

## **Umweltdaten der deutschen Zementindustrie Environmental Data of the German Cement Industry**



2018

## Inhalt / Contents

<b>Vorwort / Foreword</b>	3
<b>1 Zementherstellung / Cement manufacture</b>	5
<b>2 Produktions- und Strukturdaten / Production and structural data</b>	7
<b>3 Einsatzstoffe / Input materials</b>	9
3.1 Rohstoffe / Raw materials	9
3.2 Brennstoffe / Fuels	10
<b>4 Energie / Energy</b>	12
<b>5 Emissionen / Emissions</b>	14
5.1 Treibhausgase / Kohlenstoffdioxid / Greenhouse gases / Carbon dioxide	15
5.2 Staub / Dust	16
5.3 Stickstoffoxide / Nitrogen oxides	16
5.4 Ammoniak / Ammonia ( $NH_3$ )	17
5.5 Schwefeldioxid / Sulphur dioxide	19
5.6 Kohlenstoffmonoxid und organischer Gesamtkohlenstoff / Carbon monoxide and total organic carbon	20
5.7 Dioxine und Furane / Dioxins und Furans	21
5.8 Polychlorierte Biphenyle / Polychlorinated biphenyls	22
5.9 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe / Polycyclic aromatic hydrocarbons	23
5.10 Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylool / Benzene, toluene, ethylbenzene, xylene	24
5.11 Benzol / Benzene	25
5.12 Gasförmige anorganische Chlorverbindungen / Gaseous inorganic chlorine compounds	26
5.13 Gasförmige anorganische Fluorverbindungen / Gaseous inorganic fluorine compounds	26
5.14 Spurenelemente / Trace elements	27
5.14.1 Cadmium / Cadmium (Cd)	28
5.14.2 Thallium / Thallium (Tl)	29
5.14.3 Quecksilber / Mercury (Hg)	30
5.14.4 Antimon / Antimony (Sb)	30
5.14.5 Arsen / Arsenic (As)	31
5.14.6 Blei / Lead (Pb)	31
5.14.7 Chrom / Chromium (Cr)	32
5.14.8 Cobalt / Cobalt (Co)	32
5.14.9 Kupfer / Copper (Cu)	33
5.14.10 Mangan / Manganese (Mn)	33
5.14.11 Nickel / Nickel (Ni)	34
5.14.12 Vanadium / Vanadium (V)	34
5.14.13 Zinn / Tin (Sn)	35
5.14.14 Beryllium / Beryllium (Be)	35
5.14.15 Selen / Selenium (Se)	36
5.14.16 Tellur / Tellurium (Te)	36
5.14.17 Zink / Zinc (Zn)	37
<b>Literatur / Literature</b>	38
<b>Impressum / Imprint</b>	39

Anmerkung: Zahlendarstellung in Tabellen und Grafiken entsprechend deutscher Regeln.

Note: Numerical expressions in tables and diagrams are shown using standard German punctuation.

Liebe Leserinnen und Leser,

seit September 2000 veröffentlicht der VDZ jährlich die „Umweltdaten der deutschen Zementindustrie“. Auch die neue Ausgabe gibt in bewährter Form unter anderem einen umfassenden Überblick über die umweltrelevanten Emissionen sämtlicher Klinker produzierender Werke in Deutschland. Mit den Umweltdaten dokumentiert der VDZ die Ergebnisse aus kontinuierlichen Emissionsüberwachungen und Einzelmessungen von Spuren-elementen sowie organischen Abgasbestandteilen in deutschen Zementwerken.

Die deutsche Zementindustrie unternimmt nicht zuletzt vor dem Hintergrund einer zunehmend ambitionierteren europäischen und nationalen Klimapolitik verschiedene Schritte, um ihren CO<sub>2</sub>-Fußabdruck signifikant zu verringern. Traditionell gehören dazu die weitere Steigerung der Energieeffizienz in der Zementproduktion sowie auch des Einsatzes alternativer Brennstoffe mit Biomasse. Diese Ansätze stoßen hierzulande allerdings zunehmend an ihre Grenzen. So lag der Anteil alternativer Brennstoffe am gesamten thermischen Energieeinsatz im Jahr 2018 mit fast 68 Prozent bereits auf sehr hohem Niveau. Weiteres Potenzial zur CO<sub>2</sub>-Vermeidung liegt in der Reduktion des Klinkerfaktors im Zement. Vor diesem Hintergrund wurden neue Zementarten mit Klinkergehalten zwischen 35 und 64 % entwickelt. Der Einsatz dieser Zemente kann jedoch erst nach Veröffentlichung der angepassten europäisch harmonisierten Zementnorm EN 197-1 im EU-Amtsblatt durch die EU-Kommission erfolgen. Zudem müssen auf nationaler Ebene die Anwendungsregeln in der Betonnorm entsprechend angepasst werden.

Letztlich kann eine komplette Dekarbonisierung unserer Industrie aber nur durch den Einsatz sogenannter „Breakthrough“-Technologien, wie Carbon Capture, gelingen. Die Zementhersteller haben hierzu unter dem Dach der European Cement Research Academy (ECRA) entsprechende Forschungsarbeiten abgeschlossen, sodass die entsprechenden Demonstrationsprojekte im Industriemaßstab angestoßen werden können. In welchem Umfang das aus dem Produktionsprozess entnommene CO<sub>2</sub> gelagert oder für andere Zwecke genutzt werden kann, bleibt derzeit noch eine offene Frage.

Neben den Investitionen in den Klimaschutz haben die deutschen Zementhersteller ihr Augenmerk auch auf die Reduktion anderer Luftschadstoffe, wie vor allem die Vermeidung von Stickstoffoxiden (NO<sub>x</sub>), gelegt. Durch verfahrenstechnische Maßnahmen und den Einsatz der SNCR- und SCR-Technologien wurden die Emissionen bereits deutlich verringert. Auch der neue Grenzwert von 200 mg/m<sup>3</sup> NO<sub>x</sub> kann so von den Zementherstellern eingehalten werden.

Die Zementindustrie in Deutschland hat allein in den Jahren 2015 bis 2017 mehr als eine halbe Milliarde Euro in ihren Maschinenpark und damit vor allen Dingen in die Umwelttechnik investiert. Auch aktuell und künftig werden weitere Investitionen getätigt, um die Zementproduktion zukunftssicher zu gestalten und den neuen umweltpolitischen Herausforderungen wie der bevorstehenden 4. Handelsperiode des Europäischen Emissionshandelssystems sowie der neuen Technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft gerecht zu werden.

Düsseldorf, im September 2019

Dear Readers,

VDZ has published the „Environmental data of the German cement industry“ every year since September 2000. In its familiar form, the latest issue will again include a comprehensive account of the environmentally relevant emissions of all clinker-producing plants in Germany. By publishing the environmental data, VDZ documents the results of continuous emission monitoring and single measurements of trace elements as well as of organic exhaust gas compounds in German cement plants.

Not least in the light of increasingly ambitious European and domestic climate policy, the German cement industry is taking a number of steps to significantly reduce its carbon footprint. These traditionally include further improving energy efficiency in cement production and the use of alternative fuels with biomass. Such approaches are however starting to reach their limits in this country. For example, the proportion of alternative fuels in the total thermal energy input had already reached the very high level of 68 per cent by the year 2018. Further potential for CO<sub>2</sub> avoidance is to be found in the reduction of the clinker factor in cement. Against this background, new types of cement have been developed with a clinker content of between 35 and 64 %. These cements can however not be introduced until the modified harmonised European cement standard EN 197-1 has been published in the EU Official Journal by the EU Commission. The rules for use will also have to be accordingly altered in the concrete standard at national level.

Ultimately though, our industry will only be able to achieve full decarbonisation by employing so-called „breakthrough“ technologies such as carbon capture. Now that the cement manufacturers have completed the appropriate research work under the auspices of the European Cement Research Academy (ECRA), it is possible to go ahead with corresponding industrial scale demonstration projects. The question concerning the extent to which CO<sub>2</sub> removed from the production process can be stored or put to some other use remains unresolved at present.

Alongside investments in climate protection, German cement manufacturers have now also turned their attention to the reduction of other airborne pollutants in particular nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>). Emissions have already been significantly reduced through process-related measures and the use of SNCR and SCR technology. In this way, cement manufacturers are also able to comply with the new limit value of 200 mg/m<sup>3</sup> NO<sub>x</sub>.

In the period between 2015 and 2017 alone, the German cement industry invested more than half a billion euros in machinery and equipment and thus primarily in environmental technology. Investments will continue both today and in the coming years to make cement production fit for the future and to be able to meet new environmental policy challenges such as the forthcoming 4<sup>th</sup> trading period of the European Emissions Trading System and the new Technical Instructions on Air Quality Control.

Düsseldorf, September 2019



## 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.

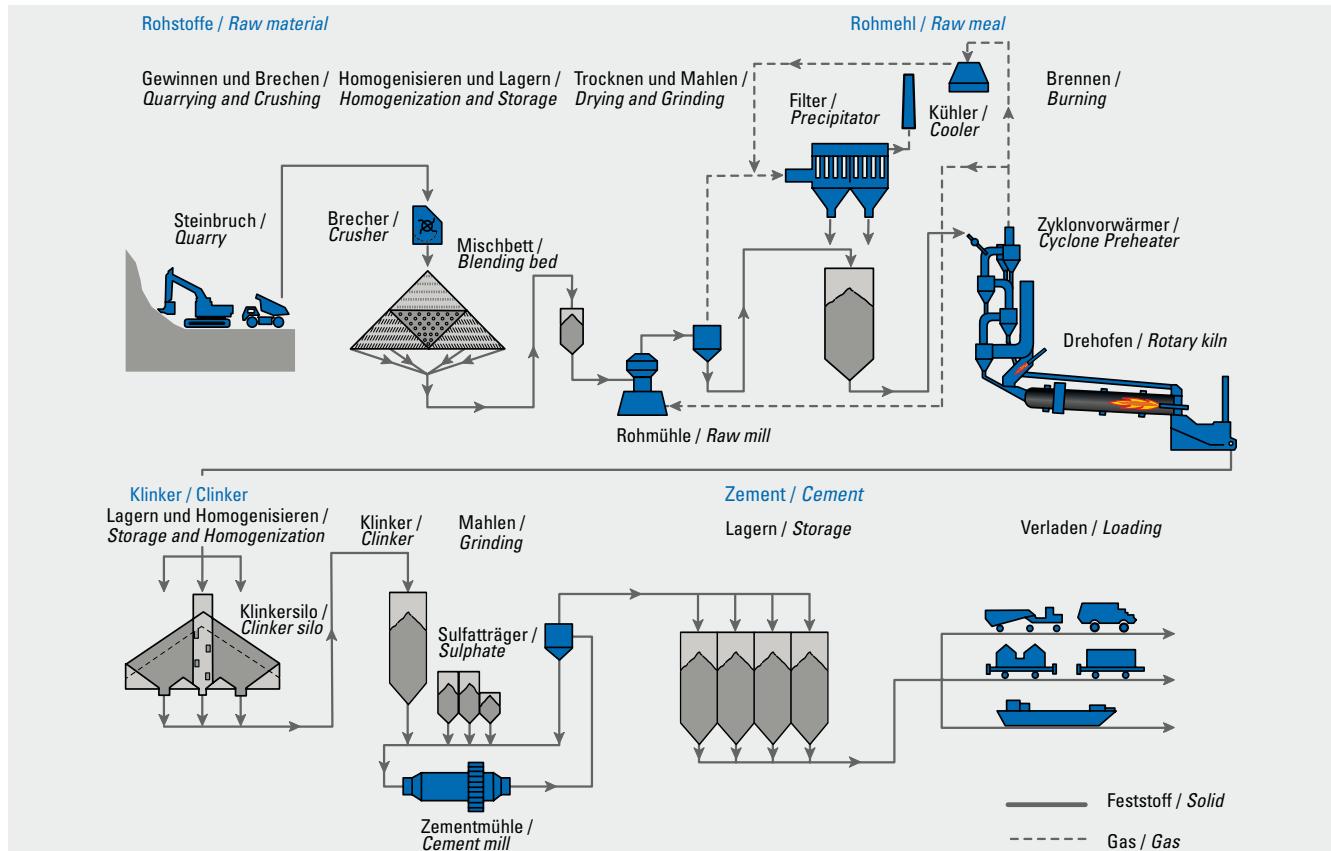
Der sogenannte Portlandzementklinker entsteht aus einem Rohstoffgemisch, das hauptsächlich Calciumoxid ( $\text{CaO}$ ), Siliciumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ), Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und Eisenoxid ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) enthält. Kalkstein, Kreide und Ton oder deren natürlich vorkommendes 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 (Aluminosilicate) 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.

## 1 Cement manufacture ■

Cement is a construction material that sets automatically as a consequence of chemical reactions with water and subsequently retains its strength and soundness both when exposed to air and submerged in water.

Cement consists of finely ground Portland cement clinker and calcium sulphate (natural gypsum, anhydrite or gypsum from flue gas desulphurisation). In addition, cement may contain other main constituents, such as granulated blastfurnace slag, natural pozzolana (e.g. trass), fly ash, burnt oil shale or limestone. Fig. 1-1 depicts the manufacturing process schematically.

What is known as Portland cement clinker is made from a raw material mix mainly consisting of calcium oxide ( $\text{CaO}$ ), silicon dioxide ( $\text{SiO}_2$ ), aluminium oxide (alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )), and iron oxide ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). These chemical constituents are supplied by limestone, chalk and clay or their natural blend, lime marl. Limestone and chalk are composed of calcium carbonate ( $\text{CaCO}_3$ ). The major constituents of clay, which is a natural product of weathering processes, are fine-grained mica-like minerals and smaller quantities of quartz and feldspar, which constitute residues of the starting material. Clay minerals and feldspar are compounds of aluminium oxide and silicon dioxide (aluminosilicates) with alkalis, such as sodium and potassium. The iron oxide required for melt formation is either contained in the clay minerals in the form of ferrous hydroxide or it is added in the form of iron ore. For the cement to conform to the quality requirements stipulated, a precisely defined raw material composition must be complied with. Only a small margin of deviation can be tolerated.



**Bild 1-1** Schematische Darstellung des Zementherstellungsprozesses vom Steinbruch bis zum Versand  
**Fig. 1-1** Schematic representation of the cement manufacturing process from quarry to dispatch

Das Rohstoffgemisch wird in einem Drehofen bei einer Temperatur von etwa 1.450 °C bis zum Sintern erhitzt. Aus den Ausgangsstoffen bilden sich dabei neue Verbindungen, die sogenannten Klinkerphasen.

Das sind bestimmte Calciumsilicate und Calciumaluminate, die dem Zement seine charakteristische Eigenschaft der Erhärtung in Gegenwart von Wasser verleihen.

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

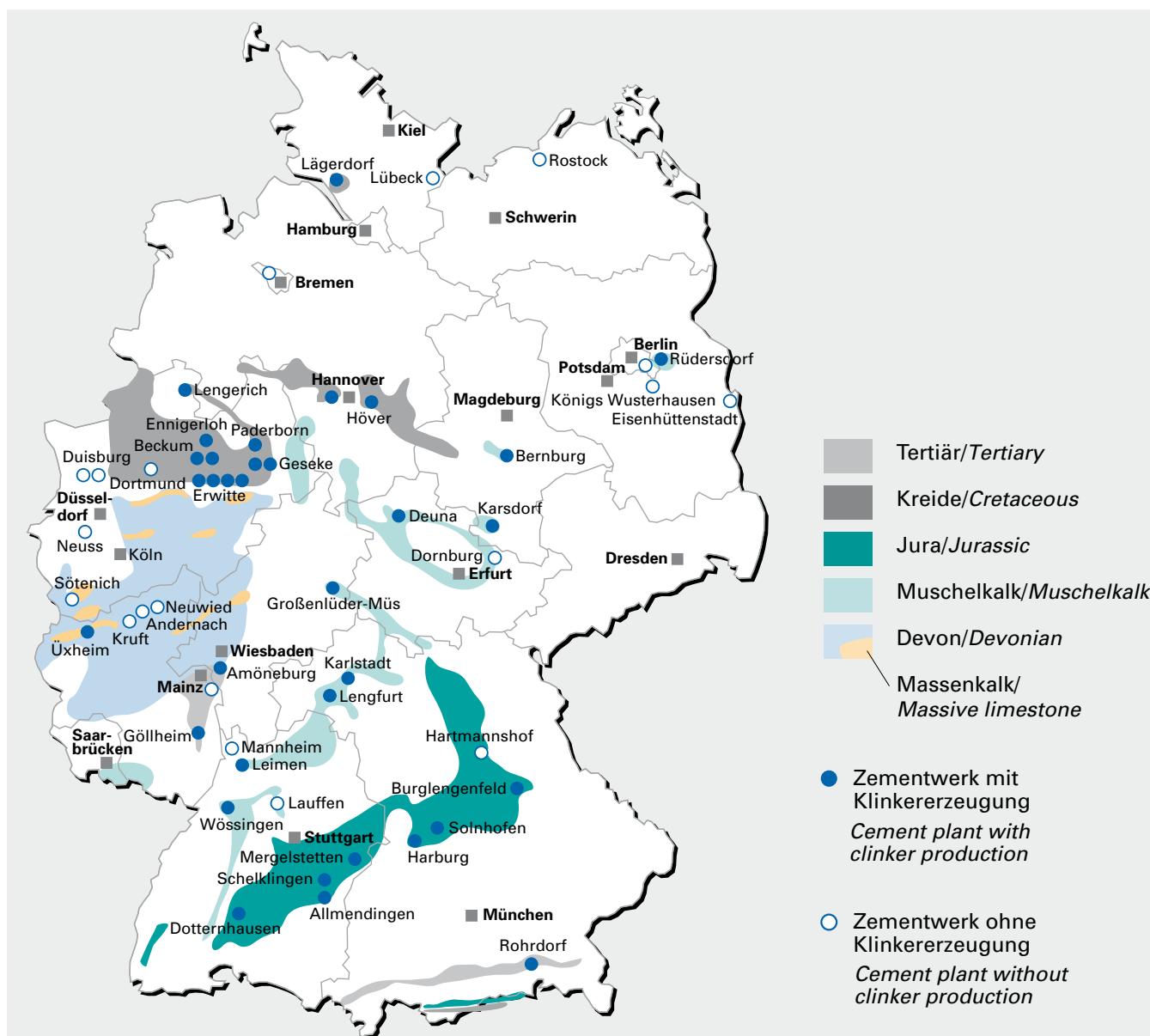
Die weiteren Hauptbestandteile neben Zementklinker sind silicatische, aluminatische oder kalkhaltige Stoffe. Sie tragen zur Erhärtung des Zements bei oder wirken sich günstig auf die physikalischen Eigenschaften des Betons aus.

The raw material mix is heated up to a temperature of approximately 1,450 °C in a rotary kiln until it starts sintering. This results in the starting materials forming new compounds known as clinker phases.

These are certain calcium silicates and calcium aluminates which confer on the cement its characteristic feature of setting in the presence of water.

The clinker burnt in the rotary kiln is subsequently ground to cement in finish mills with calcium sulphate and, if necessary, with further main constituents being added. The calcium sulphate serves to adjust the setting behaviour of the cement in order to obtain optimum workability of the product during concrete production.

Apart from cement clinker, substances of silicate, aluminate or calcareous nature represent the further main constituents. They contribute to the setting of the cement or have favourable effects on the physical properties of the concrete.



## 2 Produktions- und Strukturdaten ■

Zement ist ein homogenes Massengut, das zu Lande per Lkw transportiert wird und deshalb transportkostenintensiv ist. Zement wird überwiegend zu lokalen Absatzmärkten geliefert. Die Produktionsstandorte sind den Rohstoffvorkommen entsprechend über das Bundesgebiet verteilt und befinden sich in unmittelbarer Nähe zu den jeweiligen Kalksteinvorkommen. Im Jahr 2018 produzierten 21 Unternehmen in 53 Werken etwa 33,7 Mio. Tonnen Zement [1] (Bild 2-1).

Die Tabellen 2-1 und 2-3 geben einen Überblick über die Klinkerproduktion in Deutschland sowie den daraus hergestellten Zement. Zu den Hauptabnehmern gehören die Transportbetonindustrie mit ca. 62 % sowie die Hersteller von Betonbauteilen mit ca. 22 % des inländischen Zementversandes. Etwa sechs Prozent des Zements wird als Sackzement versandt.

