



Schweizer Zementindustrie

Das Problem der Emissionen von organischen Verbindungen, insbesondere von Benzol und Dioxinen

Josef Waltisberg

Bericht: JW-20-02

Datum: 28.01.2020

1. Einleitung

Am 21.08.2018 schickte ich einen Bericht an die damalige Bundesrätin Leuthard. Ich erklärte ihr, dass mit den neuen Regelungen in der Luftreinhalteverordnung 2016 ein sehr gefährlicher Weg beschritten wurde und erhöhte Emissionen gefährlicher Stoffe riskiert werden. Meine Aussagen basierten auf den Auswertungen der Stundenmittelwerte der Jahre 2014, 2015 und 2016 aller Schweizer Zementwerke. Sie hat mir damals geschrieben, dass sie meinen Bericht an das BAFU weitergeleitet habe. Von diesem Amt bekam ich telefonisch (Herrn Müller?) die Nachricht, dass man der Sache nachgeht. Seither habe ich nichts mehr gehört!

Für die Jahre 2017 und 2018 wurden die ermittelten Stundenmittelwerte aller sechs Zementwerke nochmals verlangt und erneut ausgewertet. Neu ist nun, dass drei Werke die Emissionen der krebserzeugenden Substanz Benzol kontinuierlich messen müssen und alle drei Werke überschritten den seit 2016 geltenden Grenzwert von 5 [mg/m³] zum Teil massiv. In einem dieser Werke, im Werk von Jura Cement Wildeg, hat das Werkspersonal inzwischen die Benzol-Emissionen durch Veränderungen in der Sekundärfeuerung halbieren können. Im Kapitel 3 werden die wichtigsten Fakten der Auswertungen der drei Werke dargestellt.

Die neuen Auswertungen zeigen erneut, dass der Zementprozess von den Behörden (BAFU), bzw. ihren Beratern, wohl nicht verstanden wurde. Der wesentliche Hauptpunkt, nämlich die Entstehung von organischen Verbindungen aus der Sekundärfeuerung, blieb unbeachtet. So ist es nun möglich, dass die

Zementwerke auch ihre Abfallbrennstoffe mit erhöhten organischen Emissionen verbrennen dürfen. Bei der Verwendung von bestimmten Brennstoffen, zum Beispiel Reifen, kommt es zudem zu einer erhöhten Emission der krebs-erzeugenden Substanz Benzol und zu Überschreitungen dieses Grenzwertes, wobei für diese Substanz sogar ein Minimierungsgebot in der Luftreinhalteverordnung definiert ist.

Im Werk der Holcim in Untervaz wird der Grenzwert für Dioxine (Polychlorierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane) überschritten. Wie in Kapitel 4 gezeigt wird, wird diese Emission durch eine Beimischung von abfallbasierten Substanzen zum Rohmaterial verursacht.

2. Die Änderung der Luftreinhalteverordnung von 2016

2.1 Die neue Definition eines TOC-Grenzwertes

Seit dem Erlass der ersten Luftreinhalteverordnung im Jahre vom 16. Dezember 1985 waren die die organischen Emissionen für Zementwerke im allgemein gültigen Teil in Anhang 1 für einzelne gas-, dampf- oder partikelförmige Stoffe oder Gruppen geregelt. Schon früh zeigte sich im Ausland, dass diese Regelung für Zementwerke ungeeignet ist, und man führte den TOC¹-Grenzwert ein, d.h. einen Summengrenzwert für organische gas- und dampfförmige Verbindungen.

Beispiele:

- Richtlinie 2000/76/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 4. Dezember 2000 über die Verbrennungen von Abfällen, Anhang 2, II.1.2 /Lit.03/
TOC – Grenzwert von 10 [mg/m³] mit dem Zusatz: Die zuständigen Behörden können Ausnahmen genehmigen, wenn der vorhandene organisch gebundene Gesamtkohlenstoff ... nicht durch die Verbrennung von Abfällen entstehen.
- Deutschland: Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über die Verbrennung und die Mitverbrennung von Abfällen - 17. BImSchV), Anlage 2, Ziffer 2.1.2 /Lit.04/
TOC – Grenzwert von 10 [mg/m³] mit dem Zusatz: Die zuständige Behörde kann auf Antrag des Betreibers Ausnahmen für ... Gesamtkohlenstoff genehmigen, sofern diese Ausnahmen auf Grund der Zusammensetzung der natürlichen Rohstoffe erforderlich sind und ausgeschlossen werden kann, dass durch den Einsatz von Abfällen oder Stoffen nach § 1 Absatz 1 zusätzliche Emissionen an Gesamtkohlenstoff ... entstehen.

