



**AKTUELLE ENTWICKLUNGEN
HINSICHTLICH ABFALLEINSATZ UND
EMISSIONSMINDERUNGSTECHNIKEN IN
DER ZEMENTINDUSTRIE**

Szednyj
Schindler

BERICHTE
BE-237

Wien, 2004



Projektleitung

Szednyj Ilona

Autoren

Szednyj Ilona

Schindler Ilse

Weitere Informationen zu Publikationen des Umweltbundesamtes finden Sie unter: www.umweltbundesamt.at

Impressum

Medieninhaber und Herausgeber: Umweltbundesamt GmbH
Spittelauer Lände 5, 1090 Wien/Vienna,
Österreich/Austria Eigenvervielfältigung

Eigenvervielfältigung

Gedruckt auf Recyclingpapier/*Printed on recycling paper*

© Umweltbundesamt GmbH, Wien, 2004
Alle Rechte vorbehalten (all rights reserved)
ISBN 3-85457-713-3

INHALT

ZUSAMMENFASSUNG.....	3
1 EINLEITUNG.....	9
1.1 Hintergrund und Ziel dieser Studie.....	9
1.2 Weltweite Zementproduktion.....	9
2 ÖSTERREICHISCHE ZEMENTINDUSTRIE.....	11
2.1 Produktionsdaten.....	11
2.2 Brennstoffenergieeinsatz.....	12
2.2.1 Konventionelle Energieträger (KET).....	13
2.2.2 Ersatzbrennstoffe (EBS).....	17
2.3 Sekundärrohstoffe und Sekundärzumahlstoffe.....	21
2.4 Emissionen.....	22
3 HERSTELLUNG VON ZEMENTKLINKER.....	32
3.1 Verfahrenstechnik der Klinkerproduktion.....	32
3.1.1 Verfahrensvarianten.....	33
3.2 Anlagen mit Zyklonvorwärmung.....	35
3.3 Anlagen mit Zyklonvorwärmung und Vorkalzinator.....	36
3.3.1 NO _x Minderung durch Zweitfeuerung.....	38
3.3.2 Gestufte Verbrennung.....	40
4 EMISSIONEN AUS ZEMENTWERKEN UND MINDERUNGSMABNAHMEN	43
4.1 Staub.....	43
4.2 Schwefeldioxid (SO ₂).....	43
4.3 Kohlenmonoxid (CO) und organischer Kohlenstoff (C _{org}).....	44
4.4 Schwermetalle.....	44
4.5 Kohlendioxid (CO ₂).....	44
4.6 Dioxine/Furane (PCDD/F).....	45
4.7 NO _x	45
4.7.1 Prozessintegrierte Maßnahmen.....	46
4.7.2 SNCR.....	47
4.7.3 SCR.....	49
5 GESETZLICHE REGELUNGEN FÜR EMISSIONEN IN DIE LUFT IN ÖSTERREICH, DEUTSCHLAND UND DER SCHWEIZ.....	59
5.1 Österreich.....	59

5.2	Schweiz	63
5.3	Deutschland	64
6	ABFALLEINSATZ IN ZEMENTWERKEN: SELBSTVERPFLICHTUNG, POSITIVLISTE, GÜTESIEGEL	67
6.1	Österreich	67
6.2	Schweiz	73
6.3	Deutschland	77
6.4	Unterschiede Österreich – Schweiz - Deutschland	79
7	ABFALLEINSATZ IN ZEMENTWERKEN ANHAND EINES BEISPIELS UND VERGLEICH MIT EINER ABFALLVERBRENNUNGSANLAGE	80
7.1	Fiktives Zementwerk	80
7.1.1	Eingesetzte Brennstoffe / Abfälle.....	80
7.1.2	Transferfaktoren.....	85
7.2	Berechnungsmethode	86
7.3	Szenarien	87
7.3.1	Szenario A.....	88
7.3.2	Szenario B.....	89
7.3.3	Szenario C.....	91
7.3.4	Szenario D.....	93
7.4	Quecksilberemissionen einer Abfallverbrennungsanlage	96
7.4.1	Quecksilberverteilung in österreichischen Abfallverbrennungsanlagen	96
7.4.2	Charakterisierung einer fiktiven Abfallverbrennungsanlage	97
7.4.3	Hg Emissionen der fiktiven Abfallverbrennungsanlage	99
7.5	Zusammenfassung	100
7.5.1	Gegenüberstellung der Ergebnisse aus Szenario A-D für ein fiktives Zementwerk	100
7.5.2	Gegenüberstellung Zementwerk – Abfallverbrennungsanlage.....	102
7.6	Schlussfolgerungen	104
8	LITERATUR	105

ZUSAMMENFASSUNG

In Österreich wurden im Jahr 1999 etwa 2,85 Millionen Tonnen Klinker in neun Zementwerken produziert. Die dazu benötigte Energie wurde durch konventionelle Brennstoffe (Kohle, Heizöl, Erdgas) und durch Ersatzbrennstoffe (v.a. Altreifen, Kunststoffe, Petrolkoks, Altöl, Lösemittel, Papierfaserreststoffe, Tallölpech) gedeckt. Der Einsatz an konventionellen Energieträgern nahm zwischen 1988 und 1999 von 328.938 t auf 194.227 t ab, wohingegen der Abfalleinsatz von 65.708 t auf 158.501 t, das sind 36,9 % des Energiebedarfs, anstieg. Im selben Zeitraum stieg der Einsatz an Sekundärrohstoffen (z.B.: Schlacken, Gießereisande) von 71.213 t (1988) auf 258.960 t (1999). Die Menge der Sekundärzumahlstoffe lag 1999 bei 637.632 t.

Der Entwicklung des steigenden Abfalleinsatzes folgend werden in dieser Studie einerseits bestehende Kriterien für den Abfalleinsatz in Österreich, der Schweiz und Deutschland (freiwillige Selbstverpflichtung, Positivliste, Gütesiegel) vorgestellt. Andererseits werden Quecksilberemissionen eines Zementwerks und einer Abfallverbrennungsanlage, bei gleichem Quecksilbereintrag durch Abfälle, gegenübergestellt.

Ausgewählte Emissionen der österreichischen Zementindustrie zwischen 1988 und 1999 sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Emissionen aus allen österreichischen Zementwerken im Jahr 1988 und 1999 [HACKL & MAUSCHITZ, 1995, 1997, 2001]

	1988		1999			Kont.Mess. ¹
	[t a ⁻¹]	[g t ⁻¹ _{Klinker}]	[t a ⁻¹]	[g t ⁻¹ _{Klinker}]	[mg Nm ⁻³] ³	
Staub	208,8	59,2	111,9	39,2	18,4	1996
Schwermetalle gesamt ²	1,24	0,35	0,91	0,32		-
HCl	17,5	4,97	13,7	4,79	2,2	-
HF	1,7	0,48	1,1	0,38	0,18	-
SO ₂	1.168,5	331,1	175,8	61,6	28,8	1996
NO _x	6.218,6	1.762,1	3.957,1	1.386,8	649,1	1996

¹ .. kontinuierliche Messung in allen österreichischen Werken seit:

² .. Summe aus Cd, Tl, Be, As, Co, Ni, Pb, Hg, Cr, Se, Mn, V, Zn. Die Emissionsentwicklung einzelner Schwermetalle ist unterschiedlich.

³ .. mittlere Emissionskonzentrationen; Durchschnittswerte aller österreichischen Zementanlagen

Die Emissionen in die Luft aus österreichischen Zementanlagen, die keine Abfälle einsetzen sind durch die Verordnung für Anlagen zur Zementerzeugung BGBl. Nr. 63/1993 geregelt. Beim Einsatz von Abfällen kommen die Verordnung über die Verbrennung von gefährlichen Abfällen BGBl. II Nr. 22/1999 und die Verordnung über die Verbrennung gefährlicher Abfälle in gewerblichen Betriebsanlagen BGBl II Nr. 32/1999 zur Anwendung.

Im Jahr 2002 wurde in Österreich die europäische Richtlinie über die Verbrennung von Abfällen (2000/76/EG) durch die Abfallverbrennungsverordnung BGBl. II Nr. 389/2002 umgesetzt. Bestehende Anlagen, in den Abfälle eingesetzt werden, müssen dieser Verordnung ab dem 28.12.2005 entsprechen, wobei für einzelne Schadstoffe (z.B.: NO_x) Ausnahmeregelungen für Altanlagen bis 31.10.2007 vorgesehen sind.

Durch die Abfallverbrennungsverordnung werden mit 27.12.2005 die beiden Verordnungen über die Verbrennung gefährlicher Abfälle (BGBl. Nr. II 22/1999 und BGBl. Nr. II 32/1999) außer Kraft gesetzt.

Tabelle 2: Grenzwerte für Emissionen aus Zementanlagen und Abfallverbrennungsanlagen gemäß der Abfallverbrennungsverordnung (BGBl. II Nr. 389/2002)

	Abfallverbrennungsanlagen			Zementanlagen	
	TMW [mg m ⁻³]	HMW [mg m ⁻³]	0,5-8 Stunden Mittelwerte [mg m ⁻³]	TMW & HMW [mg m ⁻³]	0,5-8 Stunden Mittelwert [mg m ⁻³]
Staub	10	10		30 HMW ¹⁰ 20 TMW	
Corganisch	10	10		10	
HCl	10	10		10	
HF	0,5	0,7		0,7	
SO ₂	50	50		50 ¹¹ / 350 ^{12,13}	
NO _x	200/150/70/100 ²	300/200/100 ¹		500/800 ¹²	
Σ Cd+Tl			0,05		0,05
CO	50	100			
Hg		0,05		0,05	
Σ Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V, Sn			0,5		0,5
PCDD/PCDF			0,1 ng m ^{-3 5}		0,1 ng m ^{-3 5}

TMW.. Tagesmittelwert; HMW.. Halbstundenmittelwert

¹ Für Anlagen mit einer Nennkapazität <2t h⁻¹: 300 mg m⁻³; für Anlagen mit einer Nennkapazität zwischen 2 und 6 t h⁻¹: 200 mg m⁻³; für Anlagen mit einer Nennkapazität > 6 t h⁻¹: 100 mg m⁻³

² Für Anlagen mit einer Nennkapazität <2t h⁻¹: 200 mg m⁻³; für Anlagen mit einer Nennkapazität zwischen 2 und 6 t h⁻¹: 150 mg m⁻³; für Anlagen mit einer Nennkapazität > 6 t h⁻¹: 100 mg m⁻³ (Altanlagen) 70 mg m⁻³ für Neuanlagen

⁵ Mittelwert über 6-8 Stunden

¹⁰ Bei Anlagen, die weniger als 3 t Abfall pro Std. verbrennen ist eine Ausnahmeregelung bis 31.10.2007 möglich, wobei ein Grenzwert von 50 mg Nm⁻³ nicht überschritten werden darf

¹¹ eine Überschreitung dieses Grenzwertes, die nachweislich auf sulfidhaltige Einschlüsse im Rohmaterial verursacht wird ist zulässig, wobei ein Wert von 200 mg m⁻³ nicht überschritten werden darf

¹² für bestehende Anlagen bis 31.10.2007

¹³ Die Behörde kann für SO₂ das nachweislich nicht aus der Verbrennung von Abfällen stammt (z.B.: sulfidhaltige Einschlüsse im Rohmaterial) eine Ausnahme genehmigen, wobei 350 mg m⁻³ nicht überschritten werden dürfen.

Die Gegenüberstellung der Emissionsgrenzwerte für Zementanlagen und Abfallverbrennungsanlagen zeigt, dass für Staub und NO_x die Grenzwerte für Abfallverbrennungsanlagen wesentlich strenger sind.

Staub

Die relevanten Quellen für gefasste Staubemissionen sind v.a. der Ofen, Rohmehl- und Zementmühlen und der Klinkerkühler. Diese Emissionen werden in allen österreichischen Werken durch Elektro-Abscheider (ESP) oder Faserfilter gemindert, wobei bei den österreichischen Zementanlagen ein Trend von ESP zu Tuchfiltern zu verzeichnen ist.

Mit ESP sind, bei guter Abgaskonditionierung, Emissionswerte zwischen 10 und 15 mg Nm⁻³ tr. bez. 10 % O₂, mit Faserfiltern Emissionswerte von < 5 mg Nm⁻³ tr. bez. 10 % O₂ erreichbar. In einem deutschen Zementwerk wurden mit einem Faserfilter im Neuzustand Staubemissionen von < 1 mg Nm⁻³ erreicht.

CO₂

Bei der Herstellung von Zement entsteht CO₂ aus der Entsäuerung karbonatischer Bestandteile, vorwiegend Kalkstein, des Rohmaterials sowie aus der Verbrennung des Kohlenstoffanteils der Brennstoffe. Die Prozessemissionen tragen etwa zwei Drittel zu den Gesamtemissionen bei, sind nur geringfügig beeinflussbar und liegen bei ca. 0,5 kg kg⁻¹ Klinker. Die Höhe der pyrogenen Emissionen ist von den eingesetzten Brennstoffen abhängig und beträgt ca. ein Drittel der Gesamtemission.

Zementwerke mit einer Produktionskapazität von mehr als 500 t d⁻¹ unterliegen der Emissionshandelsrichtlinie (Richtlinie 2003/87/EG). Die Rahmenbedingungen für den Handel finden sich in der EU Richtlinie, sowie in den Monitoring und Reporting Guidelines (MRG) gemäß Artikel 14.

Stickoxide (NO_x)

NO_x Emissionen werden in Zementwerken als thermisches NO, Brennstoff NO und aus Stickstoffverbindungen des Rohmaterials gebildet.

Gemäß Abfallverbrennungsverordnung (BGBl. Nr. II 389/2002) müssen Zementanlagen mit Abfallmitverbrennung ab dem 28.12.2005 bzw. 31.10.2007 einen NO_x Emissionsgrenzwert von 500 mg Nm⁻³ einhalten.

Zur NO_x Minderung stehen prozessintegrierte Maßnahmen und Reduktionsmaßnahmen mit und ohne Katalysator zur Verfügung. Die Implementierung prozessintegrierter Maßnahmen ist von der vorhandenen oder geplanten Anlagenkonzeption abhängig und wird meist im Rahmen von allgemeinen Erneuerungs- und Verbesserungsmaßnahmen durchgeführt. Mögliche und großtechnisch bereits eingesetzte Maßnahmen, mit denen Emissionskonzentrationen zwischen 500 und 800 mg Nm⁻³ erreicht werden, sind beispielsweise die Optimierung der Prozessführung bzw. -steuerung, Low NO_x Brenner, gestufte Verbrennung in Verbindung mit einem Vorkalzinator.

Das SNCR (selektive nicht katalytische Entstickung) Verfahren beruht auf der Umsetzung von NH₃ mit Stickoxiden des Rauchgases bei etwa 950°C. Die durchschnittlich erreichten Emissionskonzentrationen liegen bei 500-800 mg Nm⁻³. In zwei schwedischen Anlagen, deren Charakterisierung im Kapitel 4.7.2 befindet, werden Reingasswerte < 200 mg Nm⁻³ erreicht. Die SNCR Technologie ist Stand der Technik und wurde 1999 in 18 europäischen Zementanlagen eingesetzt.

Beim SCR (selektive katalytische Entstickung) Verfahren durchströmt das mit einem Reduktionsmittel versetzte Rauchgas bei Temperaturen zwischen 250 und 350°C einen Katalysator an dem die Reduktion der Stickoxide stattfindet. Dieser kann in Reingassschaltung, d.h. das Rauchgas wird zuerst entstaubt, oder in Rohgassschaltung angeordnet werden. In Rohgassschaltung sind Vorrichtungen zur Staubabreinigung des Katalysators unbedingt erforderlich.

Die weltweit erste SCR Betriebsanlage in einem Zementwerk befindet sich in Solnhofen (Deutschland). Der Reaktor dieser Anlage kann mit 6 Katalysatorlagen bestückt werden, wovon im derzeitigen Betriebszustand drei Lagen im Einsatz sind. Mit dieser dreier Bestückung werden weniger als 500 mg NO_x Nm⁻³ und weniger als 1 mg NH₃ Nm⁻³ emittiert. Eine Reduktion der NO_x Emissionen auf 200 mg Nm⁻³ bei gleichbleibenden NH₃ Emissionswerten ist

durch Variation der 20 prozentigen NH_4OH Eindüsung möglich. Die Betriebsdauer des Katalysators lag im Juli 2003 bei rund 18.000 Stunden im kontinuierlichen Betrieb und es wurde seitens des Betreibers mit einer Standzeit von weiteren 3-4 Jahren gerechnet. Aus einem ökonomischen Vergleich der spezifischen Reduktionskosten [HAUG et al., 2002] von SCR und SNCR, bei dem die Standzeit des Katalysators mit den bereits erreichten 3-4 Jahren angenommen wurde zeigte sich, dass die SCR Technik im Vergleich zu SNCR die wirtschaftlichere und auch ökologisch bessere Technologie zur NO_x Minderung in Zementwerken ist. Wenn das Potential einer SCR Anlage voll ausgeschöpft wird, die Standzeit des Katalysators und die Größe der Anlage entsprechend hoch sind, liegen die Kosten pro Tonne abgeschiedenes NO_x im Bereich einer SNCR Anlage. Bei hocheffizienten SNCR Anlagen ist der Ammoniakschlupf im Vergleich zur SCR Anlage deutlich höher.

Abfalleinsatz

Der Einsatz von Abfällen als Ersatzbrennstoff in österreichischen Zementwerken stieg von 65.708 t a^{-1} (1988) auf 158.501 t a^{-1} (1999). Gleichzeitig nahm die Anzahl der eingesetzten Abfallfraktionen stetig zu. 1988 wurden vorwiegend Altreifen, Petrolkoks und in geringen Mengen Altöle und „sonstige Ersatzbrennstoffe“ eingesetzt. 1989 kamen Lösungsmittel, 1990 Papierfaserreste und 1993 Kunststoffe hinzu. In zwei Werken werden seit etwa einem Jahr eigens aufbereitete Substitutbrennstoffe verbrannt.

Zur Festlegung einer definierten Qualität der eingesetzten Abfälle wurde von der österreichischen Zementindustrie eine „freiwillige Selbstverpflichtung“ zur Verbrennung von Abfällen erstellt. Diese ist nicht rechtsverbindlich und enthält eine Abfallliste, maximal zulässige Schadstoffgehalte für Abfälle und Obergrenzen, in Form von Monats- und Wochenwerten für bestimmte Abfallfraktionen. Weiters werden wesentliche Punkte der Abfallübernahme, Eingangs- und Qualitätskontrollen beschrieben. Im Rahmen einer Literaturrecherche des Umweltbundesamts konnte gezeigt werden, dass die Monats- und Wochenwerte der „freiwilligen Selbstverpflichtung“ teilweise höher sind als die in der Literatur angegebene maximale mittlere Schwermetallbelastung in Abfällen.

Ähnlich der österreichischen Selbstverpflichtung ist die Positivliste in der Schweiz, die aber in der Richtlinie über die Entsorgung von Abfällen in Zementwerken gesetzlich verankert ist. Zusätzlich zu den Schadstoffgehalten in den eingesetzten Abfällen gibt die Schweizer Positivliste auch Qualitätsmerkmale für Zement und Klinker vor und erfasst den Einsatz von Abfällen als sekundäres Rohmaterial, Zuschlagstoffe, Betriebshilfsstoffe.

In Deutschland existiert ein System auf freiwilliger Basis. Dabei kann für Substitutbrennstoffe, deren Inhaltsstoffe einer Abfallartenliste entsprechen und bestimmte Gütekriterien erfüllen ein Gütesiegel zum Einsatz in Kraftwerken und der Zementindustrie beantragt werden. Dieses Gütesiegel bringt keine rechtlichen Vorteile, garantiert aber den Zementwerken Substitutbrennstoffe mit definierter Qualität. Ähnlich dem Gütesiegel arbeitet das Thermo Team in Österreich, das für zwei Zementwerke Substitutbrennstoffe definierter Qualität liefert.

Die Auswirkungen des Abfalleinsatzes in einem Zementwerk werden in dieser Studie durch die Berechnung von Hg Emissionen in die Luft und die Einbindung ausgewählter Schwermetalle (Cd, Hg, Ni, Pb) in den Klinker abgeschätzt. Die Quecksilberemissionen aus einem fiktiven Zementwerk werden einer, dem Stand der Technik entsprechenden, Abfallverbrennungsanlage bei gleichem Quecksilbereintrag gegenübergestellt.

Die Berechnungen wurden anhand eines fiktiven Zementwerks mit einer Klinkerproduktionsmenge von $382.000 \text{ t}_{\text{Klinker}} \text{ a}^{-1}$ und einer fiktiven Abfallverbrennungsanlage mit einer Kapazität von $81.215 \text{ t}_{\text{Abfälle}} \text{ a}^{-1}$ in 4 Szenarien mit unterschiedlichem Abfalleinsatz, d.h. unterschiedlichem Schwermetalleintrag durchgeführt. Für die Schwermetallbelastung der Abfälle

und Transferkoeffizienten in Luft bzw. Wasser (Abfallverbrennung) wurden mit zahlreichen Literaturstellen hinterlegte Rechenwerte, aus dem Bereich der recherchierten Mittelwerte, angenommen. Transferkoeffizienten in den Klinker bzw. in die Abfälle ergeben sich aus Subtraktion der Transferfaktoren für Luft-/Wasser von 1. Durch diese Vorgehensweise wurden demzufolge Schwermetallablagerungen in der Anlage nicht berücksichtigt.

Ergebnisse: In der Abfallverbrennungsanlage werden die Schwermetalle der eingesetzten Abfälle in den Abfällen (Schlacke, Filterkuchen, Asche) konzentriert und deponiert, wohingegen bei Zementwerken eine Aufteilung in die Luft und den Klinker erfolgt. Die Emissionen ins Wasser einer Abfallverbrennungsanlage sind gering.

Durch Teilstromberechnungen bei der Zementanlage konnte gezeigt werden, dass der Einsatz hochbelasteter Abfälle – unter Einhaltung des Emissionsgrenzwerts - auf Grund einer Verdünnung der Schwermetallemissionen im gesamten Abgasvolumenstrom möglich ist.

Bei der Gegenüberstellung des Zementwerks und der Abfallverbrennungsanlage konnte gezeigt werden, dass bei Einbringung gleicher Hg Mengen in die beiden Anlagen die Quecksilberemissionen in die Luft aus dem Zementwerk – auch unter Einhaltung des Emissionsgrenzwerts - deutlich höher sind als aus einer, nach dem Stand der Technik betriebenen, Abfallverbrennungsanlage (Abbildung 1).

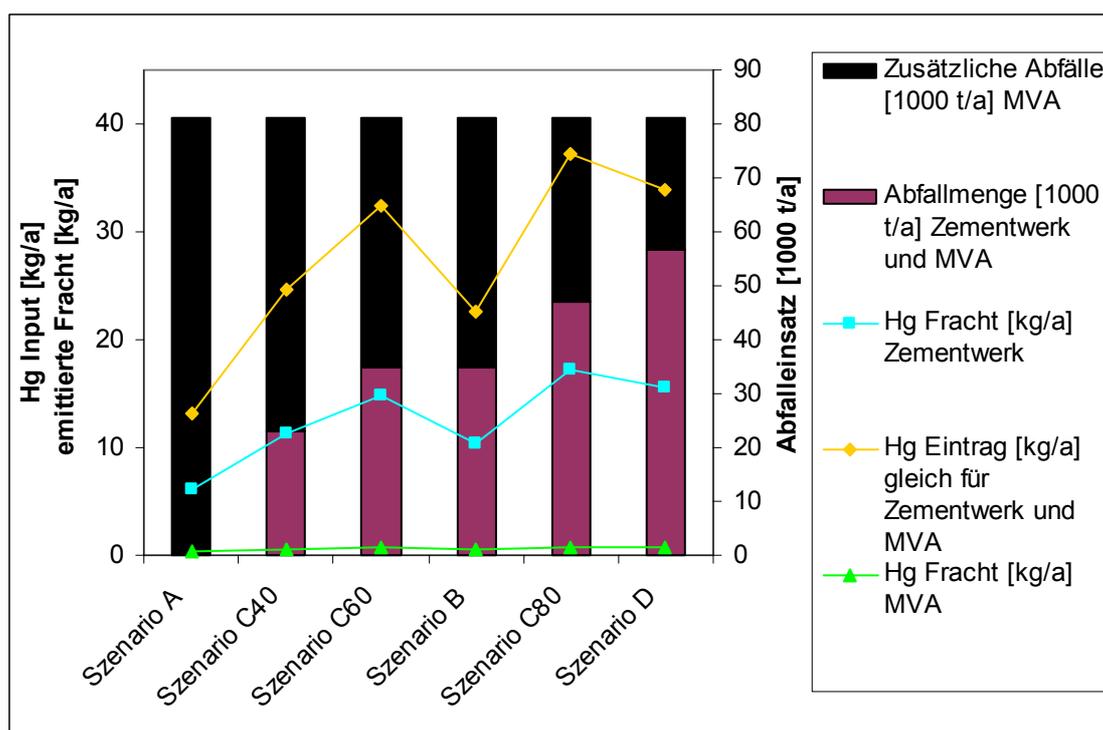


Abbildung 1: In den Szenarien A-D eingesetzte Abfallmengen und die daraus resultierenden Emissionsfrachten aus einem fiktiven Zementwerk und einer Abfallverbrennungsanlage.

1 EINLEITUNG

1.1 Hintergrund und Ziel dieser Studie

Ziel dieser Studie ist die Darstellung der wesentlichen Entwicklungen in der Zementindustrie in Vorbereitung auf die Revision des EU-BAT Dokuments und in Hinblick auf die Umweltauswirkungen in Österreich.

Zur Zementherstellung werden in Österreich zunehmend Abfälle als Sekundärrohstoffe, Ersatzbrennstoffe und Sekundärzumahlstoffe eingesetzt. Im Jahr 1999 wurden 158.501 t Ersatzbrennstoffe und 194.227 t konventionelle Energieträger verbrannt. Von den rund 4,6 Mio. t eingesetztem Rohmaterial waren 258.960 t sekundäre Rohstoffe.

In dieser Studie werden die Veränderungen des Abfalleinsatzes seit 1988 aufgezeigt und die Rahmenbedingungen für den Abfalleinsatz in Österreich und den Nachbarländern Deutschland und der Schweiz, sowie die gesetzlichen Emissionsgrenzwerte vorgestellt.

Um den Einfluss des Abfalleinsatzes auf die Emissionen zu zeigen, werden einerseits die Zeitverläufe der Emissionen österreichischer Zementwerke über die Jahre 1988-1999 dargestellt. Andererseits werden anhand eines fiktiven Zementwerks mit variablem Abfalleinsatz die Veränderungen der Schwermetallemissionen in die Luft und den Klinker berechnet und den Schadstofffrachten aus einer Abfallverbrennungsanlage gegenübergestellt.

Neben den Veränderungen durch den steigenden Abfalleinsatz stellt die Minderung der NO_x Emissionen einen Schwerpunkt dieser Studie dar. Im BAT Dokument über die Zementherstellung, das zwischen Sommer 1997 und September 1999 erstellt, und im Dezember 2001 von der Kommission angenommen wurde, ist ein „Split view“ bei den BAT Richtwerten für NO_x enthalten. Neben dem weitreichend im Konsens gefundenen BAT Bereich von 200-500 mg Nm⁻³ waren in der technischen Arbeitsgruppe Meinungen vertreten, dass 500-800 mg Nm⁻³ ein geeigneter Bereich ist, bzw. dass 100-200 mg Nm⁻³ bei Einsatz von SCR als BAT Technologie erreichbar wären.

Seit der Fertigstellung des BAT Dokuments ist in einem deutschen Zementwerk der weltweit erste Katalysator (SCR) zur NO_x Minderung in Betrieb gegangen. Das SCR Verfahren ansich, die erste Betriebsanlage in einem Zementwerk, sowie bereits verbreitete Techniken zur NO_x Minderung werden in dieser Studie beschrieben.

1.2 Weltweite Zementproduktion

Im Jahr 2002 wurden weltweit 1,75 Milliarden Tonnen Zement produziert [CEMBUREAU, 2003]. Rund ein Drittel davon erzeugten zehn internationale Zementhersteller [WBCSB, 2002]:

- Cemex (Mexiko)
- Cimpor (Portugal)
- Heidelberger Zement (Deutschland)
- Holcim, vormals Holderbank (Schweiz)
- Italicementi (Italien)
- Lafarge/Blue Circle (Frankreich)
- RMC (Großbritannien)
- Siam Cement (Tailand)
- Taiheiyo (Japan)
- Votorantim (Brasilien)

Diese Konzerne sind sowohl international in zwei Drittel aller Märkte, als auch als multinationale Firmen tätig. Es handelt sich dabei um unübersichtliche Firmenkonglomerate mit komplizierten Verflechtungen und Beteiligungen [LORENZ, 2001].

Der Löwenanteil von 64,2% an der weltweit produzierten Menge Zement wurde in Asien hergestellt, wobei alleine China einen Anteil von 37,7% an der weltweiten Produktion hat. Der europäische Anteil an der Zementweltproduktion lag 2002 bei 15,5%. In der EU wurden 193,5 Millionen Tonnen Zement erzeugt [CEMBUREAU, 2003]. In Österreich lag die hergestellte Zementmenge 1999 bei rund 3,66 Millionen Tonnen [HACKL & MAUSCHITZ, 2001].

2 ÖSTERREICHISCHE ZEMENTINDUSTRIE

2.1 Produktionsdaten

Im Jahr 1994 betrug die in 13 Zementwerken installierte Klinkergesamtkapazität 5.271.000 t (Tabelle 3). Tatsächlich wurden 1988 3.545.337 t Klinker produziert. Von den 13 Werken, in denen 1994 Klinker produziert wurde, wurde der Ofenbetrieb im Zementwerk Rodaun im August 1995 und der Klinkerbrand im Zementwerk Lorüns im Februar 1996 eingestellt. Das Zementwerk Kufstein stellte im Dezember 1996 und das Zementwerk Kirchbichl im Oktober 1997 seinen Ofenbetrieb ein. Dem entgegen wurde in einigen Zementwerken (vgl. Tabelle 3) die Kapazität erhöht.

Insgesamt ist in den betrachteten 12 Jahren die tatsächliche Klinkerproduktion um rund 20 % zurückgegangen und betrug im Jahr 1999 2.853.437 t.

