

Dok-Nr. 104474

SUMMARY

As a harmful environmental toxin, mercury is coming increasingly under the political and social spotlight at both the national and international levels. The VDZ (German Cement Works Association) with wide support from its member plants has drawn up a mercury balance for the entire German cement industry to clarify the origin and location of mercury in cement production. It is based on more than 5300 data analyses on solids from the incoming and outgoing raw materials, fuels and products as well as data on the emissions to the air, from which material-specific mercury mass flows have been calculated. The result of the balance shows that it is substantially closed, with an output-side balance remainder of about 10 %. There is a fairly large level of uncertainty, mainly because of some very large mass flows, like limestone/marl/chalk and granulated blastfurnace slag, which have exceptionally low mercury concentrations with numerous analytical values below the limit of quantification. Long-term investigations at several cement mills have shown that the mercury concentration in the exhaust air lies at a negligibly low level. ◀

ZUSAMMENFASSUNG

Quecksilber als schädliches Umweltgift gerät sowohl auf nationaler als auch internationaler Ebene mehr und mehr in den Fokus von Politik und Gesellschaft. Um die Herkunft und den Verbleib des Quecksilbers bei der Zementherstellung zu klären, hat der Verein Deutscher Zementwerke (VDZ) mit breiter Unterstützung seiner Mitgliedswerke eine Quecksilberbilanz über die gesamte deutsche Zementindustrie erstellt. Grundlage dafür sind mehr als 5300 Feststoff-Analysendaten der ein- und ausgehenden Rohstoffe, Brennstoffe und Produkte sowie Daten zur Emission in die Luft, aus denen materialspezifische Quecksilbermassenströme berechnet wurden. Das Ergebnis der Bilanzierung zeigt, dass diese mit einem austragsseitigen Bilanzrest von etwa 10 % weitgehend geschlossen ist. Größere Unsicherheiten bestehen vor allem aufgrund einiger sehr großer Massenströme wie Kalkstein/Mergel/Kreide und Hüttensand, die äußerst geringe Quecksilberkonzentrationen mit zahlreichen Analysenwerten unterhalb der Bestimmungsgrenzen aufweisen. Langzeituntersuchungen an mehreren Zementmühlen haben gezeigt, dass die Quecksilberkonzentration in deren Abluft auf einem vernachlässigbar niedrigen Niveau liegt. ◀

Mercury in the German cement industry – a balance

Quecksilber in der deutschen Zementindustrie – eine Bilanz

1 Motivation

Mercury is classified as toxic for humans and the environment. It is ubiquitous and, starting from natural geogenic emissions, anthropogenic emissions and the respective re-emissions, it builds up, because of its bioaccumulative properties, in a closed cycle between atmosphere, oceans and land masses. Lake and sea sediments and stable mineral compounds act as the sinks from this cycle. The greatest risk for humans and nature is methyl mercury, which is formed in lakes and oceans mainly through natural microbial processes and in this way can also pass into the human food chain [1, 2].

Mercury and possible ways of limiting the emissions became the focus of international discussions, especially as a result of the Minamata disaster that became known in the 1950s. The “Minamata Convention” was drawn up by UNEP (the United Nations Environmental Programme) and was put forward for signature in October 2013 with the overriding aim of reducing global anthropogenic emissions of mercury and its compounds. This was to be achieved by, among other things, a ban on the production and trading of products containing mercury, closure of all mercury mines, the compilation of (national) emission abatement plans and equipping coal-fired power stations with state-of-the-art abatement technology. The Convention came into force in August 2017 as a mandatory global agreement after it had been ratified at the national level by more than 50 of the currently 128 signatory countries (101 ratifications as at November 2018) [3]. According to the current draft of the new version of the Global Mercury Assessment by the UNEP the cement industry contributed a proportion of about 12.5 % to the worldwide anthropogenic mercury emissions in 2015 after industrial gold mining (37.7 %) and coal combustion in power stations, industrial processes and domestic use (21.3 %) [4].

Against this background a study of mercury emissions from industrial sources commissioned by the UBA (German Environment Agency) is currently being prepared in Germany. For numerous sectors of industry this is intended to indicate the current state of knowledge concerning the origin and routes of mercury in products and emissions, bearing in mind any possible abatement technology. It ultimately intended to be used in proposals for a national abatement strategy [5]. Such a study, without special consideration of the product routes, had already been prepared in 2016 for the German state of North Rhine-Westphalia [6].

The behaviour of mercury in the clinker burning process had already been thoroughly investigated in the past, principally in Germany and the USA [7, 8, 9, 10]. It was consistently established that, regardless of the fuels used, the inputs into the cement production process come mainly from the contribution by the raw materials. In addition to limiting the input through raw materials and fuels – which has limited technical

1 Motivation

Quecksilber wird als giftig für Mensch und Umwelt eingestuft. Es ist ubiquitär und reichert sich ausgehend von den natürlichen geogenen Emissionen, den anthropogenen Emissionen und den jeweiligen Re-Emissionen aufgrund seiner bioakkumulativen Eigenschaften in einem Kreislauf zwischen Atmosphäre, Ozeanen und Landmassen an. See- und Meeresedimente und stabile mineralische Verbindungen sind die Senke aus diesem Kreislauf. Das größte Risiko für Mensch und Natur ist Methylquecksilber, das in Seen und Ozeanen hauptsächlich durch natürliche mikrobielle Prozesse gebildet wird, und dadurch auch in die Nahrungskette des Menschen gelangen kann [1, 2].

Insbesondere durch den in den 1950er Jahren bekannt gewordenen Minamata-Fall gelangte Quecksilber und Möglichkeiten der Begrenzung der Emissionen in den Fokus internationaler Diskussionen. Erarbeitet durch das Umweltprogramm der Vereinten Nationen (United Nations Environmental Programme, UNEP) und mit dem übergeordneten Ziel einer Minderung der globalen anthropogenen Emission an Quecksilber und seinen Verbindungen, wurde das so genannte „Minamata-Übereinkommen“ im Oktober 2013 zur Unterzeichnung ausgelegt. Dies soll unter anderem durch ein Verbot der Produktion und des Handels von quecksilberhaltigen Produkten, eine Schließung aller Quecksilberminen, die Erarbeitung von (nationalen) Emissionsminderungsplänen und die Ausrüstung von Kohlekraftwerken mit dem Stand der Technik an Minderungstechnologien erreicht werden. Das Übereinkommen ist im August 2017 als globaler, verpflichtender Vertrag in Kraft getreten, nachdem es durch mehr als 50 der derzeit 128 Unterzeichnerstaaten auf nationaler Ebene ratifiziert wurde (Stand November 2018: 101 Ratifizierungen) [3]. Laut dem aktuellen Entwurf der Neuauflage des Global Mercury Assessment des UNEP hatte die Zementindustrie im Jahr 2015 nach dem handwerklichen Goldbergbau (37,7 %), der Kohleverbrennung in Kraftwerken, Industrieprozessen und im häuslichen Gebrauch (21,3 %) einen Anteil von etwa 12,5 % an der weltweiten anthropogenen Quecksilberemission [4].

Vor diesem Hintergrund wird in Deutschland derzeit eine durch das Umweltbundesamt (UBA) in Auftrag gegebene Studie zu den Quecksilberemissionen aus industriellen Quellen erstellt, die für zahlreiche Industriesektoren den Stand des Wissens zur Herkunft und den Pfaden des Quecksilbers in Produkte und Emission unter Berücksichtigung möglicher Minderungstechnologien aufzeigen soll. Diese sollen letztendlich in Vorschläge für eine nationale Minderungsstrategie einfließen [5]. Für das deutsche Bundesland Nordrhein-Westfalen ist eine solche Studie ohne besondere Berücksichtigung der Produktpfade bereits im Jahr 2016 ausgearbeitet worden [6].

In der Vergangenheit ist das Verhalten von Quecksilber im Klinkerbrennprozess vor allem in Deutschland und den

feasibility – shuttling of the filter dust in direct operation with simultaneous lowering of the temperature at the exhaust gas filter is the most sensible option for operational emission limitation. This technology is being very widely applied in German cement plants. In this way it is possible to meet the strict emission limitation targets. Practically all the cement plants in Germany fall below the mercury limit of $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ for the daily average and $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ for the half-hourly average stipulated in the 17th Ordinance on the Implementation of the Federal Immission Control Act (17th BImSchV). Sorbents are injected into the exhaust gas duct during direct operation in some plants to avoid mercury emission peaks. So far it has been assumed that about 40 % of the input is discharged via atmospheric pathways.

As a rule the filter dust that has been removed is used for carefully controlled adjustment of the product quality in cement mills. The question often arises about whether and to what extent the mercury retained in the filter dust is expelled again in the cement mills and partially emitted.