Die Schweiz führte diesen TOC-Grenzwert erst in der revidierten Schweizer Luftreinhalteverordnung ein, welche am 1. Januar 2016 /Lit.01/ in Kraft getreten ist. Die Emissionen von organischen Substanzen für Zementwerke wurden neu geregelt und ein Grenzwert für organische Verbindungen (Total Organic Carbon – TOC) von 80 [mg/m³] eingeführt. Dazu schreibt das BAFU /Lit.02/.

Neu wird in Anhang 2 LRV ein Emissionsgrenzwert von 80 mg/m³ eingeführt. Dieser Grenzwert ist so gewählt, dass in allen Schweizer Zementwerken belastete Böden bzw. kontaminiertes Erdreich als Rohmaterialersatz eingesetzt werden kann. Das bedingt zwar geringere Mehremissionen

¹ TOC = Total Organic Carbon, d.h. Summe der Emission der gas- und dampfförmigen organischen Verbindungen, angegeben als Emission von organischem Kohlenstoff. Gleichbedeutend ist der Ausdruck VOC (Volatile Organic Compounds).

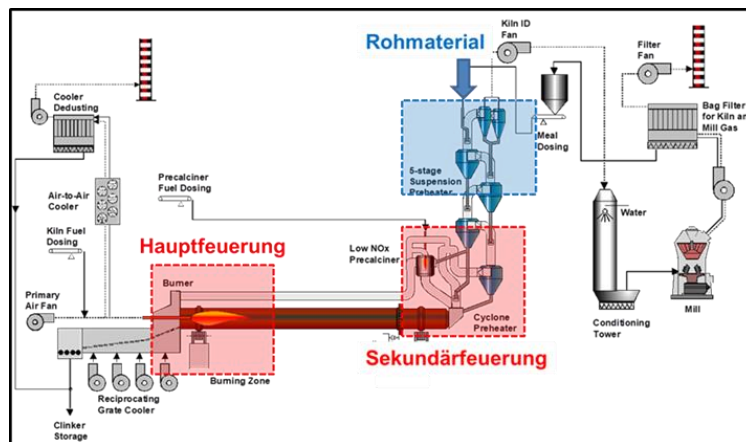
in die Luft, dieser Entsorgungsweg ist aber unter einer gesamtheitlichen Ressourcenbetrachtung gewünscht und in gewissen Fällen beispielsweise einer Deponierung oder anderweitigen Behandlung vorzuziehen.

2.1 Der nichtberücksichtigte Einfluss der Sekundärfeuerung

Die maximale Temperatur in der Flamme der Hauptfeuerung liegt bei etwa 2000 [°C] und im Drehteil des Ofens bleibt das Gas mindestens 5 bis 6 Sekunden auf einer Temperatur über 1100 [°C]. Für eine optimale Klinkerqualität muss zudem die Verbrennung im Bereich der Brennzone/Hauptflamme mit Luftüberschuss betrieben werden. Brennstoffe, welche der Hauptfeuerung aufgegeben werden, werden daher vollständig oxidiert. Eigene Untersuchungen mit Ofeneinlaufsonden² an mehreren Öfen haben diese Tatsache eindeutig bestätigt. Mit der Hauptflamme wird also der Prozess in der Sinterzone gesteuert und die Zementwerke überwachen diese Flamme genau, denn eine schlechte Qualität will kein Werk.

FIGUR 01

Schema eines Zementofensystems



Ganz im Gegenteil dazu hat die Sekundärfeuerung keinen direkten Einfluss auf die Klinkerbildung. In diesem Bereich muss genügend Wärme vorhanden sein, um die Kalzination der Karbonate ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$) zu gewährleisten. Daher ist es nicht erstaunlich, dass diese Verbrennung in der Regel zu wenig überwacht wird und man dort auch reduzierende Verbrennungsbedingungen zulässt. So entsteht zum Beispiel bei der Verbrennung von groben oder sogar stückigen Brennstoffen, z.B. Reifen, immer eine reduzierende Zone. Das entstandene Kohlenmonoxid und die entstandenen organischen Verbindungen sollten dann in der

² Sonden, welche am Ofeneinlauf (Übergangsteil Drehofen/Vorwärmer) montiert sind und Gas aus dem Drehteil des Ofens absaugen.

nachfolgenden Zone nachoxidiert werden, was oft nicht der Fall ist. Die Gründe sind zu wenig Luft und/oder eine schlechte Luftverteilung infolge der Konstruktion. Sehr oft werden die Sekundärfeuerungen schlecht und einfach „überfüttert“, das heisst, es wird zu viel Brennstoff aufgegeben.

Es wurde zudem in Messungen festgestellt, dass bestimmte Brennstoffe, welche reduzierend verbrannt werden, leicht zu einer erhöhten Emission bestimmter Substanzen führen. Ein typisches Beispiel dafür sind Altreifen, die zu einer erhöhten Emission der krebserzeugenden Substanz Benzol führen können.