Tabelle 3: Übersicht der 13 österreichischen Zementwerke [HACKL & MAUSCHITZ, 1995, 1997, 2001]

	Standort	Installierte Klinkerkapazität [t a ⁻¹]		
		1.1.94	31.12.96	31.12.99
Zementwerk Leube Ges.m.b.H	Gartenau	576.000	576.000	576.000
Gmundner Zement Produktions- und Handels GmbH	Gmunden	512.000	512.000	512.000
Kirchdorfer Zementwerk Hofmann Ges.m.b.H.	Kirchdorf / Krems	368.000	368.000	462.000
SPZ Zementwerk GmbH & Co KG	Kufstein	400.000	400.000	-
Perlmooser Zementwerk AG	Kirchbichl	275.000	275.000	-
Perlmooser Zementwerk AG	Mannersdorf	768.000	768.000	809.000
Perlmooser Zementwerk AG	Retznei	384.000	384.000	439.000
Perlmooser Zementwerk AG	Rodaun	624.000	-	
Vorarlberger Zementwerk Lorüns AG Nfg. Ges.m.b.H	Bludenz	106.000	-	
Schretter & Cie	Vils	256.000	256.000	240.000
Wiietersdorfer & Peggauer Zementwerke Ges.m.b.H	Peggau	442.000	442.000	418.000
Wiietersdorfer & Peggauer Zementwerke Ges.m.b.H	Wiietersdorf	320.000	320.000	338.000
Wopfinger Baustoffindustrie GmbH	Waldegg	240.000	240.000	240.000

2.2 Brennstoffenergieeinsatz

Der Energiebedarf der österreichischen Zementindustrie wird durch konventionelle Energieträger (KET; Kapitel 2.2.1) sowie Ersatzbrennstoffe (EBS; Kapitel 2.2.2) gedeckt.

Der Einsatz von konventionellen Energieträgern war zwischen 1988 und 1999 rückläufig, wohingegen zunehmend Ersatzbrennstoffe (inkl. Petrolkoks¹) verbrannt werden (Abbildung 2). So wurden im Jahr 1988 328.938 t KET und 65.708 t EBS in der Zementindustrie eingesetzt. Bis zum Jahr 1999 stieg der Anteil der EBS auf 158.501 t a⁻¹. Die Einsatzmenge an KET im Jahr 1999 lag bei 194.227 t.

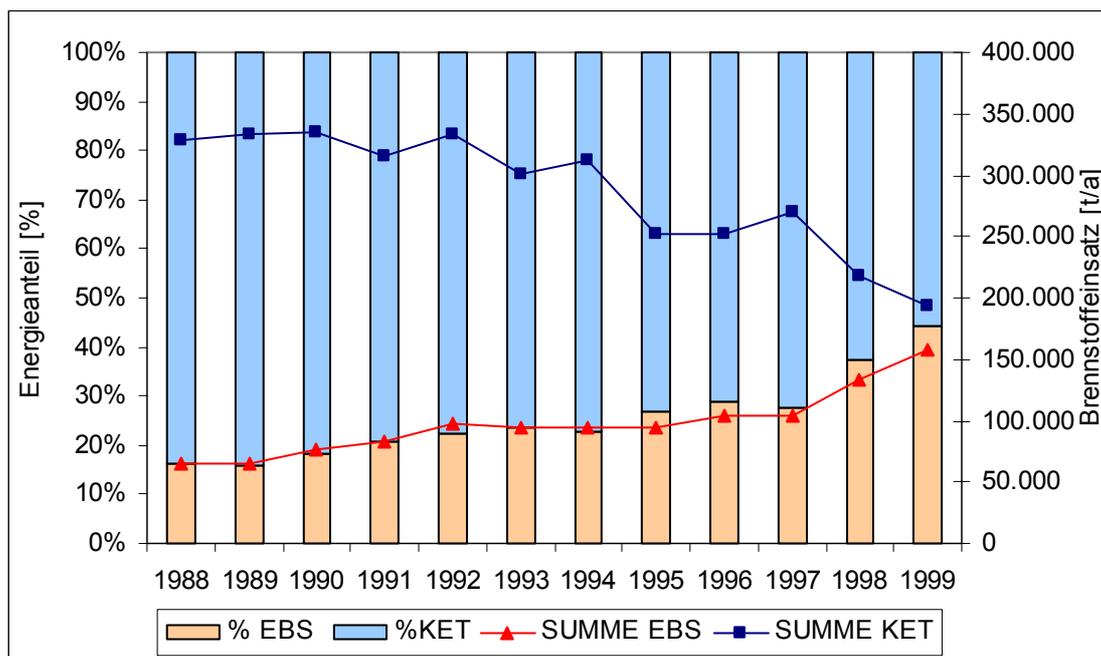


Abbildung 2: Entwicklung der konventionellen Energieträger und der Ersatzbrennstoffe von 1988-1999 [Daten aus: HACKL & MAUSCHITZ, 1995, 1997, 2001]

Mit Hilfe der Heizwerte kann aus den Brennstoffeinsatzmengen der Energieeinsatz berechnet werden. Stammten im Jahr 1988 noch 10.753.808 GJ a⁻¹ aus KET, waren es 1999 6.289.922 GJ a⁻¹. Im gleichen Zeitraum nahm der Energiebetrag der EBS von 1.755.795 GJ a⁻¹ (1988) auf 3.692.132 GJ a⁻¹ (1999) zu. Dies entspricht einer Steigerung des Energiebeitrags der Ersatzbrennstoffe von etwa 14 % (1988) auf 37 % (1999).

Der Brennstoffenergieeinsatz bezogen auf eine Tonne Klinker schwankt zwischen 3,45 GJ t⁻¹_{Klinker} (1993) und 3,59 GJ t⁻¹_{Klinker} (1998). Nach dem Höchstwert von 1998 war im Jahr 1999 wieder ein Rückgang zu verzeichnen (Abbildung 3).

¹ In HACKL & MAUSCHITZ (1995) wird Petrolkoks als KET geführt. Gemäß ÖNORM S2100 wird dieser in den beiden folgenden Studien [HACKL & MAUSCHITZ 1997, 2001] als EBS bilanziert. In diesem Bericht wird Petrolkoks durchgehend als EBS bilanziert.

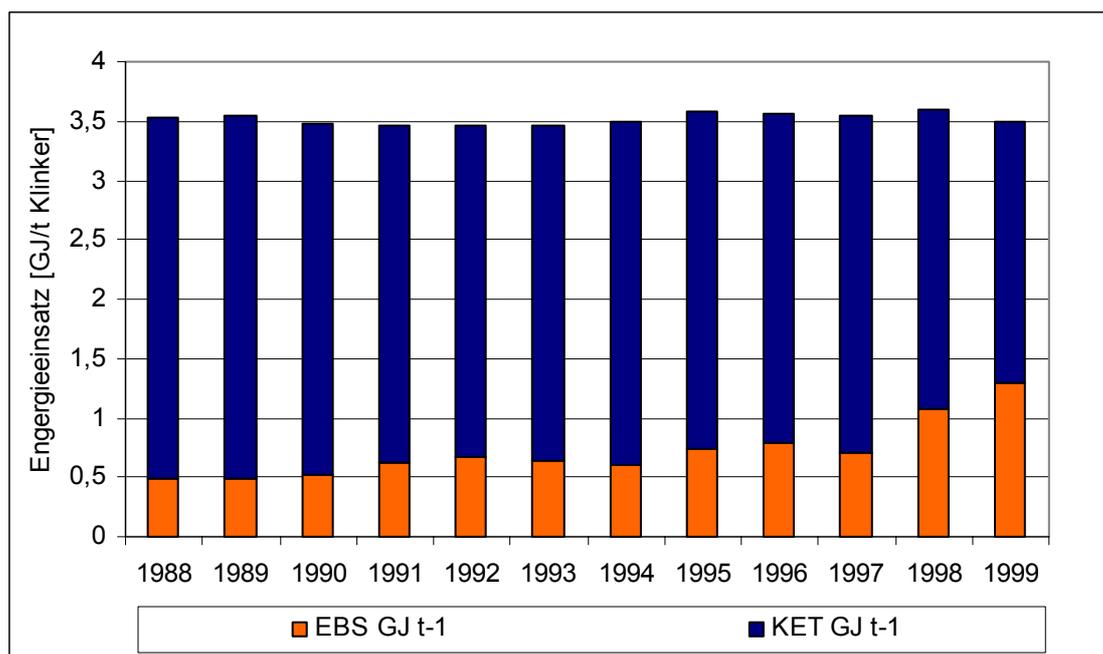


Abbildung 3: Spezifischer Energieeinsatz 1988-1999 [Daten aus: HACKL & MAUSCHITZ, 1995, 1997, 2001]

In den beiden nachfolgenden Kapiteln werden zu den eingesetzten Brennstoffen, aufgeteilt in KET und EBS, die Einsatzmengen, Heizwerte und der Energiebeitrag betrachtet.

2.2.1 Konventionelle Energieträger (KET)

Als konventionelle Energieträger werden in den österreichischen Zementwerken Steinkohle, Braunkohlestaub, Heizöl leicht, Heizöl mittel, Heizöl schwer sowie Erdgas und im Jahr 1995 Anthrazit eingesetzt. Zwischen 1988 und 1993 wurde in den verwendeten Studien [HACKL & MAUSCHITZ, 1995, 1997, 2001] Petrolkoks als KET angeführt, seit 1994 wird dieser, entsprechend ÖNORM S2100, als Ersatzbrennstoff bilanziert. In diesem Bericht wird Petrolkoks bereits ab 1988 den EBS zugeordnet.

Einsatzmenge

Die Menge an eingesetzten konventionellen Energieträgern lag 1988 bei 328.938 t a^{-1} und nahm auf 194.227 t a^{-1} im Jahr 1999 ab (Abbildung 4). Dies entspricht einem mengenmäßigen Rückgang von etwa 59 %.

1988 wurde vor allem Steinkohle (178.770 t a^{-1}) und Heizöl schwer (108.206 t a^{-1}) eingesetzt. Zusätzlich wurden $22.795 \cdot 1.000 \text{ m}^3$ Erdgas sowie 25.679 t Braunkohle und 144 t Heizöl leicht verbrannt.

Der Einsatz von Heizöl schwer erreichte mit 159.716 t a^{-1} im Jahr 1994 seinen Höhepunkt und nahm danach stark auf 42.746 t (1999) ab. In den betrachteten 12 Jahren nahm die Menge des eingesetzten Erdgases um 45,6% ab.

Die Verwendung von Braunkohlestaub ging im Jahr 1993 von 25.679 t (1988) auf 76 t a^{-1} zurück. Im Jahr 1999 stieg die eingesetzte Menge gegenüber 1998 um mehr als das Doppelte auf 10.673 t a^{-1} (1999).

Steinkohle ist, mit einem Brennstoffenergieanteil von 62 % (1999) der wichtigste konventionelle Energieträger.

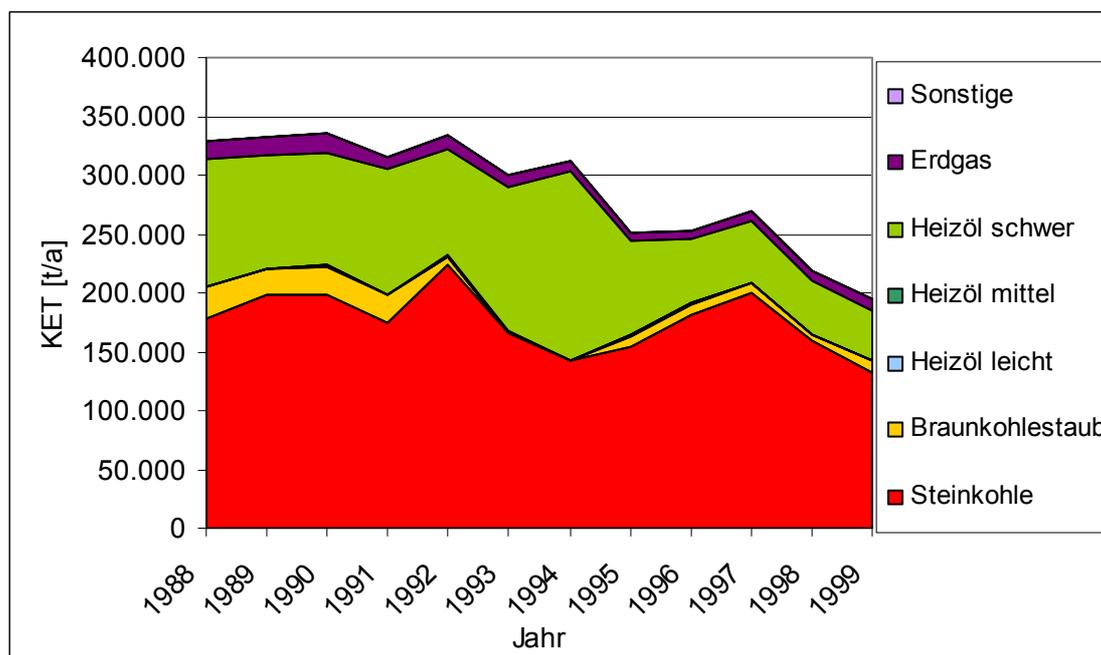


Abbildung 4: Entwicklung des Einsatzes konventioneller Brennstoffe 1988-1999 [Daten aus: HACKL & MAUSCHITZ, 1995, 1997, 2001]

Heizwert

Die Heizwerte der KET schwankt zwischen rund 22 MJ kg⁻¹ für Braunkohlestaub und etwa 41-42 MJ kg⁻¹ für Heizöl leicht, das im Vergleich zu anderen Brennstoffen nur in geringen Mengen eingesetzt wird. Der durchschnittliche Heizwert der konventionellen Energieträger schwankt zwischen 31,95 MJ kg⁻¹ (1992) und 35,26 MJ kg⁻¹ (1994). Im Jahr 1999 lag der durchschnittliche Heizwert der KET bei 32,38 MJ kg⁻¹. Abbildung 5 zeigt die in den letzten 12 Jahren eingesetzten Mengen eines Brennstoffes und den dazugehörigen Heizwert. Den niedrigsten Heizwert der konventionellen Energieträgern weist Braunkohlestaub auf, dessen Einsatz von 25.679 t a⁻¹ (1988) auf 76 t a⁻¹ (1993) sank, seither aber wieder ansteigt und 1999 bei 10.673 t a⁻¹ lag. Heizöl schwer hat einen hohen Heizwert von durchschnittlich 39,83 MJ kg⁻¹, sein Einsatz nimmt seit 1994 ab. Der wichtigste KET ist Steinkohle mit einem Heizwert von durchschnittlich 29,07 MJ kg⁻¹.

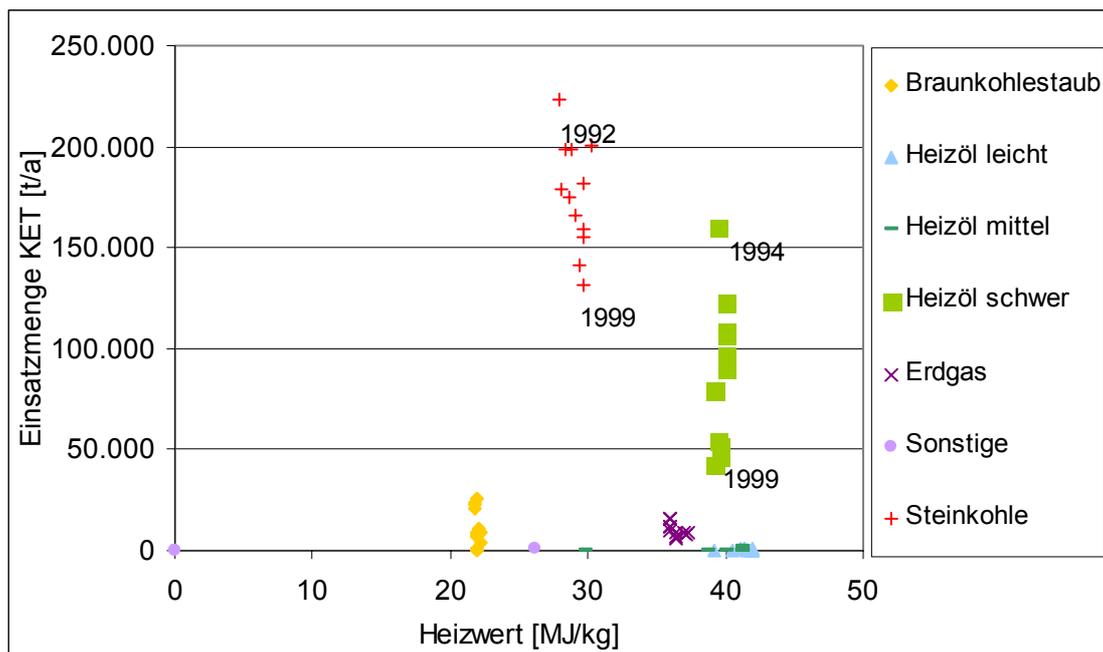


Abbildung 5: Heizwerte konventioneller Energieträger und die eingesetzten Mengen der jeweiligen Brennstoffe (1988-1999) [Daten aus: HACKL & MAUSCHITZ, 1995, 1997, 2001]

Brennstoffenergieeinsatz

Aus den Brennstoffmengen und den zugehörigen Heizwerten kann der Beitrag der KET zum thermischen Energieverbrauch der Zementindustrie berechnet werden. Dieser betrug von 1988 bis 1994 jährlich mehr als 10.000 TJ und unterlag nur geringen Schwankungen (zwischen $10.336.090 \text{ GJ a}^{-1}$ (1991) und $10.994.188 \text{ GJ a}^{-1}$ (1994)). Ab dem Jahr 1994 ist ein starker Rückgang zu verzeichnen (Abbildung 6). Betrag der Energiebeitrag aus KET 1994 noch $10.994.188 \text{ GJ a}^{-1}$ lag er 1999 bei $6.289.922 \text{ GJ a}^{-1}$. Parallel dazu ist die Klinkerproduktion rückläufig und der Einsatz an Ersatzbrennstoffen nimmt ab inklusive 1998 zu.

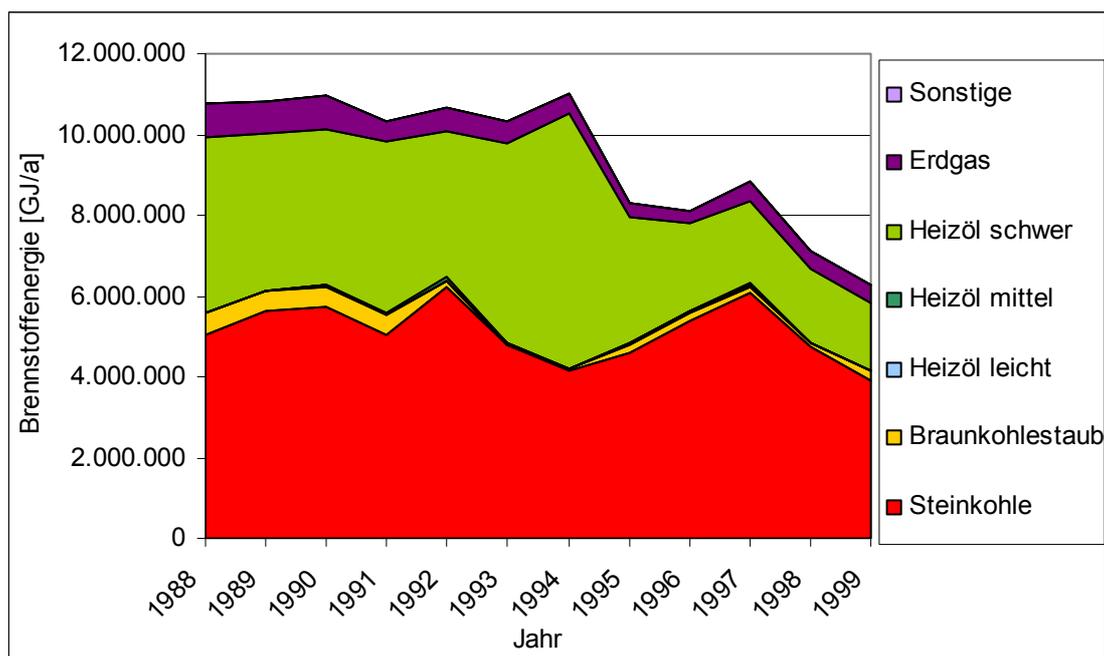


Abbildung 6: Brennstoffenergieeinsatz KET der Jahre 1988-1999 [Daten aus: HACKL & MAUSCHITZ, 1995, 1997, 2001]

Wird der thermische Energieeinsatz auf die Klinkerproduktion bezogen (Abbildung 7), zeigen sich nach einer Abnahme um rund $222 \text{ MJ t}^{-1}_{\text{Klinker}}$ zwischen 1989 und 1991, bis 1997 geringe Schwankungen mit einer leicht fallenden Tendenz. 1998 und 1999 ging der spezifische Energieeinsatz aus KET stark, von $2.843 \text{ MJ t}^{-1}_{\text{Klinker}}$ (1997) auf $2.204 \text{ MJ t}^{-1}_{\text{Klinker}}$ (1999) zurück (Abbildung 7).

Wie bereits bei den Einsatzmengen dominierte 1988 der Energieeinsatz von Steinkohle und Heizöl schwer, dessen Energieeinsatz 1994 mit $1.666 \text{ MJ t}^{-1}_{\text{Klinker}}$ seinen Höhepunkt erreichte und seither abnimmt. Im Jahr 1999 lieferte Heizöl schwer nur noch einen Beitrag von $588 \text{ MJ t}^{-1}_{\text{Klinker}}$. Der Energieeinsatz aus Steinkohle dominierte im Jahr 1999 mit $1.366 \text{ MJ t}^{-1}_{\text{Klinker}}$, etwa genauso viel wie 1988. Gegenüber 1996 ist bei Erdgas und bei Braunkohlestaub, jeweils wieder eine Zunahme zu verzeichnen.

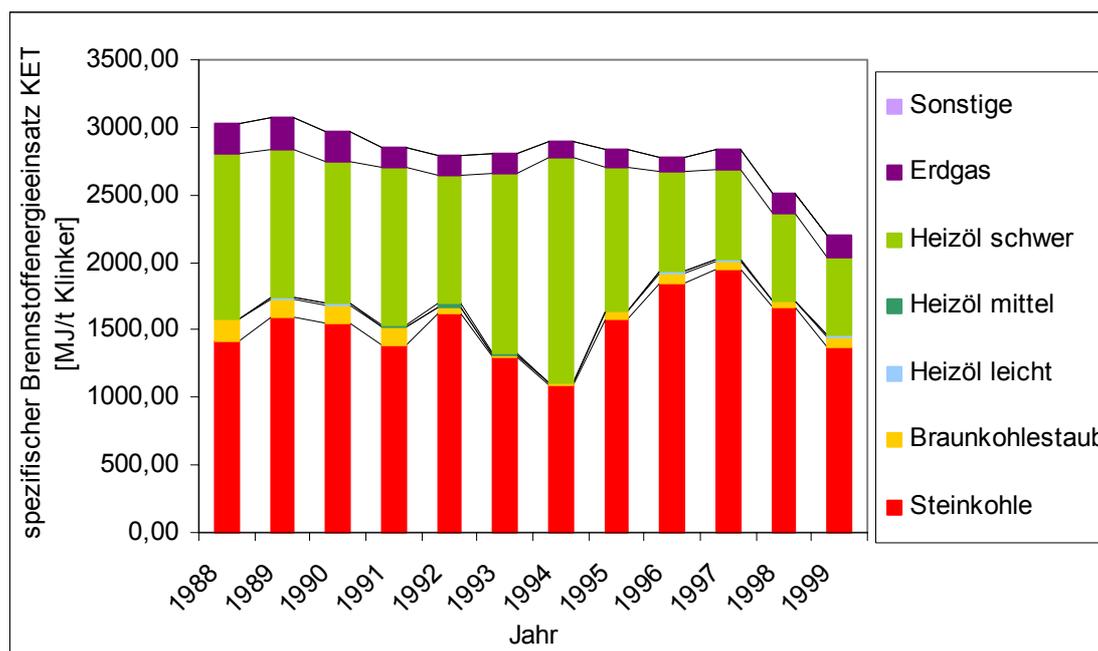


Abbildung 7: Energieeinsatz KET der Jahre 1988-1999 bezogen auf eine Tonne Klinker. [Daten aus: HACKL & MAUSCHITZ, 1995, 1997, 2001]

2.2.2 Ersatzbrennstoffe (EBS)

Ersatzbrennstoffe sind Stoffe, deren ursprüngliche Funktion nicht in der Nutzung ihrer chemischen Energie zur Gewinnung von thermischer Energie bestand, sondern eine nach Beendigung der ursprünglichen Funktion durchgeführte Energieumwandlung eine thermische Nachnutzung darstellt, durch welche der Einsatz konventioneller Energieträger ersetzt oder vermindert werden kann.

Als EBS in der Zementindustrie kommen Altreifen, Kunststoffabfälle, Petrolkoks, Altöle, Lösungsmittel, Papierfaserreststoffe und sonstige Ersatzbrennstoffe² zum Einsatz.

Einsatzmenge

Die Menge der eingesetzten Ersatzbrennstoffe lag 1988 bei 65.708 t a⁻¹ und stieg auf 158.501 t a⁻¹ im Jahr 1999 an (Abbildung 8). Dies entspricht einer mengenmäßigen Steigerung von 141,2 %. Im Jahr 1988 wurden Altreifen und Petrolkoks in etwa gleicher Menge (29.180 t a⁻¹ Petrolkoks; 29.567 t a⁻¹ Altreifen), geringe Mengen an Altöl (64 t a⁻¹) und sonstigen Ersatzbrennstoffe (6.897 t a⁻¹) eingesetzt. Bereits 1989 wurden zusätzlich Lösungsmittel verbrannt und 1990 kamen Papierfaserreststoffe hinzu. Im Jahr 1993 begann die Verbrennung von Kunststoffen, deren Menge sich von 242 t a⁻¹ (1993) auf 25.128 t a⁻¹ (1999) steigerte. Der Versuch des Einsatzes von Tallölpech begann 1992 mit 167 t a⁻¹, erreichte 1994 mit 1.329 t a⁻¹ seinen Höhepunkt, bis die Verwendung von Tallölpech 1996 mit dem Einsatz von 91 t a⁻¹ wieder endete. Im Jahr 1999 wurden Altreifen (26.949 t a⁻¹), Kunststoffabfälle (25.128 t a⁻¹), Petrolkoks (24.021 t a⁻¹) und Altöl (26.607 t a⁻¹) sowie Papierfaserreststoffe

² Sonstige Ersatzbrennstoffe [HACKL & MAUSCHITZ, 2001]: Mycel, mit Altöl versetztes Sägemehl, landwirtschaftliche Rückstände, Tallöl,

(37.927 t a⁻¹), Lösungsmittel (7.530 t a⁻¹) und sonstige Ersatzbrennstoffe (10.339 t a⁻¹) verbrannt.

Der Einsatz von Petrolkoks ging von 29.180 t a⁻¹ (1988) auf 3.275 t a⁻¹ (1997) zurück. Seither ist ein Anstieg zu verzeichnen. 1999 lag die Einsatzmenge bei 24.021 t a⁻¹.

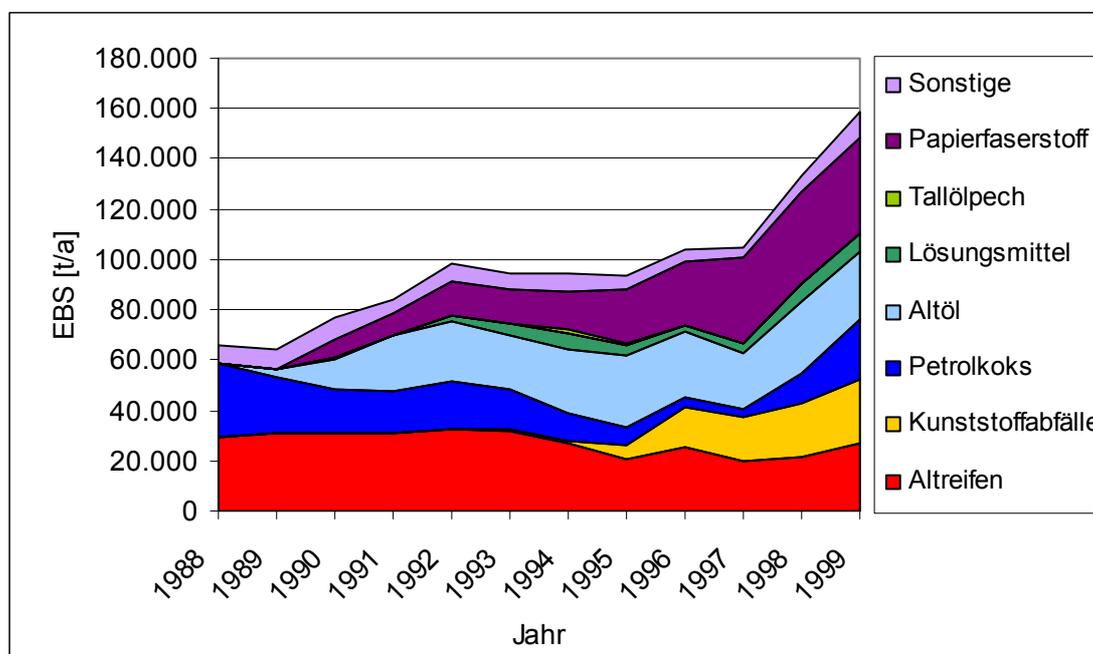


Abbildung 8: Entwicklung des Einsatzes von Ersatzbrennstoffen 1988-1999. [Daten aus: HACKL & MAUSCHITZ, 1995, 1997, 2001]

Heizwert

Die Heizwerte der Ersatzbrennstoffe schwanken zwischen $< 5 \text{ MJ kg}^{-1}$ für sonstige EBS (1988-1997) und Papierfaserreststoffe und etwa 38 MJ kg^{-1} für Altöle. Der durchschnittliche Heizwert der Ersatzbrennstoffe schwankt zwischen $26,92 \text{ MJ kg}^{-1}$ (1991) und $21,16 \text{ MJ kg}^{-1}$ (1997). Abbildung 9 zeigt die in den letzten 12 Jahren eingesetzten Mengen eines Brennstoffes und den zugehörigen Heizwert. Die Heizwerte der einzelnen EBS unterliegen Schwankungen. Der Heizwert von Lösungsmitteln weist beispielsweise eine Bandbreite zwischen 24,88 (1994) und 37,61 (1989) auf.

Der Heizwert der sonstigen EBS betrug von 1988-1996 $1,26 \text{ MJ kg}^{-1}$, im Jahr 1997 lag er bei $1,38 \text{ MJ kg}^{-1}$ und in den beiden folgenden Jahren über 10 MJ kg^{-1} ($12,04 \text{ MJ kg}^{-1}$ im Jahr 1999).

Einen konstant niedrigen Heizwert (zwischen $3,10 \text{ MJ kg}^{-1}$ und $3,14 \text{ MJ kg}^{-1}$) weisen Papierfaserreststoffe auf, wobei deren Einsatzmenge stetig zunimmt und Papierfaserreststoff 1999 der EBS mit dem mengenmäßig höchsten Einsatz (37.927 t a^{-1}) war. Der Energiebeitrag der Papierfaserreststoffe ist aber gering und lag 1999 bei $117,6 \text{ GJ a}^{-1}$.