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

**Tabelle 2-1** Produktion, Versand, Export und Import  
**Table 2-1** Output, deliveries, export and import

Jahr / Year	Produktion / Production		Zementversand / Cement deliveries			
	Klinker / Clinker	Zement / Cement	Zementversand Inland / Domestic deliveries	Zementexporte / Cement exports	Zementversand gesamt / Total cement deliveries	Zementimport / Cement import
	1.000 t	1.000 t	1.000 t	1.000 t	1.000 t	1.000 t
2009	23.232	30.441	24.057	6.886	30.943	1.199
2010	22.996	29.915	23.406	6.609	30.015	1.285
2011	24.775	33.540	26.767	7.174	33.941	1.305
2012	24.581	32.432	25.492	6.542	32.034	1.277
2013	23.127	31.308	25.201	6.055	31.256	1.344
2014	23.871	32.099	25.850	5.748	31.598	1.325
2015	23.355	31.160	25.334	6.262	31.596	1.308
2016	23.423	32.674	26.185	6.093	32.278	1.320
2017	24.802	33.991	27.265	6.211	33.476	1.603
2018	24.469	33.655	27.505	6.307	33.756	1.542

Quellen / Sources: VDZ, Statistisches Bundesamt

**Tabelle 2-2** Anzahl und Kapazität der Öfen mit Betriebsgenehmigungen in Deutschland in den Jahren 2017 bis 2019  
**Table 2-2** Number and capacity of kilns with operating permits in Germany in the years from 2017 to 2019

		Stand: 01.01.2017 / As at 01. Jan 2017			Stand: 01.01.2018 / As at 01. Jan 2018			Stand: 01.01.2019 / As at 01. Jan 2019		
		Anzahl / Number	Kapazität / Capacity t/d	%	Anzahl / Number	Kapazität / Capacity t/d	%	Anzahl / Number	Kapazität / Capacity t/d	%
Ofen mit Zyklonvorwärmer / Kilns with cyclone preheaters		39	100.760	93,8	38	99.610	93,7	36	99.060	94,7
Ofen mit Rostvorwärmer / Kilns with grate preheaters		6	5.500	5,1	6	5.500	5,2	5	4.400	4,2
Schachtöfen / Shaft kilns		8	1.200	1,1	8	1.200	1,1	8	1.200	1,1
Summe / Total		53	107.460	100	52	106.310	100	49	104.660	100
mittlere Ofenkapazität in t/d / Average kiln capacity in t/d	Drehöfen / Rotary kilns		2.361			2.389			2.523	
	Schachtöfen / Shaft kilns		150			150			150	

Quelle / Source: VDZ

**Tabelle 2-3** Inlandsversand der Verbandsmitglieder nach Zementarten

Table 2-3 Domestic deliveries classified by cement types

Jahr/ Year	CEM						
	I	II			III	IV + V + Sonst./ Others	Gesamt/ Total
			II/S + II/P + II/V	II/T + II/LL + II/M			
1.000 t							
2005 <sup>1)</sup>	13.226	8.055	3.740	4.315	3.621	193	25.095
2006	11.189	10.628	5.202	5.426	4.764	263	26.843
2007	8.932	11.299	5.259	6.040	4.883	286	25.399
2008	7.710	12.514	5.710	6.801	5.289	251	25.764
2009	8.031	11.122	3.075	8.047	4.212	223	23.588
2010	7.694	10.550	3.017	7.533	4.549	179	22.972
2011	8.286	12.000	3.987	8.013	5.664	268	26.218
2012	7.404	12.060	4.635	7.425	5.530	275	25.269
2013 <sup>1)</sup>	7.130	11.851	4.428	7.423	5.498	241	24.720
2014	7.554	11.826	4.456	7.370	5.677	279	25.336
2015	7.554	11.350	4.461	6.889	5.653	292	24.849
2016 <sup>1)</sup>	7.305	11.955	4.880	7.074	6.095	187	25.542
2017	7.342	12.262	5.029	7.233	6.752	240	26.596
2018 <sup>1)</sup>	7.344	12.589	5.012	7.578	6.214	249	26.396

Anmerkung/*Note*:

CEM I = Portlandzement; CEM II/S = Portlandhüttenzement; CEM II/P = Portlandpuzzolanzement; CEM II/V = Portlandflugaschezement;  
 CEM II/T = Portlandschieferzement; CEM II/LL = Portlandkalksteinzement; CEM II/M = Portlandkompositzement; CEM III = Hochofenzement;  
 CEM IV = Puzzolanzement; CEM V = Kompositzement; Sonstige = sonstige bauaufsichtlich zugelassene Zemente, Boden- und Tragschichtbinder  
 (Festigkeit  $\geq 32,5 \text{ N/mm}^2$ ), Klinkermehl

*CEM I = Portland cement; CEM II/S = Portland-slag cement; CEM II/P = Portland pozzolana cement; CEM II/V = Portland-fly ash cement;  
 CEM II/T = Portland-burnt shale cement; CEM II/LL = Portland-limestone cement; CEM II/M = Portland-composite cement; CEM III = blastfurnace cement;  
 CEM IV = pozzolana cement; CEM V = composite cement; Other = other cements approved by the building supervisory authorities, road binders  
 (strength  $\geq 32,5 \text{ N/mm}^2$ ), clinker meal*

<sup>1)</sup> Werte wegen Änderung des Berichtskreises mit den Vorjahren nicht vergleichbar / Reporting different from that of the previous year

Quelle / Source: VDZ

### 3 Einsatzstoffe ■

#### 3.1 Rohstoffe

Die wichtigsten Ausgangsstoffe zur Herstellung des Portlandzementklinkers sind Kalkstein oder Kreide und Ton oder deren natürlich vorkommendes Gemisch, der Kalksteinmergel. In Abhängigkeit von der Rohstoffsituation am Standort des Zementwerks kann es erforderlich sein, der Rohstoffmischung reinen Kalkstein, Eisenerz, Sand oder andere Korrekturstoffe zuzusetzen, um fehlende chemische Bestandteile auszugleichen. Neben natürlichen Rohstoffen können auch alternative Rohstoffe, wie z. B. Kalkschlämme, Gießereialtsande und Flugaschen, eingesetzt werden. Sie enthalten als Hauptbestandteile ebenfalls Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Eisenoxid und/oder Calciumoxid und werden mit den Rohstoffen mengenmäßig so kombiniert, dass die Anforderungen an die vorgegebene Klinkerzusammensetzung erfüllt werden. Die Voraussetzungen, die die stoffliche Zusammensetzung eines alternativen Rohstoffs erfüllen müssen, hängen in erster Linie von der vorgegebenen Rohstoffsituation eines Zementwerkes, d. h. der Zusammensetzung des Kalkstein- bzw. Mergelvorkommens ab.

In Tabelle 3-1 werden die im Jahr 2018 eingesetzten Rohstoffe aufgeführt. Ihrer chemischen Zusammensetzung entsprechend lassen sie sich in unterschiedliche Gruppen einteilen. Der Einsatz erfolgt hauptsächlich als Rohmaterialkomponente beim Klinkerbrennprozess. Hützensand, ein geringer Teil des Kalksteins, Ölschiefer (in gebrannter Form) sowie Trass werden als Hauptbestandteile im Zement verwendet.

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

Als Stoffe, die Zementklinker im Zement ersetzen können, sind in Deutschland in erster Linie Hützensand (granulierte Hochofenschlacke) und daneben Kalkstein von technischer Bedeutung. Hützensand 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. 85 % durch natürlichen Gips und/oder Anhydrit gedeckt. Bei dem restlichen Anteil handelt es sich um Gips aus Rauchgasentschwefelungsanlagen.

**Tabelle 3-1** Rohstoffeinsatz 2018  
**Table 3-1** Raw materials input in 2018

Gruppe / Group	Rohstoff / Raw material	Einsatz / Input quantity 1.000 t/a
Ca	Kalkstein / Mergel / Kreide / Limestone / Marl / Chalk Sonstige, wie: / Others, such as: - Kalkschlämme aus der Trink- und Abwasseraufbereitung / Lime sludge from drinking water and sewage treatment - Kalkhydrat / Hydrated lime - Porenbetongranulat / Foam concrete granulates - Calciumfluorid / Calcium fluoride	38.614 75
Si	Sand / Sand Gießereialtsand / Used foundry sand	1.068 204
Si-Al	Ton / Clay Bentonit / Kaolinit / Bentonite / Kaolinite	1.168 21
Fe	Eisenerz / Iron ore Sonstige Einsatzstoffe aus der Eisen- und Stahlindustrie, wie: / Other input materials from the iron and steel industries, such as: - Kiesabbrand / Roasted pyrite - verunreinigtes Erz / Contaminated ore - Eisenoxid-Flugasche-Gemisch / Iron oxide fly ash blends - Stahlwerksstäube / Dusts from steel plants - Walzzunder / Mill scale	160 69
Si-Al-Ca	Hützensand / Granulated blastfurnace slag Flugasche / Fly ash Ölschiefer / Oil shale Trass / Trass Sonstige, wie: / Others, such as: - Papierreststoffe / Paper residuals - Aschen aus Verbrennungsprozessen / Ashes from incineration processes - Mineralische Reststoffe, z. B. ölverunreinigte Böden / Mineral residuals, e. g. soil contaminated by oil	7.696 253 145 35 57
S	Natürlicher Gips / Natural gypsum Natürlicher Anhydrit / Natural anhydrite Gips aus der Rauchgasentschwefelung / Gypsum from flue gas desulphurisation	809 641 257
Al	Einsatzstoffe aus der Metallindustrie, wie: / Input materials from the metal industry, such as: - Aufbereitungsrückstände von Salzschlacken / Residues from reprocessing salt slag - Aluminiumhydroxid / Aluminium hydroxide	27

Quellen / Sources: VDZ, Fachverband Eisenhütten schlacken

### 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 Zementhauptbestandteilen, wie z. B. Hüttensand, eingesetzt. Die traditionellen Brennstoffe in der deutschen Zementindustrie sind seit Mitte der 70er-Jahre Steinkohle und Braunkohle, in geringem Umfang auch schweres Heizöl. Seit 1990 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 Tabelle 3-2 [1, 2].

Neben den fossilen Brennstoffen werden heutzutage in hohem Maße alternative Brennstoffe beim Klinkerbrennprozess eingesetzt. Ihr Anteil am gesamten Brennstoffenergiediagramm der deutschen Zementindustrie betrug 67,5 % im Jahr 2018. Eine Aufstellung der eingesetzten alternativen Brennstoffe sowie deren durchschnittliche Heizwerte enthält Tabelle 3-3.

### 3 Input materials ■

#### 3.1 Raw materials

Limestone or chalk and clay or their natural blend – lime marl – constitute the most important raw materials for the production of Portland cement clinker. Depending on the raw material situation at the location of a cement works, it may be necessary to add pure limestone, iron ore, sand or other corrective substances to the raw material mix in order to compensate for the lack of certain chemical constituents. Apart from natural raw materials, also alternative raw materials can be utilised, such as lime sludge, used foundry sand and fly ash. They contain silicon dioxide, aluminium oxide, iron oxide and/or calcium oxide as main constituents as well and are combined with the raw materials in quantities apt to ensure compliance with the clinker composition specified. The preconditions to be met by the material composition of an alternative raw material primarily depend on the raw material situation prevailing at a cement works, i.e. the composition of the limestone and marl deposits, respectively.

Table 3-1 lists the raw materials utilised in the year 2018. They can be classified into different groups, according to their chemical composition. Most of them are utilised as raw material components in the clinker burning process. Blastfurnace slag, a small proportion of the limestone, oil shale (burnt) and trass are used as main constituents of cement.

**Tabelle 3-2** Brennstoffenergiediagramm nach Energieträgern  
**Table 3-2** Fuel energy consumption classified by energy sources

Brennstoff / Fuel		2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018
Steinkohle / Coal	Mio. GJ/a / million GJ/a Anteil % / share %	10,2 11,6	9,0 10,2	10 10,6	9,8 10,4	7,8 8,7	8,9 9,6	8,1 9,0	8,3 9,1	8,2 8,4	7,9 8,2
Braunkohle / Lignite	Mio. GJ/a / million GJ/a Anteil % / share %	20,0 22,7	20,7 23,5	23,7 25,1	22,3 23,7	19,7 21,8	19,5 21,1	18,7 20,8	18,9 20,8	20,5 21,2	19,2 20,0
Petrolkoks / Petcoke	Mio. GJ/a / million GJ/a Anteil % / share %	4,4 5,0	3,3 3,8	2,1 2,2	3,2 3,4	3,2 3,5	4,1 4,4	3,4 3,7	3,2 3,6	3,5 3,7	2,7 2,8
Heizöl S / Heavy fuel oil	Mio. GJ/a / million GJ/a Anteil % / share %	1,1 1,2	0,6 0,6	0,4 0,5	0,3 0,4	0,2 0,2	0,2 0,2	0,3 0,4	0,6 0,6	0,5 0,5	0,2 0,2
Heizöl EL / Fuel oil	Mio. GJ/a / million GJ/a Anteil % / share %	0,2 0,2	0,3 0,3	0,2 0,2	0,7 0,7	1,2 1,3	0,7 0,8	0,7 0,8	0,6 0,6	0,7 0,7	0,7 0,7
Erdgas und andere Gase / Natural gas and other gases	Mio. GJ/a / million GJ/a Anteil % / share %	0,1 0,2	0,1 0,1	0,2 0,2	0,2 0,2	0,3 0,4	0,5 0,5	0,4 0,5	0,5 0,6	0,5 0,5	0,6 0,6
Sonstige fossile Brennstoffe / Other fossil fuels	Mio. GJ/a / million GJ/a Anteil % / share %	0,5 0,6	0,4 0,5	0,1 0,1	0,1 0,2	1,4 1,6	< 0,1 < 0,1	0,3 0,3	< 0,1 < 0,1	< 0,1 < 0,1	< 0,1 < 0,1
Fossile Brennstoffe gesamt / Total fossil fuels	Mio. GJ/a / million GJ/a Anteil % / share %	36,7 41,6	34,4 39,0	36,7 38,9	36,6 39,0	33,8 37,5	33,9 36,6	31,9 35,4	32,1 35,2	33,9 35,0	31,2 32,5
Alternative Brennstoffe gesamt / Total alternative fuels	Mio. GJ/a / million GJ/a Anteil % / share %	51,5 58,4	53,7 61,0	57,7 61,1	57,3 61,0	56,6 62,5	58,6 63,4	58,2 64,6	59,1 64,8	63,0 65,0	64,8 67,5
Thermische Energie gesamt / Total thermal energy consumption	Mio. GJ/a / million GJ/a Anteil % / share %	88,2 100,0	88,1 100,0	94,4 100,0	93,9 100,0	90,4 100,0	92,5 100,0	90,1 100,0	91,2 100,0	96,9 100,0	96,0 100,0

**Tabelle 3-3** Einsatz und durchschnittliche Heizwerte alternativer Brennstoffe 2018  
**Table 3-3** Used quantity and average calorific value of alternative fuels in 2018

Alternative Brennstoffe / Alternative fuel	1.000 t	MJ/kg
Altreifen / Waste tyres	196	28
Altöl / Waste oil	70	30
Fraktionen aus Industrie-/Gewerbeabfällen / Fractions of industrial and commercial waste:		
- Zellstoff, Papier und Pappe / <i>Pulp, paper and cardboard</i>	76	5
- Kunststoff / <i>Plastics</i>	758	23
- Verpackungen / <i>Packaging</i>	-	-
- Abfälle aus der Textilindustrie / <i>Wastes from the textile industry</i>	6	30
- Sonstige / <i>Others</i>	1.136	22
Tiermehle und -fette / <i>Meat and bone meal and animal fat</i>	164	18
Aufbereitete Fraktionen aus Siedlungsabfällen / <i>Mixed fractions of municipal waste</i>	280	18
Altholz / <i>Waste wood</i>	1	14
Lösungsmittel / <i>Solvents</i>	135	25
Bleicherde / <i>Fuller's earth</i>	-	-
Klärschlamm / <i>Sewage sludge</i>	633	2
Sonstige, wie: / <i>Others, such as:</i>	146	4
- Ölschlamm / <i>Oil sludge</i>		
- Organische Destillationsrückstände / <i>Organic distillation residues</i>		

Quelle / Source: VDZ

The cement industry is making efforts to increase the share in the cement of constituents other than clinker. This allows to modify the quality of the product purposefully, to improve the economic efficiency of the manufacturing process, to conserve natural resources, and to utilise materials generated by other processes in a useful manner, as stipulated by the German Waste Management and Recycling Act.

The materials, having industrial importance as potential substitutes for cement clinker in the cement in Germany, are chiefly (granulated) blastfurnace slag and also limestone. Blastfurnace slag is a spin-off of pig iron production and is used in the manufacture of Portland slag and blastfurnace cements.

Natural gypsum and/or anhydrite cover about 85 % of the demand for sulphate agents, which serve to adjust the working properties of the cements. Gypsum from flue gas desulphurisation accounts for the remaining share.

### 3.2 Fuels

Cement clinker burning uses up most of the fuel energy consumed in cement manufacture. To a lesser extent thermal energy is also used for drying raw materials and other major cement constituents, such as granulated blastfurnace slag. Since the mid-1970ies, the traditional fuels of the German cement industry have been coal and lignite and, on a smaller scale, also heavy fuel oil. A significant portion of coal has been replaced by petcoke since the 1990ies. Petcoke is a coal-like fraction of mineral oil generated in crude oil processing. In addition to that, light and heavy fuel oil and gas are used for kiln start-up and drying processes. Table 3-2 lists all the energy sources exploited in the German cement industry [1, 2].

Apart from fossil fuels, the use of alternative fuels in the clinker burning process is gaining in importance nowadays. Alternative fuels accounted 67,5 % of the total fuel energy demand of the German cement industry in 2018. Table 3-3 lists the alternative fuels utilised and their average calorific values.

## 4 Energie ■

Zur Herstellung einer Tonne Zement wurden in Deutschland 2018 durchschnittlich 2.804 MJ Brennstoffenergie und 110,9 kWh elektrische Energie eingesetzt (Tabellen 4-1 und 4-2). Brennstoffenergie wird im Wesentlichen für das Brennen des Klinkers benötigt; elektrische Energie wird vor allem für die Rohmaterialaufbereitung (ca. 25 %), für das Brennen und Kühlen des Klinkers (ca. 24 %) und für die Mahlung der Zemente (ca. 46 %) verwendet.

Die Entwicklung des spezifischen Energieeinsatzes in der Zementindustrie ist in Bild 4-1 dargestellt.

Nach 1990 hat u.a. die Modernisierung der Zementwerke in den neuen Bundesländern zu einer Abnahme des spezifischen Brennstoffenergieeinsatzes beigetragen. Bezogen auf die Tonne Zement liegt er seit vielen Jahren zwischen 2.700 und 3.000 MJ.

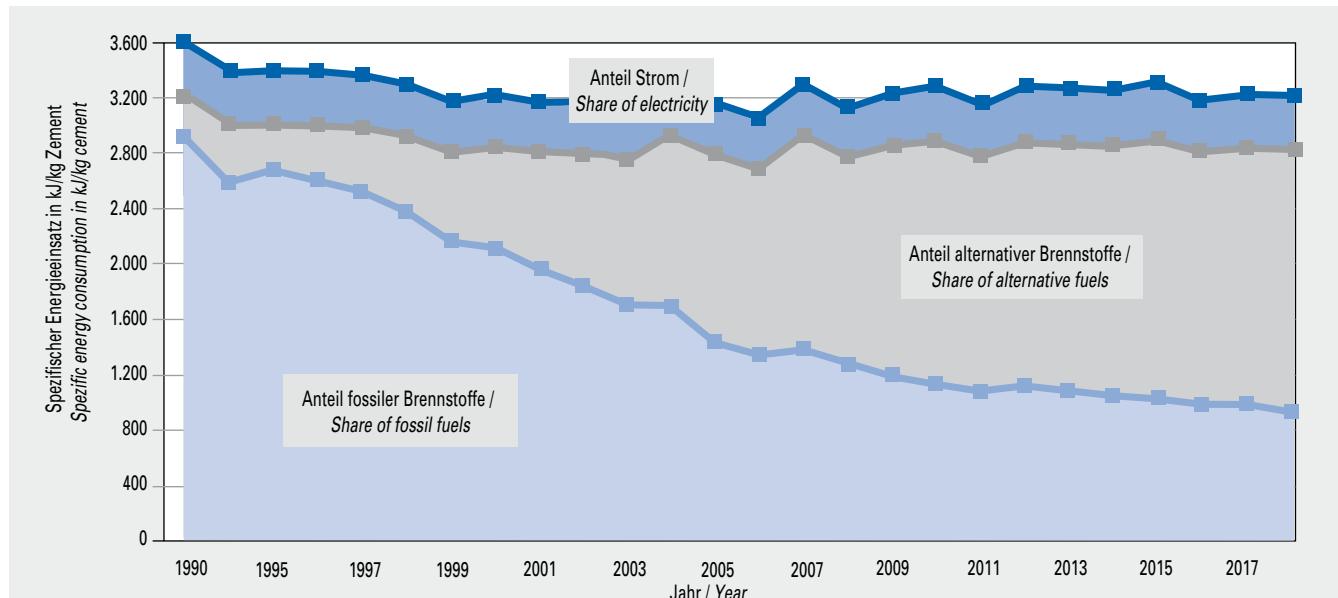
Der Anteil der alternativen Brennstoffe am Energieeinsatz konnte in den letzten 20 Jahren deutlich gesteigert werden. Dadurch nahm der Einsatz wertvoller fossiler Brennstoffe, wie vor allem Stein- und Braunkohle, stetig ab und macht heute nur noch etwa 28 % des Brennstoffenergieeinsatzes aus. Die hohe Energieeffizienz des Zementherstellungsprozesses wurde dadurch nicht beeinflusst [3, 5, 6].

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 Jahren wieder an. Wesentlicher Grund hierfür ist der gestiegene Bedarf an fein aufgemahlenen leistungsstarken Zementen in der Baustoffindustrie.

**Tabelle 4-1** Absoluter und spezifischer thermischer Brennstoffenergieeinsatz  
**Table 4-1** Absolute and specific thermal fuel energy consumption

Jahr / Year	Thermischer Brennstoffenergieeinsatz Thermal fuel energy consumption	
	absolut in Mio. GJ/a Absolute in million GJ/a	spezifisch in MJ/t Zement Specific in MJ/t cement
1995	102,8	3.000
1996	97,6	2.995
1997	99,3	2.975
1998	100,7	2.905
1999	102,3	2.800
2000	99,3	2.835
2001	89,8	2.790
2002	85,8	2.790
2003	91,3	2.740
2004	94,9	2.920
2005	88,7	2.785
2006	92,1	2.674
2007	99,5	2.915
2008	95,8	2.764
2009	88,2	2.848
2010	88,1	2.874
2011	94,4	2.759
2012	93,9	2.866
2013	90,4	2.857
2014	92,5	2.849
2015	90,1	2.869
2016	91,2	2.763
2017	96,9	2.824
2018	96,0	2.804

Quelle / Source: VDZ



**Bild 4-1** Entwicklung des spezifischen Energieeinsatzes  
**Fig. 4-1** Development of the specific fuel energy consumption

**Tabelle 4-2** Absoluter und spezifischer elektrischer Energieeinsatz  
**Table 4-2** Absolute and specific electrical power consumption

Jahr / Year	Elektrischer Energieeinsatz Electrical power consumption	
	absolut in Mio. MWh/a Absolute in million MWh/a	spezifisch in kWh/t Zement Specific in kWh/t cement
1995	3,64	106,5
1996	3,50	107,4
1997	3,47	103,9
1998	3,63	104,7
1999	3,73	102,0
2000	3,55	101,5
2001	3,21	99,8
2002	3,17	103,0
2003	3,32	99,5
2004	3,32	102,1
2005	3,24	101,9
2006	3,42	99,4
2007	3,40	99,7
2008	3,43	99,0
2009	3,15	101,8
2010	3,37	109,8
2011	3,74	109,4
2012	3,63	110,8
2013	3,49	110,0
2014	3,57	110,0
2015	3,49	111,2
2016	3,62	109,8
2017	3,77	110,0
2018	3,78	110,9

Quelle / Source: VDZ

## 4 Energy ■

In Germany, the production of one tonne of cement consumed an average of 2,804 MJ fuel energy and 110.9 kWh electrical energy in 2018 (Tables 4-1 and 4-2). Fuel energy is primarily required for clinker burning, while electrical energy is chiefly used for raw material pre-treatment (about 25 %), for burning and cooling the clinker (about 24 %) and for cement grinding (about 46 %).