Unverständlich ist dabei, dass die wichtigste Beurteilungsgrösse einer reduzierenden Verbrennung, nämlich die Kohlenmonoxid-Emissionen, in der Schweiz entweder gar nicht gemessen oder nicht bekanntgegeben werden, da dies gesetzlich nicht vorgeschrieben ist und auch kein Grenzwert definiert ist. Harald Schönberger und der Autor /Lit. 06/ haben Mitte des Jahres 2013 die Emissionsdaten von 34 deutschen Zementwerken (Jahre 2008 und 2010) ausgewertet und zeigten, dass viele Zementwerke hohe Kohlenmonoxid- und damit verbunden auch hohe Emissionen von organischen Verbindungen hatten (und wohl noch immer haben).

Fazit:

- 1. Die Definition eines TOC-Grenzwertes von 80 [mg/m³], sowie die Begründung durch das BAFU zeigen, dass der Zementprozess von den Behörden, bzw. ihren Beratern, wohl nicht verstanden wurde und die wesentlichen Punkte der Entstehung von organischen Verbindungen unbeachtet blieben.**

So wurde durch diesen hohen Grenzwert nicht nur ein bedenklicher Entsorgungsweg legalisiert, sondern übersehen, dass Zementwerke nun auch ihre Abfallbrennstoffe mit erhöhten organischen Emissionen verbrennen können.

- 2. In der Schweiz ist bei Emissionen, welche aus der Sekundärverbrennung stammen, oft der Benzol-Grenzwert von 5 [mg/m³] der limitierende Emissionsgrenzwert und nicht der hohe TOC-Grenzwert von 80 [mg/m³].**

- 3. Die Bestimmung in Anhang 2, Ziffer 119 ist demnach falsch, denn Benzol kann auch aus abfallbasierten Brennstoffen entstehen. Der Satzteil „als Rohmaterial einsetzt“ ist zu streichen!**

² Wer Abfälle, die organische Verbindungen enthalten, als Rohmaterial in der Zementherstellung einsetzt, muss zusätzlich zu Absatz 1³

- a. den Gehalt von Benzol im Abgas kontinuierlich messen und aufzeichnen;**

- 4. Eine Verbrennung von abfallbasierten Brennstoffe oder ein Einsatz abfallbasierter Rohstoffe mit erhöhter Emission des krebserzeugenden Benzols widerspricht dem Minimierungsgebot der Luftreinhalteverordnung ((Anhang 1, Ziffer 82).**

1 Die Emissionen von krebserzeugenden Stoffen sind unabhängig vom Risiko der durch sie verursachten krebserzeugenden Belastung so weit zu begrenzen, als dies technisch und betrieblich möglich und wirtschaftlich tragbar ist.

- 5. Die wichtige Grösse zur Bestimmung reduzierenden Bedingungen, die Kohlenmonoxid-Emission, wird in der Schweiz nicht gemessen, nicht ausgewertet oder einfach nicht angegeben, da dies gesetzlich nicht vorgeschrieben ist und auch kein Grenzwert festgelegt ist.**

³ Anordnung anderer kontinuierlicher Messungen

3. Untersuchungen in den Schweizer Werken

Auf der Grundlage der Aarhus-Konvention⁴ /Lit. 05/, die von der Schweiz umgesetzt wurde, sowie den Bestimmungen im Schweizer Umweltgesetz, wurde die Übermittlung der Emissionsdaten aus dem Zementherstellungsprozess (Tagesmittelwerte der gereinigte Abgase aus dem Drehrohrofen) aller Schweizer Werke verlangt und zwar in einer erste Auswertung für die Jahre 2014, 2015 und 2016 und in einer zweiten für die Jahre 2017 und 2018. Neu in der zweiten Auswertung ist, dass nun die Werke der Holcim in Siggenthal, Vigier Werk in Péry sowie der Jura Cement in Wildegg die Benzolemissionen kontinuierlich messen müssen.

Die drei übrigen Zementwerke haben ihre Benzol-Emissionen nur durch jährliche Kontrollmessungen bestimmt. Entweder haben die Behörden die entsprechende Anordnung (LRV, Anhang 2, Ziffer 119) noch nicht in Kraft gesetzt oder die Zementwerke setzen keine abfallbasierten Rohmaterialien ein.

3.1 Die Auswertung der Daten der Jura Cement in Wildegg

3.1.1 Gemessene organische Emissionen

Das Werk der Jura Cement in Wildegg hat im Jahr 2016 ein Emissionsmessgerät zur kontinuierlichen Messung von Benzol installiert und stellte Überschreitungen des Grenzwertes von 5 [mg/m³] fest. Die Auswertung der Tagesmittelwerte der Jahre 2017 und 2018 und anderer Informationen ergaben folgende Resultate.

