Brennstoff über einen Brenner zentral und die Tertiärluft und das Mehl tangential aufgegeben, sodass in der Kammer eine Drallströmung erzeugt wird, in deren Kern die Verbrennung bei erhöhter Temperatur stattfinden kann.

#### **2.1.2.5 Bauart mit Vorbrennkammer/Vorvergasung**

Der Einsatz grobstückiger Brennstoffe, speziell Ganzreifen, im Ofeneinlauf ist aus betriebstechnischen Gründen begrenzt (siehe dazu Kapitel 7.2.4). Durch den Einsatz von Vorbrennkammern ist es möglich, die Einsatzmengen an grobstückigen Brennstoffen zu erhöhen. Bei diesem thermischen Aufbereitungsschritt werden die flüchtigen Bestandteile der Brennstoffe fast vollständig freigesetzt und somit ein aufbereiteter Brennstoff für den Calcinatorbetrieb zur Verfügung gestellt. Die für die Verbrennung notwendige Luft wird aus der Tertiärluftleitung abgezogen. Je nach Anbieter und Konzept unterscheiden sich die Bauarten von Vorbrennkammern zum Teil deutlich. Im Folgenden wird beispielhaft auf zwei Anlagenkonzepte eingegangen.

	
<p><b>Bild 2-8</b> Calcinator mit separatem Reaktionsraum und Verbrennung in der Tertiärluft (z. B. Konzepte der Firma A TEC, KHD etc.)</p>	<p><b>Bild 2-9</b> Vorbrennkammer Prepol SC (Konzept der Firma ThyssenKrupp Industrial Solutions)</p>

Bei der „HOTDISC“-Vorbrennkammer der Firma FLSmidth werden die grobstückigen Brennstoffe (z. B. Reifen) über eine rotierende Scheibe transportiert. Die Scheibe ist drehzahlregelt, so dass die Verweildauer der Brennstoffe auf der Drehscheibe, je nach Brennstoff, variiert werden kann. Zur Kühlung der Außenwände der feuerfest ausgemauerten Vorbrennkammer wird ein Teil des Brennguts der vorletzten Zyklonstufe zusammen mit dem Brennstoff aufgegeben. Auf diese Weise kann die Temperatur gesteuert werden. Die Verbrennungsrückstände (Aschen etc.) fallen in den Calcinator.

Eine alternative Form der thermischen Aufbereitung – insbesondere von Bren- und Rohstoffen mit niedrigem Heizwert – stellt die Zirkulierende Wirbelschicht (ZWS) der Firma Air Liquide Global E&C Solutions Germany dar, bei der die Einsatzstoffe in einem „Vergasungsprozess“ in ihre brennbaren und mineralischen Bestandteile getrennt werden. Das entstandene Gas (Schwachgas) wird anschließend dem Calcinator des Ofens und die Asche der Rohmühle aufgegeben. Die Aufgabe in der Rohmühle hat den Vorteil, dass die Asche in alle Homogenisierungsschritte des Rohmehls einbezogen wird.

Bei einem System der Firma ThyssenKrupp Industrial Solutions wird der Brennstoff über eine Dosierschnecke einer Stufen-Brennkammer aufgegeben. Dadurch, dass die Verbrennung stufenweise erfolgt (Brennstoff wird durch Luftkanonen weiter transportiert) verbrennt der Brennstoff über einen Zeitraum von 15 Minuten in der Brennkammer, bevor die Verbrennungsrückstände in den Calcinator gelangen (**Bild 2-9**).

Während die Bauart mit separatem Reaktionsraum und Verbrennung in der Tertiärluft und die „HOTDISC“-Vorbrennkammer häufiger in der Zementindustrie eingebaut sind, gibt es von den beiden letztgenannten Bauarten jeweils nur eine Applikation weltweit (Stand 5/2015)

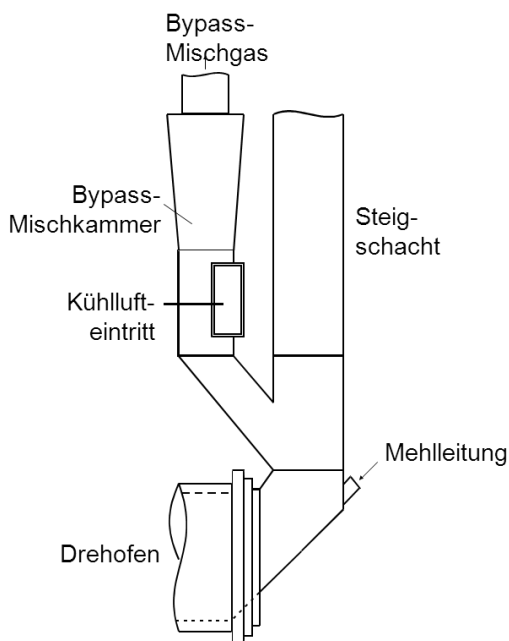
### 2.1.2.6 Ofeneinlauf

Der Drehofeneinlauf bildet den Übergang zwischen dem rotierenden Drehofenrohr und dem vorgeschalteten feststehenden Vorwärmersystem.

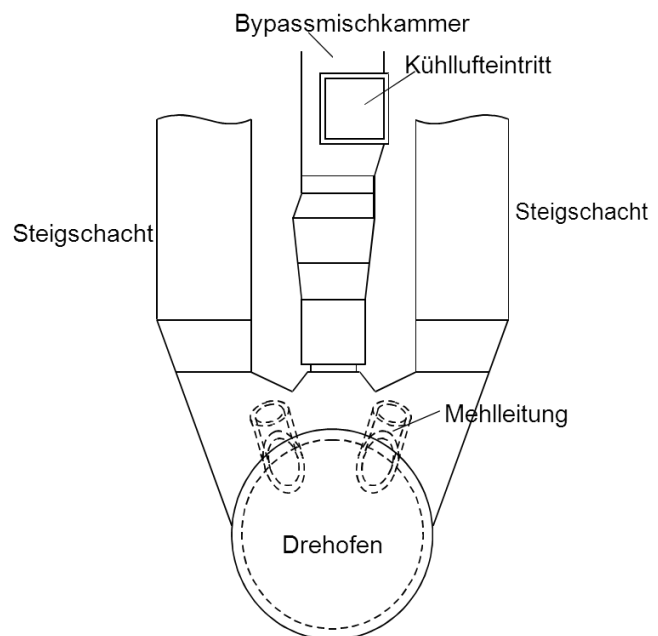
Von der untersten Zyklonstufe wird das auf ca. 850 °C vorgewärmte Heißmehl über eine Mehlleitung in den Ofeneinlauf gegeben und gelangt von dort direkt in den Drehofen (siehe **Bild 2-10** und **Bild 2-11**). In Gegenrichtung strömen die heißen Abgase aus dem Drehofen nach oben in den Steigschacht und von dort in die unterste Zyklonstufe bzw. – falls vorhanden – in den Calcinator.

In Nähe des Ofeneinlaufs findet im Drehofen die Restentsäuerung des Heißmehls statt. Um die hierfür erforderlich Energie zur Verfügung zu stellen, verfügen viele Ofenanlagen – insbesondere Anlagen ohne Calcinator – im Steigschacht oder direkt am Ofeneinlauf über technische Vorrichtungen, mit denen Brennstoffe aufgegeben werden können. Bei Ofenanlagen ohne Calcinator kann über die Ofeneinlauffeuerung (Zweitfeuerung) bis zu 30 % der insgesamt benötigten Brennstoffenergie aufgegeben werden.

Am Ofeneinlauf ist in einigen Ofenanlagen zusätzlich ein Gasbypass installiert. Über diesen wird ein heißer Teilgasstrom aus der Ofenanlage abgezogen, um die Konzentration kreislaufbildender Stoffe (Alkali-, Chlorid- und Schwefelverbindungen) zu senken. Andernfalls kann (abhängig vom Eintrag dieser Stoffe) die Ansatzbildung im Ofensystem überhand nehmen und es kommt zu Störungen im Ofenbetrieb.



**Bild 2-10** Ofeneinlauf mit Gasbypass (einsträngiger Vorwärmer, Seitenansicht)



**Bild 2-11** Ofeneinlauf mit Gasbypass (zweisträngiger Vorwärmer, Frontalansicht)

### 2.1.2.7 Drehofen

Der Drehofen ist das Herzstück des Zementwerkes. Hier entsteht bei sehr hohen Temperaturen aus dem Rohmehl der wichtigste Zementbestandteil: der Portlandzementklinker. Dreh-

öfen sind unter 3 bis 4° geneigt liegende Stahlrohre die sich mit 1,3 bis 3,5 Umdrehungen in der Minute drehen (**Bild 2-4**). Neigung und Drehung führen zu einem Materialtransport vom Ofeneinlauf in Richtung des Ofenauslaufs. Dabei wird das Material langsam von ca. 850 bis auf die Sinterzonentemperatur von ca. 1.450 °C aufgewärmt.

Bei der Erhitzung des Brennguts bilden sich zunächst Dicalciumsilicat ( $2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , kurz  $\text{C}_2\text{S}$ , Belit) und verschiedene Calciumaluminat- und Calciumaluminatferrit-Verbindungen. Ab 1.280 °C entsteht eine Teilschmelze im Brenngut, die Tricalciumaluminat ( $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , kurz  $\text{C}_3\text{A}$ ), Calciumaluminatferrit ( $2 \text{ CaO} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3)$ , kurz  $\text{C}_2(\text{A,F})$ ) und gelöstes freies Calciumoxid (CaO) enthält. Im Verlauf der Sinterung bilden sich aus dem festen Dicalciumsilicat und dem in der Schmelze gelösten Calciumoxid das für die Festigkeitseigenschaften des Zements bedeutsame Tricalciumsilicat ( $3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , kurz  $\text{C}_3\text{S}$ , Alit).

Zur Erreichung der hohen Sintertemperatur ist an allen Drehofenanlagen im Bereich des Ofenauslaufes eine Drehofenfeuerung (Hauptfeuerung) installiert. Die Brennstoffe werden über einen einzelnen Brenner zugeführt, dessen Flammenlänge das Drei- bis Vierfache des Ofendurchmessers beträgt.

Die Umsetzung der Brennstoffe und die prozessbedingten chemisch-mineralogischen Reaktionen im Brenngut finden beide im Drehrohr und damit in einem gemeinsamen Reaktionsraum statt. An die Drehofenfeuerung und die eingesetzten Brennstoffe sind daher hohe Anforderungen zu stellen, um die Spezifikationen hinsichtlich der Klinkerqualität einhalten zu können. Insbesondere müssen die Brennstoffe einen hohen Heizwert aufweisen. Feste Brennstoffe müssen blasfähig und fein genug aufbereitet sein.

Bevor der gebrannte Klinker aus dem Drehofen in den Klinkerkühler fällt, durchläuft er eine Vorkühlzone. Um besonders günstige Eigenschaften des Zements zu erhalten, muss der Zementklinker einerseits so schnell gekühlt werden, dass das Tricalciumsilicat nicht zerfällt und das Tricalciumaluminat möglichst feinkristallin erstarrt. Andererseits sollte jedoch die Kühlgeschwindigkeit nicht so groß sein, dass die Schmelze glasig erstarrt [HOE 98]. Die Vorkühlzone wird durch die Drehofenfeuerung (z. B. die Brennerposition) beeinflusst.





**Bild 2-12** Drehofen mit Zyklonvorwärmer (Quelle: VDZ)

### 2.1.2.8 Klinkerkühler

Im Klinkerkühler wird der Heißklinker mit Umgebungsluft gekühlt. Die Abkühlgeschwindigkeit des Klinkers in den verschiedenen Temperaturbereichen hat wesentlichen Einfluss auf die Eigenschaften des aus dem Klinker hergestellten Zementes, insbesondere auf Zusammensetzung, Erstarren und Erhärten. Die Abkühlung des Zementklinkers erfolgt daher nach einer auf die Qualität abgestimmten Temperaturführung.

Die im Kühler auf Temperaturen von ca. 1.000 °C erhitzte Luft wird über den Ofenkopf in Richtung des Drehofens geleitet und als Verbrennungsluft im Ofen (= Sekundärluft) und gegebenenfalls im Calcinator (= Tertiärluft) genutzt. Ohne die Verbrennungsluft-Vorwärmung wären die in der Sinterzone benötigten Temperaturen nicht erreichbar.

Bei Klinkerkühlern unterscheidet man die Bauarten Rohr-, Satelliten und Rostkühler. Bei Rostkühlern verlässt ein Teil der Kühlluft den Kühler als Abluft, bei den anderen Bauarten wird die gesamte Kühlluft durch den Ofen geführt.

### 3 Alternative Rohstoffe bei der Zementherstellung

#### 3.1 Charakterisierung der Rohstoffe

Für die Herstellung von Zementklinker werden in der Regel natürlich vorkommende Rohstoffe benötigt, die in Steinbrüchen abgebaut werden. Da ein Zementwerk einen sehr großen Bedarf an Rohstoffen hat und die Transportwege dieser Stoffe möglichst gering sein sollen, sind die Steinbrüche normalerweise in unmittelbarer Nähe des Zementwerks gelegen.

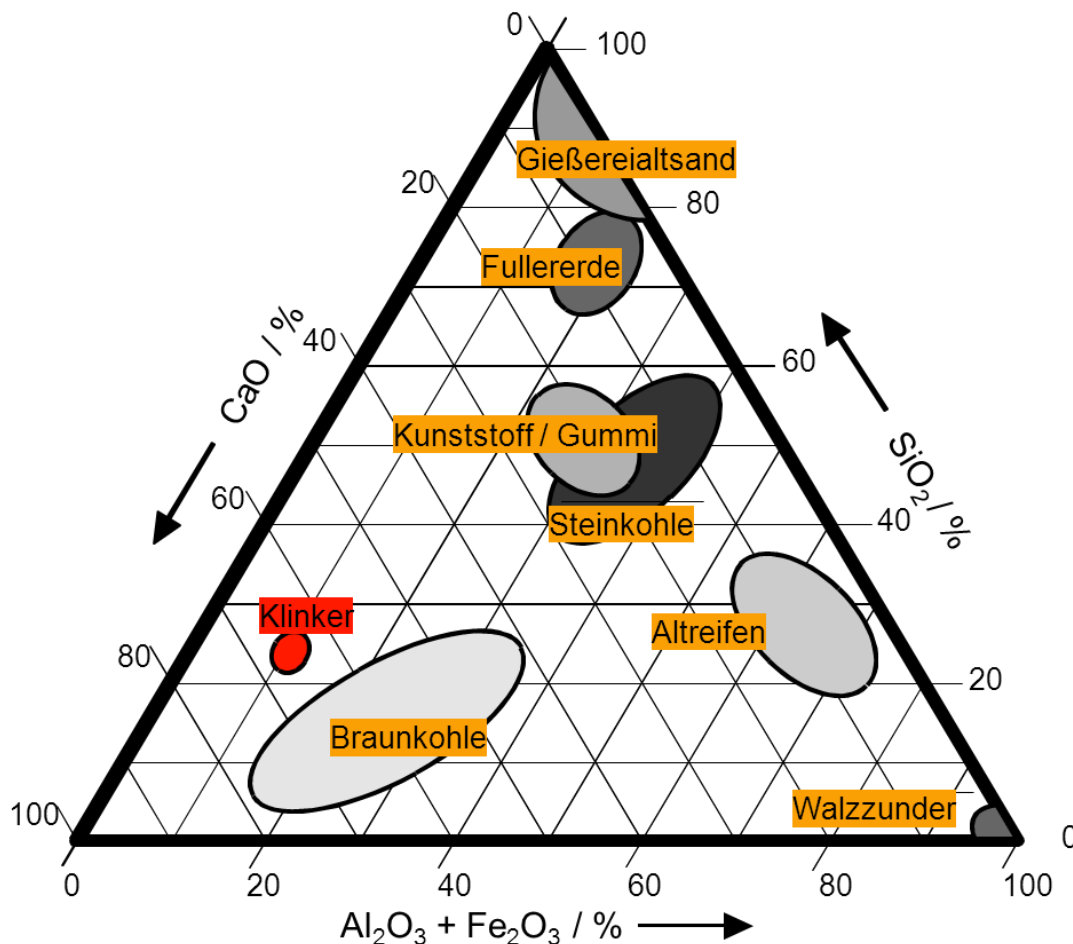
Die erforderlichen Hauptbestandteile für die Rohmaterialmischung sind Calciumoxid (CaO) und Siliciumdioxid (SiO<sub>2</sub>) sowie in geringeren Mengen Aluminiumoxid (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) und Eisenoxid (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Die Gesteine, die die wichtigsten Hauptbestandteile für den Klinkerbrennprozess enthalten, sind Kalkstein oder Kreide und Ton. In Abhängigkeit von der Rohstoffsituation am jeweiligen Standort ist es bisweilen erforderlich, bestimmte Korrekturstoffe zuzusetzen, um fehlende Bestandteile für eine geeignete Rohmaterialmischung auszugleichen. Dabei muss erreicht werden, dass bei einer homogenen Aufbereitung der Rohmaterialmischung die vorgegebene Klinkerzusammensetzung generiert werden kann.

Alternative Rohmaterialien enthalten wie die natürlichen Rohmaterialien die für die Zementherstellung wichtigen Hauptbestandteile. Insofern können geeignete alternative Rohstoffe anstelle der natürlichen eingesetzt werden. Dadurch werden natürliche Ressourcen geschont, Deponieraum für eine ansonsten erforderliche Entsorgung eingespart sowie die Verwertung von Abfällen in einem neuen Wertschöpfungsprozess erreicht. Bei den so genannten alternativen Rohstoffen handelt es sich überwiegend um Abfallstoffe oder Nebenprodukte aus anderen industriellen Produktionsprozessen, die im Klinkerbrennprozess bzw. auch im Zementherstellungsprozess stofflich verwertet werden können. Vor einem Einsatz solcher alternativer Rohstoffe ist jedoch zu prüfen, ob die Hauptbestandteile des Stoffes zu einer vorgegebenen Rohmaterialmischung passen und darüber hinaus keine schädlichen Spurenbestandteile enthalten sind, die sich negativ auf die Emissionen oder die Qualität des Zements auswirken. Darüber hinaus sind auch physikalische Eigenschaften entscheidend, da die alternativen Rohstoffe im Zementwerk gehandhabt, d. h. gelagert und gefördert werden müssen. Die chemische Zusammensetzung von Zementklinker sowie von ausgewählten Brennstoffen und alternativen Rohstoffen sind in der nachfolgenden Abbildung (siehe **Bild 3-1**) dargestellt.

Alternative Rohstoffe können je nach chemischer Zusammensetzung in verschiedene Gruppen eingeordnet werden, die mit demjenigen chemischen Element bezeichnet werden, das dieser alternative Rohstoff in signifikantem Maß enthält und das bei der Zusammensetzung der Rohmaterialmischung mengenmäßig überwiegt. Dementsprechend kann man die alternativen Rohstoffe z. B. in eine Ca-, Si-, Fe-, Si/Al/Ca-, S- und F-Gruppe einteilen:

- Ca-Gruppe: z. B. Industriekalk, Kalkschlämme, Karbidschlamm, Trinkwasserschlamm
- Si-Gruppe: z. B. Gießereialtsande, Chromsand, Mikrosilica, Kieselsäure- und Quarzabfälle, Sandfangrückstände
- Fe-Gruppe: z. B. Kiesabbrand, Hämatit, Rotschlamm, Zinnschlacke, Konverterschlacke, Walzzunder
- Si-Al-Ca-Gruppe: z. B. Flugaschen, Wirbelschichtasche, Schlacken, Brechsande, Reststoffe aus der Natursteinaufbereitung, Bleicherde, verunreinigte Böden, Aluminiumoxidschlämme

- S-Gruppe: z. B. REA-Gips, Chemiegips
- F-Gruppe: z. B.  $\text{CaF}_2$ -Filterschlämme



**Bild 3-1** Darstellung der chemischen Zusammensetzung des Zementklinkers sowie der Aschezusammensetzung ausgewählter Brennstoffe und alternativer Rohstoffe in einem sogenannten „Dreistoffdiagramm“

In der Ca-Gruppe werden verschiedene Kalkschlämme und Industriekalke zusammengefasst. Die Kalkschlämme können aus der Produktion und Verarbeitung von Kalk sowie aus der Abgasreinigung oder Wasseraufbereitung stammen. Bei Kalkschlämmen aus der Trinkwasseraufbereitung oder Nahrungsmittelindustrie kann der Feuchtigkeitsgehalt im Anlieferungszustand von 20 bis 50 M.-% betragen, was dem Material eine pumpfähige Konsistenz verleiht. Je höher der Wassergehalt ist, desto mehr Energie muss aufgewendet werden, um das Material in der Ofenanlage zu trocknen.

In der Si-Gruppe spielen Gießerei-Altsande eine wichtige Rolle. Bei der Eisengussproduktion und auch NE-Metallgussproduktion werden Sandformen verwendet, die nach dem Abguss zerstört werden. Obwohl rund 90 % der verwendeten Form- und Kernsande im Kreislauf geführt werden, fallen bei diesen Produktionen große Mengen Gießerei-Altsande als Reststoffe an. Diese Altsande werden z. B. im Straßen- und Wegebau, als Verfüllmaterial in Schachtanlagen oder auch als alternativer Rohstoff in der Zementindustrie eingesetzt. Im Klinkerbrenn-

prozess können sie als  $\text{SiO}_2$ -Träger den Rohstoff Quarzsand ersetzen. Darüber hinaus sind aber auch Reste bzw. Abbauprodukte der Formbindermaterialien (z. B. Bentonit, Kunstharze), Gießereihilfsstoffe und auch Spuren der abgegossenen Metalle enthalten. Ein weiterer alternativer Rohstoff in der Si-Gruppe ist Mikrosilica. Es handelt sich um ein Nebenprodukt der Silicium- und Ferrosiliciumherstellung, das zu 80 – 99 % aus  $\text{SiO}_2$  besteht. Darüber hinaus können noch  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0,5 – 3 %),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (0,1 – 5 %) und  $\text{CaO}$  (0,7 – 2,5 %) enthalten sein.

Die in der Fe-Gruppe aufgeführten alternativen Stoffe stammen überwiegend aus Röstprozessen, aus der Metallurgie oder aus dem Hochofenprozess. Der  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt liegt oft von 70 bis 90 %. Bestimmte Schlacken oder Schlämme weisen z.T. Gehalte zwischen 40 und 60 % auf und enthalten dann auch  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und Alkalien. Aufgrund ihrer Herkunft aus unterschiedlichen metallurgischen Prozessen können Stoffe der Fe-Gruppe Schwermetalle enthalten, die über den Gehalten der natürlichen Einsatzstoffe liegen.

In der Si-Al-Ca-Gruppe sind insbesondere Steinkohlenflugaschen und Schlacken von besonderer Bedeutung. Steinkohleflugaschen fallen bei der Entstaubung der Rauchgase von Steinkohlekraftwerken an. Die Flugaschen werden überwiegend als Zusatzstoff im Beton verwendet, doch geringere Mengen werden auch in der Zementherstellung eingesetzt. In letzteren Fall kann die Steinkohlenflugasche als Hauptbestandteil in Flugaschezementen oder auch als alternative Rohstoffkomponente im Klinkerbrennprozess dienen.

In der S-Gruppe sind vor allem Gipsprodukte von Bedeutung, nämlich der REA-Gips aus dem Kraftwerksbereich und Chemiegips, der in der chemischen Industrie anfällt. REA-Gips fällt bei der Entschwefelung ( $\text{SO}_2$ -Minderung) der Abgase von Kraftwerken oder anderen industriellen Anlagen in Rauchgasentschwefelungsanlagen (REA) an. Dabei werden calciumhaltige Stoffe wie gemahlener Kalkstein, Kalkhydrat oder Kalkmilch in den Abgasstrom eingedüst. Das im Abgas enthaltene  $\text{SO}_2$  reagiert mit der Ca-Verbindung und bildet den REA-Gips, der hauptsächlich in der Gipsindustrie weiter verwendet wird, aber auch als Sulfatträger in der Zementindustrie eingesetzt werden kann. Chemiegipse fallen z. B. bei Produktionsprozessen in der chemischen Industrie als Koppel- oder Nebenprodukt an, z. B. bei der Herstellung von Phosphorsäure oder Flusssäure.

In der F-Gruppe sind Calciumfluorid-haltige Stoffe angesiedelt, die z. B. in der Glasindustrie oder bei der Verbrennung fluoridhaltiger Stoffe in den dort installierten Abgasreinigungseinrichtungen anfallen können. In einzelnen Zementwerken werden solche  $\text{CaF}_2$ -haltigen Stoffe als Alternative zu natürlich vorkommendem Flussspat 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  $\text{NO}_x$  verringert.

Vor dem erstmaligen Einsatz eines alternativen Rohstoffes sind zunächst verschiedene analytische Untersuchungen durchzuführen. Zum einen sind die Gehalte der Hauptkomponenten  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und weiterer Elemente in oxidischer Form ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_3$ ) zu bestimmen. Dazu wird in der Regel die Röntgenfluoreszenzanalyse eingesetzt. Darüber hinaus werden die Gehalte verschiedener anorganischer Neben- und Spurenkomponten ermittelt, z. B. von verschiedenen Schwer- und Halbmetallen. Diese Bestimmungen werden in der Regel mittels leistungsstarker Verfahren der Elementanalytik, z. B. AAS (Atomabsorptionsspektrometrie) und ICP (Inductively Coupled Plasma) durchgeführt. Durch eine solche Kontrolle des Eintrags ist eine Beurteilung möglich, ob die Spurenele-

mentkreisläufe beeinflusst werden und eventuell erhöhte Emissionen dieser Stoffe auftreten können.

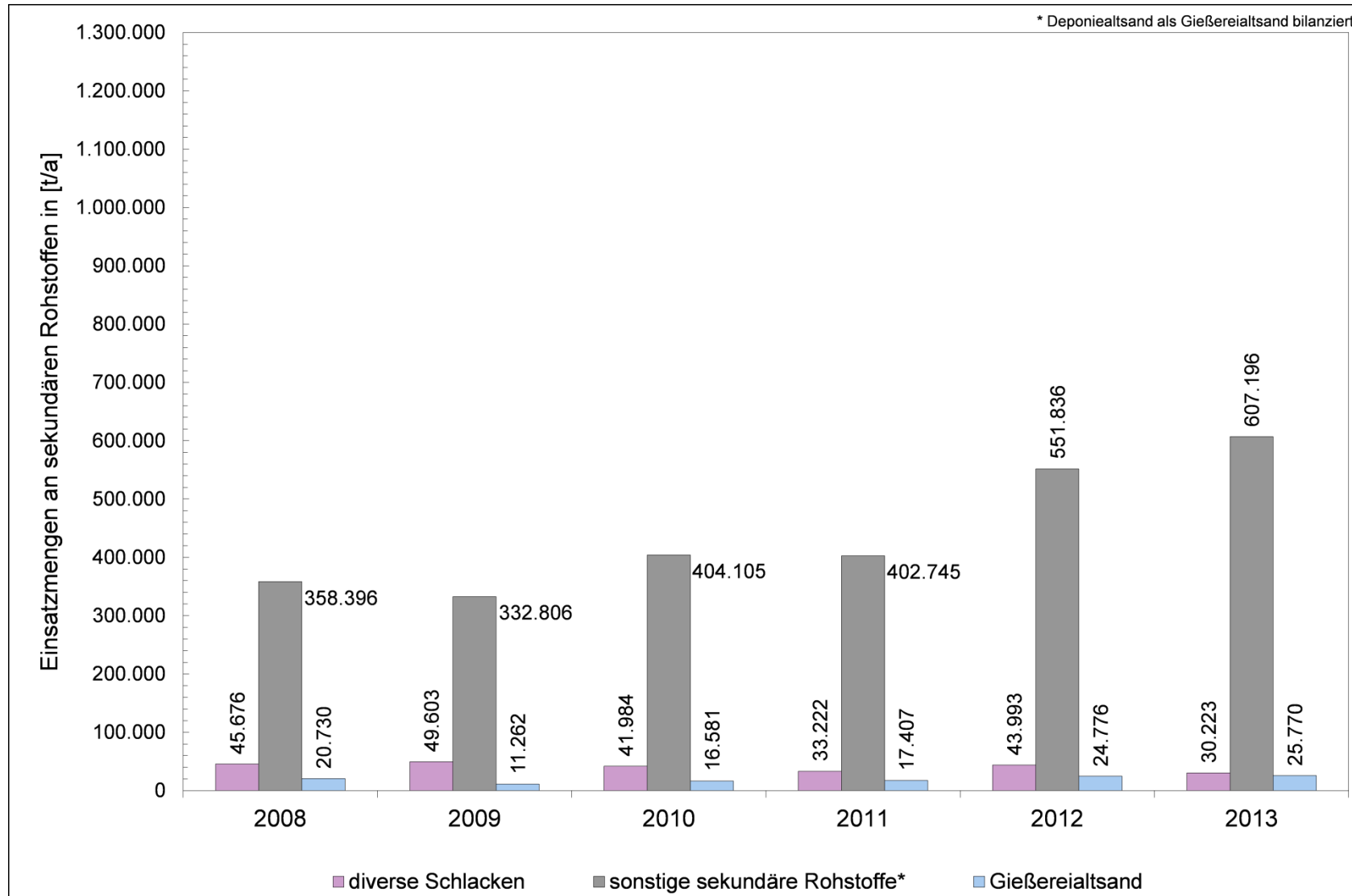
Zur Ermittlung der Gehalte von organischen Inhaltsstoffen werden zunächst Summenparameter wie TOC oder VOC bestimmt. Je nach Herkunft des alternativen Rohstoffes sind von Fall zu Fall auch die Gehalte von toxischen bzw. hochtoxischen organischen Verbindungsklassen oder auch von toxischen organischen Einzelverbindungen zu bestimmen. Für die Festlegung des erforderlichen Analysenumfanges sind Informationen über die Herkunft des alternativen Rohstoffes hinzuzuziehen (siehe Kapitel 8.3).

### 3.2 Einsatz alternativer Rohstoffe

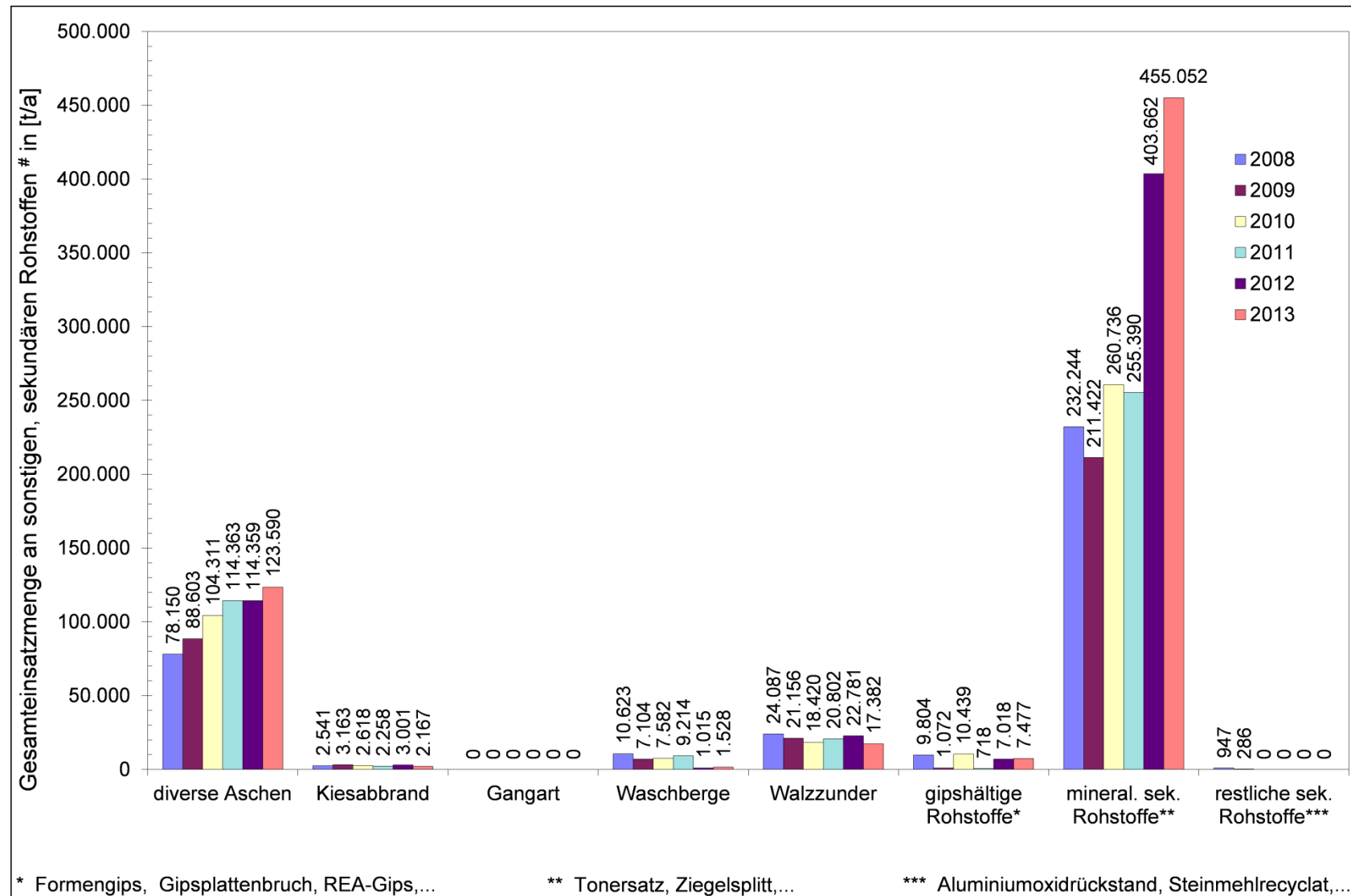
Aktuell setzt die österreichische Zementindustrie rund 5 Mio. t pro Jahr an natürlichen Rohstoffen (Kalkstein, Ton, Mergel) ein, die in Steinbrüchen abgebaut werden. Darin enthalten sind ca. 663.000 t alternative Rohstoffe. Bei der Zementmahlung werden neben Klinker und Gips ca. 951.000 t an weiteren Hauptbestandteilen eingesetzt.

In **Bild 3-2** sind die Massenströme der im Zeitraum von 2008 bis 2013 in der österreichischen Zementindustrie eingesetzten alternativen Rohstoffe dargestellt. Im Jahr 2013 betrug die Gesamtmenge ca. 663.000 t, darunter rund 30.000 t Schlacken und 26.000 t Gießereialtsand.

Den deutlich höchsten Anteil machen mit über 600.000 t die „sonstigen sekundären Rohstoffe“ aus, die daher in **Bild 3-3** nochmals weiter aufgeschlüsselt werden. Dabei haben wiederum mit über 450.000 t die mineralischen sekundären Rohstoffe (z. B. Ziegelsplitt) die größte Bedeutung. Die Verwertung von aufbereiteten Baustoffen hat u.a. auch deshalb eine besondere Bedeutung, da außerhalb der Zementindustrie kaum sinnvolle Verwertungspfade hierfür gegeben sind. Darüber hinaus werden in geringerem Umfang Schlacken, Kiesabbrand, Waschberge, Walzzunder und gipshaltige Stoffe eingesetzt.



**Bild 3-2** Einsatz von alternativen Rohstoffen (t / a) in der österreichischen Zementindustrie im Zeitraum 2008 – 2013 [VÖZ 14]



**Bild 3-3** Spezifizierung der Massenströme sonstiger alternativer Rohstoffe (t/a), die im Zeitraum 2008 – 2013 in der österreichischen Zementindustrie eingesetzt wurden [VÖZ 14]

Insgesamt ist der Anteil der eingesetzten alternativen Rohstoffe in der österreichischen Zementindustrie deutlich höher als in vielen anderen europäischen Ländern. Vom CEMBU-REAU, dem europäischen Zementverband, sind diesbezüglich Daten über die in der europäischen Zementindustrie eingesetzten Roh- und Brennstoffe verfügbar [CEM 14a]. Die nachfolgende **Tabelle 3-1** zeigt die in den Jahren 2010 – 2012 eingesetzten Rohstoffmengen sowie ergänzend dazu die zugehörige Klinkerproduktion.