The development of the specific energy consumption in the cement industry is shown in Figure 4-1.

After 1990 inter alia the modernisation of the cement works in the newly formed German States resulted in a decrease in specific fuel energy consumption. After that the cement specific fuel energy consumption was stabilized in the range of 2,700 to 3,000 MJ/t cement.

During the last 20 years the use of alternative fuels could be increased significantly. Therefore, the use of fossil fuels, especially hard coal and lignite, decreased continuously. As a result appr. 28 % of the fuel energy consumption is covered by fossil fuels today. The high energy efficiency of the cement production process was not affected by this substitution [3, 5, 6].

More demanding specifications for product quality and measures aimed at improving environmental protection were the major causes for the upward tendency in electrical power demand over the past decades (Fig. 4-2). After several years of stabilization, in particular due to improvements in grinding technologies, in the last years a noticeable increase of the specific electrical energy demand has been observed. The major reason for that is the increased demand of finely ground high performance cements within the building and construction industry.



**Bild 4-2** Entwicklung des spezifischen elektrischen Energieeinsatzes (Berücksichtigung der neuen Bundesländer seit 1987)  
**Fig. 4-2** Development of the specific electrical power consumption (New Federal States included since 1987)

## 5 Emissionen ■

In Deutschland unterliegen die Errichtung und der Betrieb von Zementwerken den Bestimmungen des Bundes-Immissionschutzgesetzes. Je nach Brennstoffeinsatz werden unterschiedliche Anforderungen an die einzuhaltenden 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 alternative Brennstoffe 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 sowohl kontinuierliche als auch diskontinuierliche Messverfahren zur Verfügung, die in entsprechenden VDI-Richtlinien und DIN-Normen beschrieben sind (Tabelle 5-1). Kontinuierlich werden hauptsächlich Staub, Stickoxide ( $\text{NO}_x$ ), Schwefeldioxid ( $\text{SO}_2$ ), Quecksilber (Hg) und Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) sowie vermehrt die Summe organischer Verbindungen gemessen; die anderen immissionsrechtlich relevanten Parameter werden in der Regel diskontinuierlich auf der Basis von Einzelmessungen bestimmt.

Die in diesem Kapitel dargestellten Messergebnisse [3] beruhen auf den gesetzlich vorgeschriebenen Emissionsmessungen an Drehofenanlagen der deutschen Zementindustrie. Kontinuierlich gemessene Emissionen wurden dabei in Jahresmittelwerte umgerechnet. Im Fall von diskontinuierlich gemessenen Emissionen werden Werte aus den jeweiligen Einzelmessungen angegeben. Sämtliche Messwerte sind auf ein Kubikmeter ( $\text{m}^3$ ) trockenes Abgas im Normzustand mit einem Sauerstoffgehalt von 10 % bezogen.

## 5 Emissions ■

In Germany, the erection and operation of cement works are subject to the provisions of the Federal Ambient Pollution Protection Act. Depending on the type of fuel utilised, different specifications for the emission concentrations to be complied with are laid down. If standard fuels are used exclusively, the regulations of the Clean Air Act (TA Luft) are decisive. If a proportion of the standard fuels is replaced by waste used as alternative fuels, the provisions of the German regulation on waste incineration (17<sup>th</sup> BImSchV) apply additionally. Proceeding from this legal basis, the competent authorities can order both measurements for special reasons and first-time and recurrent measurements to be carried out by accredited measuring bodies only.

Emissions from cement works can be determined both by continuous and discontinuous measuring methods, which are described in corresponding VDI guidelines and DIN standards (Table 5-1). Continuous measurement is primarily used for dust,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$ , Hg and  $\text{NH}_3$  as well as more and more total organic carbon (TOC), while the remaining parameters relevant to ambient pollution legislation are usually determined discontinuously by individual measurements.

The measurement results [3] presented in this chapter are based on the emission measurements at the rotary kiln plants of the German cement industry required by law. The emissions measured continuously were converted to annual averages. In the case of emissions measured discontinuously, the values are derived from the respective individual measurements. All measured values relate to 1  $\text{m}^3$  of dry gas under standard conditions with an oxygen content of 10 %.

In some of the figures the ranges for limits of quantification are marked in grey to facilitate assessment. Limits of quantification

**Tabelle 5-1** Messverfahren für Emissionen  
**Table 5-1** Emission measuring methods

Messobjekt / Object of measurement	Norm, Richtlinie / Standard, guideline
Gesamtstaub / Total dust	DIN EN 13284-1
Schwermetalle / Heavy metals	DIN EN 13211, 14385
Schwefeloxide / Sulphur oxides	DIN EN 14791
Stickstoffoxide / Nitrogen oxides	DIN EN 14792
Kohlenstoffmonoxid / Carbon monoxide	DIN EN 15058
Gasförmige anorganische Chlorverbindungen / Gaseous inorganic chlorine compounds	DIN EN 1911, Teil 1 - 3
Gasförmige anorganische Fluorverbindungen / Gaseous inorganic fluorine compounds	VDI 2470, Blatt 1
Dioxine, Furane / Dioxins, furans	
- Probenahme / Sampling	DIN EN 1948, Teil 1
- Analyse / Analysis	DIN EN 1948, Teil 2 - 3
Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe / Polycyclic aromatic hydrocarbons	DIN EN 1948 Teil 1 VDI 3874
Polychlorierte Biphenyle / Polychlorinated biphenyls	DIN EN 1948, Teil 4
Organisch gebundener Kohlenstoff / Total gaseous organic carbon	DIN EN 12619
Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol / Benzene, toluene, ethylbenzene, xylene	DIN EN 13649

In einigen Bildern sind als Beurteilungshilfe Bereiche für Bestimmungsgrenzen grau hinterlegt. Bestimmungsgrenzen sind von Probenahme, Probenaufbereitung und Analysenmethode abhängig und somit nicht für alle Messverfahren bzw. -komponenten gleich. Die in den Diagrammen angegebenen Bereiche ergeben sich im Rahmen der Qualitätssicherung aus entsprechenden Regelkarten auf Grundlage der DIN 32645. Zwar werden in Messberichten zum Teil auch deutlich niedrigere Bestimmungsgrenzen genannt; sie beziehen sich dann jedoch im Allgemeinen nur auf den analytischen Teil des Prüfverfahrens.

### 5.1 Treibhausgase / Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ )

Beim Klinkerbrennprozess werden klimarelevante Gase emittiert. Dies ist fast ausschließlich  $\text{CO}_2$ . Andere klimarelevante Gase, wie z. B. Distickstoffmonoxid ( $\text{N}_2\text{O}$ ) oder Methan ( $\text{CH}_4$ ), werden nur in sehr geringem Maße emittiert.  $\text{CO}_2$ -Emissionen sind sowohl rohstoff- als auch energiebedingt. Rohstoffbedingte  $\text{CO}_2$ -Emissionen entstehen bei der Entsäuerung des Kalksteins und haben einen Anteil von etwa 60 % an den  $\text{CO}_2$ -Gesamtemissionen. Energiebedingte Emissionen entstehen sowohl direkt bei der Verbrennung der Brennstoffe als auch indirekt durch den Einsatz von elektrischer Energie. In Bild 5-1 ist die Entwicklung der direkten  $\text{CO}_2$ -Emissionen dargestellt.

Am 01.01.2005 wurde in der EU ein Handelssystem für  $\text{CO}_2$ -Emissionen eingeführt. Der Emissionshandel erstreckt sich auf die direkten  $\text{CO}_2$ -Emissionen aus der Verbrennung aller Brennstoffe (ohne biogene Anteile) und der Entsäuerung des Kalksteins.

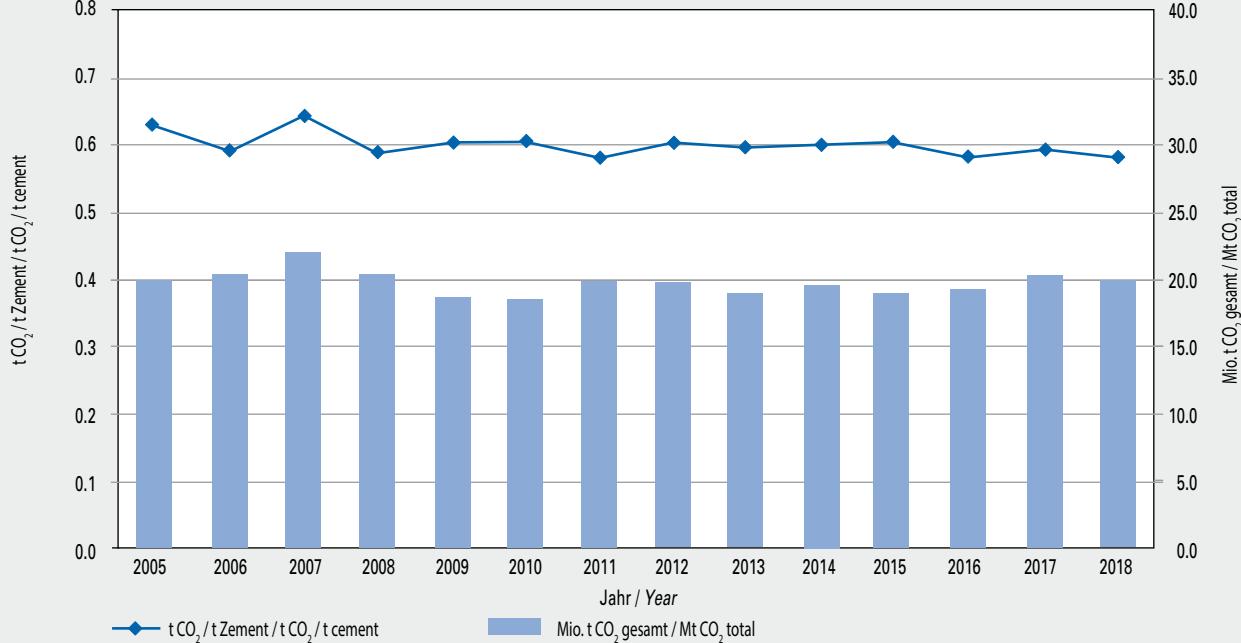
depend on sampling, sample preparation and analysis methods and are thus not identical for all measurement methods and components. Within the scope of quality assurance, the ranges indicated in the charts were determined by corresponding control charts based on DIN 32645. Although significantly lower limits of quantification are cited in measurement reports in some cases, these generally refer to the analytical part of the measuring method only.

#### 5.1 Greenhouse gases / carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ )

During the clinker burning process greenhouse gases are emitted. This is almost entirely  $\text{CO}_2$ . Other greenhouse gases, such as di-nitrogen monoxide ( $\text{N}_2\text{O}$ ) or methane ( $\text{CH}_4$ ), are emitted in very small quantities only.

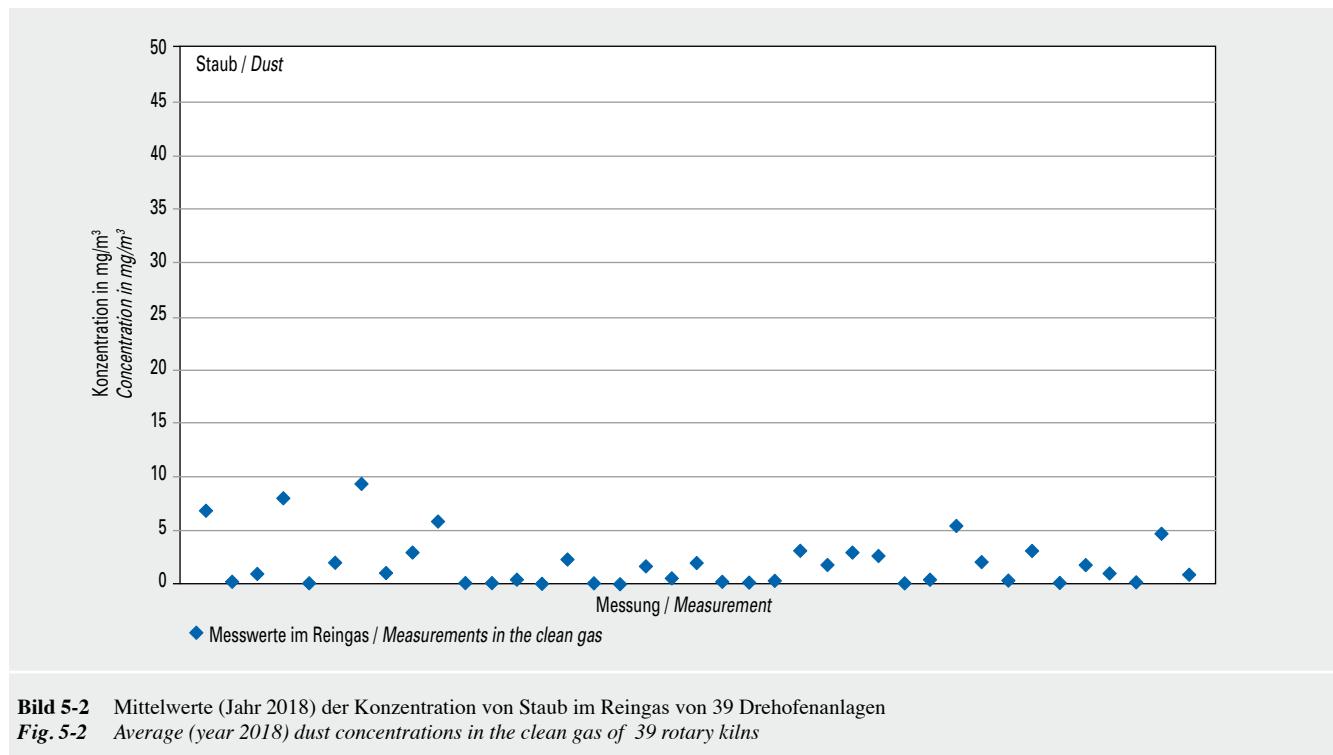
$\text{CO}_2$  emissions are both raw material-related and energy-related. Raw material-related emissions are produced during limestone decarbonation ( $\text{CaCO}_3$ ) and account for about 60 % of total  $\text{CO}_2$  emissions. Energy-related emissions are generated both directly through fuel combustion and indirectly through the use of electrical power. Figure 5-1 depicts the development of direct  $\text{CO}_2$  emissions.

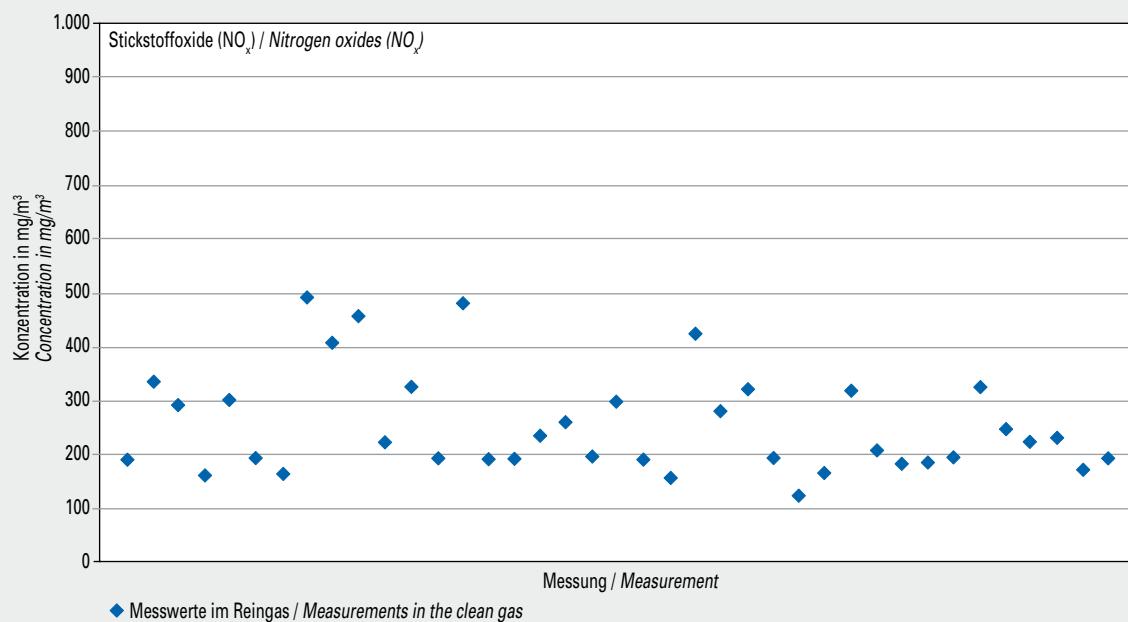
On January 1, 2005 a trading system for  $\text{CO}_2$  emissions was introduced in the EU. Direct  $\text{CO}_2$  emissions from the combustion of all fuels (without biogenous compounds) and decarbonation of limestone are covered by this trading system.

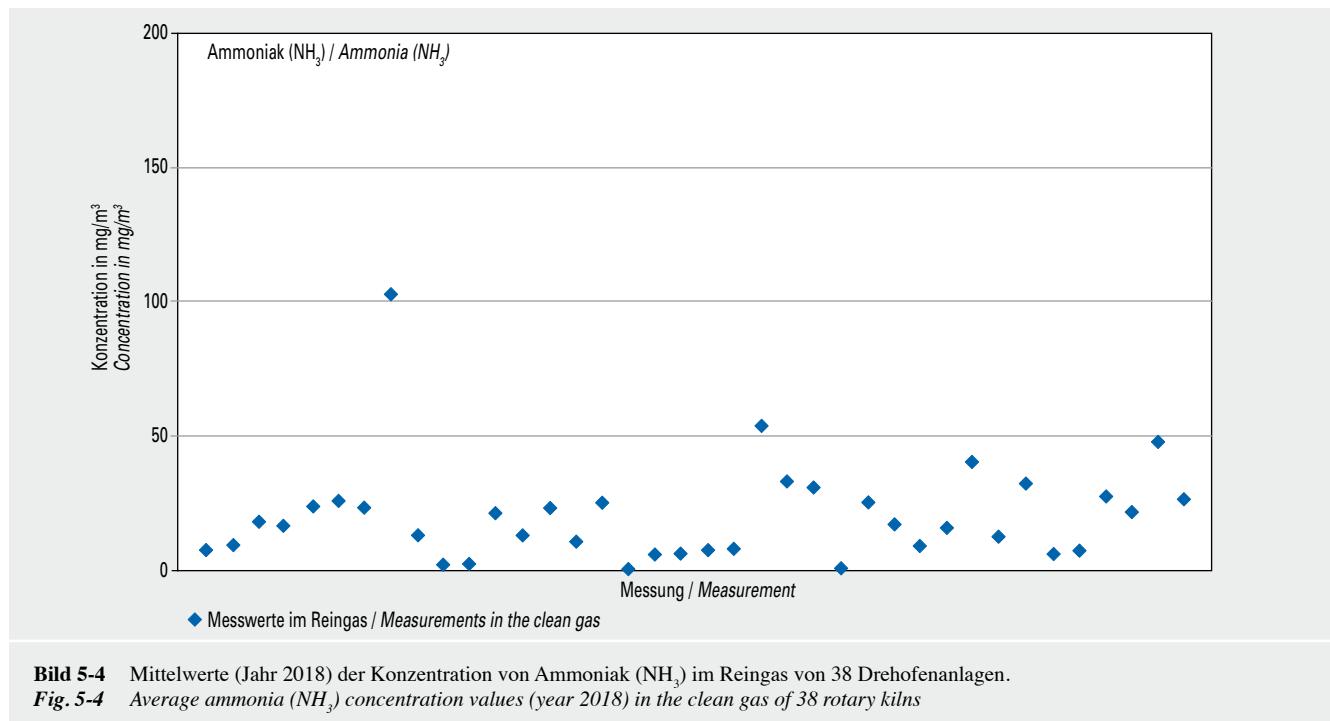


Quelle / Source: DEHSt

**Bild 5-1** Direkte  $\text{CO}_2$ -Emissionen der Zementindustrie  
**Fig. 5-1** Direct  $\text{CO}_2$  emissions by the cement industry







eingedüst wird, zu einem gewissen  $\text{NH}_3$ -Schlupf führen, wenn die Umsetzung des Reduktionsmittels nicht vollständig ist.

Die rohstoffbedingten Ammoniakemissionen variieren zum Teil signifikant von Werk zu Werk bzw. Steinbruch zu Steinbruch sowie auch innerhalb eines Steinbruches. Bei der  $\text{NO}_x$ -Minderung mit dem SNCR-Verfahren spielen verschiedene prozesstechnische Parameter, wie die Temperatur an der Eindüsestelle, die Verweilzeit für die Reaktion mit Stickstoffmonoxid sowie die erforderliche  $\text{NO}_x$ -Minderung, eine Rolle, inwiefern  $\text{NH}_3$  als Schlupf den Vorwärmer verlässt.

Im Abgasweg wird Ammoniak vor allem in der Rohmühle wieder eingebunden und mit dem Ofenmehl wieder zum Prozess zurückgeführt. Im Direktbetrieb der Ofenanlage (Stillstand der Rohmühle) entfällt diese Einbindung und i.d.R. treten höhere Ammoniakemissionen auf als im Verbundbetrieb. Bei Verwendung der SCR-Technologie zur  $\text{NO}_x$ -Minderung in der High-Dust-Variante (Installation des Katalysators nach Vorwärmer) kann  $\text{NH}_3$ , das den Vorwärmer mit dem Rohgas verlässt, als Reduktionsmittel genutzt und somit die Eindüsung von Ammoniaklösung reduziert werden.

