

**Umweltdaten der deutschen Zementindustrie**



2011

---

# Inhalt

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

Im September 2000 legte der Verein Deutscher Zementwerke e. V. erstmals die „Umweltdaten der deutschen Zementindustrie“ vor.

Mit der vorliegenden 13. Ausgabe werden die Daten aktualisiert und der Bericht fortgeschrieben. Umfang und Inhalt wurden in der bewährten Form beibehalten. An der zugrunde liegenden Erhebung haben sich sämtliche Klinker produzierenden Werke in Deutschland beteiligt. Sowohl die Ergebnisse der kontinuierlichen Emissionsüberwachung als auch der Einzelmessungen von Spurenelementen und organischen Abgasbestandteilen können somit für das Jahr 2011 vollständig dokumentiert werden.

Düsseldorf, im August 2012

Verein Deutscher Zementwerke e. V.

# 1 Zementherstellung

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

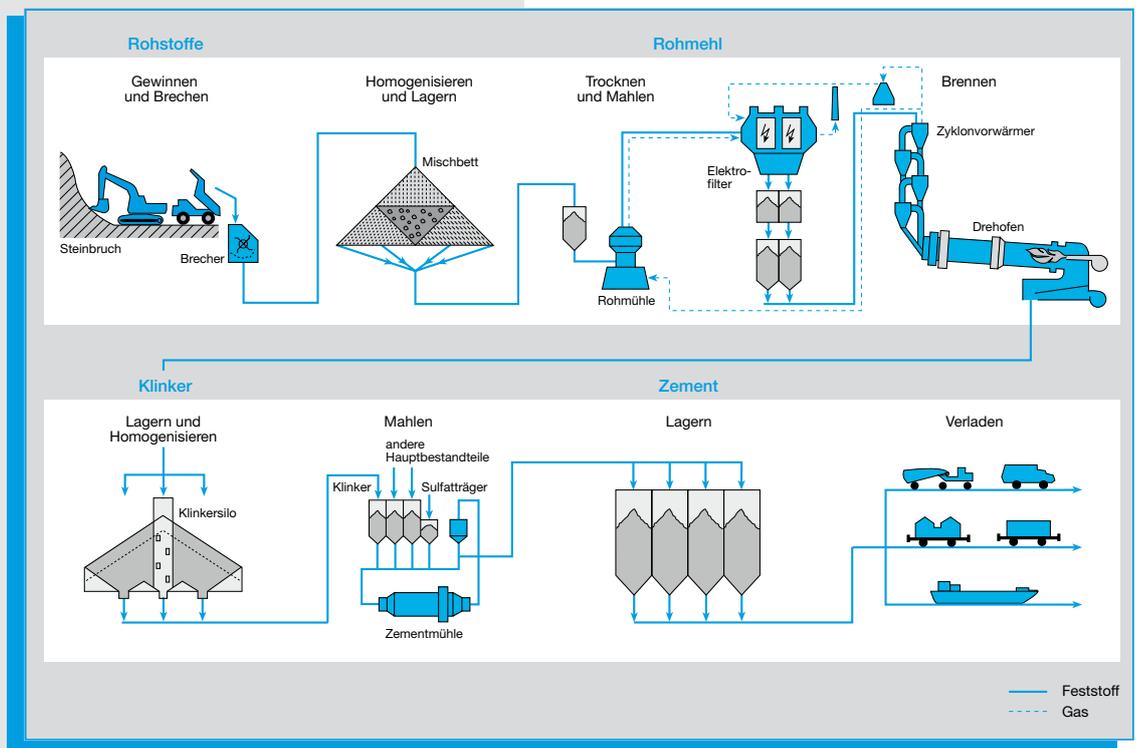
Zement besteht aus fein gemahlenem Portlandzementklinker und Calciumsulfat (natürlicher Gips, Anhydrit oder Gips aus Rauchgasentschwefelungsanlagen). Darüber hinaus kann Zement andere Hauptbestandteile wie Hüttensand, natürliche Puzzolane (z. B. Trass), Flugasche, Ölschieferabbrand oder Kalkstein enthalten.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

Der so genannte Portlandzementklinker entsteht aus einem Rohstoffgemisch, das hauptsächlich Calciumoxid ( $\text{CaO}$ ), Siliciumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ), Aluminiumoxid (Tonerde ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )) und Eisenoxid ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) enthält. Kalkstein, Kreide und Ton oder deren natürlich vorkommendes Gemisch, der Kalksteinmergel, liefern diese chemischen Bestandteile. Kalkstein und Kreide bestehen aus Calciumcarbonat ( $\text{CaCO}_3$ ). Wesentliche Bestandteile des natürlichen Verwitterungsprodukts Ton sind feinkörnige und glimmerartige Minerale sowie in geringer Menge Quarz und Feldspat als Reste des Ausgangsmaterials. Tonminerale und Feldspat sind Verbindungen von Aluminiumoxid und Siliciumdioxid (Alumosilicate) und Alkalien wie Natrium und Kalium. Das für die Bildung der Schmelze erforderliche Eisenoxid ist als Eisenhydroxid Bestandteil der Tonminerale oder wird als Eisenerz zugesetzt. Damit der Zement die vorgegebenen Qualitätsanforderungen erfüllt, ist eine exakt definierte Rohmaterialzusammensetzung erforderlich. Abweichungen können nur in geringem Umfang toleriert werden.

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

Das sind bestimmte Calciumsilicate und Calciumaluminat, die dem Zement seine charakteristischen Eigenschaften der Erhärtung in Gegenwart von Wasser verleihen.

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



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

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

## 2 Produktions- und Strukturdaten

Zement ist ein homogenes, transportkostenintensives Massengut, das fast ausschließlich zu lokalen Absatzmärkten geliefert wird. Die Produktionsstandorte der deutschen Zementindustrie sind gleichmäßig über das Bundesgebiet verteilt und befinden sich in unmittelbarer Nähe zu den jeweiligen Kalksteinvorkommen. Im Jahr

2011 produzierten 22 Unternehmen in 54 Werken etwa 33,5 Mio. t Zement [1] (Bild 2-1).

Die Tafeln 2-1 und 2-2 geben einen Überblick über die Klinkerproduktion in Deutschland sowie den daraus hergestellten Zement. Zu den Hauptabnehmern gehören die Transportbetonindustrie mit ca. 56 % sowie die Hersteller von Betonbauteilen mit ca. 23 % der Zementproduktion. Etwa 7 % des Zements wird als Sackzement versandt.

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



**Bild 2-1: Zementwerke in der Bundesrepublik Deutschland im Jahr 2011.**

	Einheit	2009	2010	2011
Klinkerproduktion	1.000 t	23.232	22.996	24.775
Zementabsatz (einschl. Klinkerexport)	1.000 t	31.411	30.707	34.615
davon: Inlandsabsatz	1.000 t	24.057	23.406	26.767
Export einschl. Klinker	1.000 t	7.354	7.301	7.848
Zementimport	1.000 t	1.199	1.285	1.196

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

Zementart	Gruppe	Einheit	2009	2010	2011
Portlandzement	CEM I	1.000 t	8.031	7.694	8.286
Portlandhüttenzement	CEM II	1.000 t	3.051	2.911	3.812
Portlandpuzzolanzement		1.000 t	24	106	175
Portlandflugaschezement		1.000 t	0	0	0
Portlandschiefer- und Portlandkalksteinzement		1.000 t	5.584	5.577	5.573
Portlandkompositzement		1.000 t	2.463	1.956	2.440
Hochofenzement	CEM III	1.000 t	4.212	4.549	5.664
Sonstige Zemente		1.000 t	223	179	268
Gesamt		1.000 t	23.588	22.972	26.218

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

	Stand: 01.01.2010			Stand: 01.01.2011			Stand: 01.01.2012		
	Anzahl	Kapazität t/d	%	Anzahl	Kapazität t/d	%	Anzahl	Kapazität t/d	%
Öfen mit Zyklonvorwärmer	41	103.700	93,1	41	104.460	94,1	39	100.460	93,8
Öfen mit Rostvorwärmer	8	6.500	5,8	6	5.350	4,8	6	5.500	5,1
Schachtöfen	8	1.200	1,1	8	1.200	1,1	8	1.200	1,1
Summe	57	111.400	100	55	111.010	100	53	107.160	100
mittlere Ofen- kapazität in t/d									
Drehöfen		2.249			2.336			2.355	
Schachtöfen		150			150			150	

Tafel 2-3: Anzahl und Kapazität der Öfen mit Betriebsgenehmigungen in der Bundesrepublik Deutschland in den Jahren 2009 bis 2011 [2].

## 3 Einsatzstoffe

### 3.1 Rohstoffe

Gruppe	Rohstoff	Einsatz 1.000 t/a
Ca	Kalkstein / Mergel / Kreide	40.398
	Sonstige, wie:	51
	- Kalkschlämme aus der Trink- und Abwasseraufbereitung	
	- Kalkhydrat	
	- Porenbetongranulat - Calciumfluorid	
Si	Sand	1.245
	Gießereialsand	159
Si-Al	Ton	502
	Bentonit / Kaolinit	39
Fe	Eisenerz	135
	Sonstige Einsatzstoffe aus der Eisen- und Stahlindustrie, wie:	106
	- Kiesabbrand	
	- verunreinigtes Erz	
	- Eisenoxid/Flugasche-Gemisch - Stahlwerksstäube - Walzzunder	
Si-Al-Ca	Hüttensand	5.844
	Flugasche	321
	Ölschiefer	168
	Trass	38
	Sonstige, wie:	21
	- Papierreststoffe - Aschen aus Verbrennungsprozessen - Mineralische Reststoffe, z. B. ölverunreinigte Böden	
S	Natürlicher Gips	768
	Natürlicher Anhydrit	505
	Gips aus der Rauchgasentschwefelung	350
Al	Einsatzstoffe aus der Metall-Industrie, wie:	75
	- Aufbereitungsrückstände von Salzschlacken	
	- Aluminiumhydroxid	

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

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

In Tafel 3-1 werden die im Jahr 2011 eingesetzten Rohstoffe aufgeführt. Ihrer chemischen Zusammensetzung entsprechend lassen sie sich in unterschiedliche Gruppen einteilen. Der Einsatz erfolgt hauptsächlich als Rohmaterialkomponente beim Klinkerbrennprozess. Hüttensand, ein geringer Teil des Kalksteins, Ölschiefer (in gebrannter Form) sowie Trass werden als Hauptbestandteil im Zement verwendet.

Tafel 3-1: Rohstoffeinsatz 2011 [3].

---

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

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

Der Bedarf an Sulfatträgern, mit denen die Verarbeitungseigenschaften der Zemente gesteuert werden, wird zu ca. 78 % durch natürlichen Gips und/oder Anhydrit gedeckt. Bei dem restlichen Anteil handelt es sich um Gips aus Rauchgasentschwefelungsanlagen.

## 3.2 Brennstoffe

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

Brennstoff	2009 Mio. GJ/a	2010 Mio. GJ/a	2011 Mio. GJ/a
Steinkohle	10,3	9,0	10,0
Braunkohle	20,0	20,7	23,7
Petrolkoks	4,4	3,3	2,1
Heizöl S	1,1	0,6	0,4
Heizöl EL	0,2	0,3	0,2
Erdgas und andere Gase	0,1	0,1	0,2
Sonstige fossile Brennstoffe	0,6	0,4	0,1
Fossile Brennstoffe insgesamt	36,7	34,4	36,7
Sekundärbrennstoffe insgesamt	51,5	53,7	57,7
Thermischer Energieeinsatz insgesamt	88,2	88,1	94,4

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

Neben den fossilen Brennstoffen werden heutzutage in hohem Maße Sekundärbrennstoffe beim Klinkerbrennprozess eingesetzt. Ihr Anteil am gesamten Brennstoffenergieeinsatz der deutschen Zementindustrie betrug über 61% im Jahr 2011. Eine Aufstellung der eingesetzten Sekundärbrennstoffe sowie deren durchschnittliche Heizwerte enthält Tafel 3-3.

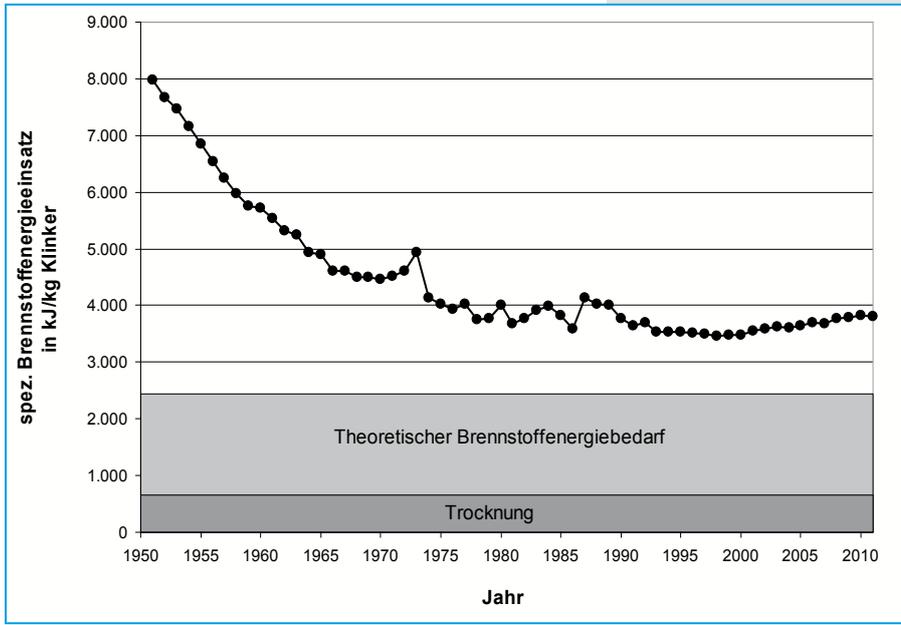
Sekundärbrennstoff	1.000 t/a	MJ/kg
Reifen	286	28
Altöl	66	29
Fraktionen aus Industrie-/Gewerbeabfällen:	-	-
- Zellstoff, Papier und Pappe	63	4
- Kunststoff	474	23
- Verpackungen	-	-
- Abfälle aus der Textilindustrie	10	18
- Sonstige	1.096	21
Tiermehle und -fette	187	18
Aufbereitete Fraktionen aus Siedlungsabfällen	336	16
Altholz	8	14
Lösungsmittel	104	23
Bleicherde	-	-
Klärschlamm	304	4
Sonstige, wie:	125	6
- Ölschlamm		
- Organische Destillationsrückstände		

Tafel 3-3: Einsatz und durchschnittliche Heizwerte von Sekundärbrennstoffen 2011 [3].

## 4 Energie

Zur Herstellung einer Tonne Zement wurden 2011 durchschnittlich 2.759 MJ Brennstoffenergie und 109,4 kWh elektrische Energie eingesetzt (Tafeln 4-1 und 4-2). Brennstoffenergie wird im Wesentlichen für

das Brennen des Klinkers benötigt; elektrische Energie wird vor allem für die Rohmaterialaufbereitung (ca. 35 %), für das Brennen und Kühlen des Klinkers (ca. 22 %) und für die Mahlung der Zemente (ca. 38 %) verwendet.



**Bild 4-1: Entwicklung des spezifischen Brennstoffenergieeinsatzes (Berücksichtigung der neuen Bundesländer seit 1987) [2].**

**Anmerkung:** In dieser Darstellung wird die Brennstoffenergie auf Klinker bezogen.

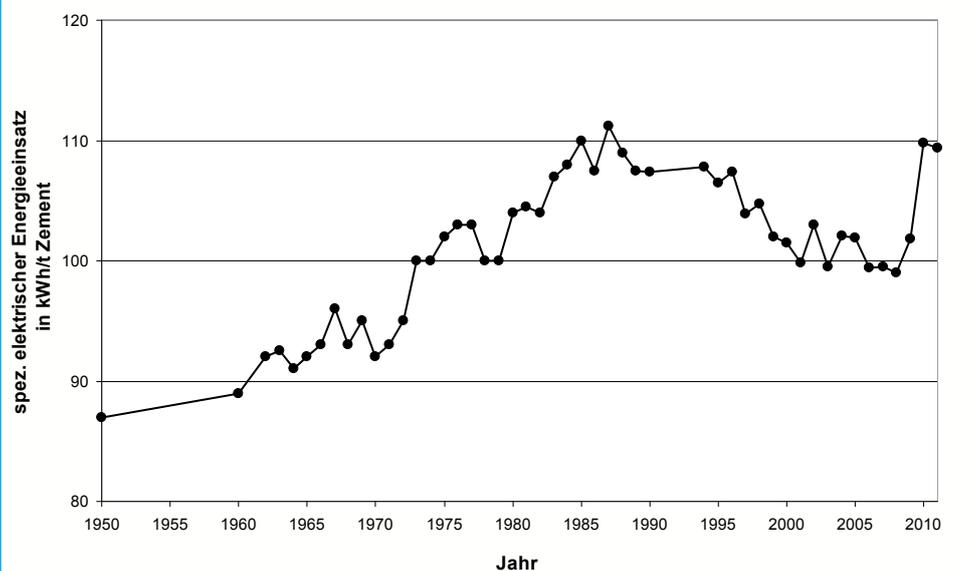
Der spezifische thermische Energieeinsatz in der Zementindustrie hat sich in den letzten 50 Jahren deutlich verringert. Dies ist vor allem auf Verbesserungen bei der Anlagen- und Verfahrenstechnik zurückzuführen. Nach 1990 hat u. a. die Modernisierung der Zementwerke in den neuen Bundesländern zu einer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

Seit vielen Jahren liegt der klinkerspezifische Brennstoffenergiebedarf zwischen 3.500 und 3.900 kJ/kg Klinker. Unter Berücksichtigung der Trocknungsprozesse (Rohmaterial, Kohlenstaub, Hüttensand) ergeben sich

damit Gesamtwirkungsgrade der Drehofenanlagen von über 80 %. Dies zeigt die hohe Energieeffizienz des Klinkerbrennprozesses [4].

Jahr	Brennstoffenergieeinsatz	
	absolut in Mio. GJ/a	spezifisch in kJ/kg Zement
2009	88,2	2.848
2010	88,1	2.874
2011	94,4	2.759

**Tafel 4-1: Absoluter und spezifischer Brennstoffenergieeinsatz [2].**



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

Höhere Anforderungen an die Produktqualität sowie Maßnahmen zur Verbesserung des Umweltschutzes waren die wesentlichen Ursachen für den tendenziell steigenden elektrischen Energieeinsatz der letzten Jahrzehnte (Bild 4-2). Nach einigen Jahren der Stabilisierung, zu der u. a. Verbesserungen in der Mahltechnik beitragen, stieg der spezifische elektrische Energiebedarf in den letzten zwei Jahren wieder an. Wesentlicher Grund hierfür ist der gestiegene Bedarf an fein aufgemahlene leistungsstarken Zementen in der Baustoffindustrie.

Jahr	Elektrischer Energieeinsatz	
	absolut in Mio. MWh/a	spezifisch in kWh/t Zement
2009	3,13	101,8
2010	3,37	109,8
2011	3,74	109,4

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

## 5 Emissionen

Messobjekt	Norm, Richtlinie
Gesamtstaub	DIN EN 13284-1
Schwermetalle - Probenahme - Analyse	DIN EN 13211, 14385 VDI 3868, Blatt 1 VDI 2268, Blatt 1 - 4
Schwefeloxide	DIN EN 14791
Stickstoffoxide	VDI 2456 DIN EN 14792
Kohlenstoffmonoxid	DIN EN 15058
Gasförmige anorganische Chlorverbindungen	DIN EN 1911, Teil 1 - 3
Gasförmige anorganische Fluorverbindungen	VDI 2470, Blatt 1
Dioxine, Furane - Probenahme - Analyse	DIN EN 1948, Teil 1 DIN EN 1948, Teil 2 - 3
Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe	DIN EN 1948 Teil 1 VDI 3873, Blatt 1
Polychlorierte Biphenyle	DIN EN 1948, Teil 4
Organisch gebundener Kohlenstoff	DIN EN 12619
Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol	DIN EN 13649

Tafel 5-1: Messverfahren für Emissionen.

Die Errichtung und der Betrieb von Zementwerken unterliegen den Bestimmungen des Bundes-Immissionsschutzgesetzes. Je nach Brennstoffeinsatz werden un-

terschiedliche Anforderungen an die einzuhaltenen Emissionskonzentrationen gestellt. Falls ausschließlich Regelbrennstoffe eingesetzt werden, sind die Regelungen der Technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA Luft) maßgeblich. Wird ein Teil der Regelbrennstoffe durch Abfälle als Sekundärbrennstoffe ersetzt, so gelten zusätzlich die Bestimmungen der 17. Verordnung zum Bundes-

Immissionsschutzgesetz (17. BImSchV).