**Tabelle 3-1** Eingesetzte Rohstoffmengen und zugehörige Klinkerproduktion in den CEMBUREAU-Ländern im Zeitraum 2010 – 2012 [CEM 14a]

Stoffart	Einheit	2010	2011	2012
Natürlich vorkommende Rohstoffe	Mio. t	300	319	252
Alternative Rohstoffe	Mio. t	7,6	7,5	5,9
Aschebestandteile von Brennstoffen	Mio. t	3,6	3,6	3,0
Anteil der alternativen Rohstoffe	%	3,6	3,4	3,4
Klinkerproduktion	Mio. t	190	189	162

Im Mittel wurden demnach ca. 3,5 % der benötigten Rohstoffmenge durch alternative Rohstoffe bereitgestellt. Die Arten der eingesetzten Rohstoffe können gemäß der in Kap. 3.1 beschriebenen Stoffgruppen weiter aufgeschlüsselt werden (siehe **Tabelle 3-2**).

**Tabelle 3-2** Stoffgruppen der eingesetzten alternativen Rohstoffe in den CEMBUREAU-Ländern im Zeitraum 2010 – 2012 [CEM 14 a]

Stoffgruppe	Einheit	2010	2011	2012
Si-Gruppe	t	1.013.408	940.055	916.361
Ca-Gruppe	t	831.272	734.157	777.573
Fe-Gruppe	t	1.684.984	1.571.660	1.190.524
Al	t	348.323	360.693	263.177
Si-Al-Ca-Fe	t	3.003.633	3.195.154	2.137.767
Andere	t	687.553	746.180	668.207
Gesamtmenge alternativer Rohstoffe	t	7.569.173	7.547.899	5.953.611



## 4 Rechtliche Randbedingungen beim Einsatz alternativer Materialien im Zementherstellungsprozess

Die Anforderungen an den Betrieb von Zementwerken allgemein und von Zementwerken, die Abfälle mitverbrennen sind sowohl auf europäischer als auch auf nationaler Ebene über verschiedenen Rechtsvorschriften geregelt. Mit dem Begriff „Abfall“ sind in den Gesetzestexten dabei üblicherweise sämtliche alternativen Einsatzstoffe (sowohl Brennstoffe als auch Rohstoffe) gemeint, da beim Zementherstellungsprozess aufgrund der reststofffreien Verwertung oftmals keine scharfe Abgrenzung zwischen der Eigenschaft als Brennstoff und der Eigenschaft als Rohstoffe getroffen werden kann bzw. die Übergänge oft fließend sind.

In den nachfolgenden Kapiteln werden die jeweils geltenden Regelungen vorgestellt und miteinander verglichen. Das Hauptaugenmerk wird dabei zunächst auf die rechtlichen Vorschriften im Hinblick auf die stofflichen Eigenschaften der eingesetzten Materialien (Eintragskontrolle) gelegt. Anschließend werden die Verbrennungsbedingungen beim Klinkerbrennprozess bzw. die Begrenzung der Emissionen von organischen Abgaskomponenten vorgestellt (Emissionskontrolle). Die Betrachtungen auf nationaler Ebene beschränken sich auf die Länder Österreich, Deutschland und die Schweiz.

### 4.1 Stoffliche Anforderungen – Eintragskontrolle

In diesem Kapitel werden die entsprechenden europäischen und nationalen Vorgaben zur Kontrolle der Stoffeinträge ins Ofensystem vorgestellt. Dabei wird zunächst erläutert, wie die Kennzeichnung und Einstufung der alternativen Roh- und Brennstoffe („Abfälle“) erfolgt. Anschließend wird auf entsprechende Normenwerke zur Qualitätssicherung eingegangen.

#### 4.1.1 Europa

Die Kennzeichnung und Einstufung von Abfällen in Europa erfolgt über den Europäischen Abfallartenkatalog [EAK 00]. Der Abfallkatalog stuft die Abfälle überwiegend nach deren Herkunft ein. Über eine sechsstellige Abfallschlüsselnummer werden die verschiedenen Abfallarten gruppiert und zugeordnet. Die Schlüsselnummer enthält außerdem Informationen über die Gefährlichkeit eines Abfalls. Entsprechend ergeben sich spezielle Register- und Nachweispflichten für alle, die an der Entsorgung beteiligt sind. Die gefährlichen Abfallarten sind durch ein Sternchen an der Abfallschlüsselnummer gekennzeichnet. Bei der Einstufung von Abfällen und zur Einschätzung der „Gefährlichkeit“ sind alle abfallspezifischen Informationen heranzuziehen, wie beispielsweise auch die Analytik relevanter Inhaltsstoffe. Die Kriterien, ab wann ein Abfall als gefährlich einzustufen ist, sind in § 3 der europäischen Abfallverzeichnisverordnung festgelegt.

In der nachfolgenden **Tabelle 4-1** sind beispielhaft einige alternative Rohstoffe, die im Zementherstellungsprozess verwertet werden, mit ihren zugehörigen Abfallschlüsselnummern aufgeführt.

Was den Einsatz von festen Ersatzbrennstoffen anbelangt („Solid Recovered Fuels“), so existiert auf europäischer Ebene ein umfangreiches Normenwerk mit Vorgaben zur Probenahme, Probenaufbereitung und zur Durchführung verschiedenster Bestimmungen (physikalische und chemische Parameter). Erarbeitet wurde dies durch das eigens hierfür gegründete

Technische Komitee CEN/TC 343, welches in insgesamt fünf verschiedene Arbeitsgruppen aufgeteilt ist. Bei den Dokumenten des CEN/TC 343 wird unterschieden zwischen Europäischen Normen (EN), Technischen Spezifikationen (TS) sowie Technical Reports (TR). Normen und Spezifikationen werden in alle Landessprachen übersetzt. Die TS sind drei Jahre gültig und werden dann entweder zu einer EN weiter entwickelt oder aber werden zu einem TR. Die TR beinhalten Hintergrundinformationen zu einer Normenarbeit [GRECH 13].

Ziel des Normenwerks ist die europaweite Vergleichbarkeit der Qualität von festen Ersatzbrennstoffen. Obwohl sich die Normen und Vorgaben explizit auf die festen Ersatzbrennstoffe beziehen, sind zahlreiche Inhalte hinsichtlich Probenahme, Aufbereitung und Bestimmungsmethoden im Prinzip auch auf weitere alternative Roh- und Brennstoffe anwendbar.

**Tabelle 4-1** Abfallschlüsselnummern alternativer Rohstoffe (ausgewählte Beispiele), die bei der Zementherstellung eingesetzt werden [EAK 00]

Rohmaterial	Abfallschlüsselnummer
Abfälle von Sand und Ton	01 04 09
Calciumcarbonatschlamm (Zuckerherstellung)	02 04 02
Kalkschlammabfälle	03 03 09
Industrieruß	06 13 03
Walzzunder	10 02 10
Filterstaub aus der thermischen Nichteisenmetallurgie	10 08 16
Gefährliche Stoffe enthaltende Gießformen und -sande nach dem Gießen	10 09 07*
Abfälle aus der Kalzinierung und Hydratisierung von Branntkalk	10 13 04
Boden und Steine, die gefährliche Stoffe enthalten	17 05 03*
Schlämme aus der Sanierung von Böden	19 13 04

Die Bestimmung und Festlegung der „Besten Verfügbaren Techniken“ (BVT) für die verschiedenen Industriebranchen in Europa wird in sogenannten „BVT-Merkblättern“ vorgenommen. Aus den jeweils erarbeiteten BVT-Merkblättern wurden und werden für jede Branche sogenannte „BVT-Schlussfolgerungen“ generiert, die bei der Festlegung von Genehmigungsaufgaben als Referenz dienen. Die Zementindustrie war eine der ersten Branchen, für die ein solches Dokument erarbeitet wurde [BVT 01]. Das BVT-Merkblatt für die Zement-, Kalk- und Magnesiumoxidindustrie ist im Jahr 2010 letztmals aktualisiert worden [BVT 10]; die entsprechend abgeleiteten BVT-Schlussfolgerungen auf Basis der Industrieemissionen-Richtlinie wurden erstmals Anfang 2013 verabschiedet [BVT 13]. Im Unterkapitel 1.2 sind die BVT-Schlussfolgerungen für die Zementindustrie aufgeführt.

Im BVT-Merkblatt für die Zement-, Kalk- und Magnesiumoxidindustrie bzw. in den daraus generierten BVT-Schlussfolgerungen, welche als Referenz für die Genehmigungsbehörden dienen, sind entsprechende Vorgaben hinsichtlich Auswahl und Kontrolle der eingesetzten Roh- und Brennstoffe beim Klinkerbrennprozess gemacht.

In BVT-Schlussfolgerung Nr. 4 ist zunächst festgelegt: „BVT zur Vermeidung und / oder Minderung von Emissionen ist, eine sorgfältige Auswahl und Kontrolle aller Eingangsstoffe in den Ofen vorzunehmen.“ Dies bedeutet, dass sowohl die chemische Zusammensetzung der Stoffe als auch die Art der Zuführung in den Ofen zu berücksichtigen sind (siehe Kapitel 4.2.1, BVT-Schlussfolgerung Nr. 12). Von besonderer Relevanz ist dies für Einsatzstoffe mit

erhöhten Gehalten an leichtflüchtigen organischen Verbindungen (VOC), Chlor, Fluor, chlorierten organischen Verbindungen sowie an relevanten Metallen (z. B. Quecksilber).

Die Überwachung der Abfallqualität ist in BVT-Schlussfolgerung Nr. 11 folgendermaßen festgelegt:

*„BVT zur Gewährleistung der Eigenschaften als Rohstoffe und / oder Brennstoffe im Zementofen einzusetzenden Abfälle und zur Minderung von Emissionen ist die Anwendung folgender Maßnahmen / Techniken:*

*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, 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*

Bei Verwendung gefährlicher Abfälle ist gemäß BVT-Schlussfolgerung Nr. 13 darüber hinaus ein spezielles Sicherheitsmanagement 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].

#### **4.1.2 National**

##### **4.1.2.1 Österreich**

In Österreich wurde der Europäische Abfallkatalog mit der Abfallverzeichnisverordnung in nationales Recht überführt [AVV-Ö 08]. Das Abfallverzeichnis umfasst dabei die Abfallarten, die wiederum in der ÖNORM S 2100 („Abfallverzeichnis“) unter Punkt 5, Tabelle 1, aufgelistet sind [ÖN 05]. In der ÖNORM S2100 werden für Abfallarten 5-stellige Schlüsselnummern festgelegt. Gefährliche Abfälle wurden mit einem „g“ gekennzeichnet.

Gemäß der österreichischen Abfallverzeichnisverordnung erfolgt die Zuordnung eines Abfalls entsprechend den Vorgaben der Anlage 5. Dabei sind allgemeine und besondere Zuordnungskriterien zu beachten. Gefahrenrelevante Eigenschaften sind dabei gemäß Anlage 3 zu berücksichtigen.

In Anlage 4 der Verordnung werden Vorgaben für die gegebenenfalls erforderlichen Untersuchungen von Abfällen getroffen. Die Vorgehensweise bei Probenahme, Probenaufbereitung und letztendlich Abfallbeurteilung hat dabei gemäß der im Einzelfall zutreffenden ÖNORM zu erfolgen (z. B. ÖNORM S 2121 „Probenahme von Böden für die Durchführung einer Abfalluntersuchung“). Gleiches gilt für die anzuwendenden Aufschluss- und Auslaug-

methoden (z. B. ÖNORM EN 13657 „Charakterisierung von Abfällen – Aufschluss zur anschließenden Bestimmung des in Königswasser löslichen Anteils an Elementen in Abfällen“). Auch die Bestimmungsmethoden sind konkret über die Vorgabe der entsprechenden Normen geregelt (z. B. ÖNORM EN 13137 „Charakterisierung von Abfall – Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) in Abfall, Schlämmen und Sedimenten“). Dabei entsprechen die Normen mit der Kennzeichnung ÖNORM EN, den über das CEN/TC 343 herausgegebenen europäischen Normen für die festen Ersatzbrennstoffe („Solid Recovered Fuels“).

Einer der diesbezüglich wichtigsten Leitfäden zur konkreten Unterstützung der Umsetzung in die Praxis stellt der Leitfaden „Ersatzbrennstoffe und das Abfallende“ [GRECH 13] dar, der die verschiedenen Normen und Regelungen näher beleuchtet und anhand zahlreicher Praxisbeispiele erläutert.

Die Anforderungen an den Betrieb von Abfallverbrennungs- und Abfallmitverbrennungsanlagen sind in Österreich über die sogenannte Abfallverbrennungsverordnung [AVV 13] festgelegt. Die AVV wurde zuletzt im Jahr 2013 novelliert. Da die ursprüngliche Abfallverbrennungsverordnung zwar die Emissionen (bei der Mitverbrennung von Abfällen) in die Luft begrenzte, jedoch keine Limitierung der Schadstofffrachten in Reststoffen oder Produkten vornahm, wurde vom österreichischen Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft (BMLFUW) die „Richtlinie für Ersatzbrennstoffe“ [REBS 08] herausgegeben. Ihre Vorgaben zur Qualitätssicherung und die Begrenzung von Schadstoffen in Ersatzbrennstoffen wurden weitgehend in die novellierte AVV übernommen und sind verbindlich einzuhalten. In Anlage 8 Nr. 1.1 sind explizit Grenzwerte für Ersatzbrennstoffe festgelegt, die in Anlagen zur Zementerzeugung eingesetzt werden. Unter der Nr. 1.4 finden sich Grenzwerte für Abfälle, die keine Ersatzbrennstoffe sind und die in Mitverbrennungsanlagen verbrannt werden (siehe **Tabelle 4-2**); für alternative Rohstoffe, die stofflich verwertet werden sollen, gelten diese Vorgaben nicht.

Um die Einhaltung der in **Tabelle 4-2** aufgeführten Grenzwerte zu gewährleisten, werden in Anlage 8, Nr. 1.7 der AVV entsprechende Vorgaben zur Qualitätssicherung konkret zur Anwendung in der Praxis dargestellt. Dabei muss die Einhaltung von Grenzwerten für jeden Abfall getrennt nach Herkunft und Abfallart beurteilt werden. Unter Nr. 2 der Anlage 8 wird ausführlich dargestellt, welche Vorgaben bei der Probenahmeplanung, der Probenahme sowie bei der Durchführung der Untersuchungen (Analysen) verbindlich zu berücksichtigen sind.

In § 6 der AVV sind Vorgaben bezüglich der Eingangskontrolle festgelegt. Für Abfälle, die in Mitverbrennungsanlagen verbrannt werden sollen, sind außerdem die unter § 6a angeführten Festlegungen zu berücksichtigen. Abweichungen von den in Anlage 8 aufgeführten Grenzwerten kann die Behörde auf Antrag nur dann zulassen, wenn sichergestellt ist, dass das gleiche Schutzniveau erreicht wird, wie es bei Einhaltung der Grenzwerte zu erwarten wäre (§ 6a (3)). Außerdem kann die Behörde auf Antrag mit Bescheid Abweichungen von den Vorgaben der Anlage 8 zulassen, wenn zur Sicherstellung öffentlicher Verwertungs- und Entsorgungsinteressen die Verbrennung von Abfällen erfolgt, die z. B. unerwartet durch eine Kontamination infolge eines Störfalls, durch einen Unfall oder durch Naturkatastrophen anfallen und hinsichtlich derer ein öffentliches Interesse an einer umweltgerechten thermischen Behandlung gegeben ist (§ 6a (4)).

**Tabelle 4-2** Grenzwerte für Ersatzbrennstoffe beim Einsatz in Anlagen zur Zementerzeugung (Anlage 8, Nr. 1.1) und Grenzwerte für Abfälle, die keine Ersatzbrennstoffe sind und verbrannt werden (Anlage 8, Nr. 1.4) gemäß der Abfallverbrennungsverordnung [AVV 13]

Parameter	Grenzwerte für Ersatzbrennstoffe		Grenzwerte für Abfälle, die keine Ersatzbrennstoffe sind	
	Median	80-er Perzentil	Median	80-er Perzentil
Einheit	mg/MJ		mg/kg TM	
Sb	7	10	35	50
As	2	3	5 (10 <sup>3</sup> )	7,5 (15 <sup>3</sup> )
Pb	20	36	75 (115 <sup>3</sup> )	135 (205 <sup>3</sup> )
Cd	0,23 <sup>1)</sup> (0,8 <sup>2)</sup> )	0,46 <sup>1)</sup> (0,95 <sup>2)</sup> )	0,85 (1,35 <sup>3</sup> )	1,7 (2,7 <sup>3</sup> )
Cr	25	37	95 (155 <sup>3</sup> )	140 (230 <sup>3</sup> )
Co	1,5	2,7	4,5 (7 <sup>3</sup> )	8 (12,5 <sup>3</sup> )
Ni	10	18	35 (55 <sup>3</sup> )	60 (95 <sup>3</sup> )
Hg	0,075 (0,15 <sup>2)</sup> )	0,15 (0,25 <sup>2)</sup> )	0,375	0,75

1) Für qualitätsgesicherte Ersatzbrennstoffe (Schlüsselnummer 91108 gemäß Abfallverzeichnisverordnung in der geltenden Fassung) gilt für den Median ein Grenzwert von 0,45 MJ/kg und für das 80er-Perzentil ein Grenzwert von 0,7 MJ/kg.

2) Gesonderte Grenzwerte für Klärschlämme und Papierfaserfangstoffe gemäß Anlage 8, Nr. 1.6

3) Gesonderte Grenzwerte für wiederkehrende produktionspezifische Abfälle, die am Standort der Entstehung oder an anderen nahegelegenen Standorten verbrannt werden

#### 4.1.2.2 Deutschland

In Deutschland wurde der Europäische Abfallkatalog mit der Abfallverzeichnisverordnung in nationales Recht überführt [AVV-D 12]. Das BMUB (Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit) hat entsprechende Hinweise zur Anwendung der Abfallverzeichnisverordnung [HA 12] veröffentlicht, die – ähnlich den Anlagen 3-5 zur österreichischen Abfallverzeichnisverordnung – den Anwendungsbereich definieren, die Zuordnung von gefahrenrelevanten Eigenschaften konkretisieren sowie Vorgaben zur Analytik beinhalten.

Darüber hinaus sind im Hinblick auf den Einsatz von Abfällen als Brennstoff Leitfäden und Richtlinien veröffentlicht worden, auf die in der Genehmigungspraxis oft zurückgegriffen wird. Einer der am häufigsten angewendeten Leitfäden ist der „Leitfaden zur energetischen Verwertung von Abfällen in Zement-, Kalk- und Kraftwerken in Nordrhein-Westfalen“ [LEVA 05], der im Jahr 2005 vom Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen herausgegeben wurde. In diesem Leitfaden sind insbesondere Richtwerte (Praxis- und Maximalwerte) zur maximalen tolerierbaren Schadstoffbelastung bestimmter Abfälle (Abfallschlüsselnummer 19 12 10 „brennbare Abfälle“) definiert und entsprechende Beprobungsschemata festgelegt. Weiterhin werden im Leitfaden Stofffluss-Modellrechnungen (Emissionsprognosen) durchgeführt, um die gegenüber dem Einsatz mit Regelbrennstoffen veränderte Belastung des Reingases mit metallischen Spurenelementen zu untersuchen. Das Ziel war seinerzeit, Stoffwerte festzulegen, die eine weitergehende Betrachtung umweltseitiger Auswirkungen in Genehmigungsverfahren unnötig machen sollte. Stoffe mit höheren Werten sollten auch zulässig sein, aber mit detaillierterer Prüfung.

Das Deutsche Institut für Gütesicherung und Kennzeichnung e.V. hat ebenfalls Güte- und Prüfbestimmungen für bestimmte feste Abfälle zur Alternativbrennstoffherstellung entwickelt [RAL 12]. Ziel der Richtlinie ist es, die Güte von alternativen Brennstoffen über die Festle-

gung definierter heizwertbezogener Schwermetallgehalte und entsprechender Prüfbestimmungen und -methoden (Erstprüfung, Eigenüberwachung, Fremdüberwachung und Wiederholungsprüfung) zu sichern und darauf basierend ein Gütezeichen zu verleihen. Die Güte- und Prüfbestimmungen gelten allerdings nicht für Ersatzbrennstoffe aus flüssigen oder besonders überwachungsbedürftigen Abfällen.

Allgemein gültige Vorgaben für sonstige Ersatzbrennstoffe und alternative Rohstoffe (beispielsweise in Form eines Leitfadens) existieren in Deutschland nicht. Jedoch werden im Rahmen von Genehmigungsverfahren zur Beantragung neuer alternativer Einsatzstoffe in der Regel maximal tolerierbare Schadstoffgehalte (z. T. auch Perzentilwerte) sowie definierte Prüf- und Analysenvorschriften von Seiten der Behörde geprüft und individuell festgelegt.

#### 4.1.2.3 Schweiz

In der Schweiz sind die Anforderungen zur Verwertung von alternativen Roh- und Brennstoffen in der „Zementrichtlinie“ (Richtlinie zur Entsorgung von Abfällen) geregelt [REA 05]. In dieser Richtlinie sind explizit Richtwerte für Abfälle vorgegeben, die als Rohmehlersatz dienen (siehe **Tabelle 4-3**). Darüber hinaus sind Richtwerte für die im Klinker und Portlandzement enthaltenen Schadstoffe festgelegt (siehe ebenfalls **Tabelle 4-3**). Die Richtwerte für Zementklinker basieren auf Rohmaterialien aus Steinbrüchen in der Schweiz, die zum Zeitpunkt der Ausarbeitung der Richtlinie bewirtschaftet wurden. Im Richtlinientext wird deshalb ausdrücklich darauf hingewiesen, dass in anderen Steinbrüchen aufgrund erhöhter natürlicher Gehalte an gewissen Mineralien gegebenenfalls einzelne Werte nicht eingehalten werden können. In diesen Fällen darf der eingesetzte Abfall die Werte dann nicht zusätzlich erhöhen.

Handelt es sich bei den Abfällen um Sonderabfälle oder kontrollpflichtige Abfälle, so darf der Gehalt an organisch gebundenen Halogenen höchstens 1 Gewichtsprozent betragen. Der Gehalt an PCB beim Einsatz als Rohmehlersatz-, Zuzahl- oder Hilfsstoff muss so niedrig wie möglich sein und darf auf keinen Fall höher als 1 mg/kg sein. Darüber hinaus gelten strenge Vorschriften hinsichtlich der Annahme und des Vermischens dieser Abfälle (Art 5.2.2 der [REA 05]). Weiterhin sind in Anhang I zur Richtlinie Abfälle aufgeführt, deren Anwendung als Rohmehls substitut empfohlen werden kann (sogenannte „Positivliste“). Dabei handelt es sich konkret um

- Asche aus der Papierschlammverbrennung
- Giessereiabfälle, d. h. Sande, Stäube, Schlacken und Feuerungsauskleidungen (soweit es sich nicht um Sonderabfälle handelt)
- Abfälle aus der Straßenreinigung
- Verunreinigte Kalkrückstände aus dem Zinnrecycling
- Rückstände aus Bodenwaschanlagen und Erdreich, Betonbruch, Mischabbruch (hauptsächlich verunreinigt mit organischen Substanzen)
- Erzähnliche Stoffe mit hohem Calcium-, Silizium-, Eisen- oder Aluminiumanteilen

Die Abfälle sind mit einem LVA-Code (ähnlich dem europäischen System der Abfallschlüsselnummern) gekennzeichnet. Zusätzlich wird angegeben, ob es sich um Sonderabfälle und / oder Abfälle handelt, die als besonders überwachungsbedürftig eingestuft sind. Dabei

kommen je nach Abfallart u. U. differenzierte Regelungen hinsichtlich der enthaltenen Schwermetalle und organischen Komponenten zur Anwendung, die der Liste ergänzend hinzugefügt sind. Für Rückstände aus Bodenwasch- und -aufbereitungsanlagen, die mit organischen Bestandteilen angereichert sind, muss ein möglichst vollständiger Ausbrand sichergestellt und darüber hinaus eine entsprechende Abgasreinigung vorgehalten werden.

Außerdem dürfen für maximal vier Schwermetalle die in der Positivliste festgelegten Ausnahmen hinsichtlich des Gehalts beansprucht werden. Andernfalls ist eine Entsorgung im Zementwerk nicht zulässig. Falls kontaminierte Materialien (z. B. Erdreich) ohne vorherige Aufbereitung im Zementwerk entsorgt werden, müssen die Schadstoffgehalte auf den Feinkornanteil (Kornfraktion < 63 µm) umgerechnet werden.

Neben der „Zementrichtlinie“ existiert die Technische Verordnung über Abfälle (TVA) aus dem Jahr 1990 [TVA 11]. Die Technische Verordnung über Abfälle wird derzeit revidiert. Eine der wichtigsten Neuerungen im Hinblick auf die Zementindustrie ist die Regelung der Verwertung von Abfällen in Zementwerken mit Positivlisten und Grenzwerten sowohl auf der Eintrags- als auch der Emissionsseite. Mit der in Kürze (voraussichtlich Mitte 2015) in Kraft tretenden novellierten Technischen Verordnung über Abfälle [TVA 14] wird die Zementrichtlinie aufgehoben und die Verwertung künftig direkt in der TVA geregelt. Die Möglichkeit der Verwertung von Abfällen der Positivliste gemäß der Zementrichtlinie soll dabei auch weiterhin gewährleistet sein.

Der Entwurf der TVA (Stand 07/2014) regelt in Artikel 25, dass ausschließlich Abfälle in Zementwerken zur Verwendung kommen dürfen, die die Kriterien (maximale Schadstoffgehalte) gemäß Anhang 2 Ziffer 1 (Abfälle als Rohstoffe) und Ziffer 2 (Abfälle als Brennstoffe) erfüllen. Für den Gehalt an organischen Stoffen im Rohmaterial kann die Behörde dabei im Einzelfall höhere Gehalte zulassen, sofern nachgewiesen ist, dass mit geeigneten Maßnahmen die Emissionsbegrenzungen der Luftreinhalteverordnung eingehalten werden (Absatz 2). Abfälle mit hohem Anteil an Calcium, Aluminium, Eisen oder Silizium müssen die Grenzwerte für die flüchtigen Schwermetalle (Hg, Cd, Tl) einhalten; sie dürfen höchstens einen Anteil von fünf Gewichtsprozent an der gesamten Rohmaterialmenge ausmachen (Absatz 3).

Die Abfälle dürfen generell nicht aus der Aufbereitung von gemischten Siedlungsabfällen stammen, sondern sind von Anfang an möglichst sortenrein zu sammeln. Sie dürfen außerdem nur so eingesetzt werden, dass die Schwermetallgehalte im Klinker die Grenzwerte nach Anhang 1, Absatz 2, Buchstabe c, einhalten (mit Ausnahme für Chrom VI).

Weiterhin sieht die Entwurfsfassung in Artikel 25 vor, dass Stäube aus der Abgasentstaubung im Zementherstellungsprozess wieder eingesetzt werden. Die Gehalte von Cadmium, Thallium und Quecksilber im Zement sollen dabei unter den neu definierten Grenzwerten liegen.

In Anhang 2, Ziffer 4 des Entwurfes wird präzisiert, dass nicht für alle Abfälle sämtliche Analysen durchgeführt werden müssen, sondern dass in Abstimmung mit der Behörde die Analytik auf die Parameter beschränkt werden kann, für die aufgrund von Art und Herkunft der Abfälle mit einer relevanten Belastung zu rechnen ist.

**Tabelle 4-3** Richtwerte in der Schweiz für maximale Schadstoffgehalte in alternativen Rohstoffen, im Klinker und im Zement gemäß der Zementrichtlinie [REA 05]

Komponente	Tabelle 1, Kolonne B	Tabelle 2	
	Alternative Rohstoffe	Klinker	Zement
Einheit	mg/kg	mg/kg	mg/kg
As	20	40	-
Sb	5	10	-
Ba	600	1.000	-
Be	3	5 *	-
Pb	50	100	-
Cd	0,8	1,5	1,5 *
Cr	100	150	-
Co	30	50	-
Cu	100	100	-
Ni	100	100	-
Hg	0,5	kein Richtwert	0,5 *
Se	1	5	-
Tl	1	2	2 *
V	200	-	-
Zn	400	500	-
Sn	50	25	-
TOX, org. Stoffe	<sup>1)</sup>	-	-
Cl (anorg.)	-	-	1.000
Schwefel	-	-	3,5 % SO <sub>3</sub>

1) Kein allgemeiner Richtwert. Spezielles Vorgehen, wenn Verdacht auf Stoffe wie PCB, Dioxine oder ähnlich toxischen Verbindungen besteht. Für PCB in Abfällen gelten die in der Positivliste festgehaltenen Werte. Für organische Stoffe allgemein ist der Abschnitt 4.2 der Zementrichtlinie zu beachten

\* Der Einsatz von Abfällen darf zu keiner wesentlichen Erhöhung des Gehaltes im Klinker bzw. im Portlandzement führen.

#### 4.1.3 Stockholmer Übereinkommen – Verordnung über persistente organische Schadstoffe

Das Stockholmer Übereinkommen, die sogenannte POP-Konvention (POP = persistent organic pollutants) über persistente organische Schadstoffe trat am 17. Mai 2004 in Kraft; mittlerweile haben 178 Staaten, darunter auch die EU und die Schweiz das Übereinkommen ratifiziert (Stand Januar 2013). Dabei handelt es sich um eine Übereinkunft über völkerrechtlich bindende Verbots- und Beschränkungsmaßnahmen für bestimmte langlebige organische Schadstoffe. In der EU wurde die POP-Konvention über die Verordnung (EG) 850/2004 über persistente organische Schadstoffe („POP-Verordnung“) vom 29. April 2004 umgesetzt [POP 15]. In der Schweiz wurde das Abkommen per Erlass in nationales Recht übernommen.

Die mit der POP-Konvention eingeschränkten bzw. verbotenen Stoffe werden allgemein auch als „Dreckige Dutzend“ bezeichnet. Dabei handelte es sich ursprünglich um neun Pestizide (Aldrin, Chlordan, DDT, Dieldrin, Endrin, Heptachlor, Hexachlorbenzol, Mirex, Toxaphen), einer Gruppe von Industriechemikalien (polychlorierte Biphenyle) sowie zwei Gruppen unerwünschter Nebenprodukte (polychlorierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane). In



den vergangenen Jahren (2009, 2011, 2013 und 2015) wurden einige weitere Stoffe dem Übereinkommen hinzugefügt.

In Artikel 7 der europäischen POP-Verordnung sind Bestimmungen zur Abfallbewirtschaftung von Abfällen, die aus in Anhang IV der Verordnung aufgelisteten Stoffen bestehen, sie enthalten oder durch sie verunreinigt sind, festgelegt. Diese Abfälle sollen *„ohne unnötige Verzögerung und in Übereinstimmung mit Anhang V so beseitigt oder verwertet werden, dass die darin enthalten persistenten organischen Schadstoffe zerstört oder unumkehrbar umgewandelt werden, damit die verbleibenden Abfälle und Freisetzungen nicht die Eigenschaften persistenter organischer Schadstoffe aufweisen.“*

In Anhang V, Teil 1 der Verordnung sind die Entsorgungswege festgelegt. Sie umfassen die

- chemisch/physikalische Behandlung,
- die Verbrennung an Land,
- die Hauptverwendung als Brennstoff oder andere Mittel der Energieerzeugung (mit Ausnahme PCB-haltiger Abfälle)
- die Verwertung / Rückgewinnung von Metallen und Metallverbindungen aus Rückständen der Eisen- und Stahlerzeugung wie Stäuben oder Schlämmen aus der Gasreinigung oder Walzzunder oder zinkhaltigen Filterstäuben aus Stahlwerken, Stäuben aus den Gasreinigungsanlagen von Kupferschmelzen und ähnlichen Abfällen sowie bleihaltigen Laugungsrückständen aus der NE-Metallerzeugung. PCB-haltige Abfälle ausgenommen.

Dabei können abweichend andere Entsorgungswege (nach einschlägigen Rechtsvorschriften der Gemeinschaft) gewählt werden (Artikel 7 (4) Absatz a)), sofern die Abfälle Stoffe enthalten, deren Konzentrationsgrenzen, die in Anhang IV der Verordnung festgelegten Grenzen unterschreiten. Dabei sind folgende Konzentrationsgrenzen genannt:

- für PCDD/PCDF: 15 µg/kg, berechnet auf Grundlage von Toxizitätsäquivalentfaktoren
- für alle anderen in Anhang IV genannten Stoffe je 50 mg/kg (Tetra-, Penta-, Hexa-, Heptabromdiphenylether, Perfluorooctansäure und ihre Derivate, DDT, Chlordan, Hexachlorcyclohexane, einschließlich Lindan, Dieldrin, Endrin, Heptachlor, Hexachlorbenzol, Chlordecon, Aldrin, Pentachlorbenzol, PCB, Mirex, Toxaphen, Hexabrombiphenyl)

## 4.2 Anforderungen an den Betrieb und zur Begrenzung der Emissionen

### 4.2.1 Europa

Zentrales europäisches Regelungsinstrument zur Kontrolle und Überwachung von Industrieemissionen ist die im November 2010 in Kraft getretene Richtlinie über Industrieemissionen (IER) [EU-RL 10]. Die Richtlinie wurde im Zeitraum 2008 - 2010 umfassend novelliert und besteht aus insgesamt sieben bis dato einzeln vorliegenden Richtlinien, darunter auch die für die Zementindustrie relevante Richtlinie über integrierte Vermeidung und Verminderung von Umweltverschmutzung und die Abfallverbrennungs-Richtlinie. Zentrales Element der Richtlinie über Industrieemissionen ist die Bestimmung und Festlegung sogenannter „Bester Verfügbarer Techniken“ über entsprechende Referenzdokumente für die verschiedenen Industriebranchen (BVT-Merkblätter).

Die Vorschriften für Betreiber von Abfallverbrennungs- und Abfallmitverbrennungsanlagen sind zunächst in Kapitel IV der IER geregelt. In Artikel 50 (2) ist festgelegt, dass *„die Temperatur des bei der Mitverbrennung von Abfällen entstehenden Gases kontrolliert und gleichmäßig und selbst unter den ungünstigsten Bedingungen mindestens zwei Sekunden lang auf mindestens 850 °C erhöht wird. Wenn gefährliche Abfälle mit einem Gehalt von mehr als 1 Gew.-% an halogenierten organischen Stoffen, berechnet als Chloride, verbrannt oder mitverbrannt werden, ist (...) eine Temperatur von mindestens 1.100 °C erforderlich.“*

Gemäß Artikel 50 (4) wird die Beschickung mit Abfällen über ein automatisches System bis zum Erreichen dieser Temperatur (beim Anfahren) oder beim Absinken unter diese Temperatur oder aber bei Überschreitungen von Emissionsgrenzwerten aufgrund einer Störung oder eines Ausfalls der Abgasreinigungseinrichtungen automatisch verhindert.

Verweilzeit und Mindesttemperatur sind gemäß Anhang VI, Teil 6, Nr. 2.2 mindestens einmal bei Inbetriebnahme der Anlage unter den voraussichtlich ungünstigsten Bedingungen (maximal mögliche Auslastung der Anlage, Zustand höchster Emissionen, maximal möglicher Einsatz alternativer Brennstoffe) in geeigneter Weise zu überprüfen.

Die Richtlinie bietet einen begrenzten Spielraum für Ausnahmen von den Temperaturbedingungen und Verweilzeiten des Artikels 50 (2), die in Artikel 51 (1) und (3) beschrieben werden. Werden entsprechende Ausnahmen genehmigt, muss gewährleistet sein, dass die in Anhang VI, Teil 3 (Emissionsgrenzwerte für Verbrennungsanlagen) festgelegten Emissionsgrenzwerte für organisch gebundenem Gesamtkohlenstoff (TOC) und Kohlenmonoxid (CO) eingehalten werden.

