

**Entsorgung von abfallbasierten Brennstoffen und
Rohmaterialien in Zementwerken in Deutschland und
der Schweiz**

**Was kann man für die globale Mitverbrennungspraxis
und -politik lernen?**

**Josef Waltisberg, dipl. Ing. ETH
Roland Weber, Dr. rer. nat.**

Dieser Artikel ist am 10.02.2020 in Emerging Contaminants 6 /2020 Seiten 93-102 in Englischer Sprache publiziert worden. Diese Übersetzung in die Deutsche Sprache wurde von Josef Waltisberg angefertigt.

Zitat der Originalversion:

Disposal of waste-based fuels and raw materials in cement plants in Germany and Switzerland - What can be learned for global co-incineration practice and policy

Waltisberg J, Weber R (2020)

Disposal of waste-based fuels and raw materials in cement plants in Germany and Switzerland – What can be learned for global co-incineration practice and policy?

Emerging Contaminants 6, 2020,93-102.

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2405665020300056>

Zusammenfassung

Der Grenzwert für die Emissionen von organischem Gesamtkohlenstoff (TOC) für Verbrennungsanlagen in der Europäischen Union (EU) beträgt 10 mg/m^3 . Im Gegensatz dazu ist der Klinkerbrennprozess ein Materialumwandlungsprozess und die Emission von TOC aus den Brennstoffen wird durch die thermische Zersetzung von organischem Material aus dem Rohmaterialgemisch (Kalkstein, Mergel, Schiefer, etc.) im Vorwärmer überlagert, das bereits mehr als 10 mg/m^3 emittieren kann. Der deutsche Gesetzgeber hat daher eine Ausnahme geschaffen, die besagt, dass die Behörden für Zementöfen höhere Grenzwerte festlegen können, wenn die Ursache für die höheren Emissionen das natürliche Rohmaterialgemisch und nicht der mitverbrannte Abfall ist. Für die Trennung der Effekte muss als Basis ein Test zur Bestimmung der Emission des natürlichen Rohmaterials oder Abfallmaterials durchgeführt werden, der bisher nur intern von Unternehmen verwendet wurde. Durch die Anwendung solcher Tests können die Emissionen aus den Brennstoffen, insbesondere auch aus abfallbasierten Brennstoffen, ermittelt, begrenzt und kontrolliert werden. Die TOC-Emissionen aus natürlichen Materialien lassen sich nicht vermeiden. In der Schweiz liegen diese Emissionen im Durchschnitt bei 20 bis 25 mg/m^3 und in Deutschland sind die gleichen Werte etwa gleich. Die Schweiz hat sich kürzlich für einen hohen TOC-Grenzwert von 80 mg/m^3 für Zementöfen unabhängig von der Quelle der organischen Emissionen entschieden und erlaubt sogar die Verwendung von PCB-kontaminierten Böden als Rohmaterial (bis zu 10 mg/kg). Dieser Grenzwert ist zu hoch und kann zu unnötigen Emissionen von krebserregendem Benzol und anderen Schadstoffen führen. Organische Emissionen werden durch die organischen Verbindungen der natürlichen Rohmaterialien und abfallbasierten Rohmaterialien verursacht. Es gibt jedoch einen grossen Unterschied. Die organischen Verbindungen aus den natürlichen Rohstoffen werden bei Temperaturen bis ca. $600 \text{ }^\circ\text{C}$ aus dem Material ausgetrieben und grösstenteils als aliphatische Verbindungen emittiert. Organische Verbindungen von abfallbasierten Rohmaterialkomponenten können gefährliche Schadstoffe wie PCBs und andere POPs enthalten. Sie desorbieren, wenn sie über die Rohmühle/Vorwärmer eingebracht und werden an die Umwelt abgegeben. Daher können Abfallrohmaterialien, wie etwa mit POPs oder andere schwerflüchtige giftige Chemikalien verunreinigte Böden, nicht über den Vorwärmer eingebracht werden, sondern müssen im Ofeneinlauf zugeführt werden. Zementöfen, die POPs oder Rohmaterialien mit problematischen, schwerflüchtigen organischen Stoffen behandeln, benötigen eine gute Überwachung und möglicherweise eine kontinuierliche POPs/Dioxinüberwachung.

1. Einführung

Die Verwendung von Abfällen bei der Zementherstellung, entweder als Zusatzbrennstoff oder als Ersatz für andere Rohstoffe, bietet die Möglichkeit, Abfälle zu beseitigen und gleichzeitig Energie und Materialien zurückzugewinnen (Baydia et al. 2016; UNEP 2011). Dieses Konzept wurde entwickelt und zur Mitverbrennung von Problemabfällen wie Siedlungsabfälle, Klärschlamm, POPs-Abfall, kontaminiertem Boden und Flugasche eingesetzt (Achterbosch et al. 2003, 2005; Karstensen et al. 2006; Liu et al. 2016; Yan et al. 2018; Xu et al. 2019). In Europa verwenden die meisten Zementwerke Abfälle, d.h. abfallbasierte Brennstoffe, um einen Teil der Primärbrennstoffe durch Abfälle mit hohen Heizwerten zu ersetzen. Eine solche Substitutionspolitik wird durch die Leitlinien des Stockholmer Übereinkommens BAT/BEP (UNEP 2008) und die technischen Leitlinien des Basler Übereinkommens (UNEP 2011) anerkannt. Weltweit werden Zementöfen zunehmend zur Mitverbrennung von Abfällen eingesetzt. Viele Entwicklungs- und Schwellenländer haben in den letzten 10 Jahren erste Erfahrungen mit modernster Mitverbrennung gesammelt (Mutz et al. 2017). Auch z.B. China nutzt zunehmend Zementöfen zur Mitverbrennung von Abfällen wie Klärschlamm (Xu et al. 2019), aber auch gefährliche Abfälle wie persistente organische Schadstoffe (POPs) (Yan et al. 2014; Yang et al. 2015) oder Flugasche (Yan et al. 2018).

Es wird erwartet, dass der Einsatz der Mitverbrennung in Zementöfen in Entwicklungsländern weiter zunehmen wird, wo nur ein kleiner Teil der Abfälle in Zementöfen behandelt wird und immer noch der grösste Teil der Abfälle deponiert wird (Baydia et al. 2016). Die Schweiz und Deutschland haben bereits in den 1970er Jahren mit der Verwendung von abfallbasierten Rohmaterialien und abfallbasierten Brennstoffen¹ begonnen und verfügen daher über mehr als 40 Jahre Erfahrung in der Verwendung von Sekundärstoffen in Zementöfen einschliesslich Emissionsschutz und Entwicklung von Vorschriften. In Deutschland machten diese abfallbasierten Brennstoffe 2018 rund 67,5 % des benötigten Wärmebedarfs der Öfen aus (VDZ, 2019). Ein ähnlicher Anteil dieser abfallbasierten Brennstoffe von 65,5 % wird auch in der Schweiz verwendet (Cemsuisse, 2019). Daher könnten Erfahrungen mit der Emissionskontrolle und entwickelte oder angepasste regulatorische Rahmenbedingungen für Entwicklungsländer interessant sein, die sich oft in der Frühphase der Entwicklung eines Rahmens für die Mitverbrennung in Zementöfen befinden.

Im Jahr 2000 hat die Europäische Union die Mitverbrennung von Abfällen geregelt (EU, 2000). Diese Richtlinie galt für alle Länder der Europäischen Union. Im nationalen Recht konnten die Länder jedoch weitergehende Bestimmungen erlassen. Deutschland hatte bereits vor der europäischen Verordnung die Verordnung über die Verbrennung oder Mitverbrennung von Abfällen (17.BImSchV, 2013) erlassen, die teilweise deutlich stren-

¹ Weitere in der Literatur verwendete Begriffe: Alternative Brennstoffe und Rohmaterialien oder Sekundärbrennstoffe und Sekundärrohmaterialien

gere Bestimmungen enthielt. Heute ist Deutschland ein Trendsetter bei den Vorschriften zur Mitverbrennung von Abfällen in Zementwerken. Die Schweiz ist nicht Mitglied der Europäischen Union und muss daher die europäischen Vorschriften nicht übernehmen. Das Land hat seine eigene Gesetzgebung in diesem Bereich und in einigen Fällen unterscheiden sich die Vorschriften erheblich von den europäischen und deutschen Vorschriften.

Bei den Emissionsvorschriften für organische Verbindungen gibt es oft öffentliche Diskussionen, da Zementwerke, die Abfälle verwenden, möglicherweise höhere organische Verbindungen emittieren als beispielsweise Müllverbrennungsanlagen. Bei PCDD/PCDF sind die Emissionen aus Zementwerken jedoch bei Zementöfen mit einigen Ausnahmen normalerweise gering (Karstensen 2008; Yang et al. 2019) und im Durchschnitt niedriger als bei Müllverbrennungsanlagen, wie die Emissionsfaktoren im UNEP-Toolkit (UNEP 2013) zeigen. Der gesamte organische Kohlenstoff (TOC) von Zementwerken ist jedoch in der Regel höher als die Emissionen aus Müllverbrennungsanlagen, insbesondere in Industrieländern, in denen es Vorschriften gibt. Die Abgaskonzentrationen von Kohlenmonoxid (CO) und TOC sind ein Mass für die Ausbrandqualität der Abfälle, die in Müllverbrennungsanlagen verwendet und in Industrieländern geregelt werden. Im Gegensatz dazu ist der Klinkerbrennprozess ein Materialumwandlungsprozess und die Emission von Kohlenmonoxid (CO) und organischen Verbindungen aus den Brennstoffen wird durch die thermische Zersetzung von organischem Material aus dem Rohmaterialgemisch aus Kalkstein, Mergel, Schiefer usw. überlagert.

In diesem Beitrag stellen wir die Erfahrungen aus Deutschland und der Schweiz mit den Emissionen von total organischem Kohlenstoff (TOC), Benzol, unbeabsichtigten POPs (Dioxinen) und anderen Schadstoffen vor und diskutieren die Ursachen. Die guten und schlechten Erfahrungen und Praktiken bei der Mitverbrennung von Abfällen in Industrieländern können die Politikgestaltung und Kontrolle der Mitverbrennung von Abfällen in Entwicklungsländern unterstützen.

2. Materials and Methods

2.1. Verwendete Normen bei Emissionsmessungen

Die Probenahme und Analyse erfolgten nach europäischen oder internationalen Richtlinien. Die kontinuierlichen Messgeräte der Zementwerke (CO, TOC, O₂, etc.) wurden für die Untersuchungen in den Werken verwendet. In jedem Fall mussten diese Geräte nach EN 15267 (Deutsches Institut für Normung 2009) zertifiziert, jährlich nach EN14181 (Deutsches Institut für Normung 2015a) kalibriert sein und die Geräte wurden vor den Testmessungen mit Referenzgasen eingestellt.