TABELLE 01 Jura Cement Wildegg, Auswertung der Tagesmittelwerte
Grenzwerte: 80 [mg/m³] für TOC; 5 [mg/m³] für Benzol

Werte in [mg/m ³]	2017		2018	
	TOC	Benzol	TOC	Benzol
Anzahl Werte	314	317	321	321
Mittelwert	75.8	5.8	52.1	3.8
Standardabweichung	14.3	2.1	8.3	0.8
Maximum	116.3	12.2	72.8	8.1
> Grenzwert	112	172	0	21
> Grenzwert in [%]	35.7	54.3	0.0	6.0

⁴ Die Aarhus-Konvention ist das am 25. Juni 1998 in der dänischen Stadt Aarhus unterzeichnete und am 30. Oktober 2001 in Kraft getretene Übereinkommen der Wirtschaftskommission für Europa (UNECE) über den Zugang zu Informationen, die Öffentlichkeitsbeteiligung an Entscheidungsverfahren und den Zugang zu Gerichten in Umweltangelegenheiten. Ratifizierung durch die Schweiz: 11.11.2013

Von der Abteilung für Umwelt des Aargauischen Departementes Bau, Verkehr und Umwelt wurden zudem folgende Überschreitungen des Schadstoffes Benzol genannt:

TABELLE 02 Überschreitung des Grenzwertes von Benzol

Überschreitungen	Tages- mittelwert 5 [mg/m³]	2 x Stunden- mittelwert 10 [mg/m³]	Mittelwert über Messperiode [mg/m³]
ab Mai 2016	39	94	
2017	172	687	5.8
2018	21	32	3.9
Apr.- Dez. 2018	2	7	3.6
Jan.- Aug. 2019	1	1	2.9
2019	1	1	2.7

3.1.2 Ursache der Emissionen

Die Emissionen von gasförmigen organischen Stoffen (TOC = Total Organic Carbon), angegeben als emittierter organischer Gesamtkohlenstoff, beinhaltet die Summe der emittierten Einzelverbindungen, darunter auch der Verbindung Benzol. Dieser Anteil des Benzols ist nun abhängig von dessen Ursprung. Ein Teil stammt aus organischen Verbindungen der natürlichen Rohmaterialien (Kalkstein, Mergel, Ton, ...). Er kann aber auch aus abfallbasierten⁵ Rohmaterialien stammen oder in der Sekundärfeuerung entstehen.

Im Werk Wildegg werden Reifen in einer Vorbrennkammer unter Luftmangel verbrannt. Dabei entstehen neben Kohlenmonoxid (CO) auch organische Verbindungen, so auch anteilmässig relativ viel Benzol. Das entstehende Gas sowie die verkockten Reststoffe der Reifen werden anschliessend zum Eingang des Kalzinators geleitet, wo sie dann nur teilweise (nach-) oxidiert werden.

Die Werksverantwortlichen haben erkannt, dass das Problem bei der Sekundärfeuerung (Vorbrennkammer/Kalzinator) liegt, und nahmen Veränderungen in diesem Bereich vor. Durch diese Massnahme wurden die Emissionen der organischen Verbindungen (TOC) und der Verbindungen Benzol deutlich reduziert, wie die Tabelle 01, sowie die nachfolgende Figur 01 belegen.

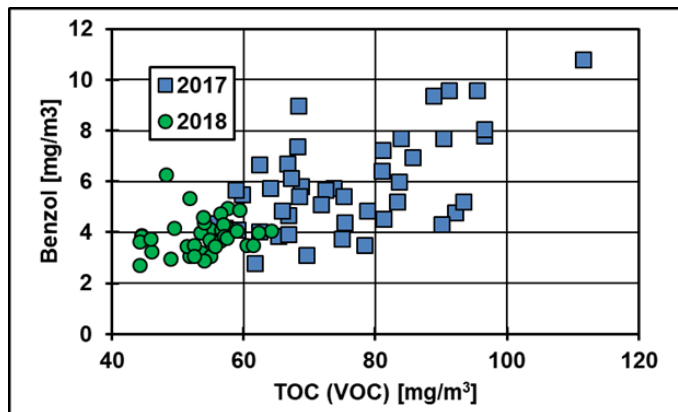
Das Werk hat in der Zwischenzeit weitere Anstrengungen unternommen, die Benzol-Emissionen noch weiter abzusenken. Das belegen die Resultate der Messperioden „April bis Dezember 2018“ und „Januar bis August. 2019“ und der Jahresmittelwert 2019 in der Tabelle 02. In der Messperiode 2019 wurde eine

⁵ oft auch als alternative Rohmaterialien bezeichnet

mittlere Benzol-Emission von 2.7 [mg/m³] gemessen, was verglichen mit dem Jahresmittelwert von 5.8 [mg/m³] im Jahr 2017 mehr als eine Halbierung dieser Emission bedeutet.