In **Tabelle 4-4** sind die entsprechenden Emissionsbegrenzungen dargestellt. Weiterhin sind die sonstigen festgelegten Emissionsgrenzwerte nach Anhang VI, Teil 4, Nr. 2 („Besondere Vorschriften für Zementöfen, in denen Abfälle mitverbrannt werden“) aufgeführt.

Auf europäischer Ebene sind für Zementdrehofenanlagen, in denen Abfälle mitverbrannt werden, Emissionsbegrenzungen im Tagesmittel festgelegt. Bezüglich CO ist vorgesehen, dass die zuständige Genehmigungsbehörde nach eigenem Ermessen eine entsprechende Emissionsbegrenzung vorsehen kann.

**Tabelle 4-4** Emissionsgrenzwerte gemäß Anhang VI, Teile 3 und 4 der IER [EU-RL 10]

Komponente	Einheit	Bezugszeitraum	Wert
<b>Anhang VI, Teil 3, Abfallverbrennungsanlagen <sup>1)</sup></b>			
Organisch gebundener Gesamtkohlenstoff (TOC)	mg/m <sup>3</sup>	TMW	10
		HMW	20
Kohlenstoffmonoxid (CO)	mg/m <sup>3</sup>	TMW	50
		HMW	100
		10min-MW	150
<b>Anhang VI, Teil 4 Nr. 2, Zementöfen, in denen Abfälle mitverbrannt werden <sup>2)</sup></b>			
Gesamtstaub	mg/m <sup>3</sup>	TMW	30
HCl	mg/m <sup>3</sup>	TMW	10
HF	mg/m <sup>3</sup>	TMW	1
NO <sub>x</sub>	mg/m <sup>3</sup>	TMW	500 <sup>3)</sup>
∑ Cd, Tl	mg/m <sup>3</sup>	MPZ	0,05
Hg	mg/m <sup>3</sup>	TMW / MPZ	0,05
∑ Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V	mg/m <sup>3</sup>	MPZ	0,5
Dioxine und Furane	ng/m <sup>3</sup>	MPZ	0,1
SO <sub>2</sub>	mg/m <sup>3</sup>	TMW	50 <sup>4)</sup>
TOC	mg/m <sup>3</sup>	TMW	10 <sup>4)</sup>
CO	Behörde kann einen Emissionsgrenzwert festlegen		

TMW: Tagesmittelwert / HMW: Halbstundenmittelwert; MPZ: Mittelwert über die Probenahmezeit

1) Für Abfallverbrennungsanlagen geltende Grenzwerte für Emissionen in die Luft; die Emissionsgrenzwerte beziehen sich auf einen Sauerstoffgehalt im Abgas von 11 %

2) Besondere Vorschriften für Zementöfen, in denen Abfälle mitverbrannt werden; die Emissionsgrenzwerte beziehen sich auf einen Sauerstoffgehalt im Abgas von 10 %

3) Bis 01.01.2016 Ausnahmen für lange Öfen und Lepolöfen möglich (max. 800 mg/m<sup>3</sup>)

4) Rohmaterialbedingte Ausnahmen möglich

Im BVT-Merkblatt für die Zement-, Kalk- und Magnesiumoxidindustrie bzw. in den daraus generierten BVT-Schlussfolgerungen, welche als Referenz für die Genehmigungsbehörden dienen, ist der Stand der Technik hinsichtlich der Abfallzuführung in den Ofen konkret unter der BVT-Schlussfolgerung Nr. 12 festgelegt: „*BVT zur Gewährleistung der geeigneten Behandlung der als Brennstoff und / oder Rohmaterial in den Öfen eingesetzten Abfälle ist die Anwendung folgender Maßnahmen / Techniken:*

*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 Gew.-% an halogenierten organischen Stoffen, angegeben als Chlor, mitverbrannt werden*

*e) Abfälle kontinuierlich und gleichmäßig zuzuführen*

f) Die Mitverbrennung von Abfällen bei Vorgängen wie dem Anfahren und / oder Abfahren des Ofens, bei denen die geforderten Temperaturen und Verweilzeiten nicht erreicht werden können, auf einen späteren Zeitpunkt verschieben oder aussetzen“ [BVT 13]

Im Gegensatz zur Richtlinie über Industrieemissionen sind im BVT-Merkblatt bzw. in den BVT-Schlussfolgerungen keine Emissionsgrenzwerte festgelegt, sondern Emissionswerte bzw. Emissionsbandbreiten, die bei Anwendung der BVT erreicht werden sollten. Aufgabe der Behörde ist es folglich, die Emissionsgrenzwerte so festzulegen, dass die Einhaltung der mit den BVT assoziierten Emissionsgrenzwerte unter normalen Betriebsbedingungen sichergestellt ist. In **Tabelle 4-5** sind die entsprechenden Emissionswerte aufgeführt. Zum Vergleich sind die in der IER festgelegten Emissionsgrenzwerte gemäß **Tabelle 4-4** gegenübergestellt.

Für die Komponenten TOC und CO sind keine Emissionswerte vorgegeben. Hier wird u. a. auf die Vermeidung erhöhter Emissionen durch eine entsprechende Kontrolle des Gehalts an (flüchtigen) organischen Bestandteilen im Rohmaterial hingewiesen.

**Tabelle 4-5** Mit BVT verbundene Emissionswerte für Zementwerke gemäß [BVT 10] bzw. [BVT 13]

Komponente	Einheit	Bezugszeitraum	BVT Nr.	Wert	IER: Anhang VI, Teil 4 Nr. 2 <sup>1)</sup>
Gesamtstaub	mg/m <sup>3</sup>	TMW	17	< 10 – 20 <sup>2)</sup>	30
HCl	mg/m <sup>3</sup>	TMW	25	< 10	10
HF	mg/m <sup>3</sup>	TMW	26	< 1	1
NO <sub>x</sub>	mg/m <sup>3</sup>	TMW	19	< 200 – 450 <sup>3)</sup> 400 – 800 <sup>4)</sup>	500 <sup>5)</sup>
NH <sub>3</sub> -Schlupf <sup>6)</sup>	mg/m <sup>3</sup>	TMW	20	< 30 – 50 <sup>7)</sup>	-
∑ Cd, Tl	mg/m <sup>3</sup>	MPZ	28	< 0,05 <sup>8)</sup>	0,05
Hg	mg/m <sup>3</sup>	TMW / MPZ	28	< 0,05 <sup>8), 9)</sup>	0,05
∑ Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V	mg/m <sup>3</sup>	MPZ	28	< 0,5 <sup>8)</sup>	0,5
Dioxine und Furane	ng/m <sup>3</sup>	MPZ	27	< 0,05 – 0,1	0,1
SO <sub>2</sub>	mg/m <sup>3</sup>	TMW	21	< 50 – 400 <sup>10)</sup>	50 <sup>11)</sup>
TOC	mg/m <sup>3</sup>	TMW	24	kein Emissionswert	10 <sup>11)</sup>
CO	mg/m <sup>3</sup>	TMW	23	kein Emissionswert	Behörde kann einen Emissionsgrenzwert festlegen

TMW: Tagesmittelwert / HMW: Halbstundenmittelwert; MPZ: Mittelwert über die Probenahmezeit

1) Besondere Vorschriften für Zementöfen, in denen Abfälle mitverbrannt werden; die Emissionsgrenzwerte beziehen sich auf einen Sauerstoffgehalt im Abgas von 10 %

2) Mit Gewebefiltern oder neuen nachgerüsteten Elektrofiltern wird der untere Wert erreicht

3) Vorwärmeröfen; der obere Wert beträgt 500 mg/m<sup>3</sup>, wenn der NO<sub>x</sub>-Ausgangswert > 1.000 mg/Nm<sup>3</sup> beträgt

4) Lepolöfen und lange Drehöfen; Bandbreite abhängig von den Ausgangswerten und dem NH<sub>3</sub>-Schlupf

5) Bis 01.01.2016 Ausnahmen für lange Öfen und Lepolöfen möglich (max. 800 mg/m<sup>3</sup>)

6) Bei Einsatz der SNCR-Technik

7) Bei Lepolöfen und langen Drehöfen kann der Wert auch höher sein

8) Niedrige Werte wurden berichtet, bedingt durch die Qualität von Rohmaterialien und Brennstoffen

9) Werte über 0,03 mg/Nm<sup>3</sup> müssen weiter untersucht werden; bei Werten um 0,05 mg/Nm<sup>3</sup> sind zusätzliche Maßnahmen in Betracht zu ziehen

10) Bandbreite berücksichtigt den Schwefelgehalt der Rohmaterialien; bei der Herstellung von Weißzement- und Spezialeklinker können höhere SO<sub>2</sub>-Emissionen entstehen

11) Rohmaterialbedingte Ausnahmen möglich

## 4.2.2 National

### 4.2.2.1 Österreich

Die Anforderungen an den Betrieb von Abfallverbrennungs- und Abfallmitverbrennungsanlagen sind in Österreich in der Abfallverbrennungsverordnung festgelegt [AVV 13]. In § 7 (1) und (3) der Verordnung sind die Betriebsbedingungen hinsichtlich einer optimierten Verbrennung festgelegt. So müssen Verbrennungs- und Mitverbrennungsanlagen so betrieben werden, dass „ein möglichst vollständiger Verbrennungsgrad erreicht und in der Schlacke und der Asche ein Gehalt an organisch gebundenem Kohlenstoff (TOC) von weniger als 3 % des Trockengewichts des verbrannten Stoffes (Schlacke und Asche) eingehalten wird (1). Mitverbrennungsanlagen müssen so ausgelegt und ausgerüstet sein und so betrieben werden, dass die Temperatur des entstehenden Verbrennungsgases kontrolliert, gleichmäßig und selbst unter den ungünstigsten Bedingungen zwei Sekunden lang auf 850 °C erhöht wird. Wenn gefährliche Abfälle mit einem Gehalt von mehr als einem Gewichtsprozent an halogenierten organischen Stoffen, berechnet als Chloride, mitverbrannt werden, muss die Temperatur für mindestens zwei Sekunden auf 1.100 °C erhöht werden (3).“

Ein automatisches System zur Verhinderung der Beschickung mit Abfällen bei ungünstigen Betriebsbedingungen (Anfahrbetrieb, Unterschreitung der Mindesttemperatur, Störung oder Ausfall einer Abgasreinigungseinrichtung) ist gemäß § 7 (4) zwingend erforderlich.

Die Verordnung fordert mit § 9 (11) darüber hinaus, dass die Einhaltung von Mindesttemperatur und -verweilzeit bei erstmaliger Inbetriebnahme der Anlage durch Messungen unter den für die Luftreinhaltung ungünstigsten Bedingungen nachgewiesen wird.

Abweichungen von den Regelungen nach § 7 (1)-(3) sind nur dann möglich, wenn gemäß § 7 (6) für Mitverbrennungsanlagen u. a. sichergestellt ist, dass die Emissionsgrenzwerte für TOC und CO dann gemäß Anlage 1 der AVV (Emissionsgrenzwerte für Verbrennungsanlagen) eingehalten werden.

In **Tabelle 4-6** sind die entsprechenden Emissionsbegrenzungen aufgeführt und um weitere Abgaskomponenten ergänzt.

Wie in der europäischen Richtlinie über Industrieemissionen vorgesehen, kann in Österreich die zuständige Behörde einen Emissionsgrenzwert für CO festlegen.

Mit § 7 (9) geht die AVV über das europäische Recht hinaus, indem zusätzlich festgelegt wird, dass die Beschickung mit gefährlichen Abfällen in Zementanlagen ausschließlich über die Primärfeuerung oder den Calcinator zu erfolgen hat. Ausnahmen hiervon sind nur bei nachweislicher Gewährleistung über die Einhaltung der Betriebsbedingungen möglich.

**Tabelle 4-6** Emissionsgrenzwerte gemäß Anlage 1 und 2 der AVV [AVV 13]

Komponente	Einheit	Bezugszeitraum	Wert
<b>Anlage 1; Verbrennungsanlagen <sup>1)</sup></b>			
Gas- und dampfförmige organische Stoffe, angegeben als organisch gebundener Kohlenstoff insgesamt (TOC)	mg/m <sup>3</sup>	TMW	10
		HMW	10
Kohlenstoffmonoxid (CO)	mg/m <sup>3</sup>	TMW	50
		HMW	100
<b>Anlage 2 Nr. 2, Anlagen zur Zementerzeugung <sup>2)</sup></b>			
Gesamtstaub	mg/m <sup>3</sup>	JMW	10 <sup>3)</sup>
		TMW	20
		HMW	30
HCl	mg/m <sup>3</sup>	TMW	10
		HMW	10
HF	mg/m <sup>3</sup>	TMW	0,7
		HMW	0,7
NO <sub>x</sub>	mg/m <sup>3</sup>	TMW	500
		HMW	500
NH <sub>3</sub>	Behörde hat einen Emissionsgrenzwert festzulegen, wenn Ammoniak oder Ammoniumverbindungen zur Stickstoffoxid-Minderung eingesetzt werden		
∑ Cd, Tl	mg/m <sup>3</sup>	MPZ	0,05
Hg	mg/m <sup>3</sup>	JMW	0,03
		TMW	0,05
		HMW	0,05
∑ Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V, Sn	mg/m <sup>3</sup>	MPZ	0,5
Dioxine und Furane	ng/m <sup>3</sup>	MPZ	0,1
SO <sub>2</sub> <sup>4)</sup>	mg/m <sup>3</sup>	TMW	50 <sup>4)</sup>
		HMW	50 <sup>4)</sup>
TOC <sup>5)</sup>	mg/m <sup>3</sup>	TMW	10 <sup>5)</sup>
		HMW	10 <sup>5)</sup>
CO	Behörde kann einen Emissionsgrenzwert festlegen		

TMW: Tagesmittelwert / HMW: Halbstundenmittelwert

MPZ: Mittelwert über die Probenahmezeit; JMW: Jahresmittelwert

1) Emissionsgrenzwerte für Verbrennungsanlagen; die Emissionsgrenzwerte beziehen sich auf einen Sauerstoffgehalt im Abgas von 11 %

2) Emissionsgrenzwerte für Anlagen zur Zementerzeugung; die Emissionsgrenzwerte beziehen sich auf einen Sauerstoffgehalt im Abgas von 10 %

3) bezogen auf einen Sauerstoffgehalt im Abgas von 11 %; Grenzwert gilt ab 01.01.2016 – für bestehende Anlagen mit Elektrofilter ab 01.01.2020

4) Rohmaterialbedingte Ausnahmen möglich (max. 350 mg/m<sup>3</sup>)

5) Rohmaterialbedingte Ausnahmen möglich (max. 120 mg/m<sup>3</sup>)

#### 4.2.2.2 Deutschland

In Deutschland sind die Anforderungen an den Betrieb und die Beschaffenheit von Verbrennungs- und Mitverbrennungsanlagen in der 17. Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über die Verbrennung und die Mitverbrennung von Abfällen - 17. BImSchV) geregelt [BSchV 13]. In §7 (1) – (3) ist festgelegt, dass Abfallmitverbrennungsanlagen so zu errichten und zu betreiben sind, dass „für die Verbrennungsgase, die bei der Abfallmitverbrennung entstehen, eine Mindesttemperatur von 850 Grad Celsius eingehalten wird (1). Bei der Verbrennung von gefährlichen Abfällen mit einem Halogengeh-

*alt aus halogenorganischen Stoffen von mehr als 1 Prozent des Gewichts, berechnet als Chlor, hat der Betreiber dafür zu sorgen, dass abweichend von Absatz 1 eine Mindesttemperatur von 1.100 Grad Celsius eingehalten wird (2). Die Mindesttemperatur muss auch unter ungünstigsten Bedingungen für eine Verweilzeit von mindestens zwei Sekunden eingehalten werden (3).“*

Gemäß § 4 (8) hat der Betreiber die Anlage mit automatischen Vorrichtungen auszurüsten, durch die sichergestellt wird, dass die Beschickung mit Abfällen beim Anfahrbetrieb, bei Unterschreiten der Mindesttemperatur sowie infolge eines Ausfalls oder einer Störung von Abgasreinigungseinrichtungen verhindert wird.

In § 5 (4) ist außerdem festgelegt, dass Abfallmitverbrennungsanlagen so zu betreiben sind, dass *„eine möglichst vollständige Verbrennung von Abfällen (...) erreicht wird.“*

Darüber hinaus fordert § 7 (5) der Verordnung, dass die Einhaltung von Mindesttemperatur und -verweilzeit zumindest einmal nach Inbetriebnahme der Anlage durch Messungen oder ein anerkanntes Gutachten nachgewiesen wird.

Abweichungen von den in § 7 (1)-(3) festgelegten Verbrennungsbedingungen sind in begrenztem Maße möglich, sofern u. a. sichergestellt ist, dass die Emissionsgrenzwerte nach § 8 (1) für organische Stoffe, angegeben als Gesamtkohlenstoff und für Kohlenmonoxid eingehalten werden.

In **Tabelle 4-7** sind die entsprechenden Emissionsbegrenzungen aufgeführt und um weitere Abgaskomponenten ergänzt. Die Grenzwerte gelten für bestehende Anlagen ab dem 01.01.2016. Für die Komponente NO<sub>x</sub> gelten die Werte ab dem 01.01.2019.

Im Hinblick auf die Emissionsgrenzwertfestlegung für CO geht die Verordnung über die europäischen Vorgaben hinaus. Hier sind die Behörden explizit dazu aufgefordert, eine entsprechende Emissionsbegrenzung festzulegen.

Die grundlegenden Anforderungen an den Betrieb von Anlagen zur Herstellung von Zement und Zementklinker sind in der Technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA Luft) festgelegt [TAL 02]. Die dort aufgeführten emissionsseitigen Anforderungen unter Nr. 5.4.2.3 gelten allerdings nicht für genehmigungsbedürftige Anlagen, soweit in der 17. BImSchV entsprechende Anforderungen zur Vorsorge und zur Ermittlung von Emissionen an luftverunreinigenden Stoffen getroffen werden.

Bezüglich des Einsatzes von Abfällen mit relevanten Gehalten an organischen Inhaltsstoffen, die als Rohstoffe eingesetzt werden, soll gemäß Nr. 5.4.2.3 der TA Luft eine Zugabe über den Ofeneinlauf oder den Calcinator erfolgen. Weiterhin gilt für die Emissionen an Benzol im Abgas von Zementöfen ein anzustrebender Zielwert von 1 mg/m<sup>3</sup> und ein entsprechender Grenzwert von 5 mg/m<sup>3</sup> (siehe ebenfalls **Tabelle 4-7**)

Die TA Luft befindet sich derzeit in der Revision. Damit sollen u. a. die Anforderungen der Richtlinie über Industrieemissionen weiter in deutsches Recht umgesetzt werden.

**Tabelle 4-7** Emissionsgrenzwerte gemäß § 8 (1) und Anhang 1 der 17. BImSchV [BSchV 13]

Komponente	Einheit	Bezugszeitraum	Wert
<b>§ 8 (1), Abfallverbrennungsanlagen <sup>1)</sup></b>			
Organische Stoffe, angegeben als Gesamtkohlenstoff (TOC)	mg/m <sup>3</sup>	TMW HMW	10 20
Kohlenstoffmonoxid (CO)	mg/m <sup>3</sup>	TMW HMW	50 100
<b>Anlagen 1 und Anlage 3 Nr. 2, Anlagen zur Herstellung von Zementen oder Zementklinker, in denen Abfälle mitverbrannt werden <sup>2)</sup></b>			
Gesamtstaub	mg/m <sup>3</sup>	TMW HMW	10 30
HCl	mg/m <sup>3</sup>	TMW HMW	10 60
HF	mg/m <sup>3</sup>	TMW HMW	1 4
NO <sub>x</sub> <sup>3)</sup>	mg/m <sup>3</sup>	TMW HMW JMW	200 <sup>3)</sup> 400 <sup>3)</sup> 200
NH <sub>3</sub> <sup>4)</sup>	mg/m <sup>3</sup>	TMW HMW	30 <sup>4)</sup> 60 <sup>4)</sup>
∑ Cd, Tl	mg/m <sup>3</sup>	MPZ	0,05
Hg <sup>5)</sup>	mg/m <sup>3</sup>	TMW HMW	0,03 <sup>5)</sup> 0,05 <sup>5)</sup>
∑ Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V, Sn	mg/m <sup>3</sup>	MPZ	0,5
∑ As, Benzo(a)pyren, Cd, Co, Cr	mg/m <sup>3</sup>	MPZ	0,05
Dioxine und Furane	ng/m <sup>3</sup>	MPZ	0,1
SO <sub>2</sub> <sup>6)</sup>	mg/m <sup>3</sup>	TMW HMW	50 <sup>6)</sup> 200 <sup>6)</sup>
TOC <sup>6)</sup>	mg/m <sup>3</sup>	TMW HMW	10 <sup>6)</sup> 20 <sup>6)</sup>
CO <sup>6)</sup>	Behörde hat einen Emissionsgrenzwert unter Berücksichtigung der Anforderungen nach § 8 (1) festzulegen		
Benzol [TAL 02]	mg/m <sup>3</sup>	Zielwert Grenzwert	1 5

TMW: Tagesmittelwert / HMW: Halbstundenmittelwert

MPZ: Mittelwert über die Probenahmezeit; JMW: Jahresmittelwert

1) Emissionsgrenzwerte für Abfallverbrennungsanlagen; die Emissionsgrenzwerte beziehen sich auf einen Sauerstoffgehalt im Abgas von 11 %

2) Emissionsgrenzwerte für Anlagen zur Herstellung von Zementklinker oder Zementen, in denen Abfälle mitverbrannt werden; die Emissionsgrenzwerte beziehen sich auf einen Sauerstoffgehalt im Abgas von 10 %

3) Bei wesentlichen Änderungen bis zum 31.12.2018 ist zu prüfen, ob die Anforderungen für Neuanlagen unter verhältnismäßigem Aufwand eingehalten werden können; Möglichkeiten zur weitergehenden NO<sub>x</sub>-Minderung sind auszuschöpfen

4) Rohmaterialbedingte Ausnahmen möglich; rohstoffbedingte NH<sub>3</sub>-Emissionen sind hinzuzurechnen

5) Rohmaterialbedingte Ausnahmen möglich (max. 0,05 mg/m<sup>3</sup> im Tages- und 0,1 mg/m<sup>3</sup> im Halbstundenmittel)

6) Rohmaterialbedingte Ausnahmen möglich



#### 4.2.2.3 Schweiz

In der Schweiz ist die Abfallmitverbrennung in Zementwerken in der Richtlinie zur Entsorgung von Abfällen [REA 05], die sogenannte „Zementrichtlinie“ geregelt. Die Richtlinie legt u. a. fest, welche Abfälle für die Herstellung von Zementklinker bzw. Portlandzement geeignet sind und enthält entsprechende Anforderungen an die Verwendung dieser Abfälle. Anforderungen an die Emissionen sind (bis auf die Komponente Quecksilber) hingegen in der Luftreinhalteverordnung aus dem Jahr 1985 [LVR 10] festgelegt. Daneben existiert die Technische Verordnung über Abfälle (TVA) aus dem Jahr 1990 [TVA 11]. Die Technische Verordnung über Abfälle wird derzeit umfassend novelliert. Mit dem Inkrafttreten der revidierten TVA (voraussichtlich Mitte 2015) soll daraufhin die „Zementrichtlinie“ aufgehoben werden. Darüber hinaus werden im Rahmen der Totalrevision der TVA u. a. auch die Luftreinhalte-Verordnung (LVR) – und damit auch die Emissionsbegrenzungen und deren Überwachung für Zementwerke – angepasst und überarbeitet.

In der „Zementrichtlinie“ von 2005 werden die Betreiber von Zementwerken mit Abfallmitverbrennung zur regelmäßigen Messung organischer Verbindungen aus dem Ofen, den Zwischenlagern sowie Zugabesystemen verpflichtet. Dabei wird darauf hingewiesen, dass sich die Emissionen von organischen Verbindungen quantitativ oder qualitativ wesentlich verändern können, wenn *„Abfälle als Brennstoffe in ungeeigneter Weise in der Zweitfeuerung aufgegeben werden (unvollständiger Ausbrand) oder wenn aus den mit dem Rohmehl zugegebenen Abfällen organische Verbindungen beim Aufwärmen ausgetrieben werden.“* Die Betreiber sind dazu angehalten, falls erforderlich, die Emissionen von organischen Stoffen mit technischen Maßnahmen zu vermindern [REA 05].

Eine Analogie hinsichtlich der Verbrennungsbedingungen (Mindesttemperatur und -verweilzeit) bei Abfallmitverbrennungsanlagen existiert in der Schweiz in dieser Form nicht. In der revidierten TVA (Entwurfassung – Stand 07/2014) steht lediglich für Anlagen zur thermischen Behandlung von Abfällen zur Diskussion, dass Abfälle, die pro kg mehr als 50 mg halogenierte organische Verbindungen enthalten, bei einer Mindesttemperatur von 1.100 °C während mindestens 2 Sekunden behandelt werden.

Die Gewährleistung optimierter Verbrennungsbedingungen bzw. einer Minimierung der organischen und Schwermetall-Emissionen erfolgt in der Schweiz vorrangig über strenge Anforderungen an Abfälle für die Herstellung von Zement und Beton (stoffliche Eintrags-Kontrolle) sowie über die Festlegung entsprechender Emissionsgrenzwerte. Darüber hinaus ist festgelegt, welche Abfälle in der Haupt- und Zweitfeuerung bzw. ausschließlich in der Hauptfeuerung verwendet werden dürfen.

Der Entwurf der revidierten TVA sieht zudem vor, dass bei Einsatz von Abfällen mit organischen Verbindungen als Rohmaterial in der Zementherstellung zusätzlich zur kontinuierlichen Messung von NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, TOC und Staub außerdem der Gehalt von Benzol kontinuierlich zu überwachen ist. Darüber hinaus stehen eine monatliche kontinuierliche Überwachung der Emissionsgrenzwerte für Dioxine und Furane sowie eine jährliche Überwachung der Emissionsgrenzwerte für Benzo(a)pyren und Dibenz(a,h)anthracen zur Diskussion [LVR 14].

In **Tabelle 4-8** sind die entsprechenden Emissionsbegrenzungen der derzeitigen und geplanten Gesetzgebung dargestellt (vorbehaltlich weiterer Änderungen im Novellierungsverfahren der TVA bzw. LVR).

Für die Komponente CO ist heute und auch zukünftig keine Emissionsbegrenzung vorgesehen.

**Tabelle 4-8** Emissionsgrenzwerte für Zementöfen und Kalkklinkeröfen gemäß der LVR (1985 sowie Entwurf der Neufassung) und der Richtlinie zur Entsorgung von Abfällen (demnächst aufgehoben mit Inkrafttreten der novellierten TVA)

Komponente	Einheit	LVR 1985 <sup>1)</sup>	LVR 2015 <sup>2), 3)</sup> Entwurf Stand 07/2014	REA 2005 <sup>4)</sup>
		<b>Anhang 1</b> <b>Anhang 2 Nr. 11</b>		
Gesamtstaub	mg/m <sup>3</sup>	20	20	
HCl	mg/m <sup>3</sup>	30	30	
HF	mg/m <sup>3</sup>	5	5	
NO <sub>x</sub>	mg/m <sup>3</sup>	800	500 <sup>6)</sup>	
NH <sub>3</sub>	mg/m <sup>3</sup>	30	30	
Hg, Tl <sup>5)</sup>	mg/m <sup>3</sup>	0,2	0,2	
Hg	mg/m <sup>3</sup>	0,2	0,05	0,1
Sb, Pb, Cr, Cu, Mn, V, Sn <sup>5)</sup>	mg/m <sup>3</sup>	5	5	
∑ Pb, Sn	mg/m <sup>3</sup>	5	1	
As, Co, Ni, Se, Te <sup>5)</sup>	mg/m <sup>3</sup>	1	1	
Cd	mg/m <sup>3</sup>	0,1	0,05	
Dioxine und Furane	ng/m <sup>3</sup>	kein EGW	0,1	
SO <sub>2</sub>	mg/m <sup>3</sup>	500	500	
TOC	mg/m <sup>3</sup>	150	80	
CO	mg/m <sup>3</sup>	kein EGW	kein EGW	
Benzo(a)pyren, Dibenz(a,h)anthracen	mg/m <sup>3</sup>	0,1	0,1	
Benzol	mg/m <sup>3</sup>	5	5	

EGW: Emissionsgrenzwert

1) [LVR 10]; Emissionsgrenzwerte ohne Sauerstoffbezug

2) [LVR 15]; Entwurfsfassung vom Juli 2014; Emissionsgrenzwerte beziehen sich auf einen Sauerstoffgehalt im Abgas von 10 %

3) Hinweis. Für die Komponenten HCl, HF, NH<sub>3</sub>, ∑ (Hg, Tl), ∑ Sb, Pb, Cr, Cu, Mn, V, Sn), ∑ (As, Co, Ni, Se, Te) sowie SO<sub>2</sub>, Benzo(a)pyren, Dibenz(a,h)anthracen und Benzol wird davon ausgegangen, dass die in der [LVR 10] aufgeführten Emissionsbegrenzungen unverändert weiter gelten sollen

4) [REA 05]; wird mit Inkrafttreten der revidierten TVA aufgehoben werden

5) Grenzwert gilt für die gesamte Masse eines emittierten Stoffes, einschließlich der gas- und dampfförmigen Anteile; enthält das Abgas mehrere Stoffe der gleichen Klasse, so gilt der Grenzwert für die Summe dieser Stoffe

6) der EGW gilt bei kontinuierlicher Messung als eingehalten, wenn innerhalb eines Kalenderjahres keiner der Monatsmittelwerte den Grenzwert überschreitet und keiner der Tagesmittelwerte das 1,5-fache des Grenzwertes überschreitet

### 4.3 Übersicht und Vergleich

Aus den vorgenannten Ausführungen und Erläuterungen zu den verschiedenen europäischen und nationalen Regelwerken wird deutlich, dass die verschiedenen Länder (Österreich, Deutschland, Schweiz) zum Teil unterschiedliche Ansätze zur Begrenzung der Emissionen beim Einsatz von alternativen Roh- und Brennstoffen in Zementwerken verfolgen. In der österreichischen und insbesondere deutschen Gesetzgebung werden – auf Basis der europäischen Gesetzgebung – vorrangig die Emissionen begrenzt. Damit wird indirekt auch der Gesamteintrag an metallischen Spurenelementen und organischen Komponenten begrenzt. Festlegungen auf der Eintragsseite (einschließlich Überwachung und Qualitätskontrolle) erfolgen in Deutschland in der Regel standortspezifisch in der Genehmigung für den jeweiligen Einsatz eines alternativen Roh- oder Brennstoffes. Dieser Ansatz erlaubt eine gewisse Variabilität bezüglich der Zusammensetzung einzelner alternativer Roh- und Brennstoffe. In der Schweizer Gesetzgebung ist die Emissionsseite bislang weniger stark begrenzt (als v. a. in Deutschland). Dafür erfolgt auf der Eintragsseite eine detaillierte, stoffspezifische Begrenzung insbesondere auch für alternative Rohmaterialien. In der Schweiz und in Österreich sind in entsprechenden Richtlinien explizit Richtwerte für maximale Schadstoffgehalte (Schwermetalle) für Abfälle, die als Rohmehlersatz dienen, vorgegeben. In der Schweiz existieren darüber hinaus auch Vorgaben zur Begrenzung organischer Komponenten. Alternative Rohmaterialien, welche den vorgeschriebenen Anforderungen nicht genügen, dürfen im Zementherstellungsprozess nicht eingesetzt werden. Auch für das Produkt, den Zementklinker bzw. den daraus hergestellten Zement, sind maximal tolerierbare Schadstoffgehalte festgelegt.

Vergleicht man die Anforderungen der vorgenannten Regelwerke zum Einsatz von Abfällen (u. a. als Rohmaterialsubstitut), so können folgende Gemeinsamkeiten festgehalten werden:

1. Die Kennzeichnung und Einstufung von Abfällen erfolgt über Abfallschlüsselnummern, die insbesondere Auskunft über die Herkunft des Abfalls sowie Information zur Gefährlichkeit wiedergibt.
2. Aus der Einstufung der Abfälle ergeben sich entsprechende Nachweispflichten sowie Vorgaben zur Analytik relevanter Inhaltsstoffe.
3. Leitfäden und Richtlinien erleichtern die Umsetzung der europäischen und nationalen Vorgaben in der Praxis, insbesondere hinsichtlich Probenahme, Analysenmethode und -häufigkeit sowie der Begrenzung definierter Inhaltsstoffe (Schwermetalle, Chlor, Organik etc.).

Vergleicht man außerdem die Anforderungen der vorgenannten Regelwerke zur Gewährleistung optimierter Verbrennungsbedingungen, so können folgende Gemeinsamkeiten festgehalten werden:

4. Die Einhaltung einer Gastemperatur von mindestens 850 °C bei einer Verweilzeit von mindestens zwei Sekunden, auch unter ungünstigsten Bedingungen.
5. Bei Einsatz von Stoffen mit einem Gehalt von > 1 Gew.-% an halogenierten organischen Verbindungen die Einhaltung einer Gastemperatur von mindestens 1.100 °C bei einer Verweilzeit von mindestens zwei Sekunden, auch unter ungünstigsten Bedingungen.
6. Die Nachweispflicht über die Gewährleistung optimierter Verbrennungsbedingungen.

7. Die Vorhaltung eines entsprechenden automatischen Systems zur Abschaltung der Beschickung mit Abfällen beim Anfahrbetrieb oder bei Unterschreiten der Mindesttemperatur.
8. Nutzung geeigneter Zugabestellen am Ofen, insbesondere bei Zuführung gefährlicher Abfälle.

## **5 Emissionsverhalten von organischen Komponenten und metallischen Spurenelementen von Drehofenanlagen der Zementindustrie**

Der Klinkerbrennprozess ist ein Stoffumwandlungsprozess, bei dem Rohmaterialien durch gegenströmendes Ofenabgas von Umgebungstemperatur auf rund 850 °C vorgewärmt und anschließend im Drehrohr bei Temperaturen von 1.450 °C zu Klinker gebrannt werden. Um diese Brennguttemperaturen zu erreichen, sind Flammentemperaturen bis zu 2.000 °C in der Sinterzone des Drehofens erforderlich. Der Prozess ist weitgehend reststofffrei, da alle Aschen aus der Verbrennung notwendige mineralische Bestandteile des Klinkers bilden. Gleichwohl entstehen – wie bei jedem Brennprozess – gasförmige Emissionen, die gereinigt, kontrolliert und geführt in die Umgebung abgeleitet werden. In Österreich sind die Anforderungen an die einzuhaltenen Emissionskonzentrationen für Luftschadstoffe in der Abfallverbrennungsverordnung [AVV 13] festgelegt (siehe auch Kapitel 4.2.2.1). Auf dieser gesetzlichen Basis kann die zuständige Behörde sowohl Messungen aus besonderem Anlass als auch erstmalige und wiederkehrende Messungen anordnen, die nur von zugelassenen Messstellen durchgeführt werden dürfen. Zur Bestimmung der Emissionen von Zementwerken stehen dabei sowohl kontinuierliche als auch diskontinuierliche Messverfahren zur Verfügung, die in entsprechenden Normen und Richtlinien beschrieben sind. Kontinuierlich werden u. a. Staub, Stickstoffoxide, Kohlenmonoxid, Chlor, Schwefeldioxid und die Summe organischer Verbindungen (Gesamtkohlenstoff) sowie vermehrt Quecksilber und Ammoniak gemessen. Die anderen immissionsschutzrechtlichen Parameter werden in der Regel diskontinuierlich auf der Basis von Einzelmessungen bestimmt.