2 Methodology

With the aim of drawing up a closed mercury balance for the entire German cement industry for the first time the VDZ initially carried out an assessment based on data in the literature and data from its own analytical laboratory for mercury concentrations in the raw materials, fuels and products and the published literature on quantities used and emissions [11, 12]. The scope of the balance across the industry with mercury inputs through the untreated raw materials and fuels and its outputs in products and to air is shown schematically in Fig. 1 and includes cement plants both with and without clinker production. This first assessment showed, in particular, that the database for mercury concentrations in the raw materials, which proportionately represent the largest input mass flow, exhibits significant gaps and that the balance cannot be closed by simple allocation of average concentration values to the industry-wide input mass flows.

A survey was carried out among the member companies of all the mercury analysis values available in the plants for the incoming and outgoing solids mass flows and their material moisture levels in order to be able to show the actual circumstances with data from the industry. Values from the last five years, or even earlier, were used for cases where no current values were available for the particular material.

2.1 Processing the data from the survey

More than 5300 analysis values for most of the input materials and products were reported from 29 cement plants with

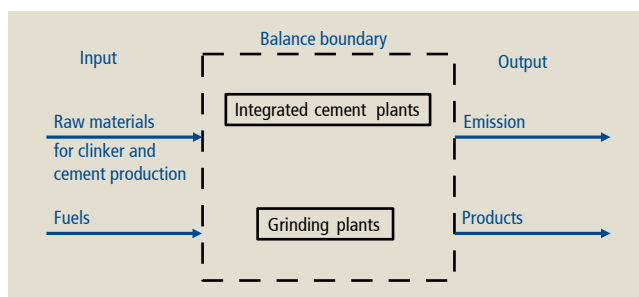


Figure 1: Balance boundaries of the mercury balance for the German cement industry

Bild 1: Bilanzraum der Quecksilberbilanz über die deutsche Zementindustrie

USA eingehend untersucht worden [7, 8, 9, 10]. Dabei wurde übereinstimmend festgestellt, dass die Einträge in die Zementherstellung unabhängig von den eingesetzten Brennstoffen vornehmlich durch den Beitrag der Rohstoffe verursacht werden. Neben der – technisch nur bedingt möglichen – Begrenzung des Eintrags über Rohstoffe und Brennstoffe ist die Ausschleusung des Filterstaubs im Direktbetrieb bei gleichzeitiger Absenkung der Temperatur im Abgasfilter die betriebstechnisch sinnvollste Möglichkeit der Emissionsbegrenzung. Diese Technologie wird in einem Großteil der deutschen Zementwerke angewandt. Damit können die strikten Vorgaben der Emissionsbegrenzung eingehalten werden. In Deutschland fallen praktisch alle Zementwerke unter die 17. Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (17. BImSchV), in der Quecksilber-Grenzwerte von $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ im Tages- bzw. $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ im Halbstundenmittel festgesetzt werden. Zur Vermeidung von Quecksilber-Emissionsspitzen werden in einigen Werken Sorbentien in den Abgasstrang während des Direktbetriebs eingedüst. Bisher wird davon ausgegangen, dass etwa 40 % des Eintrags über den Luftpfad ausgetragen werden.

Der ausgeschleuste Filterstaub wird i. d. R. zur gezielten Einstellung der Produktqualität in der Zementmühle verwendet. Dabei wurde häufiger die Frage gestellt, ob und inwieweit das im Filterstaub gebundene Quecksilber in der Zementmühle wieder ausgetrieben und teilweise emittiert wird.

2 Methodik

Mit dem Ziel, erstmals eine geschlossene Quecksilberbilanz für die gesamte deutsche Zementindustrie aufzustellen, wurde durch den VDZ zunächst eine Abschätzung basierend auf Literaturdaten und Daten aus dem eigenen Analytiklabor zu Quecksilberkonzentrationen in den Rohstoffen, Brennstoffen und Produkten sowie den veröffentlichten Industriedaten zu Einsatzmengen und Emissionen durchgeführt [11, 12]. Der Bilanzraum über die Industrie mit den Quecksilbereinträgen durch die unbehandelten Rohstoffe und Brennstoffe und dessen Austrägen in Produkte und Luft ist schematisch in Bild 1 dargestellt und enthält sowohl die Zementwerke mit als auch ohne Klinkerproduktion. Diese erste Abschätzung zeigte, dass insbesondere die Datenbasis zu Quecksilberkonzentrationen in Rohstoffen, die anteilmäßig den größten Eintragsmassenstrom darstellen, deutliche Lücken aufwies und sich die Bilanz durch eine einfache Verrechnung der industrieweiten Einsatzmassenströme mit Konzentrationsmittelwerten nicht schließen ließ.

Um die tatsächlichen Gegebenheiten mit Daten aus der Industrie darstellen zu können, wurde in den Mitgliedsunternehmen eine Abfrage aller in den Werken vorliegenden Quecksilberanalysenwerte der ein- und ausgehenden Feststoffmassenströme sowie deren Materialfeuchte durchgeführt. Für den Fall, dass keine aktuellen Werte für den jeweiligen Stoff vorhanden waren, sollte auf Werte der letzten fünf Jahre oder auch ältere zurückgegriffen werden.

2.1 Aufbereitung der abgefragten Daten

Aus 29 Zementwerken mit Klinkerproduktion wurden mehr als 5300 Analysenwerte zur überwiegenden Anzahl der Einsatzstoffe und Produkte gemeldet. Gemessen am Gesamteinsatz liefern diese Daten Informationen zu etwa 62 % aller in der deutschen Zementindustrie in 2017 eingesetzten Rohstoffe und Brennstoffe. Dabei werden Brennstoffe zu etwa 69 % und Rohstoffe zu etwa 62 % abgedeckt. Für Kalkstein/

clinker production. Measured against the total usage these data provide information for about 62 % of all the raw materials and fuels used in the German cement industry in 2017. The coverage is about 69 % for the fuels and about 62 % for the raw materials. For limestone/marl/chalk as significantly the largest input mass flow this means, for example, that the cement plants that have reported measured values use 70 % of the total material. The weighted mean value was calculated from this for the other 30 %. About 90 % of the data comes from the years 2016 and 2017.

All the data are allocated to the same categories in which they are published annually in the VDZ publications "Environmental data for the German cement industry" and "Figures and facts" (e.g. "limestone/marl/chalk"; "hard coal"; "used foundry sand"; etc.) [11, 12]. The data for the raw materials are reported on a dry basis to enable simple balancing with the products, while the fuels are reported on a wet basis. The moisture was taken into account in accordance with the specified reference state. If there was no information then the average moisture of the other analysis values of the plant, or alternatively of all the values of the particular material, was used.

From the resulting mercury concentrations, relative to the dry basis for raw materials and products and to the wet basis for fuels, the mean plant-specific mercury concentration was then calculated for the particular material. When this was set against the individual quantities used by the plant it then gave the weighted mean value of the material for the entire German cement industry. The weighting according to the actual quantity of the particular raw material or fuel used has the advantage that the individual circumstances, such as differences between the natural mercury concentrations in the local limestone deposits, can be described representatively.

For heavy fuel oil, extra-light fuel oil, natural gas and other regular fuels, which in total in 2017 made up less than 3.5 % of the thermal energy input and less than 0.6 % of the total mass flow of fuels, there were no mercury analyses available. For this, and also for the bentonite/kaolinite and oil shale materials used, recourse was made to values in the literature [13]. There was also no data available for CEM IV and CEM V cements. Because of the low production quantities (approximately 0.03 % of the total production) the weighted mean of the other products was applied.

The domestic despatch quantities of the individual main types of cement are available to the VDZ as totals for the member plants. The production quantities of the individual main types of cement in Germany were calculated from this in conjunction with the industry's production and external trade data [11, 12]. It is not possible to calculate weighted mean values for the individual products so the arithmetic mean values were made up from the reported mercury concentrations. The same applies to the group of other materials used, which involves raw materials for the cement industry from the iron and steel industry, paper residues and aluminium hydroxide. They are considered together as a group.

2.2 Mercury concentrations in the solid materials

For the raw materials, fuels and products covered by the survey the weighted mean value (allowing for the values below the limit of quantification with a factor of 0.5), the range

Mergel/Kreide als deutlich größten Eingangsmassenstrom bedeutet dies beispielsweise, dass Zementwerke, die Messwerte berichtet haben, 70 % des gesamten Materials einsetzen. Für die übrigen 30 % wurde daraus nachfolgend das gewichtete Mittel berechnet. Etwa 90 % der Daten stammen aus den Jahren 2016 und 2017.