Bild 5.4 zeigt 38 Jahresmittelwerte der Konzentration von Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) aus kontinuierlicher Überwachung im Reingas von 38 Drehofenanlagen.

Raw material-related ammonia emissions vary significantly from plant to plant, from quarry to quarry and within a quarry. If SNCR technology is applied for  $\text{NO}_x$  abatement, different process parameters like the temperature at the injection location, the residence time available for the reaction with nitrogen oxide and the required  $\text{NO}_x$  reduction have an impact on the ammonia slip from the preheater.

In the exhaust gas path, ammonia is mainly bound in the raw mill and is re-routed back to the process with the kiln feed. In direct operation of the kiln system (raw mill-off) this binding does not occur and normally higher  $\text{NH}_3$  emissions occur compared to raw mill-on operation. When using High Dust-SCR technology (SCR catalyst installed after the preheater), ammonia leaving the preheater with the exhaust gas can be utilised as a reducing agent and the ammonia injection can be reduced.

Figure 5.4 shows 38 annual average values of ammonia ( $\text{NH}_3$ ) concentration from continuous monitoring in the clean gas of 38 rotary kilns.

## 5.5 Schwefeldioxid ( $\text{SO}_2$ )

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  $\text{SO}_2$ -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  $\text{SO}_2$  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  $\text{SO}_2$ -Emissionskonzentrationen standortabhängig bis zu 1,2 g/m<sup>3</sup> betragen. Die Zementindustrie hat erhebliche Anstrengungen zur Reduzierung der  $\text{SO}_2$ -Emissionen unternommen. So wird beispielsweise an 11 Ofenanlagen Kalkhydrat zur Minderung der  $\text{SO}_2$ -Emissionen eingesetzt.

Der mit den Brennstoffen eingetragene Schwefel wird bei der Verbrennung im Drehofen vollständig zu  $\text{SO}_2$  umgewandelt. Dieses  $\text{SO}_2$  reagiert im Vorwärmer- und Ofenbereich zu Alkalisulfaten, die überwiegend im Klinker gebunden werden.

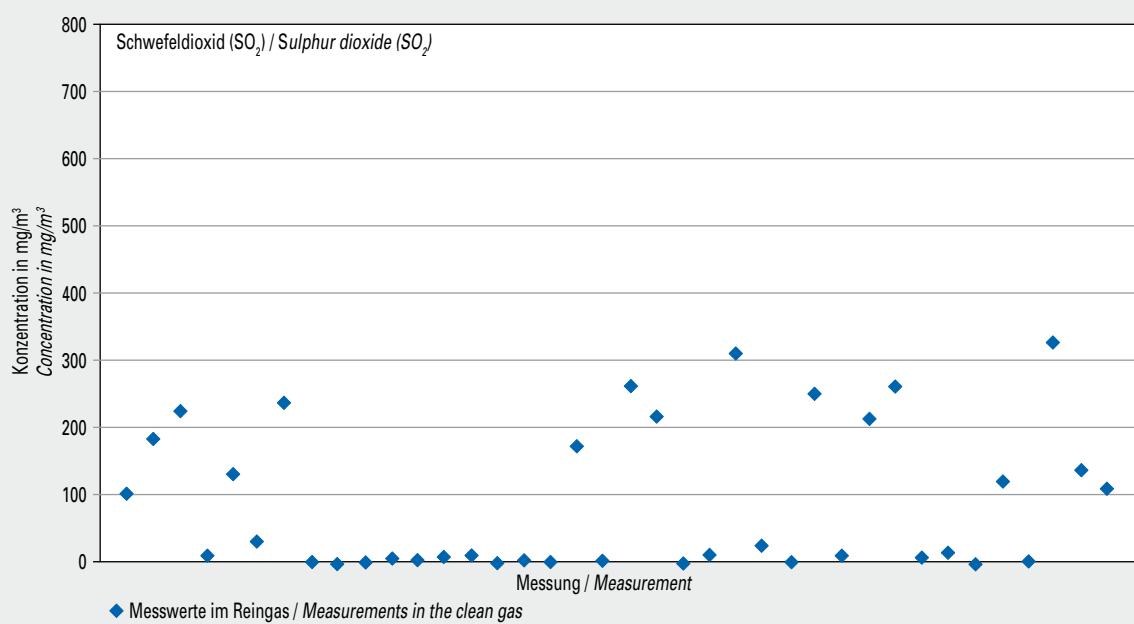
Bild 5-5 zeigt 38 Jahresmittelwerte der Konzentration von Schwefeldioxid aus kontinuierlicher Überwachung im Reingas von 38 Drehofenanlagen.

## 5.5 Sulphur dioxide ( $\text{SO}_2$ )

Sulphur is fed into the clinker burning process via raw materials and fuels. Depending on their respective deposits, the raw material so may contain sulphur bound as sulphide or sulphate. Higher  $\text{SO}_2$  emissions by rotary kiln systems of the cement industry might be attributable to the sulphides contained in the raw material, which become oxidised to form  $\text{SO}_2$  at temperatures between 370 °C and 420 °C prevailing during the kiln feed preheating process. Most of the sulphides are pyrite or marcasite contained in the raw materials. Given the sulphide concentrations found in German raw material deposits,  $\text{SO}_2$  emission concentrations can total up to 1.2 g/m<sup>3</sup> depending on the site location. The cement industry has made great efforts to reduce  $\text{SO}_2$  emissions. For example, lime hydrate is utilised at 11 kiln systems to lower  $\text{SO}_2$  emissions.

The sulphur input with the fuels is completely converted to  $\text{SO}_2$  during combustion in the rotary kiln. In the area of the preheater and the kiln, this  $\text{SO}_2$  reacts to form alkali sulphates, which are predominantly bound in the clinker.

Figure 5-5 shows 38 annual average values of the concentration of sulphur dioxide from continuous monitoring in the clean gas of 38 rotary kilns.



**Bild 5-5** Mittelwerte (Jahr 2018) der Konzentration von Schwefeldioxid ( $\text{SO}_2$ ) im Reingas von 38 Drehofenanlagen  
**Fig. 5-5** Average sulphur dioxide ( $\text{SO}_2$ ) concentration values (year 2018) measured in the clean gas of 38 rotary kilns

## 5.6 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 den langen Verweilzeiten bei hohen Temperaturen führt dieses praktisch zu einem vollständigen Brennstoffausbrand. Die thermische Zersetzung organischer Bestandteile des Rohmaterials im Vorwärmer führt zu den entsprechenden rohmaterialbedingten Emissionen an Kohlenstoffmonoxid und organischem Gesamtlohnenstoff.

Ursache der Emissionen von CO und organisch gebundenem Kohlenstoff beim Klinkerbrennprozess sind vor allem 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 Vorwärmung des Brennguts umgesetzt und weitgehend zu CO und  $\text{CO}_2$  oxidiert. Ein sehr geringer verbleibender Anteil organischer Spurengase (organischer Gesamtlohnenstoff) wird emittiert. Der im Reingas vorliegende Gehalt an CO und organischen Spurengasen lässt beim Klinkerbrennprozess somit keinen Rückschluss auf die Verbrennungsbedingungen zu.

Bild 5-6 zeigt 37 Jahresmittelwerte der CO-Konzentration aus kontinuierlicher Überwachung im Reingas von 37 Drehofenanlagen.

Bild 5-7 zeigt 34 Jahresmittelwerte der Gesamtlohnenstoffkonzentration aus kontinuierlicher Überwachung im Reingas von 34 Drehofenanlagen.

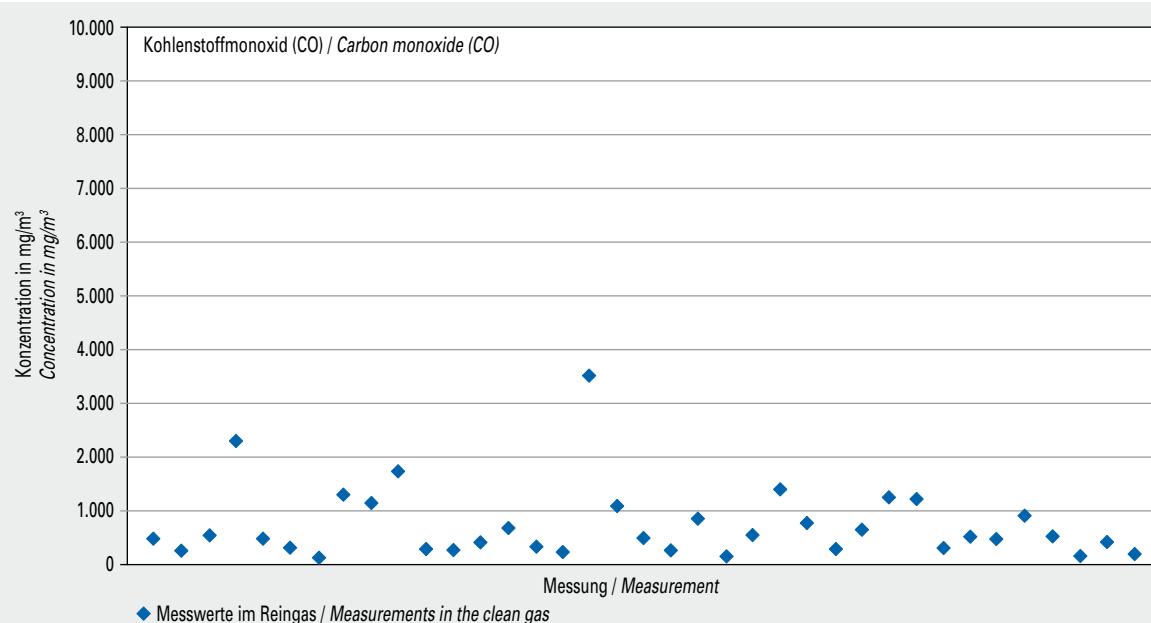
## 5.6 Carbon monoxide (CO) and total organic carbon (TOC)

The exhaust gas concentrations of CO and organically bound carbon are a yardstick for the burn-out rate of the fuels utilised in energy conversion plants, such as power stations. By contrast, the clinker burning process is a material conversion process that must always be operated with excess air for reasons of clinker quality. In conjunction with long residence times in the high temperature range this practically leads to a complete fuel burn-out. The thermal decomposition of organic material in the preheater leads to the corresponding emissions of carbon monoxide and total carbon.

The emissions of CO and organically bound carbon during the clinker burning process are caused by the small quantities of organic constituents input via the natural raw materials (remnants of organisms and plants incorporated in the rock in the course of geological history). These are converted during kiln feed preheating and become oxidised to form CO and  $\text{CO}_2$ . In this process, small portions of organic trace gases (total organic carbon) are formed as well. In case of the clinker burning process, the content of CO and organic trace gases in the clean gas therefore does not permit any conclusions on combustion conditions.

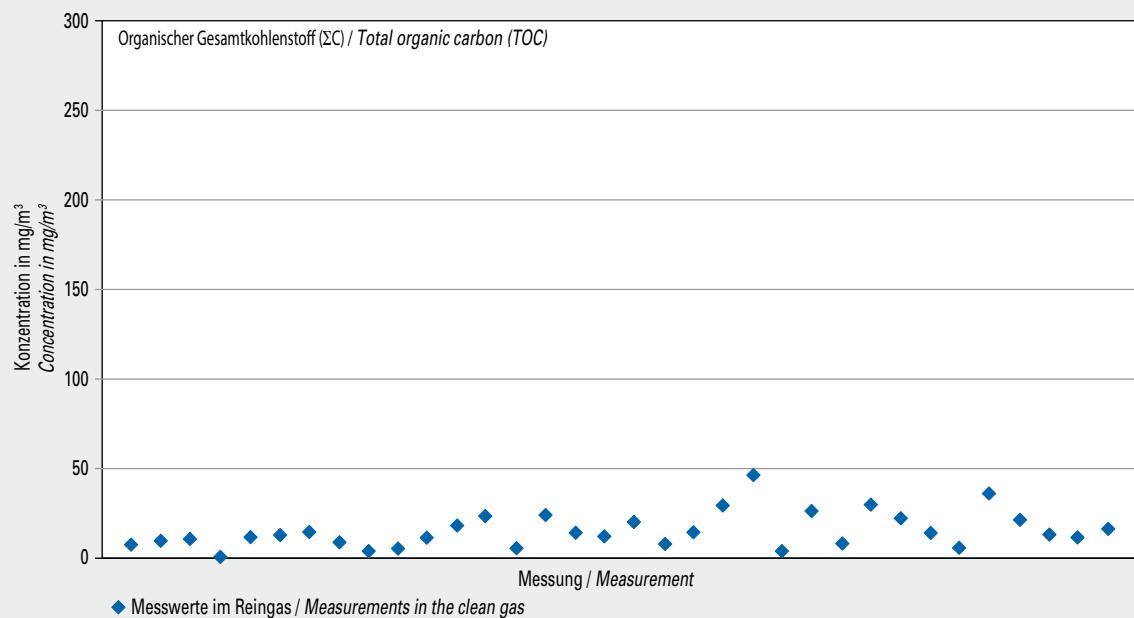
Figure 5-6 shows 37 annual average values of carbon monoxide concentration from continuous monitoring in the clean gas of 37 rotary kilns.

Figure 5-7 shows 34 annual average values of total organic carbon concentration from continuous monitoring in the clean gas of 34 rotary kilns.



**Bild 5-6** Mittelwerte (Jahr 2018) der Konzentration von Kohlenstoffmonoxid (CO) im Reingas von 37 Drehofenanlagen

**Fig. 5-6** Average carbon monoxide (CO)



**Bild 5-7** Mittelwerte (Jahr 2018) der Konzentration von organischem Gesamtkohlenstoff ( $\Sigma C$ ) im Reingas von 34 Drehofenanlagen  
**Fig. 5-7** Average total organic carbon (TOC) concentration values (year 2018) measured in the clean gas of 34 rotary kilns

## 5.7 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 durchmischt. Temperaturverlauf und Gasverweilzeit in Drehöfen bieten daher besonders günstige Bedingungen, um organische Verbindungen, die über Brennstoffe eingetragen werden oder daraus entstehen, vollständig zu zerstören.

Polychlorierte Dibenz-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.

Anmerkung: Aus der Norm lässt sich keine Bestimmungsgrenze 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/ $m^3$  (ITEQ: Internationales Toxizitätsäquivalent).

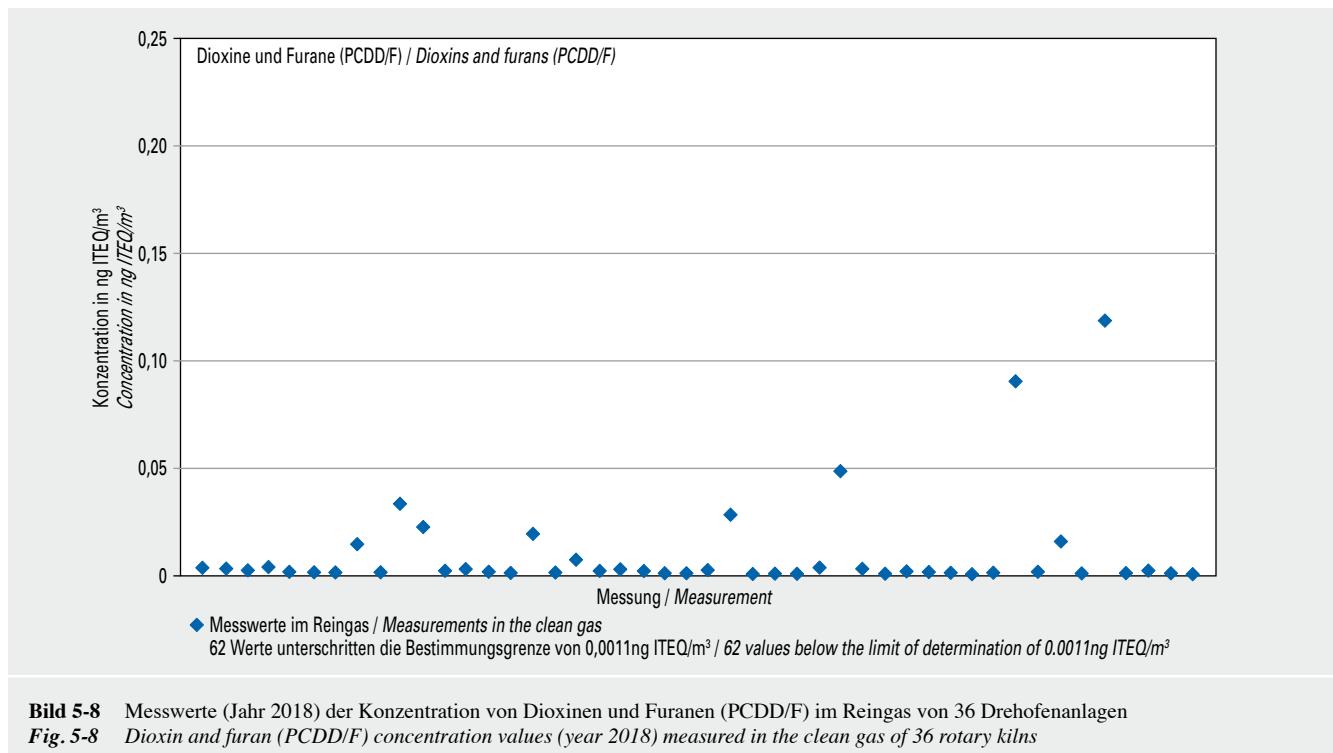
Im Bild 5-8 sind 108 Messwerte der Konzentration von Dioxinen und Furanen aus 2018 im Reingas von 36 Drehofenanlagen dargestellt. In 62 Fällen konnte kein PCDD/F nachgewiesen werden.

## 5.7 Dioxins and furans (PCDD/F)

Rotary kilns of the cement industry and classic combustion plants mainly differ in terms of the combustion conditions prevailing during clinker burning. Kiln feed and rotary kiln exhaust gases are conveyed in counter-flow and mixed thoroughly. Thus, temperature distribution and residence time in rotary kilns afford particularly favourable conditions for organic compounds, introduced either via fuels or derived from them, to be completely destroyed. For that reason, only very low concentrations of polychlorinated dibenz-p-dioxins and dibenzofurans (in short: dioxins and furans) can be found in the exhaust gas from cement rotary kilns. Investigations have shown that their emissions are independent of the type of input materials used and cannot be influenced by process technology measures.

Note: No limit of quantification can be deduced from the standard. To evaluate the measurement results, interlaboratory variation of the method (comparison between different laboratories) can be referred to. Pursuant to DIN EN 1948 it amounts to  $\pm 0.05$  ng ITEQ/ $m^3$  (ITEQ: international toxicity equivalent).

Figure 5-8 shows 108 dioxin and furan concentration values from measurements in the clean gas at 36 rotary kilns in 2018. In 62 cases no PCDD/F was detected.



**Bild 5-8** Messwerte (Jahr 2018) der Konzentration von Dioxinen und Furanen (PCDD/F) im Reingas von 36 Drehofenanlagen  
**Fig. 5-8** Dioxin and furan (PCDD/F) concentration values (year 2018) measured in the clean gas of 36 rotary kilns

### 5.8 Polychlorierte Biphenyle (PCB)

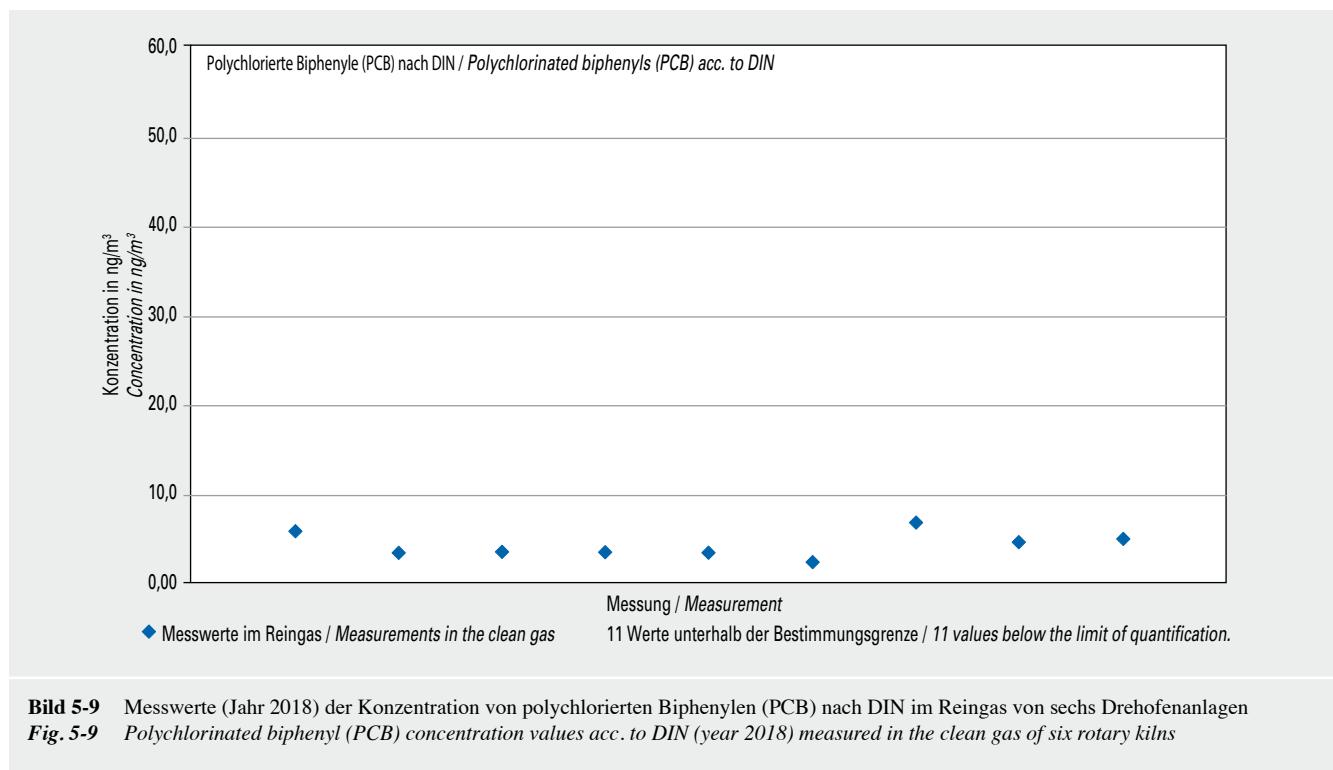
Das Emissionsverhalten der PCB ist mit dem der Dioxine und Furane vergleichbar. PCB können mit alternativen Roh- und Brennstoffen in den Prozess gelangen. In Drehofenanlagen der Zementindustrie ist eine praktisch vollständige Zerstörung dieser Spurenkomponenten gewährleistet.