Auf dieser gesetzlichen Basis kann die zuständige Behörde sowohl Messungen aus besonderem Anlass als auch erstmalige und wiederkehrende Messungen anordnen, die nur von zugelassenen Messstellen durchgeführt werden dürfen.

Zur Bestimmung der Emissionen von Zementwerken stehen dabei sowohl kontinuierliche als auch diskontinuierliche Messverfahren zur Verfügung, die in entsprechenden VDI-Richtlinien und DIN-Normen beschrieben sind (Tafel 5-1). Kontinuierlich werden hauptsächlich Staub, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, sowie vermehrt Hg gemessen; die anderen immissionsrechtlich relevanten Parameter werden in der Regel diskontinuierlich auf der Basis von Einzelmessungen bestimmt.

---

Die in diesem Kapitel dargestellten Messergebnisse [3] beruhen auf den gesetzlich vorgeschriebenen Emissionsmessungen an Drehofenanlagen der deutschen Zementindustrie. Kontinuierlich gemessene Emissionen (Staub, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>) wurden dabei in Jahresmittelwerte umgerechnet. Im Fall von diskontinuierlich gemessenen Emissionen werden Werte aus den jeweiligen Einzelmessungen angegeben. Sämtliche Messwerte sind auf 1 m<sup>3</sup> trockenes Abgas im Normzustand mit einem Sauerstoffgehalt von 10 % bezogen.

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

In den letzten Jahren bestimmte die Europäische Union in zunehmendem Maße die Umweltpolitik. So trat am 28. Juli 2001 die Entscheidung 2000/479/EG der Kommission über den Aufbau eines europäischen Schadstoffemissionsregisters (EPER: European Pollutant Emission Register) in Kraft. Es umfasst die Emissionsdaten zu 37 Luft- und 26 Wasserschadstoffen von etwa 20.000 Industrieanlagen in der Europäischen Union. Die Daten werden anlagenspezifisch erhoben, nicht anonymisiert und regelmäßig im Internet veröffentlicht. Hiervon sind auch sämtliche europäischen Zementwerke mit einer Leistung von mehr als 500 t Klinker pro Tag betroffen. Die ersten Berichte der Mitgliedstaaten mit dem Referenzjahr 2001 mussten bis Juni 2003 an die Kommission übermittelt werden. In Deutschland wurden hierzu die Emissionserklärungen des Jahres 2000 herangezogen. Im Jahr 2007 wurde das EPER-System von dem noch umfassenderen PRTR-System (PRTR: Pollutant Release and Transfer Register) abgelöst.

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

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

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

Im Folgenden wird zusätzlich zur Konzentration eines Schadstoffs im Reingas der Drehofenanlagen in einem weiteren Bild auch die hiermit verbundene Emissionsfracht aufgeführt. Sie errechnet sich aus dem in einem

Jahr emittierten Reingasvolumenstrom (m<sup>3</sup>/Jahr) und der Konzentration des darin enthaltenen Stoffs (g/m<sup>3</sup>). Wenn der Stoff im Reingas bestimmbar war, sind eindeutige Angaben möglich, deren Genauigkeit z. B. durch die Messunsicherheit beschrieben werden kann. Ist dies jedoch nicht der Fall (z. B. nicht abgesicherte Werte oder Messungen unterhalb der Nachweisgrenze), kann lediglich eine theoretische Obergrenze für die emittierte Fracht angegeben werden. Sie errechnet sich unter der Annahme, dass die Konzentration des Stoffs im Reingas die Nachweisgrenze erreicht. Die tatsächlich emittierte Fracht ist jedoch niedriger und der Bereich der möglichen Werte wird in den Bildern mit Hilfe einer Linie dargestellt. Die Auswertung der Messergebnisse zeigt, dass die Emissionen von Drehofenanlagen der Zementindustrie die Schwellenwerte für eine Berichtspflicht gemäß EPER z. T. deutlich unterschreiten.

## 5.1 Treibhausgase / Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>)

Beim Klinkerbrennprozess werden klimarelevante Gase emittiert. Zum weit überwiegenden Teil ist dies CO<sub>2</sub>. Andere klimarelevante Gase, wie z. B. Distickstoffmonoxid (N<sub>2</sub>O) oder Methan (CH<sub>4</sub>), werden nur in sehr geringem Maße emittiert.

CO<sub>2</sub>-Emissionen sind sowohl rohstoff- als auch energiebedingt. Rohstoffbedingte CO<sub>2</sub>-Emissionen entstehen bei der Entsäuerung des Kalksteins und haben einen Anteil von etwa 60 % an den CO<sub>2</sub>-Gesamtemissionen. Energiebedingte Emissionen entstehen sowohl direkt bei der Verbrennung der Brennstoffe als auch indirekt durch den Einsatz von elektrischer Energie. In Tafel 5-3 werden die CO<sub>2</sub>-Emissionen diesen Anteilen entsprechend aufgeführt.

Im Jahr 1995 hat sich die deutsche Zementindustrie verpflichtet, ihren Beitrag zum Klimaschutz zu leisten und den spezifischen Brennstoffenergiebedarf von 1987 bis 2005 um 20 % zu senken. Diese Verpflichtung wurde weiterentwickelt und sieht seit dem 9. November 2000 eine 28 %ige Minderung der energiebedingten spezifischen CO<sub>2</sub>-

Emissionen im Zeitraum von 1990 bis 2008/2012 vor.

Am 01.01.2005 wurde in der EU ein Handelssystem für CO<sub>2</sub>-Emissionen eingeführt. Der Emissionshandel erstreckt sich auf die direkten CO<sub>2</sub>-Emissionen aus der Verbrennung aller Brennstoffe (ohne biogene Anteile) und der Entsäuerung des Kalksteins. Die Selbstverpflichtung der Zementindustrie umfasst dagegen auch indirekte Emissionen aus dem elektrischen Energieverbrauch. Die CO<sub>2</sub>-Emissionen aus Sekundärbrennstoffen werden hierbei nicht berücksichtigt, da sie fossile Brennstoffe ersetzen und somit zu einer CO<sub>2</sub>-Minderung an anderer Stelle führen. Da sich der Emissionshandel weiterhin nur auf den Klinkerbrennprozess bezieht, die Selbstverpflichtung aber auf die gesamte Zementherstellung, ergeben sich unterschiedliche Emissionsmengen in den entsprechenden Berichtssystemen.

spezifische CO <sub>2</sub> -Emissionen					
Jahr	thermisch bedingt <sup>1)</sup>	elektrisch bedingt	rohstoffbedingt	Summe	Einheit
2009	0,110	0,068	0,398	0,575	t CO <sub>2</sub> / t Zement
2010	0,104	0,074	0,398	0,575	t CO <sub>2</sub> / t Zement
2011	0,100	0,073	0,383	0,556	t CO <sub>2</sub> / t Zement

Tafel 5-3: CO<sub>2</sub>-Emissionen der Zementindustrie [2].

1) nur Regelbrennstoffe

## 5.2 Staub

Für die Erzeugung von 1 t Portlandzement müssen während der Produktion ca. 1,5 bis 1,7 t Rohmaterialien, 0,1 t Kohle sowie 1 t Klinker (abzüglich der weiteren

Hauptbestandteile und Sulfatträger) staubfein gemahlen werden. Wesentliche Emissionsquellen für die staubförmigen Komponenten liegen dabei in den Bereichen der Aufbereitung des Rohmaterials und der Brennstoffe, des Klinkerbrennprozesses sowie der Zementmahlung. Während es in den 50er-Jahren am Kamin von Drehofenanlagen der Zementindustrie

noch zu Staubemissionen von bis zu 3.000 mg/m<sup>3</sup> kam, ist es heute möglich, sie auf 20 mg/m<sup>3</sup> zu begrenzen.

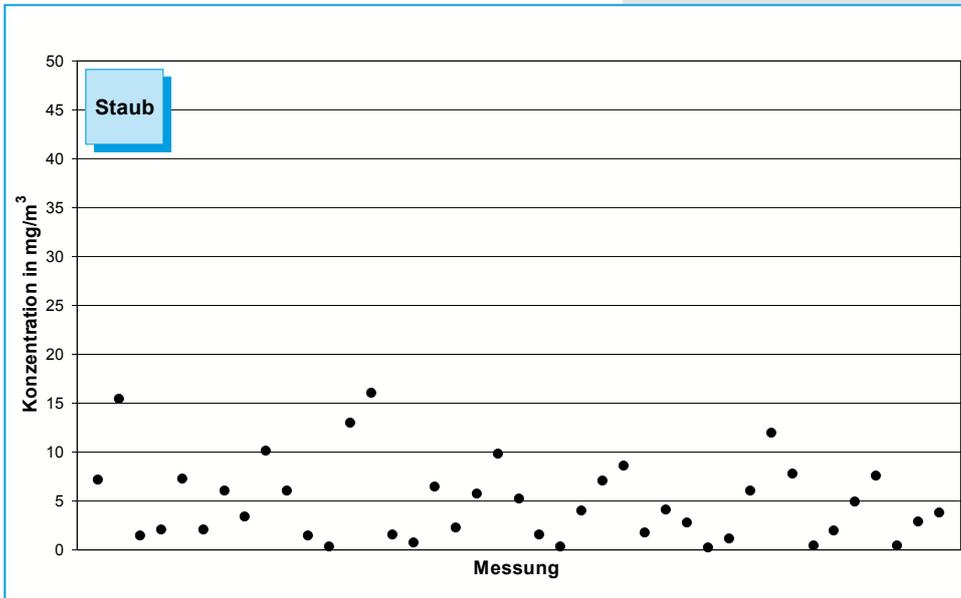


Bild 5-1: Mittelwerte (Jahr 2011) der Staubkonzentration im Reingas von 41 Drehofenanlagen.

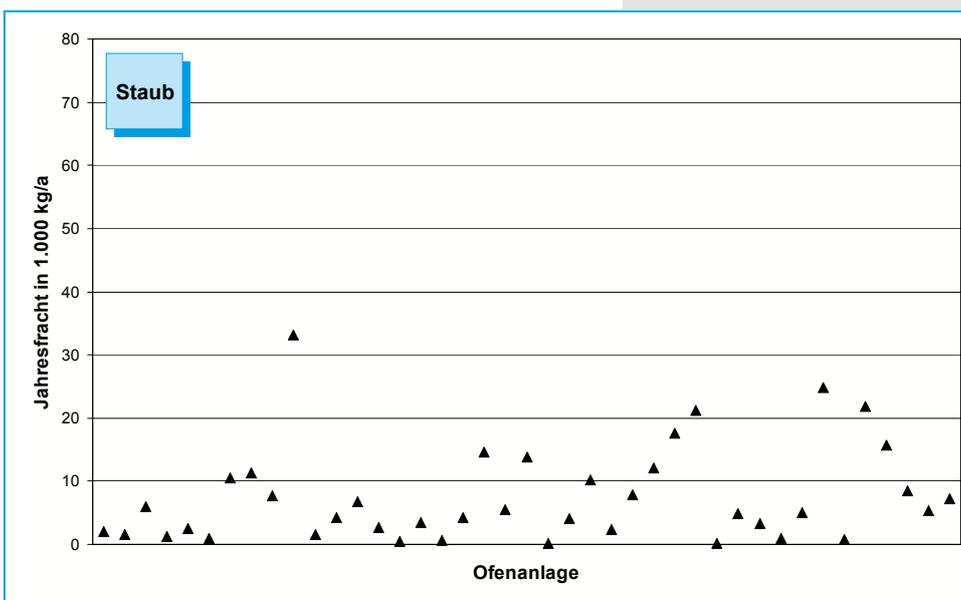


Bild 5-2: Staub-Emissionen (Jahresfracht 2011) von 41 Drehofenanlagen.

## 5.3 Stickstoffoxide (NO<sub>x</sub>)

Der Klinkerbrennprozess ist ein Hochtemperaturprozess, bei dem Stickstoffoxide (NO<sub>x</sub>) entstehen. Im Abgas von Drehofenanlagen liegen sie zu einem Anteil von etwa 95 % in Form von Stickstoffmonoxid (NO) und zu etwa 5 % als Stickstoffdioxid (NO<sub>2</sub>) vor. Da NO in der Atmosphäre weitgehend zu NO<sub>2</sub> umgewandelt wird, werden die Emissionen als NO<sub>2</sub> pro m<sup>3</sup> Abgas angegeben.

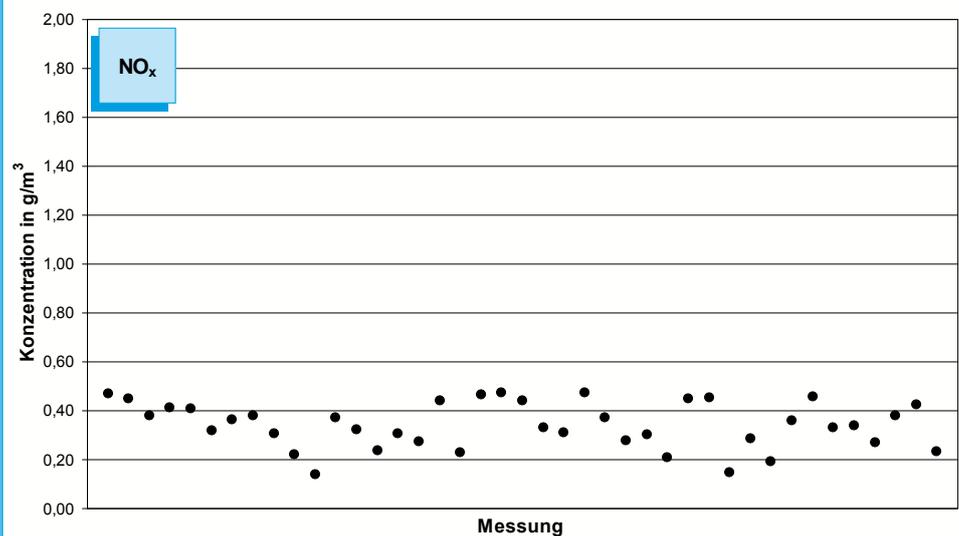


Bild 5-3: Mittelwerte (Jahr 2011) der NO<sub>x</sub>-Konzentration im Reingas von 41 Drehofenanlagen.

Die prozessbedingten NO<sub>x</sub>-Gehalte im Abgas von Drehofenanlagen würden ohne Minderungsmaßnahmen in den meisten Fällen die heute gültige Vorgabe der TA Luft von 0,50 g/m<sup>3</sup> deutlich übersteigen.

Minderungsmaßnahmen betreffen eine Vergleichmäßigung und Optimierung des Anlagenbetriebs. Darüber hinaus wurden erhebliche Anstrengungen unternommen, um auf verschiedene Weise die anspruchsvollen NO<sub>x</sub>-Grenzwerte einhalten zu können. In 2011 wurden neun Anlagen mit gestufter Verbrennung und 37 Anlagen mit SNCR-Verfahren betrieben. Weiterhin sind zwei Anlagen zur Demonstration der SCR-Technologie in Betrieb.

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

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

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

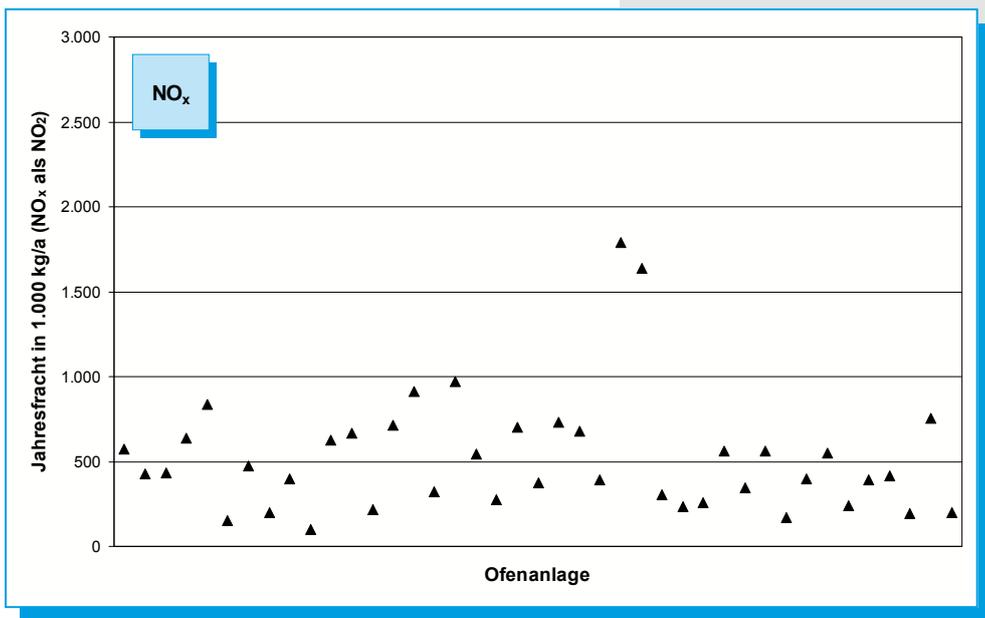


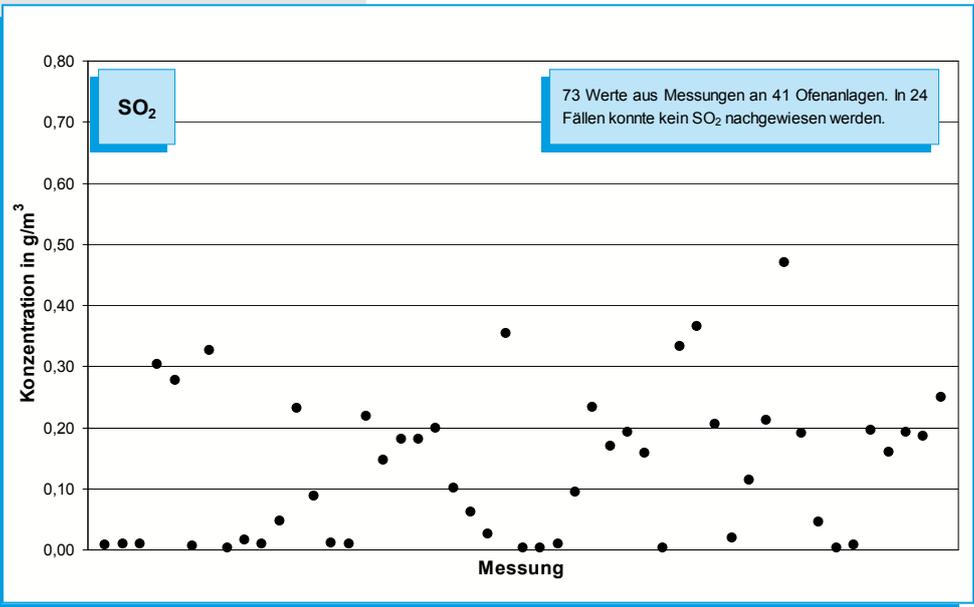
Bild 5-4: NO<sub>x</sub>-Emissionen (Jahresfracht 2011) von 41 Drehofenanlagen.

## 5.4 Schwefeldioxid (SO<sub>2</sub>)

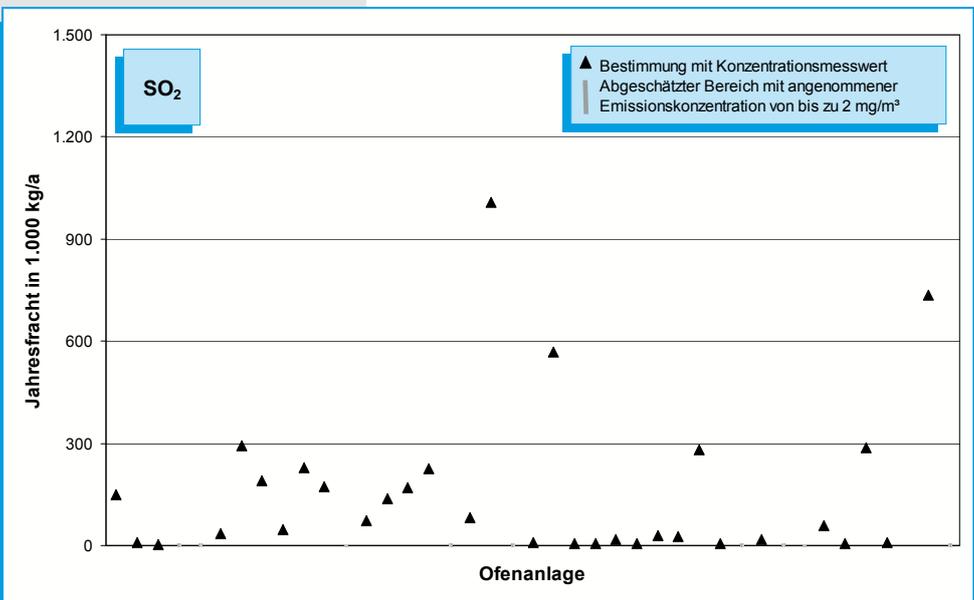
Schwefel wird dem Klinkerprozess über die Roh- und Brennstoffe zugeführt. In den Rohstoffen kann der Schwefel lagerstättenbedingt als Sulfid und als Sulfat gebunden vorliegen. Ursache für höhere SO<sub>2</sub>-Emissionen von den Drehofenanlagen der Zementindustrie können die im Rohmaterial enthaltenen Sulfide sein, die bei der Vorwärmung des Brennguts bei Temperaturen zwischen 370 °C und ca. 420 °C zu SO<sub>2</sub> oxidiert werden. Die Sulfide kommen überwiegend in Form

von Pyrit oder Markasit in den Rohstoffen vor. Aufgrund der in den deutschen Rohstoffvorkommen auftretenden Sulfidgehalte können die SO<sub>2</sub>-Emissionskonzentrationen standortabhängig bis zu 1,2 g/m<sup>3</sup> betragen. Die Zementindustrie hat erhebliche Anstrengungen zur Reduzierung der SO<sub>2</sub>-Emissionen unternommen. So wird beispielsweise an 11 Ofenanlagen Kalkhydrat zur Minderung der SO<sub>2</sub>-Emissionen eingesetzt.