Alle Daten wurden in Anlehnung an die Kategorien eingeordnet, in denen sie jährlich in den VDZ-Publikationen „Umweltdaten der deutschen Zementindustrie“ sowie „Zahlen und Daten“ veröffentlicht werden (z.B. „Kalkstein/Mergel/Kreide“, „Steinkohle“, „Gießereisand“, etc.) [11, 12]. Darin werden Daten zu Rohstoffen im trockenen Zustand berichtet, um eine einfache Bilanzierung mit den Produkten zu ermöglichen, während über Brennstoffe im feuchtem Zustand berichtet wird. Die Feuchte wurde entsprechend des angegebenen Bezugszustands berücksichtigt. Bei fehlender Angabe wurde die mittlere Feuchte der übrigen Analysenwerte des Werks oder ersatzweise der gesamten Werte des jeweiligen Stoffs verwendet.

Aus den resultierenden Quecksilberkonzentrationen, bezogen auf den trockenen Zustand für Rohstoffe und Produkte und auf den feuchten für Brennstoffe, wurde nachfolgend die werksspezifische mittlere Quecksilberkonzentration für den jeweiligen Einsatzstoff berechnet. Verrechnet mit den individuellen Einsatzmengen der Werke ergab dies den gewichteten Mittelwert des Einsatzstoffes für die gesamte deutsche Zementindustrie. Die Gewichtung nach der tatsächlichen Einsatzmenge des jeweiligen Rohstoffs oder Brennstoffs hat den Vorteil, dass individuelle Gegebenheiten, wie beispielsweise Unterschiede zwischen den natürlichen Quecksilberkonzentrationen in den lokalen Kalksteinvorkommen repräsentativ abgebildet werden.

Für die Brennstoffe Heizöl S, Heizöl EL, Erdgas und sonstige Regelbrennstoffe, die im Jahr 2017 in Summe weniger als 3,5 % des thermischen Energieeinsatzes und weniger als 0,6 % des Gesamtmassenstroms an Brennstoffen ausgemacht haben, lagen keine Quecksilberanalysen vor. Hierfür, und auch für die Einsatzstoffe Bentonit/Kaolinit und Ölschiefer, wurde auf Literaturwerte [13] zurückgegriffen. Für CEM IV- und CEM V-Zemente lagen ebenfalls keine Daten vor. Aufgrund der geringen Produktionsmenge (ca. 0,03 % der Gesamtproduktion) wurde das gewichtete Mittel der übrigen Produkte angesetzt.

Die Inlandsversandmengen der einzelnen Hauptzementarten liegen dem VDZ in Summe für die Mitgliedsunternehmen vor. In Verbindung mit Produktions- und Außenwirtschaftsdaten der Industrie [11, 12] wurden daraus die Produktionsmengen der einzelnen Hauptzementarten in Deutschland berechnet. Da es nicht möglich ist, gewichtete Mittelwerte für die einzelnen Produkte zu berechnen, wurden aus den gemeldeten Quecksilberkonzentrationen die arithmetischen Mittelwerte gebildet. Gleiches gilt für die Gruppe der sonstigen Einsatzstoffe, bei denen es sich beispielsweise um Rohstoffe für die Zementindustrie aus der Eisen- und Stahlindustrie, Papierreststoffe oder Aluminiumhydroxid handelt. Sie sind zusammengefasst berücksichtigt.

2.2 Quecksilberkonzentrationen der Feststoffe

Für die abgefragten Rohstoffe, Brennstoffe und Produkte sind in den » Tabellen 1 bis 3 jeweils der gewichtete Mittelwert unter Berücksichtigung von Werten unterhalb der Bestimmungsgrenze mit einem Faktor von 0,5, der Bereich

of analysis values, the arithmetic mean value, the median, the 90th percentile, the number of analyses and number of analysis values below the relevant limit of quantification are listed in ▶ Tables 1 to 3.

der Analysenwerte, der arithmetische Mittelwert, der Median, das 90 %-Perzentil, die Anzahl der Analysen sowie die Anzahl der Analysenwerte unterhalb der jeweiligen Bestimmungsgrenze angegeben.

Table 1: Summary of the reported mercury concentrations of the fuels used in the German cement industry

Tabelle 1: Zusammenfassung der gemeldeten Quecksilberkonzentrationen der in der deutschen Zementindustrie eingesetzten Brennstoffe

	Range of analysis values [mg/kg (OS)]	Weighted mean [mg/kg (OS)]	Arithmetic mean [mg/kg (OS)]	Median [mg/kg (OS)]	90 th percentile [mg/kg (OS)]	Number of analyses	Number of analyses < limit of quantification
Fossil fuels							
Hard coal	< 0.020 to 0.413	0.121	0.121	0.082	0.332	39	15
Lignite	< 0.020 to 0.308	0.088	0.088	0.072	0.147	68	5
Petroleum coke	< 0.009 to 0.242	0.093	0.073	0.050	0.103	21	13
Alternative fuels							
Old tyres	< 0.010 to 0.193	0.107	0.056	0.048	0.079	53	3
Used oil	< 0.020 to 0.600	0.147	0.114	0.058	0.208	31	7
Cellulose, paper, cardboard	< 0.005 to 0.270	0.078	0.064	0.040	0.188	55	17
Plastics	0.009 to 0.830	0.143	0.124	0.100	0.230	420	2
Waste from the textile industry	0.027 to 0.045	–	0.036	0.036	0.041	5	0
Other industrial and commercial waste	0.009 to 2.520	0.142	0.181	0.152	0.309	1 585	117
Animal meal	< 0.005 to 0.600	0.040	0.042	0.025	0.073	86	55
Processed fractions of municipal waste	0.049 to 2.337	0.296	0.293	0.250	0.459	423	16
Wood waste	–	–	0.105	–	–	2	1
Solvents	< 0.070 to < 2.000	0.070	0.129	0.050	0.246	43	32
Sewage sludge	0.070 to 1.358	0.297	0.418	0.386	0.716	154	0
Other alternative fuels	< 0.020 to 1.178	0.286	0.271	0.198	0.531	164	29
Total fuels						3 149	313
Mean values, medians and 90 th percentiles allow for analyses below the limit of quantification with 0.5-times the respective value; measured values < 0.001 are given as 0.001							

Table 2: Summary of the reported mercury concentrations of the raw materials used in the German cement industry

Tabelle 2: Zusammenfassung der gemeldeten Quecksilberkonzentrationen der in der deutschen Zementindustrie eingesetzten Rohstoffe

	Range of analysis values [mg/kg (DS)]	Weighted mean [mg/kg (DS)]	Arithmetic mean [mg/kg (DS)]	Median [mg/kg (DS)]	90 th percentile [mg/kg (DS)]	Number of analyses	Number of analyses < limit of quantification
Limestone, marl, chalk	0.001 to 0.300	0.024	0.019	0.010	0.050	192	90
Sand	0.003 to 0.340	0.032	0.034	0.006	0.110	78	41
Used foundry sand	0.001 to < 0.417	0.036	0.033	0.017	0.100	159	23
Clay	0.009 to 0.189	0.068	0.063	0.050	0.121	63	0
Iron ore	0.001 to < 0.431	0.057	0.031	0.013	0.097	74	17
Granulated blastfurnace slag	0.001 to < 0.100	0.013	0.012	0.003	0.047	43	25
Fly ash	0.020 to 2.000	0.206	0.259	0.200	0.516	118	3
Trass	0.177 to 0.239	0.204	0.204	0.203	0.239	10	0
Natural gypsum	0.003 to 0.215	0.025	0.031	0.005	0.059	18	10
Natural anhydrite	0.002 to < 0.151	0.010	0.011	0.005	0.025	54	44
FDG gypsum	< 0.005 to 1.390	0.420	0.359	0.240	0.820	71	4
Other materials used	0.001 to < 0.655	0.089	0.089	0.040	0.300	268	88
Total raw materials						1 148	345
Mean values, medians and 90 th percentiles allow for analyses below the limit of quantification with 0.5-times the respective value; measured values < 0.001 are given as 0.001							

Table 3: Summary of reported mercury concentrations of products and intermediate products of the German cement industry

Tabelle 3: Zusammenfassung der gemeldeten Quecksilberkonzentrationen der Produkte und Zwischenprodukte der deutschen Zementindustrie

	Range of analysis values [mg/kg (DS)]	Arithmetic mean [mg/kg (DS)]	Median [mg/kg (DS)]	90 th percentile [mg/kg (DS)]	Number of analyses	Number of analyses < limit of quantification
CEM I	0.005 to 0.200	0.024	0.019	0.050	196	42
CEM II	0.006 to 0.220	0.048	0.030	0.110	89	9
CEM III	0.001 to < 0.050	0.016	0.010	0.025	27	10
Other products	< 0.010 to 0.234	0.080	0.058	0.194	26	8
Clinker	0.001 to < 0.100	0.008	0.005	0.010	123	111
Bypass dust	0.002 to 1.100	0.031	0.012	0.037	173	59
Filter dust	< 0.010 to 16v219	2.528	1.785	5.519	385	2
Total products and intermediate products					1 019	241

Mean values, medians and 90th percentiles allow for analyses below the limit of quantification with 0.5-times the respective value; measured values < 0.001 are given as 0.001

Limestone/marl/chalk, with almost 80 %, represents by far the largest proportion of the total raw material mass flows. The mean value of the mercury concentration from the reported data, weighted according to quantity used, comes to 0.024 mg/kg (DS, substance on a dry basis). This value is of the expected order of magnitude and agrees with the literature data [13]. However, review of the reported measured values and limits of quantification (Fig. 2) shows that in addition to isolated outliers there are a large number of values that lie below the limit of quantification and make up about 47 % of the total number. Added to this is the fact that the limits of quantification vary over a very wide range of 0.005 to 0.1 mg/kg (DS) due to the different laboratories.