Die Heizwerte von Altreifen, Kunststoffabfälle, Altöl und Petrolkoks bewegen sich in einer Bandbreite von 25 bis etwa 40 MJ kg^{-1} . Tallölpech, welches nur fünf Jahre lang in geringen Mengen eingesetzt wurde wies einen hohen Heizwert von durchschnittlich $37,03 \text{ MJ kg}^{-1}$ auf.

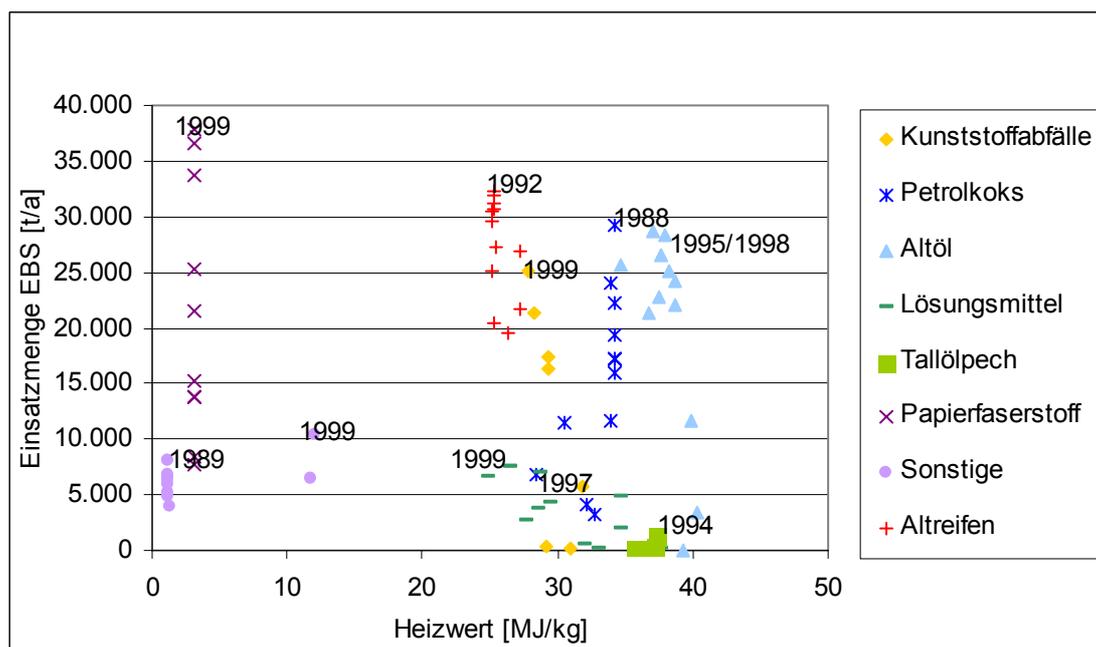


Abbildung 9: Heizwerte von Ersatzbrennstoffen und die eingesetzten Mengen der jeweiligen Brennstoffe (1988-1999). [Daten aus: HACKL & MAUSCHITZ, 1995, 1997, 2001]

Brennstoffenergieeinsatz

Aus den Brennstoffmengen und den zugehörigen Heizwerten kann der Beitrag der EBS zum thermischen Energieeinsatz berechnet werden, welcher in Abbildung 10 dargestellt ist. Von 1988 bis 1992 und von 1997 bis 1999 kam es zu einem starken Anstieg des Energieeinsatzes aus EBS. Zwischen 1992 und 1997 war der Einsatz abnehmend. 1988 stammte nahezu die gesamte Energie der EBS aus der Verbrennung von Altreifen und Petrolkoks. 1999 dominierte Altöl den Energieeinsatz. Zu etwa gleichen Teilen (etwa 700.000-800.000 GJ a⁻¹) stammte 1999 die Energie aus Altreifen, Kunststoffabfällen und Petrolkoks. Stoffe mit niedrigem Heizwert (Papierfaserreststoffe und sonstige EBS), oder jene mit geringen Einsatzmengen (Lösungsmittel) tragen wenig zum Gesamtbrennstoffenergieeinsatz bei.

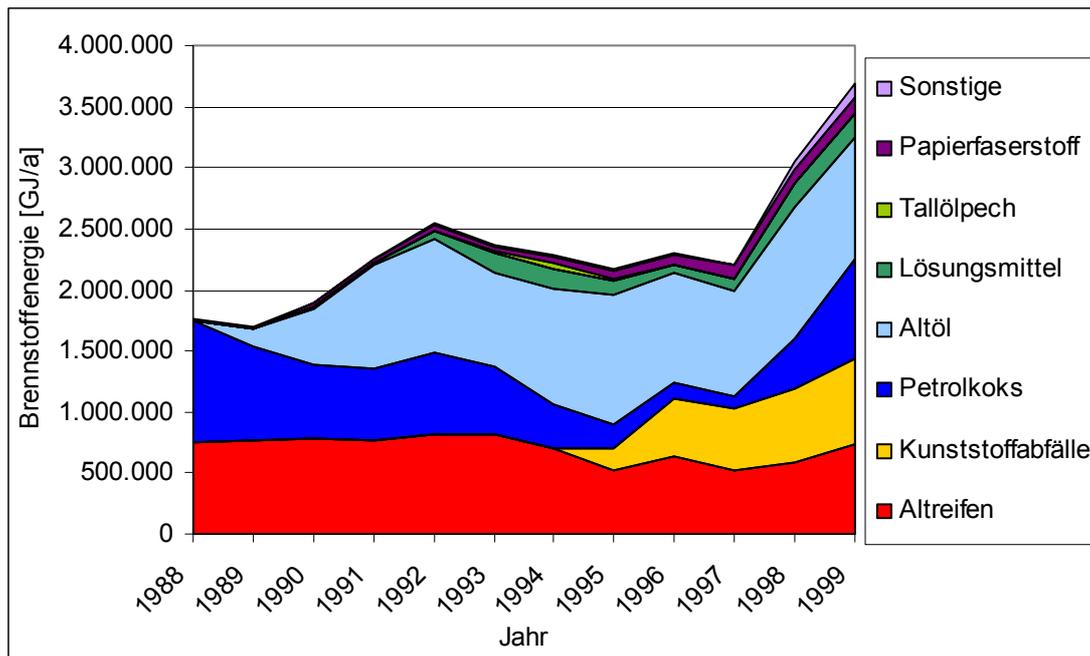


Abbildung 10: Brennstoffenergieeinsatz EBS der Jahre 1988-1999 [Daten aus: HACKL & MAUSCHITZ, 1995, 1997, 2001]

Wird der Brennstoffenergieeinsatz aus EBS auf die Klinkerproduktion (Abbildung 11) bezogen, zeigt sich ein Verlauf ähnlich dem Gesamtenergieeinsatz. Der Energieeinsatz aus EBS stieg von etwa $495 \text{ MJ t}^{-1}_{\text{Klinker}}$ (1988) auf $1.294 \text{ MJ t}^{-1}_{\text{Klinker}}$ (1999). Dies entspricht einer Steigerung des Beitrags der EBS, inklusive Petrolkoks am spezifischen Gesamtenergieeinsatz (Substitutionsgrad) von 14,04 % (1988) auf 36,9 % (1999).

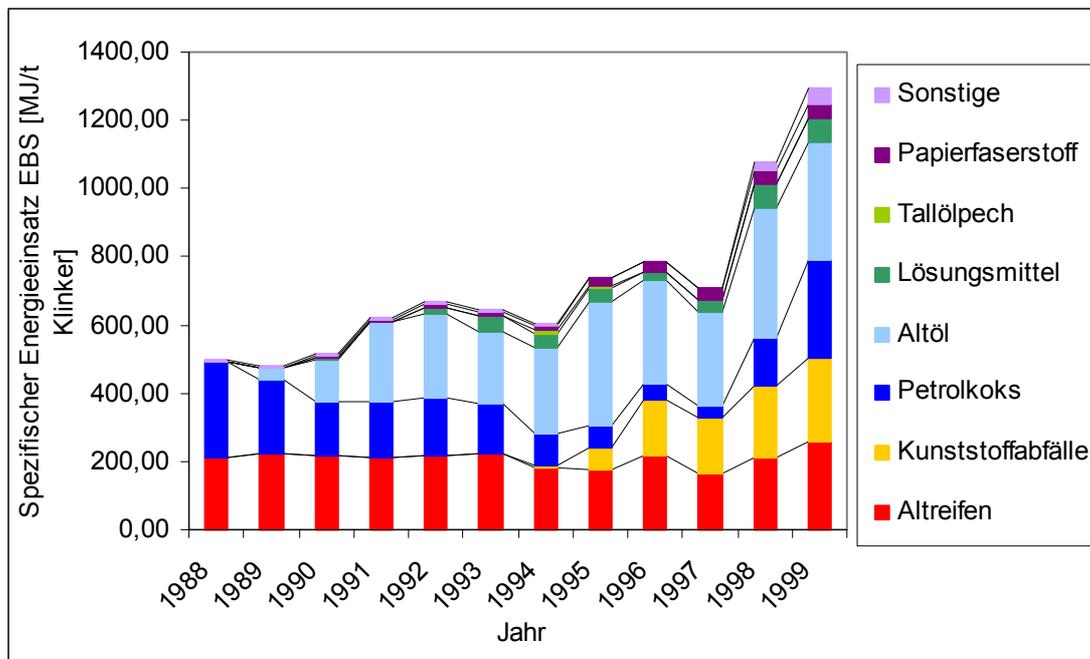


Abbildung 11: Energieeinsatz EBS der Jahre 1988-1999 bezogen auf eine Tonne Klinker [Daten aus: HACKL & MAUSCHITZ, 1995, 1997, 2001]

2.3 Sekundärrohstoffe und Sekundärzumahlstoffe

Der Einsatz von Sekundärrohstoffen betrug im Jahr 1988 71.213 t a⁻¹. Davon entfielen 32.363 t a⁻¹ auf LD Schlacke, 40 t a⁻¹ auf Gießereialtsand und die größte Menge, 38.810 t a⁻¹, auf sonstige Sekundärrohstoffe. Nach Rückgängen in den Jahren 1989, 1990, 1993, 1994, 1995 und 1996 stieg der Einsatz an sekundären Rohstoffen auf 140.646 t a⁻¹ (1998) und im Folgejahr weiter auf 258.960 t a⁻¹ (Abbildung 12). Dabei ist der Menge an Gießereialtsand auf etwa 35.634 t a⁻¹ (1999) gestiegen, jene der LD Schlacke auf 60.916 t a⁻¹ und die Menge der sonstigen Sekundärrohstoffe auf 162.410 t a⁻¹. Zu den sonstigen Sekundärrohstoffen zählten im Zeitraum von 1994 bis 1999 diverse Aschen, Kiesabbrand, Gangart, Waschberge, Walzenzunder, gips- und tonhaltige Sekundärrohstoffe, Aluminiumoxidrückstand, Steinmehlrecyclat,...

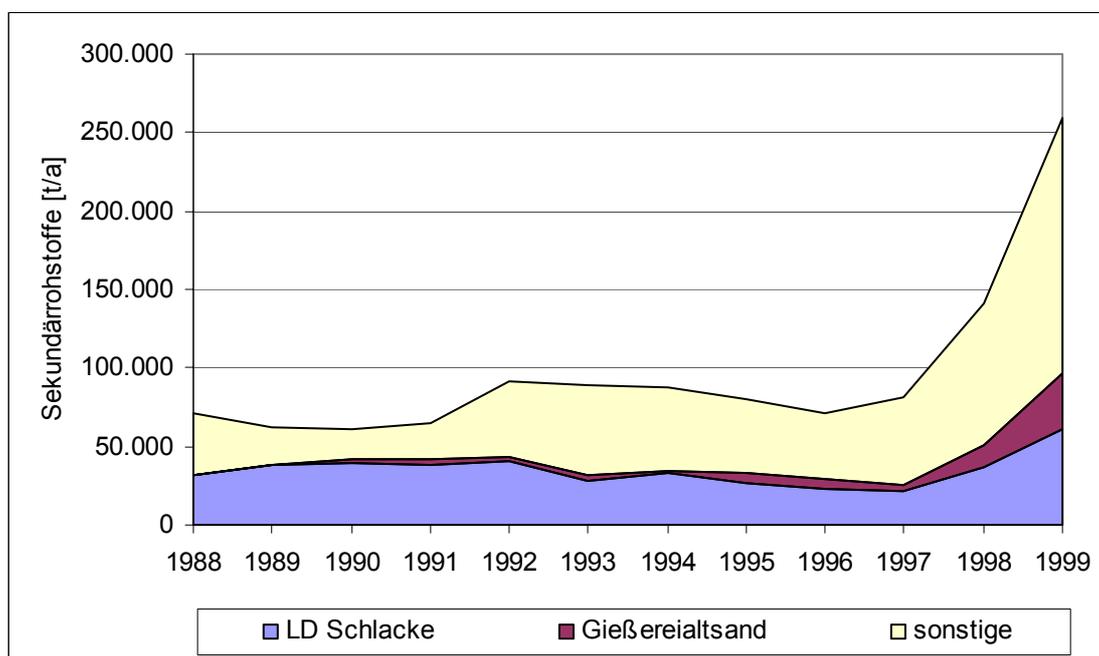


Abbildung 12: Einsatz von Sekundärrohstoffen in den Jahren 1988-1999 [Daten aus: HACKL & MAUSCHITZ, 1995, 1997, 2001]

Der Anteil der Sekundärrohstoffe am Rohmehleinsatz blieb im zwölfjährigen Vergleichszeitraum bis 1997 ohne systematische Änderung mit einem Anteil zwischen 1,05 % (1990) und 1,7 % (1995). Im Jahr 1998 stieg der Anteil der Sekundärrohstoffe auf 3,08 % und 1999 auf 5,6 %.

Zu den Sekundärzumahlstoffen zählen Hochofenschlacke, REA-Gips, Flugasche und sonstige mineralische Sekundärzumahlstoffe³. Im Jahr 1988 wurden 676.740 t a⁻¹ Sekundärzumahlstoffe eingesetzt. Der größte Anteil entfiel auf Hochofenschlacke mit 539.121 t a⁻¹ (1988), gefolgt von Flugasche mit 116.196 t a⁻¹ und REA Gips mit 21.423 t a⁻¹. Nach einem Rückgang 1989, nahm der Anteil an Sekundärzumahlstoffen bis 1993 (786.467 t a⁻¹) zu. In den Folgejahren (1994-1997) wurden zunehmend weniger Sekundärzumahlstoffe, vor allem Hochofenschlacke, eingesetzt (Abbildung 13). Der niedrigste Wert an Sekundärzumahlstoffen, von 547.361 t a⁻¹ wurde im Jahr 1997 erreicht. Seither nimmt der Einsatz wieder zu und

³ Sekundäre Zumahlstoffe zwischen 1994 und 1999: gipshaltige, sekundäre Zumahlstoffe, Steinmehlrecyclat, ... [HACKL & MAUSCHITZ, 2001]

betrug im Jahr 1999 637.632 t a⁻¹, davon entfielen 517.597 t a⁻¹ auf Hochofenschlacke, 61.063 t a⁻¹ auf REA Gips, 39.188 t a⁻¹ auf Flugaschen und 19.784 t a⁻¹ auf sonstige Sekundärzumahlstoffe. Sonstige Sekundärzumahlstoffe wurden in kleinen Mengen (707 t a⁻¹ bzw. 194 t a⁻¹) bereits in den Jahren 1989 und 1990 eingesetzt. Danach beschränkte sich der Einsatz sekundärer Zumahlstoffe auf Hochofenschlacke, REA Gips und Flugaschen. Erst seit 1998 werden wieder sonstige sekundäre Zumahlstoffe eingesetzt.

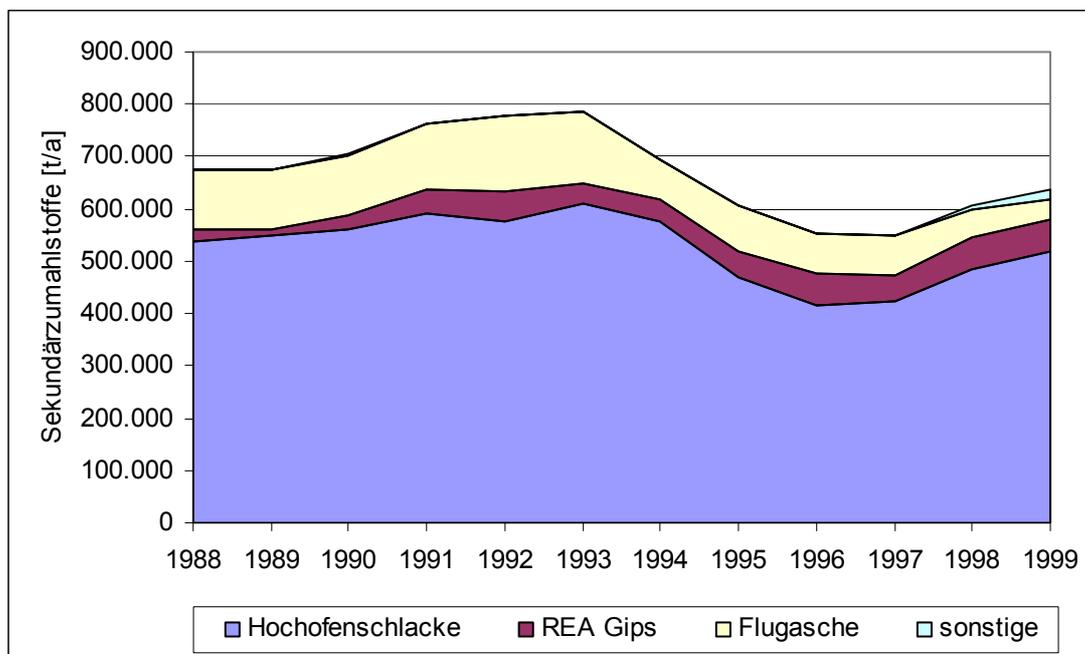


Abbildung 13: Einsatz an Sekundärzumahlstoffen in der österreichischen Zementindustrie 1988-1999 [Daten aus: HACKL & MAUSCHITZ, 1995, 1997, 2001]

2.4 Emissionen

Die in den nachfolgenden Unterkapiteln dargestellten Emissionsdaten stammen aus den Studien HACKL & MAUSCHITZ (1995, 1997, 2001). Darin wurden werkspezifische Analysedaten, die je nach Schadstoff entweder als mehrmals jährlich durchgeführte Einzelmessungen oder bei kontinuierlicher Emissionsdatenerfassung als Halbstundenmittel vorliegen, für jedes Werk zu Jahresemissionskonzentrationen zusammengefasst. Die Darstellung erfolgte nach Addition der Emissionskennzahlen aller Betriebsstandorte. Lagen werkspezifische Daten in unzureichendem Maß vor, vor allem bei gewissen (Schwer)metallen, wurden Analogieberechnungen vorgenommen.

Abgasnormvolumen

Das gesamte Abgasnormvolumen aus österreichischen Zementanlagen betrug 1988 $8.006.853 \cdot 1000 \text{ m}^3 \text{ a}^{-1}$. Bis 1994 stieg dieses Volumen (mit Unterbrechungen 1989 und 1992) auf $8.756.028 \cdot 1000 \text{ m}^3 \text{ a}^{-1}$ an. 1995 und 1996 ging das Abgasnormvolumen stark zurück (Abbildung 14). Der Sprung von 1994 auf 1995 geht auf die Schließung des Werks Rodaun mit einer installierten Klinkerkapazität von $624.000 \text{ t}_{\text{Klinker}}$ zurück. Die Veränderung im Abgasnormvolumen zwischen 1997 und 1998 geht auf die Schließung des Werks in Kirchbichl zurück. Da aber im Gegenzug die Kapazität in anderen Zementanlagen erhöht wurde fällt der Rückgang geringer aus als jener der Jahre 1994/95.

Wird das Gesamtabgasnormvolumen auf die Menge produzierten Klinker bezogen, so zeigen sich starke Schwankungen zwischen $2.136,4 \text{ m}^3 \text{ t}^{-1}_{\text{Klinker}}$ (1999) und $2.408,3 \text{ m}^3 \text{ t}^{-1}_{\text{Klinker}}$ (1995). Insgesamt ist zwischen 1988 und 1999 eine fallende Tendenz des spezifischen Abgasnormvolumens zu verzeichnen.

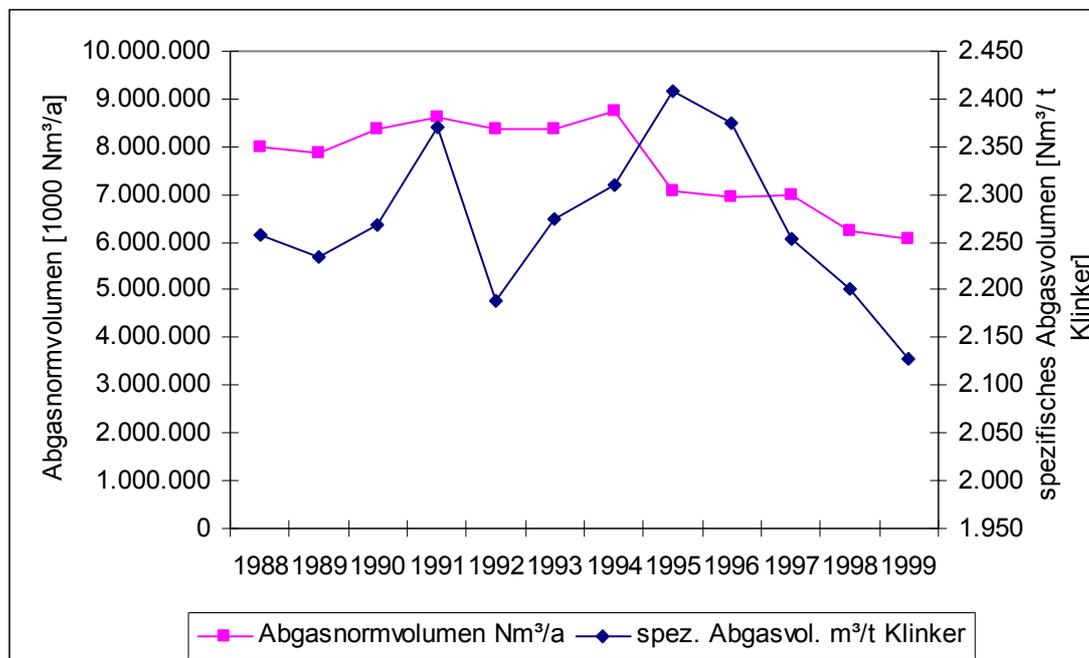


Abbildung 14: Gesamtes und spezifisches Abgasnormvolumen österreichischer Zementwerke der Jahre 1988 bis 1999 [Daten aus: HACKL & MAUSCHITZ, 1995, 1997, 2001]

Staub

Die dargestellten Staubemissionen stammen aus dem Ofenbetrieb. Emissionen aus Lagerung und Handhabung von Einsatzstoffen und Produkten oder Restemissionen aus Staubabscheidern von Mahl-, Lager-, Transport- und Abfülleinrichtungen sind nicht enthalten.

Seit 1996 werden 100 % der Staubemissionen durch kontinuierliche Messungen erfasst. 1994 waren 76,9 % der Zementwerke mit kontinuierlichen Staubemissionsmessgeräten ausgestattet.

Im Jahr 1988 wurden $208,79 \text{ t a}^{-1}$ Staub emittiert. Im folgenden Jahr sank die Emission auf $151,64 \text{ t a}^{-1}$ und 1999 wurden $111,87 \text{ t a}^{-1}$ Staub emittiert. In den betrachteten 12 Jahren ist eine fallende Tendenz der Gesamtmenge des emittierten Staubes zu erkennen.

Wird die emittierte Gesamtmenge Staub auf die Menge produzierten Klinker bezogen, so zeigt sich, wie bereits bei den Gesamtemissionen zwischen 1988 und 1989 ein starker Rückgang. Zwischen 1993 und 1997 kam es zu einem Anstieg der Emissionen. Dabei kam es [HACKL&MAUSCHITZ, 1997] nicht zu einer Verschlechterung der Abscheideleistung, sondern zu einer Veränderung der Datengrundlagen. Nach dem verzeichneten Anstieg sind seit 1998 die Staubemissionen wieder rückläufig. Und betragen im Jahr 1999 $39,21 \text{ g t}^{-1}_{\text{Klinker}}$. In den 12 betrachteten Jahren konnten die spezifischen Staubemissionen um 33,8% gesenkt werden. Diese Reduktion geht auf eine Verbesserung der Staubabscheidung zurück.

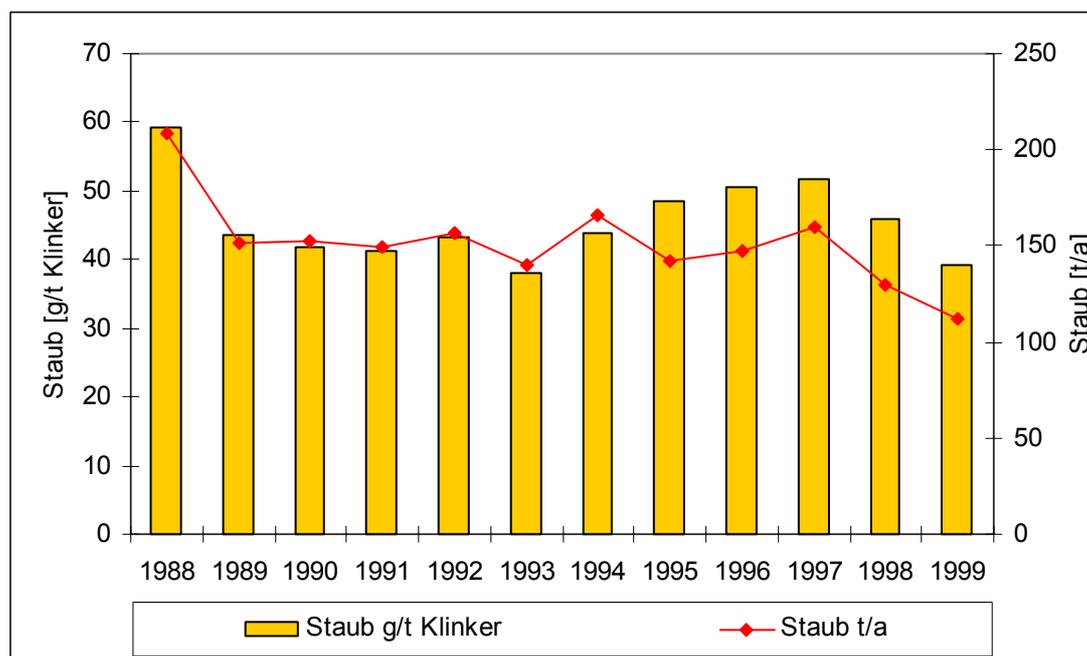


Abbildung 15: Spezifische und Gesamtstaubemissionen der österreichischen Zementindustrie 1988-1999 [Daten aus: HACKL & MAUSCHITZ, 1995, 1997, 2001]

Von den Jahren 1993, 1996 und 1999 liegen auch Emissionskonzentrationen vor, die in Tabelle 4 dargestellt sind.

Tabelle 4: Emissionskonzentrationen von Staub der Jahre 1993, 1996, 1999 [HACKL & MAUSCHITZ, 1995, 1997, 2001]

	Staubkonzentrationen [mg Nm^{-3}]		
	1993	1996	1999
Mittelwert	16,79	21,33	18,35
Minimale Konzentration	1,00	3,77	5,48
Maximale Konzentration	44,25	47,16	37,8

Schwefeldioxid

Seit August 1996 wird SO_2 in allen Werken mittels kontinuierlich arbeitenden Messgeräten erfasst.

Im Jahr 1988 wurden $1.168,47 \text{ t a}^{-1}$ SO_2 emittiert. Im folgenden Jahr stieg die Emission leicht an und sank danach bis 1993 auf $929,55 \text{ t a}^{-1}$. Nach Schwankungen in den beiden folgenden Jahren, erreichte die SO_2 Gesamtemission 1997 ihren Maximalwert mit 1.304 t a^{-1} . Dieser hohe SO_2 Ausstoß ist auf den Einfluss eines Werks zurückzuführen, dessen Rohstoff einen sehr hohen Schwefelgehalt aufweist. Nachdem in diesem Werk eine Entschwefelungsanlage installiert wurde, kam es 1998 zu einem starken Rückgang der Gesamtemission auf $411,31 \text{ t a}^{-1}$. 1999 wurden $175,84 \text{ t a}^{-1}$ emittiert.

Wird die emittierte SO_2 Gesamtmenge auf die Menge produzierten Klinker bezogen, so zeigt sich ein mit der Gesamtemission simultaner Verlauf. 1988 betrug die spezifische SO_2 Emission $331,1 \text{ g t}^{-1}_{\text{Klinker}}$ und sank in den nachfolgenden Jahren auf $252 \text{ g t}^{-1}_{\text{Klinker}}$ (1993). 1996 und 1997 kam es zu einem starken Anstieg der spezifischen Emissionen auf $420,2 \text{ g t}^{-1}_{\text{Klinker}}$ (1997). In den beiden folgenden Jahren war ein Rückgang der SO_2 Emissionen auf $145,2 \text{ g t}^{-1}_{\text{Klinker}}$.

¹_{Klinker} (1998) und danach weiter auf 61,6 g t⁻¹_{Klinker} (1999) zu verzeichnen. Diese Reduktion der SO₂ Werte ist auf die Inbetriebnahme einer Rauchgasentschwefelungsanlage in einem Zementwerk zurückzuführen.