Bild 5-9 und Bild 5-10 zeigen 112 Werte aus Messungen an 34 Drehofenanlagen, 20 Werte nach DIN, 92 Werte nach WHO. In 11 Fällen konnten keine PCB nachgewiesen werden.

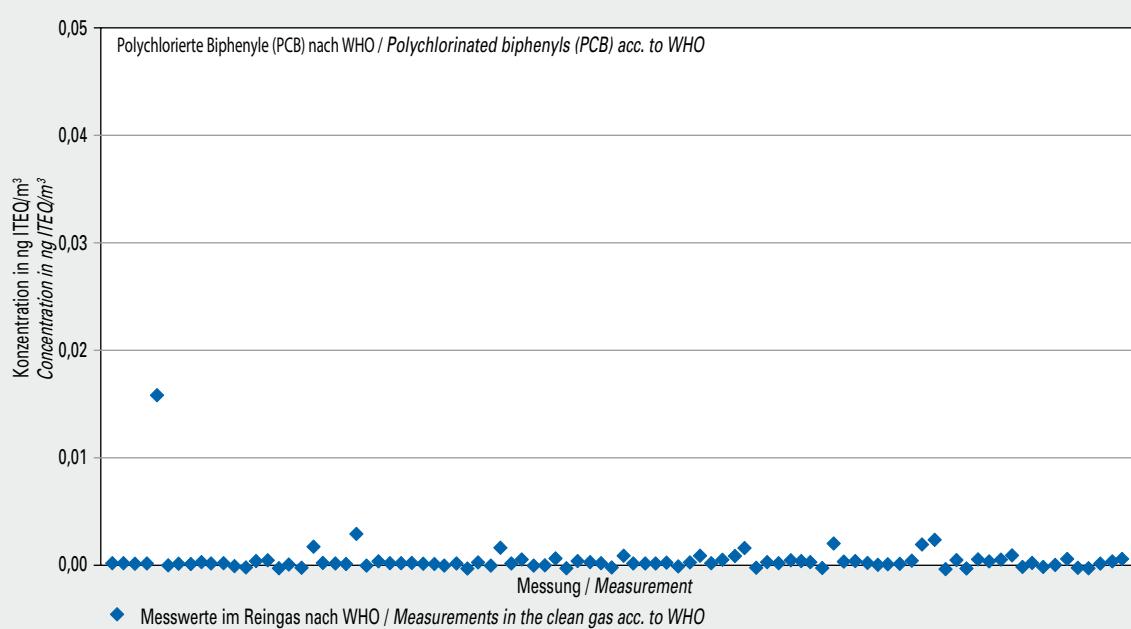
### 5.8 Polychlorinated biphenyls (PCB)

The emission behaviour of PCB is comparable to that of dioxins and furans. PCB may be introduced into the process via alternative raw materials and fuels. The rotary kiln systems of the cement industry guarantee a virtually complete destruction of these trace components.

Figure 5-9 and Figure 5-10 show 112 values from measurements at 34 rotary kilns, 20 values acc. to DIN, 92 values acc. to WHO. In 11 cases no PCB were detected.



**Bild 5-9** Messwerte (Jahr 2018) der Konzentration von polychlorierten Biphenylen (PCB) nach DIN im Reingas von sechs Drehofenanlagen  
**Fig. 5-9** Polychlorinated biphenyl (PCB) concentration values acc. to DIN (year 2018) measured in the clean gas of six rotary kilns



**Bild 5-10** Messwerte (Jahr 2018) der Konzentration von polychlorierten Biphenylen (PCB) nach WHO im Reingas von 28 Drehofenanlagen  
**Fig. 5-10** Polychlorinated biphenyl (PCB) concentration values acc. to WHO (year 2018) measured in the clean gas of 28 rotary kilns

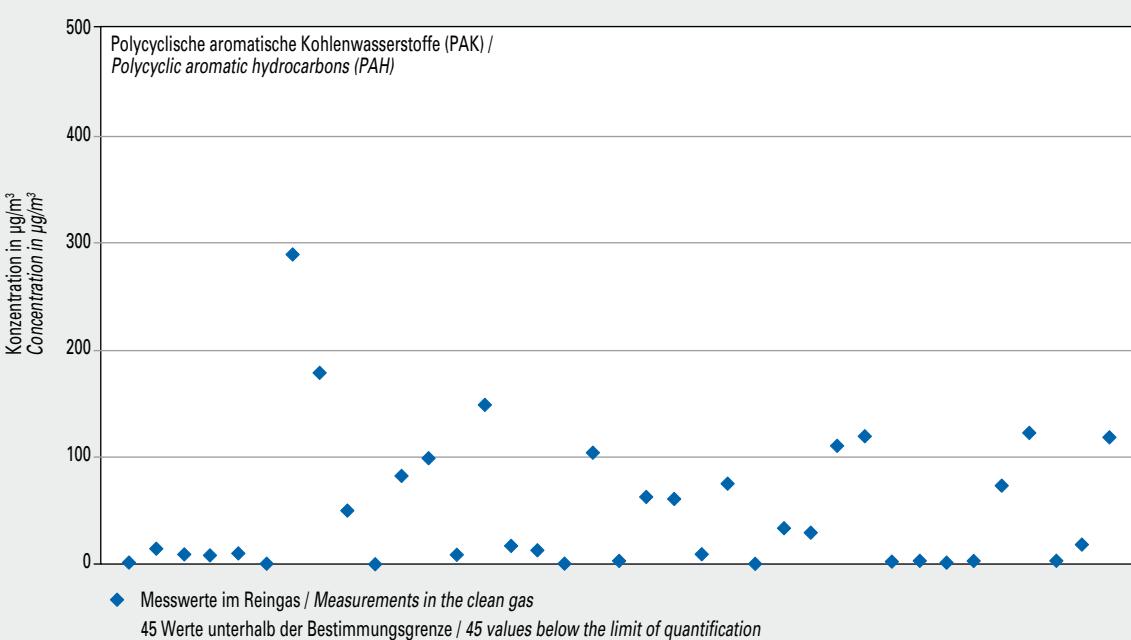
23

## 5.9 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

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

## 5.9 Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH)

PAHs (according to EPA 610) in the exhaust gas of rotary kilns usually appear at a distribution dominated by naphthalene, which accounts for a share of more than 90 % by mass. The rotary kiln systems of the cement industry guarantee a virtually complete destruction of the PAHs input via fuels. Emissions are caused by organic constituents in the raw material.



**Bild 5-11** Messwerte (Jahr 2018) der Konzentration von PAK (nach EPA 610) im Reingas von 26 Drehofenanlagen  
**Fig. 5-11** Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH acc. to EPA 610) concentration values (year 2018) in the clean gas of 26 rotary kilns

Bild 5-11 zeigt 82 Messwerte der Konzentration von PAK im Reingas von 26 Drehofenanlagen. 45 Werte unterschritten die Bestimmungsgrenze von  $0,096 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

### 5.10 Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylool (BTEX)

Im Abgas von Drehofenanlagen der Zementindustrie liegen die oben genannten Verbindungen im Allgemeinen in einer charakteristischen Verteilung vor. BTEX entstehen bei der thermischen Zersetzung organischer Bestandteile des Rohmaterials im Vorwärmern. Sie sind zu etwa 10 % an den Gesamtkohlenstoffemissionen beteiligt.

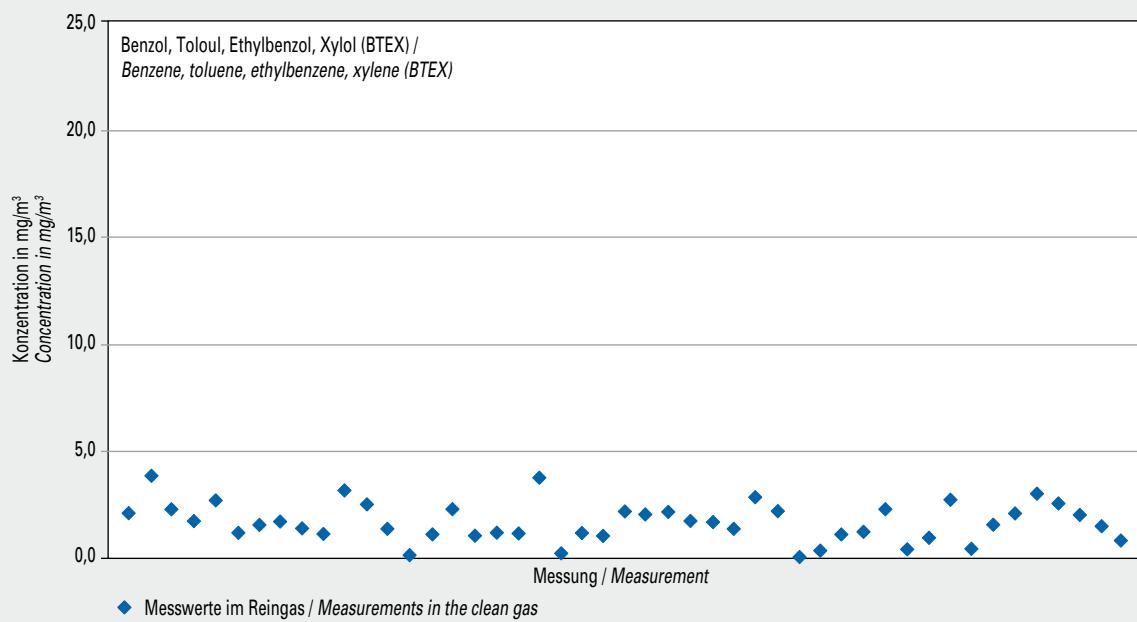
In 2018 wurden 47 Werte aus Messungen der BTEX-Konzentration im Reingas von 11 Drehofenanlagen ermittelt (Bild 5-12).

Figure 5-11 shows 82 PAH concentration values in the clean gas at 26 rotary kilns. 45 values remained below the limit of quantification of  $0.096 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

### 5.10 Benzene, toluene, ethylbenzene, xylene (BTEX)

As a rule the above compounds are present in the exhaust gas of rotary kilns in a characteristic ratio. BTEX is formed during the thermal decomposition of organic raw material constituents in the preheater. They account for about 10 % of total carbon emissions.

Figure 5-12 shows 47 BTEX concentration values from measurements in the clean gas at 11 rotary kilns.



## 5.11 Benzol

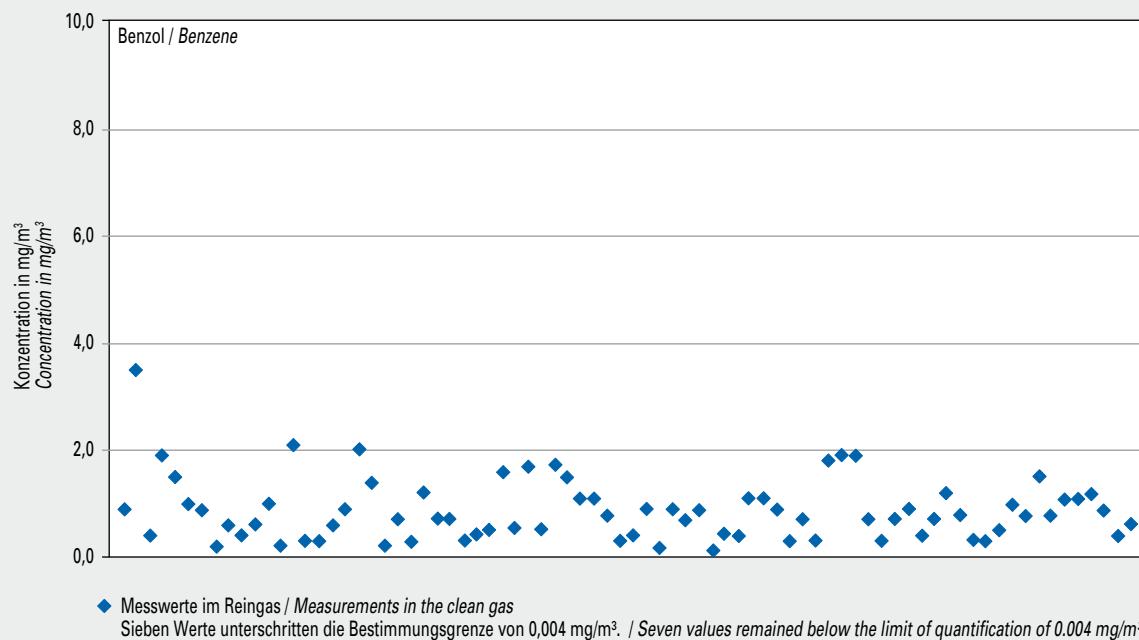
Benzol entsteht bei der thermischen Zersetzung organischer Bestandteile des Rohmaterials im Vorwärmer. Es ist im Allgemeinen zu mehr als der Hälfte an den Emissionen von BTEX beteiligt.

Bild 5-13 zeigt 94 Werte aus Messungen der Benzolkonzentration im Reingas von 26 Ofenanlagen. 16 Werte unterschritten die Bestimmungsgrenze von 0,004 mg/m<sup>3</sup>.

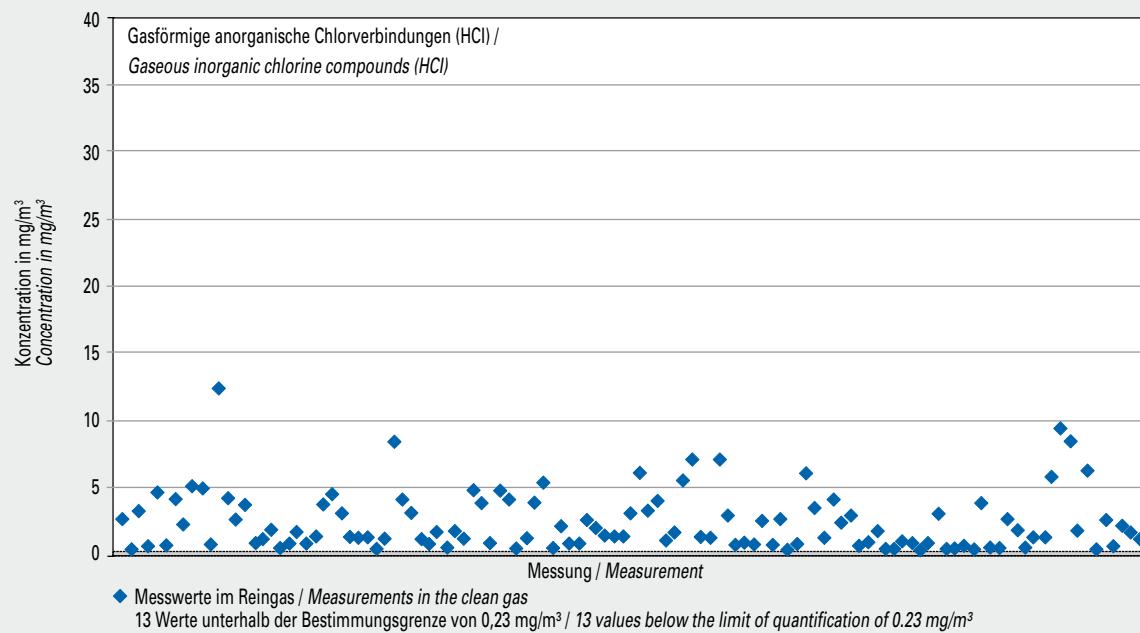
## 5.11 Benzene

Benzene is produced during the thermal decomposition of organic raw material constituents in the preheater. As a rule, it accounts for more than half of the BTEX emissions.

Figure 5-13 shows 94 benzene concentration values from measurements in the clean gas at 26 rotary kilns. 16 values remained below the limit of quantification of 0.004 mg/m<sup>3</sup>.



**Bild 5-13** Messwerte (Jahr 2018) der Konzentration von Benzol im Reingas von 26 Drehofenanlagen  
**Fig. 5-13** Benzene concentration values (year 2018) measured in the clean gas of 26 rotary kilns



**Bild 5-14** Messwerte (Jahr 2018) der Konzentrationen gasförmiger anorg. Chlorverbindungen (HCl) im Reingas von 38 Drehofenanlagen  
**Fig. 5-14** Gaseous inorganic chlorine compounds (HCl) concentration values (year 2018) measured in the clean gas of 38 rotary kilns

## 5.12 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 Drehofen und verdampfen erneut. Dieser Kreislauf im Bereich zwischen Drehofen und Vorwärmern 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 weitgehend ausgeschlossen werden. Werden gasförmige anorganische Chloride im Abgas von Drehofenanlagen nachgewiesen, so ist dies im Allgemeinen auf feinste Kornfraktionen von Alkalichloriden im Reingasstaub zurückzuführen. Sie können Messgasfilter passieren und das Vorliegen der gasförmigen Verbindungen vortäuschen.

Bild 5-14 zeigt 130 Werte aus Messungen der HCl-Konzentration im Reingas von 38 Drehofenanlagen. 13 Werte unterschritten die Bestimmungsgrenze von 0,23 mg/m<sup>3</sup>.

## 5.13 Gasförmige anorganische Fluorverbindungen (HF)

Fluor liegt in Drehöfen der Zementindustrie zu 90 bis 95 % im Klinker und der Rest in Form des unter den Bedingungen des Brennbetriebs stabilen Calciumfluorids an Staub gebunden vor. Die Emission gasförmiger Fluorverbindungen, insbesondere auch von Fluorwasserstoff, ist wegen des hohen Calciumüberschusses praktisch ausgeschlossen. Feinste Staubfraktionen, die das Mess-

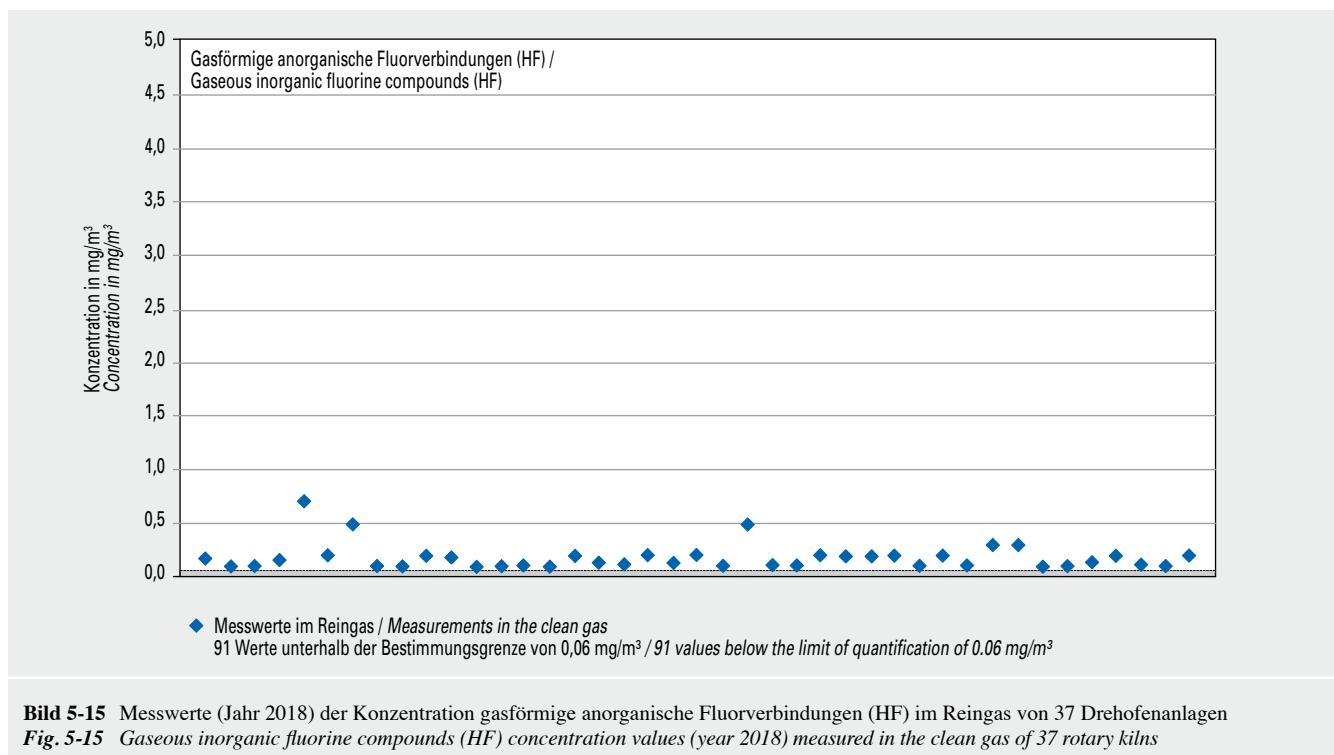
## 5.12 Gaseous inorganic chlorine compounds (HCl)

Chlorides are minor additional constituents contained in the raw materials and fuels of the clinker burning process. They are released when the fuels are burnt or the kiln feed is heated and primarily react with the alkalis from the kiln feed to form alkali chlorides. These compounds, which are initially vaporous, condense on the kiln feed or the kiln dust, respectively, at temperatures between 700 °C and 900 °C, subsequently re-enter the rotary kiln system and evaporate again. This cycle in the area between the rotary kiln and the preheater can result in coating formation. A bypass at the kiln inlet allows to effectively reduce alkali chloride cycles and to thus diminish operational malfunctions. During the clinker burning process gaseous inorganic chlorine compounds are either not emitted at all or only in very small quantities. Owing to the alkaline kiln gas atmosphere, the formation of hydrogen chloride (HCl) in the exhaust gas can be largely ruled out. Gaseous inorganic chlorides detected in the exhaust gas of rotary kiln systems are generally attributable to ultra-fine grain size fractions of alkali chlorides in the clean gas dust. They can pass through measuring gas filters, thus feigning the presence of the gaseous compounds.