Der Klinkerbrennprozess wird aus Gründen der Klinkerqualität stets mit Luftüberschuss betrieben. Zusammen mit den hohen Temperaturen und den relativ langen Gasverweilzeiten in der Drehofenanlage bietet dieser – im Vergleich zu klassischen Feuerungsanlagen – deshalb besonders günstige Bedingungen, um (toxische) organische Verbindungen vollständig zu zerstören. Auf der anderen Seite führt die thermische Zersetzung organischer Bestandteile des natürlichen Rohmaterials im Vorwärmer zu entsprechend rohmaterialbedingten Emissionen an Kohlenstoffmonoxid und Gesamtkohlenstoff. Schwermetalle werden in der Regel (bis auf die leichtflüchtigen Komponenten) fest in die Klinkermatrix eingebunden. Beim Einsatz alternativer Rohmaterialien können insbesondere Emissionen von organischen (gegebenenfalls toxischen) Verbindungen und von leichtflüchtigen Spurenelementen (Metallen) von Bedeutung sein. Nachfolgend wird auf das Verhalten beider Stoffgruppen eingegangen sowie die Möglichkeit der Entstehung von Emissionen beim Klinkerbrennprozess diskutiert. Zusätzlich sind die derzeit erfassten Emissionsdaten der Branche aus den vergangenen Jahren dargestellt.

### **5.1 Grundlagen der Entstehung von Emissionen organischer Verbindungen**

#### **5.1.1 Kohlenstoffmonoxid und Gesamtkohlenstoff**

Die Emissionen von organischen Komponenten, gekennzeichnet durch die Leitkomponente Gesamtkohlenstoff, sind bei Drehofenanlagen der Zementindustrie üblicherweise vorwiegend rohmaterialbedingt und können bei optimierter Verbrennung durch die Art und Zugabeorte der Brennstoffe nicht beeinflusst werden. In Abhängigkeit von den in der jeweiligen Lagerstätte vorherrschenden Gehalten an organisch gebundenem Kohlenstoff werden diese Verbindungen im Bereich des Drehofenvorwärmers je nach Flüchtigkeit freigesetzt und bestimm-

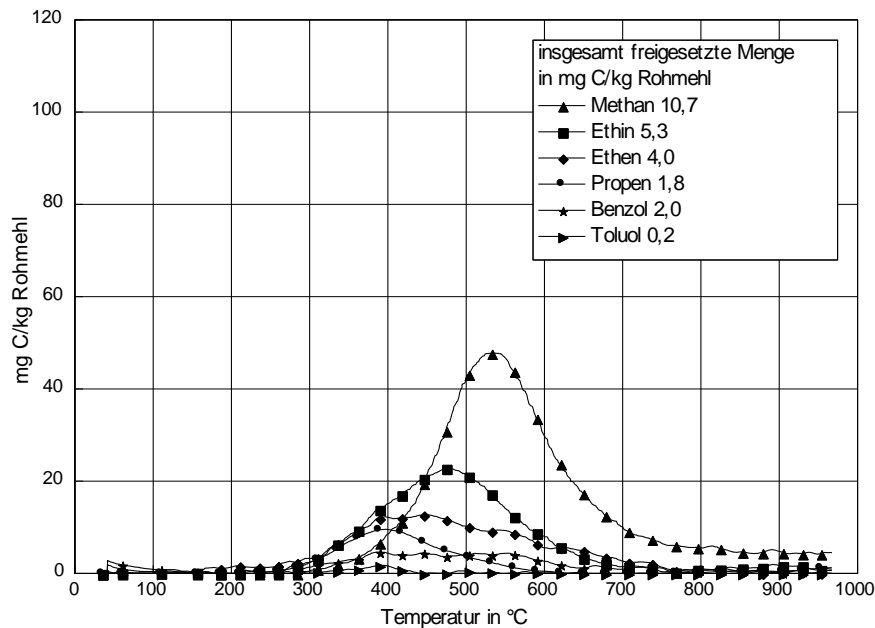
men auf diese Weise unabhängig von den Verbrennungsbedingungen das Emissionsniveau organischer Verbindungen im Abgas der Ofenanlage.

Kennzeichnend für den Gehalt an organischen Bestandteilen in den eingesetzten Rohmaterialien ist der Gehalt an (organisch gebundenem) Gesamtkohlenstoff (TOC: Total Organic Carbon). Hierbei handelt es sich um den Gesamtgehalt an organischen Bestandteilen im Material (Überreste von Organismen und Pflanzen, die im Laufe der Erdgeschichte im Gestein eingebaut wurden), der zunächst keine Aussage über die Flüchtigkeit der organischen Bestandteile unter Temperatureinfluss zulässt. Zu unterscheiden ist hierbei zwischen leichtflüchtigen organischen Bestandteilen, die bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen freigesetzt werden und stabileren organischen Verbindungen, die erst bei höheren Temperaturen freigesetzt, aber dabei u. a. zu Kohlenmonoxid und Kohlendioxid oxidiert werden. Natürliche Rohmaterialien aus Lagerstätten in Deutschland weisen in der Regel TOC-Gehalte von weniger als 0,5 M.-% auf. In Einzelfällen können Mergel (Gemische aus Ton und Kalk) auch bis zu 2 M.-% enthalten.

Alternative Rohstoffe können 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.

Im Vorwärmer wird das Rohmaterial kontinuierlich in ca. 25 Sekunden von Umgebungstemperatur auf 850 °C aufgeheizt und dabei Sauerstoffgehalten zwischen 1 und 5 Vol.-% ausgesetzt. Die organischen Bestandteile natürlicher Rohmaterialien werden im Temperaturbereich zwischen 350 und 700 °C freigesetzt (siehe **Bild 5-1**).

Da beim Klinkerbrennprozess zwischen Gas und Feststoff ein Wärmeaustausch nach dem Gegenstromprinzip stattfindet, werden gasförmige Bestandteile mit dem Abgas sehr schnell in Bereiche niedrigerer Temperaturen transportiert. Unter diesen Bedingungen findet zwar eine teilweise Oxidation der freigesetzten organischen Verbindungen zu Kohlenmonoxid statt; für eine weitere Umsetzung zu Kohlendioxid sind die Temperaturen allerdings zu gering [AIF ORG].



**Bild 5-1** Ausgasungsdiagramm eines Rohmehls für organische Einzelverbindungen in Abhängigkeit von der Temperatur und bei 3 Vol.-% Sauerstoff / Rest Stickstoff [AIF ORG]

### 5.1.2 Dioxine und Furane, polychlorierte Biphenyle, polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe und Benzol

Emissionen an polychlorierten Dibenzo(p)dioxinen (PCDD) und Dibenzofuranen (PCDF) sowie weiterer toxischer (halogen)-organischer Verbindungen können bei Hochtemperaturprozessen dann entstehen, wenn aufgrund ungeeigneter Verbrennungsbedingungen die im Brennstoff und / oder Rohmaterial gegebenenfalls enthaltenen Verbindungen nicht hinreichend zerstört werden. Weiterhin können aus geeigneten enthaltenen Vorläuferverbindungen wie z. B. polychlorierte Biphenyle (PCB) oder polychlorierte Phenole (PCPh) während des Verbrennungsprozesses Dioxine und Furane gebildet werden. Letztere können bei ungünstigen Bedingungen auch durch die sogenannte De-novo-Synthese entstehen. Bei dieser werden Dioxine und Furane bei langer Verweilzeit in einem Temperaturfenster von 300 – 600 °C unter Vorhandensein von Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Chlor, Brom und katalytisch aktiven Substanzen gebildet. Bei Drehofenanlagen der Zementindustrie ist die Verweilzeit in diesem Temperaturfenster gering, weshalb die Emissionen an PCDD/F aus diesen Anlagen in aller Regel sehr niedrig sind.

Die polychlorierten Biphenyle stellen eine chlorierte aromatische Stoffgruppe dar, deren Struktur der der PCDD und PCDF ähnlich ist. Von der WHO wurden, ähnlich wie bei den Dioxinen, Toxizitätsäquivalente für 12 PCB, die als dioxin-ähnlich bezeichnet werden, festgelegt (WHO-PCB-TEQ). Bei den PAK (polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe) liegt im Allgemeinen eine Verteilung vor, in der Naphthalin mit einem Anteil von 95 % an den PAK der EPA (US Environmental Protection Agency)-Liste dominiert. PCB und PAK können ebenfalls mit den Brennstoffen oder alternativen Rohmaterialien (z. B. kontaminierte Böden) in den Prozess gelangen. Gelangen PCB oder PAK in den Hochtemperaturbereich der Drehofenanlage, werden diese Verbindungen dort praktisch vollständig zerstört, so dass die Konzentrationen in der Emission (Reingas) sehr gering sind.

Die Komponenten Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylol (BTEX) können bei der thermischen Zersetzung organischer Bestandteile des Rohmaterials im Vorwärmer entstehen. Sie sind in einer Größenordnung von etwa 10 % an den Gesamtkohlenstoffemissionen beteiligt und liegen in einer charakteristischen Verteilung vor. Mit Hilfe von Ausgasungsversuchen im Labor konnte ermittelt werden, dass die Einzelverbindungen Methan (Hauptkomponente), Ethin, Ethen, Benzol, Propen und Toluol stets im gleichen Temperaturbereich freigesetzt werden, lediglich die Menge der freigesetzten organischen Verbindungen ist variabel (siehe **Bild 5-1**). Benzol ist die einfachste aromatische Verbindung. Typische Emissionskonzentrationen im Reingas von Zementdrehofenanlagen mit Zyklonvorwärmer liegen in der Regel unter  $5 \text{ mg/m}^3$ .

Der Klinkerbrennprozess bietet aufgrund seiner spezifischen Bedingungen (Sauerstoffüberschuss, hohe Temperaturen und lange Verweilzeiten) günstige Bedingungen zur vollständigen Zerstörung der vorgenannten Komponenten, wenn sie mit den Rohmaterialien dem Prozess zugeführt werden. Dies bestätigen die Ergebnisse von zahlreichen Messungen, die vom Forschungsinstitut der Zementindustrie bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen an Zementdrehofenanlagen durchgeführt wurden. Sie haben gezeigt, dass die gemessenen Konzentrationen äußerst gering sind und in der Regel deutlich unter dem Grenzwert liegen. Voraussetzung hierfür jedoch ist, dass die Brenn- und Rohstoffe, die entsprechende Verbindungen enthalten, an geeigneter Stelle im Ofensystem zugegeben werden (siehe Kapitel 7), um optimale Verbrennungsbedingungen (vollständiger Ausbrand) zu gewährleisten.

## 5.2 Grundlagen der Entstehung von Emissionen metallischer Spurenelemente

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

Metallische Spurenelemente aus den Brennstoffen (sowie aus alternativen Rohmaterialien, die über die Haupt- oder Zweitfeuerung zugegeben werden), werden aufgrund des Rückhaltevermögens von Ofen und Vorwärmer nur in äußerst geringem Maße emittiert. Die folgende **Tabelle 5-1** enthält Bandbreiten für Emissionsfaktoren für Drehofenanlagen mit Zyklonvorwärmer. Mit ihnen lässt sich abschätzen, welcher Anteil des gesamten Eintrags mit dem Reingas emittiert wird [VDZ 14]. Sie berücksichtigen neben den brennstoffbedingten Emissionen auch die rohstoffbedingten Emissionen, die in der Regel deutlich überwiegen. Die Bandbreiten wurden auf Basis von Bilanzuntersuchungen des Forschungsinstituts der Zementindustrie ermittelt.



**Tabelle 5-1** Bandbreiten von Emissionsfaktoren (EF, emittierter Anteil des Gesamteintrags) für Drehofenanlagen mit Zyklonvorwärmer [VDZ 14]

Komponente	EF in %
Cadmium	< 0,01 bis < 0,2
Thallium	< 0,01 bis < 1
Antimon	< 0,01 bis < 0,05
Arsen	< 0,01 bis 0,02
Blei	< 0,01 bis < 0,2
Chrom	< 0,01 bis < 0,05
Kobalt	< 0,01 bis < 0,05
Kupfer	< 0,01 bis < 0,05
Mangan	< 0,001 bis < 0,01
Nickel	< 0,01 bis < 0,05
Vanadium	< 0,01 bis < 0,05

Für Quecksilber sind keine Emissionsfaktoren angegeben, da die Emissionen von Quecksilber stark von den Randbedingungen an der jeweiligen Ofenanlage und der damit zusammenhängenden Ausbildung von Kreisläufen abhängen (siehe Kapitel 5.2.2).

### 5.2.1 Schwer- und mittelflüchtige Komponenten

Unter den Bedingungen des Klinkerbrennprozesses werden die nichtflüchtigen Elemente (z. B. Arsen, Vanadium, Nickel) vollständig in den Klinker eingebunden (siehe **Tabelle 5-1**). Elemente wie Blei und Cadmium reagieren im Bereich zwischen Drehofen und Vorwärmer bevorzugt mit den im Überschuss zur Verfügung stehenden Chloriden und Sulfaten zu schwerflüchtigen Verbindungen. Aufgrund des hohen Oberflächenangebots kondensieren diese Verbindungen bei Temperaturen zwischen 700 °C und 900 °C an den Brenngutpartikeln. Die im Ofen-Vorwärmer-System gespeicherten schwerflüchtigen Elemente werden so im Zyklonvorwärmer wieder abgeschieden und verbleiben praktisch vollständig im Klinker und werden somit praktisch nicht emittiert.

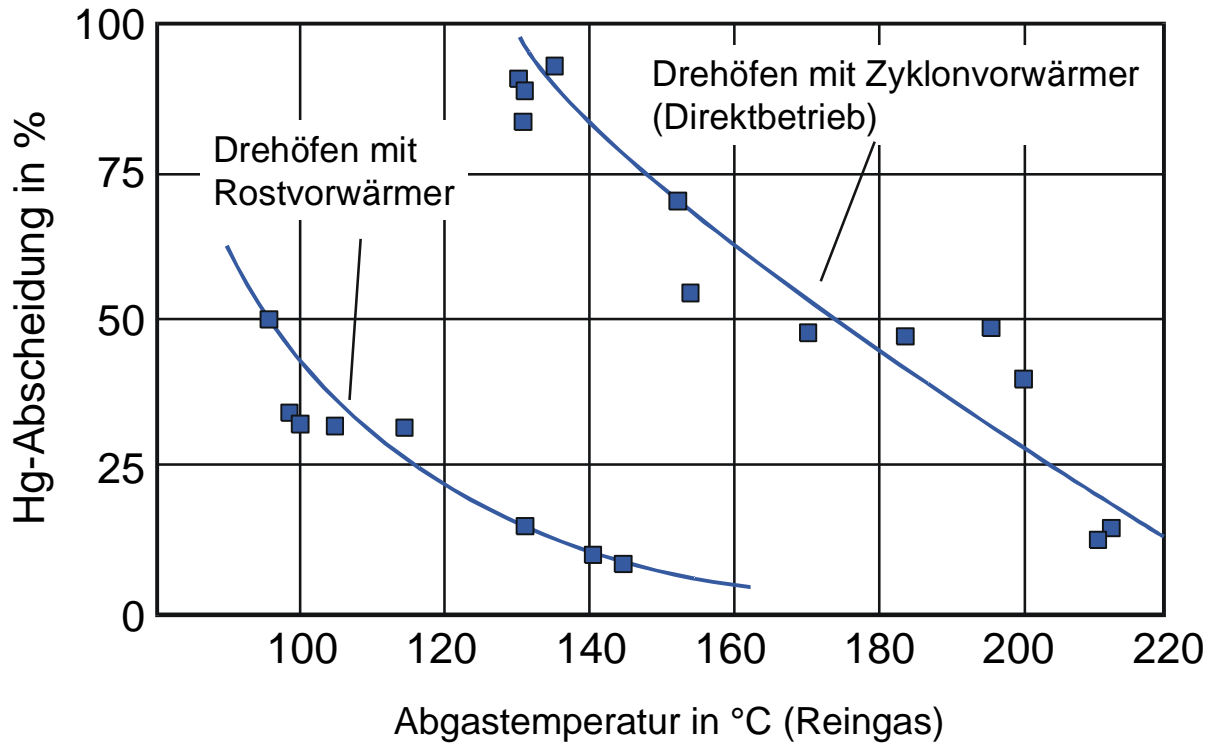
### 5.2.2 Leichtflüchtige Komponenten

Die Gehalte von Quecksilber und Thallium in den natürlichen Rohstoffen sind üblicherweise sehr gering. Aufgrund der im Vergleich zu den Brennstoffen deutlich höheren Einsatzmenge der Rohmaterialien, ist der Eintrag dieser Komponenten in das Ofensystem dennoch durch den Gehalt in den eingesetzten Rohmaterialien bestimmt. Durch den unterschiedlichen Einsatz von (alternativen) Roh- und Brennstoffen kann sich der Gesamteintrag zwar verändern; mehrwöchige Bilanzversuche des Forschungsinstituts der Zementindustrie haben jedoch gezeigt, dass Schwankungen im Hg-Gehalt des Rohmaterials die Einträge aus den Brennstoffen meist überlagern. Die Elemente Thallium und insbesondere Quecksilber neigen dabei aufgrund ihrer Flüchtigkeit in Drehofenanlagen der Zementindustrie zur Kreislaufbildung, wenn nicht durch geeignete verfahrenstechnische Maßnahmen eine Anreicherung ausgeschlossen wird.

Die Emission von Thallium kann dabei entsprechend **Tabelle 5-1** abgeschätzt werden. Für das Element Quecksilber können die Emissionen mit Hilfe einer gesonderten Kreislaufrechnung unter Berücksichtigung der verfahrenstechnische Randbedingungen an der jeweiligen Ofenanlage prognostiziert werden. Das in den Prozess über die Roh- und Brennstoffe eingetragene Quecksilber reagiert im Klinkerbrennprozess zu Verbindungen, die oberhalb von 700 °C nahezu vollständig gasförmig als Hg(0) vorliegen. Eine Einbindung des Quecksilbers in den Klinker findet nicht statt. Der größte Anteil des in den Prozess eingetragenen Quecksilbers wird mit dem Rohgas aus dem Vorwärmer ausgetragen und gelangt in die nachgeschaltete Rohmühle sowie in die Gasreinigungsanlagen. Dort wird das Quecksilber in Abhängigkeit von der Abgastemperatur und der Staubbelastung teilweise auf den Partikeloberflächen des Rohmehls oder der Rohmehlstäube adsorbiert oder absorbiert. Der Temperaturbereich, in dem die Quecksilberverbindungen abgeschieden werden, liegt im Unterschied zu dem für die Abscheidung der Elemente Cadmium, Blei und Thallium nicht im Bereich des Ofens oder Vorwärmers, sondern im Bereich der Abgasreinigung. Hierfür sind Adsorptionsvorgänge verantwortlich, die bevorzugt bei niedrigeren Abgastemperaturen und einem hohen Oberflächenangebot ablaufen. Diesen Vorgängen kommt bei der Prognose der Hg-Emissionen von Drehofenanlagen der Zementindustrie deshalb eine besondere Bedeutung zu.

In **Bild 5-2** ist das Maß der Quecksilberabscheidung für Zementdrehofenanlagen in Abhängigkeit von der Abgastemperatur dargestellt. Dieses zeigt, dass für Abgastemperaturen unterhalb von 120 °C bei Zyklonvorwärmanlagen das Quecksilber überwiegend an Staubpartikeln gebunden vorliegt. Im Direktbetrieb wird das Abgas nicht über die Rohmühle geführt, so dass das Quecksilber – in Abhängigkeit von der Abgastemperatur – an die Staubpartikel gebunden wird. Durch eine regelmäßige Ausschleusung des Filterstaubes im Direktbetrieb kann das abgeschiedene Quecksilber folglich effektiv dem Ofensystem entzogen und eine Anreicherung bzw. Kreislaufbildung begrenzt werden. Je höher der Anteil der Direktbetriebszeiten (und damit der größeren Menge an ausgeschleustem Filterstaub) und je niedriger die Abgastemperaturen, desto größer ist die erzielbare Quecksilberminderung. Die ausgeschleusten Stäube werden in Deutschland z. B. als Zementbestandteil der Zementmühle zur gezielten Einstellung der Produktqualität zugegeben.

Neuere Erkenntnisse zeigen, dass ein geringer Teil des Quecksilbers auch als elementares Quecksilber (Hg<sup>0</sup>) vorliegen kann; dieser Anteil wird im Direktbetrieb praktisch nicht adsorbiert.



**Bild 5-2** Abscheidegrade von Quecksilber an Staubpartikeln im Ofenabgas in Abhängigkeit von der Temperatur (Quelle: B. Kirchartz: Reaktion und Abscheidung von Spurenelementen beim Brennen des Zementklinkers, 1994)

### 5.3 Emissionssituation der Branche – Jahre 2011 – 2014

Die Bilanzierung der Luftschadstoffemissionen der österreichischen Zementindustrie erfolgt jährlich über das Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften der Technischen Universität Wien (Prof. Gerd Mausitz) und wird in Berichten mit dem Titel „Emissionen aus Anlagen der österreichischen Zementindustrie“ regelmäßig veröffentlicht. Der aktuellste, öffentlich verfügbare Bericht bezieht sich auf das Produktionsjahr 2013 [VÖZ 14]. Die zugrunde liegende Emissionsinventur umfasst dabei alle neun österreichischen Zementwerke mit Klinkerproduktionsanlagen (d. h. keine Mahlwerke). Die Datenermittlung erfolgt durch Erfassung und Auswertung der werkseigenen Aufzeichnungen. Darüber hinaus sind die von unabhängigen Gutachtern erstellten Prüfberichte und Gutachten eine wichtige Datengrundlage. Die Einzelwerksergebnisse werden zur Wahrung der Vertraulichkeit werksspezifischer Einzelheiten stets zu einer Gesamtbilanz der Branche aggregiert. Im Bericht für das Produktionsjahr 2013 sind zur Vergleichbarkeit die Bilanzjahre 2008 – 2012 ergänzt. In der nachfolgenden **Tabelle 5-2** sind die für die Berichterstattung erfassten Schadstoffe aufgeführt.

**Tabelle 5-2** Erfasste Schadstoffe für die Emissionsberichterstattung der österreichischen Zementindustrie [VÖZ 14]

Klassische Luftschadstoffe	Metallische Spurenelemente *	Klimarelevante Schadgase
Staubförmige Emissionen	Cadmium (Cd)	geogenes CO <sub>2</sub>
Stickstoffoxide (als NO <sub>2</sub> )	Thallium (Tl)	pyrogenes CO <sub>2</sub>
Schwefeldioxid (SO <sub>2</sub> )	Beryllium (Be)	
Chlorverbindungen (als HCl)	Arsen (As)	
Fluorverbindungen (als HF)	Cobalt (Co)	
Organischer Gesamtkohlenstoff (TOC)	Nickel (Ni)	
Kohlenmonoxid (CO)	Blei (Pb)	
Ammoniak (NH <sub>3</sub> ) ***	Quecksilber (Hg)	
	Chrom (Cr)	
	Selen (Se)	
	Mangan (Mn)	
	Vanadium (V)	
	Zink (Zn)	
	Antimon (Sb) **	
	Kupfer (Cu) **	
	Zinn (Sn) **	

\* gasförmig und / oder partikelgebunden

\*\* Sb, Cu und Sn werden seit 2000 erhoben

\*\*\* NH<sub>3</sub> wird seit 2006 erhoben

In **Tabelle 5-4** sind sowohl die Jahresfrachten als auch der auf die Klinkerproduktion bezogene Emissionsfaktor für die Komponenten Kohlenstoffmonoxid, organischer Gesamtkohlenstoff, Quecksilber und metallische Spurenelemente (Summenwert) dargestellt. Über das im Rahmen der Bilanzierung ebenfalls erfasste Abgasvolumen (m<sup>3</sup>/a i. N. tr. bezogen auf 10

Vol.-% O<sub>2</sub>) der Branche kann die mittlere Abgaskonzentration (Jahreswert der Branche in mg/m<sup>3</sup>) ermittelt werden. Die Zahlenwerte sind ebenfalls in **Tabelle 5-4** dargestellt.

Im Hinblick auf die Emissionen von CO ist über den Berichtszeitraum ein leichter Anstieg zu verzeichnen. Das Jahresmittel der gesamten Branche liegt derzeit (2013) bei 5.188 g/t<sub>Klinker</sub> und einem durchschnittlichen Konzentrationswert von 2.163 mg/m<sup>3</sup>. Die Emissionen an organischem Gesamtkohlenstoff hingegen bleiben (bis auf eine Ausnahme im Jahr 2010) weitgehend unverändert und liegen in 2013 bei 85 g/t<sub>Klinker</sub> bzw. 36 mg/m<sup>3</sup>.

Die klinkerbezogenen durchschnittlichen Quecksilber-Emissionen der Branche in 2013 liegen mit 0,047 g/t<sub>Klinker</sub> bzw. 20 µg/m<sup>3</sup> etwas über dem Niveau der Vorjahre. Dies gilt entsprechend auch für den Summenwert über alle Schwermetalle (inklusive Quecksilber).

In nachfolgender Graphik (**Bild 5-3**) sind die Emissionen (in t/a) an Stickstoffoxiden, Schwefeldioxid, organischem Gesamtkohlenstoff, Ammoniak und Staub aus allen österreichischen Zementwerken (ohne Mahlwerke) dargestellt.

In **Bild 5-4** sind die emittierten Jahresfrachten an Chlor- und Fluorverbindungen sowie metallischen Spurenelementen (Σ Cd, Tl, Be, As, Co, Ni, Pb, Hg, Cr, Se, Mn, V, Zn, Sb, Cu, Sn) dargestellt. **Bild 5-5** stellt den Verlauf der klinkerbezogenen Emissionsfaktoren für die einzelnen Spurenelemente im Verlauf der Jahre 2008 bis 2013 dar.

#### 5.4 Situation in Europa

Der europäische Dachverband der Zementhersteller in Europa, das CEMBUREAU, berichtet ebenfalls in regelmäßigen Abständen über die Emissionen der Branche, zuletzt für das Jahr 2012 [CEM 14b]. Die Emissionsdaten stammen von insgesamt 300 Ofenanlagen aus den CEMBUREAU-Mitgliedsstaaten. Im Rahmen der Berichterstattung wurden die gesammelten Ergebnisse (arithmetischer Jahres-Mittelwert) sowohl von kontinuierlichen als auch diskontinuierlichen Messungen aus den Werken ausgewertet. In **Tabelle 5-3** sind die Ergebnisse für die Komponenten Kohlenmonoxid, organischer Gesamtkohlenstoff und Quecksilber (kontinuierliche Messungen) dargestellt und zum Vergleich den Zahlenwerten der österreichischen Zementindustrie gegenüber gestellt.

**Tabelle 5-3** Emissionssituation für Kohlenmonoxid, organischen Gesamtkohlenstoff und Quecksilber der europäischen und österreichischen Zementindustrie (EU-28\*) im Jahr 2012; Berichterstattung nur von kontinuierlichen Messungen [CEM 14b] und [VÖZ 14]

	Einheit	CO		TOC		Hg	
		EU-28	AT	EU-28	AT	EU-28	AT
Anzahl Ofenanlagen	-	231	9	189	9	43	7
Konzentration	mg/m <sup>3</sup>	672	2.142	21	31	0,011	0,015
90 %-Perzentil	mg/m <sup>3</sup>	1.469	-	45	-	0,021	-

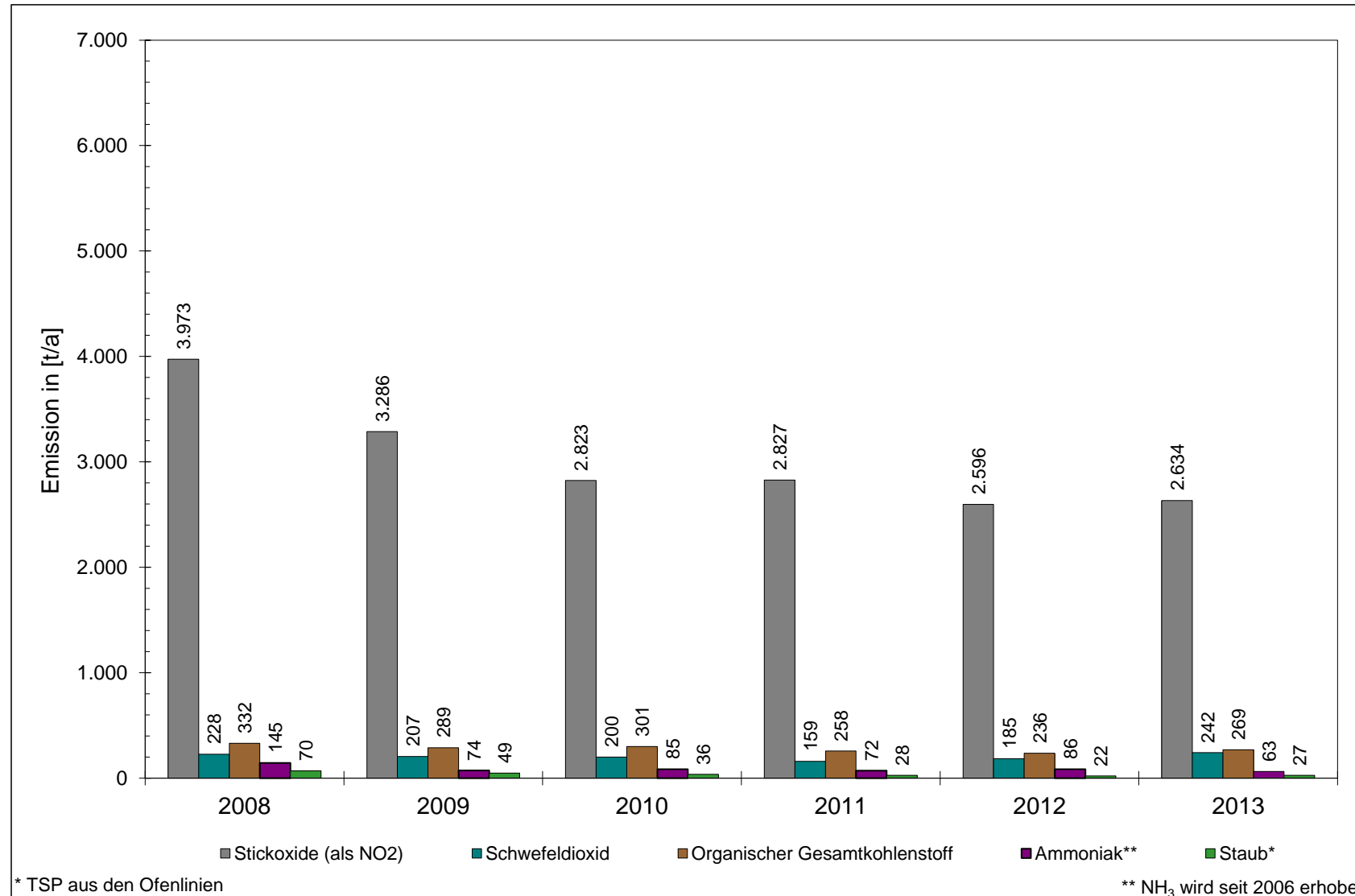
\*ohne Norwegen, Schweiz, Türkei, Slowakei und Zypern

**Tabelle 5-4** Emissionen an CO, TOC, Hg und metallischen Spurenelementen der österreichischen Zementindustrie – Berichtsjahre 2008 – 2013 [VÖZ 14]

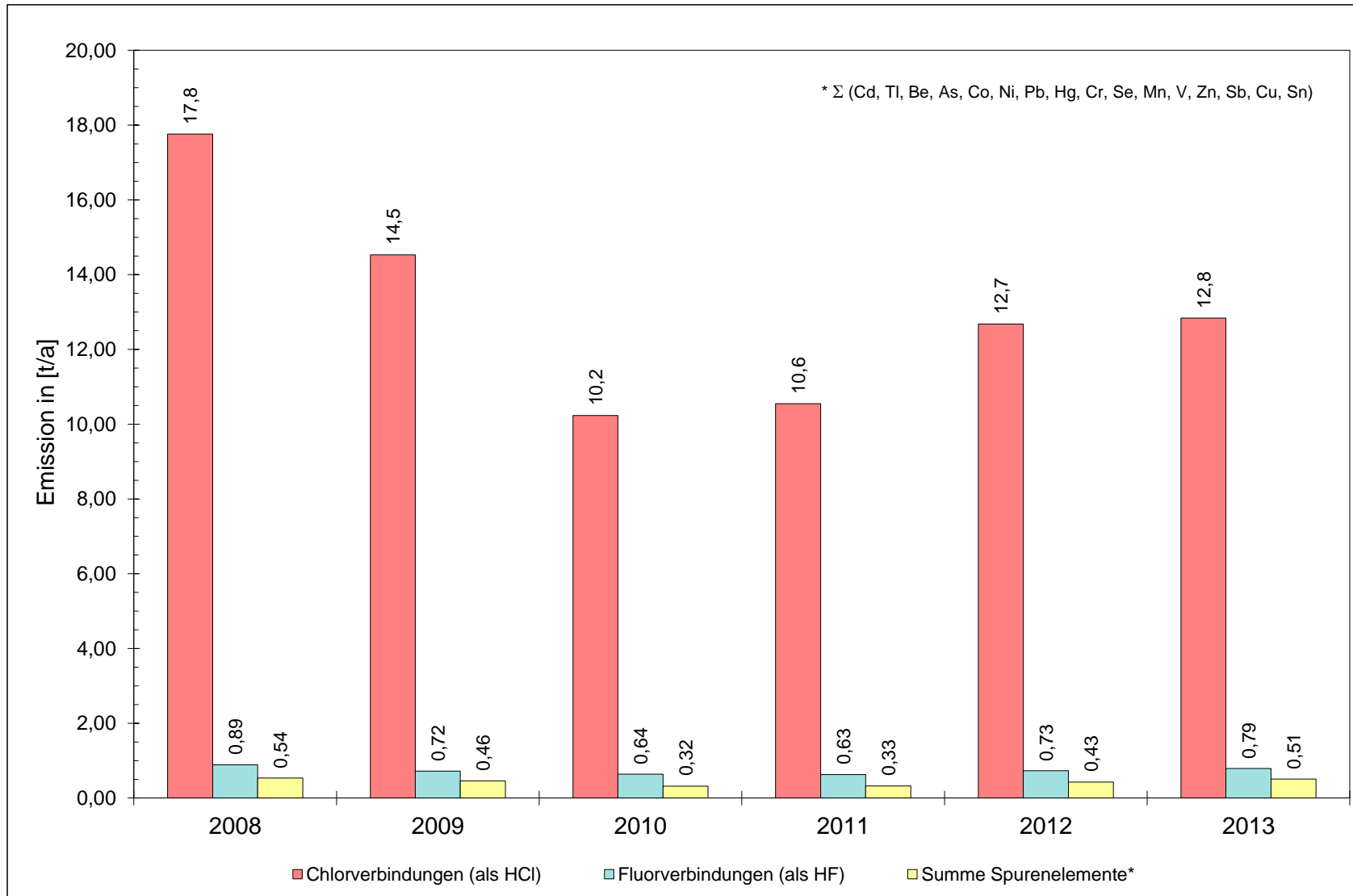
	Einheit	CO	TOC	Hg	∑As – Zn
<b>2008</b>					
E-Faktor	g/t <sub>Klinker</sub>	4.220,8	83,012	0,037431	0,134058
Massenstrom	t/a	16.867,28	331,737	0,149582	0,535728
Abgasvolumen	m <sup>3</sup> /a i. N. tr. Bezug-O <sub>2</sub>	9.452.236.000			
Konzentration <sup>1)</sup>	mg/m <sup>3</sup>	<b>1.784</b>	<b>35</b>	<b>0,016</b>	<b>0,057</b>
<b>2009</b>					
E-Faktor	g/t <sub>Klinker</sub>	4.413,0	84,411	0,041942	0,133717
Massenstrom	t/a	15.128,42	289,327	0,143783	0,458402
Abgasvolumen	m <sup>3</sup> /a i. N. tr. Bezug-O <sub>2</sub>	8.222.446.000			
Konzentration <sup>1)</sup>	mg/m <sup>3</sup>	<b>1.840</b>	<b>35</b>	<b>0,017</b>	<b>0,056</b>
<b>2010</b>					
E-Faktor	g/t <sub>Klinker</sub>	5.140,5	97,084	0,036266	0,103477
Massenstrom	t/a	15.920,45	300,674	0,112317	0,320474
Abgasvolumen	m <sup>3</sup> /a i. N. tr. Bezug-O <sub>2</sub>	7.068.192.000			
Konzentration <sup>1)</sup>	mg/m <sup>3</sup>	<b>2.252</b>	<b>43</b>	<b>0,016</b>	<b>0,045</b>
<b>2011</b>					
E-Faktor	g/t <sub>Klinker</sub>	5.505,8	81,164	0,033460	0,102460
Massenstrom	t/a	17.484,40	257,748	0,106257	0,325377
Abgasvolumen	m <sup>3</sup> /a i. N. tr. Bezug-O <sub>2</sub>	7.265.424.000			
Konzentration <sup>1)</sup>	mg/m <sup>3</sup>	<b>2.407</b>	<b>35</b>	<b>0,015</b>	<b>0,045</b>
<b>2012</b>					
E-Faktor	g/t <sub>Klinker</sub>	5.103,0	73,597	0,036640	0,133860
Massenstrom	t/a	16.360,48	235,955	0,117469	0,429163
Abgasvolumen	m <sup>3</sup> /a i. N. tr. Bezug-O <sub>2</sub>	7.636.237.000			
Konzentration <sup>1)</sup>	mg/m <sup>3</sup>	<b>2.142</b>	<b>31</b>	<b>0,015</b>	<b>0,056</b>
<b>2013</b>					
E-Faktor	g/t <sub>Klinker</sub>	5.187,8	85,185	0,046945	0,161333
Massenstrom	t/a	16.374,28	268,870	0,148171	0,509212
Abgasvolumen	m <sup>3</sup> /a i. N. tr. Bezug-O <sub>2</sub>	7.569.484.000			
Konzentration <sup>1)</sup>	mg/m <sup>3</sup>	<b>2.163</b>	<b>36</b>	<b>0,020</b>	<b>0,067</b>