In comparison, the mercury concentrations of processed fractions of industrial and commercial waste materials do in fact spread over a significantly wider range but, mainly because of the large number of analysis values, a very clear picture emerges for their weighted mean mercury content of 0.142 mg/kg (OS, original substance, on a wet basis, Fig. 3). The mercury concentrations of sewage sludge with a weighted mean value of 0.297 mg/kg (OS) (Fig. 4) give a similar picture. The concentrations have been calculated on a wet basis for the fuels to simplify the calculation of the

Kalkstein/Mergel/Kreide stellt mit annähernd 80 % den weit-aus größten Anteil der gesamten Rohstoffmassenströme dar. Das aus den gemeldeten Daten nach Einsatzmengen gewichtete Mittel der Quecksilberkonzentration beträgt 0,024 mg/kg (TS, Trockensubstanz). Dieser Wert liegt in der erwarteten Größenordnung und stimmt mit Literaturdaten überein [13]. Die Übersicht der gemeldeten Messwerte und Bestimmungsgrenzen (Bild 2) zeigt jedoch, dass neben vereinzelt Ausreißern eine hohe Anzahl an Werten vorliegt, die unterhalb der Bestimmungsgrenzen liegen und etwa 47 % der Gesamtanzahl ausmachen. Hinzukommend bewegen sich die Bestimmungsgrenzen bedingt durch die unterschiedlichen Laboratorien in einer sehr weiten Bandbreite von 0,005 bis 0,1 mg/kg (TS).

Im Vergleich dazu streuen die Quecksilberkonzentrationen von aufbereiteten Fraktionen von Industrie- und Gewerbeabfällen zwar in einem deutlich weiteren Bereich, doch vor allem aufgrund der hohen Anzahl an Analysenwerte ergibt sich ein sehr klares Bild hinsichtlich ihres mittleren gewichteten Quecksilbergehalts von 0,142 mg/kg (OS, Originalsubstanz, feucht, Bild 3). Auch die Quecksilberkonzentrationen in Klärschlamm mit einem gewichteten Mittel von 0,297 mg/kg (OS) (Bild 4), liefern ein ähnliches Bild. Zur einfacheren Berechnung der Quecksilberfrachten sind für die Brennstoffe

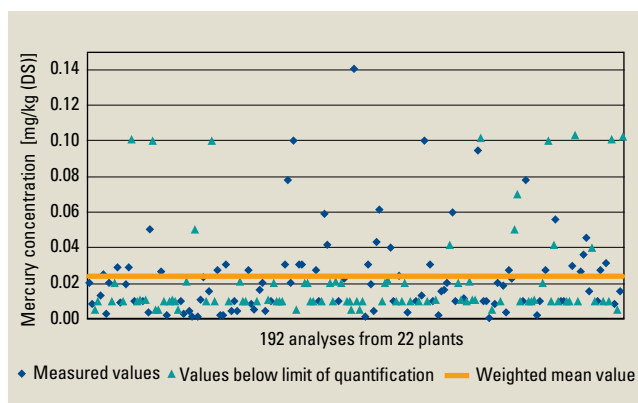


Figure 2: Mercury concentrations in limestone/marl/chalk (values below the limit of quantification have been taken into account using a factor of 0.5 to calculate the weighted mean value)

Bild 2: Quecksilberkonzentrationen von Kalkstein/Mergel/Kreide (Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze sind mit einem Faktor von 0,5 zur Berechnung des gewichteten Mittels berücksichtigt)

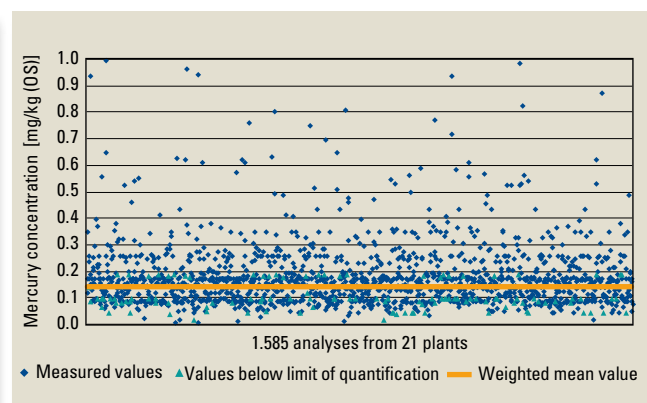


Figure 3: Mercury concentrations in industrial and commercial waste materials (nine values above 1 mg/kg are not shown, values below the limit of quantification have been taken into account using a factor of 0.5 to calculate the weighted mean value)

Bild 3: Quecksilberkonzentrationen von Industrie- und Gewerbeabfällen (neun Werte oberhalb von 1 mg/kg werden nicht angezeigt, Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze sind mit einem Faktor von 0,5 zur Berechnung des gewichteten Mittels berücksichtigt)

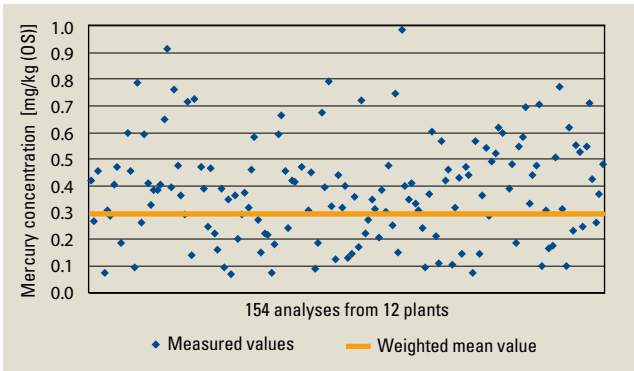


Figure 4: Mercury concentrations in sewage sludge (six values above 1 mg/kg are not shown, values below the limit of quantification have been taken into account using a factor of 0.5 to calculate the weighted mean value)

Bild 4: Quecksilberkonzentrationen von Klärschlamm sechs Werte oberhalb von 1 mg/kg werden nicht angezeigt, Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze sind mit einem Faktor von 0,5 zur Berechnung des gewichteten Mittels berücksichtigt)

quantities of mercury involved. On a dry basis these mercury concentrations, calculated with the aid of the respective average material moisture contents, come to 0.652 mg/kg (DS) for sewage sludge and 0.163 mg/kg (DS) for industrial and commercial wastes, which corresponds to realistic orders of magnitude [13].

In contrast to the raw materials and fuels the mercury concentrations in the cements (CEM I, CEM II and CEM III, Bild 5) have been calculated as arithmetic mean values. For CEM I cements this is 0.024 mg/kg (DS), of which 21 % of the analysis values lie below the limit of quantification. Due, among other things, to the greater proportion of other main constituents apart from clinker the average mercury content of the CEM II cements of 0.048 mg/kg (DS) is higher and correspondingly fewer analysis values (about 10 %) lie below the limit of quantification. By comparison, the weighted mean value for blastfurnace cement (CEM III) of 0.016 mg/kg (DS) is significantly lower. In this case a larger proportion of measured values (37 %) are not quantifiable.

Material flows that occur and are consumed within a cement plant (e.g. bypass dust, filter dust) and those that are transported between cement plants (e.g. clinker) are not relevant for the balance. They are only considered as a whole if they leave the balance boundaries, namely "the German cement industry," and are included together with the other products.