Der mit den Brennstoffen eingetragene Schwefel wird bei der Verbrennung im Drehrohrföfen vollständig zu SO<sub>2</sub> umgewandelt. Dieses SO<sub>2</sub> reagiert im Vorwärmer- und Ofenbereich zu Alkalisulfaten, die im Klinker gebunden werden.



**Bild 5-5: Mittelwerte (Jahr 2011) der SO<sub>2</sub>-Konzentration im Reingas von 41 Drehofenanlagen. In 24 Fällen konnte kein SO<sub>2</sub> nachgewiesen werden.**



**Bild 5-6: SO<sub>2</sub>-Emissionen (Jahresfracht 2011) von 41 Drehofenanlagen. Bei Messungen unterhalb der Nachweisgrenze kann die Fracht nur abgeschätzt werden. Der Bereich möglicher Emissionen ist in diesen Fällen als Linie dargestellt, deren Obergrenze mit einer Konzentration von 2 mg/m<sup>3</sup> berechnet wurde.**

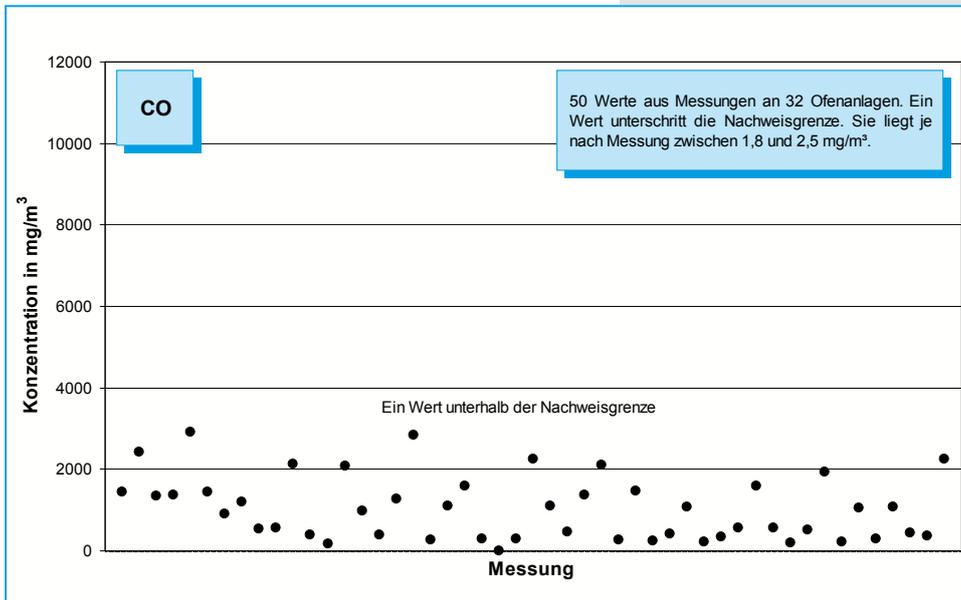
## 5.5 Kohlenstoffmonoxid (CO) und organischer Gesamtkohlenstoff ( $\Sigma C$ )

Die Abgaskonzentrationen von CO und organisch gebundenem Kohlenstoff sind bei Energieumwandlungsanlagen, wie z. B. Kraftwerken, ein Maß für den

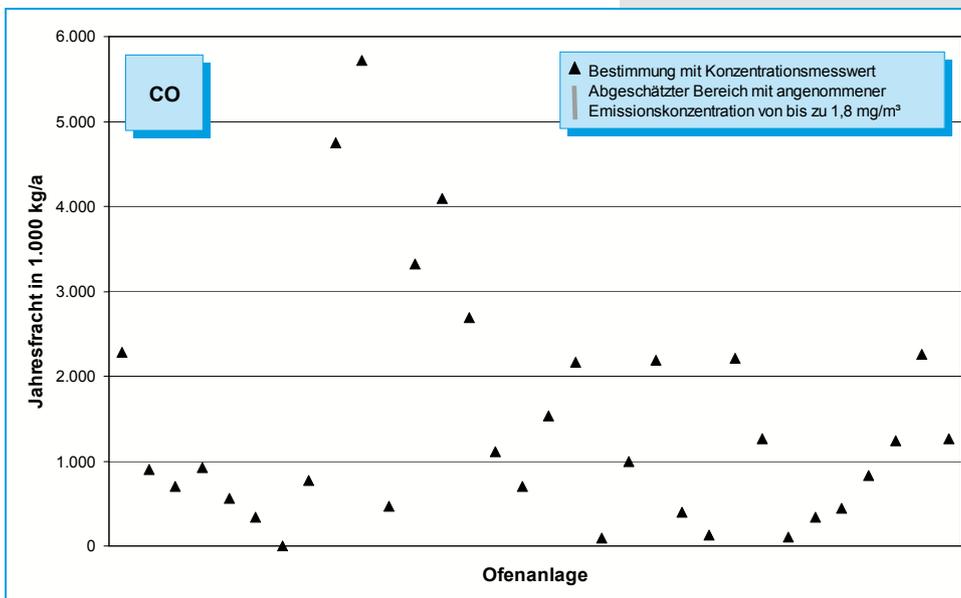
Ausbrand der eingesetzten Brennstoffe. Der Klinkerbrennprozess ist dagegen ein Stoffumwandlungsprozess, der aus Gründen der Klinkerqualität stets mit Luftüberschuss betrieben werden muss. In Verbindung mit langen Verweilzeiten im Hochtemperaturbereich führt dies zu einem vollständigen Brennstoffausbrand. Die auftretenden Emissionen

von Kohlenstoffmonoxid und organischem Gesamtkohlenstoff stammen daher nicht aus der Verbrennung,

sondern aus der thermischen Zersetzung organischer Bestandteile des Rohmaterials im Vorwärmer.



**Bild 5-7: Messwerte (Jahr 2011) der CO-Konzentration im Reingas von 32 Drehofenanlagen. In einem Fall konnte kein CO nachgewiesen werden.**



**Bild 5-8: CO-Emissionen (Jahresfracht 2011) von 32 Drehofenanlagen.**

Bei Messungen unterhalb der Nachweisgrenze kann die Fracht nur abgeschätzt werden. Der Bereich möglicher Emissionen ist in diesen Fällen als Linie dargestellt, deren Obergrenze mit einer Konzentration von  $1,8 \text{ mg/m}^3$  berechnet wurde.

Ursache der Emissionen von CO und organisch gebundenem Kohlenstoff beim Klinkerbrennprozess sind die mit den natürlichen Rohstoffen in geringen Mengen zugeführten organischen Bestandteile (Überreste von Organismen und Pflanzen, die im Laufe der Erdgeschichte im Gestein eingebaut wurden). Sie werden beim Vorwärmen des Brennguts umgesetzt und weitgehend zu CO und CO<sub>2</sub> oxidiert. Ein sehr geringer verbleibender Anteil organischer Spurengase (organischer Gesamtkohlenstoff) wird emittiert. Der im Reingas vorliegende Gehalt an CO und organischen Spurengasen lässt beim Klinkerbrennprozess somit keinen Rückschluss auf die Verbrennungsbedingungen zu.

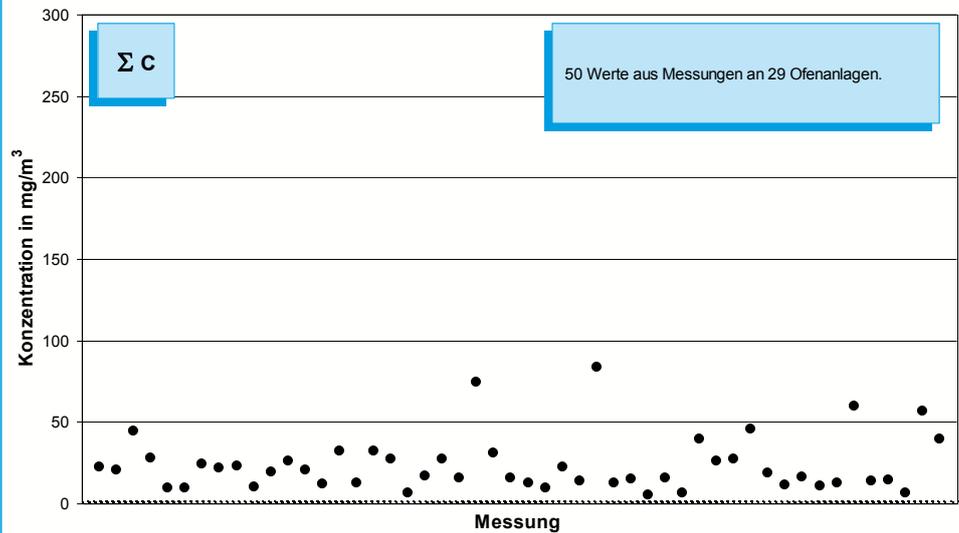


Bild 5-9: Messwerte (Jahr 2011) der Konzentration von organischem Gesamtkohlenstoff im Reingas von 29 Drehofenanlagen.

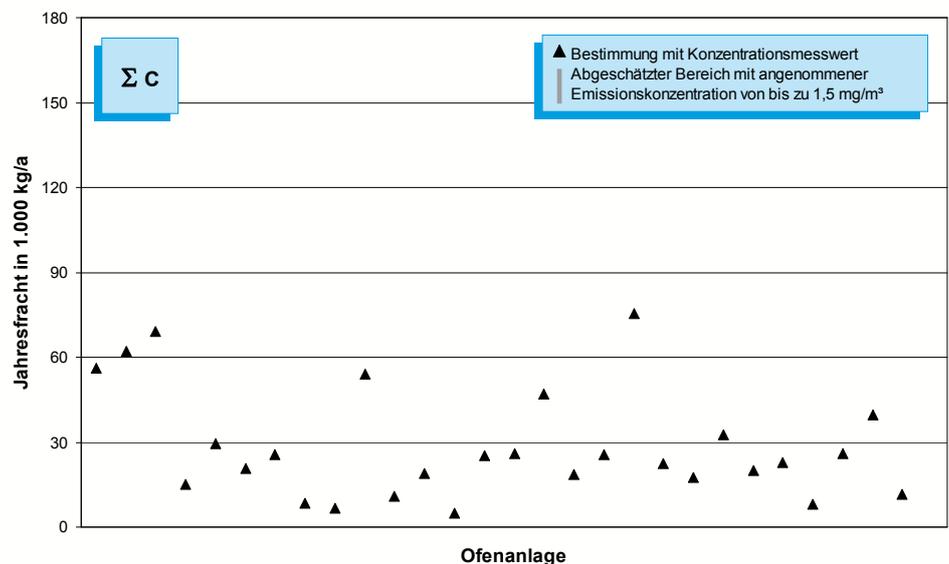
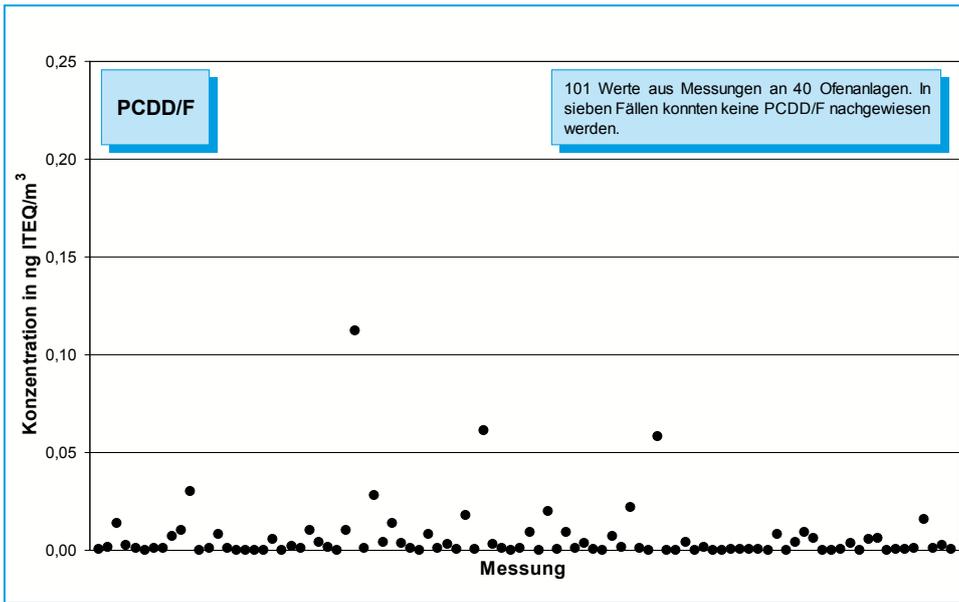


Bild 5-10: Emissionen von organischem Gesamtkohlenstoff (Jahresfracht 2011) von 29 Drehofenanlagen.

## 5.6 Dioxine und Furane (PCDD/F)



Drehofenanlagen der Zementindustrie unterscheiden sich von klassischen Feuerungsanlagen in erster Linie durch die Verbrennungsbedingungen beim Klinkerbrennen. Brenngut und Drehofenabgase werden im Gegenstrom geführt und intensiv durchmischelt. Temperaturverlauf und Gasverweilzeit in Drehrohröfen bieten

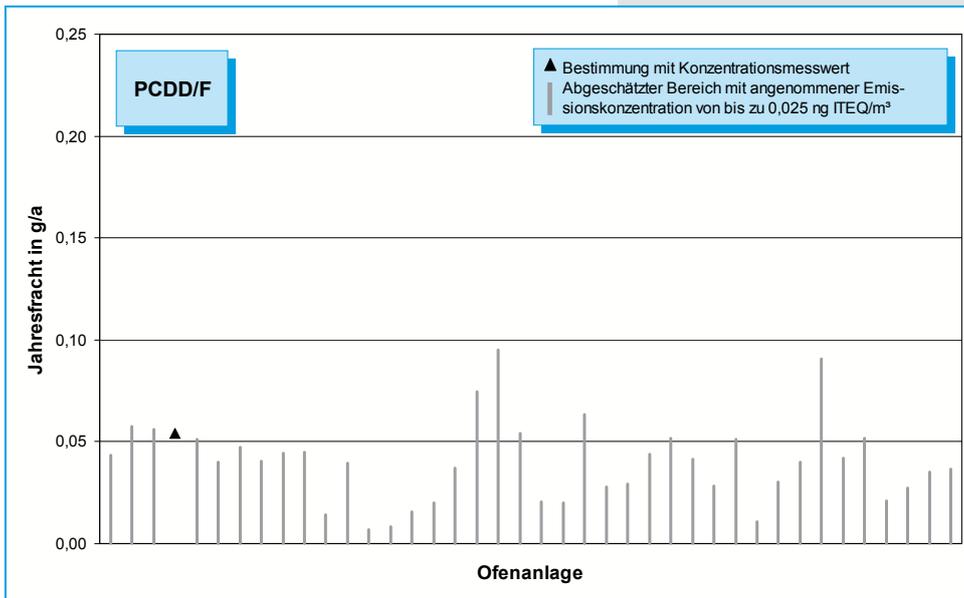
**Bild 5-11:** Messwerte (Jahr 2011) der Konzentration von Dioxinen und Furanen (PCDD/F) im Reingas von 40 Drehofenanlagen. In sieben Fällen konnten keine PCDD/F nachgewiesen werden.

**Anmerkung:** Aus der Norm lässt sich keine Nachweisgrenze ableiten. Für die Beurteilung der Messergebnisse kann die externe Streuung des Verfahrens (Vergleich verschiedener Laboratorien) herangezogen werden. Sie beträgt gemäß DIN EN 1948  $\pm 0,05$  ng ITEQ/m<sup>3</sup>. (ITEQ: Internationales Toxizitätsäquivalent)

daher besonders günstige Bedingungen, um organische Verbindungen, die über Brennstoffe eingetragen werden oder daraus entstehen, vollständig zu zerstören.

Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane (kurz: Dioxine und Furane) liegen deshalb in Abgasen von Drehöfen der Zementindustrie nur in sehr geringen Konzentrationen vor. Untersuchungen haben gezeigt,

dass ihre Emissionen unabhängig von der Art der Einsatzstoffe sind und durch verfahrenstechnische Maßnahmen nicht beeinflusst werden können.

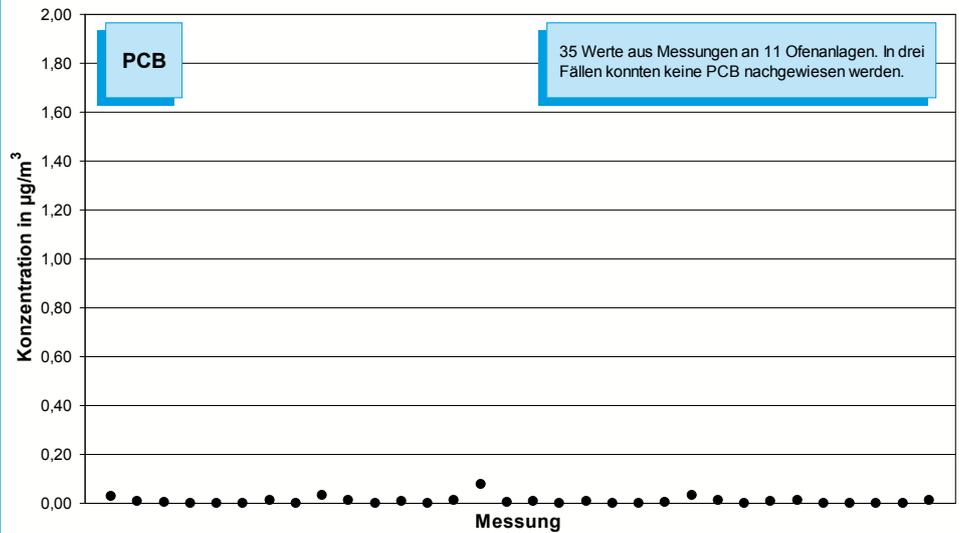


**Bild 5-12:** Dioxin- und Furan-Emissionen (Jahresfracht 2011) von 40 Drehofenanlagen.

Bei Messungen im Bereich der externen Streuung des Verfahrens kann die Fracht nur abgeschätzt werden. Der Bereich möglicher Emissionen ist in diesen Fällen als Linie dargestellt, deren Obergrenze mit einer Konzentration von  $0,025$  ng ITEQ/m<sup>3</sup> berechnet wurde.

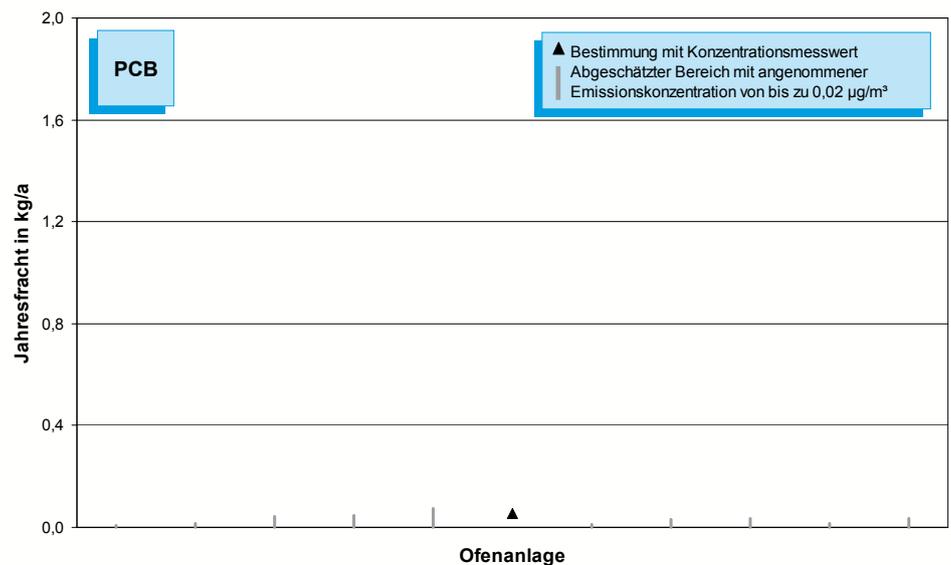
## 5.7 Polychlorierte Biphenyle (PCB)

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



**Bild 5-13:** Messwerte (Jahr 2011) der Konzentration von polychlorierten Biphenylen (PCB nach DIN 51527) im Reingas von 11 Drehofenanlagen. In drei Fällen konnten keine PCB nachgewiesen werden.