1) Jahresdurchschnittswert der Branche; berechnet über die Jahresfracht und das Gesamt-Abgasvolumen (bezogen auf 10 Vol.-% O<sub>2</sub>)

∑As – Zn: As, Co, Ni, Pb, Cd, Tl, Be, Sb, Cu, Sn, Hg, Cr, Se, Mn, V, Zn

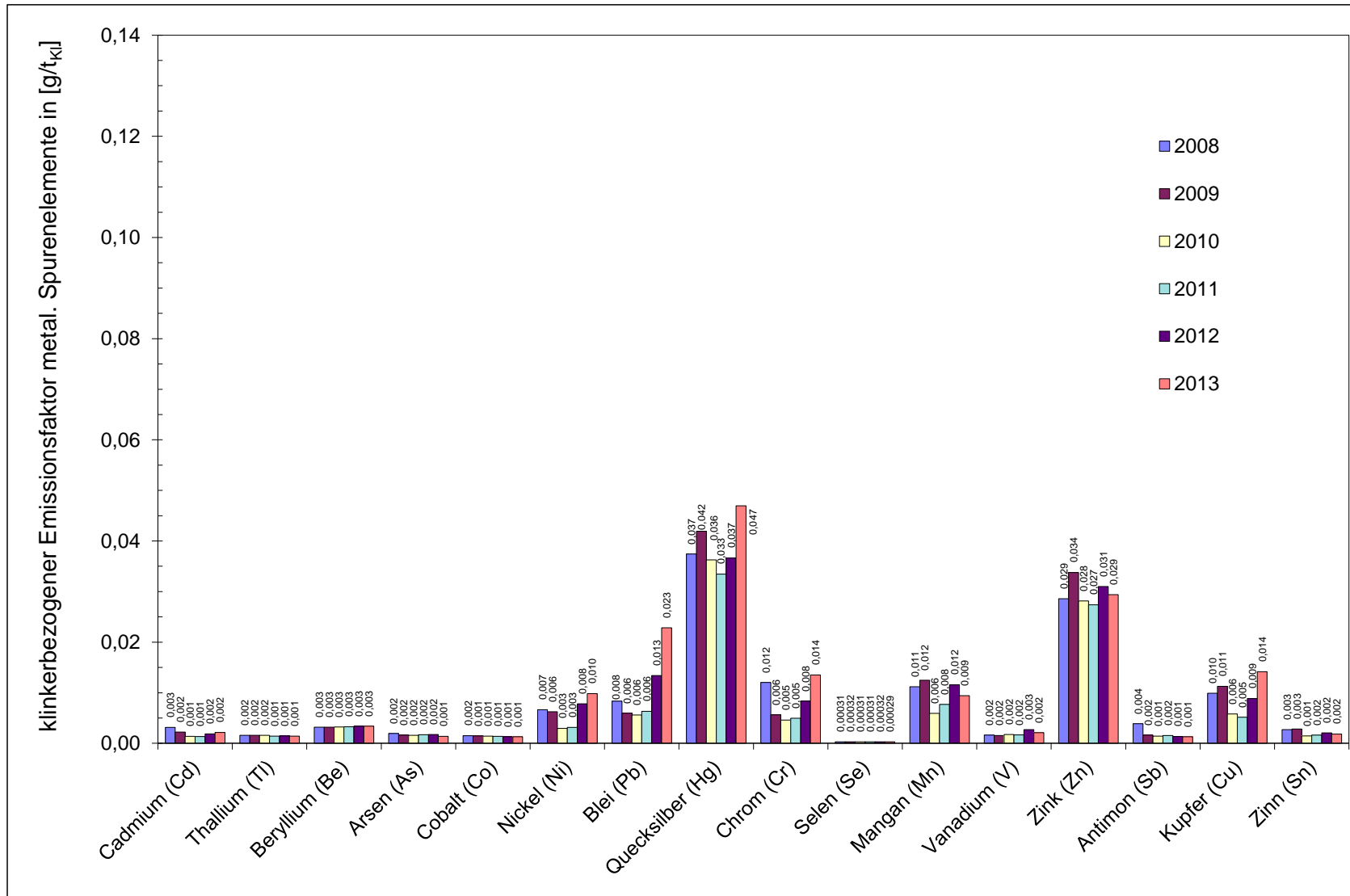


**Bild 5-3** Jährliche Emissionen an Stickstoffoxiden, Schwefeldioxid, organischem Gesamtkohlenstoff, Ammoniak und Staub aus Anlagen der österreichischen Zementindustrie im Zeitraum 2008 bis 2013 [VÖZ 14]



**Bild 5-4** Zeitliche Entwicklung der jährlichen Emissionen an chlor- und fluorhaltigen Verbindungen (ausgewiesen als HCl bzw. HF) sowie der jährlichen Gesamtemissionen an metallischen Spurenelementen jeweils für den Zeitraum 2008 bis 2013 [VÖZ 14]





**Bild 5-5** Klinkerbezogene Emissionsfaktoren diverser metallischer Spurenelemente aus Anlagen der österreichischen Zementindustrie für den Zeitraum 2008 bis 2013 [VÖZ 14]

## 6 Emissionsminderungstechniken

Industrielle Produktionsanlagen müssen Emissionsgrenzwerte einhalten, unabhängig davon, ob ausschließlich natürlich vorkommende Einsatzstoffe oder auch teilweise alternative Stoffe verwendet werden. Auf europäischer Ebene gelten heute die Grenzwerte der Richtlinie über Industrieemissionen, die in den einzelnen Mitgliedsländern der EU national umzusetzen waren. In einzelnen EU-Ländern sind diese europäischen Grenzwerte weiter verschärft worden, so dass in diesen Fällen höhere Umwelanforderungen bestehen (siehe Kapitel 4.1). Um die geltenden Emissionsgrenzwerte einzuhalten, sind häufig Emissionsminderungsverfahren anzuwenden, die z. B. in dem bereits erwähnten europäischen BVT-Merkblatt für die Zementindustrie beschrieben sind [BVT 10]. Bezüglich des Einsatzes von alternativen Rohstoffen sind in erster Linie solche Minderungsverfahren relevant, mit denen sich die Emissionen von vergleichsweise flüchtigen Komponenten begrenzen lassen. Damit sind Stoffe, wie z. B. organische Stoffe und flüchtige metallische Spurenelemente gemeint, die bei der Aufheizung der alternativen Stoffe im Produktionsprozess freigesetzt werden und damit in das Abgas der Anlagen und in die Emission gelangen können. Die wichtigsten Minderungsverfahren dieser Gruppen von Luftschadstoffen sind in den beiden nachfolgenden Kapiteln beschrieben.

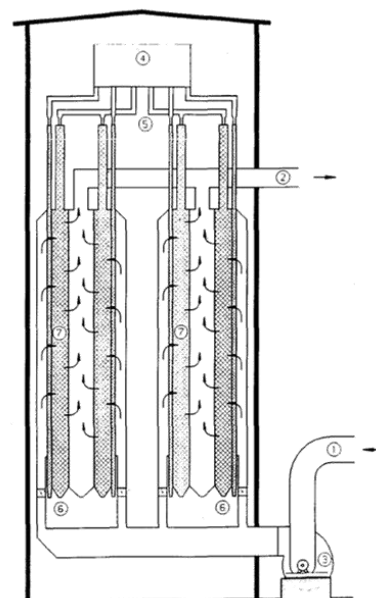
### 6.1 Techniken zur Minderung der Emissionen von organischen Verbindungen

Beim Klinkerbrennprozess sind die Emissionskonzentrationen an organischen Verbindungen in der Regel gering, da die Verbrennungsbedingungen im Prozess mit hohen Temperaturen im Drehofen und im Calcinator und den ausreichenden Verweilzeiten der Gase im hohen Temperaturbereich einen vollständigen Ausbrand der Brennstoffe und einen Abbau der intermediär freigesetzten organischen Stoffe gewährleisten. Sind jedoch organische Stoffe in den Rohmaterialien enthalten, so werden diese bei der Aufheizung des Rohmehls im Vorwärmer freigesetzt und in manchen Fällen nicht vollständig bis zum CO<sub>2</sub> abgebaut. Daher kann es dazu kommen, dass ein Teil der freigesetzten organischen Verbindungen entweder gänzlich unzersetzt oder nur teilweise zersetzt in das Rohgas gelangt oder nur bis zum CO oxidiert wird.

Gemäß den Vorgaben der europäischen Richtlinie über Industrieemissionen beträgt der Grenzwert für die Emissionen von Gesamtkohlenstoff 10 mg/m<sup>3</sup>. Selbst bei optimierten Verbrennungsbedingungen im Zementdrehofen ist dieser Grenzwert jedoch nicht immer einhaltbar, da die TOC-Emissionen durch den Beitrag aus dem natürlichen Rohmaterial bestimmt sind. Die zuständige Behörde hat deshalb die Möglichkeit, rohmaterialbedingte Ausnahmen zu genehmigen, sofern die erhöhten TOC-Emissionen nicht aus der Mitverbrennung von Abfällen stammen. Außerdem gibt es einen Grenzwert für die hochtoxischen polychlorierten Dioxine und Furane (PCDD/F), der bei 0,1 ng ITE/m<sup>3</sup> liegt. Darüber hinaus kommt es vor, dass in der Genehmigung eines Zementwerks weitere Grenzwerte für verschiedene Stoffe bzw. Stoffklassen (z. B. PAH, BTXE, PCB, etc.) festgelegt sind, die allenfalls in Spurenkonzentrationen in Abgasen von Zementwerken auftreten (siehe auch Kapitel 4.1).

Wegen der besonderen Eigenschaften des Klinkerbrennprozesses mit den gegebenen und tatsächlich eingehaltenen Temperaturen und Verweilzeiten sind in der Regel keine Emissionsminderungsmaßnahmen für organische Komponenten erforderlich, um die geltenden Grenzwerte einzuhalten. Falls an einer Ofenanlage alternative Rohstoffe mit erhöhten Gehalten (flüchtiger) organischer Stoffe eingesetzt werden sollen, so sind im Einklang mit den Vor-

gaben des BVT-Merkblatts diese Stoffe über den Ofeneinlauf und nicht in der Rohmühle zuzugeben. Treten an einer Ofenanlage dennoch erhöhte TOC- bzw. VOC-Konzentrationen im Abgas auf, kann mit der Anwendung unterschiedlicher Sekundärmaßnahmen eine Emissionsminderung erreicht werden. Eine besonders aufwändige Maßnahme stellt das im BVT-Merkblatt beschriebene POLVITEC-Verfahren (siehe **Bild 6-1**) dar, das in den 90'er Jahren an einer Ofenanlage der schweizerischen Zementindustrie installiert worden ist. Dabei handelt es sich um ein Multikomponenten-Minderungsverfahren basierend auf einem modular aufgebauten Aktivkohleadsorber, mit dem nicht nur eine Minderung von Gesamtkohlenstoff, sondern auch von Quecksilber, SO<sub>2</sub> und weiteren Komponenten erreicht werden kann. Bisher wurde dieses mit sehr hohen Kosten verbundene Verfahren weltweit an keiner weiteren Anlage installiert.



**Bild 6-1** POLVITEC-Verfahren mit Aktivkohleadsorber (Quelle: Holcim)

Eine andere Sekundärmaßnahme zur Emissionsminderung organischer Verbindungen ist die thermische Nachverbrennung (engl.: Thermal Oxidation -TO). Bisher gibt es damit nur wenige Betriebserfahrungen in der Zementindustrie, u. a. von einzelnen Ofenanlagen in den USA und einer Ofenanlage in Österreich (siehe **Bild 6-2**). Daher wurde dieses Verfahren bisher nicht als BVT für die Zementindustrie eingestuft. Zum Erreichen der Reaktionstemperatur im nicht-autothermen Betrieb ist eine Zusatzfeuerung, z. B. mit Erdgas, erforderlich, was sich jedoch nachteilig auf die Energieeffizienz der Ofenanlage auswirkt.

Durch die Nachverbrennung werden die im Abgas enthaltenen organischen Verbindungen rückstandsfrei verbrannt. Werden in der Anlage zusätzlich keramische Wärmespeichermedien verwendet, so sind höhere thermische Wirkungsgrade erreichbar. In diesem Fall spricht man von einer regenerativen Nachverbrennungsanlage (RTO). Die RTO kann auch als Simultanverfahren ausgelegt werden und mit Sekundärmaßnahmen zur NO<sub>x</sub>-Minderung wie dem SNCR- oder SCR-Verfahren verknüpft werden.



**Bild 6-2** RTO-Anlage in einem österreichischen Zementwerk (Quelle: Wopfinger Zement)

Darüber hinaus hat sich in den letzten Jahren gezeigt, dass auch durch die Anwendung des SCR-Verfahrens (selektive, katalytischer Reduktion) zur  $\text{NO}_x$ -Minderung eine nicht geringe Emissionsminderung für organische Komponenten erreicht wird. Bei diesem Verfahren werden Reduktionskatalysatoren eingesetzt, an denen die Stickstoffoxide ( $\text{NO}_x$ ) durch die Eindüsung von  $\text{NH}_3$  zu elementarem Stickstoff reduziert werden. Es hat sich gezeigt, dass an diesen Katalysatormaterialien auch organische Verbindungen abgebaut werden – bis auf  $\text{C}_1/\text{C}_2$ -Verbindungen und ausgenommen  $\text{CO}$ . Damit gelang es auch in einzelnen Fällen, die Häufigkeit von Geruchsbelästigungen in der Umgebung von Zementwerken zu vermindern.

Eine noch offene Frage ist es, ob ein verbesserter Abbau von organischen Verbindungen sowie von  $\text{CO}$  durch die Kombination des SCR-Verfahrens mit einem so genannten Oxidationskatalysator (Edelmetalle auf einem inerten Trägermaterial) möglich ist. Nach diesem Konzept wäre durch den Einbau einer Lage eines Oxidationskatalysators in einem SCR-Reaktor eventuell eine effektive Minderung der Gesamtkohlenstoff- und  $\text{CO}$ -Emissionen erreichbar. Bisher gibt es dazu allerdings nur wenige Untersuchungen, und zwar im Labormaßstab bzw. in kleinen Pilotanlagen sowie in benachbarten Industriebereichen. Diese haben durchweg zu einer schnellen Deaktivierung des Katalysators geführt. Oxidationskatalysatoren sind daher in der Zementindustrie nicht Stand der Technik.

## 6.2 Techniken und Strategien zur Minderung der Emission von metallischen Spurenelementen

Die in den Klinkerbrennprozess eingetragenen Spurenelemente (Halbmetalle bzw. Schwermetalle) lassen sich gemäß ihrer „Flüchtigkeit“ in verschiedene Gruppen einteilen (siehe Kapitel 5.2.1 und Kapitel 5.2.2). Für die Emissionen solcher Spurenelemente sind auf europäischer und nationaler Ebene ebenfalls Emissionsgrenzwerte festgelegt (siehe Kapitel 4.1). Für das Emissionsverhalten der einzelnen metallischen Spurenelemente sind die Eintragungssituation, das Verhalten in der Ofenanlage sowie der Abscheidegrad von Bedeutung. Die dem Brennprozess mit den Einsatzstoffen zugeführten Spurenelemente können in Abhängigkeit von ihrer Flüchtigkeit (nichtflüchtige, schwerflüchtige, flüchtige und hochflüchtige Spurenelemente) ganz oder teilweise in den heißen Zonen des Vorwärmers und/oder Drehofens verdampfen, mit anderen in der Gasphase vorhandenen Abgaskomponenten reagieren und in kälteren Bereichen des Ofensystems auf dem Brenngut kondensieren. Je nach Flüchtigkeit und Betriebsbedingungen können sich dabei Kreisläufe ausbilden, die entweder auf Ofen und Vorwärmer beschränkt bleiben oder auch die Mahltrocknungsanlage mit einschließen. Aufgrund des Rückhaltevermögens von Ofen und Vorwärmer sowie der hohen Abscheideleistung der Entstaubungseinrichtungen liegen die Emissionskonzentrationen der metallischen Spurenelemente auf einem sehr niedrigen Niveau. Daher lassen sich die Emissionsgrenzwerte in der Regel ohne die Anwendung von Sekundärmaßnahmen einhalten. Lediglich für flüchtige und hochflüchtige Elemente wie Tl und Hg sind bisweilen verfahrenstechnische Maßnahmen erforderlich, um die jeweiligen Kreisläufe (z. B. durch Ausschleusung von Stäuben) zu entlasten und die Emissionsgrenzwerte einzuhalten.

Im Falle des Elements Hg kann durch eine Absenkung der Abgastemperatur im Direktbetrieb die Effektivität der Staubausschleusung verbessert werden (siehe Kapitel 5.2.2). Weitergehende Sekundärmaßnahmen zur Minderung von Hg-Emissionen werden zurzeit noch erforscht. Beispielsweise wird erwartet, dass durch das Einblasen unterschiedlicher Sorbentien in den Abgasstrom die Emissionskonzentration von Hg und anderen Schwermetallen vermindert werden kann. Dazu könnten z. B. aktivkohlehaltige Sorbentien oder bestimmte Zeolithe oder Gemische verschiedener Sorbentien (z. B. auch mit Calciumhydroxid) verwendet werden. Neben Hg und anderen Schwermetallen werden dadurch auch die Emissionen von organischen Abgaskomponenten vermindert. Die Eindüsung des Sorbens erfolgt dabei in das Rohgas nach Wärmetauscher oder nach Verdampfungskühler. Werden kalkhydrathaltige Sorbentien verwendet, so erfolgt auch eine Minderung von sauren Abgaskomponenten wie HCl und SO<sub>2</sub>. Wird der abgeschiedene und ausgeschleuste Staub bei der Zementmahlung zugegeben, sind gegebenenfalls Auswirkungen auf das Produkt Zement zu beachten. Die Betriebserfahrungen mit dieser Technologie sind in der Zementindustrie bisher noch begrenzt. Die Eindüsung von Sorbentien wird z. B. in einigen Zementwerken in Deutschland ausschließlich eingesetzt, um Emissionsspitzen im Direktbetrieb (Ofenbetrieb ohne Abgasverwertung in der Rohmühle) zu begrenzen bzw. zu verhindern.

## 7 Verwertung alternativer Rohstoffe in der Zementdrehofenanlage - Technische Einsatzmöglichkeiten

Aus verfahrenstechnischer Sicht kann man durch alternative Rohstoffe einen Teil des natürlichen Rohstoffs ersetzen, die Zusammensetzung eines vorliegenden Rohstoffgemischs korrigieren oder ein Rohmehl zum Brennen von Klinker mit besonderen Eigenschaften herstellen. Üblich ist der Einsatz von Korrekturstoffen mit hohem Eisengehalt (Fe). Es werden aber auch Calcium-, Silizium- und Aluminiumhaltige Stoffe verwendet (siehe Kapitel 2.1).

Die mineralischen Bestandteile von alternativen Rohstoffen (und auch Brennstoffen) beteiligen sich an der Klinkerphasenbildung. Das Substitutionspotenzial für alternative Rohstoffe mit hohem Fe-, Si- oder Al-Gehalt ist bei Werken mit kalkreichen Lagerstätten generell höher einzuschätzen als bei Werken mit Kalkmergel-Lagerstätten.

Für alternative Rohstoffe mit hohem Al-Gehalt gibt es häufig nur begrenzt Verwertungsmöglichkeit im Klinkerbrennprozess, denn wenn der Al-Gehalt der natürlichen Rohstoffe bereits hoch genug ist, kann eine weitere Steigerung zur Beeinträchtigung der Zementeigenschaften führen. Diese Reststoffe sind am ehesten verwertbar, wenn hochprozentiger Kalkstein zur Verfügung steht bzw. ihr Einsatz durch Einsatz von hochprozentigem Kalkstein kompensiert werden kann.

Über die stofflichen Eigenschaften hinaus bestimmen das jeweilige (regionale) Mengenanbot sowie der wirtschaftliche Aufwand für Transport, Lagerung, Dosierung und Homogenisierung die Einsatzmöglichkeiten.

Für die Verwertung von alternativen Rohmaterialien kommen grundsätzlich mehrere Aufgabestellen im Klinkerbrennprozess in Frage. Die Wahl der richtigen Aufgabestelle wird unter Berücksichtigung der Stoffeigenschaften getroffen. Sie ist entscheidend, um zum einen eine gute Klinkerqualität und zum anderen eine vollständige Zersetzung organischer Bestandteile der Rohmaterialien sicherzustellen. Verfahrenstechnisch von besonderer Bedeutung ist dabei einerseits der Aspekt der Material-Homogenisierung sowie andererseits die Temperaturen und Verweilzeiten der Abgase und des Materials im Prozess.

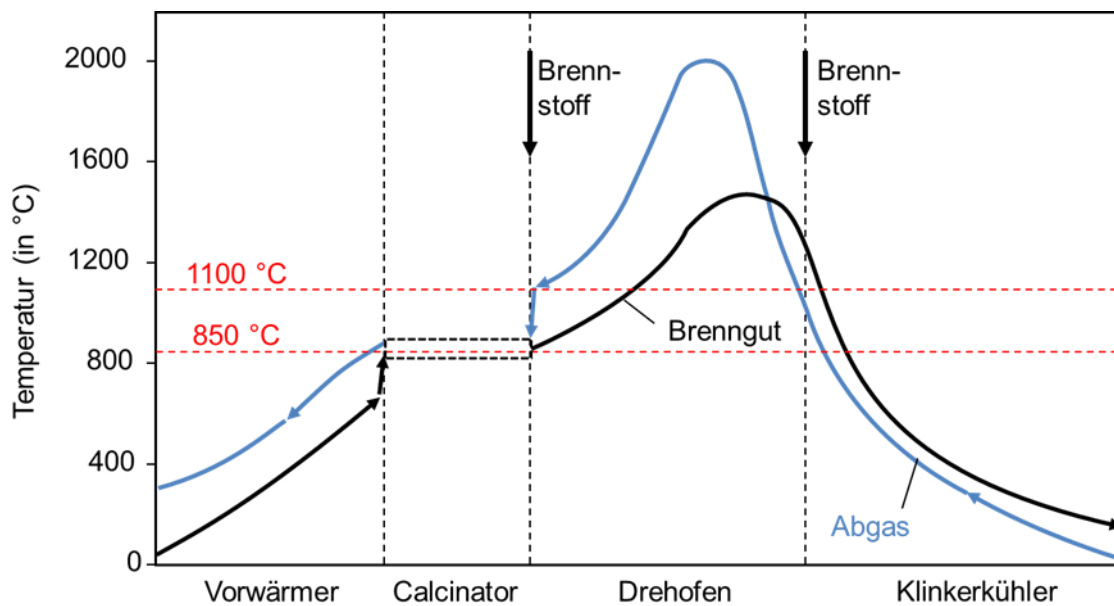
### 7.1 Temperaturprofile und Verweilzeiten

Ein markantes Merkmal des Klinkerbrennprozesses ist, dass Brenngut und Verbrennungsluft bzw. Abgas in der Drehofenanlage weitgehend im Gegenstrom zueinander geführt werden (Ausnahme: Calcinator). Der Prozess ist so ausgelegt, dass beide zueinander in intensivem Wärme- und Stoffaustausch stehen. Die im Abgas und im Klinker enthaltene Energie wird auf diese Weise optimal ausgenutzt. In **Bild 7-1** sind die Temperaturen für das Material (Rohmehl / Heißmehl bzw. Brenngut / Klinker) und das Gas (Verbrennungsluft bzw. Abgas) dargestellt. Markiert sind die Temperaturen 850 °C und 1.100 °C, die in der Genehmigungspraxis für den Einsatz von alternativen Materialien als wesentlich angesehen werden (siehe Kapitel 4.2).

Die Verbrennungsluft wird vom heißen Klinker im Klinkerkühler vorgewärmt und gelangt über den Ofenkopf als Sekundärluft in den Drehofen. In der Flamme der Drehofenfeuerung werden Gastemperaturen von bis zu 2.000 °C erreicht (die Brennguttemperaturen im Drehrohr liegen bei bis zu ca. 1.450 °C). Das entstandene Abgas streicht im Drehrohr über das Brenngut und gibt bei einer Gasverweilzeit von bis zu 8 Sekunden einen Teil seiner Wärme

ab. Über den Ofeneinlauf, in dem die Gastemperatur ca. 1.100 – 1.200 °C beträgt, gelangt das Abgas über den Steigschacht in den Vorwärmer und gibt dort einen weiteren Teil seiner Wärme an das Rohmehl ab. In der untersten Zyklonstufe liegt die Gastemperatur im Bereich von ca. 800 – 900 °C, je nach Betriebsweise und Bauart der Ofenanlage und einer gegebenenfalls vorhandenen Zweitfeuerung. Über der untersten Zyklonstufe wird das Gas weiter abgekühlt.

Die Materialverweilzeiten (Rohmehl / Heißmehl bzw. Brenngut / Klinker) liegen höher als die Gasverweilzeiten. Sie betragen im Vorwärmer und Calcinator im Allgemeinen zwischen 40 und 60 Sekunden und im Drehofen ca. 30 – 40 Minuten (je nach Bauart).



**Bild 7-1** Temperaturen von Gas (Verbrennungsluft / Abgas) und Material (Rohmehl / Heißmehl bzw. Brenngut / Klinker) in der Drehofenanlage

Verfügt die Ofenanlage über einen Calcinator, gelangt das Abgas über Ofeneinlauf und Steigschacht zunächst in den Calcinator und erst anschließend in den Vorwärmer. Das Abgas strömt entlang des Calcinator aufwärts und trägt dabei das aufgegebenes Heißmehl mit (Gleichstrom). Im Calcinator herrscht aufgrund der Entsäuerung des Heißmehls und der gleichzeitig stattfindenden Verbrennung eine Gastemperatur von ca. 850 – 900 °C vor.

Die erforderliche Gasverweilzeit im Calcinator wird durch die für die Verbrennung der Brennstoffe erforderliche Reaktionszeit bestimmt. Die Calcination des Rohmehls erfordert weniger als eine Sekunde. Bei älteren Calcinatoren, die für die Verbrennung von Kohle ausgelegt sind, ergeben sich in der Regel Gasverweilzeiten von ca. 2 - 3 Sekunden. Bei neueren Calcinatoren, die für die Verbrennung von Alternativbrennstoffen größer dimensioniert sind, liegen in der Regel Gasverweilzeiten von ca. 4 – 5 Sekunden vor, vereinzelt auch höher.

Bei einigen Calcinatorbauarten werden lokal höhere Temperaturen eingestellt, wenn eine Mehlstufung vorgenommen wird, oder der Umsatz der Brennstoffe in speziellen Reaktionsräumen stattfindet. Unter Mehlstufung versteht man dabei die gezielte Aufteilung des tei-

lentsäuerten Heißmehls auf verschiedene Aufgabestellen, so dass der „kühlende“ Effekt der endothermen Entsäuerungsreaktion in bestimmten Zonen verringert wird.

Die CO<sub>2</sub>-Konzentration im Calcinator liegt zwischen 20 und 30 Vol.-%. Dieser Konzentrationsbereich entspricht einer theoretischen Gleichgewichtstemperatur der Entsäuerungsreaktion von ca. 800 °C. Im Brenngut stellen sich bei der Entsäuerung allerdings etwas höhere Temperaturen ein, da zum einen auf Grund von Stofftransportprozessen in den Porenräumen der Brenngutpartikel höhere CO<sub>2</sub>-Konzentrationen – und damit höhere Gleichgewichtstemperaturen – vorliegen und zum anderen im Zusammenhang mit dem Wärmetransport von der Gas- zur Feststoffphase ein Temperaturgradient besteht.

Da Verbrennung und Calcination im selben Reaktionsraum ablaufen, wird die Energie, die bei der Verbrennung freigesetzt wird, unmittelbar bei der Entsäuerung umgesetzt. Die Verbrennung findet an der Kornoberfläche des Brennstoffpartikels und in der Gasphase statt. Der Wärmetransport hin zum Brenngutpartikel kommt über einen intensiven Wärmeaustausch mit der Gasphase zustande. In der Gasphase liegen aus diesem Grund höhere Temperaturen vor als im Brenngut. In **Tabelle 7-1** sind beispielhaft Messwerte der Gastemperatur von Betriebsmessungen an 6 Calcinatoren unterschiedlicher Bauart aufgeführt [BOD 05].

**Tabelle 7-1** Temperaturen im Ofeneinlauf, Steigschacht und Calcinator (Messwerte)

Bezeichnung	Gastemperatur
Ofeneinlauf	1.050 – 1.250 °C
Gassteigschacht (nach/vor Mehlaufgabe)	850 – 1.250 °C
Calcinator unten (ohne/mit Mehlstufung)	850 – 1.150 °C
Calcinator oben	850 – 900 °C

### 7.1.1 Eignung des Klinkerbrennprozesses für die Verwertung von Abfällen

„Der Klinkerbrennprozess ist grundsätzlich ein geeignetes Verfahren zur umweltverträglichen energetischen und stofflichen Verwertung von Abfällen (zu denen viele alternative Roh- und Brennstoffe zählen)“ [VDI 03]. Die VDI-Richtlinie 2094 nennt die hierfür wesentlichen verfahrenstechnischen Merkmale:

- „maximale Gastemperaturen im Drehrohrofen (Primärfeuerung) von 2.000 °C
- Verweilzeiten der Gase im Drehofen von etwa 8 Sekunden bei Temperaturen oberhalb von 1.200 °C
- Brennguttemperatur von etwa 1.450 °C
- 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
- Brennguttemperaturen in der Zweitfeuerung bzw. im Calcinator von 850 °C
- auch bei Lastschwankungen gleichmäßige Ausbrandbedingungen auf Grund der hohen Wärmekapazität des Drehofens



- *Zerstörung organischer Schadstoffe durch hohe Temperaturen bei ausreichend langen Verweilzeiten*
- *Sorption gasförmiger Komponenten wie HF, HCl, SO<sub>2</sub> an alkalischen Reaktionspartnern*
- *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 Spurenelementen in den Klinker“*

Ergänzend zu diesen grundsätzlichen Aussagen ist bei Einsatz von alternative Rohstoffen allerdings immer auch zu prüfen, inwieweit der Stoff leicht flüchtige oder toxische organische Bestandteile enthält, um gegebenenfalls einen Aufgabeeort festlegen zu können, an dem die Verbrennung dieser organischen Verbindungen im Klinkerbrennprozess sichergestellt werden kann.

## 7.2 Dosiermöglichkeiten und Aufgabeeorte

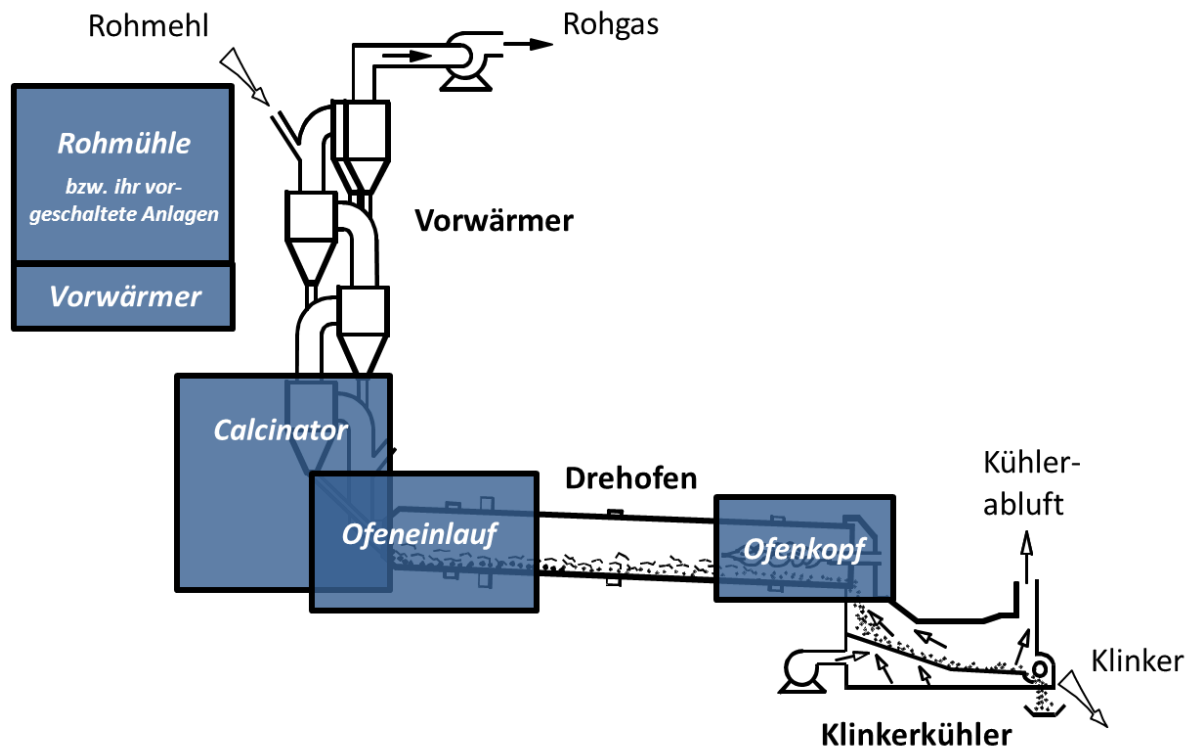
Die nachfolgenden Ausführungen beziehen sich zunächst allgemein auf übliche Drehofenanlagen ohne weitere spezielle sekundäre Abgasreinigungsverfahren (z. B. thermische Nachverbrennung). Für den Fall, dass ein weitergehendes Abgasreinigungsverfahren installiert ist, sind dessen Effizienz und die Betriebsbedingungen (Verweilzeit, Temperatur, etc.) in die Entscheidungsfindung mit einzubeziehen.

In **Bild 7-2** sind mögliche Aufgabeeorte für alternative Rohstoffe dargestellt. Es sind dies die Rohmühle (oder ihr vorgeschaltete Anlagen), der Vorwärmer (über das Rohmehl), der Calcinator, der Ofeneinlauf und der Ofenkopf.