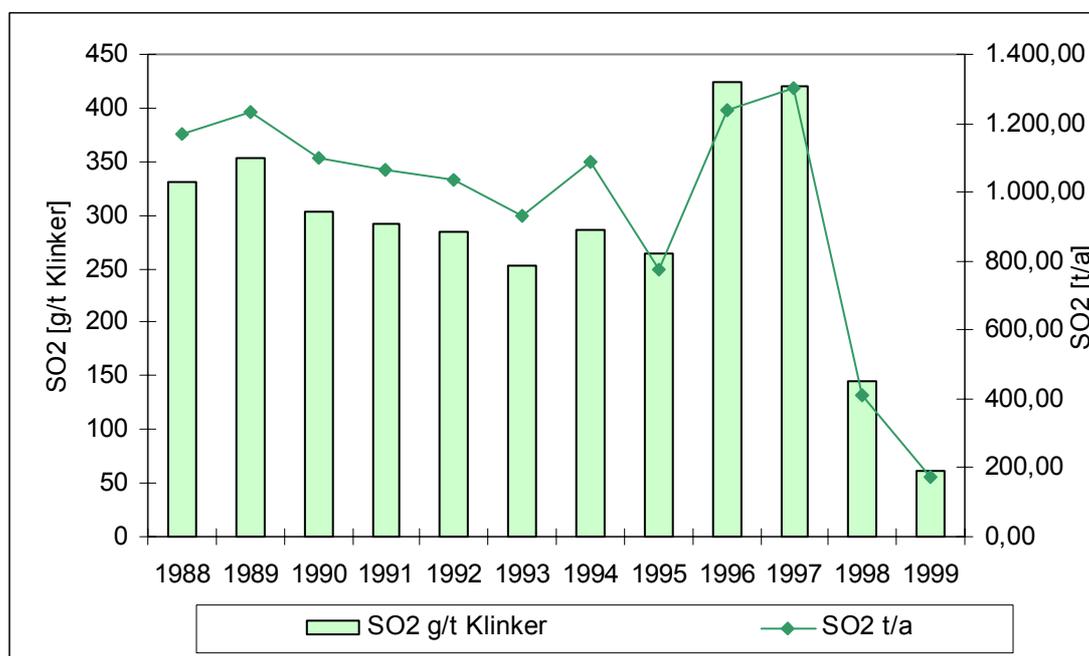


Abbildung 16: Spezifische und Gesamtemissionen von SO₂ der österreichischen Zementindustrie 1988-1999 [Daten aus: HACKL & MAUSCHITZ, 1995, 1997, 2001]

Von den Jahren 1993, 1996 und 1999 liegen auch Emissionskonzentrationen vor und sind in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5: Emissionskonzentrationen von SO₂ der Jahre 1993, 1996, 1999 [HACKL & MAUSCHITZ, 1995, 1997, 2001]

	SO ₂ Konzentrationen [mg Nm ⁻³]		
	1993	1996	1999
Mittelwert	98,15	178,37	28,84
Minimale Konzentration	61,5	2,9	6,34
Maximale Konzentration	729	1.134,72	59,4

Stickoxide

Seit der Stilllegung des Werks Lorüns im Jahr 1996 sind alle Zementwerke mit kontinuierlicher Emissionsmessung ausgestattet.

Im Jahr 1988 wurden 6.218,59 t a⁻¹ NO_x emittiert. 1990 stieg die Gesamtemission leicht an und blieb bis 1994 etwa konstant. 1995 kam es gegenüber 1994 zu einer Abnahme um 1.315,65 t a⁻¹. Die NO_x Emissionen gingen weiter, auf 3.901,17 t a⁻¹ (1998), zurück und stiegen im Folgejahr auf 3.957,12 t a⁻¹ (1999).

Wird die emittierte NO_x Gesamtmenge auf die Menge produzierten Klinker bezogen so unterliegen die Werte bis 1995 Schwankungen zwischen 1.794,1 g t⁻¹_{Klinker} (1992) und 1.646,04 g t⁻¹_{Klinker} (1994). Zwischen 1995 und 1998 kam zu einer stetigen Abnahme der spezifischen

NO_x Emissionen auf 1.377,4 g t⁻¹_{Klinker} (1998) und 1999 wieder zu einem geringfügigen Anstieg auf 1.386,79 g t⁻¹_{Klinker}.

Die systematische Reduktion der klinkerbezogenen spezifischen NO_x Emissionen wurde durch die Zementanlagenverordnung ausgelöst und betrug –21,3 % zwischen 1988 und 1999. Dieses Ergebnis wurde mit Hilfe von verfahrenstechnischen und feuerungstechnischen Maßnahmen erzielt. Da im Temperaturbereich der Klinkerbrandöfen das thermisch gebildete NO_x gegenüber dem Brennstoff NO_x stark dominant ist, sind die Änderungen im Brennstoffeinsatz und damit in ihrem Stickstoffgehalt von untergeordneter Bedeutung und die feuerungstechnischen Primärmaßnahmen, die auf die reduzierte Bildung von thermischen NO_x wirken für diese Emissionsverminderung hauptverantwortlich.

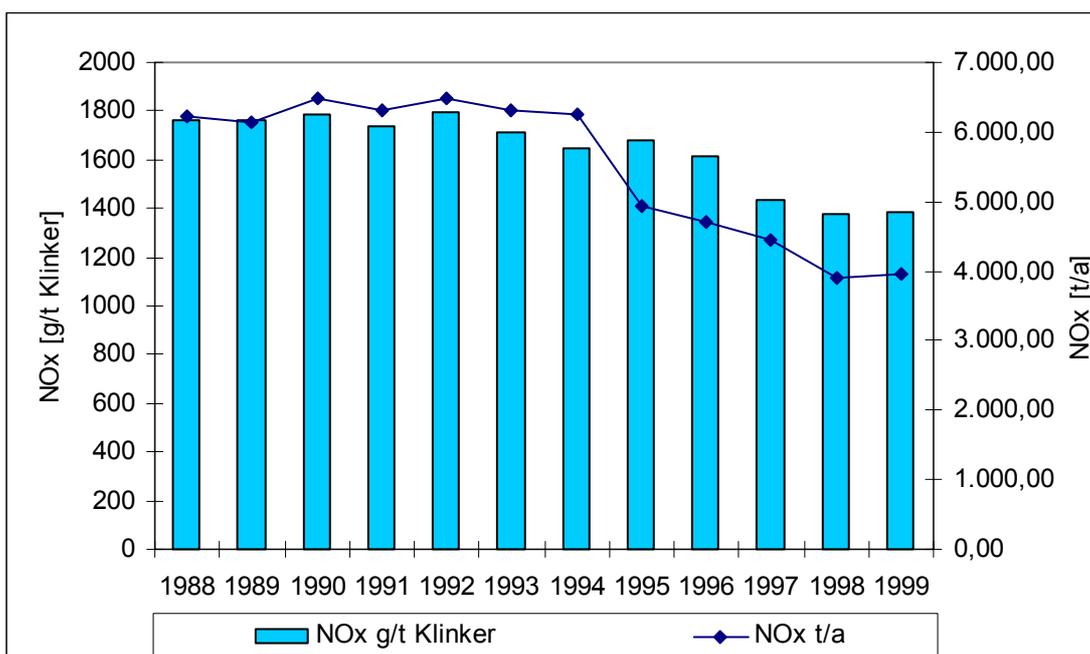


Abbildung 17: Spezifische und Gesamtemissionen von NO_x der österreichischen Zementindustrie 1988-1999 [Daten aus: HACKL & MAUSCHITZ, 1995, 1997, 2001]

Von den Jahren 1993, 1996 und 1999 liegen auch Emissionskonzentrationen vor und sind in Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 6: Emissionskonzentrationen der Stickstoffoxide, dargestellt als NO₂ der Jahre 1993, 1996, 1999 [HACKL & MAUSCHITZ, 1995, 1997, 2001]

	NO _x Konzentrationen [mg Nm ⁻³]		
	1993	1996	1999
Mittelwert	739,31	680,49	649,13
Minimale Konzentration	286,9	371	351,6
Maximale Konzentration	1200	963,75	756,77

Schwermetalle

Bei der Ermittlung der Schwermetallemissionen, im speziellen bei Quecksilber, Cadmium und Thallium wurden neben den staubförmig gebundenen auch dampfförmige Emissionen berücksichtigt.

Im Jahr 1988 betragen die gesamten Schwermetallemissionen⁴ $1,24 \text{ t a}^{-1}$ und nahmen nach Erreichen des Höchstwertes von $1,633 \text{ t a}^{-1}$ (1994) auf $0,81 \text{ t a}^{-1}$ im Jahr 1998 ab (Abbildung 18). Die Gesamtschwermetallemissionen im Jahr 1999 betragen $0,906 \text{ t a}^{-1}$.

Zwischen 1988 und 1993 beträgt die Steigerung der Jahreswerte rund 145 kg, die eine prozentuelle Steigerung um 11,7 % bedeutet. Darin ist auch die relativ starke Steigerung des Zinks enthalten. Betrag der Anteil von Zink an den Schwermetallen 1988 38,5 % so ist dieser Anteil 1993 auf 41,6 % gestiegen.

Wird die emittierte Schwermetallgesamtmenge auf die Menge produzierten Klinker bezogen, so lagen die spezifischen Schwermetallemissionen 1988 bei $0,352 \text{ g t}^{-1}_{\text{Klinker}}$. Der Höchstwert wurde 1994 mit $0,431 \text{ g t}^{-1}_{\text{Klinker}}$ erreicht. 1999 lagen die spezifischen Schwermetallemissionen bei $0,318 \text{ g t}^{-1}_{\text{Klinker}}$.

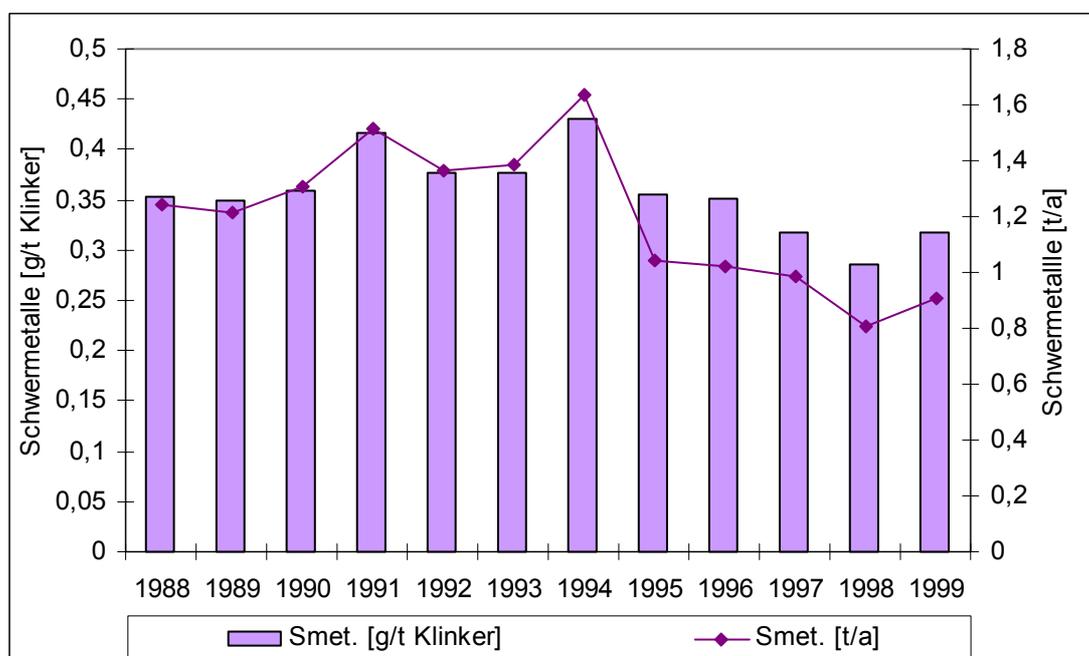


Abbildung 18: Spezifische und Gesamtschwermetallemissionen der österreichischen Zementindustrie 1988-1999 [Daten aus: HACKL & MAUSCHITZ, 1995, 1997, 2001]

Der Emissionsverlauf der einzelnen Schadstoffe ist sehr unterschiedlich und in Abbildung 19 dargestellt.

Bei einem Vergleich des Jahres 1988 mit dem Jahr 1999 zeigt sich, dass die spezifischen Emissionen von Zn, Mn, Co, V, Cd 1988 höher waren als im Jahr 1999. Umgekehrt verhalten sich Pb, Hg, Cr, Tl, As, Ni, Se und Be. Zwischen 1998 und 1999 zeigt sich ein genereller Anstieg der einzelnen Schwermetalle, lediglich die spezifischen Emissionen von Pb und As gingen in diesem Zeitraum zurück.

⁴ Summe aus Cadmium, Thallium, Beryllium, Arsen, Cobalt, Nickel, Blei, Quecksilber, Chrom, Selen, Mangan, Vanadium, Zink

Den höchsten Anteil an den Schwermetallemissionen hat Zink (Ausnahme: 1995), mit $0,136 \text{ g t}^{-1}_{\text{Klinker}}$ (1988) bzw. $0,105 \text{ g t}^{-1}_{\text{Klinker}}$ im Jahr 1999. Nach einer starken Abnahme in den Jahren 1995, 1996 und 1997 ist seit inklusive 1998 wieder eine Zunahme zu verzeichnen.

Die spezifischen Manganemissionen lagen 1988 bis 1992 zwischen $0,0628 \text{ g t}^{-1}_{\text{Klinker}}$ (1988) und $0,064 \text{ g t}^{-1}_{\text{Klinker}}$ (1991). In den nachfolgenden Jahren kam es zu einem Anstieg der Emissionen bis zu einem Höchstwert von $0,092 \text{ g t}^{-1}$ im Jahr 1995. Bis 1999 gingen die Mn Emissionen auf $0,053 \text{ g t}^{-1}_{\text{Klinker}}$, was einer Gesamtemission von $0,152 \text{ t a}^{-1}$ entspricht, zurück.

Die spezifischen Emissionen von Cobalt schwankten von 1988 bis 1993 zwischen $0,039 \text{ g t}^{-1}_{\text{Klinker}}$ (1989) und $0,044 \text{ g t}^{-1}_{\text{Klinker}}$ (1993). Beginnend mit 1994 nahmen die spezifischen Co Emissionen ab und betragen 1999 $0,01 \text{ g t}^{-1}_{\text{Klinker}}$, dies entspricht einer Gesamtemission von $0,0285 \text{ t a}^{-1}$ im Jahr 1999.

Blei unterliegt in den betrachteten 12 Jahren starken Schwankungen, zwischen $0,02 \text{ g t}^{-1}_{\text{Klinker}}$ (1993) und $0,056 \text{ g t}^{-1}_{\text{Klinker}}$ (1994). Von 1988 bis 1999 ist eine Zunahme der Bleiemissionen zu verzeichnen. Im Jahr 1999 wurden $0,0312 \text{ g t}^{-1}_{\text{Klinker}}$ bzw. $0,089 \text{ t a}^{-1}$ Blei aus allen Zementwerken emittiert.

Die spezifischen Emissionen von Beryllium waren von 1988-1993 annähernd konstant mit etwa $0,001 \text{ g t}^{-1}_{\text{Klinker}}$. Ab 1994 kam es zu einem Anstieg, der im Jahr 1995 mit $0,01 \text{ g t}^{-1}_{\text{Klinker}}$ seinen Höhepunkt erreichte. 1999 betragen die Be-Emissionen $0,0063 \text{ g t}^{-1}_{\text{Klinker}}$; dies entspricht $0,018 \text{ t a}^{-1}$.

Die spezifischen Nickel Emissionen lagen in den Jahren 1988-1989 sowie 1991-1993 zwischen $0,0047 \text{ g t}^{-1}_{\text{Klinker}}$ (1991) und $0,0038 \text{ g t}^{-1}_{\text{Klinker}}$ (1993). Im Jahr 1990 gab es einen kurzzeitigen Anstieg auf $0,0095 \text{ g t}^{-1}_{\text{Klinker}}$. Im Jahr 1994 kam es zu einem Sprung auf $0,0249 \text{ g t}^{-1}_{\text{Klinker}}$. Seither nehmen die Nickel Emissionen wieder ab und betragen 1999 $0,0124 \text{ g t}^{-1}_{\text{Klinker}}$ bzw. $0,035 \text{ t a}^{-1}$. Dieser Wert liegt höher als jener aus dem Jahr 1998.

Die spezifischen Emissionen von Thallium schwanken im Zeitraum 1988 bis 1993 zwischen $0,0084 \text{ g t}^{-1}_{\text{Klinker}}$ (1989) und $0,013 \text{ g t}^{-1}_{\text{Klinker}}$ (1988), bis es zu einem starken Anstieg zwischen 1993 und 1995 auf $0,0275 \text{ g t}^{-1}_{\text{Klinker}}$ (1995) kam. Seither ist trotz der großen Schwankungen wieder eine Abnahme zu erkennen und 1999 betragen die Tl Emissionen $0,0176 \text{ g t}^{-1}_{\text{Klinker}}$ bzw. $0,05 \text{ t a}^{-1}$.

1988 betragen die spezifischen Cadmium Emissionen $0,01085 \text{ g t}^{-1}_{\text{Klinker}}$. Im Jahr 1994 kam es zu einem deutlichen Anstieg der Emissionen auf $0,0222 \text{ g t}^{-1}_{\text{Klinker}}$. Seit 1994 gehen die Emissionen wieder zurück, erreichten 1998 ihr Minimum und betragen 1999 $0,00703 \text{ g t}^{-1}_{\text{Klinker}}$ bzw. $0,02 \text{ t a}^{-1}$.

Die spezifischen Emissionen von Quecksilber schwankten zwischen 1988 und 1993 zwischen $0,0167 \text{ g t}^{-1}_{\text{Klinker}}$ (1988) und $0,0185 \text{ g t}^{-1}_{\text{Klinker}}$ (1989). 1994 kam es zu einem Anstieg der Emissionen auf $0,0324 \text{ g t}^{-1}_{\text{Klinker}}$. Zwischen 1995 und 1999 unterlagen die Hg Emissionen Schwankungen zwischen $0,029 \text{ g t}^{-1}_{\text{Klinker}}$ (1997) und $0,0243 \text{ g t}^{-1}_{\text{Klinker}}$ (1996). Im Jahr 1999 wurden $0,0777 \text{ t a}^{-1}$ Hg, bzw. $0,0272 \text{ g t}^{-1}_{\text{Klinker}}$ emittiert.

Bei den spezifischen Emissionen von Chrom ist über die Jahre 1988-1999 trotz Schwankungen zwischen $0,013 \text{ g t}^{-1}_{\text{Klinker}}$ (1990) und $0,0067 \text{ g t}^{-1}_{\text{Klinker}}$ (1992) kein Trend abzulesen. Im Jahr 1999 wurden $0,028 \text{ t a}^{-1}$ Chrom bzw. $0,0099 \text{ g t}^{-1}_{\text{Klinker}}$ emittiert.

Die spezifischen Emissionen von Vanadium lagen von 1988 bis 1993 in der Bandbreite von $0,0263 \text{ g t}^{-1}_{\text{Klinker}}$ (1993) bis $0,0305 \text{ g t}^{-1}_{\text{Klinker}}$ (1991). Seit 1994 kommt es zu einem Rückgang der Emissionen; 1999 wurden $0,0163 \text{ g t}^{-1}_{\text{Klinker}}$ bzw. $0,0464 \text{ t a}^{-1}$ Vanadium emittiert.

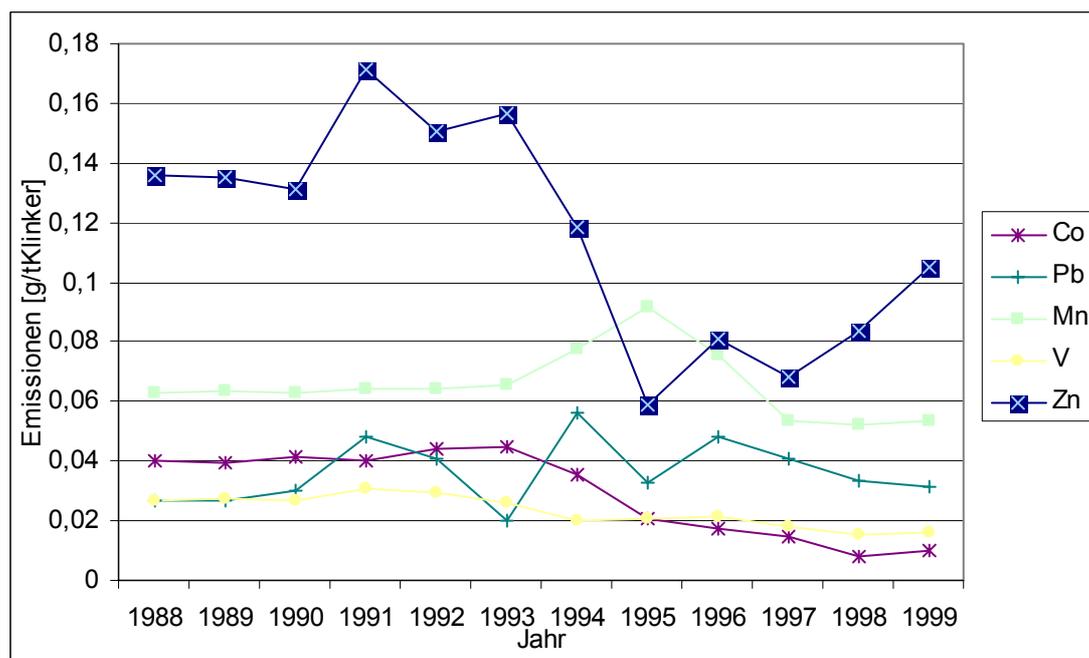
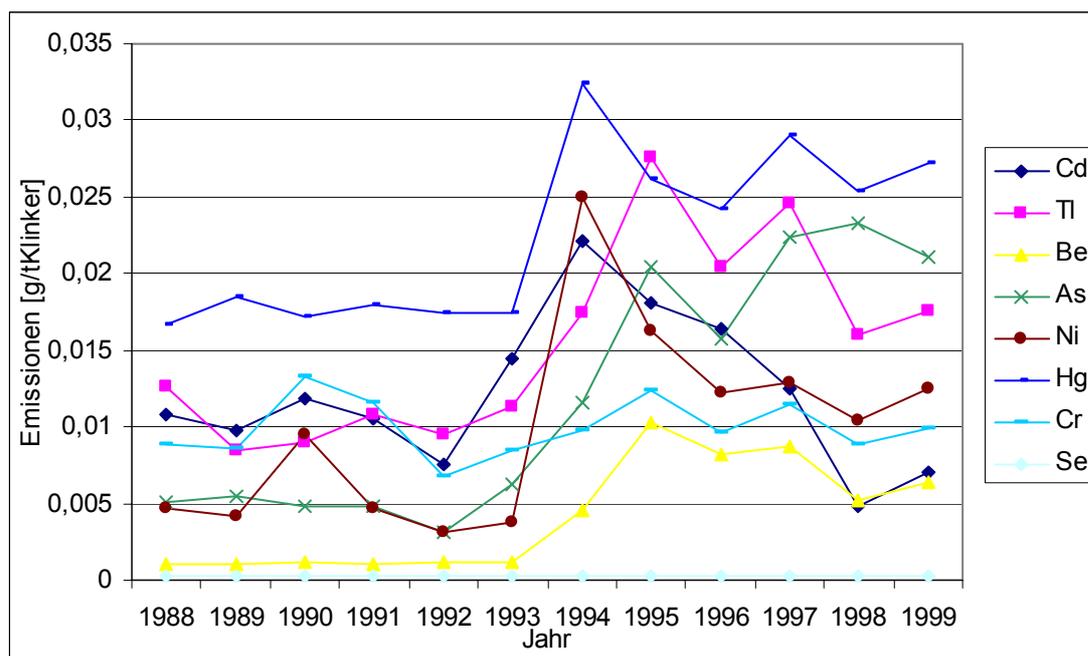


Abbildung 19: Spezifische Schwermetallemissionen 1988-1999 [Daten aus: HACKL & MAUSCHITZ, 1995, 1997, 2001]

Von den Jahren 1993, 1996 und 1999 liegen von einigen Schwermetallen auch Emissionskonzentrationen vor, die in Tabelle 7 dargestellt sind.

Tabelle 7: Streubreite der mittleren Emissionskonzentrationen von Schwermetallen aus Anlagen der österreichischen Zementindustrie [HACKL & MAUSCHITZ, 1995, 1997, 2001]

	Emissionskonzentrationen [mg Nm^{-3}]								
	1993			1996			1999		
	mittel	min	max	mittel	min	max	mittel	min	max
Σ As, Co, Ni, Pb	0,02574	0,00204	0,10598	0,03932	0,00238	0,10851	0,0349	0,00266	0,06940
Cd	0,00459	0,00010	0,02908	0,00688	0,00238	0,10851	0,00329	<0,0001	0,00706
Tl	0,004697	0,00021	0,02218	0,00858	0,013998	<0,0001	0,00823	0,00017	0,02063
Hg	0,00664	0,00014	0,01725	0,01021	0,00299	0,01711	0,0127	0,00304	0,02324
Be	0,00046	0,000026	0,00126	0,00345	0,00027	0,00567	0,00296	<0,0001	0,00619

Anorganische Halogenverbindungen berechnet als HCl und HF

Im Jahr 1988 wurden $17,5 \text{ t a}^{-1}$ HCl und $1,7 \text{ t a}^{-1}$ HF emittiert. In den Folgejahren kam es zu leichten Anstiegen, bis die Emissionen durch einen sprunghaften Anstieg 1994 ihre Maximalwerte erreichten, $26,89 \text{ t a}^{-1}$ HCl und $2,88 \text{ t a}^{-1}$ HF. Bereits 1995 kam es wieder zu einem Rückgang der Emissionen, auf $15,61 \text{ t a}^{-1}$ HCl und $1,577 \text{ t a}^{-1}$ HF. Seither unterliegen die Werte geringen Schwankungen, generell ist aber bei beiden Schadstoffen ein abnehmender Trend erkennbar.

Werden die emittierten Gesamtmengen auf eine Tonne produzierten Klinker bezogen, ergeben sich spezifische Emissionen für 1988 von $4,97 \text{ g t}^{-1}_{\text{Klinker}}$ für HCl und $0,48 \text{ g t}^{-1}_{\text{Klinker}}$ für HF. Diese Werte erreichten 1994 ihr Maximum; danach war ein starker Abfall zu verzeichnen. In den Jahren 1995-1999 unterlagen die spezifischen Emissionen starken Schwankungen und betragen 1999 $4,79 \text{ g t}^{-1}_{\text{Klinker}}$ für HCl bzw. $0,376 \text{ g t}^{-1}_{\text{Klinker}}$.

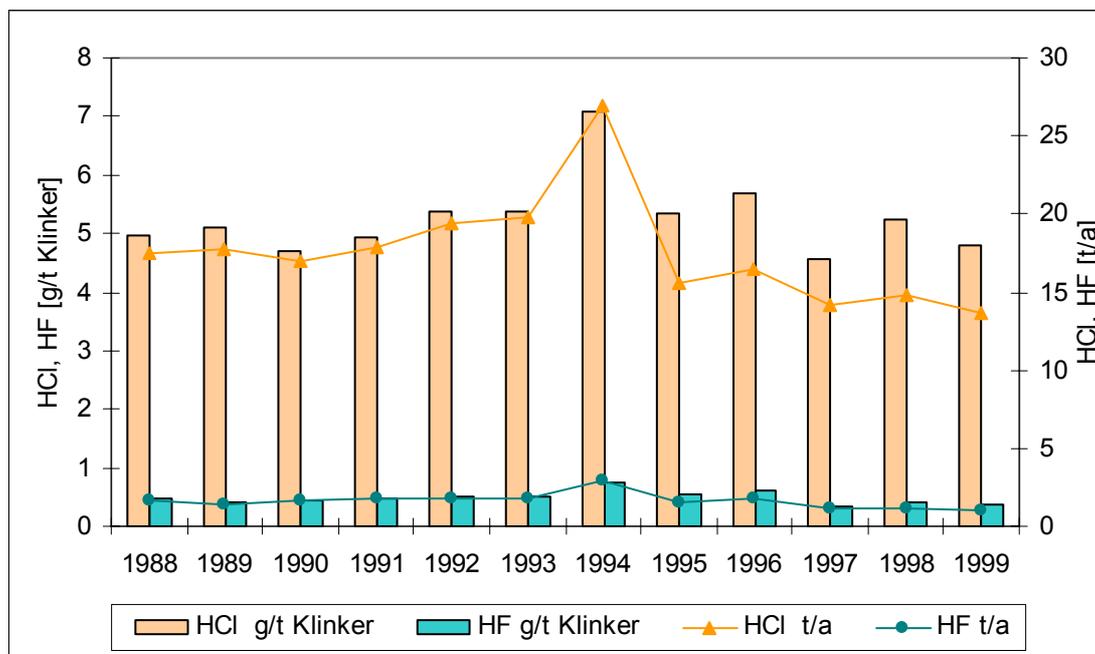


Abbildung 20: Spezifische und Gesamtemissionen von HCl und HF aus allen Zementwerken 1988-1999 [Daten aus: HACKL & MAUSCHITZ, 1995, 1997, 2001]

Aus den Jahren 1993, 1996 und 1999 sind auch Emissionskonzentration bekannt, die in dargestellt sind.

Tabelle 8: Emissionskonzentrationen der chlor- und fluorhaltigen Verbindungen, berechnet als HCl und HF aus den Jahren 1993, 1996, 1999 [HACKL & MAUSCHITZ, 1995, 1997, 2001]

	HCl Emissionen [mg Nm ⁻³]			HF Emissionen [mg Nm ⁻³]		
	1993	1996	1999	1993	1996	1999
Mittelwert +	2,19	2,39	2,24	0,23	0,25	0,18
Minimal	0,77	<0,10	0,27	0,15	0,12	0,03
Maximal	9,79	4,23	5,71	0,698	0,41	0,42

3 HERSTELLUNG VON ZEMENTKLINKER

Zementklinker ist die Grundlage für alle Zementsorten und muss zu zwei Drittel (Masseanteil) aus Kalziumsilikaten ($3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ und $2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$) bestehen. Das restliche Drittel enthält Aluminiumoxid (Al_2O_3), Eisenoxid (Fe_2O_3) sowie weitere Oxide in Form von Trikalziumaluminat (C_3A), Tetraalkaliumaluminatferrit (C_4AF), etc. Das CaO/SiO_2 Verhältnis muss bei 2 liegen [STUBENVOLL, 1998].

Diese Klinkerzusammensetzung wird durch Mischen geogener Rohstoffe (Kalkstein, Mergel und Ton) und gegebenenfalls Sekundärrohstoffe (LD Schlacke, Flugasche, Gießereialtsande etc.) erreicht.

Die Herstellung von Zementklinker ist ein Teilprozess der Zementherstellung, für die im Wesentlichen folgende Schritte durchgeführt werden:

- Gewinnung des Rohmaterials
- Mahlen und Homogenisierung des Rohmaterials
- Kalzinieren des Kalziumcarbonats und Brennen des Kalziumoxids mit Siliziumoxid, Aluminium- und Eisenoxid sowie weiterer Oxide zu Klinker
- Vermahlen des Klinkers mit Zuschlagstoffen zu Zement
- Lagerung, Verpackung und Auslieferung des fertigen Zements

3.1 Verfahrenstechnik der Klinkerproduktion

Aus einer aufbereiteten homogenen Rohmehlmischung entsteht Zementklinker im Drehrohr durch Energiezufuhr in einem chemischen Prozess, der sich aus anlagentechnischer Sicht in 4 Stufen gliedert [STUBENVOLL, 1998]:

- Vorwärmung des Rohmehls von der Ausgangstemperatur auf ca. 300°C bei gleichzeitiger Austreibung der Restfeuchte und des Konstitutionswasser aus dem Rohmehl
- Weiterer Vorwärmung des Rohmehls im Temperaturbereich von $600\text{--}900^\circ\text{C}$ mit Entsäuerung (Austreiben des in den karbonatischen Bestandteilen gebundenen CO_2)
- Restliche Prozessreaktionen einschließlich der Restentsäuerung und dem eigentlichen Klinkerbrand im Temperaturbereich von 800 bis 1.450°C
- Zwangskühlung des Klinkers mit Luft im Klinkerkühler in dem die Wärmeenergie weitgehend rückgewonnen wird, da ein wesentlicher Teil der Kühlerabluft dem Ofen als Verbrennungsluft wieder zugeführt wird.