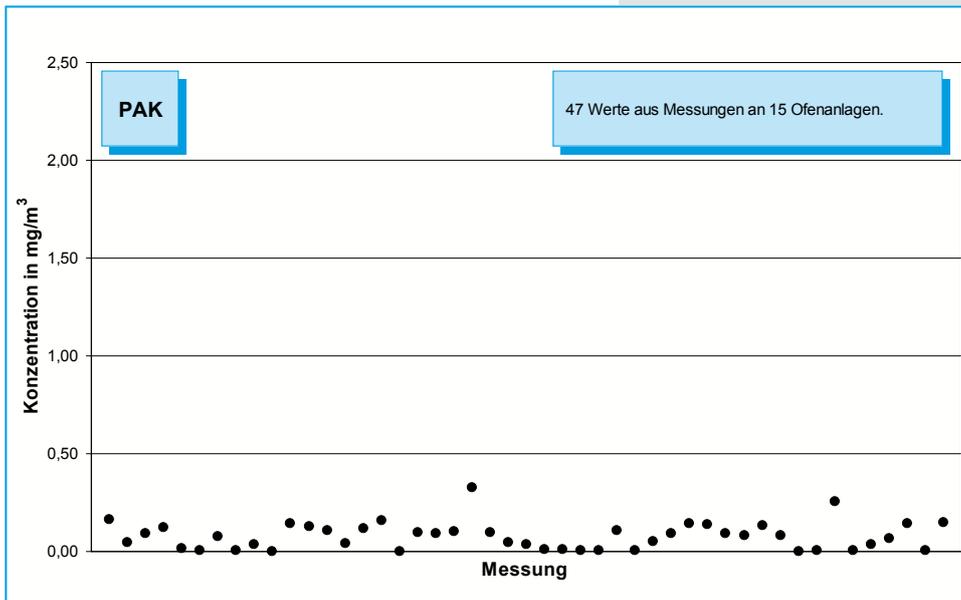
Anmerkung: Für die Messung von PCB im Reingas von Drehofenanlagen gibt es keine genormte Prüfvorschrift, in der Verfahrenskenngrößen des eingesetzten Messverfahrens genannt werden. Deshalb wird hier auf die Angabe einer Nachweisgrenze verzichtet. Bei den derzeit eingesetzten Verfahren sind gemessene Emissionskonzentrationen unterhalb von  $0,02 \mu\text{g}/\text{m}^3$  nicht abgesichert.



**Bild 5-14:** PCB-Emissionen (Jahresfracht 2011) von 11 Drehofenanlagen.

Bei nicht abgesicherten Messungen kann die Fracht nur abgeschätzt werden. Der Bereich möglicher Emissionen ist in diesen Fällen als Linie dargestellt, deren Obergrenze mit einer Konzentration von  $0,02 \mu\text{g}/\text{m}^3$  berechnet wurde.

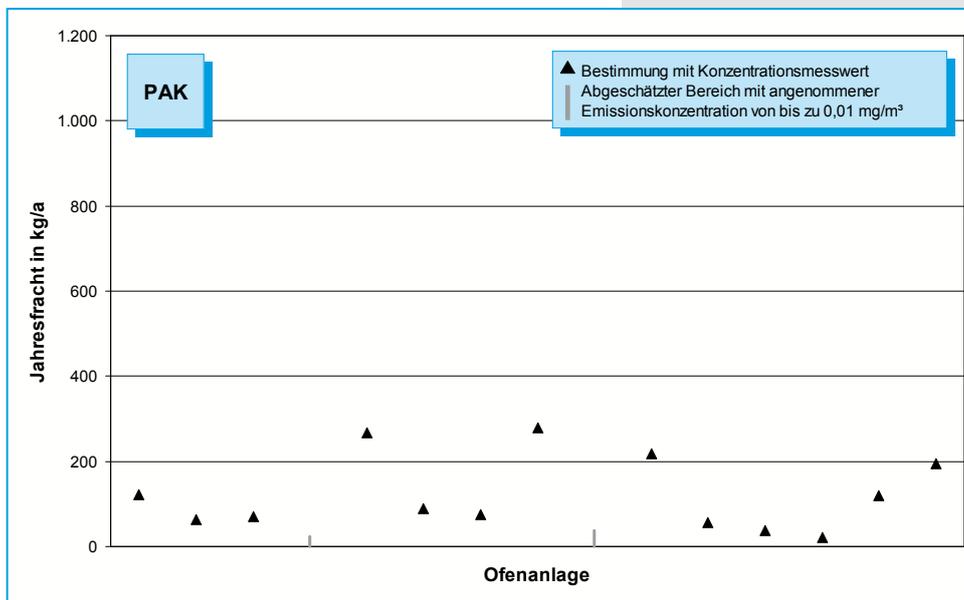
## 5.8 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)



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

**Bild 5-15:** Messwerte (Jahr 2011) der Konzentration von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK nach EPA 610) im Reingas von 15 Drehofenanlagen. In keinem Fall konnten keine PAK nachgewiesen werden. Eine Nachweisgrenze lässt sich aus der Norm nicht ableiten. Bei den derzeit eingesetzten Messverfahren sind gemessene Emissionskonzentrationen unterhalb von  $0,1 \text{ mg}/\text{m}^3$  nicht abgesichert.

währleistet. Emissionen entstammen den organischen Bestandteilen im Rohmaterial.



**Bild 5-16:** PAK-Emissionen (Jahresfracht 2011) von 15 Drehofenanlagen.

Bei nicht abgesicherten Messungen kann die Fracht nur abgeschätzt werden. Der Bereich möglicher Emissionen ist in diesen Fällen als Linie dargestellt, deren Obergrenze mit einer Konzentration von  $0,01 \text{ mg}/\text{m}^3$  berechnet wurde.

## 5.9 Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol (BTEX)

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

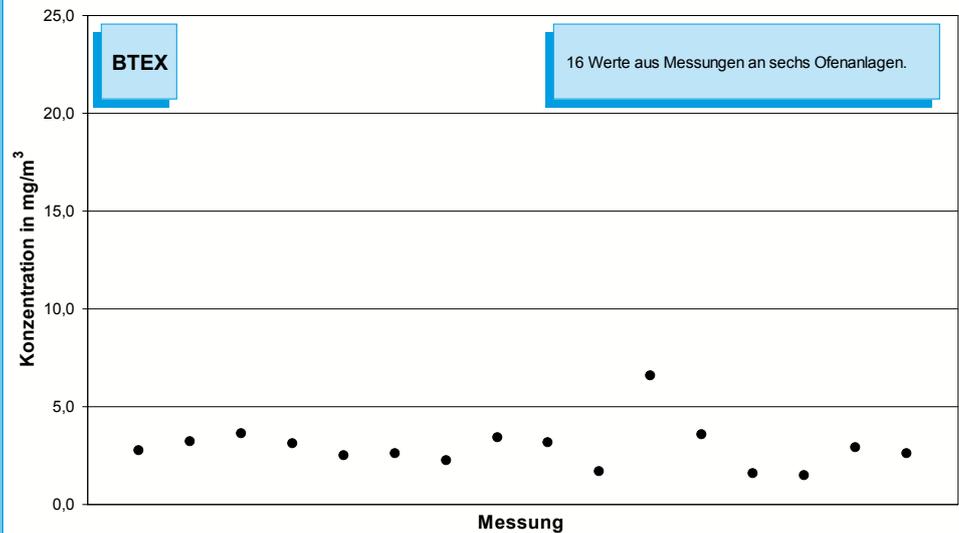


Bild 5-17: Messwerte (Jahr 2011) der Konzentration von BTEX im Reingas von sechs Drehofenanlagen. In keinem Fall konnte kein BTEX nachgewiesen werden. Eine Nachweisgrenze lässt sich aus der Norm nicht ableiten. Bei den eingesetzten Messverfahren sind gemessene Emissionskonzentrationen unterhalb von  $0,013 \text{ mg/m}^3$  nicht abgesichert.

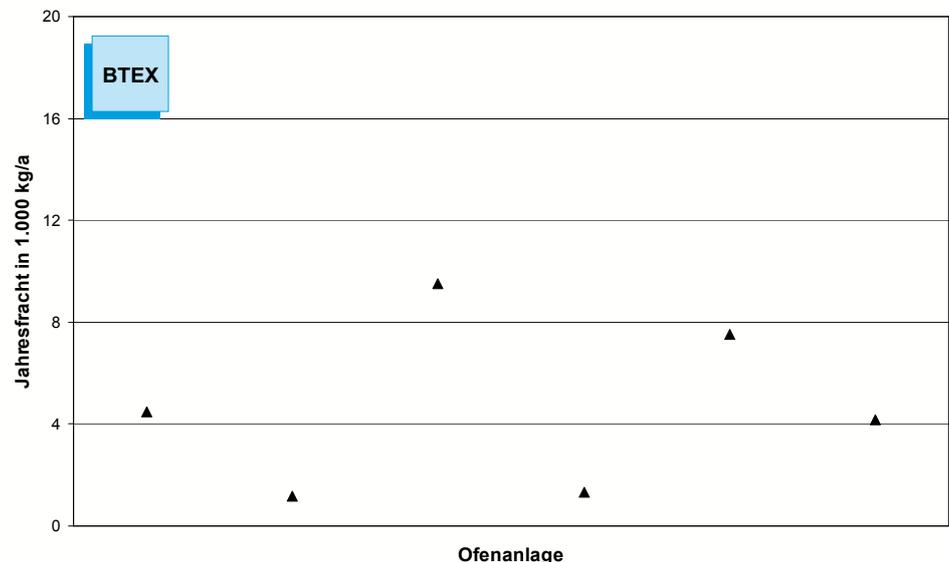
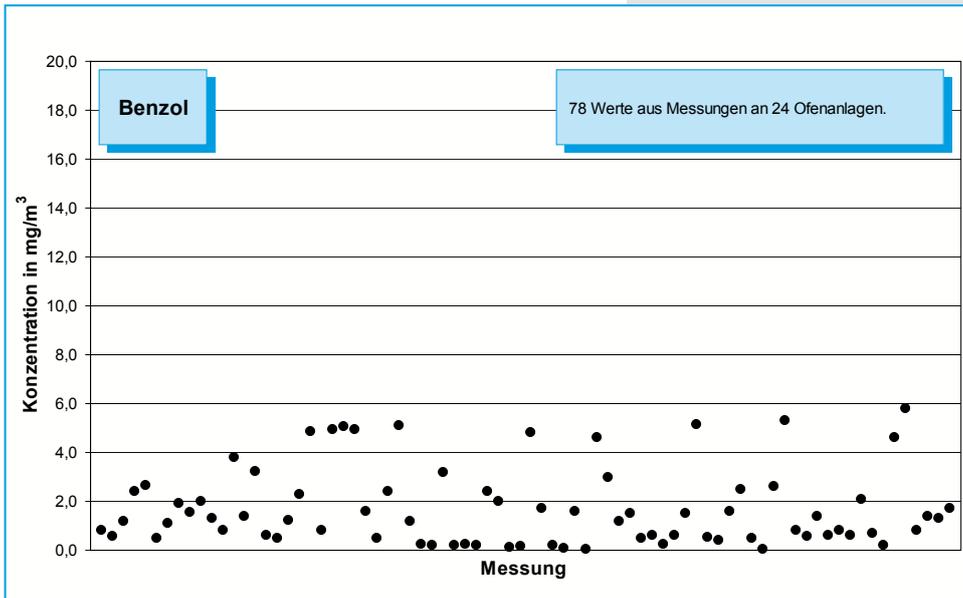


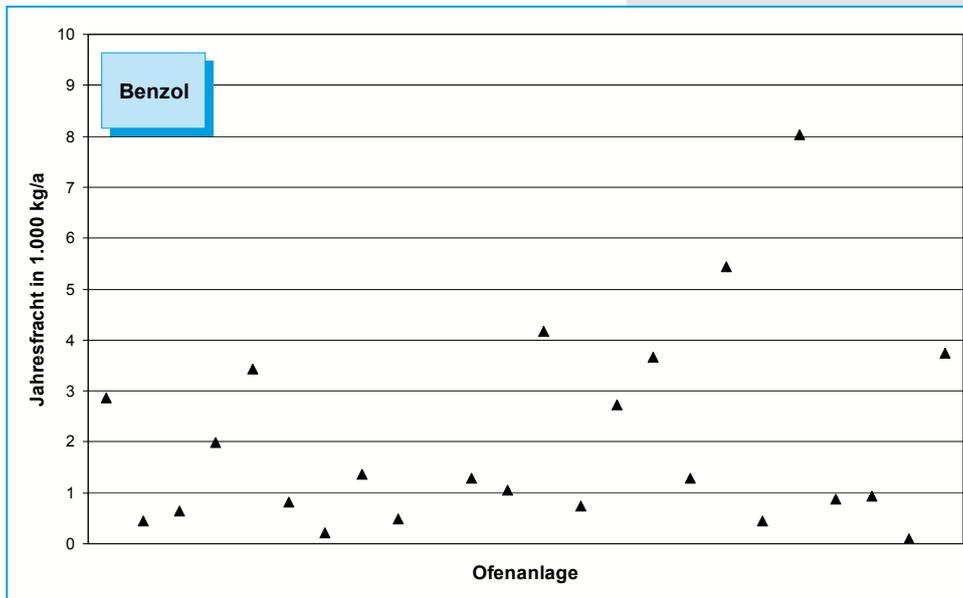
Bild 5-18: BTEX-Emissionen (Jahresfracht 2011) von sechs Drehofenanlagen.

## 5.10 Benzol



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

**Bild 5-19:** Messwerte (Jahr 2011) der Konzentration von Benzol im Reingas von 24 Drehofenanlagen. In keinem Fall konnte kein Benzol nachgewiesen werden. Eine Nachweisgrenze lässt sich aus der Norm nicht ableiten. Bei den derzeit eingesetzten Messverfahren sind gemessene Emissionskonzentrationen unterhalb von 0,013 mg/m<sup>3</sup> nicht abgesichert.



**Bild 5-20:** Benzol-Emissionen (Jahresfracht 2011) von 24 Drehofenanlagen.

## 5.11 Gasförmige anorganische Chlorverbindungen (HCl)

Rohmaterialien und Brennstoffe des Klinkerbrennprozesses enthalten als Nebenbestandteile Chloride. Sie werden beim Verfeuern der Brennstoffe oder Erhitzen des Brennguts freigesetzt

und reagieren überwiegend mit den Alkalien aus dem Brenngut unter Bildung von Alkalichloriden. Diese zunächst dampfförmig vorliegenden Verbindungen kondensieren bei Temperaturen zwischen 700 °C und 900 °C am Brenngut bzw. am Ofengasstaub, gelangen anschließend erneut in den Drehrohrofen und verdampfen erneut. Dieser Kreislauf im Bereich zwischen Drehofen und Vorwärmer kann zur Bildung von Ansätzen führen. Über einen Gasabzug am Ofeneinlauf können Alkalichloridkreisläufe wirkungsvoll reduziert und damit Betriebsstörungen vermindert werden.

Gasförmige anorganische Chlorverbindungen werden beim Klinkerbrennprozess nicht oder nur in sehr geringen Mengen emittiert. Das Auftreten von Chlorwasserstoff (HCl) im Abgas kann aufgrund der basischen Ofengasatmosphäre praktisch ausgeschlossen werden. Werden gasförmige

anorganische Chloride im Abgas von Drehofenanlagen nachgewiesen, so ist dies i. Allg. auf feinste Kornfraktionen von Alkalichloriden im Reingasstaub zurückzuführen. Sie können Messgasfilter passieren und das Vorliegen der gasförmigen Verbindungen vortäuschen.

anorganische Chloride im Abgas von Drehofenanlagen nachgewiesen, so ist dies i. Allg. auf feinste Kornfraktionen von Alkalichloriden im Reingasstaub zurückzuführen. Sie können Messgasfilter passieren und das Vorliegen der gasförmigen Verbindungen vortäuschen.

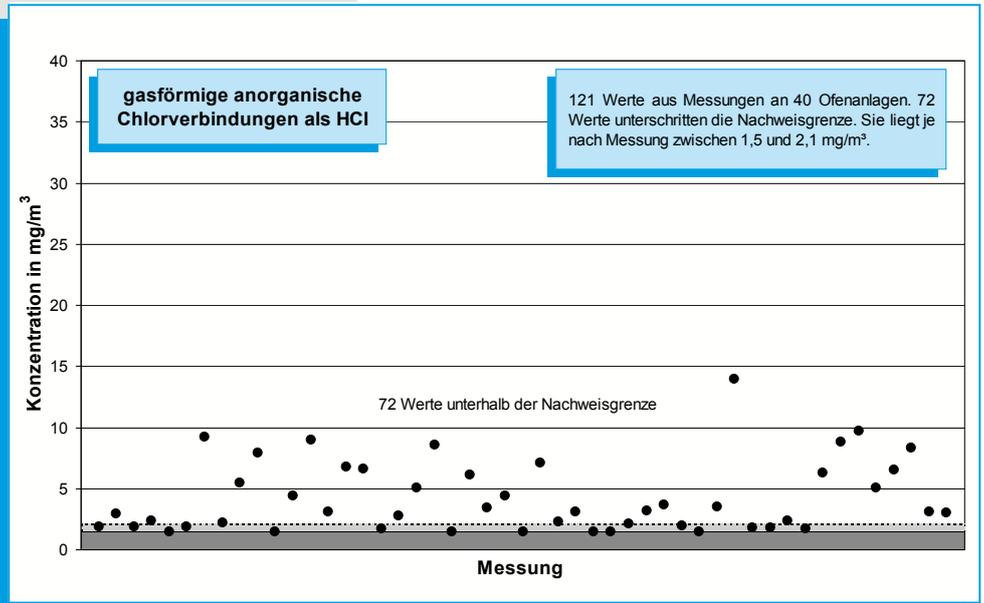


Bild 5-21: Messwerte (Jahr 2011) der Konzentrationen gasförmiger anorganischer Chlorverbindungen, berechnet als HCl, im Reingas von 40 Drehofenanlagen.