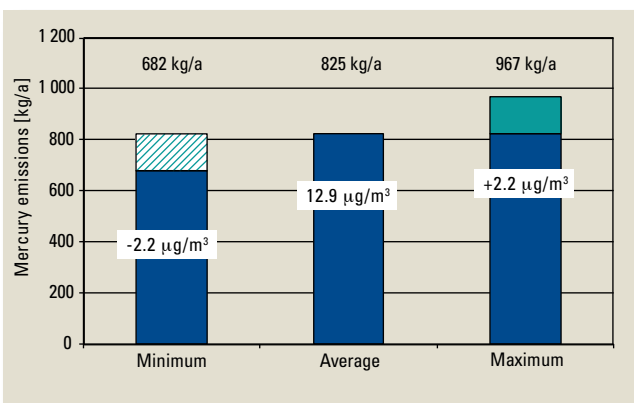


Figure 6: Minimum, average and maximum mercury emissions to the air

Bild 6: Minimale, durchschnittliche und maximale Quecksilberemissionen in die Luft

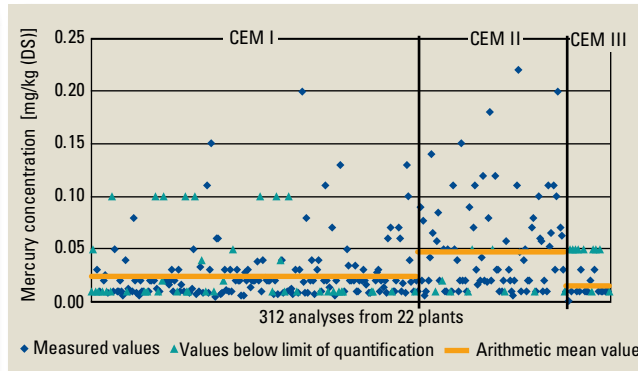


Figure 5: Mercury concentrations in cements (values below the limit of quantification have been taken into account using a factor of 0.5 to calculate the weighted mean value)

Bild 5: Quecksilberkonzentrationen von Zementen (Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze sind mit einem Faktor von 0,5 zur Berechnung des gewichteten Mittels berücksichtigt)

die Konzentrationen bezogen auf den feuchten Zustand berechnet worden. Im trockenen Zustand betragen diese Quecksilberkonzentrationen, berechnet mithilfe der jeweils durchschnittlichen Materialfeuchte, 0,652 mg/kg (TS) für Klärschlamm und 0,163 mg/kg (TS) für Industrie- und Gewerbeabfälle, was realistischen Größenordnungen entspricht [13].

Die Quecksilberkonzentrationen der Zemente (CEM I, CEM II und CEM III, Bild 5) sind im Gegensatz zu den Roh- und Brennstoffen als arithmetisches Mittel berechnet worden. Für CEM I-Zemente liegt dieses bei 0,024 mg/kg (TS), wobei 21 % der Analysenwerte unterhalb der Bestimmungsgrenze liegen. U.a. durch den größeren Anteil an anderen Hauptbestandteilen außer Klinker ist der mittlere Quecksilbergehalt der CEM II-Zemente mit 0,048 mg/kg (TS) höher und dementsprechend liegen mit etwa 10 % weniger Analysenwerte unterhalb der Bestimmungsgrenze. Für Hochofenzement (CEM III), liegt der gewichtete Mittelwert im Vergleich dazu mit 0,016 mg/kg (TS) deutlich darunter. Zudem liegt hier ein größerer Anteil an Messwerten von 37 % im nicht bestimmbar Bereich.

Materialströme, die innerhalb eines Zementwerks anfallen und verbraucht werden (z.B. Bypassstaub, Filterstaub), bzw. solche, die zwischen Zementwerken transportiert werden (z.B. Klinker), sind für die Bilanz nicht relevant. Sie werden in Ihrer Gesamtsumme nur berücksichtigt, sofern sie den Bilanzraum „deutsche Zementindustrie“ verlassen und sind gemeinsam mit den sonstigen Produkten erfasst.

2.3 Quecksilberfracht in die Luft

Die Quecksilberemissionen werden mit einer Ausnahme in allen Zementwerken mit Klinkerproduktion kontinuierlich erfasst. Zur Berücksichtigung der Quecksilberfracht in die Atmosphäre wurden die dem VDZ gemeldeten Jahresmittelkonzentrationen aus dem Jahr 2017 herangezogen. In Verbindung mit den ebenfalls abgefragten Unsicherheiten der Messgeräte ergibt sich daraus eine Jahresmittelkonzentration von $(12,9 \pm 2,2) \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Daraus ergeben sich folgende Szenarien für die in die Luft emittierte Quecksilberfracht (Bild 6):

- Für den Fall einer durchschnittlichen Quecksilberkonzentration betrug im Jahr 2017 die Fracht in die Luft 825 kg, die als Referenzfall für die folgenden Betrachtungen verwendet wird.

2.3 Mercury emissions to air

The mercury emissions are, with one exception, recorded continuously in all the cement plants that produce clinker. The average annual concentrations reported to the VDZ for 2017 were used for assessing the mercury emissions to the atmosphere. In conjunction with the uncertainty of the measuring instruments, which was also included in the survey, this gave an annual average concentration of $12.9 \pm 2.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

This results to following scenarios for the amount of mercury emitted into the air (► Fig. 6):

- For an average mercury concentration the emissions to air in 2017 amounted to 825 kg, which is used as the reference case for the following observations.
- The minimum mercury emissions came to 682 kg.
- The maximum discharge of mercury into the air, obtained by adding the measurement uncertainty to the average emissions, came to 967 kg.

3 Results of the balance

To balance the incoming and outgoing mass flows of mercury the mercury concentrations from the survey were set against the published industrial data for material usage and production data. In addition to the three above-mentioned cases of mercury emissions to air three variants were first considered for the influence of the numerous values below the sometimes significantly varying limits of quantification:

- Reference case: the given limits of quantification were taken into account using a factor of 0.5.
- Maximum intake or discharge: the given limits of quantification are used with a factor of 1.
- Minimum intake or discharge: the limits of quantification are used in the calculation with a factor of 0.

This principle was used with all the analysis values for the materials used and the products that lay below the respective limits of quantification. The resulting mass flows of the individual raw materials, fuels and products are summarized in ► Table 4.

In the reference case of an average discharge of mercury into the air and allowing for half the limit of quantification for the analysis data the balance is substantially closed. The material flow diagram (► Fig. 7) shows that the fuels contribute 781 kg/a to the mercury input and the raw materials contribute 1388 kg/a. The proportion due to the most important raw material limestone/marl/chalk comes to about 67 % relative to the input via the raw materials. This is contrasted with an output via products of 1120 kg/a. In conjunction with an average emission into the air of 825 kg/a this results in a balance remainder of -224 kg, corresponding to -10.3 % relative to the input mass flow.

A sensitivity analysis taking account of minimum, average and maximum mercury emissions into the air and the limits of quantification with factors of 0, 0.5 and 1 was carried out to assess the maximum uncertainties. This resulted in balance remainders in the range between -28.9 % and 21.1 % relative to the total input of mercury (► Table 5).

Relevant uncertainties occur, especially as the result of some materials with very large mass flows and at the same time very low mercury contents. The high limits of quantification

- Die minimale Quecksilberfracht betrug 682 kg.
- Unter Hinzurechnung der Messunsicherheit zur durchschnittlichen Fracht betrug der maximale Quecksilberausstrag in die Luft 967 kg.

3 Ergebnisse der Bilanzierung

Zur Bilanzierung der Quecksilbereingangs- und -ausgangsmassenströme wurden die abgefragten Quecksilberkonzentrationen mit den veröffentlichten Industriedaten über Materialeinsätze und Produktionsdaten verrechnet. Neben den drei vorgestellten Fällen der Quecksilberfracht in die Luft wurden für den Einfluss der zahlreichen Werte unterhalb der teilweise deutlich variierenden Bestimmungsgrenzen in zunächst drei Varianten betrachtet:

- Referenzfall: Die angegebenen Bestimmungsgrenzen werden mit einem Faktor von 0,5 berücksichtigt.
- Maximaler Eintrag bzw. Austrag: Die angegebenen Bestimmungsgrenzen werden mit einem Faktor von 1 herangezogen.
- Minimaler Eintrag bzw. Austrag: Die Bestimmungsgrenzen fließen mit einem Faktor von 0 in die Berechnung ein.

Diese Regel kam bei allen Analysenwerten in Einsatzstoffen und Produkten zum Einsatz, die unter der jeweiligen Bestimmungsgrenze lagen. Die sich daraus ergebenden Massenströme der einzelnen Rohstoffe, Brennstoffe und Produkte sind in ► Tabelle 4 zusammengefasst dargestellt.

Im Referenzfall eines durchschnittlichen Quecksilberausstrags in die Luft und unter Berücksichtigung der halben Bestimmungsgrenze bei Analysendaten, wird die Bilanz weitgehend geschlossen. Wie im Stoffflussdiagramm (► Bild 7) dargestellt, tragen die Brennstoffe mit 781 kg/a und die Rohstoffe mit 1388 kg/a zum Quecksilbereintrag bei. Der Anteil des wichtigsten Rohstoffs Kalkstein/Mergel/Kreide beträgt etwa 67 % bezogen auf den Eintrag über Rohstoffe. Dem gegenüber steht ein Austrag über Produkte von 1120 kg/a. In Verbindung mit der durchschnittlichen Emission in die Luft von 825 kg/a, resultiert ein Bilanzrest von -224 kg entsprechend -10,3 % bezogen auf den Eintragsmassenstrom.