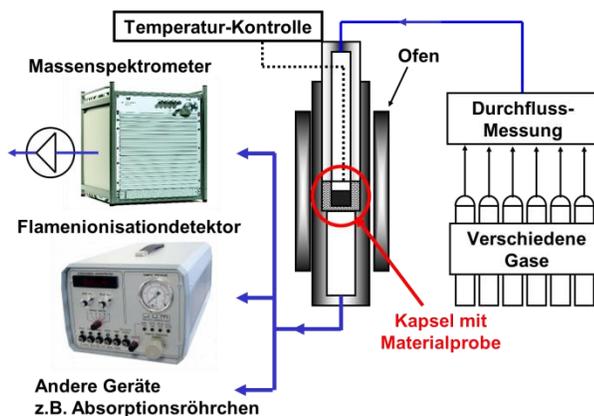
Weitere Messungen in den Werken oder im Labor und die Validierungen von Messgeräten wurden nach internationalen Normen durchgeführt.

- CO: DIN EN 15058 (Deutsches Institut für Normung 2006b)

- TOC: DIN EN 12619 Deutsches Institut für Normung (2013)
- Benzol: DIN EN 13649 (Deutsches Institut 117 für Normung 2015b)
- PCDD/PCDF: DIN EN 1948 Deutsches Institut für Normung (2006a)

2.2. Austreibungsversuch

Der Austreibungsversuch wurde von Waltisberg (1998) in Holcim entwickelt und war daher nur für Werke des Holcim-Konzerns verfügbar, aber die Idee der Untersuchung wurde 1998 veröffentlicht (Waltisberg. 1998). Basierend auf den entsprechenden Erfahrungen aus Emissionsmessungen in Zementwerken und theoretischen Studien wurde ein Labortest entwickelt, in dem die Bedingungen, unter denen Rohmaterialien in einem Zementofen erhitzt werden, simuliert. Mit diesem Test konnte die Emission aus den Rohmaterialien vorhergesagt werden. Es wurde erstmals für Projekte zur Neu- oder Erweiterung von Steinbrüchen eingesetzt. Es wurde jedoch bald erkannt, dass der Test auch für die Bewertung von abfallbasierten Rohmaterialien geeignet war und auch zur Trennung der Emissionsfraktionen von der Verbrennung und von den Rohmaterialien. Eine gemahlene Probe, z.B. Rohmischung oder eine Rohmaterialkomponente, wird in einem kleinen Ofen in einer bestimmten Zeit von Umgebungstemperatur auf ca. 750 °C erwärmt, wobei ein konstanter Volumenstrom des Trägergases durch die Probe strömt. Das Trägergas kann in beliebigen Mischungen aus Druckflaschen hergestellt werden. Die gasförmigen organischen (und anorganischen) Verbindungen, die ausgetrieben werden, werden mit dem Trägergas aus der Heizzone herausgeführt und an Messgeräte wie ein spezielles Massenspektrometer, einen Flammenionisationsdetektor oder andere Geräte weitergeleitet. Aus dem Messergebnis dieser Geräte kann die Emission des Materials in einem Zementofen berechnet werden. Die für diesen Labortest verwendeten Geräte wurden in regelmässigen Abständen validiert und zwar unter Verwendung anerkannter Referenzmethoden, z.B. Benzol mit EN13649 (Deutsche Institut für Normung 2015b).



FIGUR 1: Schematische Darstellung des Austreibungsversuches

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Grenzwerte für wesentliche organische Emissionen in Deutschland und der Schweiz

In allen europäischen Ländern, einschliesslich der Schweiz, werden die Emissionswerte als Masse pro Kubikmeter angegeben, unter den folgenden Bedingungen:

- Normalbedingungen: 0 °C, 1013 mbar, 1013 mbar
- Trockenes Abgas
- Bezugssauerstoffgehalt von 10 Vol.-%

Alle angegebenen Limits sind Tagesdurchschnittswerte. In Deutschland und der Schweiz gibt es auch Grenzwerte, die sich auf kürzere Messintervalle beziehen, z.B. Halbstundenmittelwerte in Deutschland, Stundenmittelwerte in der Schweiz. Das Problem dieser kurzfristigen Grenzen wird nicht behandelt.

Totaler organischer Kohlenstoff (TOC)

Deutschland definiert in der 17. BImSchV (BImSchV, §8) einen Grenzwert für TOC von 10 mg/m³ für Müllverbrennungsanlagen und dieser Wert wird auch für Zementwerke festgelegt (BImSchV, Anlage 3, 2.1). Der Klinkerbrennprozess ist kein reiner Verbrennungsprozess, sondern ein Materialumwandlungsprozess. Die Emission aus der Verbrennung wird durch die thermische Zersetzung organischer Komponenten des Rohstoffs überlagert und führt zu den entsprechenden rohstoffbedingten Mehremissionen von Kohlenmonoxid und organischen Verbindungen. Der Gesetzgeber hat dieser Tatsache Rechnung getragen und eine Ausnahme geschaffen (BImSchV, Anlage 3, 2.2.1). Die Behörden können höhere Grenzwerte für Zementöfen für die Emission von TOC festlegen, wenn diese Ausnahme aufgrund der Zusammensetzung der natürlichen Rohstoffe erforderlich ist und wenn ausgeschlossen werden kann, dass die Verbrennung von Abfällen zusätzlichen Emissionen verursacht. Das Wort "natürlich" ist in diesem Zusammenhang wichtig. Diese Ausnahme kann nur angewendet werden, wenn die zusätzliche Emission von den natürlichen Bestandteilen Kalkstein, Mergel, Ton usw. stammt und nicht von den Sekundärrohmaterialien oder der Verbrennung.

Das Problem dieser Verordnung bzw. der Ausnahmeregelung besteht nun darin, den Anteil der Emissionen aus der Verbrennung und aus den Rohmaterialien zu bestimmen. In den 80er Jahren oder noch früher gab es noch Öfen mit Vorwärmern und ohne Sekundärfeuerung und die später erläuterten TOC-Fractionen aus der Hauptflamme lagen meist unter oder sogar deutlich unter 10 mg/m³. Dies ist nicht mehr der Fall. Vorwärmeröfen haben heute meist eine Sekundärfeuerung (Ofeneinlauf und/oder Kalzinatoren) und es ist äusserst schwierig, wenn nicht gar unmöglich, die Anteile im Prozess zu bestimmen. Die Verwendung der Ausnahmeregelung müsste durch den Austreibungsversuch oder ein gleichwertiges Verfahren bewiesen werden.

Die TA Luft 2002 (TALuft, 2002; Abschnitt 5.4.2.3) berücksichtigt die Möglichkeit der Emission organischer Stoffe durch kontaminierte Rohstoffe mit „relevanten“ Gehalten an organischen Verbindungen. Danach sollen diese Stoffe dem Ofen über den Ofeneinlauf oder dem Kalzinator zugesetzt werden, um den organischen Anteil zu zerstören, dass er nicht an die Umwelt abgegeben wird (TALuft, 2002).

Die Schweiz hatte keinen Grenzwert für TOC und führte 2016 in der Luftreinhalteverordnung (LRV, 2018; Anlage 1, Punkt 114) einen hohen Wert von 80 mg/m^3 ein. Das Bundesamt für Umwelt (UVEK, 2016) begründet die Höhe dieser Grenze: „... kontaminierter Boden kann in allen Schweizer Zementwerken als Rohmaterialersatz verwendet werden“. Die Schweiz erlaubt also die Verwendung von Abfällen mit kritischen Verbindungen als Rohmaterialersatz, wenn die organischen Substanzen bestimmte Konzentrationen nicht überschreiten, z.B. PCB 10 mg/kg (Schweizer Bundesrat, 2018; Art. 24 und Anhang 4, Ziffer 1.1). Die Mengen werden durch die Konzentration bestimmter Schwermetalle im Klinker und durch die Bestimmung begrenzt, dass Rohmehlsubstitute nicht mehr als 5 Gew.-% der Gesamtmenge an Rohmaterial und Rohmehlkorrekturstoffen ausmachen dürfen.

Benzol

In beiden Ländern wird Benzol als krebserregender Stoff eingestuft und hat einen Grenzwert von 5 mg/m^3 .

Polychlorierte Dibenzo-p-Dioxine und Dibenzofurane (PCDD/PCDFs)

Die Emission von polychlorierten Dibenzo-p-Dioxinen und Dibenzofuranen ist in Deutschland und der Schweiz gleichermassen geregelt. Die Emissionen von Dioxinen und Furanen, ausgedrückt als Summe der toxischen Äquivalente nach EN 1948-1, dürfen den folgenden Werte nicht überschreiten: $0,1 \text{ ng/m}^3$.

Kohlenmonoxid 211 (CO)

BImSchV (17.BImSchV, 2013; Abschnitt 2.4) definiert in Deutschland keinen Grenzwert für Zementwerke. Ein Grenzwert kann von den örtlichen Behörden in Abhängigkeit von den spezifischen Bedingungen des Zementwerks definiert werden.

In der Schweiz ist im Abschnitt der Verordnung über den Luftreinhalteverordnung in Zementwerken (LRV, 2018; Anlage 1, Ziffer 119) weder eine kontinuierliche Messung noch ein Grenzwert für diesen Schadstoff definiert.

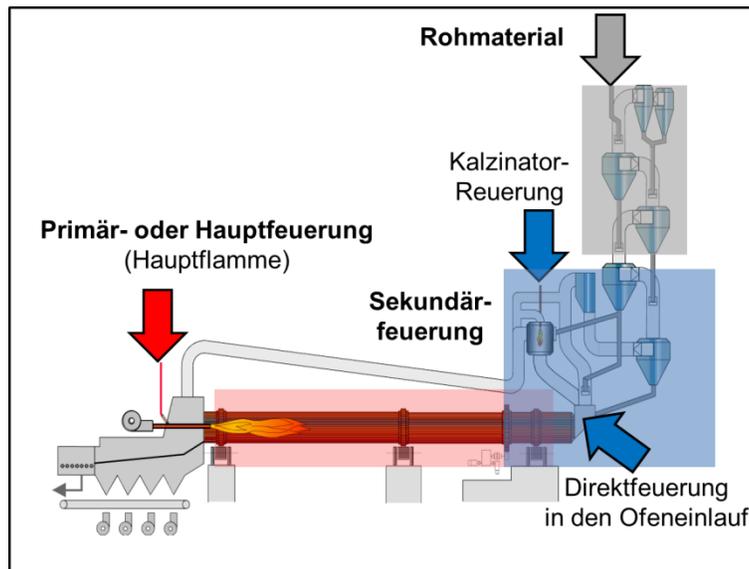
3.2 Aufgabepunkte für Brennstoffe und Rohstoffe

In modernen Zementöfen mit Vorwärmer können Brennstoffe an zwei Stellen zugeführt werden, nämlich in die Hauptfeuerung (Hauptflamme) und in die Sekundärfeuerung (Ofeneinlass und/oder Kalzinator).