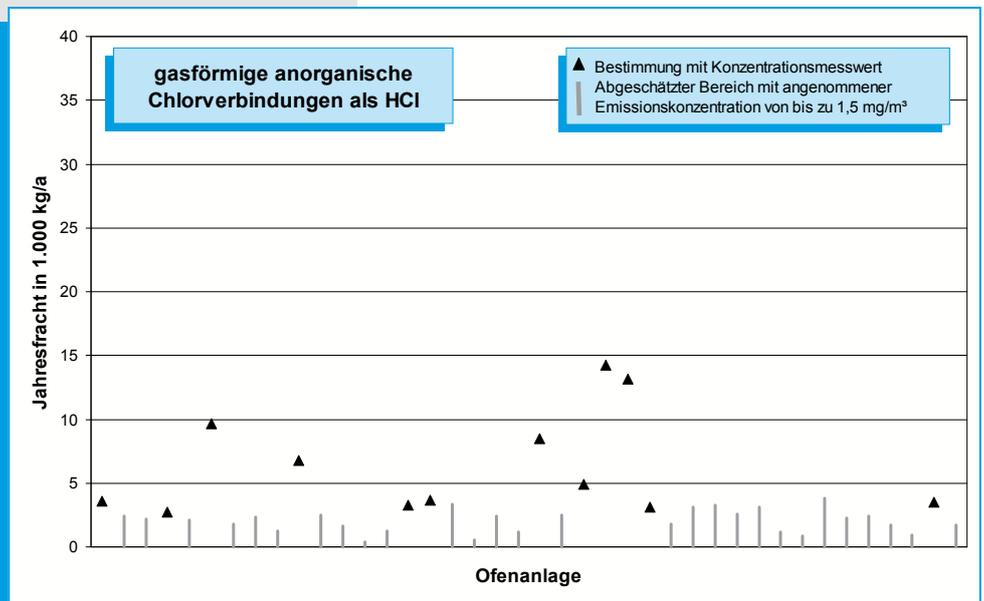


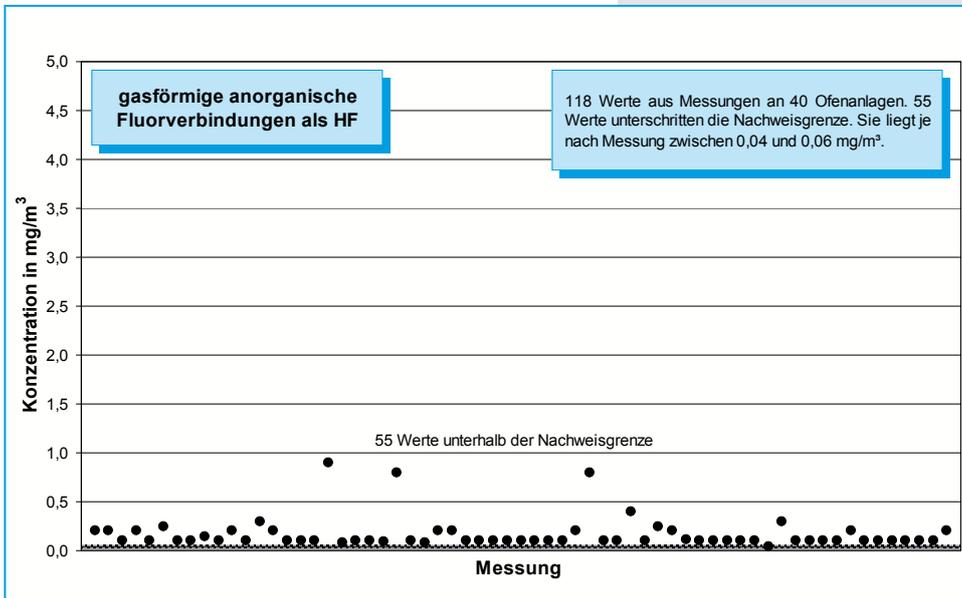
Bild 5-22: HCl-Emissionen (Jahresfracht 2011) von 40 Drehofenanlagen.

Bei Messungen unterhalb der Nachweisgrenze kann die Fracht nur abgeschätzt werden. Der Bereich möglicher Emissionen ist in diesen Fällen als Linie dargestellt, deren Obergrenze mit einer Konzentration von 1,5 mg/m<sup>3</sup> berechnet wurde.

## 5.12 Gasförmige anorganische Fluorverbindungen (HF)

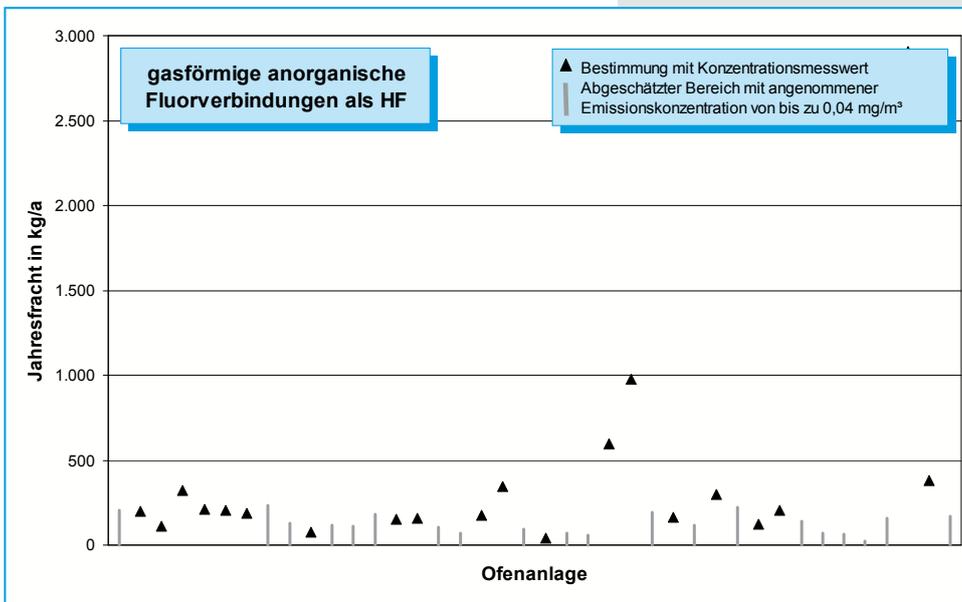
Fluor liegt in Drehrohröfen der Zementindustrie zu 90 bis 95 % im Klinker und der Rest in Form des unter den

Bedingungen des Brenn-  
betriebs stabilen Calciumfluorids an Staub gebunden vor. Die Emission gasförmiger Fluorverbindungen, insbesondere auch von Fluorwasserstoff, ist wegen des hohen Calcium-Überschusses praktisch ausgeschlossen. Feinste Staubfraktionen, die das Messgasfilter passieren, können bei Drehhofenanlagen der Zementindust-



**Bild 5-23: Messwerte (Jahr 2011) der Konzentration gasförmiger anorganischer Fluorverbindungen, berechnet als HF, im Reingas von 40 Drehhofenanlagen.**

rie geringe Gehalte an gasförmigen Fluorverbindungen vortäuschen.



**Bild 5-24: HF-Emissionen (Jahresfracht 2011) von 40 Drehhofenanlagen.**

Bei Messungen unterhalb der Nachweisgrenze kann die Fracht nur abgeschätzt werden. Der Bereich möglicher Emissionen ist in diesen Fällen als Linie dargestellt, deren Obergrenze mit einer Konzentration von 0,04 mg/m<sup>3</sup> berechnet wurde.

## 5.13 Spurenelemente

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

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

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

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

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

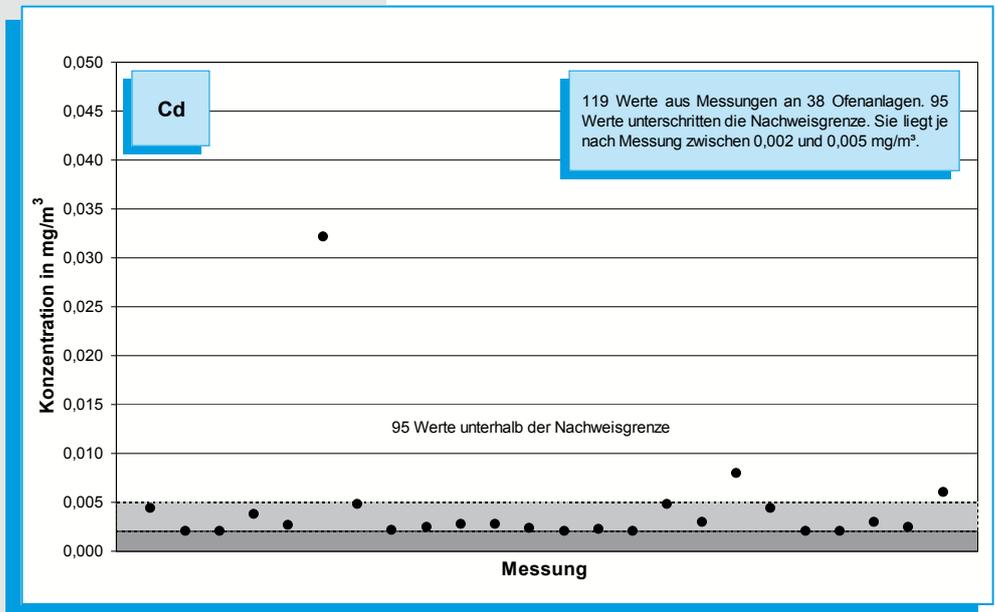
---

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

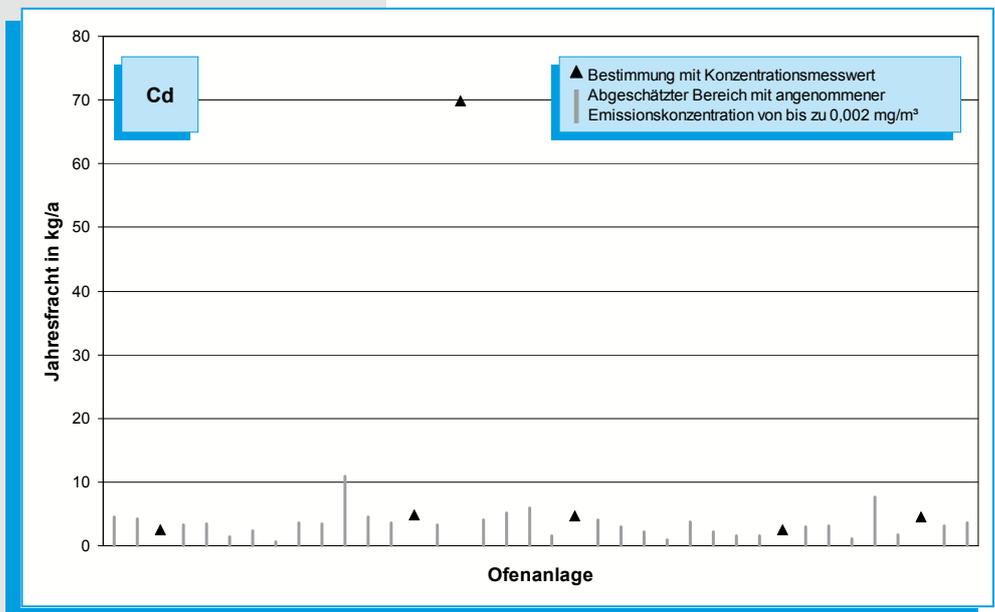
Thallium und seine Verbindungen kondensieren im oberen Bereich des Zyklonvorwärmers bei Temperaturen zwischen 450 °C und 500 °C, so dass sich zwischen Vorwärmer, Rohmaterialtrocknung und Abgasreinigungsanlage ein Kreislauf ausbilden kann.

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

Aufgrund des Verhaltens der Spurenelemente beim Klinkerbrennprozess sowie der hohen Abscheideleistung der Entstaubungseinrichtungen liegen die Emissionskonzentrationen der Spurenelemente insgesamt auf einem niedrigen Niveau. So liegen die im Jahr 2011 gemessenen Werte der in der 17. BImSchV genannten Spurenelemente nur in ca. 26 % aller Fälle oberhalb der Nachweisgrenze.

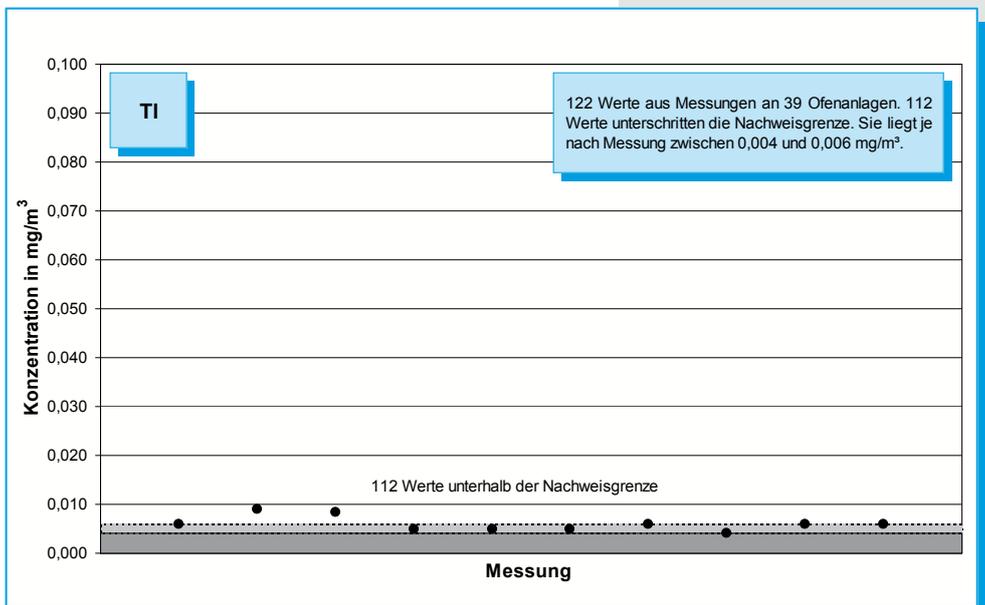


**Bild 5-25: Messwerte (Jahr 2011) der Cadmium-Konzentration im Reingas von 38 Drehofenanlagen.**

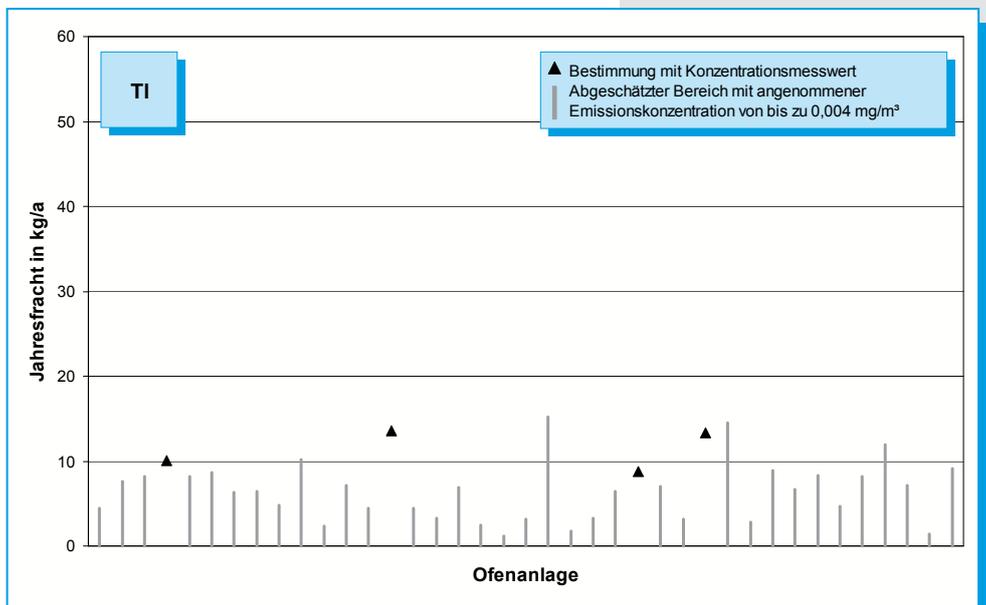


**Bild 5-26: Cadmium-Emissionen (Jahresfracht 2011) von 38 Drehofenanlagen.**

Bei Messungen unterhalb der Nachweisgrenze kann die Fracht nur abgeschätzt werden. Der Bereich möglicher Emissionen ist in diesen Fällen als Linie dargestellt, deren Obergrenze mit einer Konzentration von 0,002 mg/m<sup>3</sup> berechnet wurde.

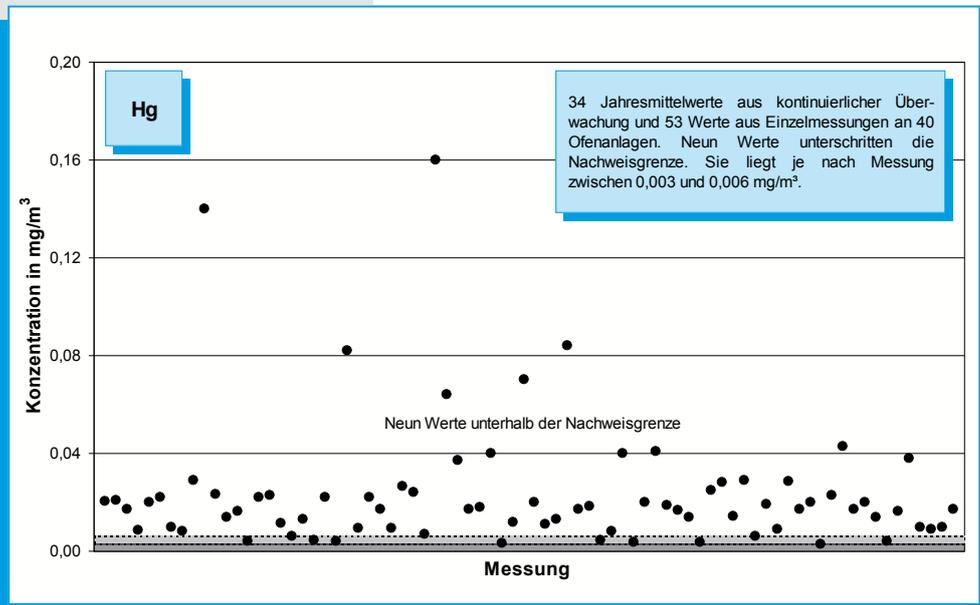


**Bild 5-27: Messwerte (Jahr 2011) der Thallium-Konzentration im Reingas von 39 Drehofenanlagen.**

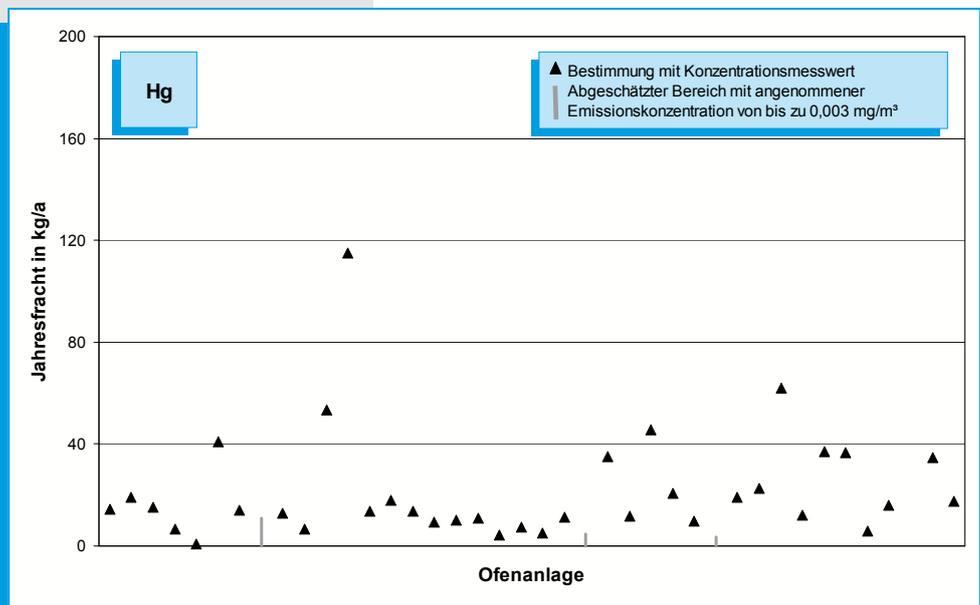


**Bild 5-28: Thallium-Emissionen (Jahresfracht 2011) von 39 Drehofenanlagen.**

Bei Messungen unterhalb der Nachweisgrenze kann die Fracht nur abgeschätzt werden. Der Bereich möglicher Emissionen ist in diesen Fällen als Linie dargestellt, deren Obergrenze mit einer Konzentration von 0,004 mg/m<sup>3</sup> berechnet wurde.