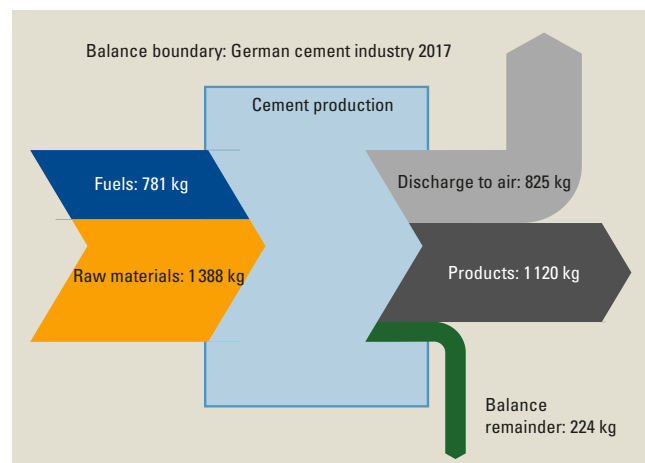


Figure 7: Mercury balance for the German cement industry in 2017 (reference case: mercury concentrations in the solids below the limit of quantification are taken into account using a factor of 0.5, average emissions to air)

Bild 7: Quecksilber-Bilanz der deutschen Zementindustrie 2017 (Referenzfall: Quecksilberkonzentrationen in Feststoffen unterhalb der Bestimmungsgrenzen mit einem Faktor von 0,5 berücksichtigt, durchschnittliche Emission in Luft)

Table 4: Summary of the mercury solid balance for four approaches to taking the limit of quantification into account

Tabelle 4: Zusammenfassung der Quecksilber-Feststoffbilanzierung für vier Ansätze zur Berücksichtigung der Bestimmungsgrenze

Factor for limit of quantification		0.5 (Reference case)		0 (Minimum)		1 (Maximum)		0.5 with limitation of the max. l. of q.	
Inputs	Input-/ production quantity	Hg concentration, weighted	Hg emission	Hg concentration, weighted	Hg emission	Hg concentration, weighted	Hg emission	Hg concentration, weighted	Hg emission
	[kt/a (OS)]	[mg/kg (OS)]	[kg/a]	[mg/kg (OS)]	[kg/a]	[mg/kg (OS)]	[kg/a]	[mg/kg (OS)]	[kg/a]
Fossil fuels									
Hard coal	293	0.121	35	0.101	30	0.141	41	0.121	35
Lignite	923	0.088	82	0.067	62	0.109	101	0.087	80
Petroleum coke	107	0.093	10	0.074	8	0.108	12	0.092	10
Heavy fuel oil	12	0.005	< 1	0.005	< 1	0.005	< 1	0.005	< 1
Extra-light fuel oil	6	0.005	< 1	0.005	< 1	0.005	< 1	0.005	< 1
Natural gas	10	0.000	< 1	0.000	< 1	0.000	< 1	0.000	< 1
Alternative fuels									
Old tyres	202	0.107	22	0.106	21	0.109	22	0.107	22
Used oil	68	0.147	10	0.130	9	0.163	11	0.147	10
Cellulose, paper, cardboard	87	0.078	7	0.073	6	0.084	7	0.078	7
Plastics	680	0.143	97	0.140	96	0.145	99	0.143	97
Waste from the textile industry	0	0.036	0	0.036	0	0.036	0	0.036	0
Other industrial and commercial waste	1089	0.142	155	0.134	146	0.150	163	0.142	155
Animal meal and fat	150	0.038	6	0.006	1	0.069	10	0.015	2
Processed fractions of municipal waste	440	0.296	130	0.293	129	0.299	132	0.296	130
Waste wood	< 1	0.105	< 1	0.090	< 1	0.119	< 1	0.100	0
Solvents	130	0.070	9	0.020	3	0.119	15	0.053	7
Sewage sludge	587	0.297	175	0.297	175	0.297	175	0.297	175
Other alternative fuels	156	0.286	45	0.286	45	0.286	45	0.286	45
Total fuels	4939		781		730		833		775
Raw materials									
Limestone, marl, chalk	39392	0.024	934	0.014	539	0.034	1329	0.019	760
Sand	1174	0.032	37	0.016	19	0.048	56	0.025	29
Used foundry sand	182	0.036	7	0.018	3	0.054	10	0.031	6
Clay	1184	0.068	81	0.068	81	0.068	81	0.068	81
Bentonite/kaolinite	16	0.050	< 1	0.050	< 1	0.050	< 1	0.050	1
Iron ore	149	0.057	8	0.057	8	0.057	8	0.057	8
Granulated blastfurnace slag ¹⁾	5213	0.013	68	0.004	22	0.022	114	0.007	38
Fly ash	243	0.206	50	0.206	50	0.206	50	0.206	50
Oil shale	123	0.200	25	0.050	6	0.300	37	0.200	25
Trass	38	0.204	8	0.204	8	0.204	8	0.204	8
Natural gypsum	781	0.025	19	0.016	12	0.034	27	0.022	17
Natural anhydrite	667	0.010	7	0.004	2	0.017	11	0.007	4
FGD gypsum	290	0.420	122	0.419	122	0.421	122	0.420	122
Other materials used	231	0.089	20	0.076	17	0.101	23	0.088	20
Clinker, imported	96	0.008	< 1	< 0.001	< 1	0.016	< 2	0.002	< 1
Total raw materials	49681		1388		891		1878		1169
Outputs									
Products									
CEM I	9072	0.024	217	0.021	187	0.027	247	0.027	247
CEM II	15151	0.048	724	0.047	709	0.049	739	0.049	739
CEM III	9516	0.016	148	0.008	74	0.023	222	0.023	222
CEM IV+V	10	0.033	< 1	0.029	< 1	0.036	< 1	0.036	< 1
Other products	494	0.055	27	0.052	26	0.058	29	0.058	29
Clinker, exported	437	0.008	4	0.002	1	0.016	7	0.002	1
Total output products	34680		1120		996		1245		1070

¹⁾ The quantity given corresponds to the quantity of granulated blastfurnace slag used in the German cement industry for producing cement

Table 5: Mercury balance – sensitivity analysis (negative balance residues correspond to an input-side surplus)

Tabelle 5: Quecksilberbilanz – Sensitivitätsanalyse (negative Bilanzreste entsprechen einem eingabeseitigen Überschuss)

Factor for limit of quantification	Hg emission to air [%]		
	Minimum	Average (reference)	Maximum
0	3.5	12.3	21.1
0.5 (reference)	-16.9	-10.3	-3.8
1	-28.9	-23.7	-18.4

of some of the laboratories employed raise the average mercury contents of these materials to an unjustified extent. On the input side this applies in particular to limestone/marl/chalk and to a lesser extent to granulated blastfurnace slag and on the output side to CEM I and CEM III cements. A further scenario was therefore considered within the framework of the sensitivity analysis: analysis values with a limit of quantification for which the operand (= half the limit of quantification) lies above the weighted or arithmetic mean value, were taken into account in the balance with this value. In each case the mean value was recalculated iteratively.

From the technical point of view this treatment is thoroughly realistic. Granulated blastfurnace slag, for example, has passed through a high temperature process (blastfurnace) so it can be assumed that it cannot contain mercury in appreciable quantities. This is confirmed by the analysis values above the limits of quantification. The material flows and uncertainties arising from such a treatment mean that the ranges of spread turn out to be significantly lower, especially on the side of the maximum values. For the average case the balance remainder under these conditions amounts to -49 kg/a, corresponding to -2.5 %. For this case the mercury balance is practically closed.

4 Mercury emissions from cement mills

Currently about 140 mills of differing sizes are in operation in the German cement industry. They intergrind the clinker that has been produced with other cement main constituents and, in the majority of cases, with process dusts to make cement and cementitious products. The great majority (more than 80 %) of these mills are ball mills and a fairly small proportion of vertical roller mills. In addition to this, a large number of products are produced in different strength classes. Because of the demands made on the process control (gypsum dewatering, maximum cement temperature on dispatch) the maximum exhaust air temperature during regular mill operation is usually restricted. The mill outlet temperature of the exhaust air usually lies in a range from 90 to 120 °C and the temperature after the filter is about 10 °C lower. This means that it is unlikely from the outset that there will be any significant re-emission from the materials used in the cement production.