Die ablaufenden Reaktionen lassen sich in 2 Kategorien unterteilen

1. Zersetzung von Kalziumkarbonat (= Entsäuerung, Kalzination)
2. Bildung der Klinkerphasen durch Sinterung.

Die einzelnen Vorgänge beim Klinkerbrand sind in Tabelle 9 dargestellt.

Tabelle 9: Hauptreaktionen beim Klinkerbrand in Abhängigkeit der Rohmehlzusammensetzung [WINNACKER-KÜCHLER, 1983]

Temperaturbereich	Reaktion
Bis 100°C	Verdampfung von freiem Wasser
100 - 300°C	Adsorbiertes Wasser, inkl. Konstitutionswasser wird aus der Rohmehlmischung ausgetrieben
400°C – 900°C	Beginn der Dehydratation der Tonminerale
Ab 500°C	Phasenumwandlungen in silikatische Mineralien
600 - 900°C	Entsäuerung von Kalkstein
> 800°C	Bildung von Belit, Aluminaten, Ferrit
> 1.250°C	Ausbildung einer flüssigen Phase und Beginn der Alitbildung
Ca. 1.450°C	Rekristallisation von Alit und Belit

Die gesamte Reaktionsenthalpie des Klinkerbrands liegt zwischen 1.700 und 1.800 MJ t⁻¹_{Klinker} [STUBENVOLL, 1998]. Der tatsächliche Wärmebedarf ist von der Verfahrensführung abhängig und liegt zwischen 2.900 und 6.000 MJ t⁻¹_{Klinker}.

3.1.1 Verfahrensvarianten

Entsprechend der technologischen Entwicklung der Zementproduktion werden traditionell verschiedene Verfahren zur Herstellung von Zementklinker unterschieden:

Nassverfahren

Durch Nassmahlung wird das Rohmaterial zu Rohschlamm mit Wassergehalten von 18-45 % vermahlen. Dieser wird anschließend direkt oder teilentwässert ins Drehrohr aufgegeben, in dem Trocknen, Kalzinieren und Sintern stattfindet. Der Energieverbrauch dieses Verfahrens liegt bei 5.000 - 6.000 MJ t⁻¹_{Klinker} [BREF, 2001].

Halbtrockenverfahren / Halbnassverfahren

Das Halbnassverfahren wird bevorzugt eingesetzt, wenn besondere Rohmaterialbedingungen, wie z.B.: leicht schlämbbare plastische Kreide oder Tone, die nur wenig Mahlzeit erfordern vorhanden sind. Es wird, wie im Nassverfahren, Rohschlamm erzeugt. Dieser wird vor-entwässert und der entstandene Filterkuchen wird zu Formlingen weiterverarbeitet. Beim Halbtrockenverfahren werden aus dem trockenen Rohmehl unter Zusatz von 14-16 % Wasser Pellets erzeugt.

Die Granulate bzw. Formlinge werden auf einen Wanderrost aufgebracht und mit Hilfe des Ofenabgases in ein oder zwei Stufen vorgewärmt. Die ersten Anlagen für das Halbtrockenverfahren wurden 1930 unter der Bezeichnung LEPOL Öfen gebaut. Der Energieverbrauch von Halbtrockenverfahren liegt zwischen 3.300 und 4.500 MJ t⁻¹_{Klinker} [BREF, 2001].

Trockenverfahren

Das Trockenverfahren, bei dem das trockene Rohmehl (Wassergehalt < 1%) auf den Wärmetauscher aufgegeben wird, hat heute die größte Bedeutung erlangt. Zur Vorwärmung werden i.d.R. Zyklonvorwärmer mit oder ohne Kalzinator oder Schachtvorwärmer verwendet. Der Energieverbrauch für Zyklonvorwärmer ohne Kalzinator wird im BREF (2001) mit 3.100 bis 4.200 MJ t⁻¹_{Klinker} angegeben. In CEMBUROU (1997) wird für eine Anlage mit 4 stufigem Zyklonvorwärmer ein Wert von 3.150 MJ t⁻¹_{Klinker} genannt.

Der Energieverbrauch für Anlagen mit Zyklonvorwärmer und Vorkalzinator wird im BREF (2001) und in CEMBUROU (1997) im Bereich von 2.900 – 3.200 MJ t⁻¹_{Klinker} angegeben. Die berechneten Werte von STUBENVOLL (1998) sind in Tabelle 10 dargestellt. Der BAT Wert für eine Neuanlage, bzw. eine umgerüstete Anlage mit einem mehrstufigen Zyklonvorwärmer und Vorkalzinator liegt bei 3.000 MJ t⁻¹_{Klinker} [BREF, 2001; Kapitel 5].

Tabelle 10: Beispiel für den Energiefluss einzelner Verfahrensschritte in kJ kg⁻¹_{Klinker} [STUBENVOLL, 1998]

	therm. Energie ohne Vorkalzinator	therm. Energie mit Vorkalzinator
theoretischer Wärmebedarf		
Trocknung	300	300
theor. Wärmebedarf für Brennprozess ¹	1.800	1.800
<i>Summe theor. Wärmebedarf</i>	<i>2.100</i>	<i>2.100</i>
Wärmeverluste		
Fühlbare Wärme im Abgas ³	400	320
Verluste aus Abstrahlung ⁵	300	230
Verluste aus fühlbarer Wärme des Klinkers ²	100	100
Abluft aus Klinkerkühler ⁴	300	150
<i>Summe Wärmeverluste</i>	<i>1.100</i>	<i>800</i>
Energiezufuhr		
Primärfeuerung	2.400	1.200
Sekundärfeuerung	800	1.700
<i>Summe Energiezufuhr</i>	<i>3.200</i>	<i>2.900</i>

¹ Der theoretische Wärmebedarf für den Klinkerbrand, definiert als die Reaktionsenthalpie zur Umwandlung von ca. 1,55 kg Rohmehl in 1 kg Klinker bei einer Bezugstemperatur von 20 °C beträgt ca. 1.700 bis 1.800 kJ.

² Die fühlbare Wärme des Klinkers am Austritt aus dem Rostkühler beträgt bei einer Temperatur von ca. 100° C ca. 64 kJ kg⁻¹_{Klinker}. Diese resultiert aus der gegenüber der Bezugstemperatur erhöhten Temperatur und ist als Verlust zu bewerten.

³ Die fühlbare Wärme der Abgase aus dem Zyklonwärmetauscher beträgt bei 300 °C und einer spezifischen Gasmenge von 1,5 Nm³ kg⁻¹_{Klinker} ca. 610 kJ kg⁻¹_{Klinker}. Ein Teil dieser Wärme wird zur Trocknung der Rohstoffe verwendet, wobei hauptsächlich fühlbare Wärme (das heißt: Wärme, die aus Temperaturerhöhung resultiert) in latente Wärme, in diesem Fall Verdampfungswärme, umgesetzt wird.

⁴ Die fühlbare Wärme der Abluft aus dem Klinkerkühler, die nicht der Feuerung (primär-, sekundär- bzw. kalzinatorseitig) zugeführt wird, kann für eine externe Verwertung genutzt werden.

⁵ Sonstige Verluste wie Strahlungsverluste der einzelnen Komponenten

Ofenanlagen nach dem Trockenverfahren bestehen im Wesentlichen aus dem Vorwärmer, in dem das Rohmehl in Kontakt mit den heißen Ofenabgasen gelangt, dem Drehrohr und dem Klinkerkühler. In den Kapiteln 3.2 und 3.3 werden zwei mögliche Verfahrensvarianten genauer beschrieben.

3.2 Anlagen mit Zyklonvorwärmung

Ein Zyklonvorwärmer besteht aus vier bis sechs übereinander angeordneten Zyklonstufen, wobei das trockene Rohmehl an der obersten Zyklonstufe des Zyklonwärmetauschers aufgegeben wird (Abbildung 21). Der Zyklonvorwärmer wird von unten nach oben mit Abgasen aus dem Drehrohr, gegebenenfalls des Kalzinators durchströmt, d.h. sie werden im Gegenstrom zum Rohmehl geführt. In den einzelnen Zyklonstufen wird das Ofenmehl zum Teil aus dem Gasstrom abgeschieden und in den Gasstrom zur tiefergelegenen Zyklonstufe geleitet. Bei diesem wiederholt ablaufenden Vorgang wird Wärme zwischen Ofenmehl und Rohgas übertragen und das Rohmehl erreicht eine Temperatur von ca. 850°C, bevor es in das Drehrohr eintritt [VDI, 2001].

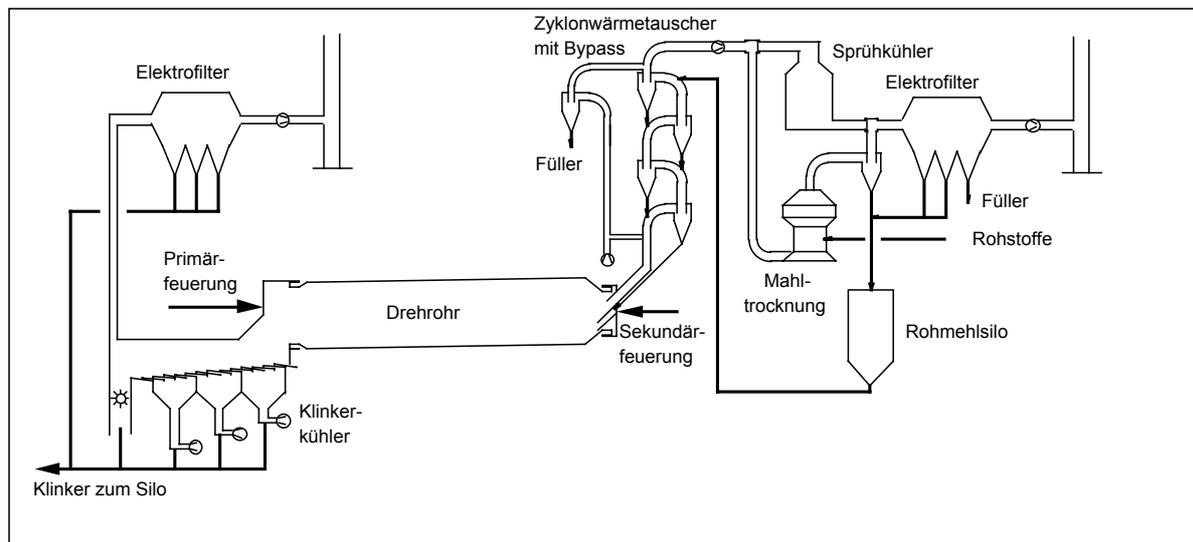


Abbildung 21: Klinkerproduktion im Trockenverfahren ohne Vorkalzinatorsystem [STUBENVOLL, 1998]

Die Entsäuerung des Ofenmehls findet in den unteren Zyklonstufen bzw. in der Kalzinierzone des Drehrohrs statt. Zur Unterstützung kann im unteren Bereich des Vorwärmers bzw. im Ofeneinlauf eine zusätzliche Brennstoffzugabe über die Zweitfeuerung erfolgen. Da die für die Sekundärfeuerung erforderliche Verbrennungsluft durch das Drehrohr geführt wird, ist der Anteil der Sekundärfeuerung auf 25 % begrenzt. Eine Erhöhung der Luftmenge durch das Drehrohr bei gleichbleibender, oder aufgrund der Verlagerung in die Sekundärfeuerung sogar geringerer, Feuerungsleistung der Primärfeuerung würde ein Absinken der Temperatur im Drehrohr und damit ein Nichterreichen der notwendigen Sintertemperatur bedeuten [STUBENVOLL, 1998].

Zur Erreichung von Entsäuerungsraten um 90% vor dem Eintritt des Rohmehl in das Drehrohrs müssten etwa 60% der Brennstoffwärme von einer Sekundärfeuerung aufgebracht werden. Derart hohe Brennstoffwärmeleistungen bedingen einen eigenen Kalzinatorsraum zwischen Drehrohr und Zyklonvorwärmer.

3.3 Anlagen mit Zyklonvorwärmung und Vorkalzinators

Die Verfahrensführung entspricht grundsätzlich einem Trockenverfahren mit Zyklonwärmetauscher, mit dem Unterschied, dass im Produktstrom zwischen Drehrohr und unterer Zyklonstufe ein Brennraum (=Kalzinator) angeordnet ist (Abbildung 22). Das Heißmehl, das aus der zweituntersten Zyklonstufe austritt wird mit dem Heißgas aus dem Drehrohrfen in den Kalzinator getragen, in dem Brennstoff zugegeben wird. Mit dem Brennstoff muss eine so hohe Wärmemenge eingebracht werden, dass im Kalzinator bei einem Temperaturniveau von ca. 900°C eine weitestgehende Entsäuerung stattfindet. Die für den Ausbrand benötigte Luftmenge wird als Tertiärluft dem Klinkerkühler oder dem Ofenkopf entnommen [VDI, 2001].

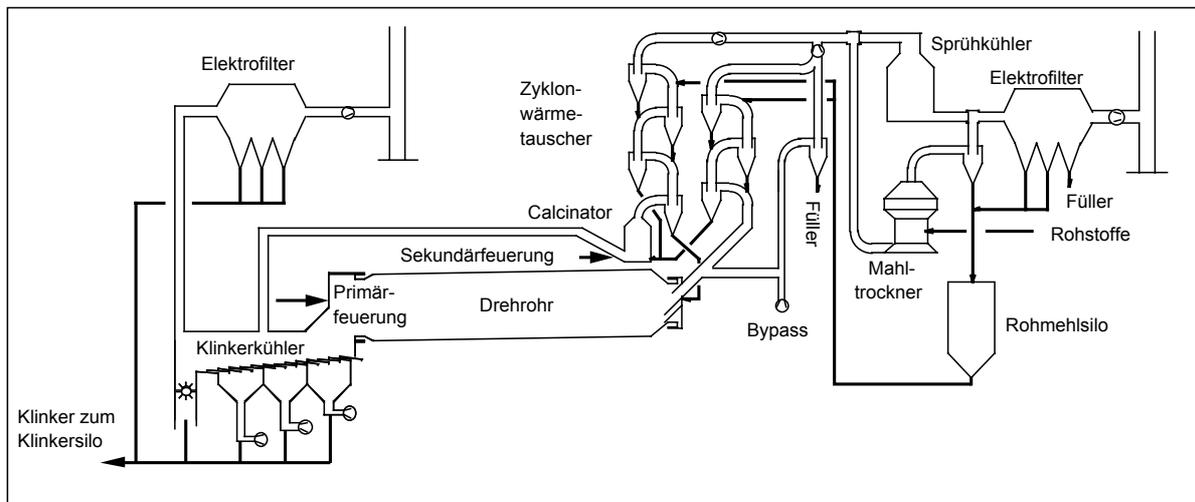


Abbildung 22: Klinkerproduktion im Trockenverfahren mit Vorkalzinators [STUBENVOLL, 1998]

Die Verbrennungsluft der Zweitfeuerung wird entweder durch das Drehrohr geführt - AT (Air Through) Verfahren - oder in einer gesonderten, isolierten Gasleitung der sogenannten Tertiärluftleitung am Drehrohr vorbei zum Kalzinator geleitet - AS (Air Separate) Verfahren.

Verfahren mit Tertiärluft werden hinsichtlich der Verbrennungsluftführung im Kalzinator unterschieden. Reinluftkalzinatoren (Variante D; Abbildung 23) werden ohne Zumischen von Ofenabgas betrieben, während bei anderen Verfahrensvarianten der Brennstoff in einer Mischung aus Luft und Ofenabgas verbrennt (Variante C; Abbildung 23). Das Reinluftverfahren wird beim Brennen von Rohmehl mit höheren Alkali- und Chloridgehalten eingesetzt, da die im Ofenabgas angereicherten Verbindungen über eine Bypassentnahme teilweise oder vollständig aus dem Ofenabgas abgeschieden werden. Nach der Vorkalzinators dienen die Abgasströme beider Varianten der Rohmehlvorwärmung [SPRUNG, 1983].

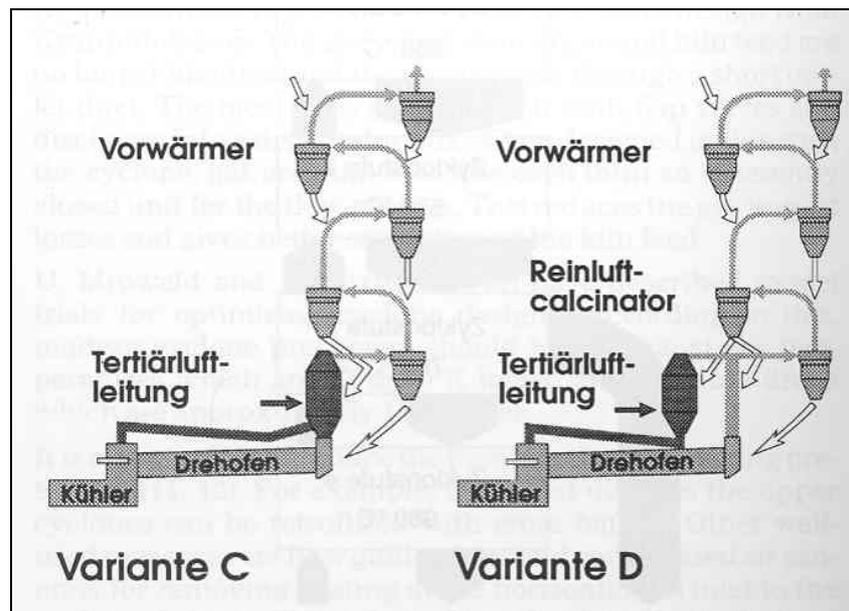


Abbildung 23: Vorkalziniervorverfahren mit Tertiärluftführung [ERHARD et al., 1994]

Variante C: Zyklonvorwärmer mit Mischgaskalzinatorsystem und Tertiärluftführung

Variante D: Zyklonvorwärmer mit Reingaskalzinatorsystem und Tertiärluftführung

Durch den Kalzinatorsystem wird die Verweilzeit des Ofenmehls und des Ofenabgases im unteren Bereich des Zyklonvorwärmers im Vergleich zu Zyklonvorwärmanlagen ohne Kalzinatorsystem deutlich erhöht. Durch die verlängerte Verweilzeit des Rohmehls im Kalzinatorsystem und die Zuführung der Tertiärluft kann eine größere Menge Brennstoff (60-70% der gesamten Brennstoffwärmeleistung) eingesetzt und vollständig ausgebrannt werden, als dies bei herkömmlichen Zyklonvorwärmern der Fall ist. Es werden Entsäuerungsgrade von etwa 90% erreicht.

Charakteristika des Vorkalzinators sind:

- Durch Vorkalziniierung kommt es nicht zu einer Einsparung der Brennstoffwärme, aber zu einer Durchsatzsteigerung, wodurch der spezifische Wärmebedarf deutlich sinkt. Deshalb etabliert sich diese Technologie vor allem beim Neubau kompletter Ofenlinien, wobei Kapazitätserweiterungen im Vordergrund stehen.
- Die für die Dissoziation des Kalziumkarbonats erforderliche Energie durch die Zweitfeuerung schon bei rund 900°C, meist durch flammenlose Verbrennung freigesetzt und unmittelbar für die Dissoziation verbraucht wird.
- Da bereits vor dem Drehrohr ein erheblicher Anteil der Energiezufuhr stattfindet, genügt für die noch erforderliche Sinterung ein energiesparender Kurzdrehofen. Der spezifische Energieverbrauch dieses Verfahrens liegt bei weniger als 3000 kJ kg⁻¹ (Tabelle 10) [STUBENVOLL; 1998]
- Vorkalziniierung entlastet die Sinterzone des Drehrohrs, infolgedessen vermindert sich der Verschleiß der feuerfesten Ausmauerung [ULLMANN, 1983].
- Bei gleichen Abmessungen erhöht sich durch den Kalzinatorsystem die Klinkerleistung des Ofens, da nur noch die Sinterung im Drehrohr durchgeführt werden muss. Typische Größen derartiger Anlagen liegen in Europa zwischen 3.000-5.000 t d⁻¹; in Asien bei 10.000 t d⁻¹ und Größen bis 15.000 t d⁻¹ sind möglich [BREF, 2001].

- Wesentliche Voraussetzung für die Erzielung eines hohen Vorkalzinationsgrads und die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens sind ein verbesserter Wärmeübergang und eine möglichst schnelle Zersetzung der Rohmehlbestandteile. Der Vorkalzinationsgrad des Rohmehls ist bei gleichem Brennstoffaufwand umso höher je niedriger die Temperatur des Entsäuerungsbeginns der Rohstoffe liegt [SPRUNG, 1982].
- Der Wirkungsgrad der Vorkalzinatation nimmt mit der Verbesserung des Wärmeübergangs durch Erhöhung der Stufenzahl des Vorwärmers und einem möglichst hohen Anteil der Zweitfeuerung am Gesamtwärmebedarf zu [SPRUNG, 1982].
- Laut CEMBUREAU (1997) sind Ofensysteme mit Zyklonvorwärmer und Vorkalzinatator die Standardtechnik für neue Zementanlagen. In den letzten Jahren wurde vor allem die Flexibilität der Kalzinatoren weiterentwickelt. Kriterien, die dabei eine Rolle spielten waren:
 - Tauglichkeit für unterschiedliche Primär und Sekundärbrennstoffe: Als Brennstoffe im Vorkalzinatator kommen alle Ersatzbrennstoffe, die nicht über die Hochtemperaturzone geführt werden zum Einsatz, insbesondere Sekundärbrennstoffe, wie z.B.: Altöl, Altreifen, Gummischnitzel, etc. [ERHARD, 1994].
 - Ausbrandverhalten des Zweitbrennstoffs
 - Steuerung der Luftzahl und der Temperatur im Hinblick auf NO_x
 - Ansatzverhalten.

3.3.1 NO_x Minderung durch Zweitfeuerung

Durch den Betrieb eines Zementofens mit Zweitfeuerung kommt es zu einer Verminderung von NO_x Emissionen, aber zu einem Anstieg der CO Emissionen. Als Ursachen für die NO_x Minderung gelten die Herabsetzung der Brennstoffzufuhr über den Primärbrenner in der Sinterzone, sowie eine katalytisch begünstigte Zersetzung des im Ofen gebildeten NO im Bereich des Vorkalzinators.

NO entsteht einerseits in der Flamme des Sinterzonenbrenners durch Reaktion des in der Verbrennungsluft enthaltenen Sauerstoffs mit Stickstoff und andererseits durch Oxidation von Stickstoffverbindungen im Brennstoff (Kapitel 4.7). Demnach ist die NO_x Konzentration im Abgas von Zementöfen von der Temperatur, der Form der Flamme, dem O₂ Gehalt der Verbrennungsluft und der Brennstoffzusammensetzung abhängig. Die in der Sinterzone gebildete NO Menge vermindert sich bei Betrieb einer Zweitfeuerung, da die Sinterzone thermisch entlastet wird. Die Gastemperatur im Gas/Brenngut Gemisch einer Zweitfeuerung soll dabei nicht über 1.000°C steigen, da es bei höheren Temperaturen zu einer Ansatzbildung im Ofen kommt. Infolge dessen entstehen nur geringe zusätzliche NO_x Mengen. Zusätzlich kann NO im Bereich des Vorwärmers zersetzt werden, wobei die heiße Oberfläche des entsäuerten Brennguts offenbar als Katalysator wirkt.

Einfluss der Zweitfeuerung auf die Emissionen – Untersuchungsergebnisse

Der Einfluss der Zweitfeuerung wurde an einer Drehrohrofenanlage mit zwei 4 stufigen Zyklonvorwärmersträngen in Untersuchungen dokumentiert [SPRUNG, 1983] und ist nachfolgend zusammengefasst dargestellt:

In der Anlage wurde die für die Sekundärfeuerung erforderliche Verbrennungsluft aus dem Kühler durch den Ofen gesaugt. Die NO und NO₂ Gehalte wurden im Abgas am Ofeneinlauf und nach Durchgang des Abgases durch den Vorwärmer kontinuierlich gemessen. In Abbildung 24 ist die im Ofenabgas festgestellte NO Menge in kg h⁻¹ in Abhängigkeit vom

prozentualen Anteil der Sekundärfeuerung am Gesamtwärmebedarf dargestellt. Nennenswerte NO_2 Mengen wurden nicht gemessen.

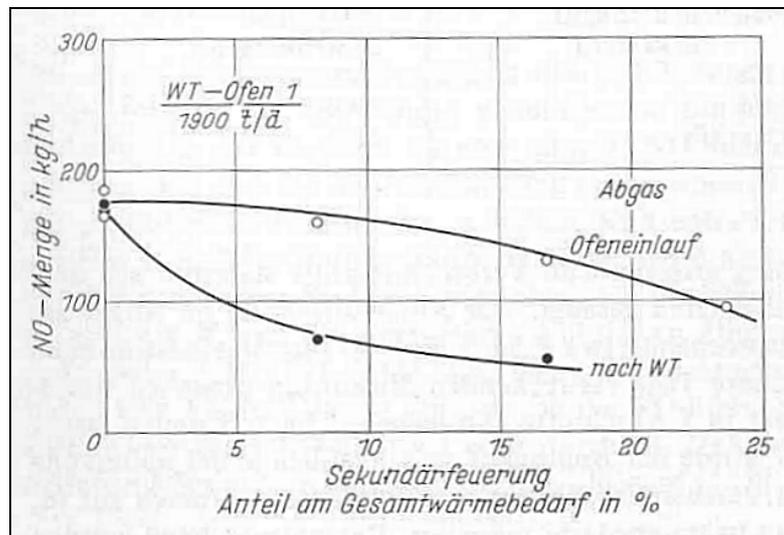


Abbildung 24: Rückgang des NO Gehalts im Ofenabgas mit zunehmendem Anteil der Sekundärfeuerung am Gesamtwärmeverbrauch eines Ofens mit Zyklonvorwärmer [SPRUNG, 1983]

Der Rückgang am Ofeneinlauf ist auf eine verminderte NO Bildung in Folge der thermischen Entlastung der Sinterzone zurückzuführen. Außerdem wäre denkbar, dass unter diesen Brennbedingungen mehr NO durch die Rückreaktion des Gasgleichgewichts zerfällt. Das kann der Fall sein, wenn sich die Verbrennungsgase von der Sinterzone bis zum Ofeneinlauf langsamer abkühlen.

Abgesehen von den günstigen Auswirkungen auf den NO Abbau im Vorwärmer kann aber eine durch Sekundärfeuerung verursachte CO Bildung auch einen nachteiligen Einfluss auf den Ofenbetrieb und die Emissionen von Staub und SO_2 haben. Aus Emissionsmessungen ging hervor, dass die SO_2 Konzentrationen im Abgas durch CO Bildung ansteigt. In Abbildung 25 sind Versuchsergebnisse, die an einem Zyklonvorwärmerofen ermittelt wurden dargestellt. Demnach steigen die SO_2 und CO Emissionen umso stärker an je höher der Anteil der Sekundärfeuerung (Braunkohle) am Gesamtwärmebedarf ist.

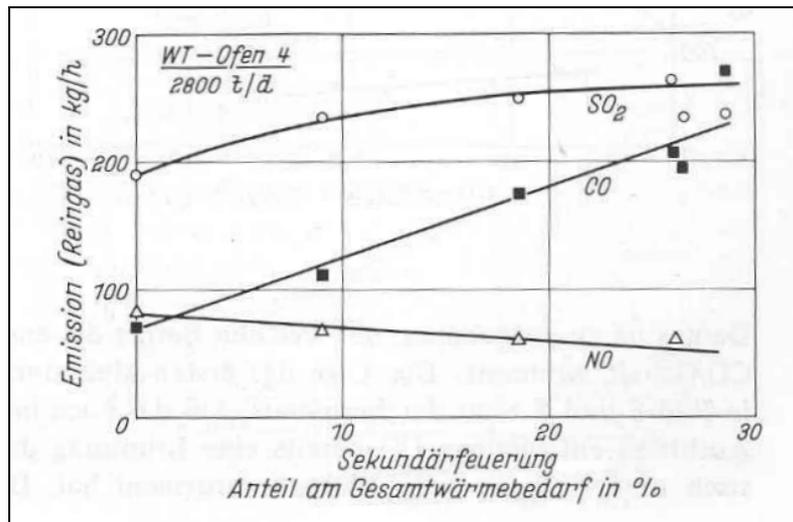


Abbildung 25: SO₂, CO und NO Emissionen eines Zyklonvorwärmerofens mit braunkohlebefeuerter Sekundärfeuerung [SPRUNG, 1983]

3.3.2 Gestufte Verbrennung

Das in der Hauptfeuerung gebildete NO kann abgebaut werden in dem im Kalzinator durch Brennstoffzugabe zunächst eine reduzierende Atmosphäre geschaffen wird, in der NO durch Reaktionen mit z.B.: unverbrannten Kohlenwasserstoffen oder CO zu molekularem Stickstoff reduziert wird. In einer weiteren Stufe erfolgt der Ausbrand der Abgase unter Luft- und gegebenenfalls weiterer Brennstoffzugabe [VDI,2001].

Die Kalzinatoren unterschiedlicher Hersteller unterscheiden sich durch den Ort der Brennstoffzugabe, die Aufteilung von Brennstoff bzw. Tertiärluft sowie die geometrische Gestaltung. Im folgenden sind zwei Beispiele angeführt:

Beispiel 1: Abbildung 26 zeigt einen Kalzinator in dem der Brennstoff und die Verbrennungsluft an bis zu drei Brennstellen zugegeben werden kann. In der ersten Stufe wird mit Hilfe eines Ofeneinlaufbrenners eine geringe Brennstoffmenge (~10%) entgegen der Strömungsrichtung in die Drehrohrofenabgase geblasen. Hierbei wird der Brennstoff pyrolysiert und verbraucht die im Abgas noch vorhandene geringe Sauerstoffmenge. So wird eine reduzierende Zone geschaffen, in der vorhandene Stickstoffoxide zu Stickstoff und Wasserdampf umgewandelt werden. Der auf Grund des Sauerstoffmangel unvollständig umgesetzte Brennstoff wird im Kalzinator nachverbrannt. Der größte Teil des Kalzinierbrennstoffs wird unter reduzierenden Bedingungen verbrannt. Dazu wird in der untersten Feuerungsebene des Kalzinators die Luftzahl so eingestellt, dass der Brennstoff unterstöchiometrisch verbrennt. Neben der Unterdrückung der NO_x Bildung aus dem Kalzinatorbrennstoff wird zusätzlich ein weiterer Abbau des aus dem Drehrohr stammenden NO_x erreicht [MENZEL, 1994].