Figure 5-14 shows 130 HCl concentration values from measurements in the clean gas at 38 rotary kilns. 13 values were below the limit of quantification of 0.23 mg/m<sup>3</sup>

## 5.13 Gaseous inorganic fluorine compounds (HF)

Of the fluorine present in rotary kilns, 90 to 95 % is bound in the clinker and the remainder is bound with dust in the form of calcium fluoride stable under the conditions of the burning process. Owing to the great calcium excess, the emission of gaseous fluorine compounds and of hydrogen fluoride in particular, is virtually excluded. Ultra-fine dust fractions that pass through the measuring gas filter may simulate low contents of gaseous fluorine compounds in rotary kiln systems of the cement industry.



**Bild 5-15** Messwerte (Jahr 2018) der Konzentration gasförmige anorganische Fluorverbindungen (HF) im Reingas von 37 Drehofenanlagen  
**Fig. 5-15** Gaseous inorganic fluorine compounds (HF) concentration values (year 2018) measured in the clean gas of 37 rotary kilns

gasfilter passieren, können bei Drehofenanlagen der Zementindustrie geringe Gehalte an gasförmigen Fluorverbindungen vortäuschen.

Bild 5-15 zeigt 132 Werte aus Messungen der HF-Konzentration im Reingas von 37 Drehofenanlagen. 91 Werte unterschritten die Bestimmungsgrenze von  $0,06 \text{ mg}/\text{m}^3$ .

#### 5.14 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 Vorräumers 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 Vorräumer beschränkt bleiben oder auch die Mahlrohranlage mit einschließen.

Spurenelemente aus den Brennstoffen gelangen zunächst in die Verbrennungsgase, werden jedoch aufgrund des Rückhaltevermögens von Ofen und Vorräumer nur in äußerst geringem Maße emittiert. Tabelle 5-3 enthält repräsentative Emissionsfaktoren für Drehofenanlagen mit Zyklonvorräumer. Mit ihnen lässt sich abschätzen, welcher Anteil der Spurenelemente aus den Roh- und Brennstoffen durchschnittlich mit dem Reingas emittiert wird.

Figure 5-15 shows 132 HF concentration values from measurements in the clean gas at 37 rotary kilns. 91 values were below the limit of quantification.

#### 5.14 Trace elements

The emission behaviour of the individual elements in the clinker burning process is determined by the input scenario, the behaviour in the process and the precipitation efficiency of the dust collection device. The trace elements introduced into the burning process via the raw materials and fuels may evaporate completely or partially in the hot zones of the preheater and/or rotary kiln depending on their volatility, react with the constituents present in the gas phase and condense on the kiln feed in the cooler sections of the kiln system. Depending on the volatility and the operating conditions, this may result in the formation of cycles that are either restricted to the kiln and the preheater or include the combined drying and grinding plant as well.

Trace elements from the fuels initially enter the combustion gases, but are emitted to an extremely small extent only owing to the retention capacity of the kiln and the preheater. Table 5-3 gives representative emission factors for rotary kiln systems equipped with cyclone preheaters. These coefficients serve to calculate the average proportion of trace elements from raw materials and fuels emitted with the clean gas.

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 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.

Thallium und seine Verbindungen kondensieren im oberen Bereich des Zyklonvorwärmers bei Temperaturen zwischen 450 °C und 500 °C, sodass 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 2018 gemessenen Werte der in der 17. BlmSchV genannten Spurenelemente nur in ca. 40 % aller Fälle oberhalb der Bestimmungsgrenze.

#### 5.14.1 Cadmium (Cd)

In 2018 wurden 132 Werte aus Messungen im Reingas von 38 Drehofenanlagen ermittelt. 31 Werte unterschritten die Bestimmungsgrenze von 0,0001 mg/m<sup>3</sup> (Bild 5-16). Einige Messwerte

Under the conditions prevailing in the clinker burning process, non-volatile elements (e.g. arsenic, vanadium, nickel) are completely bound in the clinker. Elements such as lead and cadmium preferably react with the excess chlorides and sulphates in the section between the rotary kiln and the preheater, forming low-volatile compounds. Owing to the large surface area available, these compounds condense on the kiln feed particles at temperatures of between 700 °C and 900 °C. In this way, the low-volatile elements accumulated in the kiln-preheater-system are precipitated again in the cyclone preheater, remaining almost completely in the clinker.

Thallium and its compounds condense in the upper zone of the cyclone preheater at temperatures of between 450 °C and 500 °C. As a consequence, a cycle can be formed between preheater, raw material drying and exhaust gas purification.

Mercury and its compounds are not precipitated in the kiln and the preheater. They condense on the exhaust gas route due to the cooling of the gas and are partially adsorbed by the raw material particles. This portion is precipitated in the kiln exhaust gas filter.

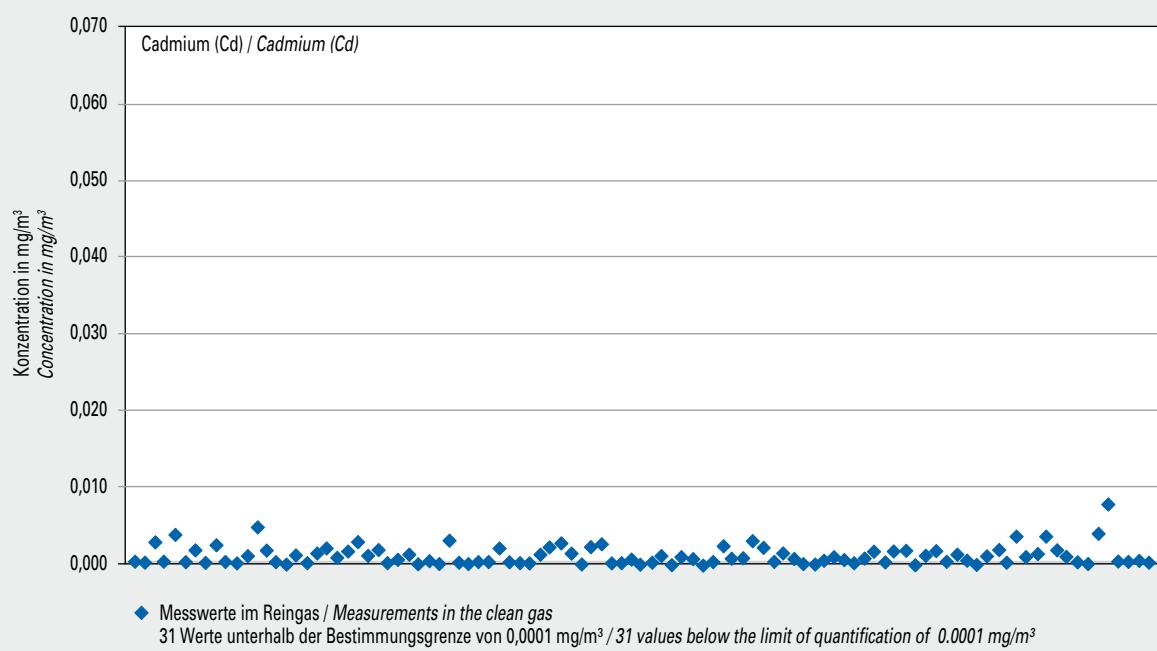
Owing to trace element behaviour during the clinker burning process and the high precipitation efficiency of the dust collection devices, trace element emission concentrations are on a low overall level. For example, the average values measured in 2018 of the trace elements listed in the German regulation on waste incineration (17<sup>th</sup> BImSchV) were above the limit of quantification in merely about 40 % of all cases.

#### 5.14.1 Cadmium (Cd)

Figur 5-16 shows 132 values from measurements in the clean gas at 38 rotary kilns. 31 values were below the limit of quantification of 0.0001 mg/m<sup>3</sup>. Due to a contamination during the sampling and

**Tabelle 5-3** Emissionsfaktoren (EF, emittierter Anteil des Gesamteintrags) für Drehofenanlagen mit Zyklonvorwärmer  
**Table 5-3** Emission factors (EF, emitted portion of the total input) for rotary kiln systems with cyclone pre-heater

Komponente / Component	EF in % / EF in %
Cadmium / Cadmium	0,17
Thallium / Thallium	1,3
Quecksilber / Mercury	40,0
Antimon / Antimony	0,03
Arsen / Arsenic	0,023
Blei / Lead	0,05
Chrom / Chromium	0,012
Cobalt / Cobalt	0,019
Kupfer / Copper	0,0093
Mangan / Manganese	0,018
Nickel / Nickel	0,03
Vanadium / Vanadium	0,052
Zinn / Tin	0,074



**Bild 5-16** Messwerte (Jahr 2018) der Konzentration von Cadmium (Cd) im Reingas von 38 Drehofenanlagen  
**Fig. 5-16** Cadmium (Cd) concentration values (year 2018) measured in the clean gas of 38 rotary kilns

Anmerkung: Einige Messwerte sind aufgrund einer Kontamination bei der Probenahme bzw. Probenaufbereitung erhöht. Die Darstellung kann deshalb nicht mit den Vorjahren verglichen werden.

Note: Due to a contamination during the sampling and the sample processing some values are increased. This depiction can therefore not be compared with previous years.

sind aufgrund einer Kontamination bei der Probenahme bzw. Probenaufbereitung erhöht. Die Darstellung kann deshalb nicht mit den Vorjahren verglichen werden.

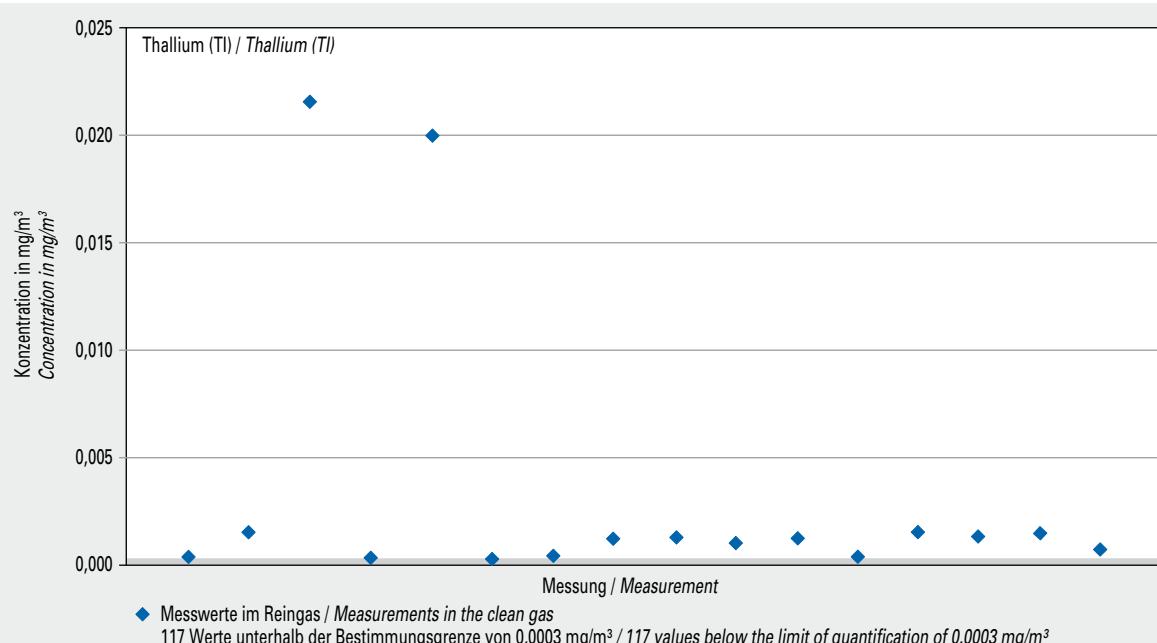
the sample processing some values are increased. This depiction can therefore not be compared with previous years.

#### 5.14.2 Thallium (Tl)

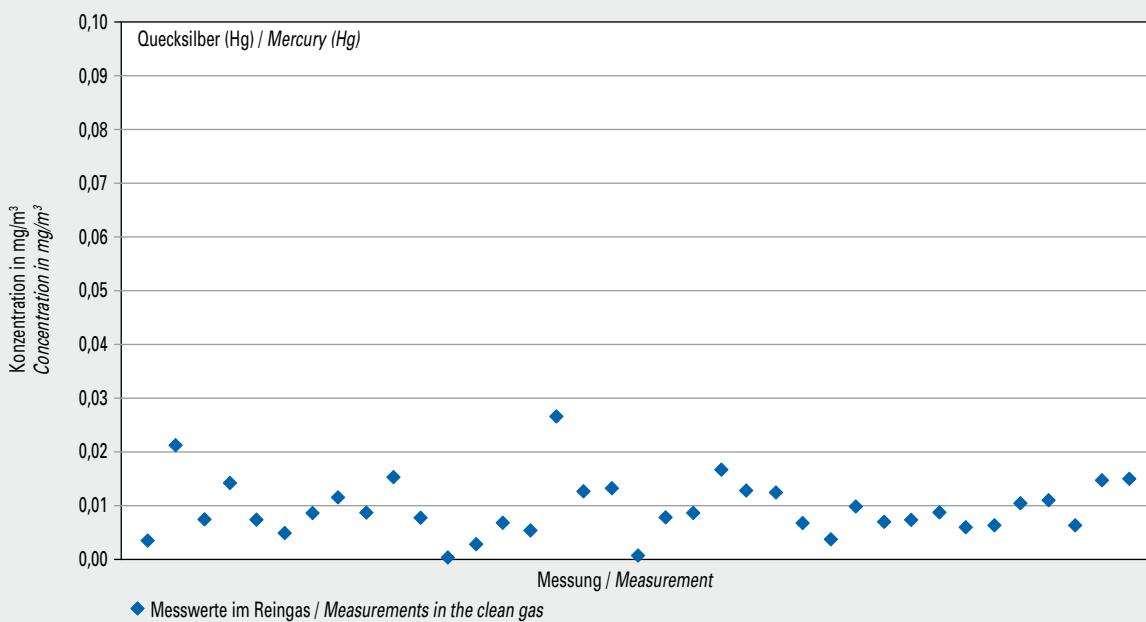
In 2018 wurden 133 Werte aus Messungen im Reingas von 38 Drehofenanlagen ermittelt. 117 Werte unterschritten die Bestimmungsgrenze von  $0,0003 \text{ mg}/\text{m}^3$  (Bild 5-17).

#### 5.14.2 Thallium (Tl)

Figure 5-17 shows 133 values from measurements in the clean gas at 38 rotary kilns. 117 values were below the limit of quantification of  $0.0003 \text{ mg}/\text{m}^3$ .



**Bild 5-17** Messwerte (Jahr 2018) der Konzentration von Thallium (Tl) im Reingas von 38 Drehofenanlagen  
**Fig. 5-17** Thallium (Tl) concentration values (year 2018) measured in the clean gas of 38 rotary kilns



**Bild 5-18** Mittelwerte (Jahr 2018) der Konzentration von Quecksilber (Hg) im Reingas von 37 Drehofenanlagen  
**Fig. 5-18** Mercury (Hg) concentration values (year 2018) measured in the clean gas of 37 rotary kilns

#### 5.14.3 Quecksilber (Hg)

In 2018 wurden 37 Jahresmittelwerte der Hg-Konzentration aus kontinuierlicher Überwachung von 37 Drehofenanlagen ermittelt (Bild 5-18).

#### 5.14.4 Antimon (Sb)

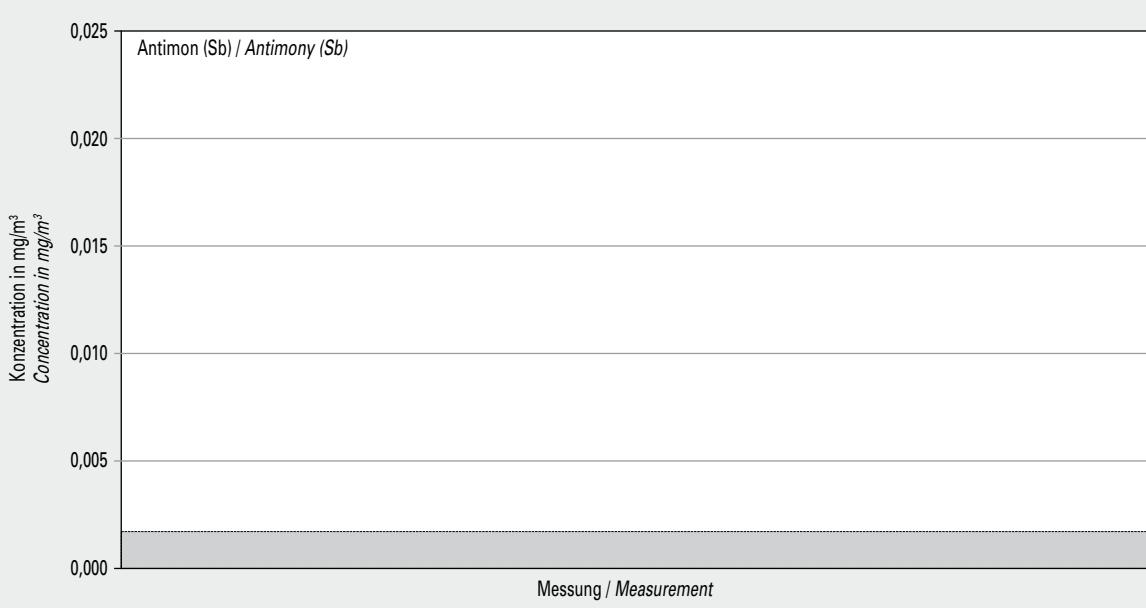
In 2018 wurden 133 Werte aus Messungen im Reingas von 38 Drehofenanlagen ermittelt. 133 Werte unterschritten die Bestimmungsgrenze von 0,0017 mg/m³ (Bild 5-19).

#### 5.14.3 Mercury (Hg)

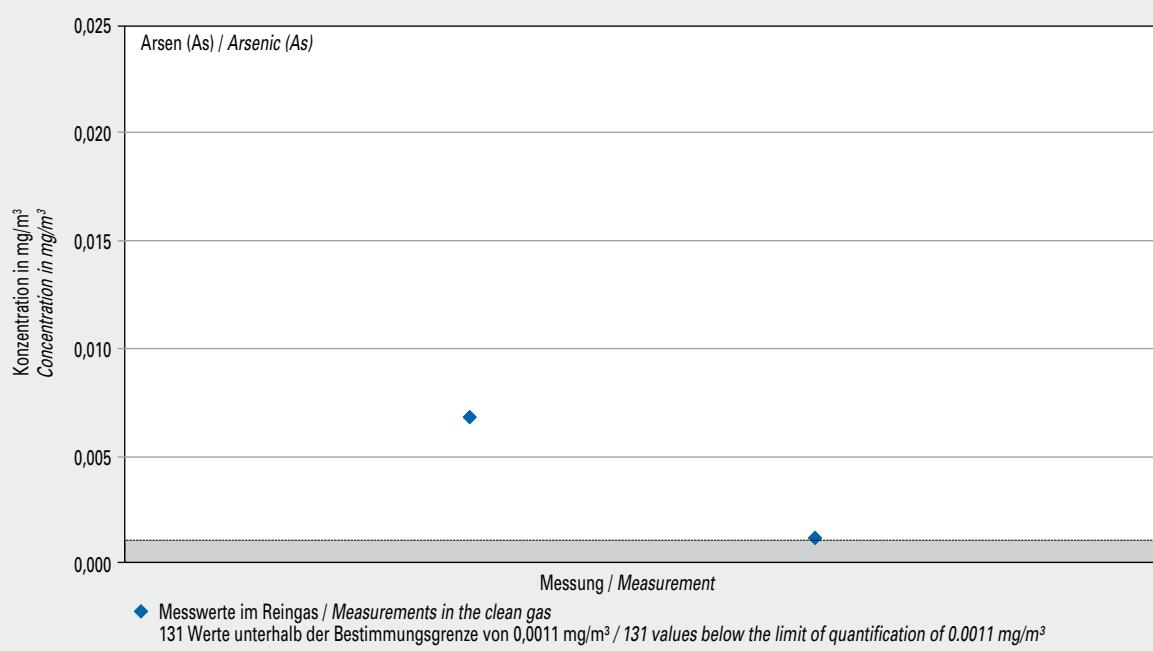
Figure 5-18 shows 37 annual average Hg concentration values from continuous monitoring at 37 rotary kilns.

#### 5.14.4 Antimony (Sb)

Figure 5-19 shows 133 values from measurements in the clean gas at 38 rotary kilns. 133 values were below the limit of quantification of 0.0017 mg/m³.



**Bild 5-19** Messwerte (Jahr 2018) der Konzentration von Antimon (Sb) im Reingas von 38 Drehofenanlagen  
**Fig. 5-19** Antimon (Sb) concentration values (year 2018) measured in the clean gas of 38 rotary kilns



**Bild 5-20** Messwerte (Jahr 2018) der Konzentration von Arsen (As) im Reingas von 38 Drehofenanlagen  
**Fig. 5-20** Arsenic (As) concentration values (year 2018) measured in the clean gas of 38 rotary kilns

31

#### 5.14.5 Arsen (As)

In 2018 wurden 133 Werte aus Messungen im Reingas von 38 Drehofenanlagen ermittelt. 131 Werte unterschritten die Bestimmungsgrenze von  $0,0011 \text{ mg}/\text{m}^3$  (Bild 5-20).