To confirm this, long-term measurements were carried out on several ball mills in 2017 and 2018 with continuous mercury measuring instruments (Mercury Instruments, SM-3). Various feed scenarios of cement main and secondary constituents, such as filter dust, (among other things, switching the feed on and off, introducing mill feed into the separator) were investigated during the production of different types of

Zur Abschätzung der maximalen Unsicherheiten wurde eine Sensitivitätsanalyse unter Berücksichtigung von minimaler, durchschnittlicher bzw. maximaler Quecksilberemission in die Luft bzw. der Bestimmungsgrenzen mit Faktoren von 0, 0,5 bzw. 1 durchgeführt. Dabei ergeben sich Bilanzreste im Bereich zwischen -28,9 % und 21,1 % bezogen auf den gesamten Quecksilbereintrag (► Tabelle 5).

Relevante Unsicherheiten treten insbesondere durch einige Stoffe mit sehr großen Massenströmen und gleichzeitig sehr niedrigen Quecksilbergehalten auf. Hohe Bestimmungsgrenzen einiger eingesetzter Labore ziehen die gemittelten Quecksilbergehalte für diese Stoffe unberechtigterweise in die Höhe. Dies gilt auf der Eintragsseite insbesondere für Kalkstein/Mergel/Kreide und in geringerem Umfang für Hüttensand sowie auf der Austragsseite für CEM I- und CEM III-Zemente. Im Rahmen der Sensitivitätsanalyse wurde deshalb ein weiteres Szenario betrachtet: Analysenwerte mit einer Bestimmungsgrenze, bei denen die Rechengröße (= halbe Bestimmungsgrenze) oberhalb des gewichteten bzw. arithmetischen Mittels liegt, wurden in der Bilanz mit eben diesem berücksichtigt. Das Mittel wurde jeweils iterativ neu berechnet.

Unter technischen Gesichtspunkten ist eine solche Betrachtung durchaus realistisch. So hat z.B. Hüttensand einen Hochtemperaturprozess (Hochofen) durchlaufen, sodass davon auszugehen ist, dass Quecksilber darin nicht in nennenswerten Gehalten enthalten sein kann. Dies wird durch die Analysenwerte oberhalb der Bestimmungsgrenzen bestätigt. Die sich aus einer solchen Betrachtung ergebenden Stoffströme und Unsicherheiten führen dazu, dass die Spannbreiten vor allem auf Seiten der Maximalwerte deutlich geringer ausfallen. Der Bilanzrest beträgt unter diesen für den mittleren Fall -49 kg/a, entsprechend -2,5 %. Die Quecksilberbilanz ist für diesen Fall praktisch geschlossen.

4 Quecksilberemissionen aus der Zementmühle

In der deutschen Zementindustrie werden derzeit etwa 140 Mühlen unterschiedlicher Größe betrieben, in denen hergestellter Klinker mit anderen Zementhauptbestandteilen sowie dem überwiegenden Anteil angefallener Prozessstäube gemeinsam zu Zement und zementartigen Produkten vermahlen werden. Bei den Mühlen handelt es sich zu einem überwiegenden Anteil von mehr als 80 % um Kugelmühlen, zu einem geringeren Anteil um Vertikal-Rollenmühlen. Hinzu kommt eine große Anzahl hergestellter Produkte mit unterschiedlichen Festigkeitsklassen. Aufgrund von Anforderungen an die Prozessführung (z.B. Gipsentwässerung, maximale Zementtemperatur bei Versand), ist die maximale Ablufttemperatur während des regulären Mühlenbetriebs üblicherweise begrenzt. Die Mühlenausstragstemperatur der Abluft liegt in der Regel in einem Bereich von 90 bis 120 °C, die Temperatur nach Filter nochmals um etwa 10 °C darunter. Dadurch ist eine signifikante Re-Emission aus den bei der Zementherstellung eingesetzten Materialien von vorneherein unwahrscheinlich.

Um dies zu bestätigen, wurden in den Jahren 2017 und 2018 Langzeitmessungen mit kontinuierlichen Quecksilbermessgeräten (Mercury Instruments, SM-3) an mehreren Kugelmühlen durchgeführt. Dabei wurden bei der Produktion verschiedener Zementarten und anderer Bindemittel unterschiedliche Aufgabeszenarien von Zementhaupt- und nebenbestandteilen wie Filterstaub untersucht (u.a. Zu-/Abschaltung der Aufgabe, Aufgabe mit Mahlgut/auf den

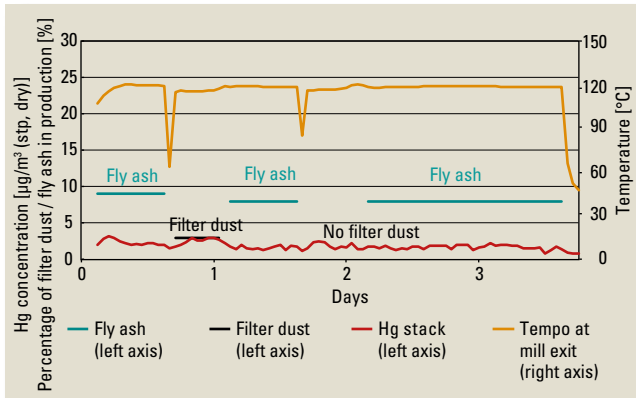


Figure 8: Continuous mercury emissions during the production of various CEM II cements, exhaust air from cement mill A

Bild 8: Kontinuierliche Quecksilbermessungen bei Herstellung verschiedener CEM II-Zemente, Abluft Zementmühle A

cements and other binders. Two selected periods of measurement are shown in Figs. 8 and 9.

CEM I and CEM II cements of different cement classes were produced in cement mill A (Fig. 8) during the section of the 7-week measuring period that is shown. Various combinations of filter dust and fly ash feed were set up for several hours during the overall measuring period to investigate any possible effects of the mercury inputs that were varied in this way.

The curve shows that feeding fly ash and filter dust does not have a significant effect on the measured mercury concentration at the stack. The measured concentrations also remain consistently at a very low level with an average of about $1.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ during changes in the main and secondary constituents. This lies significantly below the average weighted uncertainty of the continuous measuring instruments currently used in Germany ($2.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$, see above). During the period shown the exhaust air temperature at the mill outlet was as a rule less than 120°C and the filter dust feed (average Hg content: $0.64 \text{ mg}/\text{kg}$) and the fly ash feed (average Hg content: $0.20 \text{ mg}/\text{kg}$) came to 3 % and 9 % respectively of the total production quantity.

Measurements on cement mill B (Fig. 9) support these findings for blastfurnace cement (CEM III) and masonry cement (MC). In the total 2-week measuring period up to 1.4 % of the production quantity was covered by filter dust (average Hg content: $1.75 \text{ mg}/\text{kg}$), with an average temperature before the filter of 100°C . On average, very low mercury concentrations, in the range of measurement uncertainty, of less than $1.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ were also measured here. Nor were any significant changes in the mercury concentrations in the mill exhaust air detected when the product was changed or the filter dust feed altered.

5 Conclusion

The results of the investigations into the mercury balance for the German cement industry can be summarized as follows:

- A dependable database for carrying out a balance for the element mercury for the German cement industry was created with over 5300 data analyses that were deter-

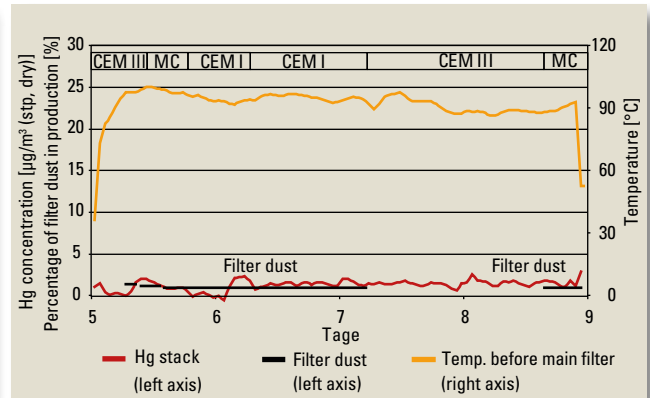


Figure 9: Continuous mercury emissions during the production of CEM I and CEM III cements and plaster and masonry binders, exhaust air from cement mill B

Bild 9: Kontinuierliche Quecksilbermessungen bei der Herstellung von CEM I- und CEM III-Zementen und Putz- und Mauerbinder, Abluft Zementmühle B

Sichter). Zwei ausgewählte Zeiträume der Messungen sind in den Bildern 8 und 9 dargestellt.

An Zementmühle A (Bild 8) wurden im dargestellten Ausschnitt aus dem insgesamt 7-wöchigen Messzeitraum CEM I- und CEM II-Zemente unterschiedlicher Festigkeitsklassen hergestellt. Während des gesamten Messzeitraums wurden verschiedene Kombinationen aus Filterstaub- und Flugascheaufgabe für mehrere Stunden eingestellt, um mögliche Auswirkungen der dadurch veränderten Quecksilbereinträge zu untersuchen.