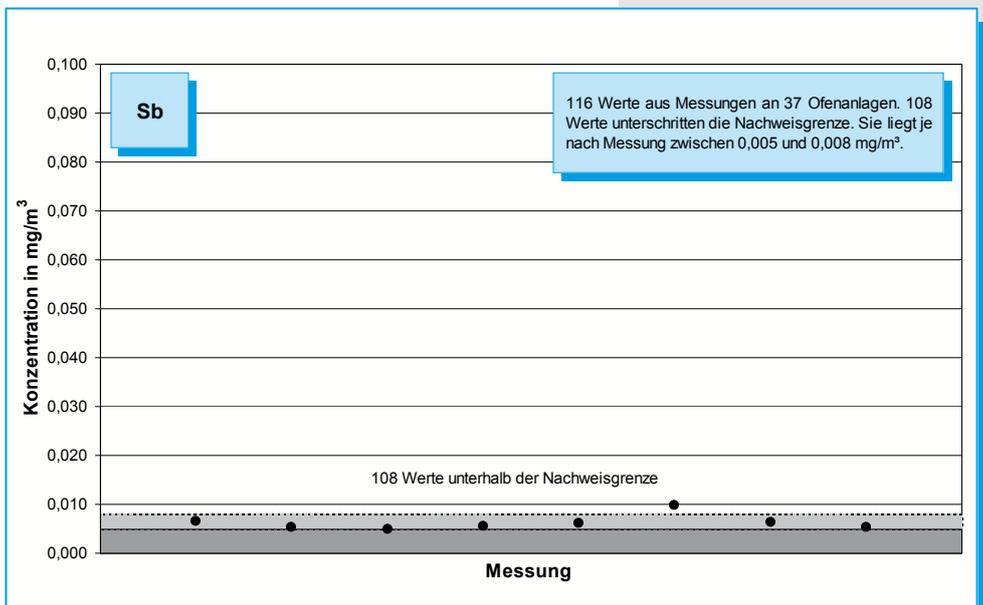


**Bild 5-29: Messwerte (Jahr 2011) der Quecksilber-Konzentration im Reingas von 40 Drehofenanlagen.**

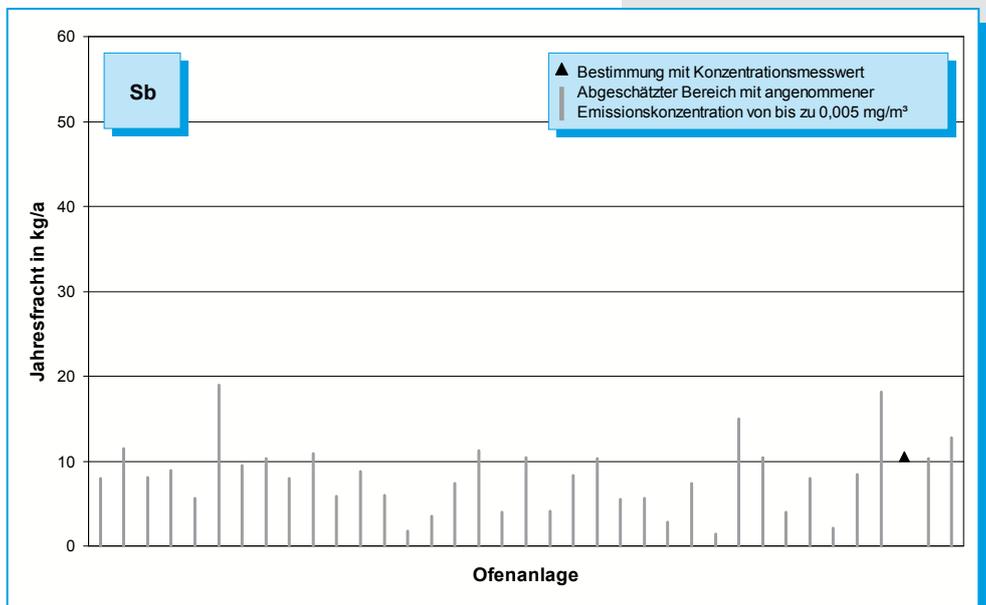


**Bild 5-30: Quecksilber-Emissionen (Jahresfracht 2011) von 40 Drehofenanlagen.**

Bei Messungen unterhalb der Nachweisgrenze kann die Fracht nur abgeschätzt werden. Der Bereich möglicher Emissionen ist in diesen Fällen als Linie dargestellt, deren Obergrenze mit einer Konzentration von 0,003 mg/m<sup>3</sup> berechnet wurde.

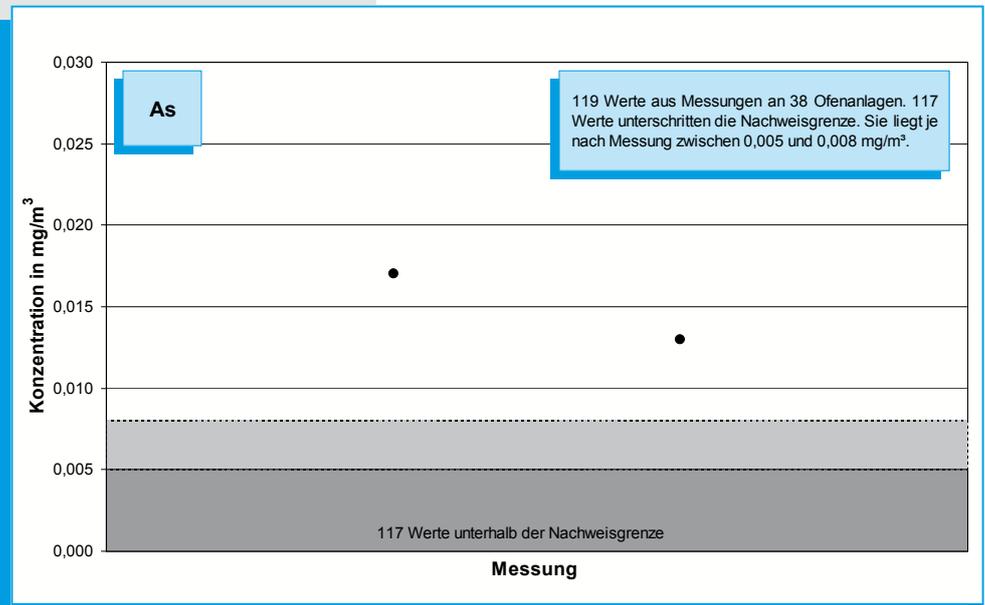


**Bild 5-31: Messwerte (Jahr 2011) der Antimon-Konzentration im Reingas von 37 Drehofenanlagen.**

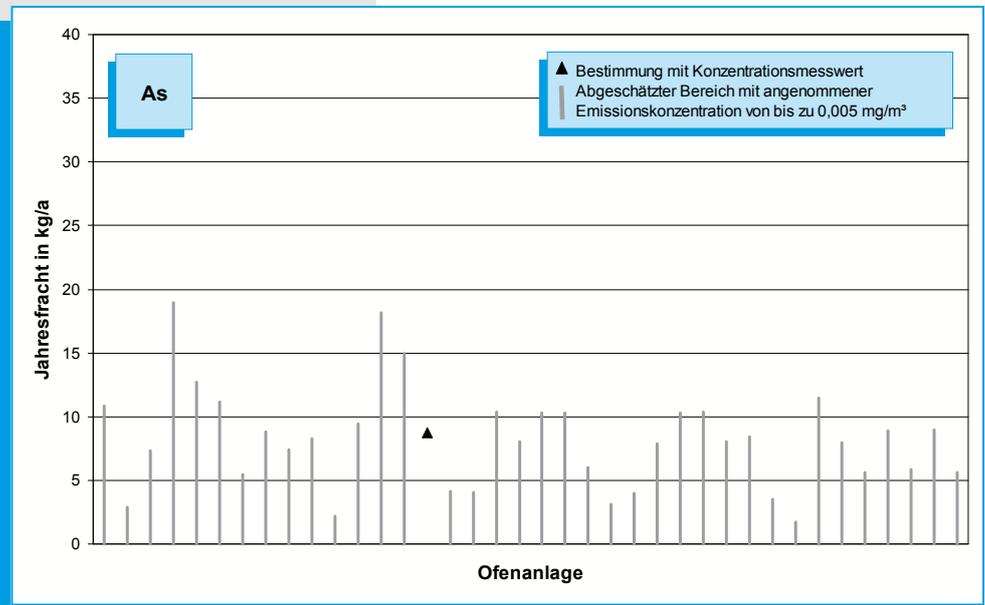


**Bild 5-32: Antimon-Emissionen (Jahresfracht 2011) von 37 Drehofenanlagen.**

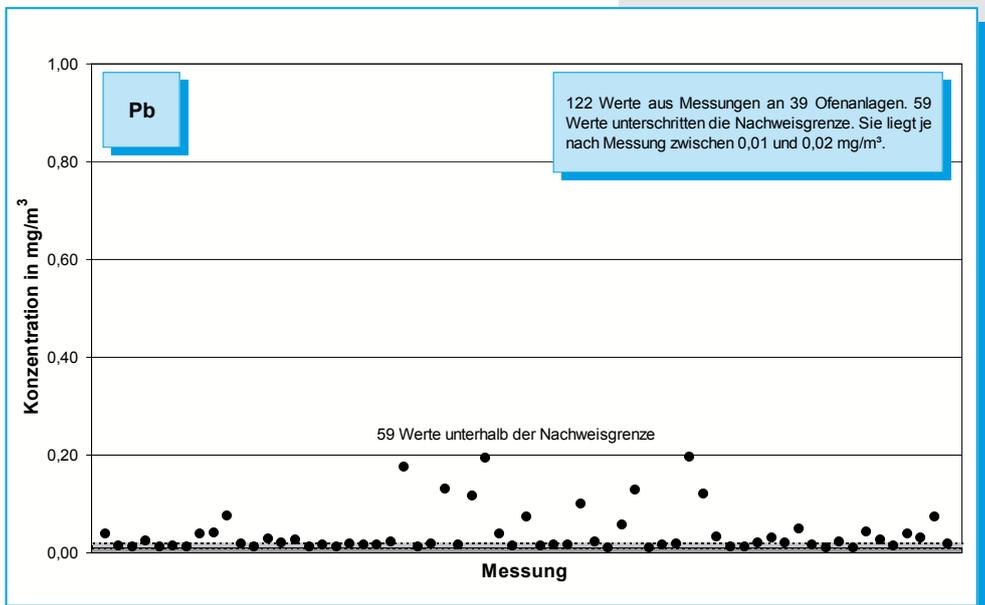
Bei Messungen unterhalb der Nachweisgrenze kann die Fracht nur abgeschätzt werden. Der Bereich möglicher Emissionen ist in diesen Fällen als Linie dargestellt, deren Obergrenze mit einer Konzentration von  $0,005 \text{ mg/m}^3$  berechnet wurde.



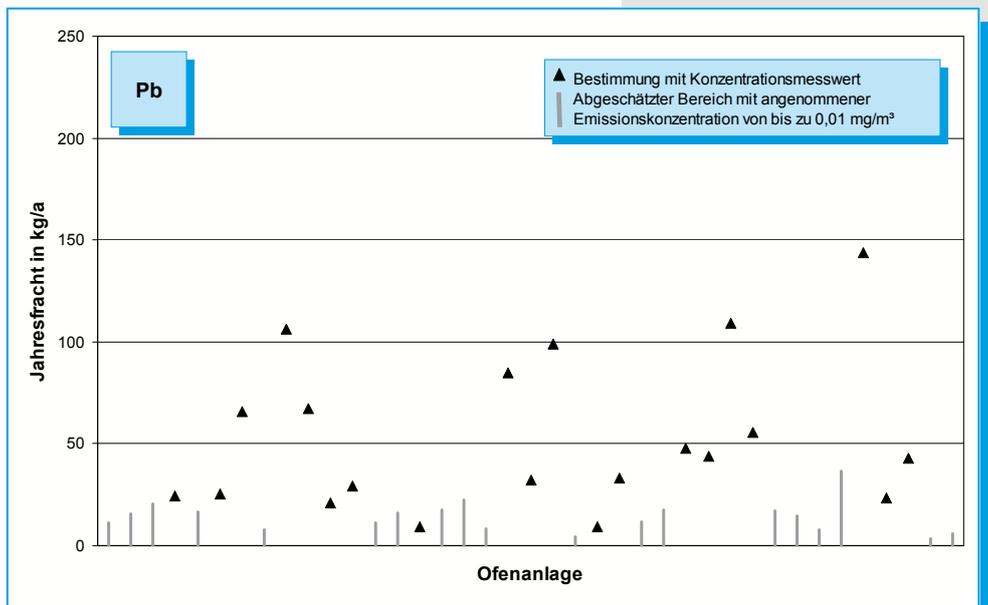
**Bild 5-33: Messwerte (Jahr 2011) der Arsen-Konzentration im Reingas von 38 Drehofenanlagen.**



**Bild 5-34: Arsen-Emissionen (Jahresfracht 2011) von 38 Drehofenanlagen.**  
 Bei Messungen unterhalb der Nachweisgrenze kann die Fracht nur abgeschätzt werden. Der Bereich möglicher Emissionen ist in diesen Fällen als Linie dargestellt, deren Obergrenze mit einer Konzentration von 0,005 mg/m³ berechnet wurde.

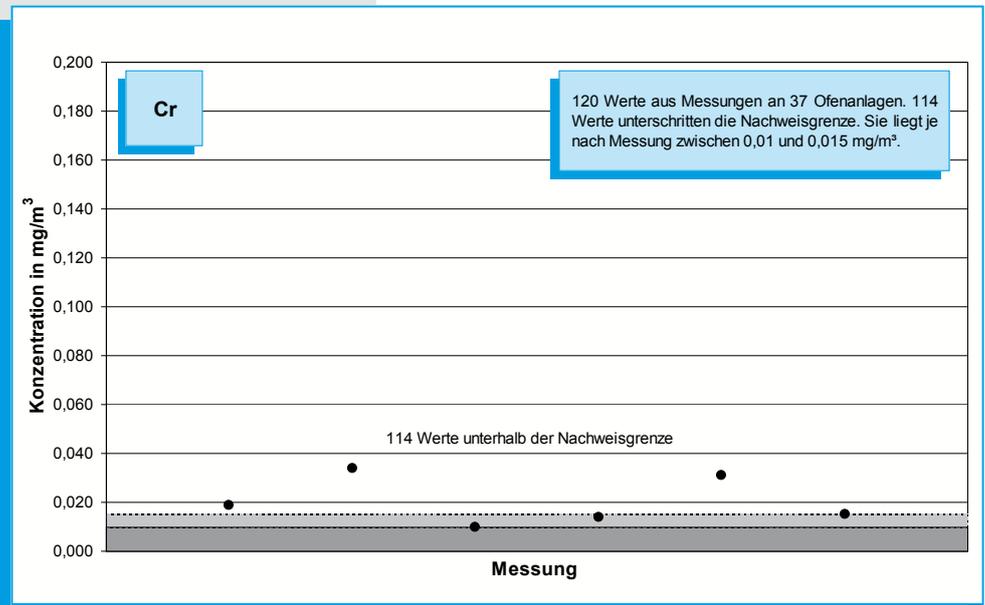


**Bild 5-35: Messwerte (Jahr 2011) der Blei-Konzentration im Reingas von 39 Drehofenanlagen.**

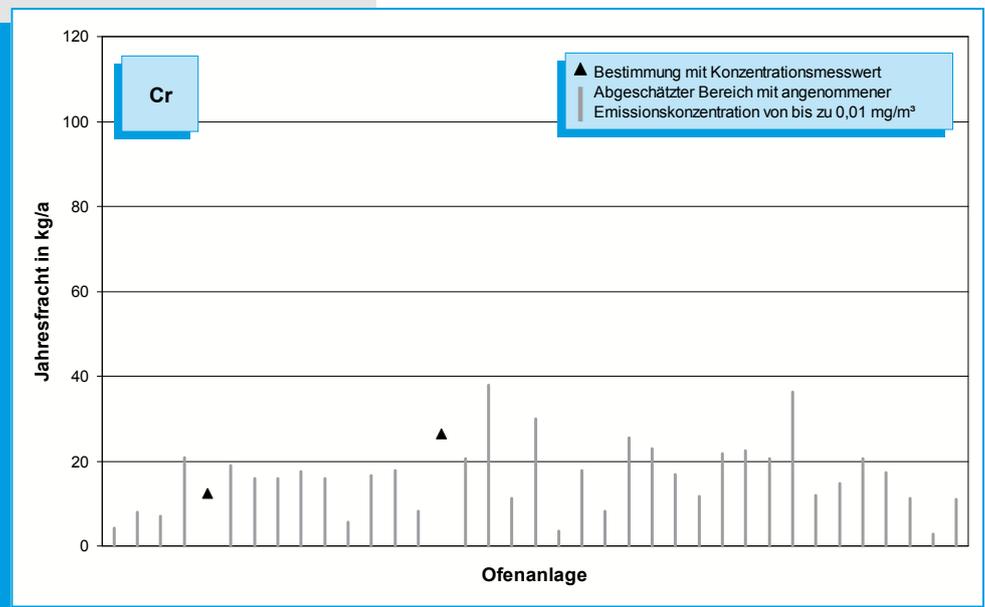


**Bild 5-36: Blei-Emissionen (Jahresfracht 2011) von 39 Drehofenanlagen.**

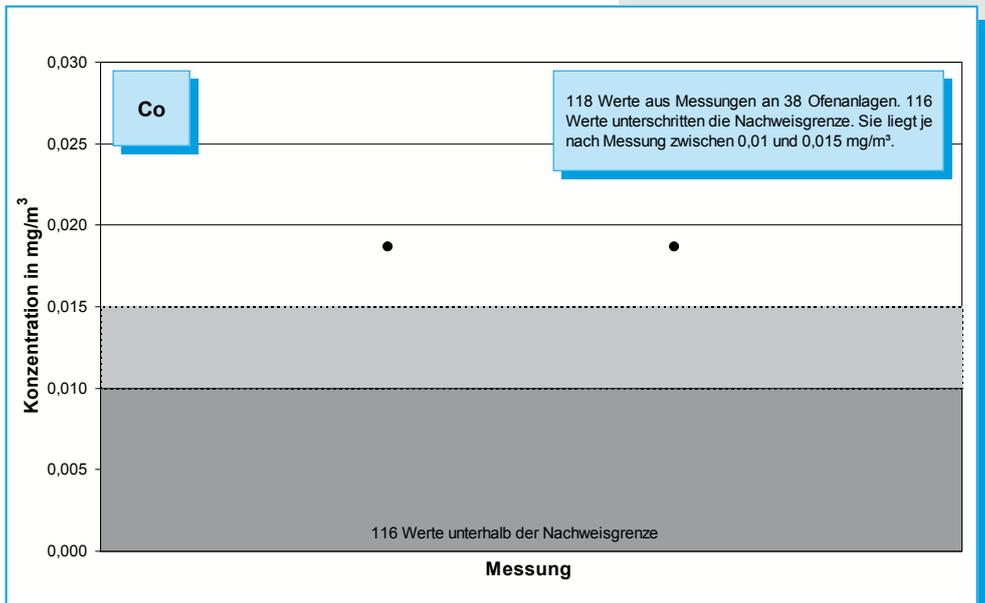
Bei Messungen unterhalb der Nachweisgrenze kann die Fracht nur abgeschätzt werden. Der Bereich möglicher Emissionen ist in diesen Fällen als Linie dargestellt, deren Obergrenze mit einer Konzentration von  $0,01 \text{ mg/m}^3$  berechnet wurde.



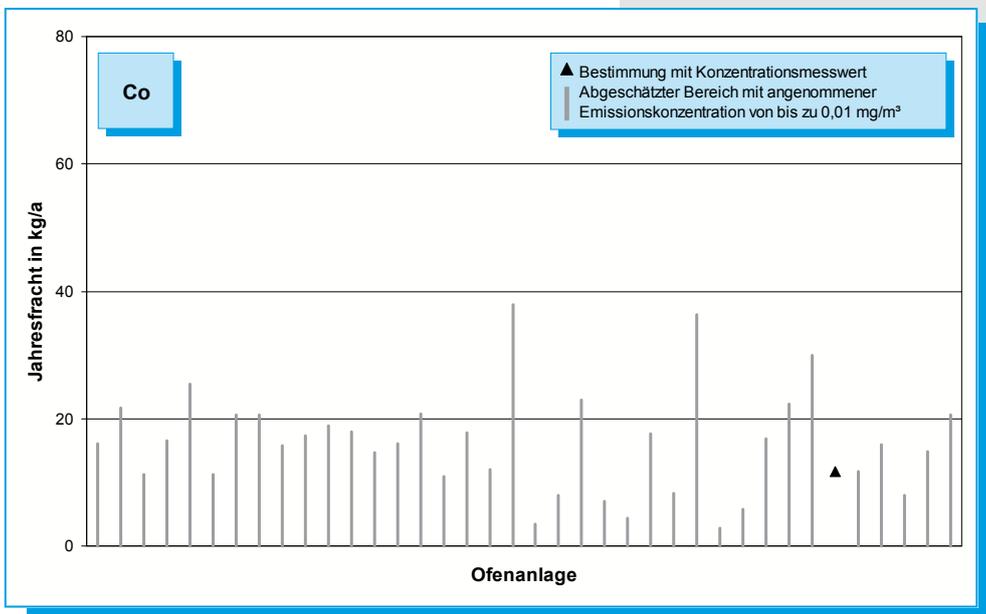
**Bild 5-37: Messwerte (Jahr 2011) der Chrom-Konzentration im Reingas von 37 Drehofenanlagen.**



**Bild 5-38: Chrom-Emissionen (Jahresfracht 2011) von 37 Drehofenanlagen.**  
 Bei Messungen unterhalb der Nachweisgrenze kann die Fracht nur abgeschätzt werden. Der Bereich möglicher Emissionen ist in diesen Fällen als Linie dargestellt, deren Obergrenze mit einer Konzentration von 0,01 mg/m<sup>3</sup> berechnet wurde.

