



Abfallbasierte Rohmaterialien als Ursache von organischen Emissionen aus Zementofensystemen

Dipl. Ing. ETH Josef Waltisberg

Datum: 02.12.2021
Bericht: JW-21-16
Homepage: 310-2021
(waltisberg.com)

1. Einleitung

Im Gegensatz zu «natürlichen» Rohmaterialien (Kalkstein, Mergel, Ton, Sand, etc.) werden organische Verbindungen in abfallbasierten Rohmaterialien¹ 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. Diese Materialien werden dem «natürlichen» Rohmaterial zugemischt und zwar vor der Rohmehlmühle. Daher verdampfen die enthaltenen organischen Verbindungen in der Regel bereits bei niedrigen Temperaturen unter 400 °C bis 600 °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 möglichen 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.

¹ Auch alternative oder sekundäre Rohmaterialien genannt

TABELLE 1: 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 |

In deutschen und Schweizer Zementwerken werden folgende abfallbasierte Rohmaterialien verwendet (unvollständige Liste):

- Kalkschlämme aus der Trink- und Abwasseraufbereitung
- Porenbetongranulat
- Giessereisand
- Eisenerz
- Sonstige Einsatzstoffe aus der Eisen- und Stahlindustrie, wie: Kiebsabbrand, verunreinigtes Erz, Eisenoxid-Flugasche-Gemisch, Stahlwerkstäube, Walzzunder
- Hüttensand
- Abfälle aus der Glasindustrie
- Flugasche
- Ölschiefer «natürlich», enthält aber organisches Material)
- Papierreststoffe
- Aschen aus Verbrennungsprozessen
- Mineralische Reststoffe, z. B. ölverunreinigte Böden
- Strassenabfall (Wischgut, Schlamm aus Gullys, etc.)
- Einsatzstoffe aus der Metallindustrie, wie: Salzschlacken, Aluminiumhydroxid

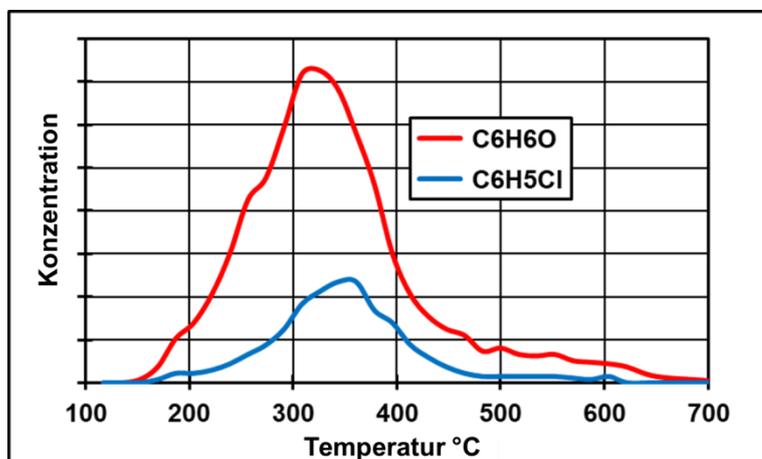
Deutschland berücksichtigt die Möglichkeit der Emission organischer Stoffe durch kontaminierte Rohmaterialien mit «relevanten Gehalten» an organischen Bestandteilen. Diese Materialien sollten dem Ofeneinlauf oder dem Kalzinator zugegeben werden [TA Luft, 2002]. Der kritische Punkt ist die Definition 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 "Görtschitztal-Fall" in Österreich (siehe Abschnitt 2.2 unten).

Die Schweiz erlaubt hingegen die Verwendung von Abfallrohmaterialstoffen mit gefährlichen Verbindungen als Rohmaterialersatz, auch bis zu einem PCB-Gehalt von 10 mg/kg. Diese Regelung [Schweizer Bundesrat, 2018] ist sehr gefährlich, wie nachfolgende Beispiele zeigen.