Nach der entsprechend bemessenen Reduktionszone wird in der oberen Feuerungsebene des Kalzinators ausreichend Verbrennungsluft zugegeben und, falls nötig, eine weitere Brennstoffmenge für die Nachverbrennung zugeführt.

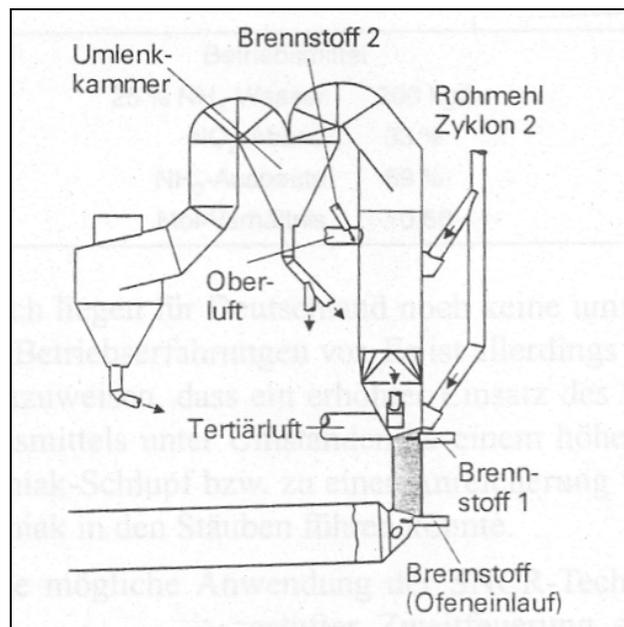


Abbildung 26: PREPOL MSC Kalzinator der Firma Krupp Polysius AG (schematische Darstellung) [VDI, 2001]

Ergebnisse aus NO_x Messungen bei einer Anlage zeigen, dass durch die gestufte Verbrennung die Emissionen nach dem Kalzinierzyklon von 1,6 auf 1,1 g_{NO₂} kg⁻¹_{Klinker} und am Ofeneinlauf von 0,6 auf 0,35 g_{NO₂} kg⁻¹_{Klinker} reduziert werden konnten [MENZEL, 1994].

Beispiel 2: In Abbildung 27 ist ein Strahlenkalzinator dargestellt. Ein Teil des Brennstoffs wird im Drehrohfenabgas unterstöchiometrisch verbrannt und dabei Stickstoffoxide aus der Hauptfeuerung reduziert. Der verbleibende Teil des Kalzinatorbrennstoffs wird in der Tertiärluft unterstöchiometrisch umgesetzt. Zur gezielten Temperatursteuerung wird der Rohmehlstrom aus der zweituntersten Zyklonstufe auf diese beiden Kalzinierzonen aufgeteilt. Oxidierender und reduzierender Gasstrom werden im Kalzinator bewusst langsam vermischt um eine ausreichend lange Reaktionszeit sicherzustellen.

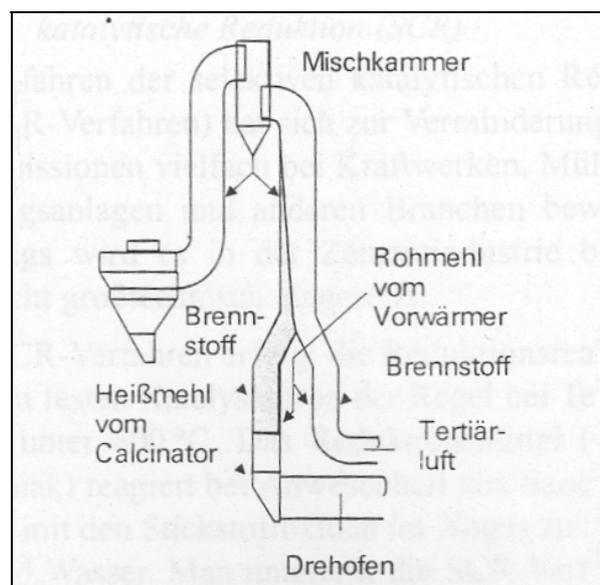


Abbildung 27: Pyroclon Low NO_x Kalzinator [VDI, 2001]

Die gestufte Verbrennung kommt nur bei Wärmetauscheröfen mit Vorkalzinator zur Anwendung. Ein Einsatz an Rostvorwärmeröfen ist nicht möglich. Bei Zyklonvorwärmeranlagen ohne Vorkalzinator sind bei einem nachträglichen Einbau einer gestuften Zweitfeuerung erhebliche Anlagenänderungen und Umbauten notwendig [VDI, 2001]. Falls diese nicht zur Kapazitätserhöhung führen sollen, wird eine Lösung mit sogenannter kleiner Tertiärluftleitung angeboten. Hierbei wird nur ein geringer Anteil von etwa 10 bis 25% der erforderlichen Gesamtwärme der Ofenanlage über den Kalzinator zugeführt um eine reduzierende Zone auszubilden. Die über die Tertiärluftleitung zugeführte Luft stellt dabei einen vollständigen Ausbrand in der Gasphase sicher.

4 EMISSIONEN AUS ZEMENTWERKEN UND MINDERUNGSMAßNAHMEN

Die wesentlichen Emissionen aus Zementwerken sind Staub, gasförmige Emissionen und Lärm. Emissionen ins Wasser treten nicht auf, da Zementwerke praktisch abwasserfrei arbeiten. In diesem Kapitel liegt der Schwerpunkt auf den NO_x Emissionen, deren Entstehung und Minderung – im speziellen durch SCR (Selektive katalytische Reduktion). Die Quellen anderer Emissionen sowie Minderungsmaßnahmen sollen nur kurz dargestellt werden.

4.1 Staub

Die relevanten Staubquellen bei der Zementherstellung sind Prozesse bei denen ein großer Volumenstrom durch staubförmiges Material strömt und Teilchen mitreißt. Dies sind vor allem die Ofenlinie, Rohmehl- und Zementmühlen und der Klinkerkühler bzw. Granulierteller (Lepolverfahren). Wesentlich sind auch diffuse Staubemissionen, die bei der Gewinnung und dem Transport des Rohmaterials, sowie den Freilagern und Verkehrsflächen auftreten.

Die Minderung der Staubemissionen aus gefassten Quellen wird in allen österreichischen Zementwerken durch Elektroabscheider (ESP) und Faserfilter gemindert. Mit ESP sind bei guter Abgaskonditionierung Emissionswerte zwischen 10 und 15 mg Nm⁻³ tr. bez. auf 10% O₂, mit Faserfiltern Emissionen kleiner 5 mg Nm⁻³ tr. bez. auf 10% O₂ erreichbar [STUBENVOLL, 1998]. Die abgeschiedenen Stäube werden üblicherweise in der Zementproduktion verwertet oder in den Brennprozess zurückgeführt.

In der österreichischen Zementindustrie ist ein Trend zu Abreinigungsfiltern zu erkennen. Von den 9 Zementanlagen, die Ende 1999 in Betrieb waren (Tabelle 3) wurden 1994 zur Entstaubung der Drehrohrabgase und der Kühlerabluft durchwegs Elektroabscheider eingesetzt. Bei einem Werk war zusätzlich ein Multiklon (Schretter & Cie, Vils) und bei einem anderen (Wopfinger Baustoffindustrie GmbH) zusätzlich ein Kiesbettfilter in Betrieb [HACKL & MAUSCHITZ, 1995]. Ende 1999 war in einem der 9 Werke (Wietersdorf und Peggauer Zementwerke GmbH, Wietersdorf) ein Tuchfilter in Betrieb. Der Homepage eines österreichischen Filterherstellers ist zu entnehmen, dass seither 2 weitere Werke (Lafarge Perlmooser AG, Mannersdorf; Wietersdorf und Peggauer Zementwerke GmbH, Peggau) auf Tuchfilter umgerüstet haben.

In einem deutschen Zementwerk (Solnhofen) wird das Rauchgas ebenfalls mit einem Tuchfilter entstaubt. Im Neuzustand des Filters wurden Staubwerte < 1 mg Nm⁻³ erreicht [SAUTER & SAMANT, 2003].

4.2 Schwefeldioxid (SO₂)

Die SO₂ Emissionen werden durch den Gehalt an flüchtigem Schwefel im Rohmaterial sowie dem Schwefelgehalt der Brennstoffe bestimmt. Die im Drehrohr und Vorkalzinator freiwerdende SO₂ Fracht wird bei Temperaturen zwischen 800 und 1.000 °C sehr gut im basischen Mehl eingebunden. Für das SO₂, das bereits in der obersten Stufe des Zyklonwärmetauschers aus dem Rohmehl freigesetzt wird, besteht allerdings nur eine geringe Effizienz zur Einbindung.

Ohne zusätzliche Maßnahmen werden in Zementanlagen nach Trockenverfahren, bei denen SO₂ ausschließlich im Drehrohr freigesetzt wird, Emissionswerte von weniger als 200 mg Nm⁻³ erreicht [STUBENVOLL, 1998].

Entschwefelungsanlagen zur Einbindung des im niedrigen Temperaturbereich, aus mit den Rohstoffen eingetragenen Schwefel, gebildeten SO₂ werden derzeit in der Zementindustrie nur selten eingesetzt. In vergleichbaren Anwendungsfällen (z.B.: Kraftwerke, Abfallverbrennungsanlagen) erprobte, und für Zementanlagen angebotene, Techniken zur Abscheidung von SO₂ sind quasitrockene Anlagen und Gipsuspensionswäscher.

In Österreich wird in einem Zementwerk (Lafarge Perlmooser AG, Retznei) ein Nasswäscher betrieben. Der anfallende Gips wird in der eigenen Zementproduktion verarbeitet [WINDSPERGER et al., 2003].

4.3 Kohlenmonoxid (CO) und organischer Kohlenstoff (C_{org})

CO Emissionen und Emissionen organischer Kohlenstoffverbindungen entstehen durch eine schlechte Feuerungsführung im Drehrohr oder Kalzinator (unvollständige Verbrennung) oder durch einen zu hohen Kohlenstoffgehalt der Einsatzstoffe im Zyklonwärmetauscher.

Ein direkter Zusammenhang zwischen CO Konzentration und Güte der Verbrennung kann für Zementöfen aber nicht getroffen werden [VDI, 2001].

Emissionen, die sich aus organischen Verunreinigungen der Rohstoffe bereits im Zyklonwärmetauscher bilden, sind nur mit nachgeschalteten Anlagen, wie katalytischer Nachverbrennung, zu mindern [STUBENVOLL, 1998]. Damit sind nach der Feuerung Emissionswerte für CO von weniger als 100 mg Nm⁻³ tr. bez. auf 10% O₂ und für org. C von weniger als 10 mg Nm⁻³ tr. bez. auf 10% O₂ erreichbar [STUBENVOLL, 1998].

In VDI (2001) wird für CO Emissionen aus der Zementindustrie ein Bereich zwischen 100 und 2.000 mg Nm⁻³ angegeben. Die Gesamtkohlenstoffemissionen werden mit 5-100 mg Nm⁻³ angegeben.

4.4 Schwermetalle

Rohmaterial, Brennstoffe und Abfälle enthalten Schwermetalle in unterschiedlichen Mengen. Gasförmige Schwermetalle, d.h. leicht flüchtige wie Quecksilber und Quecksilberverbindungen, Arsen- und Thalliumverbindungen können an Stäuben adsorbiert werden. Der Großteil der schwerflüchtigen Schwermetalle wird in den Klinker eingebunden.

4.5 Kohlendioxid (CO₂)

Beim Klinkerbrand entsteht CO₂ aus zwei unterschiedlichen Reaktionen [STUBENVOLL, 1998]:

1. Verbrennung des Kohlenstoffanteils der Brennstoffe
2. Entsäuerung von karbonatischen Bestandteilen

Beim Entsäuern der karbonatischen Rohstoffe, vorwiegend Kalkstein (CaCO₃) entweicht CO₂. Diese CO₂ Menge ist nur geringfügig beeinflussbar, wie etwa durch den Einsatz bereits kalzinierter Zuschlagstoffe (z.B.: Flugasche oder Hochofenschlacke), jedoch nur, soweit die geforderte Produktqualität eingehalten werden kann. Der Rest ist durch die Zusammensetzung des Rohmehls vorgegeben und unbeeinflussbar. Die Prozessemissionen tragen ca. zwei Drittel zu den Gesamtemissionen bei. In Stubenvoll (1998) und VDI (2001) werden die durch Entsäuern von Kalkstein bedingten Emission von CO₂ mit ca. 0,5 kg pro kg Klinker angegeben.

In Österreich lagen die CO₂ Emissionen aus der Dekarbonatisierung, gemittelt über alle Zementwerke bei 0,556 kg kg⁻¹_{Klinker}.

Die durch die Verbrennung des Kohlenstoffanteils der Brennstoffe bedingte Emission von CO₂ ist sowohl direkt proportional dem spezifischen Wärmebedarf als auch dem Kohlenstoffanteil des Brennstoffes bezogen auf den unteren Heizwert (=dem Emissionsfaktor). Beispielsweise errechnet sich bei einem spezifischen Wärmebedarf von 3000 kJ kg⁻¹ Klinker und Einsatz von Steinkohle mit einem Heizwert von 30 MJ kg⁻¹ und einem Kohlenstoffanteil von 88% eine CO₂-Emission von 0,32 kg je kg Klinker. Bei Einsatz von Erdgas verringert sich dieser Wert auf ca. 0,17 kg je kg Klinker [STUBENVOLL, 1998].

Die pyrogenen CO₂ Emissionen lagen in Österreich 1999 im Mittel über alle Werke bei 0,278 kg kg⁻¹_{Klinker}.

Zementwerke mit einer Produktionskapazität von mehr als 500 t d⁻¹ unterliegen der Emissionshandelsrichtlinie (Richtlinie 2003/87/EG). Die Rahmenbedingungen für den Handel finden sich in der EU Richtlinie sowie in den Monitoring and Reporting Guidelines (MRG) gemäß Artikel 14. Für den Emissionshandel werden Emissionen aus Biomasse mit Null bewertet, wobei die Definition von „Biomasse“ in den MRG erfolgt.

4.6 Dioxine/Furane (PCDD/F)

PCDD/F können im / nach dem Vorwärmer oder während der Rauchgasreinigung entstehen, wenn Chlor und Kohlenwasserstoffvorläufersubstanzen aus dem Rohmehl bei entsprechender Temperatur vorhanden sind. Die Inhaltsstoffe mancher Ersatzbrennstoffe können ein Potential für die Bildung dieser Verbindungen darstellen. Auf Grund der langen Verweilzeiten im Ofen und den hohen Temperaturen sind Dioxin- und Furanemissionen im normalen Ofenbetrieb i.d.R. niedrig.

4.7 NO_x

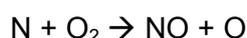
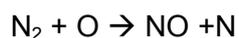
BILDUNGSMECHANISMEN IN ZEMENTWERKEN

Stickstoffoxide werden bei allen Hochtemperaturprozessen gebildet; im Zementprozess entstehen sie im wesentlichen als thermisches NO, Brennstoff NO und aus den Stickstoffverbindungen des Rohmaterials [BUWAL, 1998].

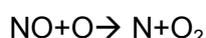
Bei den hohen Temperaturen im Drehrohr entsteht in erster Linie NO. Der Anteil im Reingas liegt bei etwa 95% der NO₂ Anteil beträgt etwa 5% [VDI, 2001].

Thermisches NO

Die Bildung des thermischen NO gemäß



ist abhängig von der Flammentemperatur, der Verweilzeit und dem Sauerstoffangebot in der Verbrennungszone. Neben der Bildungsreaktion findet auch eine Rückbildung gemäß



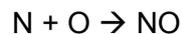
statt, was zu einer Gleichgewichtskonzentration in Abhängigkeit der Temperatur führt. Eine starke Einflussgröße ist auch das Sauerstoffangebot in der Flamme; bei unterstöchiometrischer Verbrennung nimmt die NO Konzentration stark ab. Der Prozess des Klinkerbrennens

verlangt einen gewissen Sauerstoffüberschuss (0,5-3% O₂), wodurch eine unterstöchiometrische Fahrweise nicht möglich ist.

Indirekt ist die thermische NO_x Bildung auch von der Rohmehlzusammensetzung abhängig. Je höher die erforderliche Sintertemperatur ist desto höher muss die Flammentemperatur gewählt werden und desto mehr NO entsteht. Die Sintertemperatur ist von der Materialzusammensetzung abhängig.

Brennstoff NO

Brennstoff NO entsteht bei tieferen Temperaturen als thermisches NO durch Oxidation des im Brennstoff vorhandenen Stickstoffs gemäß



Eine Abgrenzung des Brennstoff NO zum thermischen NO ist vor allem bei hohen Temperaturen schwierig. Die Brennstoff NO Bildung ist in erster Linie von der Stickstoffkonzentration im Brennstoff abhängig: Brennstoffe mit hohem N Anteil wie z.B.: Petrolkoks erzeugen deutlich mehr NO als z.B.: Erdgas. Auch das Vorhandensein von Sauerstoff spielt eine wesentliche Rolle, weshalb die NO Bildung durch eine gestufte Verbrennung (vorerst im unterstöchiometrischen Bereich) vermindert werden kann und das mitgeführte NO im sauerstoffarmen Abgas reduziert wird.

Die spätere „Nachverbrennung“ erfolgt relativ rasch was kaum zu zusätzlicher NO Bildung führt. Allerdings kann bei reduzierender unterstöchiometrischer Fahrweise zusätzliches CO entstehen, das im Wärmetauscher nicht völlig abgebaut wird. Bei erhöhtem CO Gehalt in dieser Zone wird vermehrt Schwefel aus dem Heißmehl im Ofeneinlauf ausgetrieben was den Schwefelkreislauf verstärken kann und letztlich zu zusätzlichen SO₂ Emissionen führt.

NO aus den Stickstoffverbindungen des Rohmaterials

Bei Temperaturen zwischen 400 und 600°C entwickelt sich aus den Stickstoffverbindungen des Rohmaterials NO. Dieser Emissionsbeitrag dürfte laut Versuchen [BUWAL,1996] im Mittel bei 150 mg m⁻³ liegen.

EMISSIONSMINDERUNGSTECHNIKEN

Zur Minderung der NO_x Emissionen stehen die folgenden Methoden zur Verfügung:

- Prozessintegrierte Maßnahmen, die Prozessänderungen zur Folge haben
- Reduktionsmaßnahmen mit Hilfe von Ammoniak,
 - ohne Katalysator (SNCR – Selective Non Catalytic Reduction)
 - mit Katalysator (SCR – Selective Catalytic Reduction)

4.7.1 Prozessintegrierte Maßnahmen

Die Implementierung von prozessintegrierten Maßnahmen ist abhängig von der vorhandenen oder geplanten Anlagenkonzeption und wird meist im Rahmen von allgemeinen Erneuerungs- und Verbesserungsmaßnahmen durchgeführt. Prozessintegrierte Maßnahmen sind nicht generell überall anwendbar, da sie in den Zementherstellungsprozess eingreifen. Beispiele für mögliche, großtechnisch bereits eingesetzte Maßnahmen sind:

Optimierung der Prozessführung bzw. –steuerung

Die vorrangigen Ziele bei der Optimierung des Klinkerbrennprozesses sind die Senkung des Wärmebedarfs, die Verbesserung der Klinkerqualität und die Homogenisierung der Prozessparameter. Die Reduktion der NO_x Emissionen ist ein gewünschter Nebeneffekt, der hauptsächlich durch die Vergleichmäßigung der Flammen- und Brenntemperatur bei gleichzeitiger Absenkung des gesamten Wärmebedarfs erreicht wird [STUBENVOLL, 1998].

Low NO_x Brenner

Die NO Bildung in der Hauptfeuerung wird wesentlich durch die Brennstoffbeschaffenheit sowie Flammentemperatur, Flammenform und Luftüberschuss bestimmt. Mit modernen Brennern können die Flammenparameter zum Teil beeinflusst werden, indem der Primärluftanteil, der Zündabstand der Flamme vom Brenner sowie das Sauerstoffangebot im Brennerbereich optimiert werden [VDI, 2001]. Bei Low NO_x Brennern wird die Bildung von thermischen NO_x durch eine reduzierende Atmosphäre im heißesten Teil der Flamme gemindert. Der Ausbrand erfolgt über die im weniger heißen Teil zugegebene Mantelluft [STUBENVOLL, 1998]. Eine genaue Anpassung und Optimierung an den entsprechenden Ofenprozess ist nötig.

Betriebserfahrungen aus ca. 30 Zementwerken ergaben, dass in 50% der Werke nach Einbau des Brenners positive Auswirkungen festzustellen waren. Die NO_x Emissionen wurden um 10-30% gesenkt [VDI, 2001]. Das Minderungspotential durch den Einsatz dieser Brenner ist umso geringer, je erfolgreicher bereits andere Primärmaßnahmen an der Ofenanlage umgesetzt wurden.

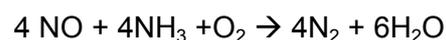
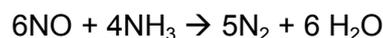
Gestufte Verbrennung

siehe Kapitel 3.3.2

Mit prozessintegrierten Maßnahmen sind NO_x Emissionen von ca. 500 – 800 mg Nm⁻³ als Tagesmittelwert über längere Zeiträume bezogen auf 10% O₂ oder 1,15 - 1,84 kg t⁻¹ Klinker erreichbar [STUBENVOLL, 1998].

4.7.2 SNCR

Das SNCR-Verfahren beruht auf der Umsetzung von eingedüstem NH₃ mit NO des Rauchgases, wobei in Anwesenheit von Sauerstoff (ohne Katalysator) folgenden Reaktionen ablaufen:



Diese Reaktionen spielen sich effektiv nur in einem kleinen Temperaturfenster von etwa 950 °C ± 50°C und bei genügend langer Verweilzeit von > 0,5 sek. ab. Oberhalb dieser Temperatur wird Ammoniak verbrannt und es entsteht wiederum NO; unterhalb von etwa 850°C ist diese Reaktion zu langsam und es kommt zu Ammoniakschlupf. Das benötigte Temperaturfenster kann in Zementanlagen mit Vorwärmern und in Anlagen mit Vorwärmern mit Vorkalzinatoren sicher eingehalten werden (78% der europäischen Anlagen arbeiten mit Trockenverfahren). Für den Einsatz des SNCR Verfahrens bei Lepolöfen gab bei der Erstellung des BAT-Dokuments bereits vielversprechende Ergebnisse aus Pilotanlagen [BREF, 2001].

Bei schwankendem Ofenbetrieb, d. h. schwankendem O_2 -Partialdruck oder Verschiebung des Temperaturfensters kann es zu einer Störung des NH_3 -Zerfalls kommen mit der Folge eines höheren NH_3 -Schlupfes. Der große Teil des Schlupfes wird nach verschiedenen Adsorptionsvorgängen im Bereich des Kühlturms, der Mahlanlage und der Filtereinrichtungen am Kamin in Form von gasförmigem Ammoniak bzw. Ammoniakverbindungen als Aerosole emittiert. In diesem Zusammenhang ist für eine Optimierung des SNCR-Verfahrens sowie einer Reduzierung des NH_3 -Schlupfes eine kontinuierliche Überwachung der NH_3 Emissionen am Kamin notwendig.

SNCR ist Stand der Technik und es werden in Zementwerken der EU und EFTA Staaten 18 Anlagen betrieben. Die meisten SNCR-Anlagen arbeiten mit 10-50% (molares NH_3/NO_2 Verhältnis 0,5-0,9) Reduktion und emittieren derzeit 500-800 mg $NO_x Nm^{-3}$, in Abhängigkeit von der Rohgaskonzentration und den vorgeschriebenen Grenzwerten.

In zwei schwedischen Anlagen (Trockenverfahren, Zyklonvorwärmer/Vorkalzinator) werden Minderungsraten von 80-85% bei einem molaren NH_3/NO_x Verhältnis von 1,0-1,1 erreicht. Dies entspricht einer Emissionskonzentration von $< 200 mg NO_x Nm^{-3}$. [BREF, 2001]. In einer Anlage, etwa 20 Jahre alt, werden 5.800 $t_{Klinker}$ pro Tag produziert. Die Ausgangskonzentration an NO_x liegt bei 1.100 mg Nm^{-3} . In der anderen Anlage werden 1.900 $t_{Klinker}$ pro Tag produziert und die Ausgangskonzentration an NO_x liegt zwischen 750 und 1.300 mg Nm^{-3} .

4.7.2.1 Kosten

Die Kosten für die Errichtung und den Betrieb einer SNCR-Anlage lassen sich anhand vergleichbarer Anlagen für Industrie- und Abfallverbrennungsanlagen abschätzen. Eine Anlage nach dem SNCR-Verfahren besteht aus der Lager- und Dosierstation für das Reaktionsmittel, den Vorrichtungen zur Reaktionsmitteleindüsung und dem im Abgasstrom im Temperaturbereich von 800 – 1000 °C integrierten Reaktor.

Investitionskosten: Die Investitionskosten für den nachträglichen Einbau einer SNCR-Anlage wurden für eine Anlage mit einem Nenndurchsatz von ca. 100.000 $Nm^3 h^{-1}$, was einer Klinkerproduktion von ca. 300.000 $t a^{-1}$ entspricht, mit etwa 0,87 Mio. € abgeschätzt [STUBENVOLL 1998]. Für die aktuelle Kostenabschätzung wurden auf diesen Wert 40% für Bau und Elektronik-, Mess-, Steuerungs- und Regeltechnik aufgeschlagen. Als Basis für die jährliche Rückzahlung wurde ein Abschreibungszeitraum von 15 Jahren und ein Zinssatz von 6% angenommen.

Betriebskosten: Bei den Betriebskosten ist der Verbrauch von Ammoniak der weitaus bedeutendste Faktor. Für Wartung und Verschleiß werden 2% der Investitionskosten angenommen. Die Tätigkeiten des Personals beschränken sich auf die Überwachung bei der Anlieferung von Ammoniak in wässriger Lösung und routinemäßige Kontrollen während des Betriebes. Üblicherweise wird für eine SNCR Anlage kein zusätzliches Personal eingestellt, es fällt jedoch grundsätzlich zusätzlicher Personalaufwand an. Die Betriebskosten sind annähernd direkt proportional zur Minderung der Emissionsfracht.

Tabelle 11: Sektorspezifische Kosten einer SNCR-Anlage in Abhängigkeit vom Rauchgasvolumen bei einer angenommenen NO_x Emissionsminderung 650 - 800 mg Nm⁻³ auf eine Reingaskonzentration von 500 mg Nm⁻³ [STUBENVOLL, 2002].

	Einheit	Rauchgasvolumen [Nm ³ h ⁻¹]		
		65.000	100.000	150.000
Abzuscheidende NO _x -Konzentration	g Nm ⁻³	0,15-0,3	0,15-0,3	0,15-0,3
Betriebsstunden	h a ⁻¹	6.000 ^{*)}	6.000 ^{*)}	6.000 ^{*)}
abgeschiedene Jahresfracht	t a ⁻¹	59-117	90-180	135-270
Investitionskosten	Mio. €	0,90	1,22	1,62
Jährliche Rückzahlung	Mio. € a ⁻¹	0,093	0,126	0,167
Betriebskosten (inkl. Kosten für elektrische Energie, Betriebsmittel, Wartung und Verschleiß)	Mio. € a ⁻¹	0,045-0,071	0,066-0,106	0,095-0,155
Beurteilte jährliche Gesamtkosten	Mio. € a⁻¹	0,138-0,164	0,191-0,232	0,262-0,322
Beurteilte spezifische Gesamtkosten	€ t⁻¹ NO_x	1.403-2.363	1.288-2.132	1.193-1.942

^{*)} Anmerkung: Auf Basis der verfügbaren Informationen wurde eine jährliche Betriebsdauer von 6.000 h angenommen.

4.7.3 SCR

SCR (selective catalytic reduction) Anlagen sind sowohl als Tail-End-Anlagen (Reingaschaltung) als auch als im Prozess integrierte Anlagenteile (Rohgasschaltung) bei Kraftwerken und in Abfallverbrennungsanlagen in gleicher Größe und unter vergleichbaren Randbedingungen erprobt und als Stand der Technik anzusehen. Bei Zementanlagen wurden in verschiedenen Ländern Versuche mit SCR Anlagen durchgeführt und seit Ende 1999 ist die erste SCR Anlage in Deutschland großtechnisch im Einsatz.

4.7.3.1 Funktionsweise

Das wesentliche Element des SCR-Verfahrens (Selektive Katalytische Reduktion) ist der Katalysator, über den bei Temperaturen zwischen 250 und 350°C das heiße Rauchgas, versetzt mit einem Reduktionsmittel streicht. Durch den Katalysator können hohe Umsätze bei geringen Verweilzeiten realisiert werden.

Das Prinzip des SCR Verfahrens ist in Abbildung 28 dargestellt.

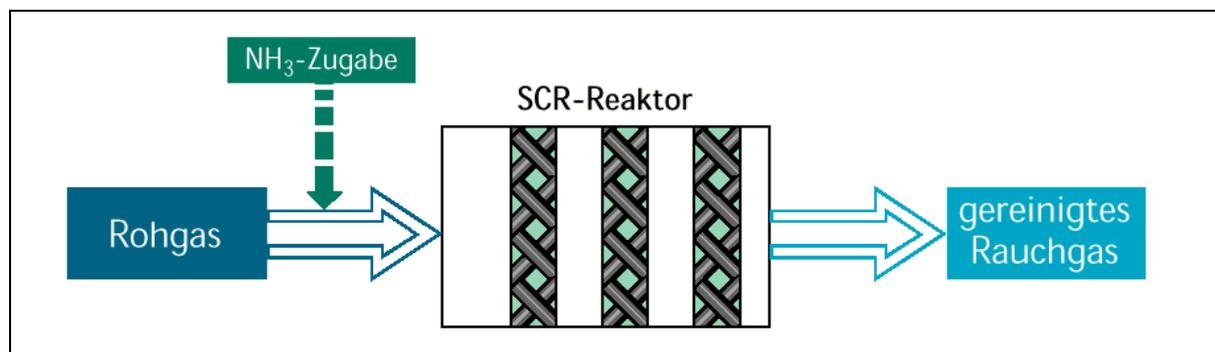
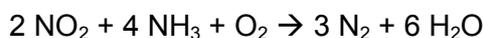
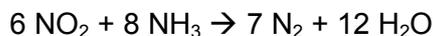
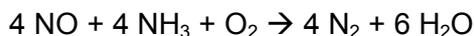
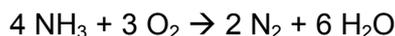


Abbildung 28: Schema des SCR-Verfahrens [VERBUNGESELLSCHAFT, 1996]

Am Katalysator werden die Stickoxide zu elementarem Stickstoff und Wasserdampf umgewandelt:



Dabei laufen einzelne Nebenreaktionen des NH_3 ab. Diese Reaktionen bewirken vor allem bei höheren Reaktionstemperaturen einen etwas erhöhten Ammoniakverbrauch.