Sofern alternative Rohstoffe hinsichtlich ihres Gehaltes an leichtflüchtigen oder toxischen organischen Verbindungen als unkritisch bewertet wurden, können sie direkt dem Rohstoffgemisch vor der Rohmühle aufgegeben oder, wenn sie flugfähig sind, direkt in die Mühle einblasen werden. Dadurch wird unmittelbar eine ausreichende Aufbereitung (Vorzerkleinerung, Aufmahlung) und Vermischung mit dem Haupt-Rohstoffstrom gewährleistet. Eine Aufgabe in der Rohmühle hat den Vorteil, dass sich auch geringe Mengen an Zusatzstoffen homogen mit dem Hauptmassenstrom vermischen und in ihrer Konzentration kontrollieren lassen [SPR 92].

Grundsätzlich können alternative Rohstoffe als Ersatz- oder Korrekturstoffe bereits im Brecher des Tagebaus oder beim Aufbau eines Mischbettes zugesetzt werden. Eine direkte Aufgabe auf den Vorwärmer (über das Rohmehl bzw. Ofenmehl) ist ebenfalls möglich [ROP 06].

Bei Aufgabe von alternativen Rohstoffen in den Brenngutstrom im Calcinator, Ofeneinlauf oder beim Einblasen in die Sinterzone (über den Ofenkopf) sind aus Betriebs- und Qualitätsgründen eine Reihe von zusätzlichen Randbedingungen zu beachten (siehe auch Kapitel 7.3).



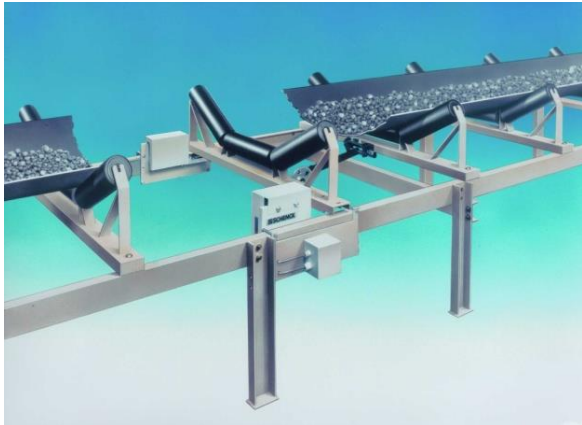
**Bild 7-2** Prinzipielle Aufbaueinteile für alternative Rohstoffe an der Drehofenanlage

### 7.2.1 Lagerung, Dosierung und Förderung

Für den Einsatz von alternativen Rohstoffen sind zusätzliche Einrichtungen zur Lagerung und Dosierung erforderlich, die eine dauerhafte geregelte Zugabe ermöglichen. Da sie Bestandteil des Rohmehlregelkreises sind, werden an die Verfügbarkeit dieser Einrichtungen die gleichen Anforderungen gestellt wie an die Ofenanlage selbst (hohe Verfügbarkeit, etc.). Hierdurch können zum Teil beträchtliche Investitionen erforderlich werden, die sich nur langfristig bezahlt machen [SCH 03].

Von entscheidender Bedeutung ist es, die alternativen Rohstoffe kontinuierlich und gleichmäßig zuzuführen, damit der Klinkerbrennprozess stabil betrieben werden kann. Ein stabiler Ofenbetrieb ermöglicht einerseits die Einhaltung der Produktqualität und andererseits die Minimierung von Umwelteinwirkungen. Je nach Bedarf kommen unterschiedliche Dosier- und Fördersysteme zum Einsatz.

Als Dosiersystem für alternative Rohstoffe können sowohl volumetrische (z. B. Dosierpumpen, Vibrationsdosierer, Zellenraddosierer oder Schneckendosierer) als auch gravimetrische Verfahren (z. B. Förderbandwaagen, Dosierbandwaagen, Dosierrotorwaagen, Durchlaufdosiergeräte, Coriolis-Dosiergeräte) eingesetzt werden (**Bild 7-3**). Für pastöse Stoffe sind Dosierschnecken geeignet.

**Bild 7-3** Förderbandwaage**Bild 7-4** Gurtbandförderer

Die erforderliche Messgenauigkeit des Dosiersystems richtet sich einerseits nach der Höhe des Masse- bzw. Volumenstroms, andererseits sind auch stoffliche Aspekte zu berücksichtigen (z. B. Auswirkungen auf die Klinkerqualität bei ungenauer Dosierung). Bei Material mit sehr hohen Feuchtegehalten sind gegebenenfalls grundwassergesicherte Lagerflächen oder Lagerbehälter zu berücksichtigen.

Die Rohstoffförderanlagen sollten entsprechend der im Betrieb auftretenden Belastungen (Abrasion, Korrosion, etc.) ausgelegt sein. Durch eine gezielt robuste und langlebige Bauweise kann möglichen Leckagen vorgebeugt werden (z. B. der Einsatz von keramischen Rohrippenauskleidungen bei hoher Abrasion, beispielsweise bei Einsatz von Flugasche). Maßnahmen zum Brand- und/oder Explosionsschutz sind – falls erforderlich – umzusetzen.

Als Fördersysteme für schüttgutartige Materialien kommen Bandförderer, Becherwerke, Schneckenförderer, Gliederförderer, Schwingförderer oder pneumatische Fördersysteme (z. B. für die Einblasung am Ofenkopf) zum Einsatz (**Bild 7-4**). Für pastöse Stoffe werden in der Regel Schneckenförderer eingesetzt. Zur Verbesserung des Handlingeigenschaften lassen sich Rohstoffe (Schlämme, etc.) mit trockenen Einsatzstoffen konditionieren. Probleme in den Dosier- und Fördersystem können auftreten, wenn in den Rohstoffen Störstoffe enthalten sind oder Verklumpungen und Anbackungen (z. B. bei feuchten Stoffen) auftreten [ROP 06].

Die Lagerung alternativer Rohstoffe erfolgt auf Halden oder in Silos (**Bild 7-5**).



**Bild 7-5** Lagerung von alternativen Rohstoffen auf Halden (Beispiel, Quelle: VÖZ)

### 7.2.2 Aufgabeort Rohmühle (bzw. auf dem Rohmehlpfad)

Vor der Rohmühle findet eine Grobzerkleinerung über Brecher und eine Homogenisierung im Mischbett statt. In der Rohmühle erfolgt anschließend eine kombinierte Mahlung und Trocknung der Rohmaterialien zu Rohmehl. Die Mahltrocknung wird so betrieben, dass der Feuchtegehalt des Rohmehls 2 M.-% nicht übersteigt und die Korngröße kleiner als 200  $\mu\text{m}$  ist. Die Aufgabe der Rohmehls auf den Vorwärmer (Wärmetauscher) erfolgt anschließend nicht direkt von der Rohmühle aus, sondern über ein Zwischensilo (Ofenmehlsilo).

Im Vorwärmer wird das Rohmehl aufgeheizt, wobei es zur teilweisen Freisetzung von organischen Verbindungen kommt. Das Verhalten von organischen Bestandteilen des Rohmehls beim Klinkerbrennprozess ist aus vergleichenden Labor- und Betriebsuntersuchungen weitgehend bekannt [siehe auch Kapitel 5.1 sowie ZUN 02]. Zu unterscheiden sind leichtflüchtige organische Bestandteile, die bei Temperaturen ab 250 °C (also im Vorwärmer) freigesetzt werden und Restkoks, der erst bei höheren Temperaturen umgesetzt wird. Organische Einzelverbindungen, die bei Temperaturerhöhung freigesetzt bzw. gebildet werden, sind u. a. Methan, kurzkettige Kohlenwasserstoffe und einfache Aromaten. Die organischen Bestandteile des Rohmehls werden beim Durchgang durch den Vorwärmer freigesetzt und teilweise zu Kohlenmonoxid oxidiert. Je nach Zusammensetzung des Rohmaterials findet die Umsetzung der organischen Bestandteile insbesondere in der zweit- und drittobersten Zyklonstufe bei Temperaturen zwischen 400 und 700 °C statt und ist von einer deutlichen rohmaterialbedingten CO-Bildung gekennzeichnet. Die Umsetzung zu CO verläuft allerdings nicht voll-

ständig, da das Temperaturniveau hierfür nicht ausreichend hoch ist. Zu einem geringen Teil werden auch leichtflüchtige organische Verbindungen freigesetzt. Die Oxidation des Restkokes zu  $\text{CO}_2$  findet in den unteren Zyklonstufen bei Temperaturen über  $700^\circ\text{C}$  statt.

Der Anteil der flüchtigen Verbindungen, die aus dem Rohmaterial freigesetzt werden, nimmt mit steigendem Sauerstoffgehalt ab. Oberhalb eines Sauerstoffgehalts von 1,5 Vol.-%, wie er bei Zementdrehofenanlagen üblicherweise in der Praxis gegeben ist, verläuft der Anstieg allerdings asymptotisch und die Höhe der Sauerstoffkonzentration hat kaum noch einen Einfluss auf die Freisetzungsrate.

In geringen Mengen werden die im Vorwärmer freigesetzten organischen Verbindungen in der Rohmühle wieder an das Rohmaterial adsorbiert. Dabei ist die Adsorption, vornehmlich von Benzol, bei niedrigeren Temperaturen größer als bei höheren Temperaturen. Es kann somit zu einer Ausbildung eines äußeren Kreislaufes zwischen Vorwärmer und Rohmühle kommen [AIF ORG].

Die Rohmühle eignet sich insofern als Aufgabeort für alternative Rohstoffe, als dass sie unmittelbar eine ausreichende Aufbereitung und Vermischung mit dem Haupt-Rohstoffstrom gewährleistet. Auf ausreichend gleichmäßige Zusammensetzung der mineralischen Bestandteile ist zur Sicherung der Klinkerqualität allerdings zu achten, bzw. ist eine schwankende Zusammensetzung durch Anpassung der Rohmaterialmischung zu korrigieren (siehe Kapitel 7.3).

Abhängig von der Herkunft der alternativen Rohstoffe muss der Gehalt organischer Bestandteile beachtet werden. So kann bei der Mahlung mit den übrigen Rohmehlkomponenten in der Mahltrocknungsanlage sowie insbesondere bei Aufgabe in den Vorwärmer ein Teil der organischen Substanzen freigesetzt werden, die aber – wegen des nicht ausreichenden Temperaturniveaus – nicht vollständig verbrennen. Der Abbau dieser Verbindungen ist dann nur durch geeignete nachgeschaltete Sekundärmaßnahmen zur Minderung der Emissionen organischer Verbindungen zu erreichen (z. B. POLVITEC-Verfahren, thermische Nachverbrennung, siehe Kapitel 6.1).

Ansonsten müssen alternative Rohstoffe, die hohe Anteile an organischen Verbindungen und / oder toxischen Komponenten enthalten, im Heißbereich (z. B. im Ofeneinlauf) aufgegeben werden, um Emissionen zu vermeiden.

Alternative Rohstoffe, die bereits einen Hochtemperaturprozess durchlaufen haben (z. B. Aschen), enthalten in der Regel keine relevanten Konzentrationen organischer Verbindungen.

Die Einsatzmöglichkeiten von Schlämmen in der Mahltrocknung der Rohmühle können aufgrund des begrenzten Energieinhalts des Rohgases eingeschränkt sein. Die Rohmehlfeuchte sollte 2 M.-% nicht übersteigen. Abhängig von der Herkunft der Schlämme muss auch hier gegebenenfalls der Gehalt organischer Bestandteile beachtet werden.

### **7.2.3 Aufgabeort Calcinator**

Durch den Calcinator wird die Verweilzeit des Heißmehls und des Ofenabgases im unteren Bereich des Zyklonvorwärmers im Vergleich zu Zyklonvorwärmanlagen ohne Calcinator deutlich erhöht. Bei Gas- und Feststoffverweilzeiten von ca. 2 – 4 Sekunden (gegebenenfalls

auch länger), Gastemperaturen von ca. 850 bis über 900 °C und Sauerstoffüberangebot liegen optimale Bedingungen für den Ausbrand organischer Verbindungen vor. Werden sehr grobe oder schwer entzündliche alternative Brennstoffe eingesetzt, kann eine separate Vorbrennkammer, in der höhere Temperaturen und Verweilzeiten eingestellt werden können, sinnvoll sein.

Bei speziellen Calcinatorbauarten (Low-NO<sub>x</sub>), in denen Reduktionszonen mit sauerstoffärmeren Bedingungen eingestellt werden können, muss mit einer Verringerung der Verbrennungsgeschwindigkeit gerechnet werden. Entsprechend sind höhere Verweilzeiten für eine vollständige Verbrennung erforderlich. Dies ist bei Einsatz von alternativen Rohstoffen im Calcinator gegebenenfalls zu beachten.

Neben der Entsäuerung des Brennguts erfüllt der Calcinator auch die Funktion einer Mischkammer, um einen vollständigen Umsatz der Brennstoffe zu ermöglichen. Der Calcinator ist aus diesem Grund für die Aufgabe der alternativen Rohstoffe besonders geeignet, da eine gute Durchmischung mit dem Hauptbrenngutstrom erfolgt (Homogenisierung).

Alternative Rohstoffe können dem Calcinator prinzipiell über die gleichen Zugabestellen im Calcinator aufgegeben werden wie die Brennstoffe. Im Allgemeinen werden sie im unteren Bereich des Calcinator zugeführt, um eine ausreichende Verweilzeit für die Verbrennung organischer Bestandteile und eine gute Vermischung mit dem Brenngut zu gewährleisten. Gewöhnlich bestehen die Zuführsysteme aus Blasschächten, Förderschnecken bzw. Schütten, die die Einsatzstoffe ohne Mitwirkung eines Brenners direkt an den Verbrennungsort führen.

Brennstoffe müssen im Allgemeinen ausreichend flugfähig sein, damit die Brennstoffpartikel von den Ofengasen mitgerissen werden und im Calcinator verbrennen. Ein Herabfallen von Brennstoffen in die Ofeneinlaufkammer sollte nach Möglichkeit weitgehend vermieden werden, um keine reduzierenden Bedingungen im Ofeneinlauf entstehen zu lassen, die sich unter anderem nachteilig auf die inneren Stoffkreisläufe und damit auf den Ofenbetrieb auswirken. Dasselbe gilt auch für alternative Rohstoffe mit höheren Gehalten organischer Verbindungen oder Restkoks. Bei alternativen Rohstoffen mit geringem Gehalt dieser Verbindungen ist dies generell weniger kritisch, sollte jedoch individuell unter Berücksichtigung der Ofeneinlauftemperaturen und der Situation hinsichtlich Ansatzbildung/innere Stoffkreisläufe bewertet werden.

Es ist in jedem Fall zu verhindern, dass Brenn- oder Rohstoffe in die Tertiärluftleitung fallen, da ansonsten die Gefahr besteht, dass sich der Strömungsquerschnitt verengt oder sich die Leitung komplett zusetzt. Bei Aufgabe von alternativen Rohstoffen über Zugabestellen im Tertiärluftstrang eines Calcinator müssen diese so fein aufbereitet sein, dass sie sicher von der Tertiärluft mitgerissen werden.

#### **7.2.4 Aufgabeort Ofeneinlauf (Steigschacht oder Brenner)**

Alternative Rohstoffe können dem Ofeneinlauf über den Steigschacht aufgegeben werden. Die Aufgabestelle ist insbesondere für Rohstoffe geeignet, die nicht flugfähig sind, und daher nicht im Calcinator oder über den Ofenkopf aufgegeben werden können. Ein gängiges Verfahren ist beispielsweise die Aufgabe von Altreifen über ein speziell dafür ausgelegtes

Schleusensystem im Steigschacht. Die Altreifen fallen in den Ofeneinlauf und dienen als Brennstoff, wobei gleichzeitig eine vollständige stoffliche Verwertung der Aschen im Klinker stattfindet. Das Schleusensystem kann auch zur Aufgabe anderer grobstückiger (nicht flugfähiger) Brenn- und Rohstoffe genutzt werden.

Darüber hinaus können Rohstoffe mit hohem Feuchtegehalt (z. B. Schlämme) über den Steigschacht und Ofeneinlauf dem Ofensystem zugeführt werden. Die zusätzlich benötigte Trocknungsenergie kann gegebenenfalls über eine Ofeneinlauffeuerung aufgebracht werden, falls der Energiegehalt der Abgase der Drehofenfeuerung nicht ausreicht.

Am Ofeneinlauf liegen Gastemperaturen von ca. 1.100 – 1.200 °C vor. Wenn das Gas im Steigschacht aufsteigt, wird es nach der Mehlaufgabe von der zweituntersten Zyklonstufe schlagartig auf eine Temperatur von ca. 850 °C abgekühlt. Die Länge der Gasverweilzeit bei Temperaturen von ca. 1.100 – 1.200 °C ist stark abhängig von der Geometrie des Ofeneinlaufs und des Steigschachtes. Ob die Gasverweilzeit ausreichend ist (bei Ofenanlagen ohne Calcinator), lässt sich jeweils im Einzelfall für jede Ofenanlage und jede Zugabe von alternativen Roh- oder Brennstoffen rechnerisch oder messtechnisch ermitteln. Einflüsse von Bypassanlagen sind gegebenenfalls gesondert zu betrachten.

Blasfähige, gering abrasive Brennstoffe bzw. Rohstoffe lassen sich gegebenenfalls über einen separaten Ofeneinlaufbrenner aufgeben, der der Gasströmung entgegengerichtet ist. Durch die höhere Wurfweite erhöhen sich Temperatur und Verweilzeit in der Gasphase, wodurch die Verbrennung organischer Bestandteile begünstigt wird.

Die homogene Einbindung der Rohstoffe in den Klinker und der vollständige Brennstoffausbrand sind zu kontrollieren (siehe Kapitel 7.3).

Es ist in der Praxis darauf zu achten, dass am Ofeneinlauf ausreichend hohe Sauerstoffkonzentrationen vorliegen, damit Schwefelverbindungen in das Heißmehl und damit in den Klinker eingebunden werden. Dies kann in der Praxis die Aufgabemenge von Brenn- oder Rohstoffen im Bereich des Ofeneinlaufs limitieren. Bei unzureichender Einbindung der Schwefelverbindungen erhöht sich u. a. die Ansatzbildung insbesondere im Bereich des Ofeneinlaufs, was sich nachteilig auf den Ofenbetrieb auswirkt. Einige Rohstoffe (z. B. bestimmte Aschen) können aufgrund ihrer Zusammensetzung und / oder Beschaffenheit potenziell dazu beitragen, die Ansatzbildung im Bereich des Ofeneinlaufs zu erhöhen. Geeignete Maßnahmen können in diesem Fall eine Optimierung der Dosierung oder Vergleichmäßigung der Stoffeigenschaften sein [ROP 06].

### **7.2.5 Aufgabeort Ofeneinlauf (Mehlleitung)**

Grundsätzlich können alternative Rohstoffe dem Ofeneinlauf z. B. über die Mehlleitung aus der untersten Zyklonstufe direkt aufgegeben werden. Bei Stoffen der Si-Gruppe ist dies eine übliche Methode. Je nach Ofenanlage und Materialbeschaffenheit erfolgt dies mit oder ohne zusätzliche Feinmahlung [ROD 04, SPR 92].

Dadurch, dass das Material in das Heißmehl eingemischt wird, und die Freisetzung organischer Stoffe größtenteils im Gutbett – und damit verzögert – erfolgt, ist insgesamt mit höheren Verweilzeiten und Temperaturen zu rechnen, als im vorigen Kapitel erläutert. Hinsichtlich des Sauerstoffgehaltes im Abgas und gegebenenfalls der Betrachtung von Bypassanlagen gelten vergleichbare Bedingungen.

Die homogene Einbindung der Rohstoffe in den Klinker und der vollständige Brennstoffausbrand sind zu kontrollieren (siehe Kapitel 7.3).

### 7.2.6 Aufgabeort Ofenkopf

Das Temperaturprofil in einem Drehofen ist dadurch gekennzeichnet, dass von einer Gasverweilzeit von bis zu 8 Sekunden ausgegangen werden kann, in denen die Gastemperatur mehr als 1.200 °C beträgt. In der Hauptfeuerung treten Gastemperaturen von bis zu 2000 °C auf. Somit kann für die Hauptfeuerung von optimierten Verbrennungsbedingungen ausgegangen werden, so dass Brennstoffe optimal verbrannt werden. Gleiches gilt für brennbare Bestandteile von Rohstoffen, die über den Ofenkopf eingeblasen werden.

Denkbar ist eine Zuführung über den Brenner oder ein separates Einblasrohr. Zu berücksichtigen ist dabei gegebenenfalls, dass die Wärmeübertragung von der Flamme auf das Brenngut durch die Staubeinblasung beeinflusst werden kann. Mangelnde homogene Einbindung der Rohstoffe in den Klinker kann ein Problem darstellen. Daher sind generell hohe Wurfweiten anzustreben. Bei abrasiven Stoffen ist mit erhöhtem Verschleiß der Förderleitungen zu rechnen.

### 7.3 Aspekte zur Sicherstellung der Klinkerqualität

Physikalische Qualitätsmerkmale des gebrannten Klinkers sind in erster Linie die Korngrößenverteilung und die Mahlbarkeit. Entscheidend für die Gebrauchseigenschaften des aus dem Klinker ermahlenden Zements ist jedoch die hydraulische Reaktivität des Klinkers. Maßgeblich hierfür wiederum sind in erster Linie der effektive Gehalt an Tricalciumaluminat ( $C_3A$ -Phasen) und Tricalciumsilicat ( $C_3S$ -Phasen), der Kristallisationsgrad, die Korngröße und die Homogenität der Verteilung der Klinkerphasen, der Alkaligehalt der Klinkerphasen sowie der Sulfatisierungsgrad der Alkalien und die zusätzliche Bildung sulfathaltiger Phasen, die bei einer Übersulfatisierung entstehen. Die Ausbildung der  $C_3S$ -Phasen findet im Drehrohr überwiegend in der Sinterzone statt.

Bei Qualitätsuntersuchungen des Klinkers lässt eine hohe Gleichmäßigkeit in der chemischen Zusammensetzung zwar im Normalfall bereits eine hohe Gleichmäßigkeit der übrigen Klinkereigenschaften erwarten, von wesentlich größerer Bedeutung für die Klinkerqualität ist allerdings die tatsächlich vorliegende Zusammensetzung und der Aufbau der Klinkerphasen.

Gehalt und die Ausbildung der Klinkerphasen werden hinsichtlich des Rohmehls von der mineralogischen Zusammensetzung der Rohstoffe (siehe Kapitel 3.1), von der Mahlfeinheit sowie vom Homogenitätsgrad der Mineral- und der Brennstoffascheverteilung im Brenngut wesentlich beeinflusst. Sie kennzeichnen die Brennbarkeit des Rohmehlgemisches. Von Seiten des Ofenbetriebes her wird die Klinkerphasenbildung insbesondere durch die Aufheizgeschwindigkeit und die Verweildauer des Brennguts im Vorcalcinationsbereich und in der Sinterzone, die Höhe der Sintertemperatur, die Kühlgeschwindigkeit in der Vorkühlzone des Ofens und im Klinkerkühler, die Ofenatmosphäre (bzw. oxidierende Brennbedingungen) und gegebenenfalls auch Kreisläufe von Nebenbestandteilen wie z. B. von Alkalien und Schwefel beeinflusst [SPR 90].



Bei der Wahl eines geeigneten Aufgaborte für alternative Rohstoffe in den Klinkerbrennprozess sind daher folgende zusätzliche Aspekte zu berücksichtigen:

- ausreichende Mahlfeinheit des Rohstoffs (Vorzerkleinerung, Mahlung)
- ausreichend gute Einmischung in den Brenngutstrom (Homogenisierung)
- Aufheizgeschwindigkeit und Verweildauer in der Sinterzone
- bei Calciumträgern: Aufheizgeschwindigkeit und Verweildauer im Vorcalcinationsbereich
- oxidierende Brennbedingungen

Je näher der Aufgabort an der für die Klinkerphasenbildung maßgeblichen Sinterzone liegt (z. B. Ofeneinlauf, Ofenkopf), desto kritischer können sich diese Aspekte auf die Klinkerqualität auswirken. Entsprechend ist eine genauere Vorabprüfung im Einzelfall erforderlich. Hierzu gehören Vorversuche mit umfangreichen Untersuchungen der Klinkerqualität. Gegebenenfalls sind zusätzliche verfahrenstechnische Maßnahmen (z. B. Verbesserung der Einmischung oder der Mahlfeinheit) in Erwägung zu ziehen.

### **7.3.1 Qualitätssicherung der Rohstoffe**

Eine unkontrollierte Änderung der Eigenschaften eines alternativen Rohstoffs kann trotz unveränderter chemischer Zusammensetzung der übrigen eingesetzten Rohmaterialien das Verhalten des Brennguts beim Calcinieren, beim Sintern und beim Kühlen verändern. Da dies hinsichtlich der physikalischen Eigenschaften des Klinkers oder der Eigenschaften, die für die hydraulische Reaktivität maßgebend sind, zu einer mehr oder weniger großen Streuung führen würde, ist der Qualitätssicherung der Rohmaterial-Eigenschaften eine hohe Bedeutung beizumessen.

Begleitstoffe in alternativen Rohstoffen, welche die Klinkerqualität und / oder den Ofenbetrieb beeinträchtigen können (Alkalien, Chlor, Schwefel, Phosphor, etc.) dürfen nur in begrenztem Umfang in das Ofensystem gelangen. Dies kann erhöhten Überwachungsaufwand erforderlich machen und / oder eine Begrenzung des Rohmaterialeinsatzes bedeuten.

### **7.3.1 Separate externe Mahlung**

Wenn der alternative Rohstoff eine nicht ausreichend hohe Mahlfeinheit aufweist und nicht homogen im Brenngut verteilt wird, kann eine Beeinträchtigung des Sinterverhaltens und der Klinkerqualität auftreten. Bei Rohstoffen der Si-Gruppe ist dies erfahrungsgemäß von hoher Relevanz. Gegebenenfalls kann eine separate externe Aufbereitung (Mahlung) eine Lösung darstellen [SPR 92].

Bei separater Feinmahlung im Zementwerk wäre gegebenenfalls auch zu prüfen, inwieweit die Abluft der Mühle als Verbrennungsluft im Drehrohfen genutzt werden kann, um freigesetzte organische Schadstoffe nachzuverbrennen.

### **7.3.2 Oxidierende Brennbedingungen**

Eine gute Klinkerqualität erfordert im Allgemeinen eine oxidierende Ofenatmosphäre. Andererseits wird aus wärmewirtschaftlichen Gründen und zur primären NO<sub>x</sub>-Minderung ein gerin-

ger Luftüberschuss angestrebt. Der Sauerstoffgehalt des Ofengases ist daher im Allgemeinen niedrig. Bei diesem geringen Sauerstoffüberschuss kann in bestimmten Bereichen des Ofens Kohlenmonoxid entstehen, das erst im weiteren Verlauf mit Sauerstoff in Kontakt kommt und zu Kohlendioxid verbrennt. Auf diese Weise können örtlich reduzierende Brennbedingungen auftreten, obwohl das Abgas praktisch kein Kohlenmonoxid mehr enthält. Aber auch bei geringem Sauerstoffüberschuss kann es innerhalb der Klinkergranalien zu reduzierenden Bedingungen kommen, wenn die Rohstoffe oxidierbare Bestandteile enthalten (z. B. kohlenstoff- oder sulfidhaltige Verbindungen) oder nicht ausgebrannter Brennstoff im Gutbett verbleibt, und der Sauerstoffgehalt der Ofenatmosphäre nicht ausreicht, um auch im Inneren der Granalien oxidierende Bedingungen aufrechtzuerhalten. Reduzierendes Brennen kann die Zementfarbe wesentlich verändern, das Erstarren beschleunigen und die Festigkeit vermindern [SYL 81].

Bei der Wahl einer geeigneten Aufgabestelle für alternative Rohstoffe ist dieser Aspekt gegebenenfalls zu berücksichtigen. Bei Aufgabe am Ofeneinlauf oder den Ofenkopf sind gegebenenfalls geeignete Maßnahmen in Erwägung zu ziehen (z. B. Mengenbegrenzung, feinere Aufbereitung, Optimierung der Zuführung, Aufgabe über eine Vorbrennkammer für grobstückige Brennstoffe).

## 8 Allgemeine Handlungsempfehlungen – Prüfliste

Die vorhergehenden Betrachtungen haben gezeigt, dass der Klinkerbrennprozess vielfältige Möglichkeiten zur sicheren und umweltfreundlichen Verwertung alternativer Rohmaterialien bietet. Gleichwohl bedarf es einer sorgfältigen Prüfung, Planung und Qualitätskontrolle sowohl im Vorfeld als auch im Dauerbetrieb, insbesondere wenn Materialien eingesetzt werden, die Schwermetalle und / oder (hoch-)toxische organische Verbindungen in relevanten Konzentrationen enthalten. Aufbauend auf den gewonnenen Erkenntnissen werden nachfolgend konkrete Handlungsempfehlungen für den zukünftigen Einsatz alternativer Rohstoffe erarbeitet. Die in **Bild 8-1** dargestellte Matrix kann herangezogen werden, um festzulegen, welche Maßnahmen und Prüfschritte in Abhängigkeit von der Rohstoffcharakteristik und den gegebenenfalls vorhandenen Vorkenntnissen und Informationen erforderlich sind. In den nachfolgenden Kapiteln werden die jeweiligen Schritte ausführlich erläutert.

### 8.1 Informationen zu Herkunft, Art und Menge

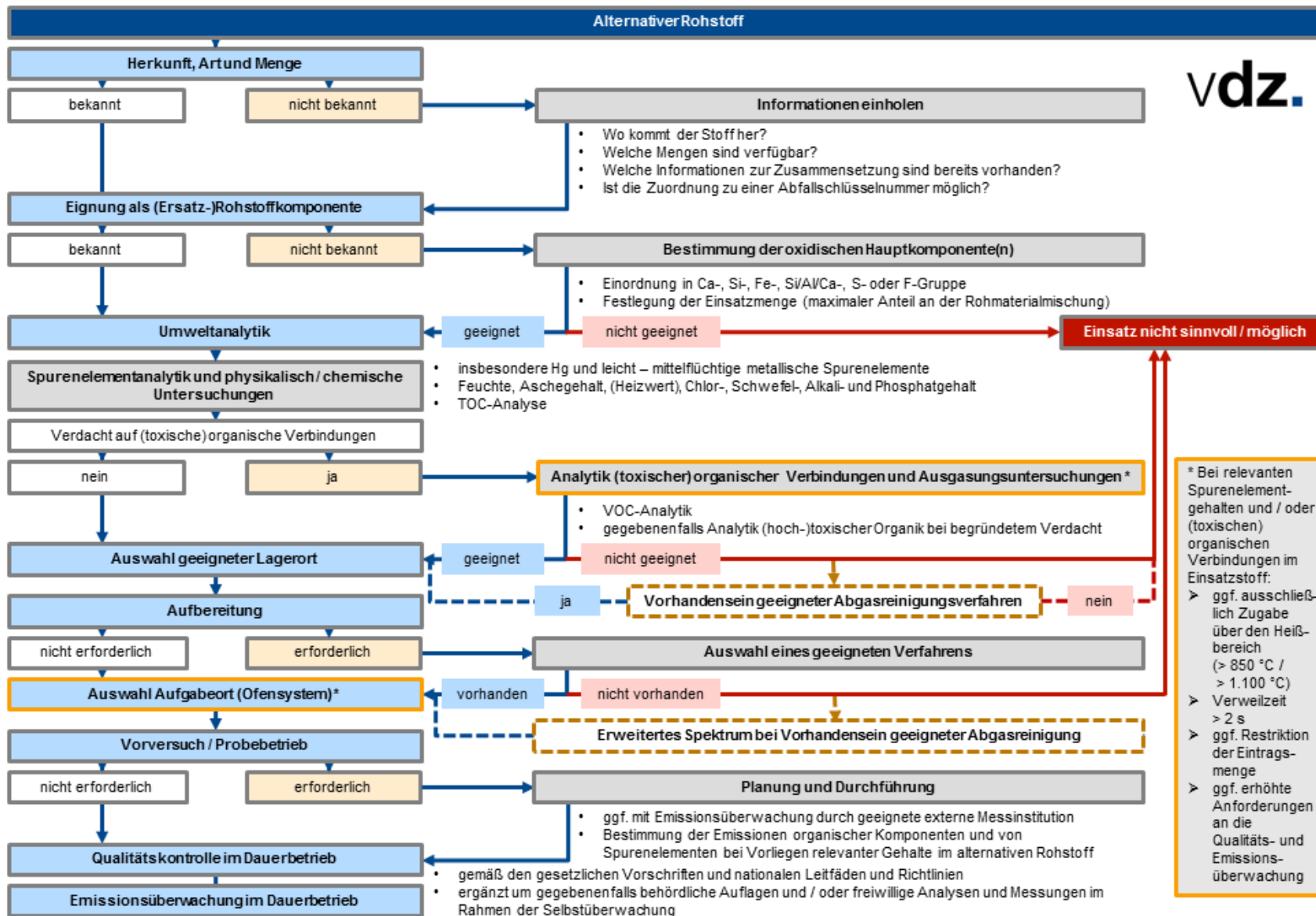
An erster Stelle steht die Beurteilung des alternativen Rohstoffes auf Basis der bereits vorhandenen Informationen. Handelt es sich dabei um einen alternativen Rohstoff, der bereits seit langem in der Zementindustrie eingesetzt wird, kann aufgrund der vorhandenen Erfahrungswerte und Informationen von einer grundsätzlichen Einsatzbarkeit ausgegangen werden.

Zunächst sollten Art und Herkunft des Materials geklärt werden (z. B. Reststoff aus einem industriellen Herstellungsprozess oder kontaminiertes Bodenmaterial von einer Deponie). Weiterhin sollten (grobe) Angaben zur Homogenität des Materials vorhanden sein. So ist bei anfallenden Reststoffen aus definierten industriellen Prozessen eine gleichbleibend homogene Zusammensetzung zu erwarten. Hingegen kann die Zusammensetzung von kontaminiertem Bodenmaterial unter Umständen stark schwanken.

Liegt bereits die Zuordnung zu einer Abfallschlüsselnummer vor, so lassen sich bereits definierte Vorgaben zur Qualitätskontrolle und Analytik daraus ableiten; je nachdem, ob es sich um einen gefährlichen oder nicht gefährlichen Abfall handelt.

Auch die Menge des zu verwertenden Materials bestimmt letztendlich die Vorgaben zur erforderlichen Analytik und Qualitätsüberwachung. Daher sollte zunächst geklärt werden,

- ob der Reststoff einmalig oder regelmäßig zur Entsorgung anfällt und in welchen Mengen jeweils,
- ob die anfallende Menge aufgrund ihrer Größe einen dauerhaften Einsatz im Zementwerk erforderlich macht bzw. ermöglicht,
- mit welchem Zeithorizont gegebenenfalls bis zur vollständigen Entsorgung zu rechnen ist (für den Fall, dass der Stoff nicht dauerhaft anfällt).



**Bild 8-1** Prüfschema zur Ableitung von Maßnahmen zur sicheren Verwertung alternativer Rohmaterialien beim Zementherstellungsprozess

## 8.2 Prüfung auf Eignung zur Zementherstellung

Im nächsten Schritt sollte geprüft werden, ob das Material als Rohstoffsubstitut bei der Zementklinkerherstellung geeignet ist. Hierzu können an einer bzw. mehreren repräsentativen Proben zunächst die Anteile insbesondere von CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) ermittelt werden, um eine Zuordnung zur Ca-, Si-, Fe-, Si/Al/Ca-, S- oder F-Gruppe zu ermöglichen (siehe Kapitel 2.1). Die Zusammensetzung beeinflusst außerdem die spätere Einsatzmenge bzw. den Anteil an der Rohmaterialmischung entsprechend der gewünschten Klinkerqualität.