#### 5.14.5 Arsenic (As)

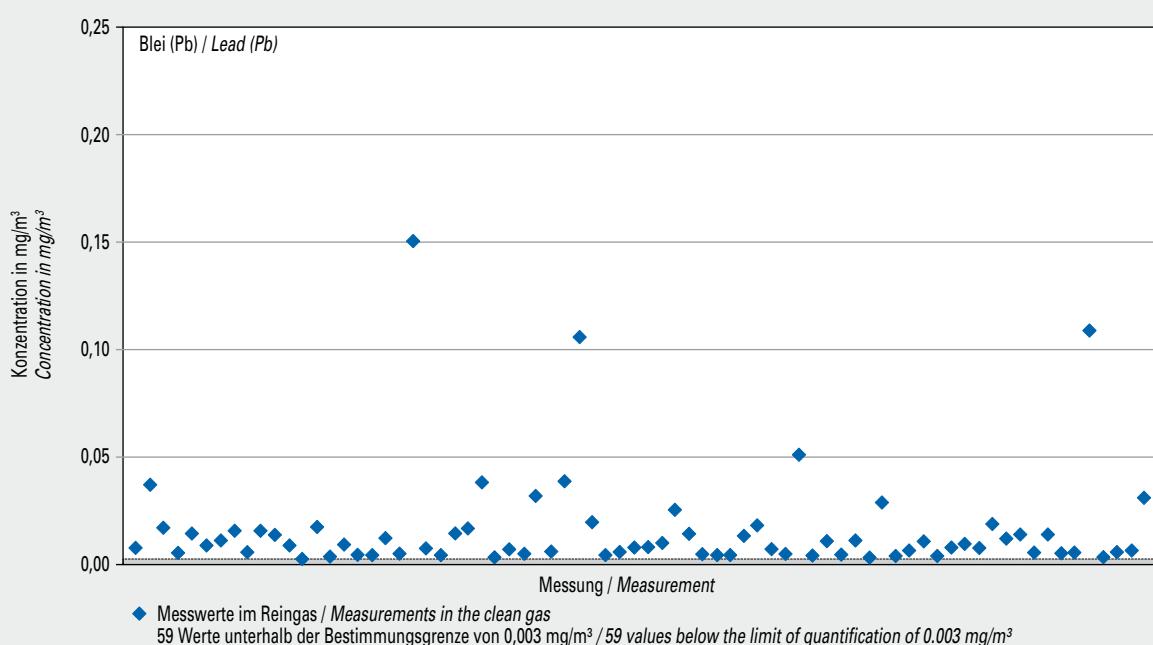
Figure 5-20 shows 133 values from measurements in the clean gas at 38 rotary kilns. 131 values were below the limit of quantification of  $0.0011 \text{ mg}/\text{m}^3$ .

#### 5.14.6 Blei (Pb)

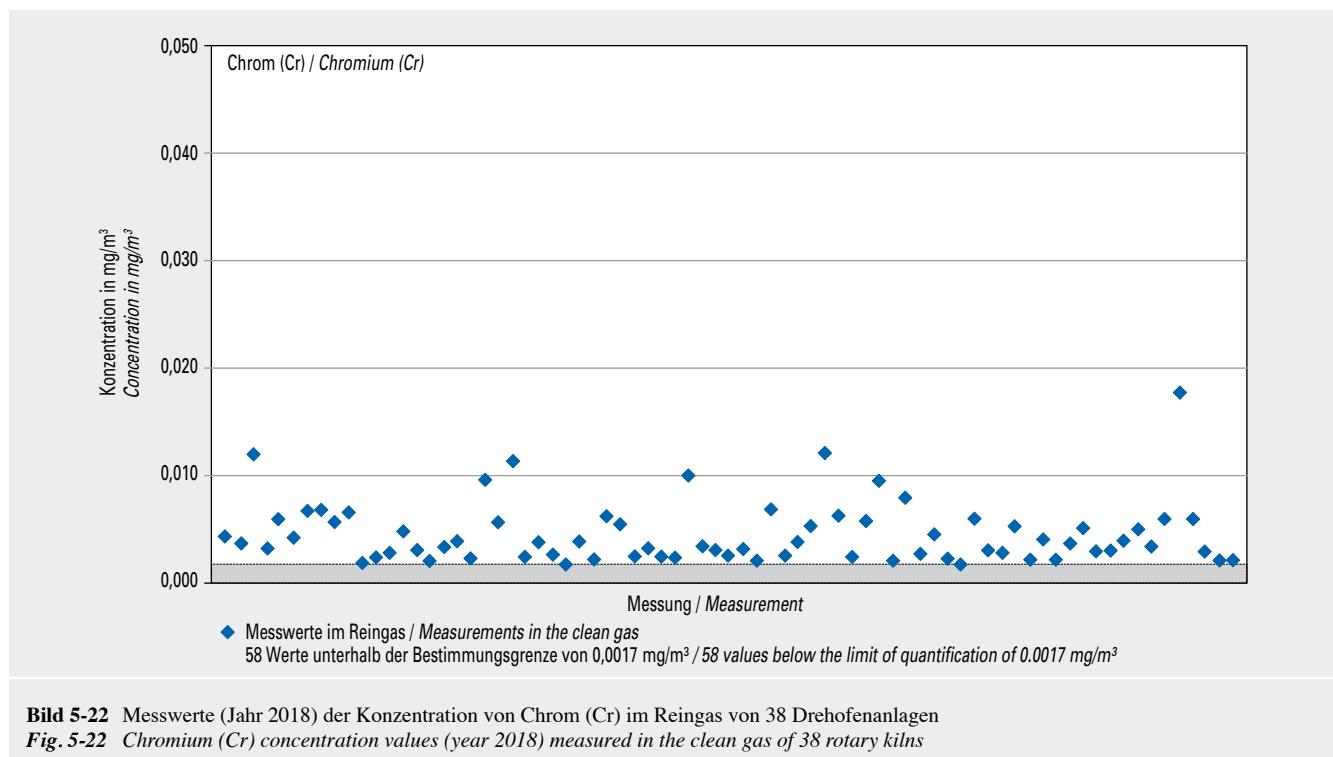
In 2018 wurden 133 Werte aus Messungen im Reingas von 38 Drehofenanlagen ermittelt. 59 Werte unterschritten die Bestimmungsgrenze von  $0,003 \text{ mg}/\text{m}^3$  (Bild 5-21).

#### 5.14.6 Lead (Pb)

Figure 5-21 shows 133 values from measurements in the clean gas at 38 rotary kilns. 59 values were below the limit of quantification of  $0.003 \text{ mg}/\text{m}^3$ .



**Bild 5-21** Messwerte (Jahr 2018) der Konzentration von Blei (Pb) im Reingas von 38 Drehofenanlagen  
**Fig. 5-21** Lead (Pb) concentration values (year 2018) measured in the clean gas of 38 rotary kilns



**Bild 5-22** Messwerte (Jahr 2018) der Konzentration von Chrom (Cr) im Reingas von 38 Drehofenanlagen  
**Fig. 5-22** Chromium (Cr) concentration values (year 2018) measured in the clean gas of 38 rotary kilns

#### 5.14.7 Chrom (Cr)

In 2018 wurden 133 Werte aus Messungen im Reingas von 38 Drehofenanlagen ermittelt. 58 Werte unterschritten die Bestimmungsgrenze von 0,0017 mg/m³ (Bild 5-22).

#### 5.14.8 Cobalt (Co)

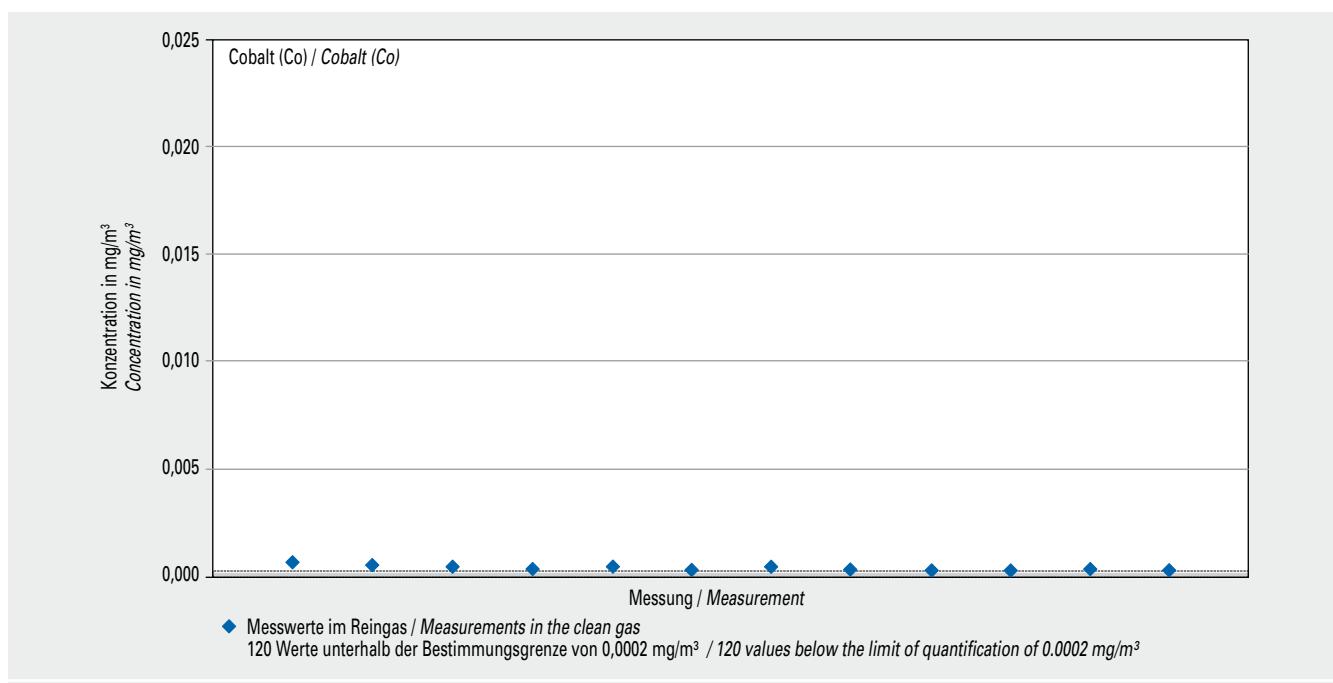
In 2018 wurden 132 Werte aus Messungen im Reingas von 38 Drehofenanlagen ermittelt. 120 Werte unterschritten die Bestimmungsgrenze von 0,0002 mg/m³ (Bild 5-23).

#### 5.14.7 Chromium (Cr)

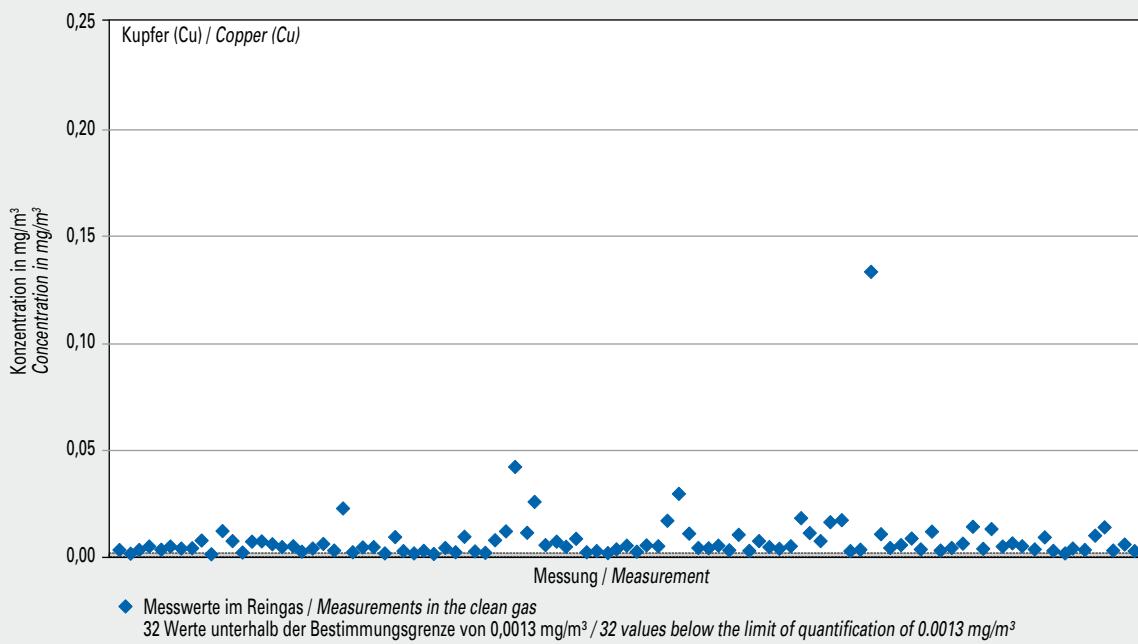
Figure 5-22 shows 133 values from measurements in the clean gas at 38 rotary kilns. 58 values were below the limit of quantification of 0.0017 mg/m³.

#### 5.14.8 Cobalt (Co)

Figure 5-23 shows 132 values from measurements in the clean gas at 38 rotary kilns. 120 values were below the limit of quantification of 0.0002 mg/m³.



**Bild 5-23** Messwerte (Jahr 2018) der Konzentration von Cobalt (Co) im Reingas von 38 Drehofenanlagen  
**Fig. 5-23** Cobalt (Co) concentration values (year 2018) in the clean gas of 38 rotary kilns



**Bild 5-24** Messwerte (Jahr 2018) der Konzentration von Kupfer (Cu) im Reingas von 38 Drehofenanlagen  
**Fig. 5-24** Copper (Cu) concentration values (year 2018) measured in the clean gas of 38 rotary kilns

#### 5.14.9 Kupfer (Cu)

In 2018 wurden 133 Werte aus Messungen im Reingas von 38 Drehofenanlagen ermittelt. 32 Werte unterschritten die Bestimmungsgrenze von  $0,0013 \text{ mg}/\text{m}^3$  (Bild 5-24).

#### 5.14.9 Copper (Cu)

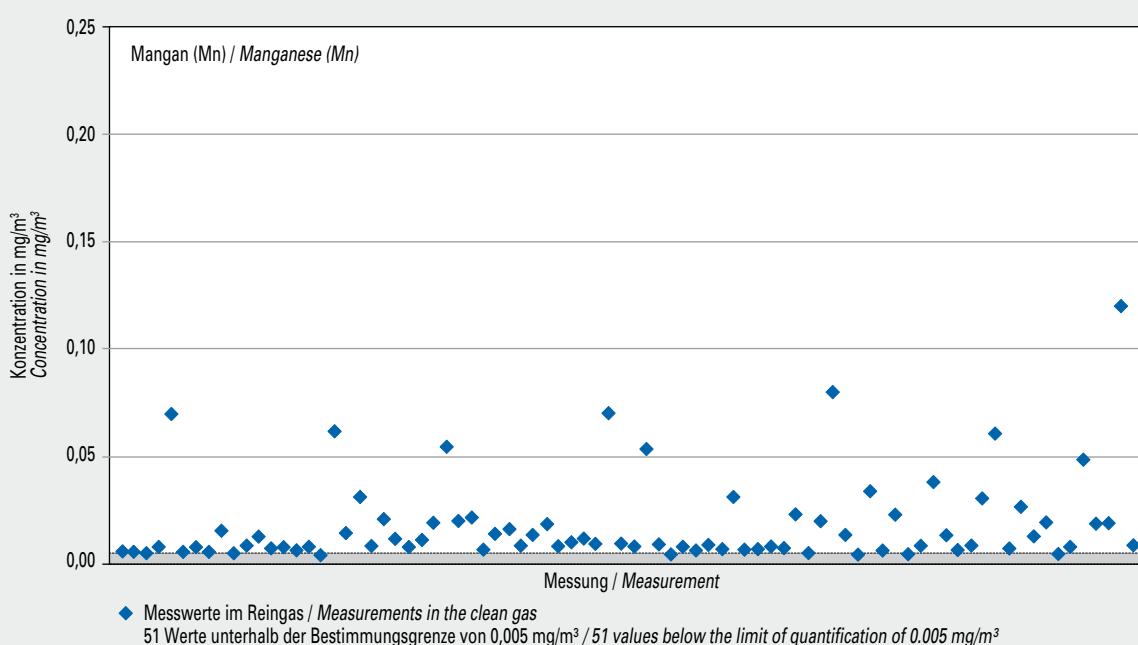
Figure 5-24 shows 133 values from measurements in the clean gas at 38 rotary kilns. 32 values were below the limit of quantification of  $0.0013 \text{ mg}/\text{m}^3$ .

#### 5.14.10 Mangan (Mn)

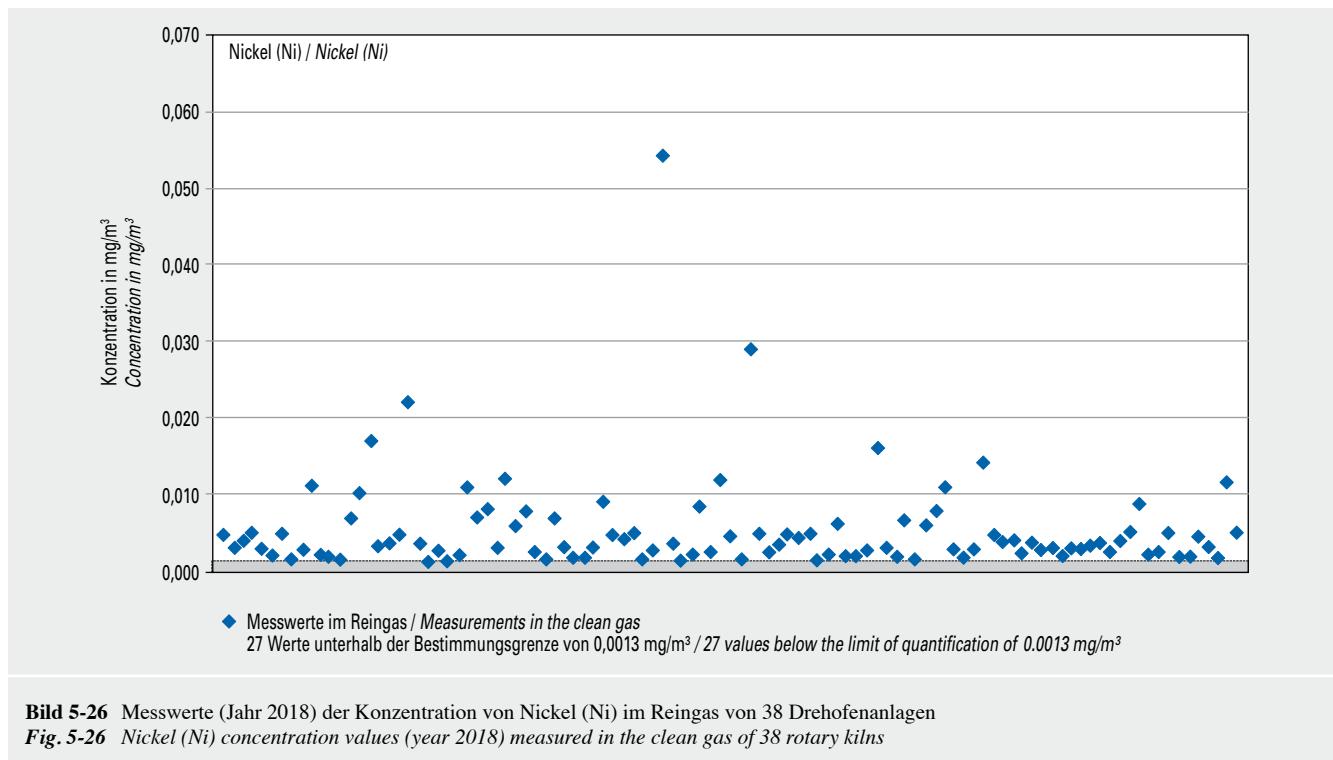
In 2018 wurden 133 Werte aus Messungen im Reingas von 38 Drehofenanlagen ermittelt. 51 Werte unterschritten die Bestimmungsgrenze von  $0,005 \text{ mg}/\text{m}^3$  (Bild 5-25).

#### 5.14.10 Manganese (Mn)

Figure 5-25 shows 133 values from measurements in the clean gas at 38 rotary kilns. 51 values were below the limit of quantification of  $0.005 \text{ mg}/\text{m}^3$ .



**Bild 5-25** Messwerte (Jahr 2018) der Konzentration von Mangan (Mn) im Reingas von 38 Drehofenanlagen  
**Fig. 5-25** Manganese (Mn) concentration values (year 2018) measured in the clean gas of 38 rotary kilns



**Bild 5-26** Messwerte (Jahr 2018) der Konzentration von Nickel (Ni) im Reingas von 38 Drehofenanlagen  
*Fig. 5-26 Nickel (Ni) concentration values (year 2018) measured in the clean gas of 38 rotary kilns*

#### 5.14.11 Nickel (Ni)

In 2018 wurden 132 Werte aus Messungen im Reingas von 38 Drehofenanlagen ermittelt. 27 Werte unterschritten die Bestimmungsgrenze von 0,0013 mg/m³ (Bild 5-26).