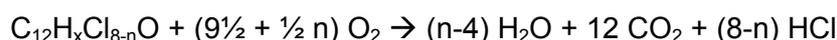
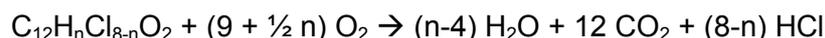


sowie



Erreichbare Wirkungsgrade liegen bei diesem Verfahren bei > 90 % [STUBENVOLL et. al., 2002]. Dabei muss das Verhältnis zwischen Ammoniak und Stickoxid sowohl für die Entstickung als auch für die Ausnutzung des eingedüsten Ammoniaks optimal eingestellt werden.

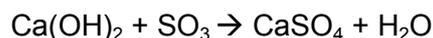
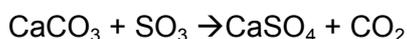
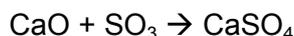
Dioxine und Furane können am Katalysator oxidiert werden. Dabei laufen folgende Reaktionsschritte ab:



Durch unvollständige Reaktion des Ammoniaks und durch die Oxidation des SO_2 zu SO_3 am Katalysator (Konversion) können Ammoniumsulfatverbindungen entstehen, welche sich am Luftvorwärmer ablagern:



Ammoniumsulfat resublimiert bei überstöchiometrischem Verhältnis von Ammoniak und SO_3 im Abgas als Staub aus. Bei Zementwerkabgasen wird durch die Anwesenheit von Kalziumverbindungen (z.B.: CaO , CaCO_3 oder Ca(OH)_2) die Bildung von Ammoniumsulfat unterdrückt und die Bildung von CaSO_4 bevorzugt. Dadurch sind die Anbackungen von Ammoniumsalzen in Katalysatoren von Zementwerken geringer als beispielsweise bei Kraftwerken [SAMANT, 2003].



Ammoniumhydrogensulfat wird bei unterstöchiometrischem Verhältnis als klebriges Reaktionsprodukt gebildet, das sich an der Katalysatoroberfläche ablagern kann.

Um die Kondensation von Ammoniumhydrogensulfat zu verhindern, muss die Reaktionstemperatur der SCR-Anlage über der Sublimationstemperatur für NH_4HSO_4 liegen. Bei einer SO_3 -Konzentration von weniger als $0,5 \text{ mg Nm}^{-3}$ liegt die Kondensationstemperatur unter $200 \text{ }^\circ\text{C}$, bei SO_3 -Konzentrationen von mehr als 20 mg Nm^{-3} sind Reaktionstemperaturen von über $280 \text{ }^\circ\text{C}$ notwendig.

Die notwendige Betriebstemperatur wird hauptsächlich von folgenden Randbedingungen beeinflusst:

- Anforderungen an die Wirksamkeit zur Oxidation organischer Verbindungen
- SO_3 Konzentration im Abgas

Wird der Katalysator bei geringen SO_3 Konzentrationen im Rauchgas zur reinen Entstickung eingesetzt, kann die Betriebstemperatur bis auf ca. 170 °C abgesenkt werden. Mit sinkender Temperatur nimmt die Aktivität des Katalysators ab, wodurch ein höheres spezifisches Katalysatorvolumen als bei höheren Temperaturen notwendig ist.

Als Promotoren kommen Verbindungen von Übergangsmetallen (wie z.B.: V, Fe, Cr, Ni, Cu), Edelmetalle (z.B.: Pt, Pd, Rh, Ru) sowie Zeolithe und Aktivkohle⁵ zum Einsatz [HAUG et al., 2002]. Je nach Wahl des Verfahrens können diese Katalysatoren in Form von Wabenkörpern, Plattenmodulen, Drahtformkörpern, Pellets oder Staub eingesetzt werden. An DeNO_x-Katalysatoren werden folgende Anforderungen gestellt [KRATSCHMANN & NISTLER, 1988]:

- hohe Aktivität und Selektivität
- niedrige Umwandlungsrate von SO_2 zu SO_3
- hohe Temperaturwechselbeständigkeit
- geringer Druckverlust und Vermeidung von Staubablagerung durch die Formgebung des Katalysators
- chemische und mechanische Beständigkeit
- Beständigkeit gegen Erosion

Ein Schlüsselparameter für das Betriebsverhalten einer SCR-Anlage ist der NH_3 -Schlupf. Dieser steigt mit zunehmender Deaktivierung des Katalysators und hängt von der Gleichmäßigkeit der NH_3 – Verteilung ab.

In Abhängigkeit von der Position der Entstickungsanlage unterscheidet man zwischen Roh- (High-Dust) und Reingassschaltung (Low-Dust Schaltung).

Reingassschaltung

Bei der Reingassschaltung werden die Abgase zuerst in einer Entstaubungsanlage gereinigt, dabei meist abgekühlt und anschließend bei Bedarf auf die für die Entstickung notwendige Temperatur aufgeheizt.

Die SCR-Anlage in der Reingassschaltung besteht aus:

- der Ammoniakendüse mit Mischeinrichtung,
- der Katalysatorbox,

⁵ Aktivkohleanlagen zur Abscheidung von NO_x waren als Pilotanlagen in der Schweiz installiert. Die relativ hohen spezifischen Kosten und die betrieblich aufwendigen Sicherheitsmaßnahmen zur Verhinderung von Glimmbränden vermindern allerdings die Chancen auf einen großtechnischen Einsatz in der Zementindustrie [STUBENVOLL, 1998].

- einem Wärmeverschiebesystem - wenn notwendig mit einer externen Aufheizung auf 350 bis 400 °C und den verbindenden Kanälen mit Saugzug,
- der Lager- und Dosierstation für Ammoniak in wässriger Lösung,
- allen erforderlichen bautechnischen Maßnahmen und
- elektrotechnischen Einrichtungen

Bei der Reingasschaltung müssen die Rauchgase vor dem Katalysator meist wieder aufgeheizt werden. Beträgt die notwendige Temperaturerhöhung mehr als ca. 40 °C, ist der Einsatz einer Wärmeverschiebung bei üblichen Energiekosten wirtschaftlich.

In einem Gas-Gas-Wärmetauscher werden die in die katalytische Anlage eintretenden Abgase durch die aus der katalytischen Anlage austretenden Rauchgase erwärmt. Diesem Gas-Gas-Wärmetauscher ist die Eindüsung für Ammoniakwasser und eine weitere Aufheizstufe, in der als Heizmedium Erdgas, Thermoöl oder Hochdruckdampf verwendet werden kann, nachgeschaltet. Das auf die Reaktionstemperatur aufgeheizte Abgas durchströmt anschließend den Katalysator. In den Poren des Katalysators reagiert der eingedüste Ammoniak mit NO_x zu Stickstoff und Wasserdampf. Darüber hinaus werden bei entsprechender Auslegung am Katalysator organische Verbindungen oxidiert. Dadurch erfolgt eine wesentliche Minderung der Emissionen von PCDD/Fs.

Die aus dem Katalysator austretenden Rauchgase werden sekundärseitig im Gas-Gas-Wärmetauscher abgekühlt.

Rohgasschaltung

Bei der Rohgasschaltung sind die Katalysatoren im feststoffbeladenen Abgasstrom im prozesstechnisch vorgesehenen Temperaturbereich angeordnet. Eine derartige Anlage besteht aus:

- der Lager- und Dosierstation für Ammoniak in wässriger Lösung,
- der Ammoniakkeindüsung mit Mischeinrichtung und
- der Katalysatorbox.

Diese Anordnung des Katalysators in Rohgasschaltung hat den Vorteil des Entfalls der Wärmeverschiebung und der Wiederaufheizung, sowie des geringeren Abgasstroms.

Demgegenüber steht der Nachteil der hohen Staubfracht und gegebenenfalls der Gehalt an Schwermetallen und Katalysatorgiften. Dadurch wird die Standzeit des Katalysators, die durch das Ausmaß der Erosion und die Deaktivierung bestimmt wird verkürzt. Zusätzlich müssen die Kanäle des Katalysators wesentlich größer ausgeführt werden, wodurch sich das Katalysatorvolumen stark erhöht. Vorrichtungen zur Staubabbläsung an den Katalysatoren sind ebenfalls unbedingt erforderlich.

4.7.3.2 Reduktionsmittel

Als Reduktionsmittel zur Rauchgasentstickung (sowohl SNCR als auch SCR) kommen alle Stickstoffverbindungen, deren Zersetzungsprodukt einatomig ist, in Frage, wobei Ammoniak und Harnstoff am häufigsten Verwendung finden [HARTENSTEIN & MAYER, 1995].

Ammoniak NH₃

Ammoniak ist ein farbloses, stechend riechenden Gas und wird in den Anlagen meist als wässrige Lösung (25 %) verwendet. Der Einsatz von gasförmigem NH₃ ist wegen seiner Verätzungsgefahr problematisch. Gasförmiges NH₃ wird in Druckbehältern verflüssigt gelagert.

Harnstoff (NH₂)₂CO

Harnstoff wird als weißes, kristallines, schwach hygroskopisches Granulat mit einer Korngröße von 2 mm geliefert.

Die Verwendung von Harnstoff anstelle von Ammoniak verschiebt das optimale Temperaturfenster bei Verwendung des SNCR-Verfahrens um etwa 50 K zu höheren Temperaturen. Im Vergleich zu Ammoniak sind die Emissionen von Kohlenmonoxid und Lachgas deutlich höher.

Beim SCR Verfahren in Reingasschaltung kann Harnstoff aufgrund der niedrigen Temperatur nicht eingesetzt werden.

In Rohgasschaltung bei Zementwerken ist der Zusatz von 20 %iger Harnstofflösung im vorletzten Zyklon bei 500°C möglich [SAMANT, 2003]

4.7.3.3 Kosten

REINGASSCHALTUNG

Investitionskosten

Bei den Investitionskosten (Tabelle 12) wurde der gesamte Abgasweg mit Abgasleitungen, Katalysatorbox und Bypassleitung, Wärmeverschiebesystem, sowie die gesamte NH₄OH-Anlage bestehend aus Abtankanlage, Lagerung, Dosierstation, Verdampfung und Einmischung berücksichtigt. Die Investitionskosten enthalten auch die Aufwendungen für Bau und EMSR (Elektronik-, Mess-, Steuerungs- und Regeltechnik). Spezifische zusätzliche Kosten, welche z.B. durch erforderliche längere Leitungen, oder aus Gründen des Explosionsschutzes anfallen können, sind nicht berücksichtigt. Als Basis für die jährliche Rückzahlung wurde ein Abschreibungszeitraum von 15 Jahren angenommen, wodurch mit einem Zinssatz von 6 % gerechnet werden kann. Die Investitionskosten für die Installation einer SCR in Reingasschaltung wurden generell sehr hoch angesetzt (vergleichbare Anlagen bei Abfallverbrennungsanlagen sind nur halb so teuer), da bisher nur Versuchsanlagen in Betrieb sind. Falls Zementanlagen weitgehend mit SCR-Anlagen ausgerüstet werden, kann daher mit einer deutlichen Kostenreduktion gerechnet werden.

Betriebskosten

Die wichtigsten Positionen für die Betriebskosten sind neben dem stöchiometrischen Bedarf an NH₄OH der Bedarf an elektrischer Energie zur Überwindung des Druckverlusts, der Energiebedarf für die Wiederaufheizung und die Nachrüstung mit Katalysatoren. Der Druckverlust über optimierte Anlagen beträgt weniger als 25 mbar. Bei Abfallverbrennungsanlagen mit gleicher Schaltung wurde nach einer Betriebszeit von 8 Jahren kein Aktivitätsverlust der Katalysatoren festgestellt. Die Standzeit der Katalysatoren in Reingasschaltung kann daher mit mindestens 10 Jahren angenommen werden. Für Wartung und Verschleiß werden 2 % der Investitionskosten angenommen. Aufgrund der extrem unterschiedlichen Eigenschaften

des Staubes aus z.B. braunkohlebefeuelten Kraftwerken im Vergleich zu Zementfabriken ist eine gesicherte Aussage bezüglich Katalysatorstandzeit derzeit nicht möglich.

Unter den getroffenen Annahmen sind in Tabelle 12 die Invest- und Betriebskosten inklusive Personalkosten zusammengestellt. Die Tätigkeiten des Personals beschränken sich auf Überwachung bei Anlieferung von Ammoniak in wässriger Lösung und routinemäßige Kontrollen während des Betriebes. Üblicherweise wird für eine SCR-Anlage kein zusätzliches Personal eingestellt, es fällt jedoch grundsätzlich zusätzlicher Personalaufwand an. Jedenfalls ist mit weniger Aktivitäten als bei SNCR-Anlagen zu rechnen, da sich die Eindüsstellen in einem staubarmen und temperaturmäßig einfacher zu beherrschenden Bereich befinden. Auch die Anordnung einer reingasseitigen SCR-Anlage darf den Ofenbetrieb im Störfall keinesfalls beeinträchtigen, was durch Anordnung eines Gasbypasses ermöglicht wird.

Für eine Minderung auf $100 \text{ mg NO}_x \text{ Nm}^{-3}$ würde die Kostensteigerung in der gegenständlichen Abschätzung im Bereich der Unschärfe liegen und somit nur unwesentlich höhere Kosten verursachen.

Tabelle 12: Kosten einer SCR-Anlage in Abhängigkeit vom Rauchgasvolumen (Reingas) bei einer angenommenen NO_x Emissionsminderung von $650\text{-}800 \text{ mg Nm}^{-3}$ auf eine Reingaskonzentration von 200 mg Nm^{-3} [STUBENVOLL., 2002]

	Einheit	Rauchgasvolumen [$\text{Nm}^3 \text{ h}^{-1}$]		
		65.000	100.000	150.000
Abzuscheidende NO_x -Konzentration	g Nm^{-3}	0,45-0,6	0,45-0,6	0,45-0,6
Betriebsstunden	h a^{-1}	6.000 ^{a)}	6.000 ^{a)}	6.000 ^{a)}
abgeschiedene Jahresfracht	t a^{-1}	176-234	270-360	405-540
Investitionskosten	Mio. €	2,96	4,00	5,31
Jährliche Rückzahlung ^{b)}	Mio. € a^{-1}	0,30	0,41	0,55
Betriebskosten (inkl. Kosten für elektrische Energie, Katalysator, Betriebsmittel, Wartung und Verschleiß,	Mio. € a^{-1}	0,21-0,23	0,32-0,34	0,41-0,49
Beurteilte jährliche Gesamtkosten	Mio. € a^{-1}	0,518-0,531	0,729-0,749	0,957-1,039
Beurteilte spezifische Gesamtkosten	€ $\text{t}^{-1}_{\text{NO}_x}$	2.270-2.953	2.081-2.701	1.925-2.363

^{a)} Anmerkung: Auf Basis der verfügbaren Informationen wurde eine jährliche Betriebsdauer von 6.000 h angenommen.

^{b)} Basis für die Berechnung: Zinssatz: 6 %, Zeitraum: 15 Jahre

ROHGASSCHALTUNG

Wird ein Katalysator in Rohgasschaltung eingesetzt, so ergeben sich im Vergleich zur Reingasschaltung geringere Investitionskosten, da keine Wiederaufheizung benötigt wird. Als Eckdaten für eine Kostenabschätzung anhand der bestehenden Großanlage in Solnhofen wurde vom UBA Berlin für ein Abgasvolumen von $100.000 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$ Investitionskosten von 2,5 Mio. € angegeben. Die Betriebskosten sinken durch den Entfall des Energiebedarfs für die Wiederaufheizung, durch geringere Wartungskosten und durch den im Vergleich zur Reingasschaltung geringeren Druckverlust. Allerdings entstehen Mehrkosten aufgrund des zur Katalysatorreinigung notwendigen Druckluftgebläses.

Für die Anlage in Solnhofen würden sich (auf Basis der für die SCR Anlage in Reingasschaltung getroffenen Annahmen, siehe Tabelle 12) die Betriebskosten durch den geringeren Druckverlust, durch den Entfall der Wiederaufheizung gegenüber einer Reingasschal-

tung und durch geringere Wartungskosten um rund 110.000 € a⁻¹ reduzieren. Die jährliche Rückzahlung fällt aufgrund der geringeren Investitionskosten um 150.000 € a⁻¹ niedriger aus. Dagegen bewirkt der erhöhte Katalysatorverschleiß eine Erhöhung der Betriebskosten um rund 70.000 € a⁻¹ (Die Standzeit wurde vom UBA Berlin bei Inbetriebnahme im Zementwerk Solnhofen mit 3-4 Jahre angenommen. Ausgehend von den derzeitigen Betriebserfahrungen wird seitens des Betreibers allerdings mit weiteren 3-4 Jahren gerechnet.). Die Mehrkosten aufgrund des Druckluftgebläses können mangels Daten nicht abgeschätzt werden. Insgesamt wäre damit die Rohgasschaltung (ohne Berücksichtigung des Druckluftgebläses) um rund 190.000 € a⁻¹ billiger als eine vergleichbare Reingasschaltung.

4.7.3.4 Großtechnische Anwendung eines Katalysators in einem Zementwerk

Bei der Solnhofer Portland Zementwerke AG ist die weltweit erste High Dust SCR Anlage in Betrieb. Sie wurde im Rahmen des Programms zur „Förderung von Investitionen mit Demonstrationscharakter“ des deutschen Bundesumweltministeriums geprüft und finanziell unterstützt. In diesem Kapitel soll die Anlage, Erfahrungen durch die Pilotanlage, umweltrelevante und ökonomische Überlegungen dargestellt werden. Die Fakten stammen einerseits aus einem VDI Vortrag, HAUG et al. (2002) und sind andererseits persönliche Informationen des Anlagenbetreibers und des Anlagenplaners [SAUTER & SAMANT, 2003].

SCR PILOTANLAGE

Am Beginn des Pilotversuchs stellte sich die Frage nach der Anordnung des Katalysators für die grundsätzlich zwei Möglichkeiten zur Verfügung stehen:

- nach der Entstaubung und vor dem Kamin als Low Dust Schaltung oder
- nach dem letzten Zyklon ohne Entstaubung High Dust (vgl. Kapitel 4.7.3.1).

Im diesem Fall wurde die High Dust Variante als wirtschaftlich günstigere Variante gewählt, da die Temperatur der Abgase nach der letzten Zyklonstufe in der Regel der Reaktionstemperatur des Katalysators entspricht. Ein zusätzliches Aufheizen ist nicht erforderlich.

Die Pilotanlage wurde nach der letzten Zyklonstufe parallel zum Abgaskanal installiert. Es wurde ein Teilstrom des Abgases aus der Betriebsanlage (500-3.000 m³ h⁻¹) über den Reaktor geleitet.

Über die Art und Form des Katalysators, der für ein Zementwerk geeignet ist lagen nur spärliche Untersuchungsergebnisse vor und mussten durch die Pilotanlage quantifiziert werden. Dazu wurde der Reaktor in der Pilotanlage mit vier voneinander getrennten quadratischen Kanälen mit separaten Messstutzen ausgerüstet. Die Reaktorauslegung mit 4 getrennten Kanälen in der Pilotanlage erlaubte mit geringem Aufwand gleichzeitig 4 Katalysatortypen zu untersuchen. In den Versuchsreihen wurden Waben- und Plattenkatalysatoren mit verschiedenen Kanalweiten bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten (=Verhältnis Abgasvolumenstrom zu Katalysatorvolumen) hinsichtlich ihrer Druckverlusteigenschaften, Staubablagerungen, des NO_x Abbaus und NH₃ Schlupf getestet. Es wurden Reinigungsintervalle festgestellt, die in großtechnischen Anlagen eingehalten werden können. Anhand der Ergebnisse der Pilotanlage wurde die Betriebsanlage ausgelegt.

WELTWEIT ERSTE BETRIEBSANLAGE



Abbildung 29: SCR Betriebsanlage im Zementwerk Solnhofen [SAUTER & SAMANT, 2003]

Der Bau der Betriebsanlage wurde im Rahmen des Programms zur „Förderung von Investitionen mit Demonstrationscharakter“ des Bundesumweltministeriums geprüft und finanziell unterstützt. Die Anlage wurde dementsprechend auf der „sicheren Seite“ ausgelegt und kann sowohl von oben nach unten als auch von unten nach oben angeströmt werden. Mit dieser Fahrweise sollte die Lebensdauer der Katalysatoren verlängert werden. Im Bypass besteht im Notfall die Möglichkeit eine Entstickung nach dem SNCR Verfahren zu betreiben. Die Vorrichtung ist vorhanden, allerdings ist diese Fahrweise - bedingt durch sichere und erfolgreiche SCR Anlage – noch nie betrieben worden.

Der Reaktor in der Anlage kann mit 6 Katalysatorlagen bestückt werden, wovon im derzeitigen Betriebszustand drei Lagen im Einsatz sind. Mit dieser dreier Bestückung werden derzeit weniger als $500 \text{ mg NO}_x \text{ Nm}^{-3}$ und weniger als $1 \text{ mg NH}_3 \text{ Nm}^{-3}$ emittiert. Eine Reduktion der NO_x Emissionen auf 200 mg Nm^{-3} bei gleichbleibenden NH_3 Emissionswerten ist durch Variation der NH_3 Eindüsung möglich. Die Betriebsdauer des Katalysators liegt derzeit bei rund 18.000 Stunden im kontinuierlichen Betrieb und es wird seitens des Betreibers mit einer Standzeit von weiteren 3-4 Jahren gerechnet.

Nach Inbetriebnahme der Großanlage bereitete die hohe Staubbelastung (bis zu 100 g m^{-3}) des Rohgases und der Standard Rußbläser, wie er in Kraftwerken eingesetzt wird, Probleme. Die Staubabreinigung des Katalysators wurde durch Verbesserung und Optimierung der Staubbläser (Rußbläser) beseitigt. Weiters konnte seit der Inbetriebnahme durch verschiedene Varianten der Abreinigung der Luftverbrauch zur Abreinigung von $5.000 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ auf derzeit $800\text{-}900 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ gesenkt werden. Weitere Optimierungsmaßnahmen werden derzeit untersucht und erprobt.

Die Entstaubung des Rauchgases wird nach dem Katalysator in einem Faserfilter durchgeführt, mit dem im Neuzustand Staubwerte von $< 1 \text{ mg Nm}^{-3}$ erreicht wurden.

Betriebsergebnisse

NO_x Abbau und NH₃ Schlupf: Die NO_x und NH₃ Gehalte des Roh- und Reingases werden parallel kontinuierlich gemessen. Das Rohgas enthält, wie in den meisten Zementwerken eine Grundlast an NH₃ aus dem Rohmaterial. Es wurde festgestellt, dass durch den vorhandenen Ammoniak ein NO_x Umsatz stattfindet und NH₃ im Reingas bis auf Werte < 1 mg m⁻³ abgebaut wird. Der NO_x Abbau ist von der Stöchiometrie NH₃ / NO_x abhängig. Durch die Einstellung der vorgegebenen Stöchiometrie und dem NO_x Sollwert kann durch Regelung der Ammoniakzudosierung beliebig NO_x mit sehr geringem NH₃ Schlupf abgebaut werden. Im Staub nach dem Reaktor konnte keine Anreicherung von Ammoniumverbindungen, festgestellt werden.

Abbau anderer Schadstoffe: Bei den Versuchen in der Pilotanlage wurde außer dem NO_x Abbau auch in einem geringen Umfang auch Schwefeldioxidabbau und 50-70 % Kohlenwasserstoffabbau festgestellt. Diese Beobachtung wurde in der Betriebsanlage bestätigt.

Verbrauchszahlen: Durch eine Reihe von Betriebseinstellungen und Messungen wurden u.a. der Luftbedarf für die Staubbläser und der NH₄OH Verbrauch und andere Zahlen ermittelt. Der Luftverbrauch für Staubbläser liegt bei ca. 900 Nm³ h⁻¹. Der Ammoniakverbrauch variiert je nach Rohgaszusammensetzung und Abbauzielwert.

Tabelle 13: Verbrauchsmengen NH₄OH zur Erreichung bestimmter Sollwerte [HAUG et al., 2002]

NO _x Rohgas [mg m ⁻³]	NO _x Sollwert [mg m ⁻³]	Verbrauch NH ₄ OH [l h ⁻¹]
900	800	Ammonium aus Rohmaterial ausreichend für Abbau
1200	800	46
1100	500	64
1050	200	85

ÖKONOMISCHER VERGLEICH SCR SNCR

Für einen Kostenvergleich der SNCR und SCR Technologie bzw. die Wirtschaftlichkeit wurden Investitionskosten (Eckdaten: Tabelle 14) sowie Betriebskosten d.h. NH₄OH Verbrauch, Katalysatorwechsel, Stromverbrauch und Instandhaltungskosten für 3 Fälle (Tabelle 15) berechnet.

Tabelle 14: Eckdaten für Kostenberechnungen [HAUG et al., 2002]

Abgasvolumen	100.000 Nm ³ h ⁻¹
Klinkerproduktion	480.000 t a ⁻¹
Anlageverfügbarkeit	7.500 h a ⁻¹
Investkosten SCR	2,5 Mio. €
Investkosten SNCR	1 Mio. €
Katalysatorlebensdauer	3-4 a

Tabelle 15: 3 Szenarien zur Berechnung der Wirtschaftlichkeit von SCR /SNCR Anlagen [HAUG et al., 2002]

Fall Nr.	Rohgas [mg m^{-3}]	Reingas [mg m^{-3}]	Entlastung der Umwelt [t a^{-1}]
1	1200	800	300
2	1200	500	525
3	1200	200	750

Berechnungen zeigen, dass bei Fall 1 das SNCR Verfahren die wirtschaftlich günstigere Variante ist. Bei Fall 2 ist das SCR Verfahren nicht nur wirtschaftlich, sondern auch im Hinblick auf den NH_3 Schlupf ökologisch. Bei Fall 3 ist das SCR Verfahren die wirtschaftlich und ökologisch beste Lösung [HAUG et al., 2002].

Die zitierten Berechnungen [HAUG et al. 2002] wurden anhand einer Katalysatorlebensdauer von 3-4 Jahren durchgeführt. Unter Berücksichtigung der derzeit erreichten 18.000 Betriebsstunden und der weiter prognostizierten Lebensdauer des Katalysators von 3-4 Jahren wird die Schere zwischen SNCR und SCR Anlage zu Gunsten des SCR Verfahrens weiter vergrößert. Eine dahingehende Studie wird derzeit vom Umweltbundesamt Berlin erarbeitet.

In allen 3 Fällen liegt der NH_3 Schlupf bei $< 1 \text{ mg m}^{-3}$. Beim SNCR Verfahren ist mit höherem NH_3 Schlupf besonders bei Fall 3 zu rechnen und hiermit die Umwelt mit NH_3 Aerosolen belastet. Weiters wird beim SNCR Verfahren die NH_3 Emission aus dem Rohmaterial, die in den meisten Zementwerken vorhanden sind, nicht abgebaut.

Die SCR Technologie bietet die beste Möglichkeit den NH_3 Anteil aus dem Rohmaterial zu verwerten.

Ergebnisse der High Dust Betriebsanlage bei der Solnhofer Portland Zementwerke AG und der Vergleich der spezifischen Reduktionskosten zeigen, dass die SCR Technik im Vergleich zu SNCR nicht nur wirtschaftlich sondern auch ökologisch die bessere Technologie für die NO_x Minderung in der Zementindustrie ist [HAUG et al., 2002]. Wenn das Potential einer SCR Anlage voll ausgeschöpft wird, die Standzeit des Katalysators und die Größe der Anlage entsprechend hoch sind, liegen die Kosten pro Tonne abgeschiedenes NO_x im Bereich einer SNCR Anlage. Bei hocheffizienten SNCR Anlagen ist der Ammoniakschlupf im Vergleich zur SCR Anlage deutlich höher.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass der Entwicklungsstand der Technologien für Emissionswerte von $100 - 200 \text{ mgNO}_x \text{ Nm}^{-3}$ bez. auf $10\% \text{ O}_2$ oder weniger als $0,46 \text{ kg t}^{-1}$ Klinker nicht der limitierende Faktor ist [STUBENVOLL, 1998].

5 GESETZLICHE REGELUNGEN FÜR EMISSIONEN IN DIE LUFT IN ÖSTERREICH, DEUTSCHLAND UND DER SCHWEIZ

In Österreich und Deutschland wurde die Richtlinie über die Verbrennung von Abfällen in nationales Recht umgesetzt. Darüber hinaus existieren in beiden Ländern Grenzwerte für Zementanlagen, die keine Abfälle einsetzen. Emissionen in der Schweiz werden durch die Luftreinhalteverordnung geregelt.

5.1 Österreich

Für Österreichische Zementanlagen, die keine Abfälle einsetzen sind die Emissionen in die Luft durch die Verordnung für Anlagen zur Zementerzeugung BGBl. Nr. 63/1993 geregelt. Beim Einsatz von Abfällen kommen die Verordnung über die Verbrennung von gefährlichen Abfällen BGBl. II Nr. 22/1999 und die Verordnung über die Verbrennung gefährlicher Abfälle in gewerblichen Betriebsanlagen BGBl II Nr. 32/1999 zur Anwendung (Tabelle 16).

Im Jahr 2002 wurde in Österreich die Europäische Richtlinie über die Verbrennung von Abfällen (2000/76/EG) durch die Abfallverbrennungsverordnung BGBl. II Nr. 389/2002 umgesetzt. Bestehende Anlagen, in denen Abfälle eingesetzt werden, müssen dieser Verordnung ab dem 28.12.2005 entsprechen, wobei für einzelne Schadstoffe (z.B.: NO_x) Ausnahmen für Altanlagen bis 31.10.2007 vorgesehen sind. Die Grenzwerte dieser Verordnung für Abfallverbrennungsanlagen und Zementanlagen, die Abfälle mitverbrennen, sind in Tabelle 17 wiedergegeben. Werden in Mitverbrennungsanlagen mehr als 40% der im Monat tatsächlich zugeführten durchschnittlichen Gesamtbrennstoffwärmeleistung mit gefährlichen Abfällen erzeugt oder unaufbereitete gemischte Siedlungsabfälle verbrannt, so müssen diese Anlagen die Grenzwerte für Abfallverbrennungsanlagen einhalten.

Durch die Abfallverbrennungsverordnung wurden auch die beiden Verordnungen über die Verbrennung gefährlicher Abfälle (BGBl. II Nr. 22/1999 und BGBl. II Nr. 32/1999) geändert. Beide Verordnungen treten mit Ablauf des 27.12.2005 außer Kraft; das heißt, dass in Zementanlagen, in denen Abfälle eingesetzt werden, die Grenzwerte der Abfallverbrennungsverordnung eingehalten werden müssen.