## 8.3 Prüfung auf umweltrelevante Inhaltsstoffe

Wird das Material entsprechend Kapitel 8.2 als geeignetes Rohstoffsubstitut eingestuft und können erste Angaben zu den voraussichtlich eingesetzten Mengenströmen (in t/h oder t/d) getroffen werden, sollten weitere Analysen zur Bestimmung umweltrelevanter Inhaltsstoffe folgen. Hierzu sollten im Vorfeld möglichst umfassende Informationen zu Art und Herkunft des alternativen Rohstoffes eingeholt werden (siehe Kapitel 8.1). Auf Basis dieser Kenntnisse kann eine sinnvolle Auswahl der zu analysierenden Komponenten und Stoffcharakteristika getroffen werden. Ist ein alternativer Rohstoff bereits gut bekannt und liegen hinreichend Erfahrungswerte zum Einsatz beim Klinkerbrennprozess vor (z. B. Gießereialtsand) so lässt sich der Analysenumfang recht gut eingrenzen. Bei unbekanntem Stoffen muss die Auswahl aufgrund der vorhandenen Kenntnisse abgeschätzt und unter Umständen erweitert werden.

Zur Abschätzung der Gehalte an Schwermetallen in den jeweiligen Stoffen und der Ableitung entsprechender Emissionen und der Ausbildung relevanter Kreisläufe (z. B. Hg) sind Analysen mit den entsprechenden Verfahren der Elementanalytik (z. B. ICP und AAS) erforderlich. Liegen die entsprechenden Analysendaten vor, so kann der zusätzliche bzw. veränderte Eintrag an Spurenelementen bei Einsatz des alternativen Rohstoffs ins Ofensystem berechnet werden. Über entsprechende Emissionsfaktoren (siehe Kapitel 5.2 und **Tabelle 5-1**) können die Auswirkungen auf die Emissionssituation prognostiziert werden. Die Auswirkungen auf die Emissionssituation für Hg können (mit Kenntnis weiterer technischer Randbedingungen an der jeweiligen Ofenanlage) in Form einer Hg-Kreislaufrechnung abgeschätzt werden (siehe Kapitel 5.2.2). Anhand der Ergebnisse lässt sich so außerdem ermitteln, ob gegebenenfalls weitere Minderungsmaßnahmen und / oder eine Begrenzung der Stoffströme von vorneherein erforderlich ist.

Zur weiteren Beurteilung der physikalischen, chemischen und Umwelt- Eigenschaften werden bestimmt:

- die Materialfeuchte (zur Beurteilung des spezifischen Energiebedarfs und zur Wahl des Aufgaborte)
- der Aschegehalt (zur Beurteilung der Einflussnahme auf die Klinkerqualität)
- die Korngrößenverteilung (zur Beurteilung der physikalischen Beschaffenheit und der Klinkerqualität),
- der Heizwert (einige Materialien, wie z. B. getrockneter Klärschlamm dienen sowohl als Roh- als auch als Brennstoffsubstitut),

- die Chlor-, Schwefel-, Alkali- und Phosphatgehalte (zur Beurteilung der Klinkerqualität und zur Vermeidung von Ansatzbildung durch Stoffkreisläufe),
- der Gehalt an Sulfid-, Schwefel- und Ammoniumverbindungen (zur weitergehenden Beurteilung der Umweltrelevanz),
- der TOC-Gehalt (zur Abschätzung des Gehalts an organischen Verbindungen).

Als „Mindestprogramm“ empfohlen sind Analysen zur Bestimmung der Gehalte an relevanten metallischen Spurenelementen (Hg, Cd, Tl, Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V und Sn), die Bestimmung der Materialfeuchte, des Aschegehalts, des Gehalts an Chlor und Schwefel sowie der Summenparameter TOC (siehe **Tabelle 8-1**).

Wenn der Verdacht besteht oder nicht sicher ausgeschlossen werden kann, dass ein alternativer Rohstoff auch relevante Gehalte an (toxischen) organischen Verbindungen aufweist, sollten weitere Untersuchungen durchgeführt werden.

Zur Abschätzung möglicher Emissionen an organischen Verbindungen wird empfohlen, neben dem TOC-Gehalt den Summenparameter VOC zu bestimmen. Der Gehalt an organischem Gesamtkohlenstoff (TOC) lässt zunächst keine Aussage über die Flüchtigkeit der organischen Bestandteile unter Temperatureinfluss zu. Leichtflüchtige Bestandteile (VOC) werden unter vergleichsweise niedrigen Temperaturen freigesetzt; stabilere organische Verbindungen können bei höheren Temperaturen zu Kohlenmonoxid und Kohlendioxid oxidiert werden.

Zur Bestimmung der freisetzbaren flüchtigen Anteile an organischem Gesamtkohlenstoff können mit Hilfe einer Ausgasungsapparatur die bei der Vorwärmung des Rohmehls ablaufenden Vorgänge simuliert werden. Dabei wird eine Feststoffprobe von Umgebungstemperatur auf bis zu 1.000 °C erhitzt und mit einem synthetischen Gasgemisch überströmt, das aus 3 Vol.-% Sauerstoff, 30 Vol.-% Kohlendioxid, Rest Stickstoff besteht. Diese Gaszusammensetzung entspricht näherungsweise den Bedingungen im Vorwärmer einer Drehofenanlage. Die flüchtigen Verbindungen werden aus dem Untersuchungsmaterial freigesetzt, reagieren teilweise mit Sauerstoff und gelangen mit dem Gasstrom in die nachgeschalteten Gasanalytoren. Dort erfolgt die Bestimmung von Gesamtkohlenstoff in Abhängigkeit von der Temperatur. Der VOC-Gehalt in der Ausgasungsapparatur wird mit Hilfe eines Flammenionisationsdetektors (FID) gemessen. Durch Integration des Messsignals über die untersuchte Temperaturspanne kann auf die spezifischen Emissionen für VOC in mg/kg Probe rückgeschlossen werden. Die Umrechnung von „mg/kg Probe“ auf „mg/m<sup>3</sup> Abgas“ kann dann mit Hilfe des spezifischen Abgasvolumenstroms erfolgen. Die Korrelation der Emission von Gesamtkohlenstoff in Abhängigkeit von der Abgastemperatur gibt erste Hinweise auf den geeigneten Aufgabeort des alternativen Rohmaterials ins Ofensystem.

Liegen Informationen darüber vor, dass das Material mit (hoch-)toxischen organischen Verbindungen belastet ist (z. B. bei kontaminierten Böden), so sind weitere Analysen durchzuführen. Bei relevanten Gehalten an toxischen organischen Verbindungen beschränkt dies nicht nur die maximal mögliche Einsatzmenge sondern insbesondere auch die Wahl des Aufgabeortes ins Ofensystem. Als „Mindestprogramm“ empfohlen sind Analysen zur Bestimmung der Gehalte an folgenden (hoch-)toxischen Verbindungen: PCCD/F, PCB, LCKW (leichtflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe), BTEX, PAK inklusive Benzo(a)pyren (siehe ebenfalls **Tabelle 8-1**).

Außerdem spielt der Gehalt an Halogenen eine Rolle, um die Ausbildung halogenorganischer Verbindungen beurteilen zu können. Bei einem Gehalt an halogenierten organischen Stoffen (berechnet als Chloride) von > 1 Gew.-% sind Verbrennungstemperaturen von mindestens 1.100 °C bei einer Verweilzeit von mindestens 2 Sekunden gesetzlich vorgeschrieben, um eine vollständige Zerstörung der chlorierten Verbindungen zu gewährleisten (siehe Kapitel 4.1). Aber auch bei hochtoxischen organischen Verbindungen mit einem Chlorgehalt < 1 Gew.-% kann eine Verbrennungstemperatur von mindestens 1.100 °C bei einer Verweilzeit von mindestens 2 Sekunden erforderlich sein. Dies gilt insbesondere dann, wenn die Zersetzung der organischen Komponente erst bei entsprechend hohen Temperaturen stattfindet.

**Tabelle 8-1** Vorschlag für ein **Mindestprogramm** an Analysen zur Prüfung auf umweltrelevante Inhaltsstoffe bei Einsatz alternativer Rohstoffe

	Alternativer Rohstoff		
	alle alternativen Rohstoffe	zusätzlich bei Verdacht auf Vorhandensein relevanter organischer Bestandteile	zusätzlich bei Verdacht auf Vorhandensein (hoch-)toxischer organischer Bestandteile
Spurenelemente	Hg, Cd, Tl, Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V und Sn		
physikalisch / chemische Eigenschaften	Feuchte, Asche, Chlor, Schwefel		
organische Inhaltsstoffe	TOC	VOC	
(hoch-)toxische organische Inhaltsstoffe			PCCD/F, PCB, LCKW, BTEX, PAK inklusive Benzo(a)pyren

#### 8.4 Lagerung, Aufbereitung und Vorbehandlung (Arbeitssicherheit und Umweltschutz)

Ergeben die vorhergehenden analytischen Untersuchungen, dass der Einsatz eines alternativen Rohstoffs im Klinkerbrennprozess grundsätzlich geeignet ist, sollten Verfahren zum sicheren Handling und zur umweltfreundlichen und geeigneten (Zwischen-)Lagerung im Zementwerk geplant und festgelegt werden. Dabei stehen die Aspekte Arbeitssicherheit und Umweltschutz im Vordergrund. Für jeden eingesetzten Stoff wird empfohlen, eine entsprechende Analyse der möglichen Umwelt- und Gesundheitsauswirkungen vorzunehmen. Die Erkenntnisse sollten in leicht verständlicher Form schriftlich dokumentiert und im Vorfeld sowohl an Mitarbeiter, als auch Behörden und Notfallhelfern (z. B. örtliche Feuerwehr) bereitgestellt und kommuniziert werden. Insbesondere bei alternativen Rohmaterialien mit umwelt- und gesundheitsrelevanten Inhaltsstoffen sollten entsprechende Notfallpläne entwickelt werden, die in regelmäßigen Abständen überprüft und aktualisiert werden. Außerdem muss persönliche Schutzausrüstung bereitgestellt werden.

Bei der Lagerung alternativer Rohmaterialien sollten entsprechende Umwelt-, Brand- und Explosionsschutzmaßnahmen berücksichtigt werden. Bei sehr feuchtem Material sind gegebenenfalls grundwassergesicherte Lagerflächen oder Behälter erforderlich. Bei sehr trockenem, feinkörnigem Material hingegen kann mit entsprechenden Maßnahmen (Einhausung,

Luftabzug und Filtration) der Entstehung diffuser Staubemissionen vorgebeugt werden. In **Bild 8-2** sind verschiedene Beispiele für die Lagerung alternativer Rohmaterialien in einem Zementwerk gezeigt.



**Bild 8-2** Beispiele für die Lagerung alternativer Rohmaterialien im Zementwerk (Quelle: VÖZ)

Die physikalische Konsistenz des Materials legt fest, ob es einer Aufbereitung (Mahlung) vor der Zugabe ins Ofensystem bedarf und welche Dosiersysteme in Frage kommen (siehe Kapitel 7.2.1).

Ist eine Aufmahlung erforderlich, so würde sich die Aufgabe über die Rohmühle anbieten (siehe auch Kapitel 7.2.2). Dies erfordert allerdings eine sehr gründliche Vorprüfung und den sicheren Ausschluss der Entstehung und Freisetzung von organischen Verbindungen. Sind relevante (toxische) organische Verbindungen enthalten, ist die Zugabe über den Rohmehlpfad aus Umweltschutzgründen ausgeschlossen. Alternativ kann eine thermische Vorbehandlung und / oder Aufmahlung mit entsprechender Abgasnachbehandlung in Erwägung gezogen werden. Bei separater Feinmahlung im Zementwerk wäre gegebenenfalls auch zu



prüfen, inwieweit die Abluft der Mühle als Verbrennungsluft im Drehrohfen genutzt werden kann, um freigesetzte organische Schadstoffe nachzuverbrennen.

## 8.5 Wahl des geeigneten Aufgabeortes

Bei der Wahl des geeigneten Aufgabeortes sind schließlich insbesondere die nachfolgend aufgeführten Aspekte zu beachten:

- Chemische Zusammensetzung des alternativen Rohstoffs (relevante Gehalte an organischen Verbindungen und metallischen Spurenelementen; gegebenenfalls Einstufung als gefährlicher Abfall)
- Materialbeschaffenheit
- Temperatur und Verweilzeit am Aufgabeort (Gasphase)
- Vorhandene bzw. vorzusehende Dosiersysteme und Brenner
- Vorhandene Abgasreinigungseinrichtungen (z. B. SCR, RTO)
- Sonstige technische Randbedingungen am Aufgabeort (z. B. Vorhandensein eines Bypasses)

Prinzipiell besteht die Möglichkeit der Zugabe über den Rohmehlpfad, über den Calcinator (sofern vorhanden), über den Ofeneinlauf (Steigschacht oder Mehlleitung) sowie den Hauptbrenner am Ofenkopf (siehe Kapitel 7.2). Dabei wird die Auswahl in hohem Maße durch die chemische und physikalische Zusammensetzung des alternativen Rohmaterials bestimmt. Materialien mit hohem Anteil an organischen Verbindungen und / oder toxischen Komponenten dürfen nicht über die Rohmühle aufgegeben werden (es sei denn es sind entsprechend geeignete Abgasreinigungseinrichtungen installiert, die den Abbau dieser Komponenten sicher stellen), sondern müssen direkt in den Heißbereich eingebracht werden, um die entsprechenden Temperaturen und Verweilzeiten zur vollständigen Zerstörung organischer Komponenten zu gewährleisten (siehe auch rechtliche Rahmenbedingungen in Kapitel 4.1).

Bestehen Unsicherheiten hinsichtlich des Temperaturprofils und der Verweilzeiten, sind im Vorfeld entsprechende Messungen vorzunehmen (unter Berücksichtigung der messtechnischen Hinweise entsprechend Kapitel 8.8.4). Die Einhaltung der erforderlichen Mindesttemperaturen (850 bzw. 1.100 °C) sollte durch entsprechende kontinuierliche Messeinrichtungen überprüft werden, so dass im Falle einer Unterschreitung der Mindesttemperatur (z. B. aufgrund einer Betriebsstörung), die Beschickung automatisch und schnellstmöglich gestoppt werden kann.

In **Tabelle 8-2** sind die unterschiedlichen Aufgabeorte charakterisiert, basierend auf den ausführlichen Erläuterungen in Kapitel 7.2.

**Tabelle 8-2** Charakterisierung unterschiedlicher Aufgäbeorte für alternative Rohmaterialien

	<b>Rohmühle</b>	<b>Calcinator</b>	<b>Ofeneinlauf (Steigschacht)</b>	<b>Ofeneinlauf (Mehlleitung)</b>	<b>Ofenkopf (Hauptbrenner)</b>
Materialbeschaffenheit	für Materialien, die gemahlen werden müssen und nicht zu feucht sind	für flugfähige Materialien	für nicht flugfähige Materialien (z. B. aufgrund hoher Feuchte)	für nicht flugfähige Materialien (z. B. wegen Grobstückigkeit)	für blasfähige Materialien, die nicht gemahlen werden müssen
Zugabe / Dosierung	Zwischenlagerung im Rohmehlsilo Aufgabe über oberste Zyklonstufe	über Calcinatorbrenner oder über Blasschächte, Förderschnecken, Schütten	über Fallschacht (z. B. mit Altreifen) oder über Ofeneinlaufbrenner (Einblasen)	in die Mehlleitung der untersten Zyklonstufe	über Hauptbrenner und gegebenenfalls auch über separates Einblasrohr
Materialien mit relevanten Gehalten organischer Verbindungen	ungeeignet *	geeignet, wenn Temperatur und Verweilzeit ausreichend hoch	geeignet	geeignet	geeignet
Materialien mit relevanten Gehalten toxischer / halogenorganischer Verbindungen	ungeeignet *	i. d. R. ungeeignet	geeignet, wenn Temperatur und Verweilzeit ausreichend hoch	geeignet, wenn Temperatur und Verweilzeit ausreichend hoch	geeignet
Temperaturbereich (Gasphase)	50 – 120 °C (Rohmühle) und 300 – 500 °C (oberste Zyklonstufe)	850 – 900 °C (lokal höhere Temperaturen bei einigen Bauarten)	ca. 1.100 – 1.200 °C	ca. 1.100 – 1.200 °C	bis zu 2.000 °C
Verweilzeit (Gas)	einige Sekunden (in der Mühle)	3 – 4 s (längere Verweilzeiten bei einigen Bauarten)	ca. 2 s (abhängig von Geometrie des Steigschachts und des Ofeneinlaufs)	ca. 2 s (abhängig von Geometrie des Steigschachts und des Ofeneinlaufs)	> 2 s (6 – 8 s > 1.200 °C)
Vorteile	Aufmahlung und gute Durchmischung mit dem Rohmaterial	Sauerstoffüberangebot gute Durchmischung mit Hauptbrenngutstrom	Sauerstoffüberangebot hohe Temperaturen	geringe Aufwirbelung; sicherer Transport in das heiße Drehrohr Richtung Sinterzone	Sauerstoffüberangebot, lange Verweilzeiten bei hohen Temperaturen
Zu beachten	Mögliche Freisetzung organischer Verbindungen	Ausreichende Flugfähigkeit der Einsatzstoffe	Einfluss von Bypassanlagen	Einfluss von Bypassanlagen	Beeinflussung der Flamme / Wärmeübertragung in Sinterzone
Zu kontrollieren (im Betrieb)		Ansatzbildung und innere Stoffkreisläufe	Ansatzbildung, O <sub>2</sub> -Gehalt im Ofeneinlauf und homogene Einbindung in den Klinker	O <sub>2</sub> -Gehalt im Ofeneinlauf und homogene Einbindung in den Klinker	homogene Einbindung in den Klinker

\* bei Vorhandensein spezieller Abgasreinigungseinrichtungen (z. B. SCR-Verfahren oder thermische Nachverbrennung) kann der Einsatz in der Rohmühle bedingt geeignet sein

## 8.6 Probetrieb

Liegen nur wenige oder keine Erfahrungen zum Einsatz eines alternativen Rohmaterials im Klinkerbrennprozess vor, so ist ein Probetrieb empfehlenswert. Dies gilt insbesondere auch dann, wenn gegebenenfalls verschiedene Aufgäbeorte in Betracht kommen. Anhand von Vorversuchen über einen begrenzten Zeitraum mit zunächst geringen und dann schrittweise ansteigenden Einsatzmengen (bis zur zukünftig geplanten maximalen Menge) sowie der parallelen Überwachung der Emissionen (gegebenenfalls mit Unterstützung durch ein externes Messinstitut – siehe auch Kapitel 8.8) und der Klinkerqualität können die Auswirkungen auf Ofenbetrieb, Emissionssituation und Klinkerqualität gezielt beurteilt und beeinflusst werden. Eine bewusst engmaschige Überwachung im Probetrieb erlaubt außerdem eine sinnvolle ökonomische und ökologische Festlegung von Maßnahmen zur Qualitäts- und Emissionsüberwachung für den späteren Dauerbetrieb. Bezüglich leichtflüchtiger Schwermetalle ist die Beeinflussung von Kreisläufen in der Ofenanlage bei der Versuchsplanung zu berücksichtigen.

## 8.7 Qualitäts-Kontrolle im Probe und Dauerbetrieb

Neben der emissionsseitigen Überwachung (siehe Kapitel 8.8) ist die Überwachung und Kontrolle auf der Eintragsseite von entscheidender Relevanz zur Begrenzung und Vermeidung möglicher (negativer) Umweltauswirkungen durch den Einsatz alternativer Rohmaterialien. Dies gilt insbesondere für den Gehalt an Schwermetallen und / oder (toxischen) organischen Verbindungen. Die Emissionen dieser Komponenten können – aufgrund des Fehlens entsprechender Messtechnik zur kontinuierlichen Überwachung – meist nur im Rahmen regelmäßig wiederkehrender diskontinuierlicher Emissionsmessungen ermittelt werden. Aus diesem Grund sind insbesondere bei Einsatz entsprechend belasteter Materialien unter Umständen Messungen in kürzeren Abständen (als gesetzlich vorgeschrieben) zu empfehlen (siehe Kapitel 8.8). Genauso wichtig ist allerdings eine gleichbleibende Qualität der eingesetzten Materialien mit geringen Schwankungen der chemischen Zusammensetzung und definierten Obergrenzen (Maximal- oder Perzentilwerte) für Schwermetallgehalte und organische Verbindungen. Nur dann ist eine Übertragung der Ergebnisse aus den Emissionsmessungen auf den Dauerbetrieb möglich.

Hierzu ist die Erarbeitung eines Qualitätsmanagementkonzepts auf Basis der gesetzlich vorgeschriebenen Regelungen sowie einschlägigen Leit- und Richtlinien erforderlich (siehe Kapitel 4.1). Die wichtigsten Schritte, deren Berücksichtigung im Zusammenhang mit der Erstellung eines entsprechenden Konzepts empfohlen wird, sind nachfolgend aufgeführt.

1. Eingangskontrolle, dies beinhaltet u. a.
  - Prüfung der Herkunft des Stoffes
  - Prüfung der Angaben des Lieferanten
  - Prüfung der Deklaration der Zusammensetzung
  - Visuelle Prüfung
2. Probenahme

Um eine konstante Qualität des Einsatzstoffes zu gewährleisten sollten regelmäßige Probenahmen und Analysen durchgeführt werden. Dabei wird empfohlen, für jeden

Einsatzstoff einen entsprechenden Probenahmeplan zu erarbeiten. Um eine repräsentative Probe zu erhalten, sollten die Vorgaben entsprechend der nationalen Verordnungen, Richt- und Leitlinien berücksichtigt werden (siehe auch Kapitel 4.1.2.1).

### 3. Regelmäßige Analysen

Die Einsatzstoffe sollten regelmäßig und für jede neue Abfallcharge auf ihre Zusammensetzung hin analysiert werden. Hierzu kommen nur geeignete und entsprechend akkreditierte Laboratorien in Frage. Sofern nicht gesetzlich und / oder im Genehmigungsbescheid anderweitig vorgeschrieben, richten sich die Vorgaben zu Dauer, Häufigkeit und Analyseverfahren nach den Vorgaben der nationalen Richt- und Leitlinien. Enthält ein alternatives Rohmaterial relevante Gehalte an Schwermetallen und / oder (toxischen) organischen Verbindungen sollte die Analysehäufigkeit gegebenenfalls erhöht werden. Dies gilt insbesondere auch für den Fall, wenn die Zusammensetzung eines Stoffes (z. B. „Hot Spots“ bei kontaminierten Böden) unter Umständen stark schwankt.

Regelmäßige Analysen beinhalten insbesondere Untersuchungen zu

- Heizwert und Feuchte
- Chlor-, Schwefel-, Alkali-, Phosphatgehalt
- Gehalt an relevanten Metallen und Halogenen
- gegebenenfalls Gehalt an relevanten (toxischen) organischen Inhaltsstoffen

Die Probenaufbereitung sowie die Wahl der Bestimmungsverfahren sollten entsprechend der national vorliegenden Normen erfolgen. Für jeden Einsatzstoff kann somit ein angemessener Beurteilungsnachweis mit Angaben u. a. zur Einstufung, Art, Herkunft, Menge, Probenaufbereitung- und Bestimmungsverfahren, Analyseergebnisse, Gültigkeitsdauer etc. erstellt werden.

### 4. Vorgehensweise bei nicht adäquater Lieferung

Mit dem Lieferanten sollte die Zusicherung der qualitativ hochwertigen Zusammensetzung vertraglich festgelegt und in regelmäßigen Abständen überprüft, kontrolliert und gegebenenfalls angepasst werden. Es sind nur Lieferanten zu wählen, die über entsprechende Qualifikationen und Lizenzen verfügen. Für den Fall einer nicht adäquaten Lieferung sollte eine entsprechende Vorgehensweise mit dem Lieferanten verhandelt werden (kostenfreie Rücknahme, weitere Analysen, Lieferung einer neuen Charge etc.).

Sämtliche Vorgänge sollten in geeigneter Weise nachvollziehbar dokumentiert werden. Wird ein Qualitäts- und Umweltmanagementsystems am Standort vorgehalten (gegebenenfalls erweitert um ein Arbeits- und Gesundheitsschutzmanagementsystem) kann dies entsprechend hierfür genutzt werden.

Die Mindestanforderungen an ein Qualitätsmanagementsystem sind in der DIN EN ISO 9001 festgelegt. Es zielt darauf ab, Produkte und Dienstleistungen bereitzustellen, die sowohl Anforderungen und Erwartungen der Kunden, als auch der Behörden erfüllen. Zugleich soll das Managementsystem einen stetigen Verbesserungsprozess garantieren und die Qualität der eigenen Produkte und Dienstleistungen steigern. Hierfür werden alle unternehmensrelevanten Prozesse zunächst festgehalten, um sie in regelmäßigen Abständen überprüfen und optimieren zu können.

Umweltmanagementsysteme gemäß DIN EN ISO 14001 koordinieren und steuern umweltrelevante Aktivitäten von Unternehmen, indem sie Anforderungen und Ziele sowie die nötigen Prozesse zu ihrer Erfüllung und Überwachung festhalten. Damit können sie das Unternehmen bei der Reduzierung seiner Umweltauswirkungen unterstützen und somit u. a. langfristigen Unternehmenserfolg garantieren. Die Vermeidung von Abfall, Wasser, Energie und Verpackungsmaterial sowie ein vermindertes Haftungsrisiko bei potenziell gesundheits- oder umweltgefährdender Prozesse wirken sich in den meisten Fällen nicht nur positiv auf die Umwelt, sondern auch auf die Wettbewerbsfähigkeit der Unternehmen aus.

Hat ein Unternehmen zusätzlich den weltweit anerkannten Standard OHSAS 18001 (Arbeits- und Gesundheitsschutz) eingeführt, so kann dieses Instrument genutzt werden, um die Arbeitssicherheit im Unternehmen weiter zu steigern und dadurch das Vertrauen von Beschäftigten und Kunden zu gewinnen. Die Vermeidung von Unfällen schützt nicht nur die Gesundheit der eigenen Mitarbeiter und Mitarbeiterinnen, sondern verhindert auch finanzielle Schäden sowie Imageverlust eines Unternehmens.

Der Großteil der dargestellten Prüf- und Qualitätssicherungsmaßnahmen wird über entsprechende Managementsysteme automatisch berücksichtigt.

## **8.8 Überwachung der Emissionen**

### **8.8.1 Gesetzliche Vorgaben**

Die Überwachung der Emissionen ist in internationalen und nationalen Regelwerken streng geregelt. Auf internationaler Ebene sind die entsprechenden Anforderungen in Anhang VI, Teil 6 der Richtlinie über Industrieemissionen [EU-RL 10] festgelegt. Darin ist die kontinuierliche Messung der Komponenten

- NO<sub>x</sub>,
- CO,
- Gesamtstaub,
- organisch gebundener Gesamtkohlenstoff (TOC),
- HCl,
- HF und
- SO<sub>2</sub> vorgeschrieben.

Weiterhin müssen Betriebsmessgrößen wie die Temperatur an einer repräsentativen Stelle des Brennraums, die Sauerstoffkonzentration, Druck, Temperatur und Wasserdampfgehalt des Abgases kontinuierlich überwacht werden. Kann der Betreiber einer Abfallmitverbrennungsanlage nachweisen, dass die Konzentrationen von HCl, HF oder SO<sub>2</sub> in jedem Fall unterhalb des jeweiligen Emissionsgrenzwertes liegen (siehe Kapitel 4.2.1) kann auf eine kontinuierliche Messung verzichtet werden.

Mindestens zweimal jährlich ist die diskontinuierliche Messung von Schwermetallen und Dioxinen und Furanen vorgeschrieben. Während der ersten 12 Betriebsmonate sind diese Messungen mindestens alle drei Monate vorzunehmen [EU-RL 10]. In [CSI 12] wird empfohlen, bei signifikanten Änderungen im Ofenbetrieb (wie beispielsweise auch der Einsatz neuer al-

ternativer Rohmaterialien) die diskontinuierlichen Messungen im Abstand von 6 Monaten zu wiederholen.

Im Hinblick auf die Einhaltung der Verbrennungsbedingungen zur vollständigen Zerstörung organischer Inhaltsstoffe sind Mindesttemperatur und Sauerstoffgehalt der Abgase in geeigneter Weise mindestens einmal bei Inbetriebnahme und unter den voraussichtlich ungünstigsten Betriebsbedingungen (maximal mögliche Ofenauslastung, Zustand höchster Emissionen, maximal möglicher Einsatz alternativer Roh- und Brennstoffe) zu überprüfen.

Auf internationaler Ebene existieren außerdem Richt- und Leitlinien, wie die CSI Guidelines for Emissions Monitoring and Reporting in the Cement Industry [CSI 12], die die entsprechenden Vorgaben für die Praxis konkretisieren. Im Anhang der CSI Guidelines sind die empfohlenen Standards für Messung, Probenahme und Analytik aufgeführt. Diese umfassen

- ISO Standards ([www.iso.org](http://www.iso.org))
- US-EPA-Methoden ([www.epa.gov](http://www.epa.gov))
- EN Standards ([www.cen.eu](http://www.cen.eu))

Kontinuierlich arbeitende Emissionsmesseinrichtungen in den Werken müssen regelmäßig von einer akkreditierten und behördlich anerkannten (notifizierten) Prüfstelle überwacht werden. Diese regelmäßige Überwachung umfasst zum einen eine jährliche Funktionsüberprüfung (AST - Annual Surveillance Test). Zusätzlich sind die Analysatoren mindestens alle drei Jahre einer erneuten Kalibrierung (QAL 2) zu unterziehen. Nähere Einzelheiten hierzu sind in der europäischen Norm EN 14181 festgelegt. Die Anwendung dieser Prüfnorm wird durch Anhang VI, Teil 6 der Industrie-Emissionsrichtlinie [EU-RL 10] europaweit verbindlich vorgeschrieben. Über die Ergebnisse der jährlichen Funktionsprüfungen als auch der Kalibrierungen sind durch die Prüfstelle Messberichte zu erstellen. Die gleichen Vorgaben gelten prinzipiell auch für die auf Grundlage der Industrie-Emissionsrichtlinie geforderten periodischen Messungen. Diese sind gleichfalls durch akkreditierte und behördlich anerkannte Prüfinstitute durchzuführen.

Wenn partikelförmige und gasförmige Emissionen gleichzeitig zu bestimmen sind (dies ist zum Beispiel der Fall bei Dioxinen und Furanen und sämtlichen Schwermetallen), schreibt das europäische Regelwerk zwingend eine isokinetische Probenahme in Verbindung mit einer Netzmessung vor. Das bedeutet, dass der komplette Kaminquerschnitt über zwei Messachsen an verschiedenen repräsentativen Messpunkten zu beproben ist.

Auf nationaler Ebene sind die Vorgaben der IER bezüglich der Emissionsüberwachung über die in Kapitel 4.2.2 aufgeführten Regelwerke umgesetzt und zum Teil weiter verschärft worden. Die folgende **Tabelle 8-3** zeigt eine Übersicht über die in Europa und in den Ländern Österreich und Deutschland vorgeschriebenen kontinuierlichen und diskontinuierlichen Emissionsmessungen.

**Tabelle 8-3** Europäische und nationale (Österreich, Deutschland) Vorschriften zur kontinuierlichen und diskontinuierlichen Emissionsüberwachung

	Europa <sup>1)</sup>	Österreich <sup>2)</sup>	Deutschland <sup>3)</sup>
Abgasvolumenstrom	k. A.	kontinuierlich	kontinuierlich
Abgasfeuchte	kontinuierlich <sup>4)</sup>	kontinuierlich <sup>4)</sup>	kontinuierlich <sup>4)</sup>
Abgastemperatur	kontinuierlich	kontinuierlich	kontinuierlich
Druck	kontinuierlich	kontinuierlich	kontinuierlich
Sauerstoffkonzentration	kontinuierlich	kontinuierlich	kontinuierlich
Brennraumtemperatur	kontinuierlich	kontinuierlich	kontinuierlich
Gesamtstaub	kontinuierlich	kontinuierlich	kontinuierlich
NO <sub>x</sub> (NO, NO <sub>2</sub> )	kontinuierlich	kontinuierlich <sup>8)</sup>	kontinuierlich <sup>8)</sup>
NH <sub>3</sub>	k. A.	k. A.	kontinuierlich <sup>12)</sup>
SO <sub>2</sub>	kontinuierlich <sup>5)</sup>	kontinuierlich	kontinuierlich <sup>5)</sup>
CO	kontinuierlich	kontinuierlich	kontinuierlich
TOC	kontinuierlich	kontinuierlich	kontinuierlich
HCl	kontinuierlich <sup>5)</sup>	kontinuierlich <sup>9)</sup>	kontinuierlich <sup>5)</sup>
HF	kontinuierlich <sup>5)</sup>	kontinuierlich <sup>9)</sup>	kontinuierlich <sup>5)</sup>
Hg	diskontinuierlich 2x jährlich <sup>6)</sup>	kontinuierlich <sup>10)</sup>	kontinuierlich <sup>13)</sup>
Metalle	diskontinuierlich 2x jährlich <sup>6)</sup>	diskontinuierlich 2x jährlich <sup>11)</sup>	diskontinuierlich 3x jährlich
PCCD/F	diskontinuierlich 2x jährlich <sup>7)</sup>	diskontinuierlich 2x jährlich <sup>11)</sup>	diskontinuierlich 3x jährlich
Benzo(a)pyren			diskontinuierlich 3x jährlich
Funktionsüberwachung der automatisierten Messeinrichtungen (AST)	1x jährlich	1x jährlich	1x jährlich
Kalibrierung der automatisierten Messeinrichtungen	entsprechend CEN-, ISO- oder nationalen Normen	alle 3 Jahre	alle 3 Jahre
Verweilzeit, Mindesttemperatur und O <sub>2</sub> -Gehalt	mindestens 1x bei Inbetriebnahme	mindestens 1x bei Inbetriebnahme	mindestens 1x bei Inbetriebnahme

k. A.: keine Angabe

1) [EU-RL 10]; § 48 und Anhang VI, Teile 6 und 7

2) [AVV 13]; § 9 und Anlage 5

3) [BSchV 13]; §15, 16, 18

4) Bei Komponenten, die mit kontinuierlich arbeitenden Emissionsmessgeräten im trockenen Zustand gemessen werden, kann zur Bestimmung der Emissionskonzentration auf die gesonderte Analyse der Feuchte verzichtet werden.

5) Die Behörde kann beschließen, dass auf die kontinuierliche Messung verzichtet wird, wenn der Betreiber nachweisen kann, dass die Emissionen unter keinen Umständen höher sind als der Emissionsgrenzwert.

6) unter besonderen Voraussetzungen alle 2 Jahre; Anhang VI, Teil 6, Nr. 2.6

7) unter besonderen Voraussetzungen 1x jährlich; Anhang VI, Teil 6, Nr. 2.6

8) Auf die kontinuierliche Messung von NO<sub>2</sub> kann verzichtet werden, wenn der Anteil der NO<sub>2</sub>-Emissionen am NO<sub>x</sub> weniger als 5 % (gemäß [AVV 13]) bzw. 10 % (gemäß [BSchV 13]) beträgt.

9) Diskontinuierliche Messungen (2x jährlich) sind zulässig, wenn die Emissionen nachweislich < 30 % des Emissionsgrenzwertes betragen.

10) Diskontinuierliche Messung (2x jährlich) sind zulässig, wenn der Hg-Gehalt der eingesetzten Abfälle nachweislich < 0,5 mg/kg beträgt oder die Emissionen nachweislich < 0,01 mg/m<sup>3</sup> betragen.

11) Unter besonderen Voraussetzungen können die Messungen auf alle 2 Jahre (Metalle, außer Hg) und 1x jährlich (Dioxine, Furane) reduziert werden; §9 (12)

12) sofern ein Verfahren zur selektiven katalytischen oder nicht katalytischen NO<sub>x</sub>-Minderung eingesetzt wird

13) Diskontinuierliche Messungen sind zulässig, wenn die Hg-Emissionen nachweislich < 20 % des Emissionsgrenzwertes betragen.