FIGUR 01

Berechnete Wochenmittelwerte



3.1.3 Wichtigste Fakten Wildegg

Erfreulich ist zuerst einmal die Tatsache, dass die Werksverantwortlichen die organischen Emissionen schrittweise reduziert haben.

1. Die hohen TOC- und Benzol-Emissionen haben ihre Ursache eindeutig in der Sekundärverbrennung. Durch gezielte Massnahmen konnte die Sekundärverbrennung verbessert werden, was zu einer deutlichen Reduktion der organischen Verbindungen (TOC und Benzol) führte.
2. Das Werk setzt, nach eigenen Angaben, keine Abfällen als Rohstoffe ein, welche Benzol emittieren könnten. Es gibt auch in der Analyse des Verhaltens der Schadstoffe TOC und Benzol keinen Hinweis auf einen Einfluss von solchen abfallbasierten Rohstoffen.
3. Die Ursache der hohen TOC- und Benzolwerte sind also abfallbasierte Brennstoffe der Sekundärverbrennung und nicht abfallbasierte Rohmaterialkomponenten.

3.2 Die Auswertung der Daten von Ciment Vigier

Von diesem Zementwerk sind nur die Tagesmittelwerte und zusätzliche Informationen über die Anzahl Überschreitungen der Grenzwerte bekannt. Die Ursache der hohen Emissionen kann also nicht so eindeutig bestimmt werden, wie dies zum Beispiel im Werk Wildegg der Fall ist.

3.2.1 Gemessene organische Emissionen

Das Vigier Zementwerk misst seine Benzol-Emissionen kontinuierlich. Wann dieses Gerät installiert wurde, ist unbekannt, jedoch liegt aber eine vollständige Serie von Messwerten für die Jahre 2017 und 2018 vor.

TABELLE 03 Auswertung der Tagesmittelwerte bei Jura Ciment Vigier
Grenzwerte: 80 [mg/m³] für TOC; 5 [mg/m³] für Benzol

Werte in [mg/m ³]	2017		2018	
	TOC	Benzol	TOC	Benzol
Anzahl Werte	301	300	279	278
Mittelwert	49.5	2.7	48.1	2.6
Standardabweichung	20.0	1.5	15.7	1.4
Maximum	186.1	11.6	100.2	6.8
> Grenzwert	11	17	6	23
> Grenzwert in [%]	3.7	5.7	2.2	8.3

In den Messberichten des Messinstitutes „Airmes AG“⁶ sind detaillierte Angaben über die Überschreitungen der Stundenmittelwerte beider Jahre zu finden.

TABELLE 04
Überschreitungen der Benzol-Grenzwerte

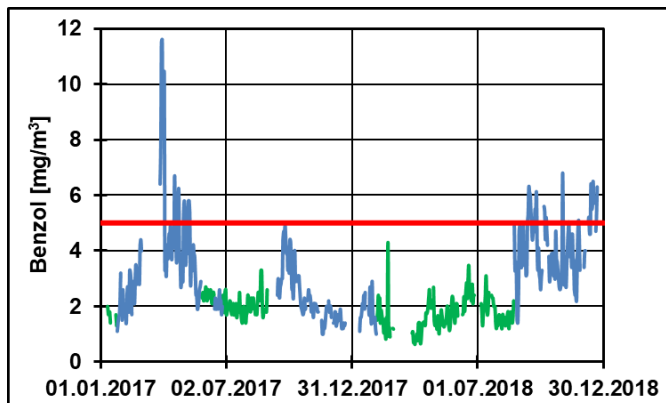
	Tages- mittelwert > 5 [mg/m ³]	1.2 x Stunden- mittelwert > 6 [mg/m ³]	2 x Stunden- mittelwert > 10 [mg/m ³]	Jahres- mittelwert [mg/m ³]
2017	17	258	62	2.7
2018	23	261	22	2.6

⁶ Kopie von der Volkswirtschaftsdirektion des Kantons Bern

3.2.2 Ursache der Emissionen

Die Analyse der Emissionen der beiden Jahre 2017 und 2018 zeigt zwei unterschiedliche Emissionsbereiche (Emissionsbereich „grün“ und „blau“), die sich zeitlich voneinander trennen lassen.