Die Brennstoffverteilung ist abhängig von der Ausführung des Ofens. Bei Vorwärmöfen ohne Kalzinator können bis zu 15 bis 20 % des gesamten Wärmeverbrauchs dem Ofen-

einlauf zugeführt werden. Bei Vorwärmöfen mit Kalzinator und Tertiärluft können 40 bis 60 % des Wärmeverbrauchs im Kalzinator erzeugt werden. Es ist auch möglich, zusätzlich stückige Brennstoffe bis ca. 10% direkt in den Ofeneinlauf zusätzlich aufzugeben, wobei der Gesamteinsatz der Sekundärfeuerung (Ofeneinlauf und Kalzinator) 40 bis 60% nicht überschreiten darf.

Nach dem Mahl- und Trocknungsprozess werden die Rohmaterialien dem Vorwärmer zugeführt (Rohmehl). In seltenen Fällen werden auch (Abfall-)Rohmaterialkomponenten direkt in den Ofeneinlauf eingebracht. Dabei handelt es sich um Komponenten, die durch organische Verbindungen (z.B. abfallbasierte Komponenten) oder natürliche Komponenten verunreinigt sind und die zu hohen Emissionen führen würden. Wie in 3.3 dargestellt, sollten solche Rohmaterialien mit hoher TOC-Freisetzung am Ofeneinlauf (bei ca. 1100 C) zugegeben werden, so dass die organischen Schadstoffe zerstört werden und nicht verdampfen und beim Erhitzen im Vorwärmer abgegeben und dann emittiert werden.



FIGUR 2: Aufgabepunkte von organischen Verbindungen

3.2.1 Maximaler Brennstoffeinsatz

a.) Hauptflamme

Im Bereich der Hauptflamme wird das Material zu Klinker gesintert. Dies erfordert eine hohe Temperatur in der Flamme (Spitzentemperatur: ca. 2000 °C). Das bedeutet aber auch, dass ein Brennstoff oder ein Brennstoffgemisch mit hohem Heizwert erforderlich ist. Abfallbasierte Brennstoffe haben oft mittlere oder sogar niedrige Heizwerte und reduzieren damit die Verbrennungstemperatur aufgrund ihres Wasser-(Feuchtigkeits-) Gehalts und/oder ihres hohen Aschegehalts. Als Richtwerte für den maximal möglichen Eintrag von Wasser und Asche sind folgende Werte angegeben, mit der im Drehofen

noch eine ausreichend heisse Flamme erzeugt werden kann. Der in der Tabelle angegebene maximale Wasser- und Aschegehalt kann nicht kumuliert werden.

TABELLE 1: Maximaler Eintrag von Wasser und Asche

Ofentyp	Wasser kg H ₂ O/t Klinker	Asche kg Asche/t Klinker
Vorwärmofen ohne Kalzinator	0.10	0.35
Vorwärmofen mit Kalzinator und Tertiärluft	0.05	0.15

b.) Sekundärfeuerung (Ofeneinlauf und Kalzinator)

In Sekundärfeuerungen, ob direkt in den Ofeneinlauf oder über einen Kalzinator, werden in Deutschland und der Schweiz überwiegend abfallbasierte Brennstoffe eingesetzt. Diese Brennstoffe sind oft grobkörnig, sogar stückig (z.B. Reifen), oft inhomogen und können viel Feuchtigkeit und Asche enthalten. Der Einsatz von Brennstoffen in eine Sekundärfeuerung ist daher begrenzt, mit den folgenden ungefähren Richtwerten:

- Öfen ohne Kalzinator; Input in den Ofeneinlauf
 - Stückige Brennstoffe (z.B. Reifen): maximal ca. 10 bis 15 % Ersatz bezogen auf den Gesamtwärmebedarf (Primär- und Sekundärfeuerung) des Ofens.
 - Feststoffe < 50 (mm): maximal ca. 20 % Substitution; (Beispiel: Kunststoff)
- Öfen mit Zyklonvorwärmer, Kalzinator und tertiärem Luftkanal
 - Feststoffe < 50 (mm): 30 (%) Substitution (ca. 50 % des Wärmebedarfs des Kalzinators)
 - Zusätzlich maximal 10 % Ersatz durch stückige Brennstoffe, die dem Ofeneinlauf zugeführt werden.
 - Flüssigkeiten: bis zum maximalen Wärmebedarf des Kalzinators (40 bis 50 % des gesamten Wärmebedarfs des Ofens)

3.2.2. Inhomogenität der abfallbasierten Brennstoffe

Wie bereits erwähnt, sind die eingesetzten Brennstoffe sehr oft inhomogen. Insbesondere bei Brennstoffen auf Abfallbasis schwankt der Heizwert aufgrund von inhomogener Zusammensetzung, Agglomeration usw. sehr oft. Die erforderliche Homogenität von Brennstoffen auf Abfallbasis, die der Haupt- oder Sekundärflamme zugeführt werden, hängt von den folgenden Faktoren ab:

- Kurzfristige Schwankungen des Heizwertes (kurzfristig = Minuten)
- Kurzfristige Schwankungen des Massenstroms in den Ofen, welche von der Qualität des Brennstoffs und des Dosiersystems (kurzfristig = Minuten) bestimmt werden.

- Substitutionsrate des abfallbasierten Brennstoffs (Anteil am Wärmeverbrauchs des Ofens)

Der kombinierte Einfluss der ersten beiden Faktoren führt zu einer Variation der Wärmezufuhr in das Ofensystem, wobei die Variation der gesamten Wärmeeinbringung in den Ofen unter einem bestimmten Wert liegen muss. Bei höheren Schwankungen sind Auswirkungen durch Inhomogenität zu erwarten (z.B. CO-Bildung, erhöhter Wärmebedarf, reduzierte Produktionskapazität, höhere Schwefelzyklen....).

Es gilt folgende Faustregel:

Prozentuale Variation des Wärmeeintrags x Prozentsatz der Substitution < 100 %.

wobei:

% Variation ~ (Maximum - Minimum) / Mittelwert in %

% Variation Wärmeeintrag = Schwankung Heizwert + Schwankung Massenstrom

Beispiel:

25 % Substitution: < 4 % Variation des Wärmeeintrags

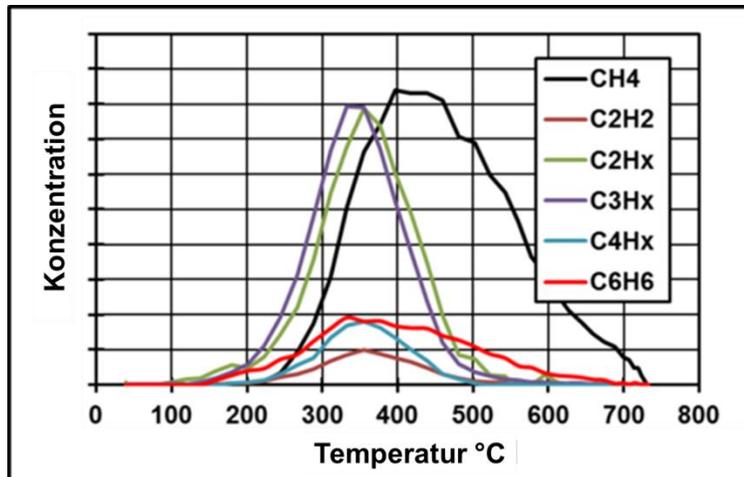
5 % Substitution: < 20 % Variation des Wärmeeintrags

3.3 Organischen Emissionen aus Rohmaterialien

Zwischen 1993 und 2010 wurden etwa 2000 Proben mit dem Austreibungsversuch untersucht, wobei etwa 2/3 der Proben abfallbasiert Materialien waren. Es stellte sich heraus, dass sich das Verhalten der abfallbasierten Rohstoffe zum Teil deutlich von dem der "natürlichen" Materialien (Kalkstein, Mergel, Schiefer usw.) unterschied, wie im Folgenden dargestellt wird.

3.3.1 Organische Emissionen aus „natürlichen“ Rohmaterialien

„Natürliche“ Rohmaterialien (Kalkstein, Mergel, Ton, ...), welche für die Zementproduktion verwendet werden, enthalten unterschiedliche Konzentrationen an organischen Verbindungen, die teilweise in recht komplizierte Strukturen im Rohmaterial eingebettet sind. Wird ein solches Rohmaterial oder eine solche Rohmaterialmischung in einem Vorwärmer eines Zementofens erwärmt, so verdampfen diese organischen Bestandteile nicht einfach aus dem Ausgangsmaterial, sondern es werden einfachere Verbindungen im Temperaturbereich zwischen 300 und 600 °C abgespalten („Cracking“) und am Kamin emittiert. Das bedeutet zum Beispiel, dass im Rohmehl (gemahlene Rohmaterialmischung) kein Benzol nachgewiesen werden kann, sondern es entsteht erst beim Erwärmen des Materials (Waltisberg, 1998). Die folgende Abbildung zeigt die Entwicklung verschiedener organischer Verbindungen aus einem Rohmehl.



FIGUR 3: Entwicklung organischer Verbindungen aus einem Rohmehl, untersucht mit dem Austreibungsversuch

"Natürliche" Rohstoffmischungen oder deren Einzelkomponenten emittieren etwa die in Tabelle 2 aufgeführten Verbindungen (Prozentsatz des TOC).

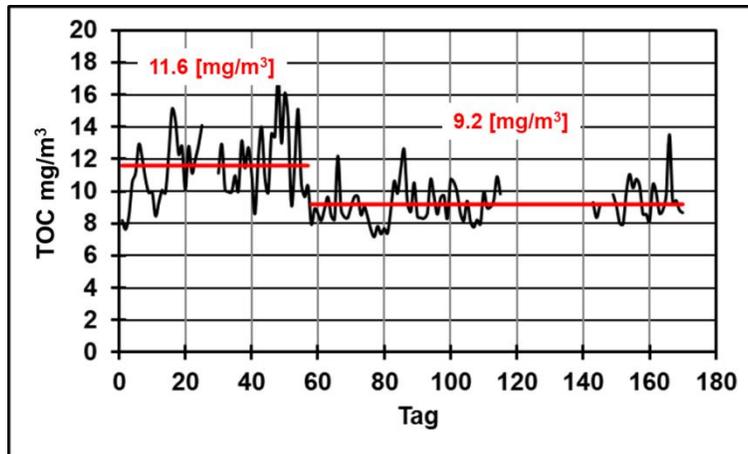
TABELLE 2: Emittierte Verbindungen

Verbindung	% von TOC
Methan	20 bis 40
C ₂ -Verbindungen	25 bis 35
C ₃ -Verbindungen	20 bis 30
C ₄ -Verbindungen	< 6 bis 8
Benzol	„wenig“ bis 8“
BETX ²	„wenig“ bis 12

Naphthalin konnte bei einigen Messungen in Spuren nachgewiesen werden. Die maximalen Emissionen lagen im Bereich von 0,2 bis 0,3 mg/m³. Andere polyaromatische Kohlenwasserstoffe sowie chlorierte Kohlenwasserstoffe wurden überhaupt nicht nachgewiesen, d.h. sie waren nicht vorhanden oder die Konzentrationen lagen unter der Nachweisgrenze (< 0,05 mg/m³).