2. Fallstudien zu halogenierten aromatischen Emissionen aus abfallbasierten Rohmaterialien

2.1 Monochlorbenzol (C₆H₅Cl)

Bei einer jährlichen Überprüfung der organischen Emissionen eines Zementwerkes wurde die Verbindung Monochlorbenzol (C₆H₅Cl) 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 1). Eine spätere chemische Analyse des Lieferanten 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 1
Austreibungsversuch
an einer Eisenkorrekturkomponente

2.2 Hexachlorbenzol-Emissionen² durch Einsatz von Blaukalk

Im März 2014 fand die Agentur für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit in Lebensmitteln (Milchprodukte und Fleisch) aus dem Görtschitztal Hexachlorbenzol (HCB), das die Lebensmittelgrenzwerte überschritt [Land Kärnten 2015a, b]. Der Ursprung der Kontamination war die Entsorgung von mit Hexachlorbenzol (HCB) verunreinigtem Blaukalk in einem Zementofen und die damit verbundenen Freisetzen. Der HCB-kontaminierte Blaukalk stammt aus einer Deponie eines Organochlorunternehmens. (Donau Chemie). Blaukalk ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), 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 Verbindung 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 (sogenannter 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

² Hexachlorbenzol (HCB) gehört zum «Dreckigen Dutzend» (engl.: «dirty dozen»). Das sind zwölf organischen Giftstoffe (u.a. Pflanzenschutzmittel, Industriechemikalien und Nebenprodukte von Verbrennungsprozessen wie polychlorierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane). Deren Verwendung wurde durch die POP- oder Stockholmer Konvention vom 22. Mai 2001 weltweit verboten.

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 abfallbasierter 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 Ofeneinlauf bei 1100 °C zugeführt worden wäre. Es wurde jedoch der einfachste und billigste Aufgabepunkt gewählt, obwohl ein einfaches Verständnis des Prozesses eigentlich dagegensprach.

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].

2.3 Ein Dioxin-Fall

Die Emission von Dioxinen eines 4-stufigen Vorwärmofens ohne Kalzinator war gering und lag im Allgemeinen unter 0.01 ngTEQ/m³. Als Ersatzbrennstoff verwendete das Werk Altöl auf dem Hauptbrenner mit folgenden Spezifikationen:

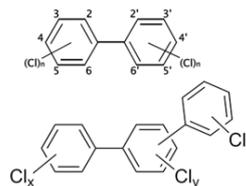
Halogene < 1 %

PCB/PCT < 50 mg/kg

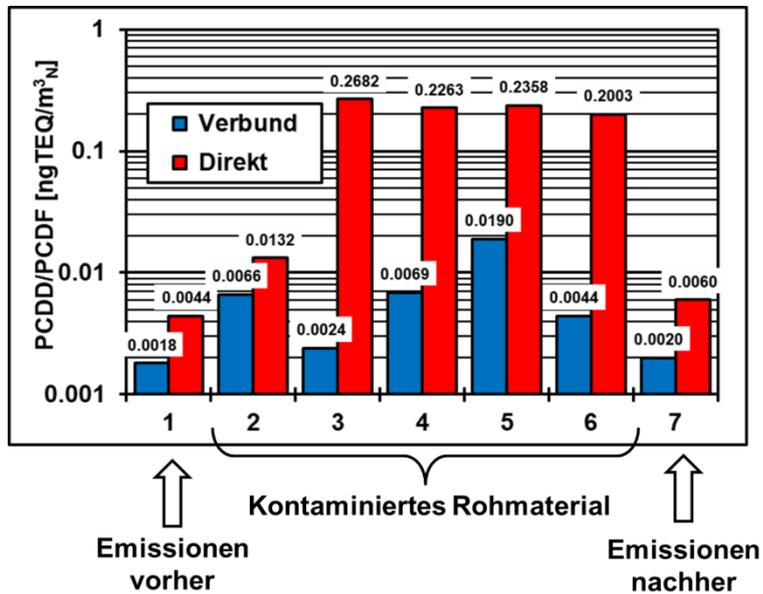
PCB = Polychlorierte Biphenyle

PCT = Polychlorierte Terphenyle

Wasser < 7 %



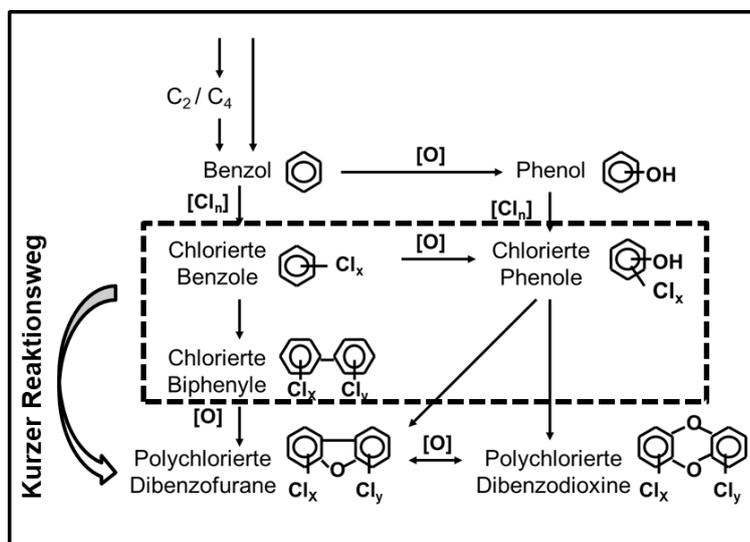
Das Altöl wurde in einem Tank gelagert und mit der Zeit bildete sich eine Sedimentschicht am Boden. Während einer Tankreinigung wurde diese Bodenschicht mit dem restlichen Wasser dem Mischbett (Rohmaterial) zugeführt (Missverständnis). Die Folge war ein dramatischer Anstieg der Dioxin-Emissionen.



FIGUR 2
Dioxin-Messungen

Vorläufersubstanzen wie polychlorierte Biphenyle und Terphenyle und wahrscheinlich andere chlorierte Verbindungen wurden in diesem Bodensatz akkumuliert. Dieses Material wurde dann über das Rohmaterial (Eingabe über das Mischbett) in die kritische Temperaturzone zwischen etwa 400/500 °C (Vorwärmer) und 100/150 °C (Filtersystem) geleitet.

Die genannten kritischen Substanzen haben einen kurzen Reaktionsweg zu Dioxinen und in dieser kritischen Zone eingebracht reagierten sie zu Dioxinen («De-Novo-Synthese»).



FIGUR 3
Kurzer Reaktionsweg

Dies ist ein gut dokumentierter Fall, aber es hat sich auch in anderen, weniger gut dokumentierten Fällen gezeigt, dass der Eintrag kritischer Verbindungen über das Rohmaterial zur Dioxinbildung führen kann.

Beispiele anderer Dioxin-Fälle

Ausser in einem Fall, bei dem eine Falschmessung vorlag, waren stets abfallbasierte Komponenten des Rohmaterials die Ursache.

- **Flugasche:**
In zwei Fällen wurde Flugasche, in einem Fall war es eine sogenannte Rostasche (Bottom Ash), direkt dem Rohmaterial zugegeben, was zur Bildung von Dioxinen führte. Das Problem ist, dass nicht alle Flugaschen a priori gefährlich sind. In beiden Fällen wurde die Flugasche aus dem Rohmaterial entfernt und so die hohen Dioxin-Emissionen eliminiert. Es wurde empfohlen, diese Flugasche, wenn man sie benützen will, nicht dem Rohmaterial zuzumischen, sondern direkt dem Ofeneinlauf zuzuführen.
- **Schlamm aus Schifffahrtskanälen:**
Dieser Schlamm enthielt eine grosse Menge an polyaromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) und auch polychlorierte Byphenyle (PCBs). Dioxine wurden nicht gefunden. Dem Rohmaterial zugemischt, verursachte dieser Schlamm hohe Dioxin-Emissionen. Nach Entfernung dieser Komponente lag die Dioxinmission deutlich unter dem Grenzwert.
- **Filtermaterial:**
In einem Filtermaterial aus der Fotoindustrie wurden PCBs und auch Dioxine entdeckt. Die Emissionen überschritten den Grenzwert. Das Material wurde aus der Rohmischung entfernt und das Problem war gelöst.