FIGUR 02: Zeitlicher Verlauf der Benzol-Emissionen
(rot = Grenzwert)



Emissionsbereich „grün“

Im Emissionsbereich „grün“ ist die Benzol-Emission 3.4 [%] der TOC-Emission⁷ und die Schwankungen des Benzol-Anteils sind relativ klein. Dieses Verhalten deutet eigentlich auf eine Emission beider Verbindungen aus den natürlichen Rohmaterialien (Kalkstein, Mergel, ...) hin. Das heisst, in diesem Bereich ist wahrscheinlich kein oder ein marginaler Einfluss einer Sekundärverbrennung oder einer Emission aus einem abfallbasierten Rohmaterial vorhanden. In diesem „grünen“ Bereich kommt es nur zu Überschreitungen des TOC-Grenzwertes, aber nicht zu Überschreitungen des Benzol-Grenzwertes.

Emissionsbereich „blau“

Im Emissionsbereich „blau“ ist der Benzol-Anteil an der TOC-Emission mit etwa 6.3 [%]⁸ deutlich höher und dieser Anteil schwankt auch in einem grösseren Bereich. Die hohen Schwankungen des Benzol-Grenzwertes deuten auch auf einen Einfluss der Sekundärverbrennung hin. Hier könnte ein Brennstoff (abfallbasiert oder fossil), der nur zu bestimmten Zeiten eingesetzt wurde, die Ursache sein. Auch ein Einfluss von abfallbasierten Rohmaterialien ist nicht gänzlich ausgeschlossen, aber eher unwahrscheinlich. Aus den vorliegenden Tagesmittelwerten allein, lässt sich aber keine gesicherte Aussage machen.

⁷ 3.4 [%] gerechnet als emittierter Kohlenstoff
Benzol [mgC/m³] / TOC [mgC/m³]

⁸ 6.3 [%] gerechnet als emittierter Kohlenstoff

Sowohl die TOC- wie auch die Benzol-Emissionen zeigen in diesem „blauen“ Emissionsbereich deutliche Überschreitungen der Grenzwerte. Aus den Aufzeichnungen des Werkes können Rückschlüsse auf die möglichen Ursachen gezogen werden. Eine Schlüsselgrösse ist dabei die Emission von Kohlenmonoxid, welche eventuell gemessen und aufgezeichnet wurde.

3.2.3 Wichtigste Fakten Ciment Vigier

1. In diesem Werk wurden zwei unterschiedliche Emissionsbereiche („grün“ und „blau“) festgestellt, in den sich die organischen Emissionen unterschiedlich verhalten, so ist im „blauen“ Bereich zum Beispiel der Benzol-Anteil deutlich höher.
2. Es wird vermutet, dass im „blauen“ Bereich die Sekundärfeuerung die Ursache ist. Dies könnte durch eine Analyse der Kohlenmonoxid-Emission bestätigt oder verworfen werden. Es wird dringend empfohlen, die CO-Emissionen ebenfalls zu messen und auszuwerten.

3.3 Die Auswertung der Daten von Holcim Siggenthal

Von diesem Zementwerk sind nur die Tagesmittelwerte und zusätzliche Informationen über die Anzahl Überschreitungen der Grenzwerte bekannt. Die Ursache der hohen Emissionen kann also nicht so eindeutig festgelegt werden, wie dies im Werk Wildegg der Fall ist.

3.3.1 Gemessene organische Emissionen

TABELLE 05 Auswertung der kontinuierlich ermittelten Tagesmittelwerte
Grenzwerte: 80 [mg/m³] für TOC
5 [mg/m³] für Benzol

Werte in [mg/m ³]	2017		2018	
	Benzol	TOC	Benzol	TOC
Anzahl Werte	keine Messung	287	250	297
Mittelwert		20.3	3.6	37.2
Standardabweichung		4.3	0.8	10.8
Maximum		37.8	5.7	67.3
> Grenzwert		0	8	0

TABELLE 06: Jährliche Kontrollmessungen in [mg/m³]

Benzol	Verbundbetrieb	Direktbetrieb
2017	2.1 ± 0.3	4.6 ± 0.7
2018	4.0 ± 0.6	3.5 ± 0.6

Weitere Information vom Kanton Aargau (Departement Bau, Verkehr und Umwelt, Abteilung für Umwelt) für das Jahr 2018

- Anzahl Überschreitungen des doppelten Stundenmittelwerts: 3
- Anzahl Überschreitungen des 1.2 fachen Stundenmittelwerts: 115

3.3.2 Ursache der Emissionen

Die mittlere Benzol-Emission von 3.6 [mg/m³] im Jahre 2018 wurde hinter dem Kohleabsorber gemessen. Der zeitliche Verlauf zeigt Schwankungen, die sogar beinahe eine Frequenz aufweisen (vgl. Figur 03). Das heisst, eine Veränderung der Emissionssituation von hohen zu tiefen Werten tritt beinahe regelmässig auf. Vor 2000 habe ich an verschiedenen Messungen teilgenommen und auch Benzol gemessen. Die Werte lagen stets um oder unter 1 [mg/m³]. Dazu muss erwähnt

werden, dass es sich stets um Kontrollmessungen über wenige Stunden, meistens ein oder zwei Tage, handelte.