Steinbruchuntersuchungen haben gezeigt, dass sich je nach Abbaugelände, Veränderungen im durchschnittlichen Gehalt an organischen Verbindungen und dadurch auch in den organische Emission auftreten kann. Erfolgt der Abbau jedoch in einem bestimmten engen Bereich des Steinbruchs, schwankt der Gehalt relativ gering (Figur 4). Grössenänderungen des organischen Gehalts können aber auftreten, wenn Materialien aus verschiedenen Steinbrüchen und/oder Steinbruchschichten miteinander vermischt werden.

² Summe von Benzol, Ethylbenzol, Toluol und Xylol



FIGUR 4: TOC-Emission eines Zementofens mit leichter Änderung des Emissionsniveaus in Abhängigkeit von der Abbauposition im Steinbruch.

In einem Schweizer Werk wurde Mergel aus zwei verschiedenen Schichten mit Kalkstein vermischt. Die obere Mergelschicht emittierte etwa das Dreifache der Menge der unteren Schicht. Die Anlage mischte je nach Abbauphase unterschiedliche Mengen dieser beiden Mergel. Da immer eine Produktionsmenge von ca. 10 Tagen mit dem Kalkstein vermischt wurde, wurden zwischen den einzelnen Mischperioden unterschiedliche Emissionswerte gemessen, wobei innerhalb der 10-Tage-Periode die Emission aus dem Rohgemisch nur geringfügig schwankte.

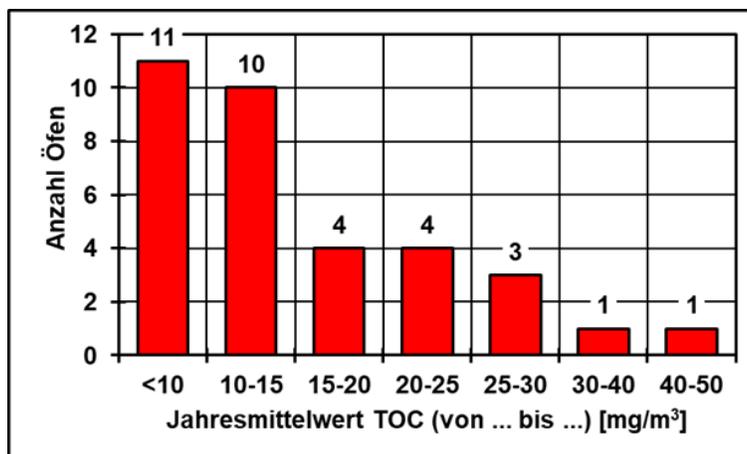
Rund 600 analysierte Proben aus aller Welt mit dem Austreibungstest (Waltisberg, 1998) haben gezeigt, dass die TOC-Emissionen aus den "natürlichen" Rohmaterialmischungen zwischen vernachlässigbaren Werten und etwa 60 bis 80 mg/m³ liegen. In sehr wenigen Einzelfällen wurden auch höhere Emissionen festgestellt, in einem Fall wurde mit dem Austreibungsversuch eine Emission von über 3000 mg/m³ berechnet, was auch durch Emissionsmessungen im Werk bestätigt wurde.

Die Emissionen aus den Rohstoffmischungen der Schweizer Zementwerke liegen im Durchschnitt bei zwischen 20 und 25 mg/m³, aber es gibt einzelne Komponenten, hauptsächlich Mergel, die Emissionen von bis zu etwa 30 bis 50 mg/m³ aufweisen können. Wenn, aus irgendeinem Grund, mehr Mergel in der Mischung verwendet wird, werden die Emissionen 20 bis 25 mg/m³ überschreiten.

Proben aus Deutschland zeigten ähnliche organische Emissionen wie Schweizer Proben. Die Anzahl der untersuchten Werke ist jedoch zu gering (5 von ca. 40 Werken), um einen Durchschnittswert für Deutschland zu erhalten. Auch in Deutschland gibt es wahrscheinlich Steinbrüche mit einer höheren TOC-Emission.

Der Verein der Deutschen Zementindustrie (VDZ, 2019; Sektion 5.6) hat für 2018 die Jahresmittelwerte des emittierten organischen Kohlenstoffs (TOC) im Reingas von 34 Werken veröffentlicht. Figur 5 zeigt die Messwerte, die aus der VDZ-Veröffentlichung herausgelesen wurden, unterteilt in Emissionsklassen (Emissionen von/bis). Die Figur

zeigt, dass die Mehrheit der deutschen Zementwerke mit ihrem Jahresmittelwert den Grenzwert von 10 mg/m^3 überschreitet. Wenn die Tagesmittelwerte, für die der Grenzwert definiert ist, genommen werden könnten (nicht verfügbar), wäre die Anzahl der Werke noch höher. In Deutschland muss daher die überwiegende Mehrheit der Zementwerke von der Ausnahmeregelung Gebrauch machen. Die Ausnahme besagt jedoch, dass eine Erhöhung des Grenzwertes nur zulässig ist, wenn diese erhöhte Emission durch die "natürlichen" Rohmaterialien verursacht wird, und genau hier liegt das Hauptproblem, nämlich die Trennung der Emissionsfraktionen vom Rohmaterial von jenen aus dem/den Brennstoff(en) und insbesondere auch von jenen der abfallbasierten Brennstoffen und Rohmaterialien. Dies könnte z.B. durch die Bestimmung des TOC-Emissionswertes mit dem Austreibungsversuch oder einem ähnlichen Versuch erfolgen. Daher werden die Ausnahmen bis heute ohne genaue Kenntnis der Ist-Situation gewährt, da es kein anerkanntes Bewertungsverfahren gibt, mit dem die einzelnen Emissionsanteile ermittelt werden können. Es wird daher vom Autor angenommen, dass höhere Emissionswerte nicht immer durch die "natürlichen" Rohmaterialien, sondern auch durch die Brennstoffe oder abfallbasiertem Rohmaterial verursacht werden.



FIGUR 5: TOC-Emissionen der deutschen Zementwerke 2018 (VDZ, 2019).

3.3.2 "Abfallbasierte" Rohmaterialien und ihre Emissionen

Im Gegensatz zu "natürlichen" Rohmaterialien werden organische Verbindungen in abfallbasierten Rohmaterialien in der Regel nur im Ausgangsmaterial adsorbiert. Adsorption ist die Bindung von Atomen, Ionen oder Molekülen aus einem Gas, einer Flüssigkeit oder einem gelösten Feststoff an eine Oberfläche. Daher verdampfen die enthaltenen organischen Verbindungen in der Regel bereits bei niedrigen Temperaturen unter $400 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $600 \text{ }^\circ\text{C}$ und werden nicht oxidiert. Wichtig ist, dass sie nicht in eine Temperaturzone im Ofensystem gelangen, in der sie zerstört werden könnten. Dieses Verhalten ist symptomatisch für viele organische Verbindungen, die mit dem Austreibungsversuch (Waltisberg, 1998) untersucht wurden und entweder verwendet oder auf einen mögli-

chen Einsatz in Zementwerken getestet wurden. Die folgende Tabelle fasst die Ergebnisse einiger der Untersuchungen zusammen, die das Verhalten der getesteten Proben betreffen und nicht auf den betreffenden Stoff generell übertragbar sind. So zeigten beispielsweise auch Proben von Eisenkorrekturkomponenten sehr kleine und vor allem keine kritischen Emissionen.

TABELLE 3: Einige Ergebnisse von untersuchten abfallbasierten Rohstoffen

Untersuchtes abfallbasiertes Rohmaterial	Beobachtete Emissionen
Kontaminierte Böden	Sehr inhomogen, meist Strukturen aus Ölen oder Benzin, teilweise kritische chlorierte Schadstoffe, auch Cyanverbindungen wurden nachgewiesen.
Reinigungsgut von der Strasse, teilweise auch von der Entleerung der Strassenabläufe	BETX (Benzol, Ethylbenzol, Toluol, Xylol)
Giessereisand	Nicht chlorierte Furane
Eisenkorrekturkomponenten aus der Chemieindustrie	Chlorierte Benzole (Monochlor-/ Dichlorbenzol)
Kalkhydrat (Abfall)	Acetylen und BETX (Benzol, Ethylbenzol, Toluol, Xylol)
Flugasche aus Kraftwerken	Benzol- und Phenolstrukturen
Materialien aus der chemischen Industrie	BETX (Benzol, Ethylbenzol, Toluol, Xylol), chlorierte Benzolverbindungen und Phenole, polyaromatisch Kohlenwasserstoffe (PAKs), polychloriert Biphenyle (PCBs), etc.
Auskleidung von Elektrolysezellen von Aluminiumschmelzöfen	Cyanverbindungen

Deutschland berücksichtigt die Möglichkeit der Emission organischer Stoffe durch kontaminierte Rohmaterialien mit „relevanten Gehalten“ an organischen Bestandteilen. Diese Materialien sollten dem Ofeneinlass oder dem Kalzinator zugegeben werden (siehe 3.). Der kritische Punkt ist die Definition des "relevanten Gehalts" in kontaminierten Rohmaterialien. Dieser Ausdruck kann von den Behörden in Bezug auf den Stoff und seine Konzentration sehr unterschiedlich interpretiert werden. Ein negatives Beispiel für eine solche Entscheidung ist sicherlich der "Körtschitztal-Fall" in Österreich (siehe Abschnitt 3.3.2 unten).

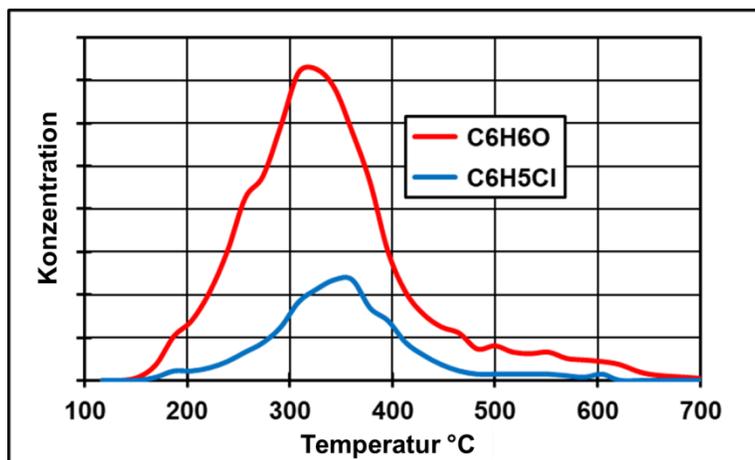
Die Schweiz erlaubt jedoch die Verwendung von Abfallrohmaterialstoffen mit gefährlichen Verbindungen als Rohmaterialersatz, auch bis zu einem PCB-Gehalt von 10 mg/kg (siehe 2.1.2). Die Autoren halten diese Schweizerische Verordnung (Schweizer Bundes-

rat, 2018) für sehr gefährlich und haben ihre Bedenken bereits der Schweizer Regierung mitgeteilt, bisher ohne Erfolg.