In der Schweiz existieren bislang keine einheitlichen Regelungen darüber, welche Schadstoffe kontinuierlich gemessen werden sollen. Hier legen darüber hinaus die jeweiligen Kantone fest, welche Schadstoffe im Rahmen der jährlichen Emissionsüberwachung gemessen werden sollen. Mit der Überarbeitung der Technischen Verordnung über Abfälle [TVA 14], werden auch die Vorschriften der Luftreinhalte-Verordnung aus dem Jahr 1985 [LVR 10] revidiert und angepasst. Dabei sollen zukünftig u. a. auch einheitliche Vorschriften bezüglich der kontinuierlichen Messüberwachung festgelegt werden. Darüber hinaus sieht der Entwurf der überarbeiteten Luftreinhalte-Verordnung [LVR 14] zukünftig erweiterte Vorschriften zur Emissionsüberwachung von Benzol, PCCD/F, Benzo(a)pyren und Dibenz(a,h)anthracen vor, wenn Abfälle mit organischen Verbindungen als alternativer Rohstoff in der Zementindustrie eingesetzt werden.

### **8.8.2 Empfehlungen zur Emissionsüberwachung bei Erst- bzw. Probeinsatz**

Wird ein alternativer Rohstoff erstmalig eingesetzt und gibt es Hinweise auf relevante Gehalte an metallischen Spurenelementen und / oder organischen Komponenten, so sollten insbesondere die Emissionen an organischen und Schwermetall-Verbindungen gezielt überwacht werden. Auch wenn von Seiten der Genehmigungsbehörde keine besonderen messtechnischen Auflagen in der Genehmigung über den probeweisen Einsatz festgelegt sind, empfiehlt sich eine externe Überprüfung durch eine anerkannte Messstelle im Rahmen einer freiwilligen Selbstüberwachung. Dies betrifft insbesondere die Überwachung der Emissionen der Komponenten, die werkseitig nicht kontinuierlich und / oder diskontinuierlich überwacht werden.

Dabei sind die folgenden Aspekte zu beachten:

- Die externen / internen Messungen sollten über einen Zeitraum von 2 – 3 Tagen erfolgen, um die Entstehung und Ausbildung möglicher Kreisläufe (z. B. Hg) berücksichtigen zu können.
- Die externen / internen Messungen sollten verschiedene Betriebszustände der Ofenanlage abdecken (Verbund- / Direktbetrieb).
- Die externen / internen Messungen sollten bei maximal möglicher Auslastung der Ofenanlage erfolgen und bei dem sonst üblichen Roh – und Brennstoffmix.
- Bei den externen / internen Messungen sollten nach Möglichkeit die für den dauerhaften Einsatz geplanten maximalen Mengen des alternativen Rohstoffs eingesetzt werden.
- Bei den externen Messungen sollten – sofern ein relevanter Eintrag über den alternativen Rohstoff zu erwarten ist – die Emissionen toxischer organischer Verbindungen überprüft werden (PCCD/F, BTEX, PAH, PCB, Chlorbenzole etc.).
- Die Auswertung der kontinuierlichen internen Messdatenerfassung sollte mit dem Einsatzzeitraum korreliert werden, um mögliche Auswirkungen auf die Emissionssituation allgemein erfassen zu können.
- Die Temperaturen und / oder die Temperaturmessgeräte am Aufgabeeort sollten gegebenenfalls durch ein externes Messinstitut überprüft werden.
- Die Ergebnisse sollten in entsprechend geeigneter Form dokumentiert werden.



### **8.8.3 Empfehlungen zur Emissionsüberwachung im Dauerbetrieb**

Grundsätzlich erfolgt die Überwachung der Emissionen im Dauerbetrieb entsprechend der gesetzlich vorgeschriebenen Regelungen sowie den gegebenenfalls weiteren individuell im Genehmigungsbescheid festgelegten Vorgaben. Darüber hinaus steht dem Betreiber frei, jederzeit weitere kontinuierliche und diskontinuierliche Messungen selbst durchzuführen oder von einer externen Messstelle durchführen zu lassen.

#### **8.8.3.1 Kontinuierliche Emissionsüberwachung**

Bei Einsatz alternativer Rohmaterialien mit (besonders) hohen Gehalten an organischen und Verbindungen sollte gegebenenfalls diskutiert werden, ob neben der kontinuierlichen Überwachung der Emissionen an Gesamtkohlenstoff (TOC) z. B. der Aufwand für eine semi-kontinuierliche Überwachung von Dioxinen und Furanen gerechtfertigt ist.

Die kontinuierliche Temperaturüberwachung am Aufgabort sollte gegebenenfalls um weitere Messstellen erweitert und regelmäßig überprüft werden. Dies gilt insbesondere für die Bereiche der Ofenanlage, die von Ansatzbildung betroffen sein können. Im Bereich höherer Temperaturen ist zu berücksichtigen, dass die verwendeten Thermoelemente gegebenenfalls nur eine eingeschränkte Standzeit haben. Dies sollte bei der internen Qualitätssicherung beachtet werden. Gegebenenfalls besteht auch die Möglichkeit, entsprechende Ersatzmessorte auszuwählen, an denen die unmittelbaren Umgebungsbedingungen weniger aggressiv sind. Es muss allerdings im Vorfeld gewährleistet werden, dass auch die Ergebnisse von diesen Ersatzmessorten eine Beurteilung der Temperaturen in den interessierenden Anlagenteilen zulassen.

Beim Anfahrbetrieb der Ofenanlage sowie bei unvorhergesehenen Betriebszuständen (Störungen) sollte die Beschickung mit alternativen Einsatzstoffen automatisch über ein entsprechendes Verriegelungssystem gestoppt werden; mindestens bis zum Erreichen der erforderlichen Mindesttemperatur (850 °C bzw. 1.100 °C) zur Gewährleistung optimierter Verbrennungsbedingungen.

#### **8.8.3.2 Diskontinuierliche (externe) Emissionsüberwachung**

Dauer und Häufigkeit der diskontinuierlichen (externen) Emissionsüberwachung orientieren sich in erster Linie an den gesetzlichen Vorschriften sowie den gegebenenfalls weiteren individuell im Genehmigungsbescheid festgelegten Vorgaben.

In der Regel finden die externen Emissionsmessungen einmal im Jahr an 3 Messtagen statt. Bei signifikanten Änderungen im Ofenbetrieb (z. B. auch der Einsatz neuer alternativer Rohstoffe) sollte zumindest im ersten Jahr eine Messung bei Ersteinsatz (siehe vorhergehendes Kapitel) sowie nach 3 und / oder 6 Monaten erfolgen. Sofern nicht bereits gesetzlich und / oder von Seiten der Genehmigungsbehörde vorgeschrieben, sollte das Messprogramm dabei gegebenenfalls um weitere (toxische) organische Komponenten erweitert werden, sofern alternative Rohstoffe, die solche Verbindungen enthalten, eingesetzt werden.

Dabei sind die folgenden Aspekte zu beachten:

- Die Messungen sollten über einen Zeitraum von 2 – 3 Tagen erfolgen, um die Entstehung und Ausbildung möglicher Kreisläufe (z. B. Hg) berücksichtigen zu können.

- Die Messungen sollten verschiedene Betriebszustände der Ofenanlage abdecken (Verbund- / Direktbetrieb).
- Die Messungen sollten bei maximal möglicher Auslastung der Ofenanlage erfolgen und bei dem sonst üblichen Roh – und Brennstoffmix.
- Bei den Messungen sollten nach Möglichkeit die maximal genehmigten Mengen des alternativen Rohstoffs eingesetzt werden.
- Die Ergebnisse sollten in entsprechend geeigneter Form dokumentiert werden.

#### **8.8.4 Allgemeine messtechnische Hinweise**

Um repräsentative Messungen in Kaminen von industriellen Anlagen durchführen zu können, müssen verschiedene Randbedingungen berücksichtigt werden. Wesentliche Anforderungen hierzu sind in der europäischen Norm EN 15259 [NEN 08] festgeschrieben. Die darin enthaltenen Vorgaben sollten idealerweise bereits bei der Einrichtung beziehungsweise Ausrüstung entsprechender Messplätze an den Kaminen berücksichtigt werden. Weiterhin enthält die Norm zusätzliche Vorgaben, die durch die Prüfinstitute während der Messungen zu beachten sind. Die wesentlichen Vorgaben aus der EN 15259 können wie folgt zusammengefasst werden:

- Eine geeignete Messstrecke sollte über ungestörte Ein- und Auslaufstrecken im Messquerschnitt verfügen (Einlaufstrecke mindestens 5 Mal Kamindurchmesser, Auslaufstrecke zwischen 2 bis 5 Mal Kamindurchmesser). Sollten diese Vorgaben nicht erfüllt sein, so hat das beauftragte Prüfinstitut entsprechende Maßnahmen zu ergreifen, um die Repräsentativität der Probenahme sicherzustellen.
- Im Messquerschnitt darf keine negative Strömung vorliegen.
- Das Verhältnis zwischen maximaler und minimaler Geschwindigkeit im Messquerschnitt muss  $< 3:1$  sein.
- Die Mindestströmungsgeschwindigkeit im Messquerschnitt muss  $> 3$  m/s sein (entspricht einer Differenz zwischen Gesamtdruck und statischem Druck von  $> 0,05$  mbar).
- Der Gasstrom darf zur Mittelachse des Kamins maximal  $15^\circ$  versetzt sein.
- Für den Fall, dass partikelförmige Emissionen (gegebenenfalls gemeinsam mit gasförmigen Emissionen) zu bestimmen sind, ist eine isokinetische Probenahme sowie eine Netzmessung erforderlich. Hierzu sind entsprechend den Vorgaben aus der EN 15259 repräsentative Messpunkte zu bestimmen, die gleichmäßig über den gesamten Kaminquerschnitt zu verteilen sind. Ein solches Vorgehen ist zum Beispiel immer erforderlich, wenn Emissionen an Schwermetallen sowie an Dioxinen und Furanen ermittelt werden.
- Bei der Bestimmung von rein gasförmigen Komponenten (zum Beispiel TOC) genügt es, einen repräsentativen Messpunkt im Kaminquerschnitt auszuwählen. Zur Bestimmung dieses repräsentativen Messpunktes ist jeweils im Vorfeld zwingend eine Netzmessung erforderlich.

Für eine repräsentative Bestimmung von Temperaturen im Kaminquerschnitt sind folgende Aspekte zu beachten:

- Auswahl eines für den jeweiligen Temperaturbereich geeigneten Thermoelementes (gegebenenfalls verkürzte Wartungsintervalle berücksichtigen).
- Einschubtiefe berücksichtigen (ausreichende Entfernung von der Ausmauerung, Gefahr mechanischer Beschädigungen, etc.).
- Gleichmäßige repräsentative Strömungsverhältnisse am Messort.

#### **8.8.5 Nachweis über die Einhaltung der Mindesttemperatur und -verweilzeit**

Der Nachweis über die Einhaltung der Mindesttemperatur und die Mindestverweilzeit kann zum einen durch Messungen, aber auch durch ein Sachverständigen-Gutachten erbracht werden. Für den messtechnischen Nachweis der Mindesttemperatur muss darauf geachtet werden, dass

- die Messungen mit einem für den Temperaturbereich geeigneten Sensor (z. B. Thermoelement) vorgenommen werden;
- die Messungen an verschiedenen ausgewählten Stufen des Brennraums vorgenommen werden (sofern möglich);
- keine Störungen und Einflüsse durch ungleichmäßige Strömungsverhältnisse und / oder Ansatz / Anbackungen auftreten.

Für den Fall, dass die Repräsentativität der Messung am Aufgabeeort aufgrund aggressiver Umgebungsbedingungen eingeschränkt ist, können Ersatzmessorte festgelegt werden. Dabei muss gewährleistet sein, die Ergebnisse von diesen Ersatzmessorten eine Beurteilung der Temperaturen in den interessierenden Anlagenteilen zulassen.

Der messtechnische Nachweis der Mindestverweilzeit ist aufgrund der sehr harschen Ofenbedingungen (hohe Temperaturen und hohe Staubgehalte) bei Drehofenanlagen der Zementindustrie kaum möglich. Messungen des Sauerstoffgehalts, sowie der TOC- und CO-Konzentrationen im Rohgas können nur eine grobe Beurteilung der Verbrennungsbedingungen erlauben. Genauer kann der Nachweis der Verweilzeit rechnerisch erbracht werden. Hierzu wird zunächst der Verbrennungsgas-Volumenstrom in der Ofenanlage mittels einer Verbrennungsrechnung ermittelt. Dabei sollten verschiedene Roh-/Brennstoff-Szenarien berücksichtigt werden, um den maximalen Volumenstrom zu ermitteln. Anschließend wird das Verbrennungsraum-Volumen berechnet. Falls die Verbrennungsraum-Volumina einzelner Anlagenteile nicht bekannt sind, können Anlagen- und Konstruktionspläne zur Berechnung herangezogen werden. Zum Verbrennungsraum gehören alle Anlagenteile, in denen die Temperaturen nachweislich über 850 °C (bzw. 1.100 °C) liegen (Ofeneinlauf, Gassteigschacht, gegebenenfalls Krümmer, Calcinator, unterste Zyklonstufe).

Über den Verbrennungsgas-Volumenstrom unter Betriebsbedingungen (in m<sup>3</sup>/s) und das berechnete Verbrennungsraum-Volumen (in m<sup>3</sup>) kann so die Verweilzeit (in s) ermittelt werden.

## 8.9 Genehmigungsverfahren und Öffentlichkeitsbeteiligung

Ein letzter entscheidender, aber nicht zu vernachlässigender Aspekt beim Einsatz alternativer Rohmaterialien, ist die frühzeitige und offene öffentliche Kommunikation mit allen, die sich im Einwirkungsbereich des Zementwerks befinden. Dies ist fester vorgeschriebener Bestandteil im Rahmen von Umweltverträglichkeitsuntersuchungen, empfiehlt sich jedoch generell, um die Akzeptanz und Information in der unmittelbaren Nachbarschaft zu steigern.

Insbesondere bei Einsatz „kritischer Stoffe“ (z. B. kontaminierte Böden) sollten ausführliche Informationen zur Umweltsituation am Standort bereitgestellt werden. Dies beinhaltet z. B.

- Informationsveranstaltungen zum Einsatz neuer alternativer Rohmaterialien
- die regelmäßige Veranstaltung eines „Tages der offenen Tür“
- das Angebot von Werksrundgängen
- Einsicht in die ausgewertete Statistik (Monats-/ Jahreswerte) der kontinuierlichen Messdatenerfassung
- Bereitstellung von Informationen zu Vorversuchen, Analyseergebnissen, Ergebnissen von Emissionsmessungen
- Nennung eines Ansprechpartners im Werk bei offenen Fragen

## 9 Zusammenfassung

Der Zementherstellungsprozess bietet vielfältige Möglichkeiten zur Verwertung alternativer Rohstoffe. Im Jahr 2013 wurden in der österreichischen Zementindustrie mehr als 600.000 t/a an alternativen Rohstoffen eingesetzt. Durch ihren Einsatz werden natürliche Ressourcen geschont und gleichzeitig können Rückstände z. B. aus industriellen Prozessen umweltfreundlich entsorgt werden. Aufgrund der hohen Temperaturen und Verweilzeiten eignet sich der Klinkerbrennprozess auch, um (z. B. mit Schwermetallen und organischen Verbindungen) belastete und verunreinigte Materialien sicher und umweltfreundlich zu verwerten.

Dies erfordert allerdings sowohl eine sorgfältige stoffliche und anlagenspezifische technische Vorabprüfung als auch Kenntnis über das Emissions- und Eintrags-Verhalten von organischen Komponenten und metallischen Spurenelementen beim Klinkerbrennprozess. Darüber hinaus muss eine entsprechende Kontrolle des stofflichen Eintrags sowie der Emissionen dieser Verbindungen aus der Anlage im Dauerbetrieb gewährleistet sein. Nicht zuletzt ist die Sicherstellung einer gleichbleibenden Qualität des Produkts, dem Zementklinker, unabdingbar.

Die Vereinigung der Österreichischen Zementindustrie beauftragte das Forschungsinstitut der Zementindustrie mit der Erarbeitung von Handlungsempfehlungen für den Einsatz alternativer Rohstoffe im Zementherstellungsprozess im Allgemeinen und außerdem speziell für Stoffe, die aufgrund ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften einer besonders strengen Überprüfung hinsichtlich ihrer Verwertungsmöglichkeiten bedürfen.

Hierfür wurde eine detaillierte Prüfliste erarbeitet, um festzulegen, welche Maßnahmen und Prüfschritte in Abhängigkeit von der Rohstoffcharakteristik und den spezifischen anlagentechnischen Voraussetzungen, sowohl im Vorfeld als auch beim dauerhaften Einsatz des alternativen Rohstoffes daraus abzuleiten sind. Nachfolgend werden die jeweiligen wichtigsten Schritte kurz skizziert.

### Informationen zu Herkunft, Art und Menge

Zunächst sollten sämtliche verfügbaren Informationen zur Herkunft des Stoffes, seiner Zusammensetzung und der anfallenden Mengen eingeholt werden. Dies ist insbesondere dann von großer Wichtigkeit, wenn es sich um einen Stoff handelt, über dessen Einsatz bei der Zementherstellung bislang keine oder kaum Erfahrungswerte vorliegen. Sind Herkunft und Zusammensetzung bekannt und / oder lässt sich der Stoff zu einer bestimmten Abfallschlüsselnummer zuordnen, lassen sich daraus bereits konkrete Vorgaben zur Qualitätskontrolle und Analytik ableiten.

### Prüfung auf Eignung zur Zementherstellung

Um zu prüfen, ob das Material als Rohstoffsubstitut zur Herstellung von Zementklinker geeignet ist, werden die Anteile der oxidischen Hauptkomponenten bestimmt (mittels Röntgenfluoreszenzanalyse). So können der alternative Rohstoff zur Ca-, Si-, Fe-, Si/Al/Ca-, S- oder F-Gruppe zugeordnet und die späteren Einsatzmengen (Anteil an der Rohstoffmischung) abgeschätzt werden.

### Prüfung auf umweltrelevante Inhaltsstoffe

Zur Beurteilung der Umweltrelevanz und insbesondere zur Wahl des Aufgabeortes ins Ofensystem sollten weitere physikalische und chemische Analysen durchgeführt werden. Mit Kenntnis über den Gehalt an relevanten metallischen Spurenelementen (insbesondere Hg, Cd, Tl, Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V und Sn) lassen sich die Auswirkungen auf die Emissionssituation abschätzen. Angaben u. a. zur Materialfeuchte, zum Aschegehalt und zum Gehalt an Chlor und Schwefel sind wichtig, um den passenden Aufgabeort zu wählen und den Einfluss auf die Klinkerqualität sowie mögliche Auswirkungen auf das Ofensystem (z. B. Ansatzbildung) zu ermitteln. Die Analyse auf organischen Gesamtkohlenstoff (TOC) erlaubt eine erste Einschätzung hinsichtlich der Relevanz möglicher Emissionen an organischen Verbindungen.

Zur Bestimmung der freisetzbaren flüchtigen Anteile an organischem Gesamtkohlenstoff (VOC) können mit Hilfe einer Ausgasungsapparatur die bei der Vorwärmung des Rohmehls ablaufenden Vorgänge simuliert werden. Die Korrelation der Freisetzung von organischem Gesamtkohlenstoff in Abhängigkeit von der Temperatur gibt Hinweise auf den geeigneten Aufgabeort des alternativen Rohmaterials ins Ofensystem.

Bestehen außerdem begründete Anhaltspunkte, dass ein alternativer Rohstoff relevante Gehalte an (toxischen) organischen Verbindungen enthält, sollten weitere Untersuchungen und Analysen vorgenommen werden. Enthält ein Stoff (hoch-)toxische Verbindungen (wie z. B. PCCD/F, PCB, LCKW, BTEX, PAK), begrenzt dies nicht nur die maximal mögliche Einsatzmenge, sondern insbesondere auch die Wahl des Aufgabeortes ins Ofensystem. Materialien mit hohem Anteil an organischen Verbindungen und / oder toxischen Komponenten dürfen nicht über die Rohmühle aufgegeben werden (es sei denn, das Material wurde thermisch vorbehandelt oder es sind entsprechend geeignete Abgasreinigungseinrichtungen installiert, die zum Abbau dieser Komponenten beitragen), sondern müssen direkt in den Heißbereich eingebracht werden, um die erforderlichen Temperaturen (850 °C bzw. 1.100 °C) und Verweilzeiten (mind. 2 Sekunden) zur vollständigen Zerstörung organischer Komponenten zu gewährleisten.

### Lagerung, Aufbereitung und Vorbehandlung

Bei der Lagerung alternativer Rohmaterialien sollten entsprechende Umwelt-, Brand-, Arbeits- und Explosionsschutzmaßnahmen berücksichtigt werden. Bei sehr feuchtem Material sind gegebenenfalls grundwassergesicherte Lagerflächen oder Behälter erforderlich. Bei sehr trockenem, feinkörnigem Material hingegen kann mit entsprechenden Maßnahmen (Einhausung, Luftabzug und Filtration) der Entstehung diffuser Staubemissionen vorgebeugt werden. Für jeden eingesetzten Stoff wird empfohlen, eine entsprechende Analyse der möglichen Umwelt- und Gesundheitsauswirkungen vorzunehmen. Die Erkenntnisse sollten in leicht verständlicher Form schriftlich dokumentiert und im Vorfeld sowohl an Mitarbeiter, als auch Behörden und Notfallhelfern (z. B. örtliche Feuerwehr) bereitgestellt und kommuniziert werden.

Aufgrund der physikalischen Konsistenz des Materials wird festgelegt, ob es einer Aufbereitung (Mahlung) vor Zugabe zum Ofen bedarf und welche Dosiersysteme in Frage kommen. Enthält ein aufzumahlender Stoff (toxische) organische Verbindungen, muss u. U. eine thermische Vorbehandlung und / oder Aufmahlung mit entsprechender Abgasnachbehandlung in

Erwägung gezogen werden, um die Freisetzung von (toxischen) organischen Verbindungen auszuschließen.

#### Wahl des geeigneten Aufgabortes

Prinzipiell können alternative Rohstoffe über den

- Rohmehlpfad,
- Calcinator (sofern vorhanden),
- Ofeneinlauf (Steigschacht oder Mehlleitung) oder
- Hauptbrenner am Ofenkopf aufgegeben werden.

Die Auswahl wird in hohem Maße durch die physikalische und chemische Zusammensetzung des alternativen Rohmaterials und den sich daraus ergebenden Anforderungen an Gastemperatur und Verweilzeit bestimmt. Weiterhin sind das Vorhandensein spezieller sekundärer Abgasreinigungsverfahren (z. B. SCR, RTO) und die technischen Randbedingungen an der jeweiligen Ofenanlage zu berücksichtigen.

Für eine Aufgabe über die Rohmühle eignen sich beispielsweise Stoffe, die gemahlen werden müssen, nicht zu feucht sind und keine (toxischen) organischen Verbindungen enthalten. Flugfähige Materialien können gut über den Calcinator aufgegeben werden; hingegen eignet sich der Ofeneinlauf (Steigschacht oder Mehlleitung) für nicht flugfähige Materialien (z. B. aufgrund hoher Feuchte und Grobstückigkeit). Blasfähige Materialien können über den Hauptbrenner oder ein separates Einblasrohr aufgegeben werden. Enthält ein alternativer Rohstoff (hoch-)toxische organische Verbindungen muss sichergestellt sein, dass am Aufgabort die entsprechenden Mindesttemperaturen (850 °C bzw. 1.100 °C) bei ausreichend langer Verweilzeit (mindestens 2 Sekunden) gegeben sind.

Die Einhaltung der erforderlichen Mindesttemperaturen sollte durch entsprechende kontinuierliche Messeinrichtungen überprüft werden, so dass im Falle einer Unterschreitung der Mindesttemperatur (z. B. aufgrund einer Betriebsstörung), die Beschickung automatisch und schnellstmöglich gestoppt werden kann.

#### Probetrieb

Liegen nur wenige oder keine Erfahrungen zum Einsatz eines alternativen Rohmaterials im Klinkerbrennprozess vor, so ist ein Probetrieb empfehlenswert. Eine bewusst engmaschige Überwachung im Probetrieb erlaubt außerdem eine sinnvolle ökonomische und ökologische Festlegung von Maßnahmen zur Qualitäts- und Emissionsüberwachung für den späteren Dauerbetrieb.

#### Qualitäts-Kontrolle im Probe- und Dauerbetrieb

Um eine gleichbleibende Qualität der eingesetzten Materialien mit geringen Schwankungen in der physikalischen und chemischen Zusammensetzung zu gewährleisten, ist die Erarbeitung eines Qualitätsmanagementkonzepts auf Basis der gesetzlich vorgeschriebenen Regelungen sowie einschlägigen Leit- und Richtlinien erforderlich. Dies umfasst insbesondere

- die Eingangskontrolle,
- die Probenahme,
- regelmäßige Analysen durch akkreditierte Labore (sofern nicht gesetzlich und / oder im Genehmigungsbescheid anderweitig vorgeschrieben, richten sich die Vorgaben zu

Dauer, Häufigkeit und Analysenverfahren nach den Vorgaben der nationalen Richt- und Leitlinienrelevanten; bei relevanten Gehalten an Schwermetallen und / oder (toxischen) organischen Verbindungen und für den Fall, dass die Zusammensetzung eines Stoffes stark schwankt, ist eine erhöhte Analysenhäufigkeit zu empfehlen)

- die Vorgehensweise bei nicht adäquater Lieferung

Die Probenaufbereitung sowie die Wahl der Bestimmungsverfahren sollten entsprechend der national vorliegenden Normen erfolgen. Für jeden Einsatzstoff kann somit ein angemessener Beurteilungsnachweis mit Angaben u. a. zur Einstufung, Art, Herkunft, Menge, Probenaufbereitung- und Bestimmungsverfahren, Analysenergebnisse, Gültigkeitsdauer etc. erstellt werden.

### Überwachung der Emissionen

Die Überwachung der Emissionen (kontinuierlich und diskontinuierlich) erfolgt prinzipiell gemäß den Vorgaben der internationalen und nationalen Gesetzgebung sowie den gegebenenfalls individuell im Genehmigungsbescheid festgelegten Auflagen.

Wird ein alternativer Rohstoff erstmalig eingesetzt und gibt es Hinweise auf relevante Gehalte an metallischen Spurenelementen und / oder (toxischen) organischen Komponenten, so sollten insbesondere die Emissionen dieser Verbindungen gezielt überwacht werden. Auch wenn von Seiten der Genehmigungsbehörde keine besonderen messtechnischen Auflagen in der Genehmigung festgelegt sind, empfiehlt sich eine externe Überprüfung durch eine anerkannte Messstelle im Rahmen einer freiwilligen Selbstüberwachung. Dies betrifft insbesondere die Überwachung der Emissionen der Komponenten, die werkseitig nicht kontinuierlich und / oder diskontinuierlich überwacht werden. Bei Einsatz alternativer Rohmaterialien mit (besonders) hohen Gehalten an organischen und Verbindungen sollte gegebenenfalls diskutiert werden, ob neben der kontinuierlichen Überwachung der Emissionen an Gesamtkohlenstoff (TOC) z. B. der Aufwand für eine semi-kontinuierliche Überwachung von Dioxinen und Furanen gerechtfertigt ist.

Von großer Bedeutung ist die messtechnische Überwachung der Mindesttemperatur am Aufgabeeort. Um ein repräsentatives Temperaturprofil zu erhalten, müssen die Messungen mit geeigneten Messgeräten (z. B. Thermoelementen) vorgenommen werden. Darüber hinaus sind Störungen und Einflüsse durch ungleichmäßige Strömungsprofile und / oder Ansatzbildung zu vermeiden und gegebenenfalls Ersatzmessorte festzulegen. Der sichere Nachweis über die Einhaltung der Mindestverweilzeit kann (gegebenenfalls gutachterlich) über die Berechnung des Verbrennungsgas-Volumenstroms sowie dem Verbrennungsgas-Volumen erbracht werden.

Ein letzter nicht zu vernachlässigender Aspekt beim Einsatz alternativer Rohstoffe ist eine gute, offene Kommunikation und das Bereitstellen von Informationen mit und für all diejenigen, die sich unmittelbar im Einwirkungsbereich des Zementwerks befinden.



Zusammenfassend kann mit den Empfehlungen dieses Berichtes in jedem Einzelfall geprüft werden, ob und unter welchen Bedingungen alternative Rohmaterialien bei der Zementherstellung eingesetzt werden können. Die vorgeschlagene Vorgehensweise bildet damit auch den Rahmen und die Voraussetzung für die sichere, umweltverträgliche und ressourcenschonende Verwertung dieser Stoffe.

VDZ gGmbH

Umwelt und Betriebstechnik




Dr.-Ing. Volker Hoenig



Dipl.-Ing. Cornelia Seiler



Dr.-Ing. Nils Bodendiek



Dr. rer. nat. Helmut Hoppe

---

## 10 Literaturverzeichnis

[AIF ORG]

AiF-Forschungsvorhaben Nr. 11608 N: Untersuchung der rohmaterialbedingten organischen Emissionen von Drehofenanlagen der Zementindustrie – Schlussbericht, Forschungsinstitut der Zementindustrie, Düsseldorf

[AVV-D 12]

Verordnung über das Europäische Abfallverzeichnis (Abfallverzeichnis-Verordnung - AVV) vom 10.12.2001, Deutschland, zuletzt geändert in 2012

[AVV-Ö 08]

Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft über ein Abfallverzeichnis (Abfallverzeichnisverordnung) in der Fassung vom 31.12.2008, Österreich, 2008

[AVV 13]

Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft und des Bundesministers für Wirtschaft, Familie und Jugend über die Verbrennung von Abfällen (Abfallverbrennungsverordnung - AVV), Österreich, 2002, zuletzt geändert in 2013

[BHA 04]

Bhatty, J.I.; Gajda, J.: Alternative Materials. World Cement, 2004(12), S. 41-48

[BOD 05]

Bodendiek, Nils: NO<sub>x</sub>-Minderung durch gestufte Verbrennung und deren Wechselwirkung mit dem SNCR-Verfahren bei Vorcalcineranlagen der Zementindustrie; Schriftenreihe der Zementindustrie, Verlag Bau und Technik, Düsseldorf, 2005

[BVT 01]

Reference Document on Best Available Techniques in the Cement and Lime Manufacturing Industries, European IPPC Bureau, Sevilla, December 2001

[BVT 10]

Reference Document on Best Available Techniques in the Cement, Lime and Magnesium Oxide Manufacturing Industries, European IPPC Bureau, Sevilla, May 2010

[BVT 13]

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, März 2013

[BSchV 13]

Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über die Verbrennung und die Mitverbrennung von Abfällen - 17. BImSchV), Deutschland, 02.05.2013

[CEM 14a]

CEMBUREAU natural and Alternative raw materials, data for the years 2000 – 2012

## [CEM 14b]

CEMBUREAU Statistics Project – Stack Emissions Report 2012, information collected for the years 2012, Final Report, November 2014

## [CSI 12]

Guidelines for Emissions Monitoring and Reporting in the Cement Industry, Version 2.0, WBCSD, März 2012

## [CSI 14]

Guidelines for Co-Processing Fuels and Raw Materials in Cement Manufacturing, Version 2.0, WBCSD, Juli 2014

## [EU-RL 10]

Richtlinie 2010/75/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 24. November 2010 über Industrieemissionen (integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung), Neufassung, 2010

## [EAK 00]

Europäischer Abfallkatalog - Entscheidung der Kommission 2000/532/EG vom 03. Mai 2000

## [GRECH 13]

Grech, Hubert: Ersatzbrennstoffe und das Abfallende; Praxisleitfaden zur Umsetzung der Abfallverbrennungsverordnung, Austrian Standards plus Publishing, Wien, 2013

## [HA 12]

Hinweise zur Anwendung der Abfallverzeichnis-Verordnung vom 10. Dezember 2001, bekanntgegeben durch das Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Deutschland, zuletzt geändert in 2012

## [HOE 98]

Hoening, Volker; Sylla, Hans-Martin: Technische Klinkerkühlung unter Berücksichtigung der Zementeigenschaften; Zement-Kalk-Gips International, Ausgabe 51, Heft 6, S. 318-333, 1998

## [LIE 93]

Liebl, P.; Gerger, W.: Nutzen und Grenzen beim Einsatz von Sekundärstoffen. VDZ-Kongress – Verfahrenstechnik der Zementherstellung, 1993

## [LVR 10]

Luftreinhalte-Verordnung (LVR) des Schweizer Bundesrates vom 16. Dezember 1985 (Stand am 15. Juli 2010), Schweiz, 2010

## [LVR 14]

Luftreinhalte-Verordnung (LVR) des Schweizer Bundesrates – Entwurfsfassung vom 10.07.2014, Schweiz, 2014

## [NEN 08]

Norm DIN EN 15259: Luftbeschaffenheit – Messung von Emissionen aus stationären Quellen – Anforderungen an Messstrecken und Messplätze und an die Messaufgabe, den Messplan und den Messbericht; Deutsche Fassung EN 15259:2007, 2008

## [ÖN 05]

ÖNORM S2100 „Abfallverzeichnis“, ausgegeben am 01. Oktober 2005, Österreichisches Normungsinstitut, Wien, 2005

## [POP 15]

Verordnung (EG) Nr. 850/2004 des Europäischen Parlaments und des Rates über persistente organische Schadstoffe und zur Änderung der Richtlinie 79/117/EWG vom 29. April 2004, zuletzt geändert in 2014; in Kraft getreten am 07. Januar 2015

## [RAL 12]

Sekundärbrennstoffe – Gütesicherung RAL-GZ 724, Ausgabe Januar 2012, Deutsches Institut für Gütesicherung und Kennzeichnung e.V., St. Augustin, 2012

## [REA 05]

Richtlinie: Entsorgung von Abfällen in Zementwerken, 2. aktualisierte Auflage, Stand: Oktober 2005, Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft (BUWAL), Schweiz, 2005

## [REBS 08]

Richtlinie für Ersatzbrennstoffe, Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, Wien, März 2008

## [ROD 04]

Rodlmayr, H.: Einsatz von Sekundärstoffen im Zementwerk Rohrdorf, Cement International, 2(5), S.88-99 (2004)

## [ROP 06]

Roppelt, T.; Dienemann, W.; Klaska, R.; Leth, I.; Sievert, Th.: Verwendung von alternativen Rohstoffen zur Zementklinkerherstellung, Cement International, 4(1), S.54-63 (2006)

## [SCH 03]

Scheuer, A.: Verwertung von Sekundärstoffen in der Zementindustrie, Cement International, 1(1), S.48-66 (2003)

## [SPR 90]

Sprung, S.: Maßnahmen und Möglichkeiten zur Qualitätssteuerung im Zementwerk, ZKG International, 43 (7), S. 340-346 (1990)

## [SPR 92]

Sprung, S.: Umweltentlastung durch Verwertung von Sekundärrohstoffen, ZKG International, 45(5), S. 213-221 (1992)

## [SYL 81]

Sylla, H.-M.: Einfluß reduzierenden Brennens auf die Eigenschaften des Zementklinkers., ZKG International, 34 (12), S. 618-630 (1981)

## [TAL 02]

Erste allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft - TA Luft) vom 24. Juli 2002

## [TVA 11]

Technische Verordnung über Abfälle (TVA) des Schweizer Bundesrates vom 10. Dezember 1990 (Stand am 1. Juli 2011), Schweiz, 2011

[TVA 14]

Technische Verordnung über Abfälle (TVA) des Schweizer Bundesrates – Entwurfsfassung vom 10.07.2014, Schweiz, 2014

[VDI 03]

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

[VDZ 14]

Umweltdaten der deutschen Zementindustrie, Berichtsjahr 2013, herausgegeben vom Verein Deutscher Zementwerke e. V., Düsseldorf, September 2014

[VÖZ 14]

Mauschitz, Gerd: Emissionen aus Anlagen der österreichischen Zementindustrie - Berichtsjahr 2013, TU Wien, Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften, Wien, Mai 2014

[ZUN 02]

Zunzer, Ute: Umsetzung der organischen Bestandteile des Rohmaterials beim Klinkerbrennprozess; Schriftenreihe der Zementindustrie, Verlag Bau und Technik, 2001