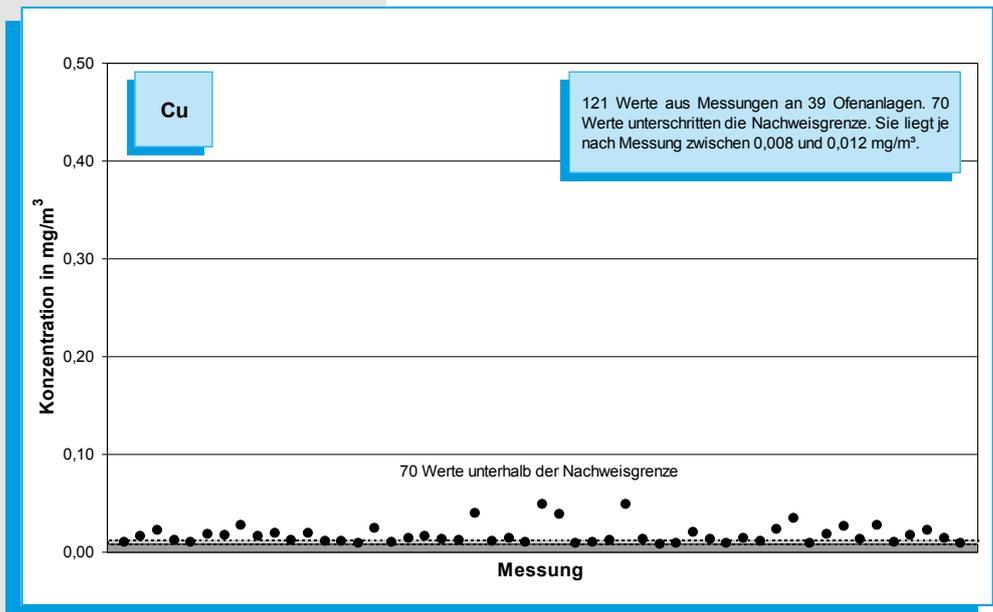


**Bild 5-39: Messwerte (Jahr 2011) der Cobalt-Konzentration im Reingas von 38 Drehofenanlagen.**

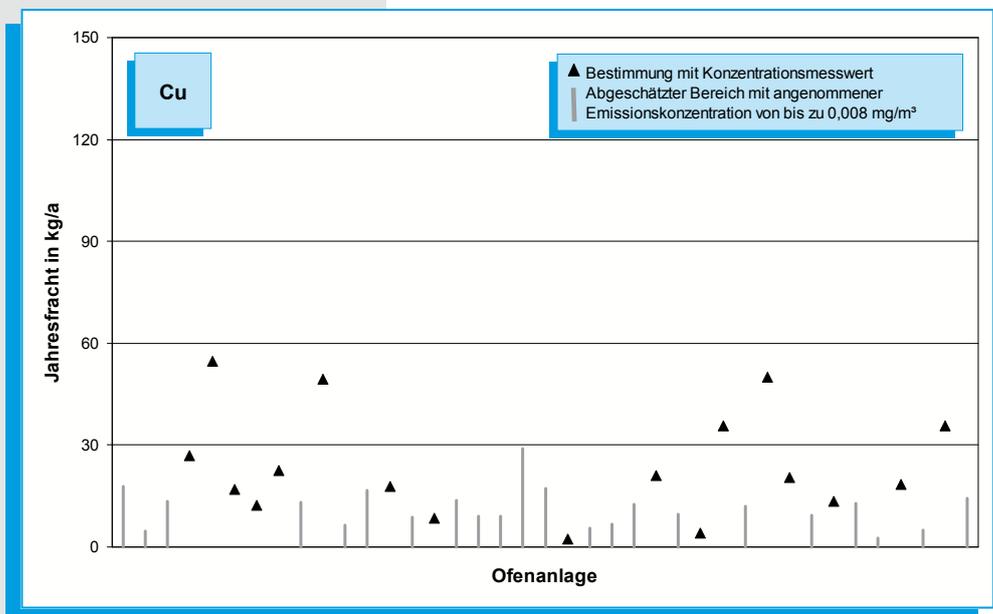


**Bild 5-40: Cobalt-Emissionen (Jahresfracht 2011) von 38 Drehofenanlagen.**

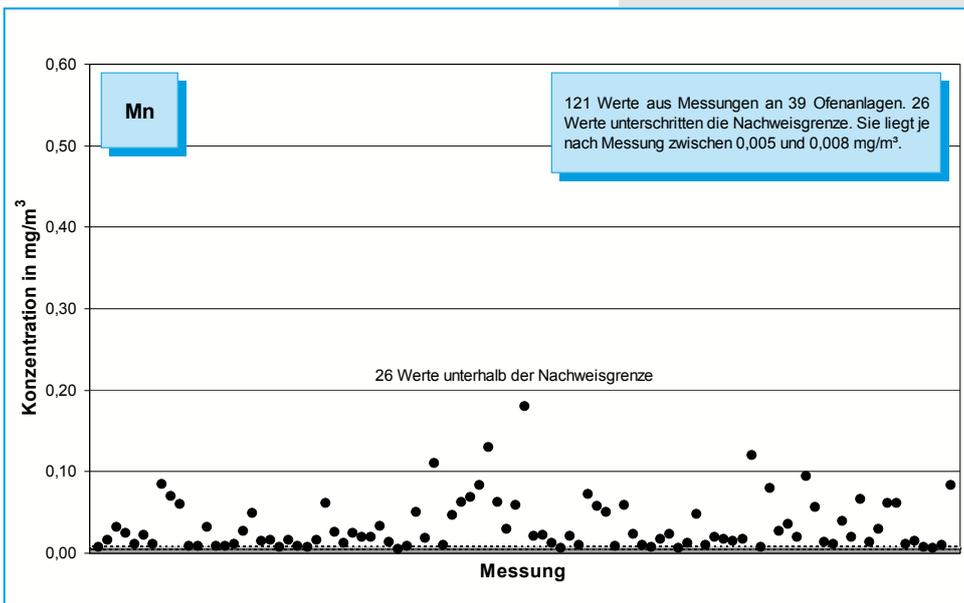
Bei Messungen unterhalb der Nachweisgrenze kann die Fracht nur abgeschätzt werden. Der Bereich möglicher Emissionen ist in diesen Fällen als Linie dargestellt, deren Obergrenze mit einer Konzentration von 0,01 mg/m<sup>3</sup> berechnet wurde.



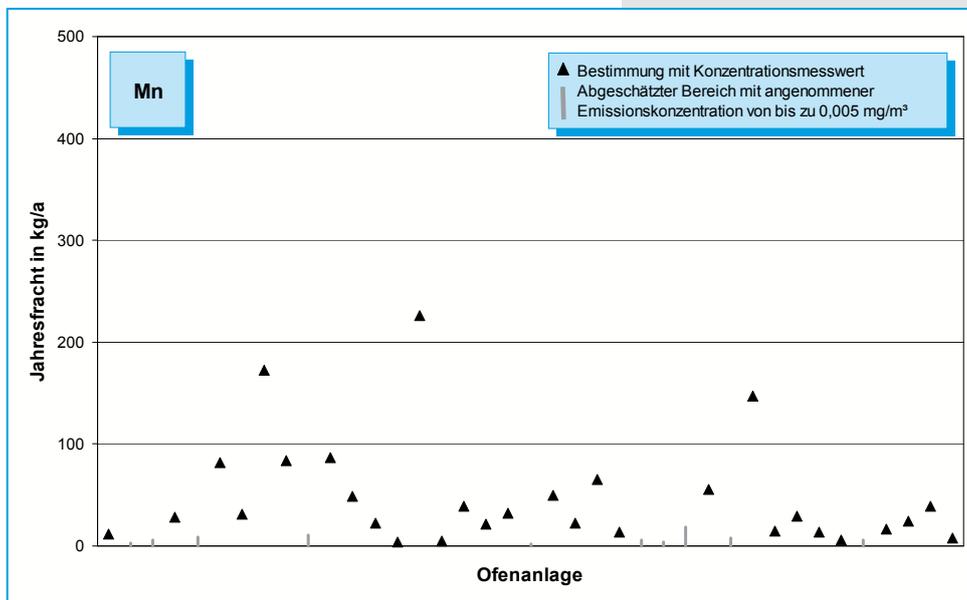
**Bild 5-41: Messwerte (Jahr 2011) der Kupfer-Konzentration im Reingas von 39 Drehofenanlagen.**



**Bild 5-42: Kupfer-Emissionen (Jahresfracht 2011) von 39 Drehofenanlagen.**  
 Bei Messungen unterhalb der Nachweisgrenze kann die Fracht nur abgeschätzt werden. Der Bereich möglicher Emissionen ist in diesen Fällen als Linie dargestellt, deren Obergrenze mit einer Konzentration von 0,008 mg/m<sup>3</sup> berechnet wurde.

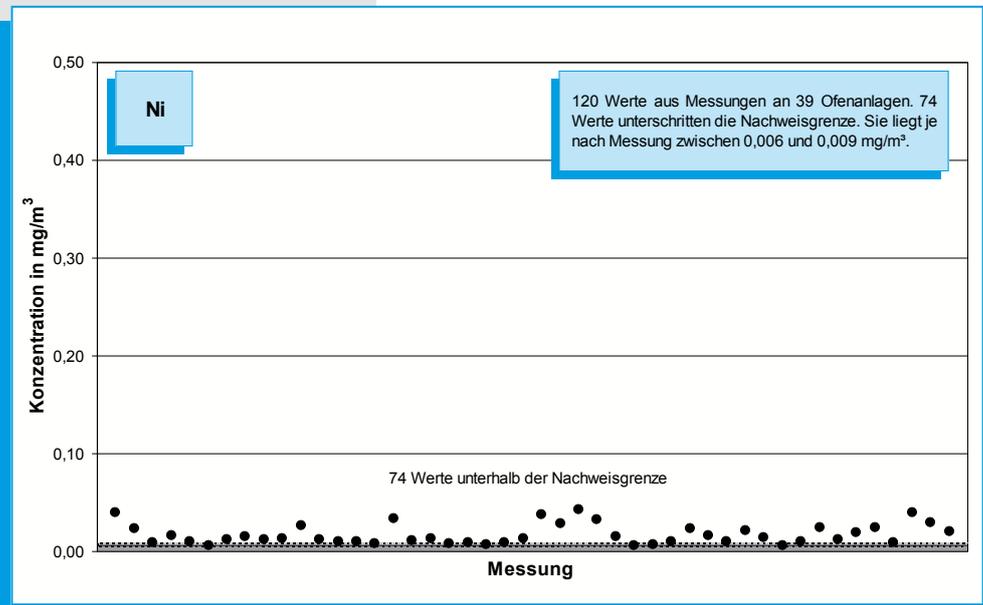


**Bild 5-43: Messwerte (Jahr 2011) der Mangan-Konzentration im Reingas von 39 Drehofenanlagen.**

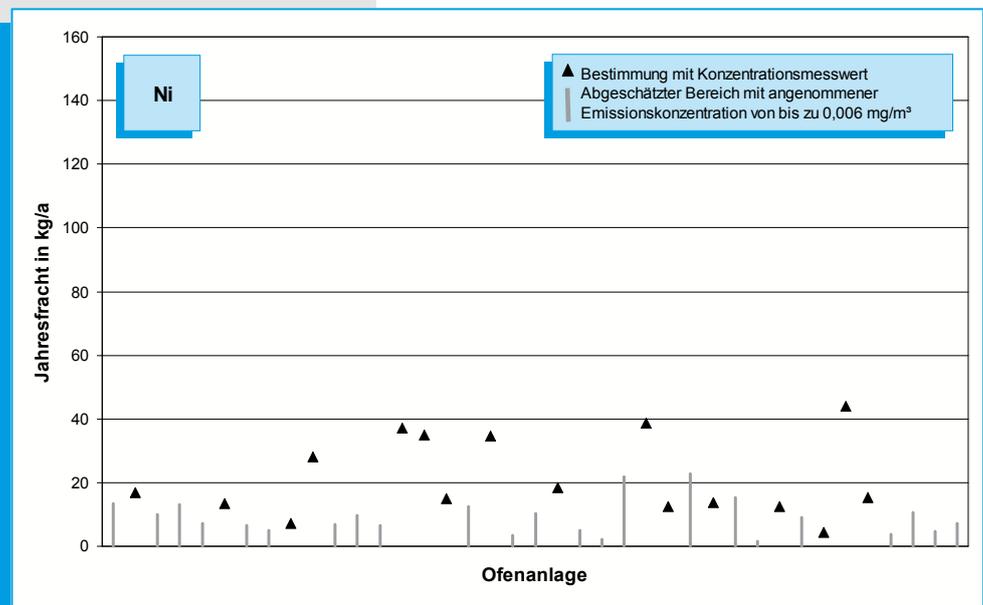


**Bild 5-44: Mangan-Emissionen (Jahresfracht 2011) von 39 Drehofenanlagen.**

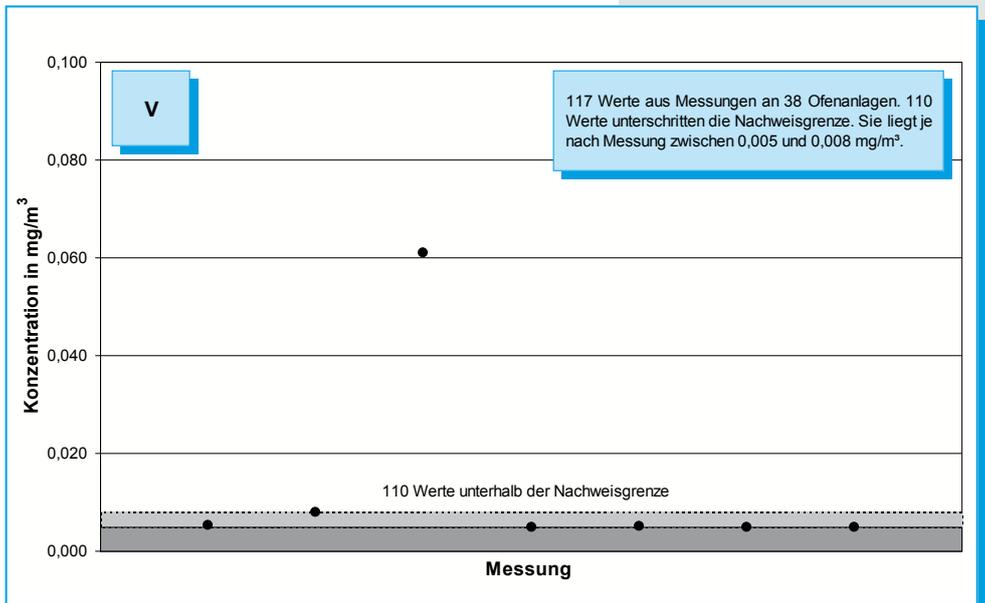
Bei Messungen unterhalb der Nachweisgrenze kann die Fracht nur abgeschätzt werden. Der Bereich möglicher Emissionen ist in diesen Fällen als Linie dargestellt, deren Obergrenze mit einer Konzentration von 0,005 mg/m<sup>3</sup> berechnet wurde.



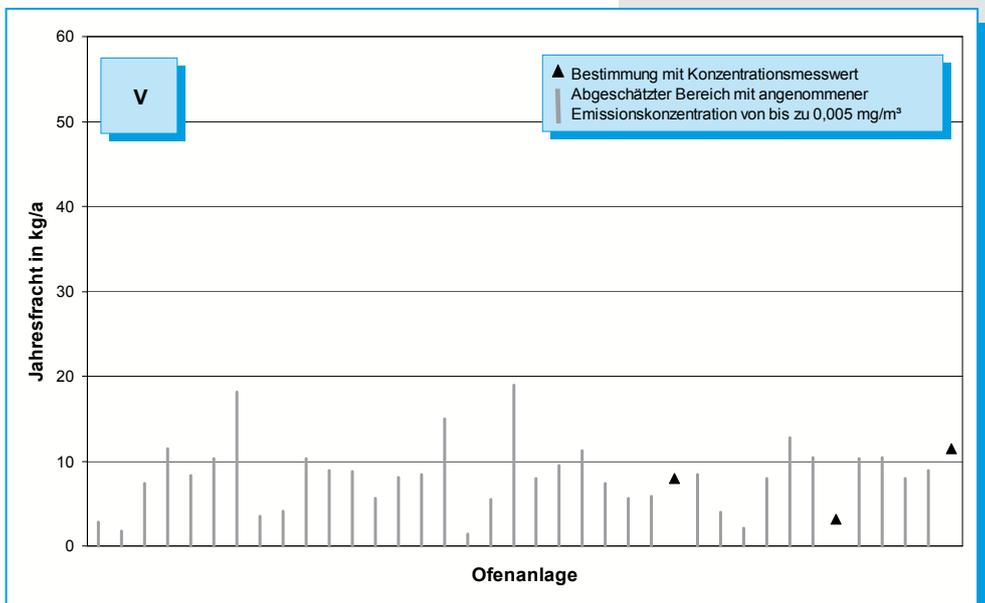
**Bild 5-45: Messwerte (Jahr 2011) der Nickel-Konzentration im Reingas von 39 Drehofenanlagen.**



**Bild 5-46: Nickel-Emissionen (Jahresfracht 2011) von 39 Drehofenanlagen.**  
 Bei Messungen unterhalb der Nachweisgrenze kann die Fracht nur abgeschätzt werden. Der Bereich möglicher Emissionen ist in diesen Fällen als Linie dargestellt, deren Obergrenze mit einer Konzentration von 0,006 mg/m<sup>3</sup> berechnet wurde.

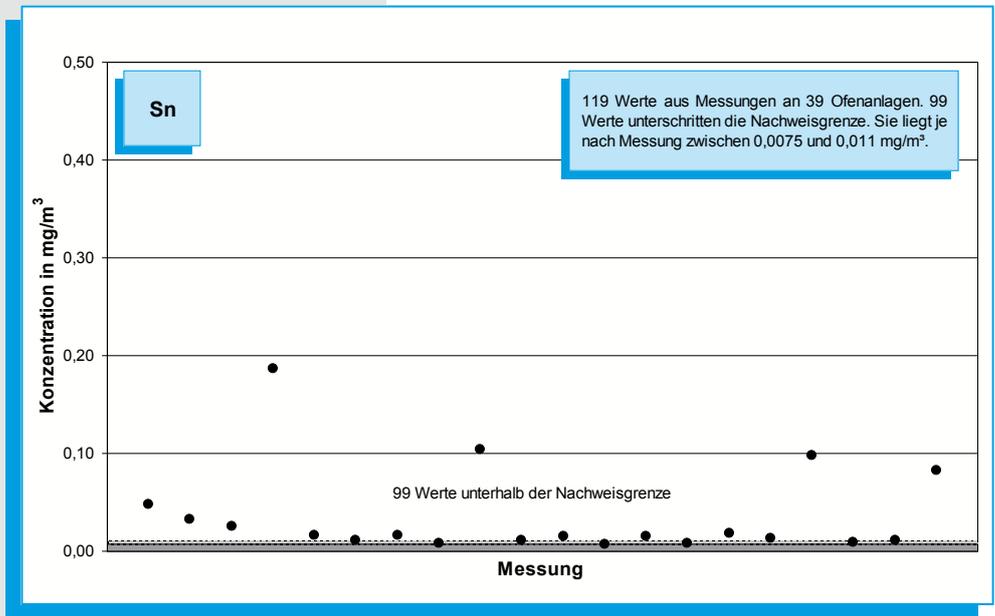


**Bild 5-47: Messwerte (Jahr 2011) der Vanadium-Konzentration im Reingas von 38 Drehofenanlagen.**

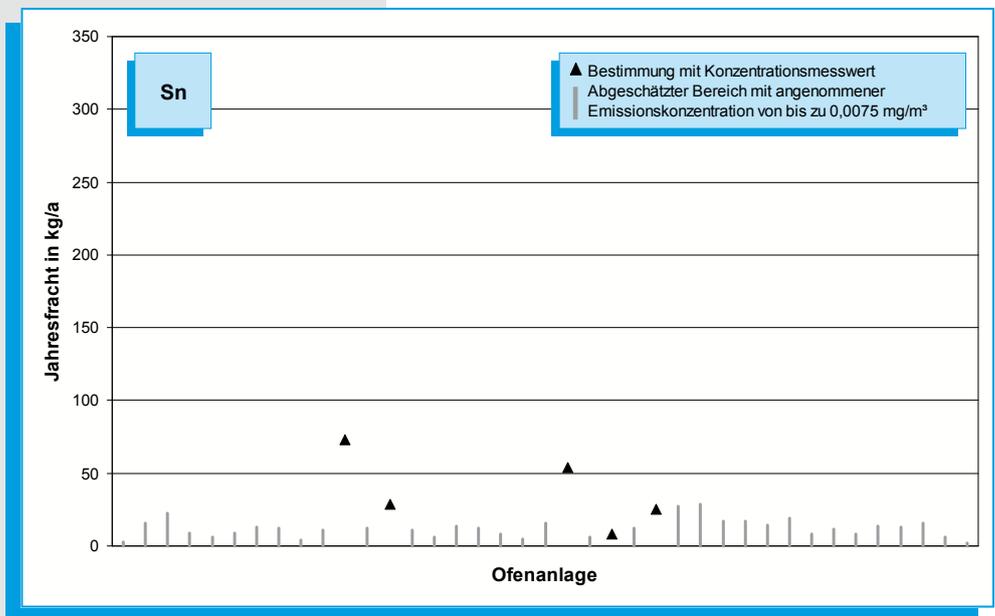


**Bild 5-48: Vanadium-Emissionen (Jahresfracht 2011) von 38 Drehofenanlagen.**

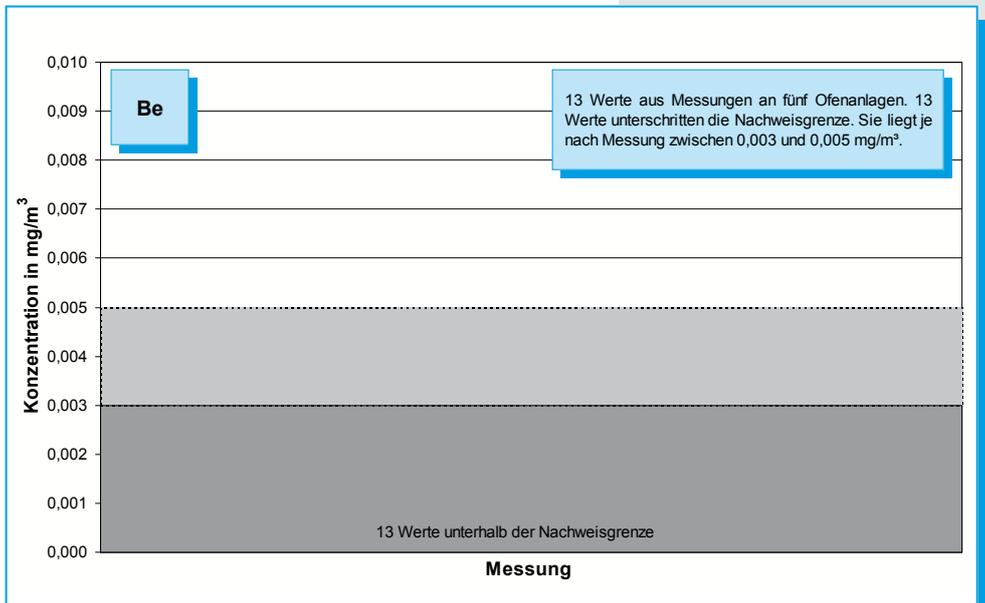
Bei Messungen unterhalb der Nachweisgrenze kann die Fracht nur abgeschätzt werden. Der Bereich möglicher Emissionen ist in diesen Fällen als Linie dargestellt, deren Obergrenze mit einer Konzentration von  $0,005 \text{ mg/m}^3$  berechnet wurde.