Fallstudien zu halogenierten aromatischen Emissionen aus Abfallrohstoffen

a.) Monochlorbenzol (C_6H_5Cl)

Bei einer jährlichen Überprüfung der organischen Emissionen eines Zementwerkes wurde die Verbindung Monochlorbenzol (C_6H_5Cl) im Abgas gemessen. Die Untersuchung mit dem Austreibungsversuch am Rohmehl und schliesslich an der Eisenkorrekturkomponente (Abfälle aus der chemischen Industrie) ergab eine Austreibung von Monochlorbenzol aus der verwendeten Komponente und zusätzlich auch von Phenol im Temperaturbereich zwischen 200 und etwa 600 °C (Figur 6). Eine spätere chemische Analyse des Lieferanten, einer chemischen Industrie, bestätigte dieses Erkenntnis. In diesem Fall wurde beispielsweise das Monochlorbenzol bereits bei relativ niedrigen Temperaturen in der Rohmehlmühle und/oder in den oberen Zyklonstufen aus der Eisenkorrekturkomponente verdampft. Die beiden Komponenten wurden daher nicht oxidiert, die Temperatur war zu niedrig, und die Schadstoffe wurden emittiert.



FIGUR 6: Austreibungsversuch an einer Eisenkorrekturkomponente

b.) HCB-Emissionen und Verschmutzung durch die Zerstörung von HCB-Abfall

Im März 2014 fand die Agentur für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit in Lebensmitteln (Milchprodukte und Fleisch) aus dem Görtschitztal Hexachlorbenzol (HCB; POP), das die Lebensmittelgrenzwerte überschreitet (Land Kärnten 2015a,b). Der Ursprung der Kontamination war die Entsorgung von mit HCB verunreinigtem Blaukalk in einem Zementofen und die damit verbundenen Freisetzen. Der HCB-kontaminierte Blaukalk stammt aus einer Deponie eines Organochlorunternehmens. (Donau Chemie). Blaukalk ($Ca(OH)_2$), ein Nebenprodukt der Acetylenherstellung, wurde zwischen 1952 und 1981 zusammen mit HCB und anderen chlorierten kohlenwasserstoffhaltigen Schlämmen aus

der Produktion von organochlorhaltigen Lösungsmitteln auf einer Deponie der Donau Chemie in der Gemeinde Brückl im Görtschitztal in Österreich entsorgt (Funk et al. 2015; Land Kärnten 2015a,b; Wikipedia 2019). Im Rahmen der ab 2011 durchgeführten Deponiesanierung wurde nach einer öffentlichen Ausschreibung ein Zementwerk für die thermische Entsorgung des Materials beauftragt. Nach Angaben des Abfallstofflieferanten Donau Chemie war eine Entsorgung bei hohen Temperaturen über 800 °C erforderlich. Ein Bericht der Landesbehörde Kärnten (Land Kärnten 2015a,b) ergab, dass 95-% der POPs in die Rohmühle eingespeist wurden. Die veröffentlichten Fakten und Zahlen belegen weiter, dass in diesem Fall die Unwissenheit über den Zementprozess wahrscheinlich zu diesen Problemen geführt hat.

1. Das HCB ist im Grundmaterial Blaukalk nur schwach gebunden und hat einen Siedepunkt zwischen 323 und 326 °C. Mit diesem Siedepunkt verdampft die Verbindung aus dem Blaukalk in der Rohmehlmühle und/oder in der obersten Stufe des Vorwärmers.
2. Bei laufendem Betrieb der Mühle (sogenannter Verbundbetrieb) wurde ein (grosser) Teil der Verbindung auf dem Rohmehl adsorbiert und in den Prozess zurückgeführt. Dadurch wurde für HCB ein Kreislauf zwischen den oberen Zyklonstufen und dem Filtersystem in diesem Betriebsmodus aufgebaut. Erfahrungsgemäss bauen sich solche Zyklen auch in Zementwerken für andere Verbindungen mit ähnlichen Persistenz- und Siedepunkten auf, z.B. polychlorierte Biphenyle, Dioxine.
3. Bei Stillstand der Mühle (sog. Direktbetrieb) war die Adsorption wesentlich geringer und es kam zu einer hohen Emission von HCB.

Die veröffentlichten Messungen und Schätzungen bewiesen den Verdampfungsprozess: 100.000 t Blaukalkabfälle mit 430 - 750 kg HCB wurden in den Zementofen eingebracht und es wurde geschätzt, dass 170 - 310 kg HCB (worst case: 500 kg HCB) desorbiert und über einen Zeitraum von 10 - 13 Monaten an die Umwelt abgegeben wurden (Land Kärnten 2015a,b). Am 16. Dezember 2014 wurde die Genehmigung der Landesregierung für die Wiederverwertung/Entsorgung von HCB-kontaminiertem Blaukalk aus dem Zementwerk zurückgezogen und die Zementproduktion ohne Blaukalk am 13. Februar 2015 wieder aufgenommen. Der Fall Görtschitztal zeigt eine wesentliche Tatsache: Organische Verbindungen alternativer Rohstoffkomponenten, die über den Rohstoffpfad in das Ofensystem transportiert werden, verdampfen während des Aufheizprozesses, werden nicht oxidiert/zerstört werden, sondern schliesslich zu einem grossen Teil am Kamin emittiert. Der Fall zeigt auch, dass der Zementofen zwar in der Lage gewesen wäre, HCB zu zerstören, wenn das Material am Ofeneinlass bei 1100 °C zugeführt worden wäre. Es wurde jedoch der einfachste und billigste Aufgabepunkt gewählt, obwohl ein einfaches Verständnis des Prozesses eigentlich dagegen sprach.

Eine Regierungskommission stellte Fehler des Zementunternehmens, der zuständigen Behörde sowie von Experten und Sachverständigen fest (Funk et al. 2015). Der Fall zeigt, dass trotz der technischen Möglichkeiten einer Anlage Abfälle zu vernichten, das Unternehmen geschultes Personal benötigt, um den Prozess zu verstehen und den richtigen Aufgabepunkt auszuwählen. Auch die zuständige Behörde ist gescheitert. Während der vollständigen Zerstörung wurde die Überwachung von HCB von der zuständigen Behörde nicht gefordert (Funk et al. 2015), da bei den Pilotversuchen kein HCB in Emissionen festgestellt wurde. Während den Versuchen wurde jedoch die entsprechende Hochtemperatur-Zufuhrstelle verwendet. Daher ist für den vollständigen POP-Vernichtungsversuch für alle Arten von Technologien eine robuste Überwachung erforderlich (Weber 2007). Für die Zerstörung von POPs in Verbrennungsanlagen, Zementöfen und ähnlichen Anlagen mit direkter Luftemission sollte eine kontinuierliche Probenahme von POPs und Dioxinproben erforderlich sein (Reinmann et al. 2010).

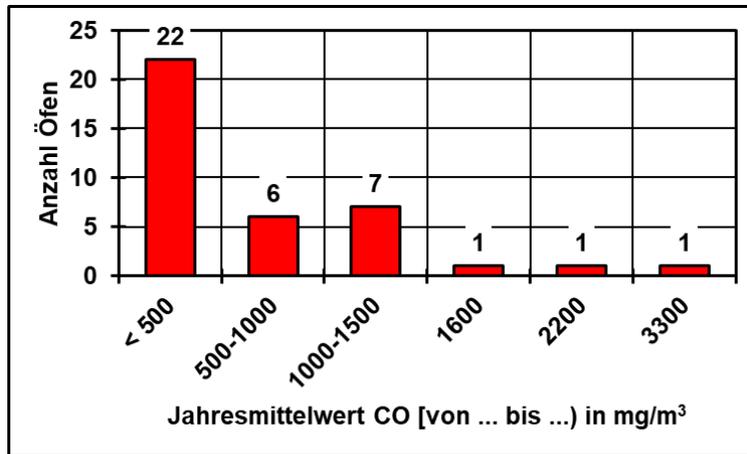
3.4 Einfluss der Verbrennung auf die Emissionen

3.4.1 Hauptfeuerung

Für das Sintern des Rohmaterials zu Klinker ist eine Temperatur von 1450 °C erforderlich. Die Wärme (Strahlungswärme) wird von einer Flamme mit einer maximalen Temperatur von ca. 2000 °C geliefert. Im rotierenden Teil des Ofens bleibt das Gas mindestens 5 bis 6 Sekunden lang auf einer Temperatur über 1100 °C und aufgrund der Klinkerqualität muss die Verbrennung in der Sinterzone des Drehrohrofens ebenfalls mit Luftüberschuss durchgeführt werden. Dies sind optimale Bedingungen für die Oxidation von organischen Verbindungen. Eigene Untersuchungen am Ofeneinlauf (Übergangsbereich Drehofen / Vorwärmer) an mehreren Öfen haben gezeigt, dass alle organischen Substanzen in der Hauptflamme oxidiert wurden und keine organischen Verbindungen, insbesondere keine chlorierten organischen Verbindungen, nachgewiesen werden konnten.

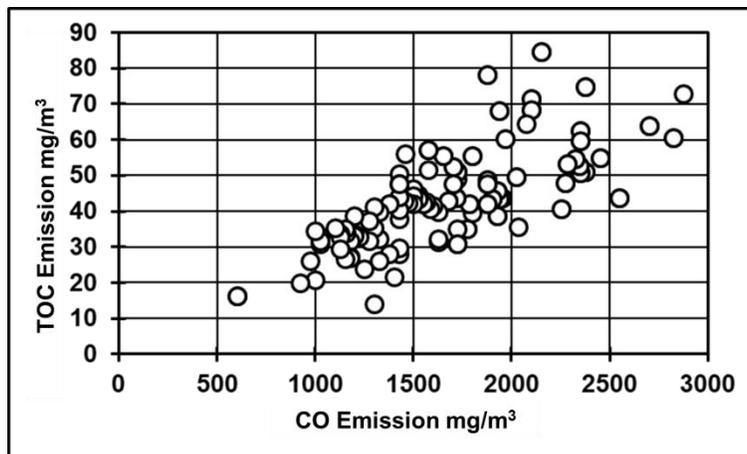
3.4.2 Sekundäre Feuerung

Untersuchungen mit dem Austreibungsversuch haben gezeigt, dass aus den Rohmaterialien der Zementwerke wenig Kohlenmonoxid produziert wird. Bis auf wenige Ausnahmen liegt die maximale Konzentration aus den Rohstoffmischungen bei etwa 500 (mg/m³). Die Auswertung der Jahresmittelwerte der Emissionen von Kohlenmonoxid in Deutschland im Jahr 2018 (VDZ, 2019; Abschnitt 5.6) zeigt, dass einige Zementwerke diesen Wert deutlich überschreiten müssen (Bild 7). Es sei auch darauf hingewiesen, dass es sich hierbei um jährliche Durchschnittswerte der Werke handelt. Kurzfristige Emissionen (z.B. Tagesdurchschnitt) können erheblich sein. Ein Teil dieser Schadstoffemissionen muss daher aus der Verbrennung stammen, wahrscheinlich hauptsächlich aus der Sekundärfeuerung.



FIGUR 7: CO-Emissionen der deutschen Zementwerke 2018 (Daten VDZ, 2019).