#### 5.14.12 Vanadium (V)

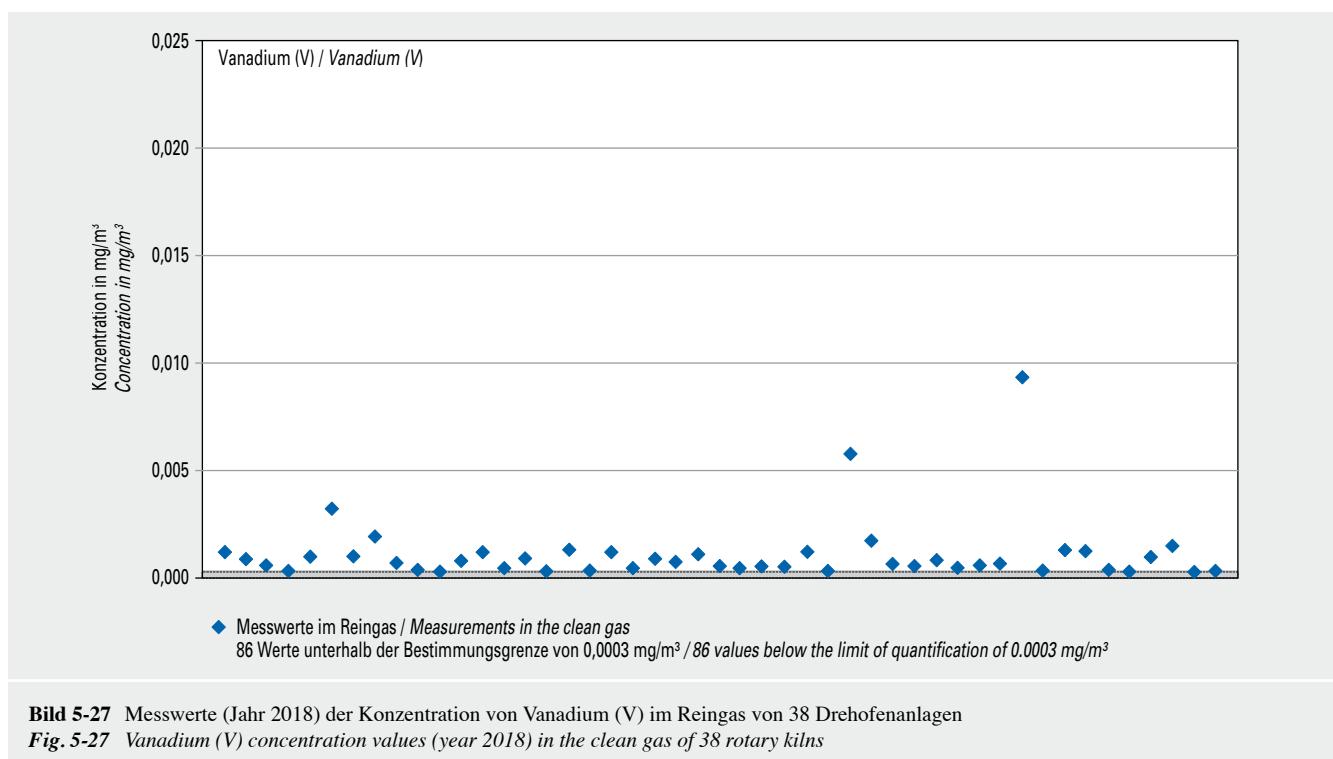
In 2018 wurden 133 Werte aus Messungen im Reingas von 38 Drehofenanlagen ermittelt. 86 Werte unterschritten die Bestimmungsgrenze von 0,0003 mg/m³ (Bild 5-27).

#### 5.14.11 Nickel (Ni)

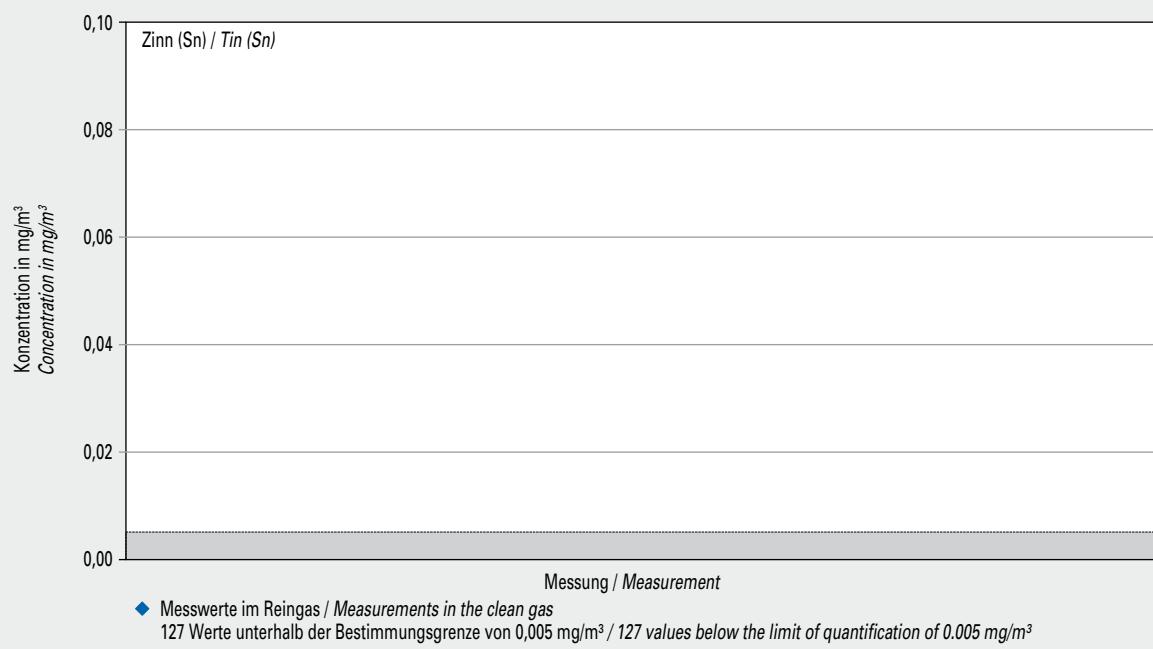
Figure 5-26 shows 132 values from measurements in the clean gas at 38 rotary kilns. 27 values were below the limit of quantification of 0.0013 mg/m³.

#### 5.14.12 Vanadium (V)

Figure 5-27 shows 133 values from measurements in the clean gas at 38 rotary kilns. 86 values were below the limit of quantification of 0.0003 mg/m³.



**Bild 5-27** Messwerte (Jahr 2018) der Konzentration von Vanadium (V) im Reingas von 38 Drehofenanlagen  
*Fig. 5-27 Vanadium (V) concentration values (year 2018) in the clean gas of 38 rotary kilns*



**Bild 5-28** Messwerte (Jahr 2018) der Konzentration von Zinn (Sn) im Reingas von 37 Drehofenanlagen  
**Fig. 5-28** Tin (Sn) concentration values (year 2018) in the clean gas of 37 rotary kilns

35

#### 5.14.13 Zinn (Sn)

In 2018 wurden 127 Werte aus Messungen im Reingas von 37 Drehofenanlagen ermittelt. 127 Werte unterschritten die Bestimmungsgrenze von 0,005 mg/m<sup>3</sup> (Bild 5-28).

#### 5.14.14 Beryllium (Be)

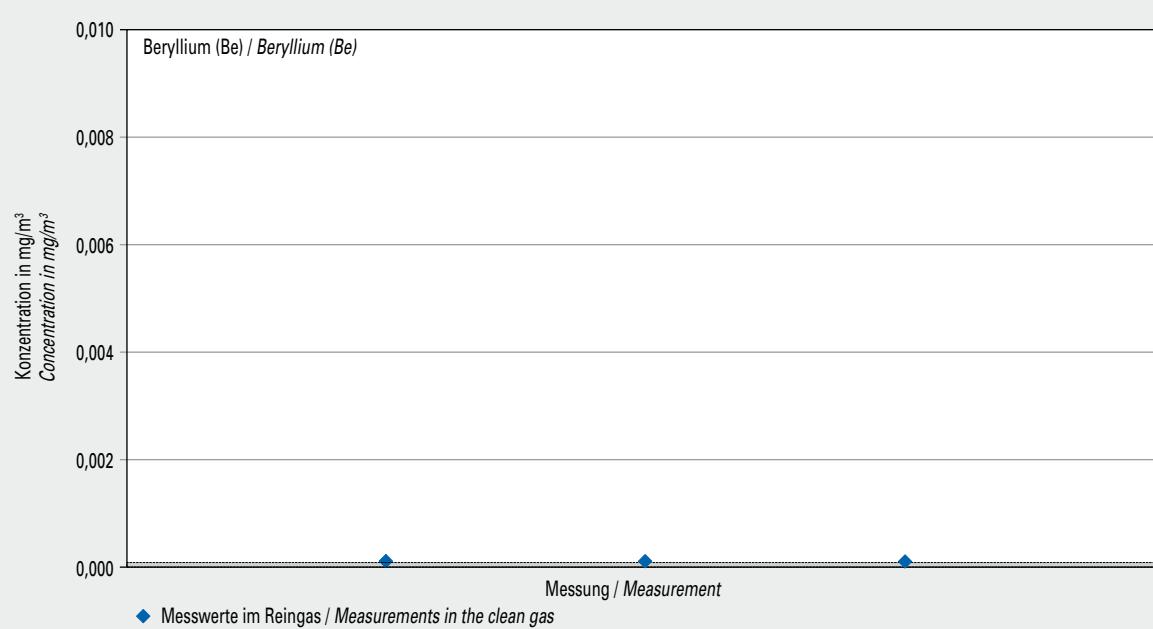
In 2018 wurden drei Werte aus Messungen im Reingas von einer Drehofenanlage ermittelt (Bild 5-29).

#### 5.14.13 Tin (Sn)

Figure 5-28 shows 127 values from measurements in the clean gas at 37 rotary kilns. 127 values were below the limit of quantification of 0.005 mg/m<sup>3</sup>.

#### 5.14.14 Beryllium (Be)

Figure 5-29 shows 3 values from measurements in the clean gas at one rotary kiln.



**Bild 5-29** Messwerte (Jahr 2018) der Konzentration von Beryllium (Be) im Reingas von einer Drehofenanlage  
**Fig. 5-29** Beryllium (Be) concentration values (year 2018) in the clean gas of one rotary kiln



**Bild 5-30** Messwerte (Jahr 2018) der Konzentration von Selen (Se) im Reingas von drei Drehofenanlagen  
**Fig. 5-30** Selen (Se) concentration values (year 2018) measured in the clean gas of three rotary kilns

#### 5.14.15 Selen (Se)

In 2018 wurden neun Werte aus Messungen im Reingas von drei Drehofenanlagen ermittelt. Neun Werte unterschritten die Bestimmungsgrenze von  $0,003 \text{ mg}/\text{m}^3$  (Bild 5-30).

#### 5.14.16 Tellur (Te)

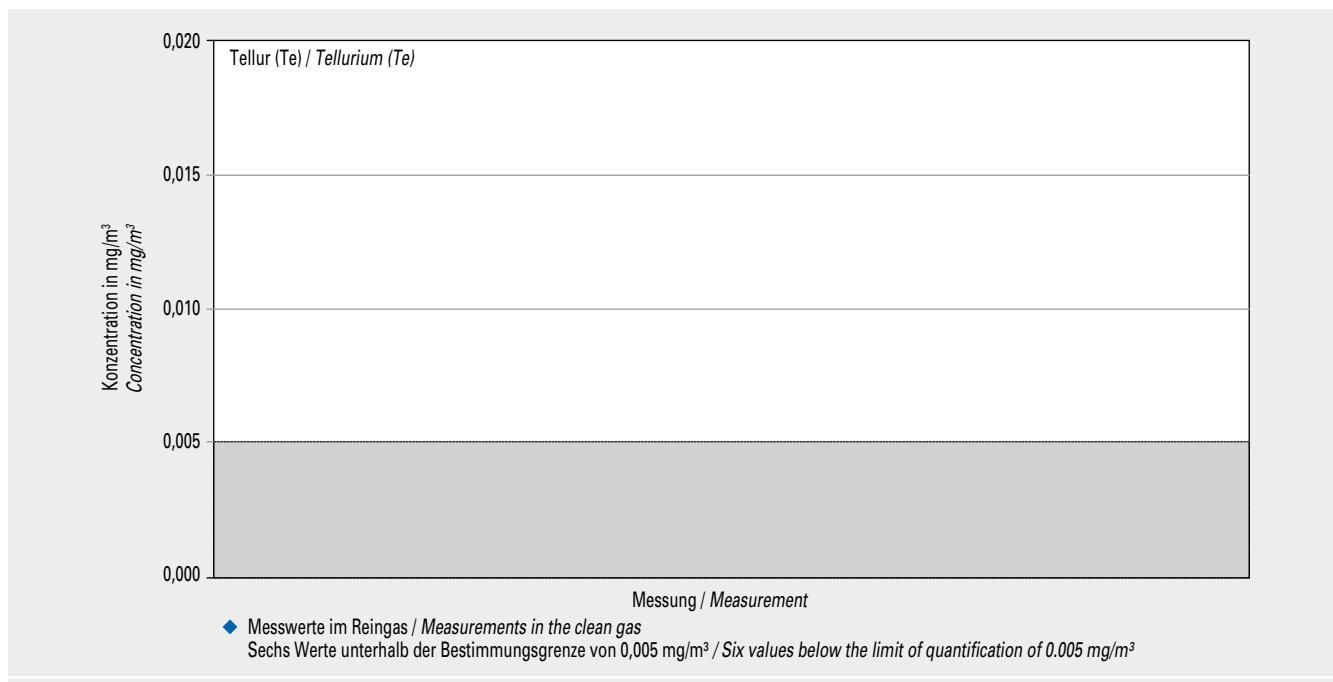
In 2018 wurden sechs Werte aus Messungen im Reingas von zwei Drehofenanlagen ermittelt. Sechs Werte unterschritten die Bestimmungsgrenze von  $0,005 \text{ mg}/\text{m}^3$  (Bild 5-31).

#### 5.14.15 Selenium (Se)

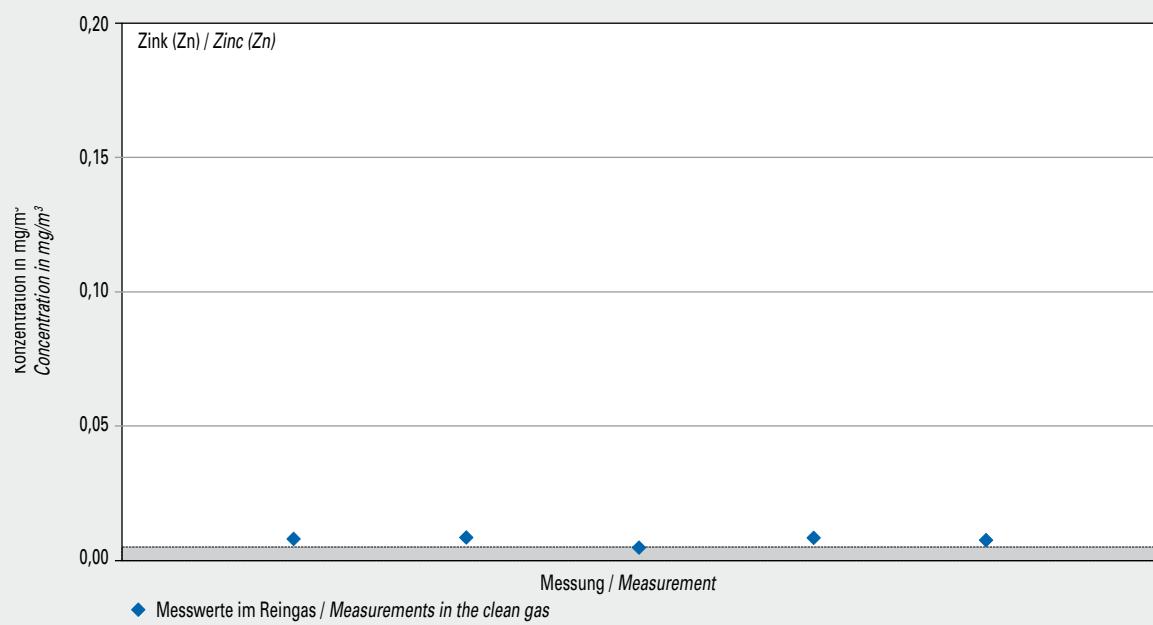
Figure 5-30 shows nine values from measurements in the clean gas at three rotary kilns. Nine values were below the limit of quantification of  $0.003 \text{ mg}/\text{m}^3$ .

#### 5.14.16 Tellurium (Te)

Figure 5-31 shows six values from measurements in the clean gas at two rotary kilns. Six values were below the limit of quantification of  $0.005 \text{ mg}/\text{m}^3$ .



**Bild 5-31** Messwerte (Jahr 2018) der Konzentration von Tellur (Te) im Reingas von zwei Drehofenanlagen  
**Fig. 5-31** Tellurium (Te) concentration values (year 2018) measured in the clean gas of two rotary kilns



**Bild 5-32** Messwerte (Jahr 2018) der Konzentration von Zink (Zn) im Reingas von einer Drehofenanlage  
*Fig. 5-32 Zinc (Zn) concentration values (year 2018) measured in the clean gas of one rotary kiln*

#### 5.14.17 Zink (Zn)

In 2018 wurden fünf Werte aus Messungen im Reingas von einer Drehofenanlage ermittelt (Bild 5-32).

#### 5.14.17 Zinc (Zn)

Figure 5-32 shows five values from clean gas measurements at one rotary kiln.

## Literatur ■

- [1] Zahlen und Daten – Zementindustrie in Deutschland 2019, Verein Deutscher Zementwerke e. V., Düsseldorf
- [2] Verminderung der CO<sub>2</sub>-Emission, Umfrage zum Monitoring-Bericht 2012, Verein Deutscher Zementwerke e. V., Düsseldorf
- [3] Klein, H.; Hoenig, V.: Modellrechnungen zum Brennstoffenergiebedarf des Klinkerbrennprozesses, Cement International 3/2006 Vol. 4
- [4] Verordnung (EG) 166/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 18. Januar 2006 über die Schaffung eines Europäischen Schadstofffreisetzung- und -verbringungsregisters und zur Änderung der Richtlinien 91/689/EWG und 96/61/EG
- [5] Hoenig, V. et al.: Energieeffizienz bei der Zementherstellung, Teil 1; Cement International 3/2013
- [6] Hoenig, V. et al.: Energieeffizienz bei der Zementherstellung, Teil 2, Cement International 4/2013
- [7] R. Harraß, S. Schäfer, V. Hoenig: Quecksilber in der deutschen Zementindustrie – eine Bilanz; Cement International 6/2018

38

## Literature ■

- [1] Zahlen und Daten – Zementindustrie in Deutschland 2019, Verein Deutscher Zementwerke e. V., Duesseldorf
- [2] Verminderung der CO<sub>2</sub> Emission, Umfrage zum Monitoring-Bericht 2012, Verein Deutscher Zementwerke e. V., Dueseldorf
- [3] Klein, H.; Hoenig, V.: Model calculations of the fuel energy requirement for the clinker burning process, Cement International 3/2006 Vol. 4
- [4] Regulation (EC) No 166/2006 of the European Parliament and the Council of 18 January 2006 concerning the establishment of a European Pollutant Release and Transfer Register and amending Council Directives 91/689/EEC and 96/61/EC
- [5] Hoenig, V. et al.: Energy efficiency in cement production, part 1; Cement International 3/2013
- [6] Hoenig, V. et al.: Energy efficiency in cement production, part 2; Cement International 4/2013
- [7] R. Harraß, S. Schäfer, V. Hoenig: Mercury in the German cement industry – a balance; Cement International 6/2018

## Ergänzende Literatur ■

Umweltdaten der deutschen Zementindustrie (1998 - 2017), Verein Deutscher Zementwerke e. V., Düsseldorf

Zement-Taschenbuch 2008, Verein Deutscher Zementwerke e. V., Düsseldorf

Rohstoffversorgung und Ressourcenproduktivität in der deutschen Zementindustrie - Analyse des Status quo und Perspektiven, Initiative für Nachhaltigkeit in der deutschen Zementindustrie, Berlin; Wuppertal Institut für Klima, Umwelt, Energie GmbH, Wuppertal.

Richtlinie VDI 2094:2019-07 (Entwurf). Zementwerke: Emissionsminderung

Norm DIN 1164-10:2013-03. Zement mit besonderen Eigenschaften

Norm DIN EN 197-1:2011-11. Zement: Teil 1: Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien von Normalzement

## Additional Literature ■

Environmental Data of the German Cement Industry (1998 - 2017), Verein Deutscher Zementwerke e. V., Duesseldorf

Zement-Taschenbuch 2008, Verein Deutscher Zementwerke e. V., Duesseldorf

Rohstoffversorgung und Ressourcenproduktivität in der deutschen Zementindustrie - Analyse des Status quo und Perspektiven, Initiative for Sustainability in the German Cement Industry, Berlin; Wuppertal Institute for Climate, Environment, Energy, Wuppertal.

VDI-Guideline 2094:2019-07 (draft). Cement plants: Emission control

Standard DIN 1164-10: 2013-03. Special cement - Part 10

Standard DIN EN 197-1:2011-11. Cement - Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements

Copyright/Herausgeber:

Verein Deutscher Zementwerke e.V.  
Postfach 30 10 63, D-40410 Düsseldorf  
Tannenstraße 2, D-40476 Düsseldorf  
Telefon: (02 11) 45 78 - 0  
Telefax: (02 11) 45 78 - 296  
E-Mail: [vdz@vdz-online.de](mailto:vdz@vdz-online.de)  
Internet: <http://www.vdz-online.de>

Alle Rechte vorbehalten

Veröffentlichung und  
Gesamtproduktion:  
Verein Deutscher Zementwerke e. V.

Redaktionsschluss: August 2019

Fotonachweis:  
Holcim (Süddeutschland) GmbH

Zitierung:  
Verein Deutscher Zementwerke, Hrsg.  
Umweltdaten der deutschen  
Zementindustrie 2018.  
Düsseldorf, 2019

*Copyright/Publisher:*

*Verein Deutscher Zementwerke e.V.  
P.O. Box 30 10 63, D-40410 Duesseldorf  
Tannenstrasse 2, D-40476 Duesseldorf  
Phone: +49 (0) 211 45 78 - 0  
Fax: +49 (0) 211 45 78 - 296  
E-Mail: [vdz@vdz-online.de](mailto:vdz@vdz-online.de)  
Internet: <http://www.vdz-online.de>*

*All rights reserved*

*Overall production:  
Verein Deutscher Zementwerke e. V.*

*Press deadline: August 2019*

*Photo credits:  
Holcim (Süddeutschland) GmbH*

*Quotation:  
Verein Deutscher Zementwerke e.V. (Ed.)  
Environmental data of the  
German cement industry 2018.  
Duesseldorf, 2019*



VDZ  
Postfach 30 10 63  
D-40410 Düsseldorf  
Tannenstraße 2  
D-40476 Düsseldorf

VDZ  
P.O. Box 30 10 63  
40410 Duesseldorf, Germany  
Tannenstrasse 2  
40476 Duesseldorf, Germany