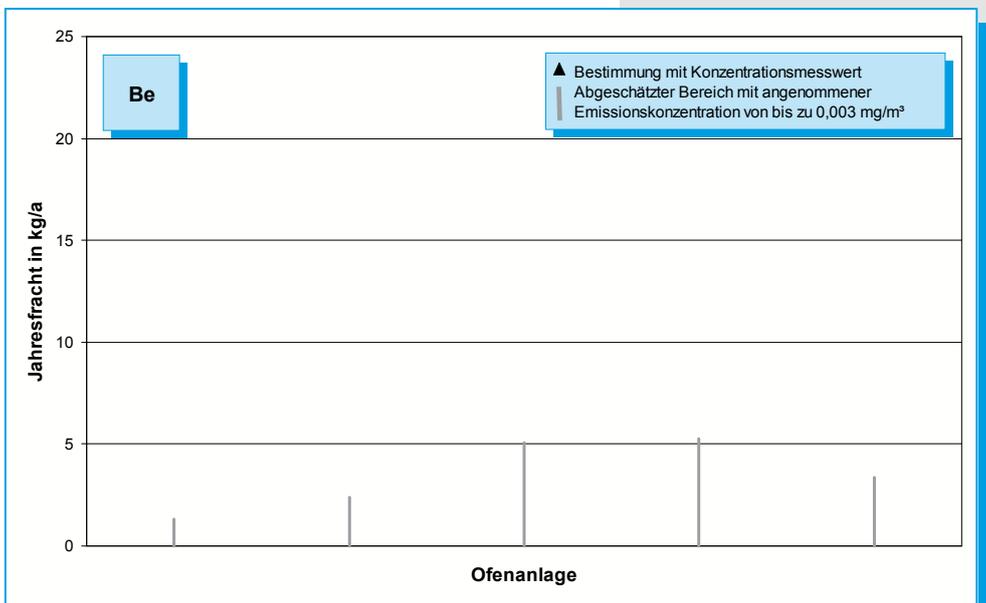
**Bild 5-49: Messwerte (Jahr 2011) der Zinn-Konzentration im Reingas von 39 Drehofenanlagen.**



**Bild 5-50: Zinn-Emissionen (Jahresfracht 2011) von 39 Drehofenanlagen.**  
 Bei Messungen unterhalb der Nachweisgrenze kann die Fracht nur abgeschätzt werden. Der Bereich möglicher Emissionen ist in diesen Fällen als Linie dargestellt, deren Obergrenze mit einer Konzentration von 0,0075 mg/m<sup>3</sup> berechnet wurde.

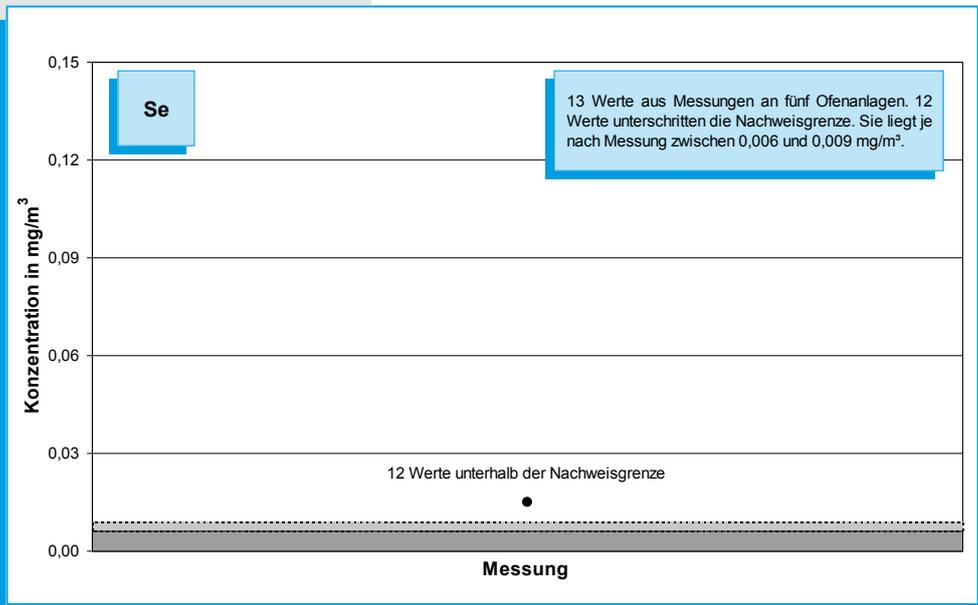


**Bild 5-51: Messwerte (Jahr 2011) der Beryllium-Konzentration im Reingas von fünf Drehofenanlagen.**

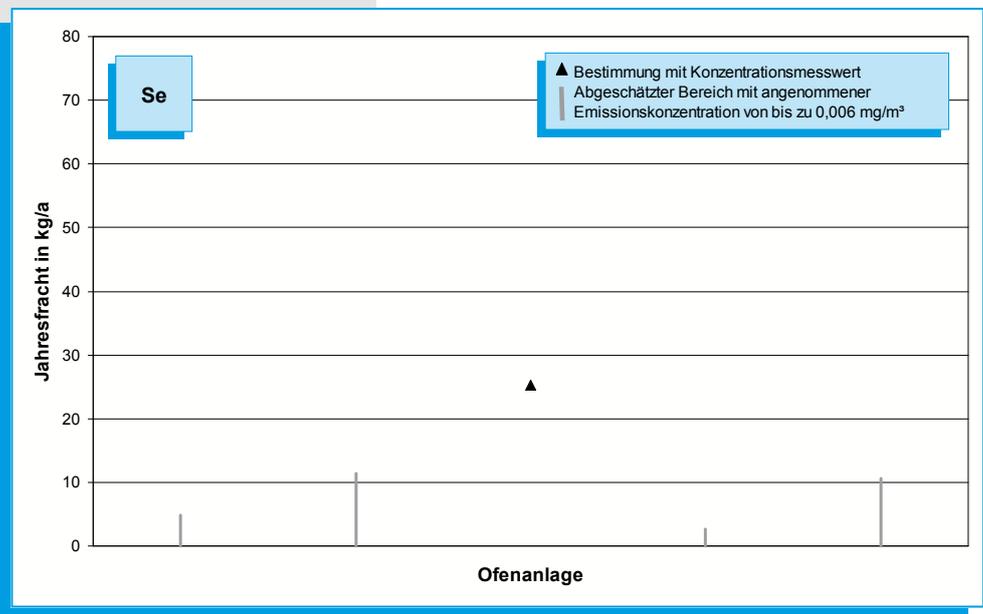


**Bild 5-52: Beryllium-Emissionen (Jahresfracht 2011) von fünf Drehofenanlagen.**

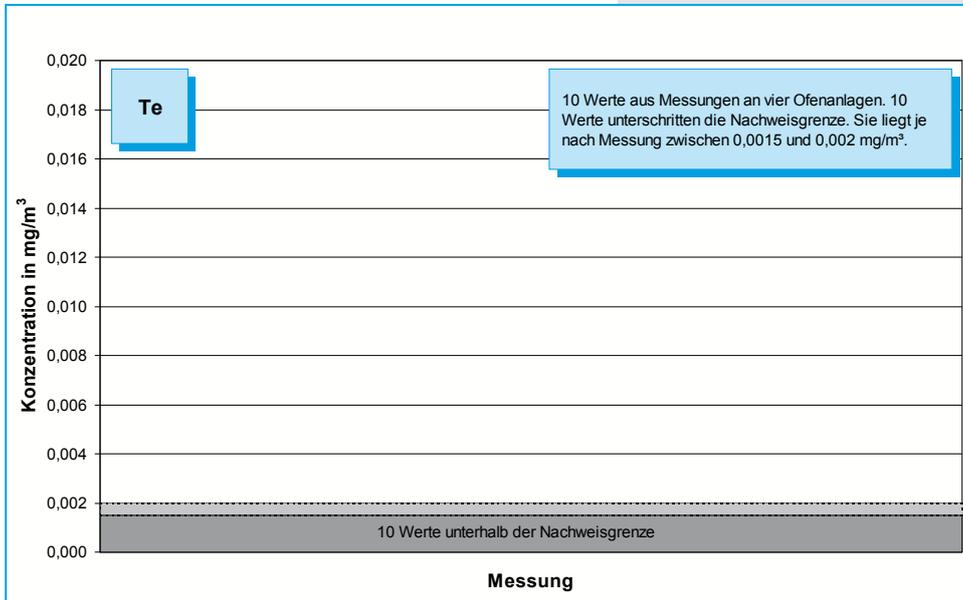
Bei Messungen unterhalb der Nachweisgrenze kann die Fracht nur abgeschätzt werden. Der Bereich möglicher Emissionen ist in diesen Fällen als Linie dargestellt, deren Obergrenze mit einer Konzentration von 0,003  $\text{mg/m}^3$  berechnet wurde.



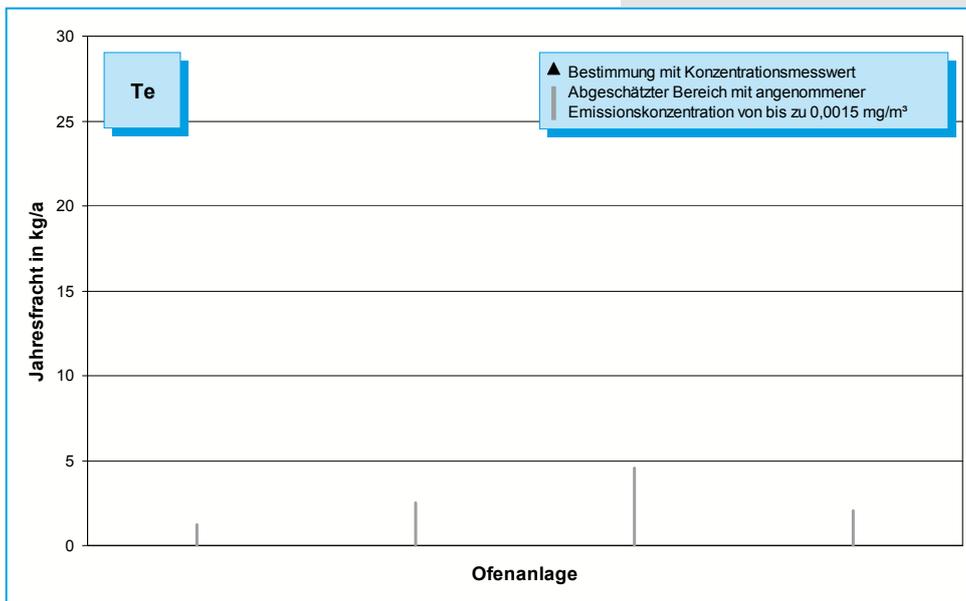
**Bild 5-53: Messwerte (Jahr 2011) der Selen-Konzentration im Reingas von fünf Drehofenanlagen.**



**Bild 5-54: Selen-Emissionen (Jahresfracht 2011) von fünf Drehofenanlagen.**  
 Bei Messungen unterhalb der Nachweisgrenze kann die Fracht nur abgeschätzt werden. Der Bereich möglicher Emissionen ist in diesen Fällen als Linie dargestellt, deren Obergrenze mit einer Konzentration von 0,006 mg/m<sup>3</sup> berechnet wurde.

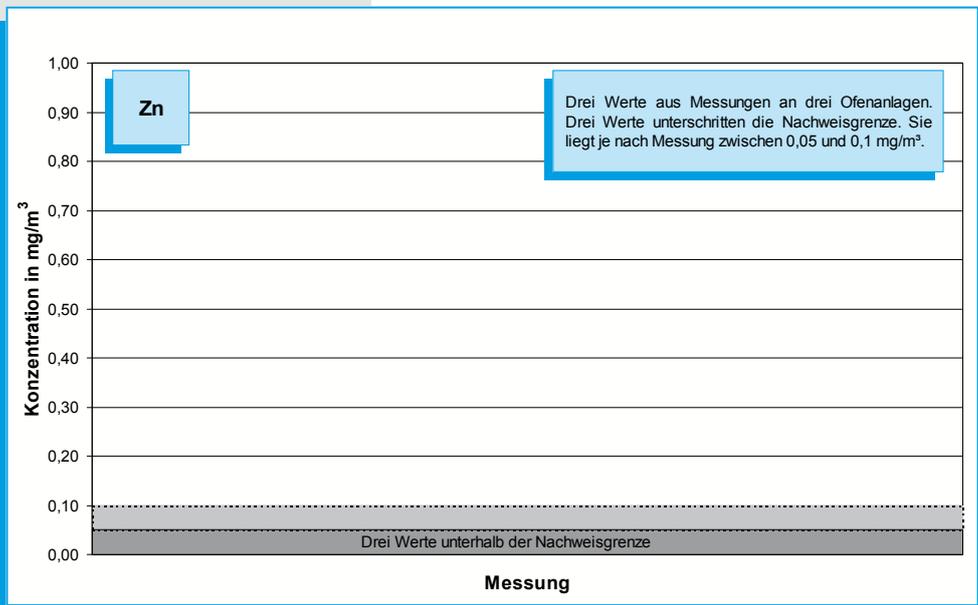


**Bild 5-55: Messwerte (Jahr 2011) der Tellur-Konzentration im Reingas von vier Drehofenanlagen.**

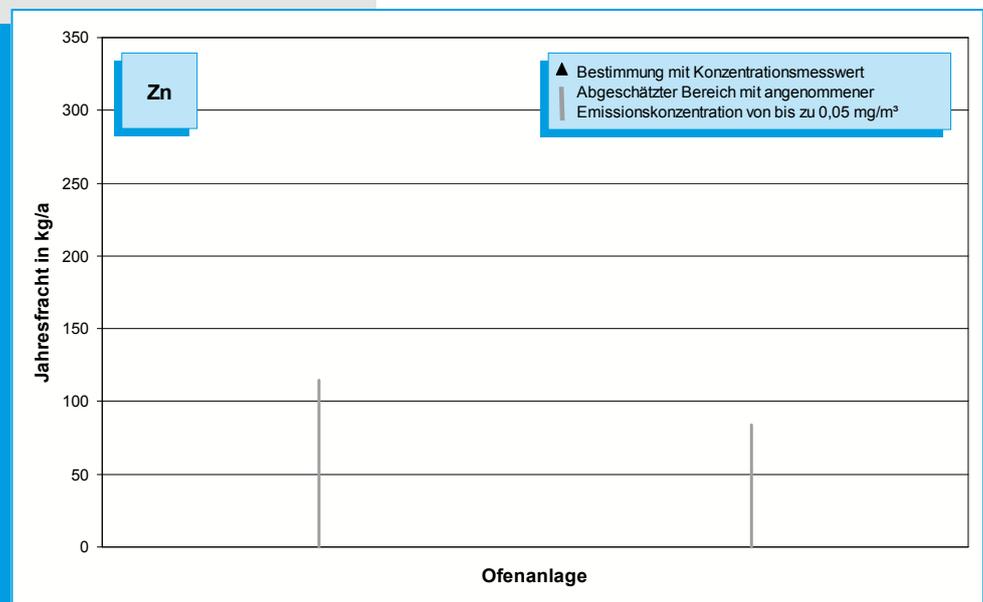


**Bild 5-56: Tellur-Emissionen (Jahresfracht 2011) von vier Drehofenanlagen.**

Bei Messungen unterhalb der Nachweisgrenze kann die Fracht nur abgeschätzt werden. Der Bereich möglicher Emissionen ist in diesen Fällen als Linie dargestellt, deren Obergrenze mit einer Konzentration von 0,0015 mg/m³ berechnet wurde.



**Bild 5-57: Messwerte (Jahr 2011) der Zink-Konzentration im Reingas von drei Drehofenanlagen.**



**Bild 5-58: Zink-Emissionen (Jahresfracht 2011) von drei Drehofenanlagen.**

Bei Messungen unterhalb der Nachweisgrenze kann die Fracht nur abgeschätzt werden. Der Bereich möglicher Emissionen ist in diesen Fällen als Linie dargestellt, deren Obergrenze mit einer Konzentration von 0,05 mg/m³ berechnet wurde.

# Literatur

- [1] Zahlen und Daten 2012  
Verein Deutscher Zementwerke e. V., Düsseldorf
- [2] Verminderung der CO<sub>2</sub>-Emission  
Umfrage zum Monitoring-Bericht 2011  
Verein Deutscher Zementwerke e. V., Düsseldorf
- [3] Umfrage des Forschungsinstituts der Zementindustrie  
2010/2011, Verein Deutscher Zementwerke e. V., Düsseldorf
- [4] Klein, H., Hoenig, V.: Modellrechnungen zum Brennstoff-  
energiebedarf des Klinkerbrennprozesses,  
Cement International 3/2006 Vol. 4
- [5] Guidance Document for EPER Implementation. European  
Commission Directorate-General for Environment, 2000

## Ergänzende Literatur

Umweltdaten der deutschen Zementindustrie (1998 - 2010)  
Verein Deutscher Zementwerke e. V., Düsseldorf

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

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

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

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

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

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

Richtlinie VDI 2094: Emissionsminderung Zementwerke

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

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

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

---

Copyright/Herausgeber:

VDZ Verein Deutscher Zementwerke e. V.

Postfach 30 10 63, D-40410 Düsseldorf

Tannenstraße 2, 40476 Düsseldorf

Telefon: (02 11) 45 78 - 1

Telefax: (02 11) 45 78 - 296

E-Mail: [info@vdz-online.de](mailto:info@vdz-online.de)

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

Alle Rechte vorbehalten

Veröffentlichung und Gesamtproduktion:

Verein Deutscher Zementwerke e. V.

Redaktionsschluss: August 2012

**vdz.**

Verein Deutscher Zementwerke e.V.  
Postfach 30 10 63  
D-40410 Düsseldorf  
Tannenstraße 2  
D-40476 Düsseldorf