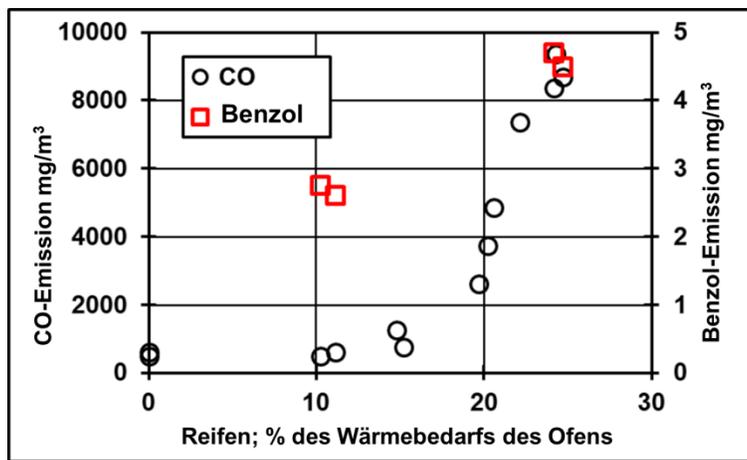
Die Tagesmittelwerte der einzelnen deutschen Zementwerke von 2008 bis 2010 wurden von Schönberger und Waltisberg (2014) ausgewertet. Die Analysen zeigten, dass in einigen Anlagen der Input für die Sekundärfeuerung wahrscheinlich zu hoch und/oder die Fluktuation zu hoch war. Die Figur 8 zeigt ein solches Beispiel. In dieser Anlage werden Reifen verbrannt und die 5-Tage-Durchschnitte zeigen sehr hohe CO- und TOC-Emissionen sowie eine grosse Bandbreite von Schwankungen. Ein solches Verhalten der Emissionen kann in keinem Fall eine Ursache für Emissionen aus den Rohmaterialien haben. Hier werden Reifen unter reduzierenden Bedingungen mit entsprechendem CO und TOC-Emissionen verbrannt.



FIGUR 8: Emissionsmessung in einem Zementwerk mit Reifenverbrennung im Ofeneinlauf

a.) Sekundärfeuerung - Direkte Feuerung am Ofeneinlauf

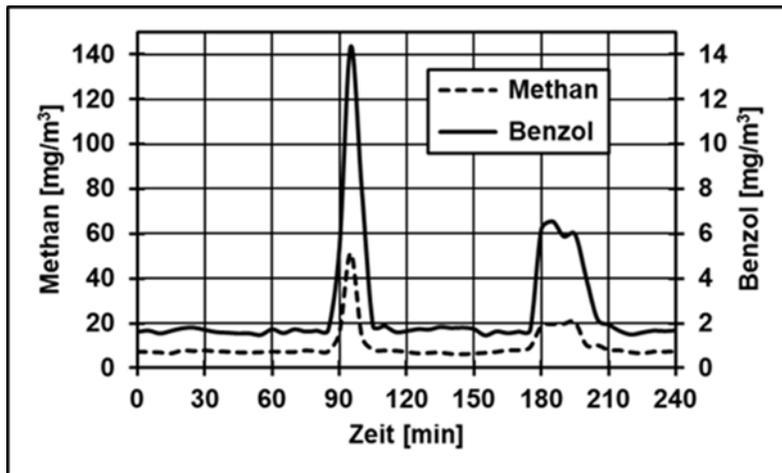
Bei einer der ersten Reifenverbrennungen in einem deutschen Zementwerk Mitte der 80er Jahre wurde festgestellt, dass sich die Emission von Kohlenmonoxid mit der Anzahl der Reifen bzw. mit dem Anteil der Reifen am Wärmebedarf des Ofens deutlich änderte (FIGUR 9). Insbesondere wurde ein massiver Anstieg der CO-Emissionen über etwa 15 und 20 % des Wärmebedarfs des Ofens beobachtet. Ein Anstieg der Emissionen von organisch gebundenem Kohlenstoff (TOC) und Benzol wurde ebenfalls vermutet, aber ein entsprechendes TOC-Messgerät war nicht verfügbar. Es wurde beschlossen, nur zwei kurze Messungen der Benzol-Emission mit Kohlenstoffröhrchen durchzuführen (Absorption an Aktivkohle). Der Verdacht wurde bestätigt. Die später genauer gemessene Benzolemission lag zwischen 2,5 und 3,5 mg/m³ bei weniger als 15 % oder keinem Reifeneinsatz. Dieser Anteil stammt nicht von den Reifen, sondern von den Rohmaterialien, wie spätere Untersuchungen gezeigt haben. Die Emissionen stiegen jedoch auf ca. 4,5 bis 5,5 mg/m³ bei 20 % des Wärmebedarfs an und lagen so über den gesetzlichen Grenzwerten in Deutschland oder der Schweiz von 5 mg/m³.



FIGUR 9: Emission von CO (Mittelwert über ca. 8 h) und von Benzol (Punktmessung) in Abhängigkeit vom Anteil der Reifenverbrennung am Gesamtwärmebedarf des Ofens

In einem späteren Experiment in einem anderen Zementwerk wurde das Problem der Reifenzufuhr in den Ofeneinlauf untersucht. In einem kurzen Experiment wurde die "Überfütterung" mit Reifen untersucht, d.h. zu viele Reifen wurden kurzfristig aufgegeben. Die Signale der Emissionen wurden mit einem speziellen Massenspektrometer kontinuierlich aufgezeichnet. Im Normalbetrieb (mit 1 gekennzeichnet) wurden keine zusätzlichen Emissionen der Sekundärfeuerung festgestellt. Die gemessenen organischen Emissionen stammen aus den Rohmaterialien. In der "Überfütterungszeit" der Reifen (mit 2 gekennzeichnet) stiegen insbesondere die organischen Komponenten Methan

und Benzol stark an. Andere Komponenten (z.B. C₂-, C₃-Verbindungen) nahmen nur geringfügig zu.



FIGUR 10: „Überfütterungsversuch“

Ähnliche Tests in anderen Werken mit anderen Abfällen zeigten, dass materialspezifische Verbindungen zunahm, wie z.B. Benzol und Styrol bei Polystyrol-Abfällen.

b.) Sekundärfeuerung - Kalzinatorfeuerung

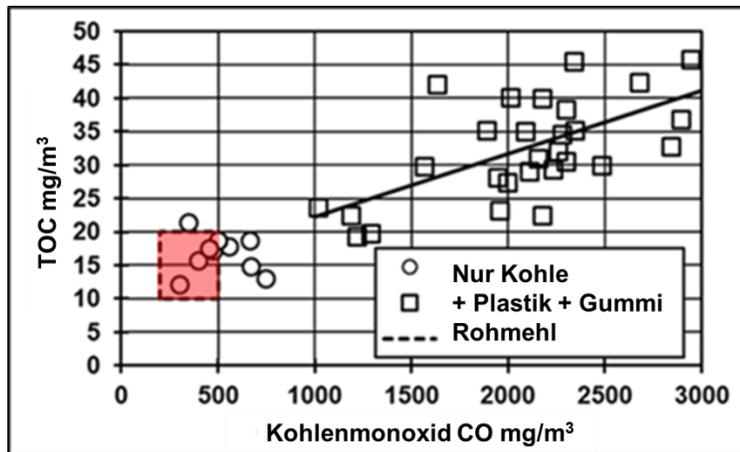
Der Kalzinator eignet sich besonders für die Zugabe von abfallbasierten Brennstoffen, die auch grobkörnig sein können und viel Asche und Wasser enthalten (siehe 3.2.1). Sehr oft sind diese Materialien ebenfalls inhomogen. In Kalzinatoren wird meist die so genannte stufenweise Verbrennungstechnik („staged combustion“) zur teilweisen Reduktion von Stickstoffmonoxid aus dem rotierenden Ofenteil eingesetzt. In einer Verbrennungszone im Kalzinator wird ein Teil des Brennstoffs unter Luftmangel, d.h. unter reduzierenden Bedingungen, verbrannt. Das Stickstoffmonoxid (NO) reagiert mit Kohlenmonoxid (CO) und bildet molaren Stickstoff (N₂) und Wasserdampf (H₂O). Anschließend wird das Kohlenmonoxid in einer Nachverbrennungszone oxidiert. Diese Nachoxidation erfordert jedoch genügend Luft, die an der richtigen Stelle zur Verfügung stehen muss, die richtige Brennstoffverteilung und -menge haben muss, etc. Dies ist bei vielen Kalzinatoren nicht der Fall, und als Folge werden Kohlenmonoxid (CO) und andere organische Verbindungen aus dem Kalzinator freigesetzt.

In einem Zementwerk wurden etwa 50 % des Wärmeverbrauchs im Kalzinator mit Kohle erzeugt. Aus der Rohstoffanalyse mit dem Austreibungstest (Waltisberg; 1998) wurden folgende Emissionen prognostiziert (Quadrat):

- CO: $350 \pm 150 \text{ mg/m}^3 \pm 150 \text{ mg/m}^3$
- TOC: $15 \pm 5 \text{ mg/m}^3 \pm 5 \text{ mg/m}^3$

Beim Betrieb mit Kohle wurden die dargestellten Emissionen (Kreise) gemessen (Tagesmittelwerte). Dann wurde ein Teil der Kohle, etwa 30 % des Wärmeverbrauchs des

Ofens, durch Kunststoff- und Gummischnitzel ersetzt, und die Emissionen stiegen deutlich an (Quadrate). Ein Problem war, dass der Input nicht konstant war und immer wieder Blockaden auftraten. Darüber hinaus schwankte auch der Heizwert des Gemisches in einem grösseren Bereich durch das teilweise inhomogene Gemisch etc. Die Zuführung wurde verbessert und es wurde auch eine bessere, homogenere Mischung verwendet. Leider sind keine Daten verfügbar, aber das Werk berichtete, dass die CO-Emissionen bei etwa 1000 bis 1500 mg/m³ und TOC-Emissionen bei etwa 25 mg/m³ stabilisiert werden konnten.



FIGUR 11: Vergleich der TOC- und CO-Emissionen bei einer Kalzinatorfeuerung mit Input von Gummi- und Kunststoff im Vergleich zur reinen Kohleverbrennung

c.) Erhöhung des Grenzwertes

Zu hohe Inputs und/oder inhomogene abfallbasierte Brennstoffe erhöhen oft die Kohlenmonoxid-(CO)-Emissionen, was auch ein Mass für den Anstieg der organischen Emissionen ist (Figuren 8 und 11). Beide Emissionen sollten begrenzt werden. Speziell können auch brennstoffspezifischen organischen Verbindungen erhöht werden, so z.B. Benzol bei der Reifenverbrennung.

Nach den deutschen Vorschriften darf der Grenzwert für TOC-Emissionen nur dann erhöht werden, wenn der über den Wert von 10 mg/m³ hinausgehende Anteil aus den "natürlichen" Rohmaterialien stammt. Dies ist bei den Beispielen in Figur 8 und 11 sicherlich nicht der Fall und der Grenzwert sollte hier nicht erhöht werden, sondern das Werk sollte zur Verbesserung der Verbrennung verpflichtet werden. Das ganze Problem wird in Deutschland heruntergespielt. Der VDZ sieht die Hauptursache in der veröffentlichte Umweltdaten für 2018 in den Rohmaterialien (VDZ, 2019; Abschnitt 5.6). Das Problem der Sekundärfeuerung wird nur in einem kurzen Satz erwähnt, wobei nur die TOC-Emissionen und nicht CO-Emissionen erwähnt werden.