3. Risiko beim Einsatz von abfallbasierten Rohmaterialien

3.1 Emissionen von flüchtigen organischen Emissionen

Für die Beurteilung des TOC³-Emissionspotenzials von Rohmaterialien stand früher ein Austreibungsversuch [Waltisberg, 1998] zur Verfügung. Mit diesem Test konnten TOC-Emissionen aus dem Rohmaterial und insbesondere auch aus abfallbasierten Brennstoffen, ermittelt, begrenzt und kontrolliert werden. Das Problem besteht nun auch darin, dass sich aus bestimmten abfallbasierten Rohmaterialien Verbindungen entwickeln können, welche sich erst bei Erhitzung abspalten. Ein Beispiel dafür ist «Strassenabfall». Im Jahre 1997/98 wurde das Wischgut (Zusammengewischtes Gut bestehend aus Staub, organischen Bestandteilen und auch Reifenabrieb) mit dem Austreibungsversuch und einem Werksversuch (Zugabe zum Rohmaterial) untersucht und festgestellt, dass sich daraus unter anderen Verbindungen auch das krebserzeugende Benzol entwickelt. In Laboranalysen konnte kein Benzol gemessen werden. Es spaltet sich aus den hochmolekularen Verbindungen des Reifenabriebs ab.

³ TOC = Total Organic Carbon; gesamter emittierter organischer Kohlenstoff

Die TOC-Emissionen aus natürlichen Materialien lassen sich nicht vermeiden, aber jene aus den abfallbasierten Rohmaterialien. Dieser Versuch ist, nach letzten Informationen, nicht mehr verfügbar.

3.2 Emissionen von PCBs, PAKs und andere POPs

Organische Verbindungen von abfallbasierten Rohstoffkomponenten können gefährliche Schadstoffe wie PCBs, PAKs und andere POPs⁴ enthalten, die desorbieren, wenn sie über die Rohmühle / Vorwärmer eingebracht werden und an die Umwelt abgegeben werden. Daher dürfen abfallbasierte Rohmaterialien wie mit POPs verunreinigte Böden oder andere schwerflüchtige giftige Chemikalien nicht über den Vorwärmer eingebracht werden, sondern müssen im Ofeneinlauf zugeführt werden.

Solche Verbindungen können durch entsprechende Analysen in abfallbasierten Rohmaterialien nachgewiesen werden. Dies muss einmal beim Bewilligungsverfahren erfolgen und später in regelmässigen Abständen. Auch wenn sie dem Ofeneinlauf zugeführt werden, so muss eine maximale Zugabe-Menge, nicht nur eine maximale Konzentration, festgelegt werden. Zementöfen, die POPs oder Rohstoffe mit problematischen, schwerflüchtigen organischen Stoffen einsetzen, benötigen eine gute Überwachung und möglicherweise sogar eine kontinuierliche Emissionsüberwachung⁵, um eine starke Umwelt- und Humankontamination zu vermeiden, wie der jüngste Fall von Hexachlorbenzol (HCB) in Österreich deutlich zeigt.

⁴ POPs = Persistente organische Schadstoffe

⁵ Hinweis: Die Emission dieser Stoffe kann in der Regel nicht direkt bestimmt werden, aber es kann eine kontinuierliche Probenahme erfolgen (z.B. für Dioxine)

Literatur

Teile dieses Berichts sind aus einer anderen Veröffentlichung übernommen, welche auf der Homepage «Waltisberg.com» (Nummer 306e-2020) zu finden sind.

Disposal of waste-based fuels and raw materials in cement plants in Germany and Switzerland -- What can be learned for global coincineration practice and policy? / J. Waltisberg and R. Weber; Emerging Contaminants 6, 2020, 93-102.

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.

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

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

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

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.

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.

Waltisberg, J (1998)
Laboratory Test for Determining the Organic Substances from Cement Raw Materials.
ZKG International No. 11/1998