Kohlen halten Schwefeldioxid sehr gut zurück, während das Rückhaltevermögen bei organischen Verbindungen recht unterschiedlich ist. So findet man bei bestimmten Kohlenarten einen relativen schnellen Durchbruch von Benzol, das heisst Benzol wird nur bis zu einer bestimmten Sättigung zurückgehalten, welche deutlich früher erreicht wird als bei Schwefeldioxid.

Im Werk Siggenthal wird die Kohle im Absorber regelmässig ausgetauscht und die abgezogene Kohle wird über den Hauptbrenner verbrannt.

Das Werk meldete ab 2014 die Verwendung von Braun- statt Steinkohle. Es wird vermutet, dass eventuell auch die Art der Kohle, welche im Absorber verwendet wird, geändert wurde. Dadurch könnte sich das Rückhalteverhalten gegenüber Benzol geändert haben. Möglich ist auch, dass nach dem Brand im Absorber, gewisse Teile des Absorbers und/oder das Austauschintervall der Kohle verändert wurden.

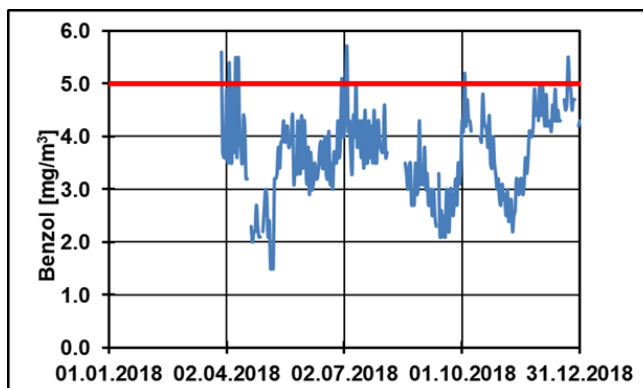
Hypothese

Die vorliegenden Daten legen den Schluss nahe, dass Benzol hauptsächlich in der Sekundärfeuerung durch die Reifen oder andere kritische Brennstoffe entsteht. Überlagert ist diese Emission noch von Anteilen aus den Rohmaterialien, welche aber kleiner sind. Die Summe dieser beiden Anteile wird im Absorber nicht zeitlich konstant, sondern abhängig vom teilweisen Austausch der Kohle reduziert.

Da neben den Tagesmittelwerten keine anderen Informationen vorliegen, lässt sich diese Hypothese nicht beweisen. Dafür wären simultane Messungen vor und nach dem Absorber zu verschiedenen Zeiten notwendig. Ebenfalls könnte eine Kohlenmonoxid-Messung mehr Klarheit über die Vorgänge bringen.

FIGUR 03

Zeitlicher Verlauf der Benzol-Emissionen
(rot = Grenzwert)



3.3.3 Wichtigste Fakten Holcim Siggenthal

1. Das Werk Siggenthal betreibt einen Kohleabsorber zur Reduktion der Schwefeldioxid-Emissionen. Dieser Absorber reduziert auch die Benzolemissionen, wobei die Hypothese aufgestellt wird, dass das abnehmende Rückhaltevermögen der Kohle (Wechsel eines Teils der Kohle in bestimmten Abständen) diese Reduktionswirkung beeinflusst.
2. Ein Teil des Benzols scheint in der Sekundärfeuerung durch Reifen erzeugt zu werden. Abfallbasierte Rohstoffe spielen vermutlich eher eine untergeordnete Rolle.

4. Der Dioxin-Fall im Werk der Holcim in Untervaz

Polychlorierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane (PCDD/PCDF)

4.1 Grenzwert für PCDD/PCDF-Emissionen

Einen Grenzwert von 0.1 [ng I-TEQ/m³] hat die Schweiz in der Luftreinhalteverordnung 2016 (Anhang 2, 118) endlich definiert. Vorher existierte in der Schweiz kein Grenzwert. In Europa (EU) existierte dieser Grenzwert schon seit der Jahrtausendwende. Zudem legt die Luftreinhalteverordnung folgendes fest:

Art. 14:

1 Die Messungen müssen die für die Beurteilung wichtigen Betriebszustände erfassen.

Für Zementwerke heisst dies, dass sowohl im Direkt- wie auch im Verbundbetrieb gemessen werden muss und im Weiteren gilt der Grenzwert für beide Betriebsarten. Es kann also auf keinen Fall argumentiert werden, dass der Direktbetrieb zeitlich viel kürzer sei als der Verbundbetrieb.

Art. 15: Bei Abnahme- und Kontrollmessungen gelten die Emissionsbegrenzungen als eingehalten, wenn keiner der nach Absatz 2 bestimmten Mittelwerte den Grenzwert überschreitet.