Die Schweiz hat 2016 den TOC-Grenzwert in der Luftreinhalteverordnung auf 80 mg/m³ festgelegt und schränkt die Ursache dieser Emissionen nicht ein. Dabei spielt es keine Rolle, ob die Emissionen aus abfallbasierten Rohmaterialien oder Brennstoffen stammen. Nein, es wird sogar offiziell gesagt, dass kontaminierter Boden verwendet werden kann. Dies führt zu unnötigen Freisetzungen in die Umwelt und erhöhter Belastung durch das Verdampfen dieser Verbindungen im Zementofen, z.B. gelangen PCB- oder PAK-Verbindungen von kontaminierte Böden in die Umwelt mit potenziellem Risiko für die Fleisch-, Milch- und Käseproduktion von Rindern in der Umgebung (Weber 649 et al 2018a,b). Der Fall der HCB-Kontamination durch einen österreichischen Zementofen (Abschnitt 3.3) sollte als Warnung vor einer damit verbundenen Verschmutzung der Umgebung einschliesslich erhöhten HCB-Werten beim Menschen verstanden werden (Funk et al. 2015; Land Kärnten 2015, 2018).

3.4 Bildung und Freisetzung von polychlorierten Dibenzo-p-Dioxinen und Dibenzofurane (PCDD/PCDFs)

Aufgrund der spezifischen rohstoffbezogenen Bildung von PCDD/PCDF und ihrer regulatorischen Relevanz ist ein kurzes Kapitel über die Bildung und Freisetzung von PCDD/PCDF aus Zementwerken angefügt.

3.4.1 Bildung von PCDD/PCDF in Zementöfen

Nach den Erfahrungen der in Zementwerken untersuchten Fälle war das Problem in allen Fällen nicht die Verbrennung, wie auch der VDZ (VDZ, 2019, 6.7) betont, sondern die Zugabe kritischer Komponenten zum Rohmaterial. Das bedeutet, dass die Ursache für die hohe PCDD/PCDF-Emissionen finden sich vor allem in den Komponenten des Rohmaterials.

Wie bereits oben erwähnt, können in solchen abfallbasierten Rohmaterialkomponenten problematische Verbindungen vorhanden sein. Die kritischen organischen Verbindungen verdampfen unterhalb von ca. 300 bis 500 °C, werden vom Vorwärmer an das Abgas abgegeben, teilweise am frischen Rohmaterial in der Mühle wieder ad-/absorbiert und in das System zurückgeführt (PCDD/PCDF-Zyklus zwischen den oberen Zyklonstufen und dem Filter). Bei Stillstand der Rohmühle ist die Adsorptions-/Absorptionskapazität am Ofenstaub deutlich geringer (das frische Rohmaterial aus der gestoppten Mühle fehlt), so dass ein grosser Teil der PCDD/PCDF emittiert wird (Figuren 12 und 13). In diesem kritischen Temperaturbereich im Vorwärmer findet eine Art "de novo-Synthese" statt, die hauptsächlich auf das Vorhandensein von Vorläufern zurückzuführen ist, die aus den abfallbasierten Komponenten des Rohmaterials stammen. Angesichts dieses wichtigen PCDD/PCDF-Bildungsmechanismus ist die schweizerische Verordnung stark zu kritisieren, die sogar polychlorierte Biphenyle (PCBs) - eine ausgezeichnete Vorstufe von PCDF (Buser et al. 1979; Weber 2007) - in dem der Rohmühle zugegebenen Rohmaterial (bis zu 10 mg/kg) zulässt, was schliesslich zu PCB- und PCDD/PCDF-Emissionen führen wird.

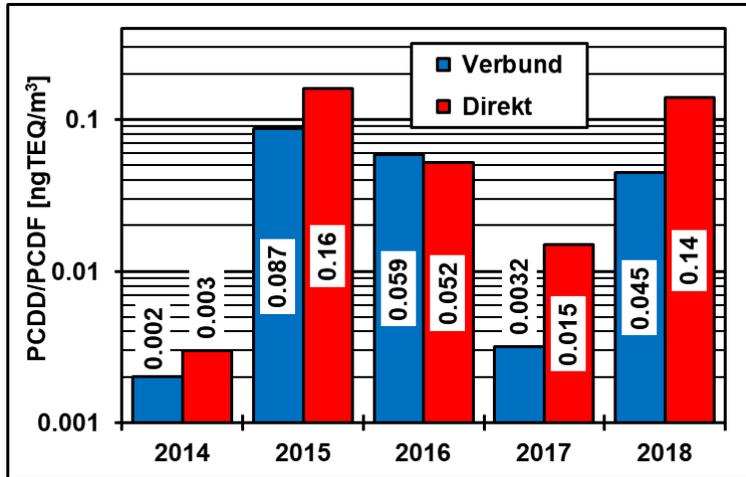
3.4.2 Ausgewählte PCDD/PCDF-Probleme und deren Lösung in Zementwerken

In der Literatur, z.B. (VDZ, 2019; Abschnitt 6.7), findet man oft die Aussage, dass PCDD/PCDF nur in sehr geringen Konzentrationen in Abgasen von Zementöfen enthalten sind. Diese Aussage ist allgemein gültig, aber es gibt Ausnahmen mit Emissionen von bis zu mehr als 100 ng TEQ/m³ (Karstensen 2008; UNEP 2008). Auch in den vom VDZ jährlich veröffentlichten Umweltdaten mit den gemessenen PCDD/PCDF-Daten gibt es fast jedes Jahr von 2002 bis 2018 mindestens einen Messwert im Bereich des Grenzwertes von 0,1 oder sogar darüber. Über die Ursache dieser jährlichen Ausreisser und über die meisten PCDD/PCDF-Fälle ist jedoch nicht viel bekannt.

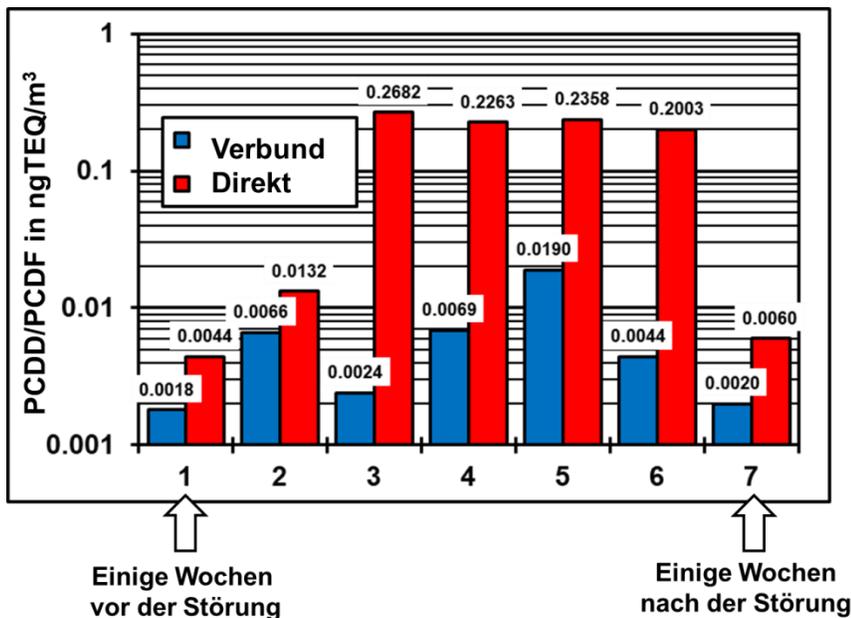
In der Schweiz wurden zwischen 2015 und 2018 in einer bestimmten Anlage Emissionen gemessen, die den Grenzwert teilweise überschreiten (Figur 12). In diesem spezifischen Schweizer Werk gab es bereits Ende der 90er Jahre Probleme (FIGUR 13). Im Werk wurden verschiedene Dioxinmessungen durchgeführt und die Werte lagen immer deutlich unter dem Wert von 0,1 ng TEQ/m³, meist < 0,01 ng TEQ/m³.

Dann traten in dieser Anlage plötzlich hohe Dioxinwerte im Bereich zwischen ca. 0,2 und 0,3 ng TEQ/m³ auf (BILD 13). Die Anlage verbrannte Altöl und musste zu diesem Zeitpunkt den Altöltank reinigen. Ein Teil des Schlammes aus dem Tank wurde fälschlicherweise in das Mischbett, d.h. in den Rohstoff, eingebracht und somit spätestens im Vorwärmer verdampft. Da zu diesem Zeitpunkt eine Nullmessung für einen Test einer Verbrennung von Kunststoff durchgeführt wurde, wurden die hohen Dioxinwerte gemessen und die Ursache - die Zugabe des Ölschlammes im Mischbett - ermittelt. Die PCDD/PCDF hatte sich in der Anlage und im Ofenstaub angesammelt.

Damals wurde eine temporäre Vorrichtung installiert, mit der der Ofenstaub direkt in den Ofeneinlauf, d.h. in eine sehr heisse Temperaturzone, geleitet wurde, um die PCDD/PCDF zu zerstören. Durch diese Massnahme wurden die PCDD/PCDF innerhalb weniger Tage deutlich reduziert und erreichten nach ca. 14 Tagen die "Normalwerte" unter ca. 0,005 ng TEQ/m³ (BILD 13). Eine spätere Analyse ähnlicher Ölschlämme ergab einen hohen Gehalt an polychlorierten Biphenylen und chlorierten organischen Verbindungen. Die Erkenntnisse und Mechanismen aus diesem Fall, Zugabe von kontaminiertem Rohmaterial auf das Mischbett (Rohmaterialweg), wurden auch in anderen "Dioxinfällen" im Ausland als PCDD/PCDF-Quelle bestätigt und halfen, entsprechende Fehler zu beseitigen.