Eine Aufgabe von Flugasche und Filterstaub wirkt sich, wie der dargestellte Verlauf zeigt, nicht signifikant auf die gemessene Quecksilberkonzentration am Kamin aus. Die gemessenen Konzentrationen bleiben auch bei einem Wechsel der Haupt- und Nebenbestandteile durchgehend auf einem sehr geringen Niveau mit einem Durchschnitt von etwa $1,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$, was die mittlere gewichtete Unsicherheit der derzeit in Deutschland eingesetzten kontinuierlichen Messgeräte ($2,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$, siehe oben) deutlich unterschreitet. Die Ablufttemperatur am Mühlenausgang betrug im dargestellten Zeitraum i. d. R. weniger als 120°C , die Filterstaub- (Hg-Gehalt im Mittel: $0,64 \text{ mg}/\text{kg}$) und Flugascheaufgabe (Hg-Gehalt im Mittel: $0,20 \text{ mg}/\text{kg}$) betrug bis zu 3 % bzw. 9 % der gesamten Produktionsmenge.

Messungen an Zementmühle B (Bild 9) bestätigen diese Erkenntnisse für Hochofenzement (CEM III) und Putz- und Mauerbinder (MC). Im insgesamt 2-wöchigen Messzeitraum wurden bis zu 1,4 % der Produktionsmenge durch Filterstaub gedeckt (Hg-Gehalt im Mittel: $1,75 \text{ mg}/\text{kg}$), bei einer durchschnittlichen Temperatur vor Filter von 100°C . Im Mittel wurden mit weniger als $1,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ auch hier sehr geringe Quecksilberkonzentrationen im Bereich der Messunsicherheit gemessen. Auch bei einem Wechsel des Produkts bzw. einer Änderung der Filterstaubaufgabe wurden keine signifikanten Änderungen der Quecksilberkonzentrationen in der Mühlenabluft festgestellt.

5 Schlussbetrachtung

Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Quecksilberbilanzierung der deutschen Zementindustrie lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Mit über 5300 Analysendaten, die von den deutschen Zementwerken ermittelt und dem VDZ zur Verfügung

mined by the German cement plants and made available to the VDZ.

- ▶ A sensitivity analysis shows that, in particular, the very large mass flows like limestone/marl/chalk and granulated blastfurnace slag, for the great majority of which the mercury contents lie below the limits of quantification of the method of analysis, required a suitable definition with regard to the statistical evaluation method of the balancing.
- ▶ For the intermediate approach for all the uncertainties (bearing in mind the limits of quantification and the measurement uncertainty in the emission measurements), which is the "most probable" from the statistical point of view, the mercury balance is substantially closed (balance deficit about 10 % on the output side). When it is considered that the measurement uncertainty raises the mercury input unrealistically for the above-mentioned large material flows with very low levels, the balance is practically closed with an output-side deficit of 2.5 %.
- ▶ Over 60 % of the mercury input takes place through the raw materials (for the production of clinker and cement) and less than 40 % through the fuels.
- ▶ About 60 % of the output of mercury takes place through the products and about 40 % through the emissions. The levels of mercury in the cements of 0.016 to 0.048 mg/kg (arithmetic mean for CEM I – III) and 0.05 to 0.11 mg/kg (90 % percentile for CEM I – III) are very low and are therefore of the same order of magnitude as the natural rock used in cement production.
- ▶ The mercury output through the stacks of the cement mills is negligibly low. During long-term measurements on several cement mills (closed-circuit grinding) the levels of mercury in the exhaust air all lay in the range of uncertainty of the method of measurement (about 2 µg/m³).

gestellt wurden, wurde eine belastbare Datenbasis für die Bilanzierung der deutschen Zementindustrie für das Element Quecksilber geschaffen.

- ▶ Eine Sensitivitätsanalyse zeigt, dass insbesondere die sehr großen Massenströme wie Kalkstein/Mergel/Kreide und Hüttensand, deren Quecksilbergehalte zu großen Anteilen unter den Bestimmungsgrenzen des Analyseverfahrens liegen, eine geeignete Festlegung in der Wahl der statistischen Beurteilungsmethodik bei der Bilanzierung erforderten.
- ▶ Bei dem unter statistischen Gesichtspunkten „wahrscheinlichsten“ mittleren Ansatz aller Unsicherheiten (Berücksichtigung der Bestimmungsgrenzen und der Messunsicherheit bei der Emissionsmessung), ist die Quecksilberbilanz weitgehend geschlossen (Bilanzdefizit ca. 10 % austragsseitig). Berücksichtigt man, dass die Messunsicherheit bei den o.g. großen Stoffströmen mit sehr geringen Gehalten den Quecksilbereintrag unrealistisch erhöhen, ist die Bilanz mit einem austragsseitigen Defizit von 2,5 % praktisch geschlossen.
- ▶ Der Eintrag des Quecksilbers erfolgt zu über 60 % über die Rohstoffe (für die Klinker- und Zementherstellung) und zu weniger als 40 % über Brennstoffe.
- ▶ Der Austrag des Quecksilbers erfolgt zu ca. 60 % über die Produkte und zu ca. 40 % über die Emission. Dabei sind die Quecksilbergehalte in den Zementen mit 0,016 bis 0,048 mg/kg (arithmetische Mittel CEM I – III) bzw. 0,05 bis 0,11 mg/kg (90%-Perzentil CEM I – III) sehr gering und liegen damit in der Größenordnung natürlicher Gesteine, wie sie auch in der Zementproduktion eingesetzt werden.
- ▶ Der Quecksilberaustrag über die Kamine der Zementmühlen ist vernachlässigbar gering. Bei Langzeitmessungen an mehreren Kugelmühlen (Umlaufmahlung) lagen die Quecksilbergehalte in der Abluft stets im Bereich der Unsicherheit des Messverfahrens (ca. 2 µg/m³).

LITERATURE

- [1] UNEP: Global Mercury Assessment 2013: Sources, Emissions, Releases and Environmental Transport. UNEP Chemicals Branch, Geneva 2013.
- [2] AMAP/UNEP: Technical Background Report for the Global Mercury Assessment 2013. Arctic Monitoring and Assessment Programme, Oslo/UNEP Chemicals Branch, Geneva 2013.
- [3] Website UNEP 2018, Minamata Convention on Mercury > Countries. UNEP Chemicals Branch, Genf, <http://www.mercuryconvention.org/Countries/Parties/tabid/3428/language/en-US/Default.aspx>, accessed on 22. November 2018.
- [4] AMAP/UNEP: Technical Background Report for the Global Mercury Assessment 2018 [draft]. Arctic Monitoring and Assessment Programme, Oslo/UNEP Chemicals Branch, Geneva 2018, https://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/25464/TechnicalBackgroundReport_250518.pdf, accessed on 26 June 2018.
- [5] Umweltbundesamt, Ausschreibung zum UFOPLAN Forschungsvorhaben „Quecksilberemissionen aus industriellen Quellen – Status Quo und Perspektiven“, FKZ: 3716 53 302 2, Az.: 50 462/75 http://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/1661/dokumente/3716_53_302_2_anzeigentext.pdf, accessed on 27 March 2018.
- [6] Tebert, C.; Volz, S.; Gebhardt, P.; Dehoust, G.; Kremer, P.: Gutachten im Rahmen der Entwicklung einer medienübergreifenden Quecksilberminderungsstrategie für Nordrhein-Westfalen. Commissioned by Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen 2016.
- [7] Schäfer, S.; Hoenig, V.: Operational factors affecting the mercury emissions from rotary kilns in the cement industry. ZKG International 54 (2001) No. 11, pp. 591–601.
- [8] Schneider, M. Oerter, M.: Limiting and determining mercury emissions in the cement industry. ZKG International 53 (2000) No. 3, pp. 121–130.
- [9] Forschungsinstitut der Zementindustrie (Ed.): Betriebstechnische Möglichkeiten zur Minderung von Hg-Emissionen an Drehofenanlagen der Zementindustrie. IGF-research project No. 14547N (final report), Duesseldorf 2008.
- [10] Sikkema, Joel K.: Fate and transport of mercury in portland cement manufacturing facilities. Graduate Theses and Dissertations 11907. Iowa State University 2011.
- [11] Verein Deutscher Zementwerke e.V. (Ed.): Zahlen und Daten: Zementindustrie in Deutschland 2018. Stand August 2018, Berlin 2018.
- [12] Verein Deutscher Zementwerke e.V. (Ed.): Umweltdaten der deutschen Zementindustrie 2017, Duesseldorf 2018.
- [13] Renzoni, R.; Ullrich, C.; Belboom, S.; Germain, A: Mercury in the Cement Industry. Commissioned by CEM-BUREAU – CSI. Université de Liège 2010.