4.2 Resultate der Kontrollmessungen

Zur Auswertung dieser Emissionen wurden auch die Messungen der Jahre 2014, 2015 und 2016 zusätzlich herangezogen.

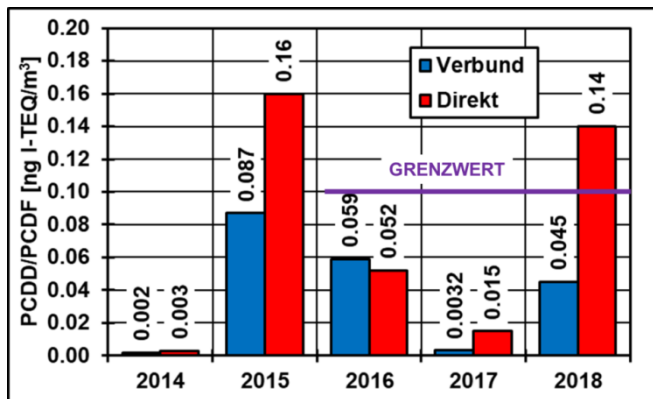
Tabelle 07: Jährliche Kontrollmessung
PCDD/PCDF in [mg I-TEQ/m³]

PCDD/PCDF	Verbundbetrieb (laufende Mühle)	Direktbetrieb (gestoppte Mühle)
2014	0.002	0.003
2015	0.087	0.16
2016	0.059	0.052
2017	0.0032 ± 0.0013	0.015 ± 0.005
2018	0.045 ± 0.0014	0.14 ± 0.04

4.3 Beurteilung der PCDD/PCDF-Messungen

Die Messungen belegen, dass der Wert von 0.1 [ng I-TEQ] sowohl 2015 als auch 2018 überschritten wurde, wobei es sich 2018 um eine Überschreitung des Grenzwertes handelt, da ab 2016 ein Grenzwert festgelegt ist.

FIGUR 09:
PCDD/PCDF



Nach meinen Erfahrungen werden hohe PCDD/PCDFs durch abfallbasierte Komponenten des Rohmaterials verursacht, was auch hier zu vermuten ist. Wie Untersuchungen gezeigt haben, sind die organischen Verbindungen in diesen Komponenten nur leicht gebunden und werden bei der Aufheizung spätestens in den obersten Zyklonstufen des Vorwärmers verdampft, bilden teilweise einen Kreislauf zwischen Filter und obersten Vorwärmerstufen (sogenannter äusserer Kreislauf) und werden vorwiegend im Direktbetrieb emittiert. Das zeigen auch diese Messungen und sie belegen auch ein Kreislaufverhalten der PCDD/PCDFs. Dieser Kreislauf bildet sich genau im kritischen Temperaturbereich der De-Novo-Synthese der PCDD/PCDFs und aus Vorläufersubstanzen können sich diese Verbindungen bilden.

Im Werk Untervaz ereignete sich ein solcher Emissionsfall in den 90er Jahren. Damals konnte eindeutig eine Beimischung kritischer Stoffe zum Rohmaterial (Mischbett) als Ursache dieser Probleme identifiziert werden. Das Umweltamt des Kantons Graubünden wurde damals eingehend über diese Probleme informiert.



Josef Waltisberg
dipl. Ing. ETH
Eichhaldenweg 23
CH-5113 Holderbank / Switzerland
josef@waltisberg.com

Literatur

- /Lit. 01/ Schweizer Bundesrat
Luftreinhalteverordnung (LRV) vom 16.12.1985 (Stand am 01.06.2016)
- /Lit. 02/ UVEC (2016) Departement für Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation (UVEC) – Bundesamt für Umweltschutz (BAFU).
Erläuterungen zur Totalrevision der Technischen Verordnung über Abfälle TVA, Eidgenossenschaft; Referenz/Aktenzeichen N185-0625
- /Lit. 03/ EU (2000) Directive 2000/76/EC of the European Parliament and of the Council of 4 December 2000 on the incineration of waste
- /Lit. 04/ 17.BImSchV, (2013) Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über die Verbrennung und die Mitverbrennung von Abfällen - 17. BImSchV); 02.05.2013.
- /Lit. 05/ Wirtschaftskommission für Europa (UNECE); Aarhus-Konvention
Übereinkommen über den Zugang zu Informationen, der Öffentlichkeitsbeteiligung an Entscheidungsverfahren und den Zugang zu Gerichten in Umweltangelegenheiten
- /Lit. 06/ Schönberger H, Waltisberg J (2014)
Einfluss der Mitverbrennung von Abfällen in deutschen Zementwerken auf die Abgasemission.
Energie aus Abfall, Band 11, TK Verlag Karl Thomé Kozmiensky, 2014,
Seite 871-927, ISBN 978-3-944310-06-0