FIGUR 12: PCDD/PCDF-Messung in einem Schweizer Werk (Hinweis: logarithmische Skalen)



FIGUR 13: Dioxinfall in einem Schweizer Zementwerk

4. Fazit

Die Mitverbrennung von Abfällen in Zementöfen ist eine praktikable Option in der Abfallwirtschaft und kann einen Teil der Abfallprobleme der Entwicklungsländer lösen. Die Mitverbrennung von Abfällen kann jedoch auch zu höheren Emissionen führen, wenn der Betrieb nicht angemessen gesteuert wird. Das aktuelle Papier sammelt Informationen über problematische organische Emissionen aus Zementöfen. Es betont, dass Sekundärrohmaterialien, die persistente organische Stoffe wie PCB oder PAK enthalten, nicht dem Rohmaterial zugesetzt werden dürfen, da diese Verbindungen nur desorbiert und in die Umwelt abgegeben werden. Es sind strenge Vorschriften erforderlich, die eine

solche Praxis verbieten. Für die Beurteilung des TOC-Emissionspotenzials von Rohmaterialien steht ein Austreibungsversuch zur Verfügung, der beschrieben wurde. Mit diesem Test können TOC-Emissionen aus dem Rohmaterial bestimmt werden und die Emissionen aus den Brennstoffen, insbesondere auch aus abfallbasierten Brennstoffen, ermittelt, begrenzt und kontrolliert werden. Die TOC-Emissionen aus natürlichen Materialien lassen sich nicht vermeiden. Die Schweiz hat sich kürzlich für einen hohen TOC-Grenzwert von 80 mg/m^3 für Zementöfen unabhängig von der Quelle der organischen Emissionen entschieden und erlaubt sogar die Verwendung von PCB-kontaminierten Böden als Rohmaterial (bis zu 10 mg/kg). Der TOC-Grenzwert ist zu hoch und kann zu unnötigen Emissionen von krebserregendem Benzol und anderen Schadstoffen führen. Die aktuelle Regelung in der Schweiz ist in dieser Hinsicht nicht angemessen. Auch die aktuelle TOC-Emission von 80 mg/m^3 ist viel zu hoch, da die Freisetzung aus natürlichen Rohstoffen im Durchschnitt zwischen 20 und 25 mg/m^3 liegt.

Organische Verbindungen von abfallbasierten Rohstoffkomponenten können gefährliche Schadstoffe wie PCBs und andere POPs enthalten, die desorbieren, wenn sie über die Rohmühle / Vorwärmer eingebracht werden und an die Umwelt abgegeben werden. Daher können Abfallrohmaterialien wie mit POPs verunreinigte Böden oder andere schwerflüchtige giftige Chemikalien nicht über den Vorwärmer eingebracht werden, sondern müssen im Ofeneinlauf zugeführt werden. Zementöfen, die POPs oder Rohstoffe mit problematischen, schwerflüchtigen organischen Stoffen behandeln, benötigen eine gute Überwachung und möglicherweise eine kontinuierliche Emissionsüberwachung, um eine starke Umwelt- und Humankontamination zu vermeiden, wie der jüngste Fall von HCB in Österreich zeigt. Insgesamt ist weltweit mehr Kapazitätsaufbau bei der Mitverbrennung von Abfällen und den damit verbundenen Chancen und Risiken erforderlich. Insgesamt ist weltweit mehr Kapazitätsaufbau bei der Mitverbrennung von Abfällen und den damit verbundenen Chancen und Risiken erforderlich. Diese Notwendigkeit besteht darin, die zuständigen Behörden und Unternehmen, die NRO und die Öffentlichkeit zu befähigen. Im Rahmen eines Kooperationsprojektes haben Holcim und die GIZ (ehemals GTZ) einen Leitfadens zur Mitverwertung von Abfällen in Zementöfen entwickelt, der für den Kapazitätsaufbau genutzt werden kann (GTZ & Holcim 2006).

Literatur

17.BImSchV, (2013) Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über die Verbrennung und die Mitverbrennung von Abfällen - 17. BImSchV); 02.05.2013. (in German)

Achternbosch M, Braeutigam KR, Hartlieb N, Kupsch C, Richers U, Stemmermann P (2003)

Heavy metals in cement and concrete resulting from the co-incineration of wastes in cement kilns with regard to the legitimacy of waste utilization. Forschungszentrum Karlsruhe GmbH.

Achternbosch M., Brautigam, K.R., Hartlieb, N., Kupsch, C., Richers, U., Stemmermann, P. (2005)

Impact of the use waste on trace element concentrations in cement and concrete
Waste Manage. Res. 23(4), 328-337.

Baidya R, Ghosha SK, Parlikar UV (2016)

Co-processing of Industrial Waste in Cement Kiln – A Robust System for Material and Energy Recovery

Procedia Environmental Sciences 31, 309 - 317,
<https://doi.org/10.1016/j.proenv.2016.02.041>.

Buser HR, Bosshardt H-P, Rappe C. (1979)

Formation of polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) from pyrolysis of PCBs. *Chemosphere* 1978; 7, 109-119.

Cemuisse (Association of the Swiss Cement Industry) (2019)

Cemuisse Kennzahlen 2019; Publikation der Kennzahlen von 2018 (in German).

Deutsches Institut für Normung (2006a)

DIN EN 1948 Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs

Part 1: Sampling of PCDDs/PCDFs

Part 2: Extraction and clean-up of PCDDs/PCDFs;

Part 3: Identification and quantification of PCDDs/PCDFs

Deutsches Institut für Normung (2006b)

DIN EN 15058 Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of carbon monoxide - Standard reference method: non dispersive infrared spectrometry

Deutsches Institut für Normung (2009)
DIN EN 15267 Air quality - Certification of automated measuring systems
Part 1: General principles

Deutsches Institut für Normung (2013)
DIN EN 12619 Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of total gaseous organic carbon - Continuous flame ionization detector method

Deutsches Institut für Normung (2015a)
DIN EN 14181 Stationary source emissions – Quality assurance of automated measuring systems

Deutsches Institut für Normung (2015b)
DIN EN 13649 Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of individual gaseous organic compounds – Active carbon and solvent desorption method

EU (2000)
Directive 2000/76/EC of the European Parliament and of the Council of 4 December 2000 on the incineration of waste

Funk B-C, Hutter H-P, Neubacher F, Raschauer B (2015)
HCB-Belastung Görtschitztal / Kärnten - Verfahrenstechnische – juristische – medizinische Beurteilung.

Karstensen KH (2008)
Formation, release and control of dioxins in cement kilns.
Chemosphere, 70(4), 543-560.

Land Kärnten (2015a)
Bericht des Land Kärnten, HCB Görtschitztal. Zwischenergebnisse
27.01.2015. (in German)

Land Kärnten (2015b)
HCB Görtschitztal Bericht der Koordination, Stand: November 2015. (in German)

Li Y, Wang H, Zhang J, Wang J (2012)
Disposal of Obsolete Pesticides Including DDT in a Chinese Cement Plant as Blueprint for Future Environmentally Sound Co-Processing of Hazardous Waste Including POPS in the Cement Industry
Procedia Environmental Sciences 16, 624-627

Liu G, Zhan J, Zhao Y, Li L, Jiang X, Fu J, Li C, Zheng M (2016)
Distributions, profiles and formation mechanisms of polychlorinated naphthalenes in cement kilns co-processing municipal waste incinerator fly ash.
Chemosphere 155:348-357. doi:10.1016/j.chemosphere.2016.04.069.

LRV, (2018) Schweizer Bundesrat
Luftreinhalteverordnung (LRV) vom 16.12.1985 (Stand am 01.06.2018). (in German)

Mutz S, Hengevoss D, Hugli C, Gross T (2017)
Waste-to-Energy Options in Municipal.
Solid Waste Management. A Guide for Decision Makers in Developing and Emerging Countries

Reinmann J., Weber R., Haag R. (2010).
Long-term monitoring of PCDD/PCDF and other unintentionally produced POPs – Concepts and case studies from Europe.
Science in China - Chemistry 53, 1017-1024.

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-820 Kozmiensky, 2014, ISBN 978-3-944310-06-0.

TA Luft (2002) Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-
Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft – TA Luft);
24.06.2002 (in German).

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

VDZ (Association of the German Cement Industry) (2019) Verein der Deutschen Zementindustrie
Environmental Data of the German Cement Industry 2018.

Schweizer Bundesrat (2018)
Verordnung über die Vermeidung und die Entsorgung von Abfällen
(Abfallverordnung, VVEA) vom 4. Dezember 2015 (Stand am 1. Januar 2018)

UNEP (2008)

Practices guidelines on best available techniques and provisional guidance on best environmental practices relevant to Article 5 and Annex C of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants
Secretariat of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants in October 2008.

UNEP (2011)

Technical guidelines on the environmentally sound co-processing of hazardous wastes in cement kilns.

Basel Convention; Technical Guidelines

UNEP (2013)

Toolkit for Identification and Quantification of Releases of Dioxins, Furans and other unintentional POPs under Article 5 of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants

<http://toolkit.pops.int/>

Waltisberg, J (1998)

Laboratory Test for Determining the Organic Substances from Cement Raw Materials. ZKG International No. 11/1998

Weber, R. (2007) Relevance of PCDD/PCDF Formation for the Evaluation of POPs Destruction Technologies – Review on Current Status and Assessment Gaps. Chemosphere, 67, 109-117.

Weber R, Herold C, Hollert H, Kamphues J, Ungemach L, Blepp M, Ballschmiter K (2018)

Life cycle of PCBs and contamination of the environment and of food products from animal origin

Environ Sci Pollut Res Int. 25(17), 16325-16343; doi: 10.1007/s11356-018-1811-y.

Weber R, Herold C, Hollert H, Kamphues J, Blepp M, Ballschmiter 846 K (2018) Reviewing the relevance of dioxin and PCB sources for food from animal origin and the need for their inventory, control and management.

Environ Sci Eur. 30:42. <https://rdcu.be/bax79>

Wikipedia (2019) HCB-Skandal im Görtschitztal – de.wikipedia.org/wiki/HCB850_Skandal_im_G%C3%B6rtschitztal (Access 2019)

Xu J, Ping L, Cao H, Liu W, Gu Y, Lin X, Huang J (2019)
Application Status of Co-Processing Municipal Sewage Sludge in Cement Kilns in China.

Yan D, Peng Z, Karstensen KH, Ding Q, Wang K, Wang Z (2014)
Destruction of DDT wastes in two preheater/precalciner cement kilns in China.
Sci Total Environ. 2014 Apr 1;476-477:250-7.
doi: 10.1016/j.scitotenv.2014.01.009. Epub 2014 Jan 25.

Yan D, Peng Z, Yu L, Sun Y, Yong R, Helge Karstensen K. (2018)
Characterization of heavy metals and PCDD/Fs from water-washing pretreatment and a cement kiln co-processing municipal solid waste incinerator fly ash.
Waste Manag. 76:106-116. doi: 10.1016/j.wasman.2018.03.006.

Yang, Y.F., Huang, Q.F., Tang, Z.W., Wang, Q., Zhu, X.H., Liu, W.B. (2012). Decabrominated diphenyl ether destruction and PBDD/F and PCDD/F emissions from coprocessing deca-BDE mixture-contaminated soils in cement kilns
Environ. Sci. Technol. 46, 13409–13416.

Yang L, Zheng M, Zhao Y, Yang Y, Li C, Liu G (2019)
Unintentional persistent organic pollutants in cement kilns co-processing solid wastes.
Ecotoxicol Environ Saf. 182:109373. doi: 10.1016/j.ecoenv.2019.109373.

Zhao Y, Zhan J, Liu G, Zheng M, Jin R, Yang L, Hao L, Wu X, Zhang X, Wang P (2017)
Evaluation of dioxins and dioxin-like compounds from a cement plant using carbide slag from chlor-alkali industry as the major raw material.
J Hazard Mater. 330:135-141. doi: 10.1016/j.jhazmat.2017.02.018.