Tabelle 16: Grenzwerte für Emissionen aus Anlagen zur Zementerzeugung

Parameter	Zementanlagenverordnung BGBl. Nr. 63/1993 [mg Nm ⁻³] ¹	Verbrennung gefährlicher Abfälle	
		BGBl. II Nr. 22/1999 ^{1,9}	BGBl II Nr. 32/1999 ¹
Staub	50	34 ⁴	34 ⁴
Cd, Tl, Be	Je 0,1		
Cd, Tl		0,05 ⁷	0,05
Σ Cd, Tl, Be	0,2		
Σ As, Co, Ni, Pb	1		
Hg		0,05 ⁷	0,05
Σ Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V, Sn		0,5 ⁷	0,5
SO ₂	200 ²	140 ^{2,4}	140 ^{2,4}
NO _x	500 (1.000 ³)	500 (800 ⁶) ⁴	500 (800 ⁶) ⁴

60 Zement – Gesetzliche Regelungen für Emissionen in die Luft in Österreich, Deutschland und der Schweiz

Parameter	Zementanlagenverordnung BGBl. Nr. 63/1993 [mg Nm ⁻³] ¹	Verbrennung gefährlicher Abfälle	
		BGBl. II Nr. 22/1999 ^{1,9}	BGBl. II Nr. 32/1999 ¹
PCDD/F		0,1 ng Nm ⁻³ (11 % O ₂) ⁸	0,1 ⁶
C _{org}		50 (10 ⁵) ^{4,10}	50 (10 ⁵) ⁴
HCl		10 ⁴	10 ⁴
HF		0,7 ⁴	0,7 ⁴

¹ T=0°C; p=1.013 mbar; 10 % O₂; abzüglich dem betriebsbedingten Wasserdampf und der nicht prozessbedingten Abgasmenge

² eine Überschreitung dieses Grenzwertes, die nachweislich auf sulfidhaltige Einschlüsse im Rohmaterial verursacht wird ist zulässig, wobei ein Wert von 400 mg m⁻³ nicht überschritten werden darf

³ gilt für Anlagen, die zum Zeitpunkt des Inkrafttretens der Verordnung - 29.01.1993 – bereits genehmigt waren, ab dem 31.12.1996

⁴ als Halbstunden und Tagesmittelwert

⁵ ab 1.1.2002; eine Überschreitung dieses Grenzwertes, die nachweislich nicht durch die Verbrennung gefährlicher Abfälle verursacht wird, ist zulässig, wobei 50 mg Nm⁻³ nicht überschritten werden dürfen

⁶ Anlagen in denen gefährliche Abfälle mitverbrannt werden und die vor dem 01.02.1999 den geltenden Regeln zur Zementerzeugung unterlagen müssen den Emissionsgrenzwert von 800 mg Nm⁻³ ab dem 1.1.2002 und 500 mg Nm⁻³ ab dem 1.1.2007 einhalten

⁷ Zeitraum von 0,5 bis 8 Stunden

⁸ Mittelwert über 6 bis 8 Stunden

⁹ der Gesamtgehalt an Cr der eingesetzten Abfälle darf im Monatsschnitt 100mg kg⁻¹ nicht überschreiten (Hu=25MJ kg⁻¹)

¹⁰ organisch gebundener Kohlenstoff der nachweislich als Emission aus dem Rohmaterial besteht ist bei der Beurteilung der Emissionen nicht zu berücksichtigen.

Tabelle 17: Grenzwerte für Emissionen aus Zementanlagen und Abfallverbrennungsanlagen gemäß der Abfallverbrennungsverordnung (BGBl. II Nr. 389/2002)

	Abfallverbrennungsanlagen			Zementanlagen	
	TMW [mg m ⁻³]	HMW [mg m ⁻³]	0,5-8 Stunden Mittelwerte [mg m ⁻³]	TMW & HMW [mg m ⁻³]	0,5-8 Stunden Mittelwert [mg m ⁻³]
Staub	10	10		30 HMW ¹⁰ 20 TMW	
C _{organisch}	10	10		10	
HCl	10	10		10	
HF	0,5	0,7		0,7	
SO ₂	50	50		50 ¹¹ / 350 ^{12,13}	
NO _x	200/150/70/100 ²	300/200/100 ¹		500/800 ¹²	
Σ Cd+Tl			0,05		0,05
CO	50	100			
Hg		0,05		0,05	
Σ Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V, Sn			0,5		0,5
PCDD/PCDF			0,1 ng m ⁻³ ⁵		0,1 ng m ⁻³ ⁵

TMW.. Tagesmittelwert; HMW.. Halbstundenmittelwert

¹ Für Anlagen mit einer Nennkapazität <2t h⁻¹: 300 mg m⁻³; für Anlagen mit einer Nennkapazität zwischen 2 und 6 t h⁻¹: 200 mg m⁻³; für Anlagen mit einer Nennkapazität > 6 t h⁻¹: 100 mg m⁻³

² Für Anlagen mit einer Nennkapazität $< 2 \text{ t h}^{-1}$: 200 mg m^{-3} ; für Anlagen mit einer Nennkapazität zwischen 2 und 6 t h^{-1} : 150 mg m^{-3} ; für Anlagen mit einer Nennkapazität $> 6 \text{ t h}^{-1}$: 100 mg m^{-3} (Altanlagen) 70 mg m^{-3} für Neuanlagen

⁵ Mittelwert über 6-8 Stunden

¹⁰ Bei Anlagen, die weniger als 3 t Abfall pro Std. verbrennen ist eine Ausnahmeregelung bis 31.10.2007 möglich, wobei ein Grenzwert von 50 mg Nm^{-3} nicht überschritten werden darf

¹¹ eine Überschreitung dieses Grenzwertes, die nachweislich auf sulfidhaltige Einschlüsse im Rohmaterial verursacht wird ist zulässig, wobei ein Wert von 200 mg m^{-3} nicht überschritten werden darf

¹² für bestehende Anlagen bis 31.10.2007

¹³ Die Behörde kann für SO_2 das nachweislich nicht aus der Verbrennung von Abfällen stammt (z.B.: sulfidhaltige Einschlüsse im Rohmaterial) eine Ausnahme genehmigen, wobei 350 mg m^{-3} nicht überschritten werden dürfen.

Der Bezugssauerstoffgehalt für Zementanlagen liegt bei 10%.

EINHALTUNG DER GRENZWERTE

BGBl. Nr. 63/1993 (Zementanlagenverordnung)

Kontinuierliche Messung: Die Emissionsgrenzwerte gelten als überschritten, wenn innerhalb eines Kalenderjahres:

- Ein TMW (arithmetischer Mittelwert aus allen Beurteilungswerten eines Kalendertages) den Emissionsgrenzwert überschreitet.
- Mehr als 3% der HMWs (Beurteilungswert) überschreiten den Emissionsgrenzwert um mehr als 20%
- Ein HMW (Beurteilungswert) das Zweifache des Emissionsgrenzwert überschreitet.

Diskontinuierliche Messung: Der Grenzwert gilt als überschritten, wenn mehr als ein Messwert (nach Möglichkeit in Form von HMW) abzüglich der oberen Fehlergrenze des Messverfahrens den Grenzwert überschreitet.

BGBl. Nr. II 32/1999 (Verbrennung gefährlicher Abfälle in gewerblichen Betriebsanlagen)

Kontinuierliche Messung: Die Emissionsgrenzwerte (ausgenommen CO) gelten als überschritten, wenn abzüglich der Fehlergrenze des Messverfahrens (im Anhang zu dieser Verordnung festgelegt), innerhalb eines Kalenderjahres:

- Ein TMW (gebildet als arithmetischer Mittelwert aus allen HMWs eines Kalendertages) den Emissionsgrenzwert überschreitet.
- Mehr als 3% der HMWs den Emissionsgrenzwert um mehr als 20% überschreiten
- Ein HMW das Zweifache des Emissionsgrenzwerts überschreitet

Der Emissionsgrenzwert für CO gilt als überschritten, wenn innerhalb eines Kalenderjahres:

- Ein TMW (gebildet als arithmetischer Mittelwert aus allen HMWs eines Kalendertages) den Emissionsgrenzwert überschreitet
- Ein HMW den Emissionsgrenzwert überschreitet.

Diskontinuierliche Messung: Das arithmetische Mittel aus 3 HMWs (oder der vorgesehenen Beobachtungsdauer) überschreitet den Emissionsgrenzwert nicht.

BGBI. Nr. II 22/1999 (Verbrennung gefährlicher Abfälle)

Kontinuierliche Messung: Das Messergebnis ist unter Berücksichtigung der Fehlergrenze des Messverfahrens (Fehlerbandbreite), die durch Kalibrierung des Messgeräts zu bestimmen ist, auf einen Beurteilungswert umzurechnen.

Eine Umrechnung der Messwerte auf den Bezugssauerstoff ist nicht zulässig wenn der gemessene Sauerstoffgehalt den Bezugssauerstoff unterschreitet. Emissionsgrenzwerte gelten als eingehalten, wenn:

- Kein TMW (Beurteilungswert) den Emissionsgrenzwert überschreitet
- Nicht mehr als 3% der HMWs (Beurteilungswert) überschreiten den Emissionsgrenzwert um mehr als 20%
- Kein HMW (Beurteilungswert) das Zweifache des Emissionsgrenzwert überschreitet

Diskontinuierliche Messung: Der Beurteilungswert wird unter Berücksichtigung der Fehlergrenze des Messverfahrens (Fehlerbandbreite, die im Anhang zu dieser Verordnung festgesetzt ist) aus dem arithmetischen Mittel aus mindestens drei Messungen gebildet. Der Emissionsgrenzwert ist eingehalten wenn kein Beurteilungswert den Emissionsgrenzwert überschreitet.

BGBI II Nr. 389/2002 (Abfallverbrennungsverordnung)

Kontinuierliche Messung: Das Messergebnis ist unter Berücksichtigung der Fehlerbandbreite, die durch Kalibrierung des Messgeräts zu bestimmen ist, auf einen Beurteilungswert umzurechnen.

Bei kontinuierlichen Messungen haben die Tagesaufzeichnungen um 0:00 oder bei Inbetriebnahme zu beginnen und um 24:00 oder Außerbetriebnahme zu enden; An- und Abfahrphasen sind miteinzubeziehen. Zur Berechnung des Beurteilungswerts dürfen 5 HMWs pro Tag und 10 TMWs pro Jahr wegen Nichtfunktionierens oder Wartung des Systems für die kontinuierliche Messung nicht berücksichtigt werden. Eine Umrechnung der Messwerte auf den Bezugssauerstoff ist nicht zulässig wenn der gemessene Sauerstoffgehalt den Bezugssauerstoff unterschreitet.

Aus den HMW Messwerten sind Beurteilungswerte (innerhalb der tatsächlichen Betriebszeit) zu berechnen, anhand derer der TMW ermittelt wird. Der Emissionsgrenzwert gilt als eingehalten wenn:

- Kein TMW (Beurteilungswert) einen Emissionsgrenzwert überschreitet
- Höchstens 3% der HMW (Beurteilungswert) die Emissionsgrenzwerte überschreiten, wobei
- Kein HMW (Beurteilungswert) den Emissionsgrenzwert um das 2 fache überschreitet

Diskontinuierliche Messung: Der Beurteilungswert wird unter Berücksichtigung der Fehlerbandbreite (in der Verordnung festgesetzt) aus dem arithmetischen Mittel aus mindestens drei Messungen gebildet. Der Emissionsgrenzwert ist eingehalten wenn kein Beurteilungswert den Emissionsgrenzwert überschreitet.

5.2 Schweiz

Die Emissionen aus Zementwerken in der Schweiz werden durch die Luftreinhalteverordnung vom 16.12.1985 in der gültigen Fassung begrenzt (Tabelle 18).

Tabelle 18: Emissionsgrenzwerte gemäß der Luftreinhalte Verordnung ($T=0^{\circ}\text{C}$; $p=1.013\text{ mbar}$; trockenes Abgas) [LRV, 2000]

Parameter	Grenzwert [mg Nm^{-3}]
Staub	50 wenn Massenstrom $> 0,5\text{ g h}^{-1}$
Anorganische, vorwiegend staubförmige Stoffe (enthält das Abgas mehrere Stoffe der gleichen Klasse, so gilt der Grenzwert für die Summe der Stoffe)	
Hg, Tl	0,2 wenn Massenstrom $> 1\text{ g h}^{-1}$
As, Co, Ni, Se, Te	1 wenn Massenstrom $> 5\text{ g h}^{-1}$
Sb, Pb, Cr, CN, F, Cu, Mn, Pd, Pt, SiO_2 , Rh, V, Zn	5 wenn Massenstrom $> 25\text{ g h}^{-1}$
Anorganische gas oder dampfförmige Stoffe	
Arsenwasserstoff; Chlorcyan, Phosgen, Phosphorwasserstoff	1 wenn Massenstrom $> 10\text{ g h}^{-1}$
Bromwasserstoff, Chlor, Cyanwasserstoff, Fluorwasserstoff, Schwefelwasserstoff	5 wenn Massenstrom $> 50\text{ g h}^{-1}$
Ammoniak, Chlorwasserstoff	30 wenn Massenstrom $> 300\text{ g h}^{-1}$
SO_2	< 500
NO_x	< 800
Hg	0,1

Emissionsmessung: Die Emissionsmessungen sind bei Feuerungen alle 2 Jahre, bei anderen Anlagen alle 3 Jahre durchzuführen. Bei Anlagen, aus denen erhebliche Emissionen austreten, ordnet die Behörde kontinuierliche Messung und Aufzeichnung der Emissionen, oder einer anderen Betriebsgröße, die die Kontrolle der Emissionen ermöglicht an.

EINHALTUNG DER GRENZWERTE

Zur Beurteilung der Emissionen sind diese über einen Zeitraum von einer Stunde zu mitteln. In begründeten Fällen können von der zuständigen Behörde andere geeignete Mittelungszeiträume festgelegt werden. Die gemessenen Werte sind auf die Bezugsgrößen (0°C , 1013 bar, trockenes Abgas) umzurechnen. Für Zementanlagen ist kein Sauerstoffbezug angegeben.

Kontinuierliche Messungen: Die Grenzwerte gelten als eingehalten, wenn innerhalb eines Kalenderjahres

- kein Tagesmittelwert den Emissionsgrenzwert überschreitet
- 97% aller Stundenmittelwerte das 1,2 fache des Grenzwerts nicht überschreiten
- keiner der Stundenmittelwerte das zweifache des Grenzwerts überschreitet

5.3 Deutschland

In Deutschland wurde die Richtlinie über die Verbrennung von Abfällen (2000/76/EG) mit der Novelle 2003 der 17. Bundesimmissionsschutzverordnung (BImSchV) umgesetzt. Über die EU Richtlinie hinausgehend ist ein neuer Emissionsparameter, die Summe aus Arsen, Cadmium, Kobalt, Chrom und Benzo(a)pyren festgesetzt worden.

Die Emissionsgrenzwerte der 17. BImSchV sind in Tabelle 19 dargestellt und beziehen sich auf einen Sauerstoffgehalt im Abgas von 10 %.

Tabelle 19: Emissionsgrenzwerte der 17. BImSchV für Zement- und Kalkwerke gemäß Kabinettsbeschluss vom 7. Mai 2003 (Bekanntmachung vom 14.8.2003)

Parameter ^a	TMW [mg Nm ⁻³]	HMW ^b [mg Nm ⁻³]	Mittelwert über Probenahmezeit [mg Nm ⁻³]
Gesamtstaub	20		
TOC	10 ^c	^c	
HCl	10	60	
HF	1	4	
SO ₂	50 ^c	200 ^c	
NO ₂	500 ^d		
Hg	0,03 ^e	0,05 ^e	
Cd+Tl			0,05
As, Cd, Co, Cr, Benzo(a)pyren			0,05
Σ Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V, Sn			0,5
PCDD/F			0,1 ng Nm ⁻³

^a.. die Emissionen sind zur Überprüfung der Einhaltung der Emissionsgrenzwerte auf einen festen Bezugssauerstoffgehalt von 10% zu beziehen

^b.. soweit keine anderen Werte genannt sind, dürfen die HMW das Zweifache der TMW nicht überschreiten

^c.. Die zuständigen Behörden können Ausnahmen zulassen, wenn Emissionen rohstoffbedingt sind und durch den Abfalleinsatz keine zusätzlichen Emissionen zu erwarten sind.

^d.. Abweichend von der Festlegung eines Mischgrenzwerts nach §5a (4) 1 der 17. BImSchV kann von der zuständigen Behörde für Altanlagen ein Tagesmittelwert von 500 mg Nm⁻³ bis zum 30.10.2007 zugelassen werden. Die Möglichkeiten die Emissionen durch feuerungstechnische Maßnahmen und andere dem Stand der Technik entsprechende Maßnahmen zu mindern sind auszuschöpfen.

^e.. die zuständigen Behörden können TMW von 0,05mg Nm⁻³ und HMW von 0,1 mg Nm⁻³ zulassen, wenn die Emissionen rohstoffbedingt sind.

Ab einem Abfallanteil von 60% an der Feuerungswärmeleistung bzw. bereits ab 40% beim Einsatz besonders überwachungsbedürftiger Abfälle im Zement- und Kalkwerken gelten die Emissionsgrenzwerte für Monoverbrennungsanlagen in vollem Umfang. Abweichend von der für Zementwerke geltenden Mengenschwelle von 60% kann nach §5a (4) auch ein Mischgrenzwert für Staub und NO_x festgelegt werden.

Die Begrenzung der Feuerungswärmeleistung für besonders überwachungsbedürftige Abfälle gilt jedoch nicht für den Einsatz von flüssigen brennbaren Abfällen, wenn deren Massegehalt an polychlorierten aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK), polychlorierten Biphenylen (PCB) oder Pentachlorbenzol (PCB) bis 10 mg kg⁻¹ und der untere Heizwert des

brennbaren Abfalls mindestens 30 MJ kg^{-1} beträgt, soweit auf Grund der Zusammensetzung keine anderen oder höheren Emissionen als bei der Verbrennung von Heizöl EL auftreten können.

Für die Mitverbrennung von unaufbereitetem gemischtem Siedlungsabfall gelten die Anforderungen für Verbrennungsanlagen. Eine Aufbereitung liegt vor, wenn Maßnahmen ergriffen werden, die eine deutliche Reduzierung der Belastung mit anorganischen Schadstoffen, insbesondere der Schwermetalle, bezwecken.

AUSWERTUNG UND BEURTEILUNG DER MESSWERTE

Kontinuierliche Messung: Aus den Messwerten ist für jede aufeinanderfolgende halbe Stunde der HMW zu bilden und auf den Bezugssauerstoff umzurechnen. Die Umrechnung darf nur erfolgen, wenn der gemessene Sauerstoffgehalt über dem Bezugssauerstoffgehalt liegt. Aus den HMWs ist für jeden Tag der TMW bezogen auf die tägliche Betriebszeit, einschließlich der Anfahr- oder Abstellvorgänge zu bilden.

Die Emissionsgrenzwerte sind eingehalten, wenn kein TMW und, soweit nicht anders festgelegt ist, kein Halbstundenmittelwert das Zweifache der Tagesmittelwerte überschreitet.

Einzelmessungen: Die Emissionsgrenzwerte gelten als eingehalten, wenn kein Ergebnis einer Einzelmessung einen Mittelwert nach § 5 Abs. 1 oder gemäß Anhang II der 17. BImSchV überschreitet.

Die Emissionsgrenzwerte der TA Luft, die mit 1.10.2002 in Kraft getreten ist, sind in Tabelle 18 dargestellt. Diese Grenzwerte gelten für Anlagen zur Herstellung von Zementklinker oder Zementen soweit ausschließlich, die in Nr. 1.2 dieser Verordnung genannten Regelbrennstoffe eingesetzt werden.

Tabelle 20: Emissionsgrenzwerte gemäß der TA Luft

Parameter	TA Luft [mg Nm^{-3}]	
Staub	20	
SO ₂	350	
NO _x	500 ¹	
CO	-	
Benzol	5 (anzustreben: 1)	
HF	3	
HCl	30	
Schwermetalle	Hg, Tl (Klasse I)	Je 0,05
	Pb, Co, Se, Te (Klasse II)	0,5
	Sb, Cr, CN, F, Cu, Mn, C, Sn (Klasse III)	1
	I+II	0,5
	I + III; II+III; I+II+III	1

¹ Die Möglichkeiten die Emissionen durch feuerungstechnische Maßnahmen und andere dem Stand der Technik entsprechende Maßnahmen weiter zu vermindern sind auszuschöpfen.

In der TA Luft sind Massenstromschwelle für die kontinuierliche Messung von Schadstoffen vorgegeben. Bei Anlagen, deren Emissionen die Massenströme überschreiten sollen die relevanten Quellen mit Messeinrichtungen ausgerüstet werden.

Tabelle 21: Mengenschwelle für kontinuierliche Messung

Parameter	Mengenschwelle für kontinuierliche Messung [kg h ⁻¹]
Staub	> 3 (bei 1-3 Qualitative Messeinrichtung zur Überwachung der Funktionsfähigkeit der Abgaseinrichtung)
SO _x	30 (Ausnahme: der Anteil von SO ₂ ist kleiner als 10%)
NO _x	30
CO	5 zur Beurteilung des Ausbrandes bei Verbrennungsprozessen; ansonsten 100
HF	0,3
HCl	1,5
Chlor	0,3
H ₂ S	0,3
Hg	> 2,5 g h ⁻¹ außer: die Massenkonzentration wird nur zu 20% ausgeschöpft.
Organische Stoffe	Abhängig von der Stoffklasse

In Zementanlagen müssen CO, F und gasförmige anorganische Fluor und Chlorverbindungen nicht kontinuierlich gemessen werden.

EINHALTUNG DER GRENZWERTE

Werden zur Emissionsminderung nachgeschaltete Abgasreinigungseinrichtungen eingesetzt, so darf für die Stoffe, für die die Abgasreinigung betreiben wird, die Umrechnung nur für die Zeiten erfolgen, in denen der gemessene Sauerstoffgehalt über dem Bezugssauerstoffgehalt (für Zementanlagen: 10%) liegt.

Kontinuierliche Messung: Gemessene HMW sollen gegebenenfalls auf die Bezugsgrößen umgerechnet werden. Aus diesen HMWs soll für jeden Kalendertag ein TMW, bezogen auf die tägliche Betriebszeit, gebildet. Eine Anlage entspricht den Anforderungen, wenn

- die gebildeten TMWs festgelegten Emissionsgrenzwerte nicht überschreiten und
- sämtliche HMWs das zweifache der Konzentration nicht überschreiten.

Diskontinuierliche Messung: Im Falle von erstmaligen Messungen nach Errichtung, Messung nach einer wesentlichen Änderung oder von wiederkehrenden Messungen sind die Anforderungen jedenfalls dann eingehalten, wenn das Ergebnis jeder Einzelmessung zuzüglich der Messunsicherheit die Emissionsbegrenzung nicht überschreitet. Sollten durch nachträgliche Anforderungen, die auf der Ermittlung von Emissionen beruhen zusätzliche Emissionsminderungsmaßnahmen gefordert werden, ist die Messunsicherheit zugunsten des Betreibers zu berücksichtigen.

6 ABFALLEINSATZ IN ZEMENTWERKEN: SELBSTVERPFLICHTUNG, POSITIVLISTE, GÜTESIEGEL

Im folgenden werden wesentliche Punkte der „freiwilligen Selbstverpflichtung“ („Positivliste für die Verbrennung von Abfällen in Anlagen zur Zementerzeugung“; Österreich), der „Richtlinie: Entsorgung von Abfällen in Zementwerken“ (Schweiz) und des „Gütesiegel für Abfälle“ (Deutschland) beschrieben.

6.1 Österreich

In Österreich werden die Emissionen aus Zementwerken, die Abfälle einsetzen, durch Verordnungen (Kapitel 5.1) geregelt. Eingesetzte Abfälle werden durch die Behörden in den Genehmigungsbescheiden für die Einzelanlage spezifiziert, da für die Art und Zusammensetzung der Abfälle keine Verordnungen existieren.

Von der österreichischen Zementindustrie wurde, nach dem Vorbild der Schweizer Positivliste, unter Berücksichtigung bereits existierender Genehmigungen und Betriebswerten eine „freiwillige Selbstverpflichtung“ zum Einsatz von Abfällen in Zementwerken erstellt. Das gemeinsame Ziel der Ministerien (Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft; Bundesministerium für Wirtschaft und Arbeit) und der Zementindustrie war es, absolute Obergrenzen für genehmigbare Abfälle festzulegen. Dieses „Übereinkommen“ ist aber nicht rechtsverbindlich, wurde allen Genehmigungsbehörden mit einem Begleitschreiben des Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, sowie des Bundesministeriums für Wirtschaft und Arbeit zur Kenntnis gebracht. Die Inhalte der Selbstverpflichtung sind zusammengefasst nachfolgend dargestellt.

Abfalleinsatz

Die nachstehenden Abfälle können gemäß der „freiwilligen Selbstverpflichtung“ in Zementwerken verbrannt werden.:

- Abfälle der Abfallliste (Tabelle 23), die bestimmte Voraussetzungen erfüllen
- Abfälle die nicht in der Abfallliste enthalten sind bis zu einer Menge von 10 t a^{-1} , wenn sie im selben Unternehmen anfallen
- Zur Sicherstellung öffentlicher Verwertungs- und Entsorgungsinteressen ist die Verbrennung jener Abfälle zulässig, die unerwartet anfallen und hinsichtlich derer ein öffentliches Interesse an einer umweltgerechten Entsorgung gegeben ist. Die rechtlichen und technischen Voraussetzungen müssen vorliegen.

Allgemeine Anforderungen

An die Verbrennung von Abfällen in Anlagen zur Zementerzeugung werden durch die „freiwillige Selbstverpflichtung“ folgende allgemeine Anforderungen gestellt:

- Einhaltung der Emissionsgrenzwerte und keine unzulässigen Schadstoffverlagerungen in das Produkt
- Einsatz von einheitlich zusammengesetzten, schadstoffarmen Abfälle mit definierter Anfallstelle

- Abfälle die hinsichtlich der Zusammensetzung, Eigenschaften oder der von ihnen ausgehenden Gefahren die Sicherheit oder den Betrieb von Zementanlagen gefährden dürfen nicht verbrannt werden
- Müll der mit Hausmüll vergleichbar ist darf nicht verbrannt werden
- Grenzwerte für Monatsmischproben (vgl. Tabelle 22) müssen eingehalten werden (Eingangskontrolle)
- Kontrolle aller Parameter der Grenzwertlisten bei Erstanlieferung. Darüber hinausgehende Untersuchungen müssen durchgeführt werden wenn angenommen werden kann, dass weitere Stoffe enthalten (Ba, Se, Ag) enthalten sind
- Bei wiederholter Anlieferung von gleichartigen Abfällen sind die Untersuchungen jährlich zu wiederholen

Tabelle 22: Maximal zulässige Schadstoffgehalte für brennbare Abfälle

Parameter	[mg kg ⁻¹] Heizwert: 25 MJ kg ⁻¹
As	15
Sb	5
Be	5
Pb	200
Cd	2
Cr	100
Co	20
Cu	100
Ni	100
Hg	0,5
Tl	3
V	100
Zn	400
Sn	10
Gesamt Chlor *	1 %
PCB/PCT ^{*,+}	50 ppm
PCDD/PCDF ^{*,+}	1.000 ng I-TE kg ⁻¹

* kein Heizwertbezug

+ wenn aufgrund der Abfallart relevant

Die Umrechnung auf andere Heizwerte erfolgt linear

Für bestimmte Abfallarten müssen, wenn die „freiwillige Selbstverpflichtung“ einen entsprechenden Verweis enthält, die Grenzwerte laut Tabelle 23 einhalten. Liegt kein derartiger Verweis vor, so gelten die allgemeinen Grenzwerte der Tabelle 22.

Tabelle 23: Grenzwerte für bestimmte Abfallarten

Parameter	Spalte 1		Spalte 2		Spalte 3		Spalte 4		Spalte 5
	Papier und Klärschlamm [mg kg ⁻¹ TS]		Altöle, Lösemittel, Altlacke [mg kg ⁻¹ TS]		Kunststoffe, heizwertreiche Fraktionen [mg kg ⁻¹ TS]		Altholz [mg kg ⁻¹ TS]		Altreifen [mg kg ⁻¹ TS]
	WW	MW	WW	MW	WW	MW	WW	MW	JW ¹
As	-	5	-	20	-	15	-	15	60
Sb	-	30	-	100	-	20 (200 ²)	-	20	10
Be	-	+	-	+	-	+	-	+	+
Pb	1.000	500	1.500	800	1.000	500	1.500	800	800
Cd	10	10	40	20	50	27	20	15	10
Cr	500	500	500	300	500	300	150	70	150
Co	-	60	-	25	-	100	-	*	200
Cu	-	600	-	500	-	500 ³	-	400	800
Ni	-	*	-	*	-	200	-	*	350
Hg	5	3 (4 ⁴)	4	2	4	2	2	1	*
Tl	-	3	-	5	-	10	-	*	*
V	-	*	-	*	-	*	-	*	120
Zn [Masse%]		0,2		0,3		0,1		0,4	2
Sn	-	20	-	100	-	70	-	20	*
Chlor [Masse%]	*	*	*	*	2,5	2	*	*	*
PCB/PCT	-	+	-	100	-	+	-	-	+

WW.. Wochenwert; MW.. Monatswert; JW...Jahreswert

* Allgemeine Grenzwerte

+ Im Genehmigungsverfahren festzulegen

¹ Auf Grund der definierten Zusammensetzung

² gilt nur für SN 57130 PET

³ für die heizwertreiche Fraktion nach entsprechender Qualitätssicherung gilt dieser Wert als Zielwert. Nach Optimierung der Technologie zur Aufbereitung dieser Abfälle hat die Festlegung im Einzelfall zu erfolgen

⁴ nur für SN 945 (Stabilisierte Schlämme aus mechanisch biologischer Abwasserreinigung)

Emissionen

Hinsichtlich der Emissionen enthält die „freiwillige Selbstverpflichtung“ nachstehenden Kriterien:

- Keine signifikante Verschlechterung der bestehenden Emissionssituation. Ein Auffüllen bestehender Grenzwertunterschreitungen ist nicht zulässig
- Abweichungen der Schwermetallbelastung im Abfall von den Grenzwerten (Tabelle 22,

Tabelle 23) ist nur zulässig, wenn durch Mengenbegrenzung Emissionssituation nicht verschlechtert wird.

- Sind in der „freiwilligen Selbstverpflichtung“ Grenzwerte für Quecksilber im Abfall vorgesehen, muss sichergestellt werden, dass die Hg Emissionen nicht wesentlich zunehmen

Für österreichische Zementanlagen sind die Emissionen in die Luft durch die Verordnung für Anlagen zur Zementerzeugung BGBl. Nr. 63/1993; Verordnung über die Verbrennung von gefährlichen Abfällen BGBl. II Nr. 22/1999 und die Verordnung über die Verbrennung gefährlicher Abfälle in gewerblichen Betriebsanlagen BGBl. II Nr. 32/1999 sowie der Abfallverbrennungsverordnung BGBl. II Nr. 389/2002 geregelt. Die Grenzwerte dieser Verordnungen sind in Kapitel 5.1 wiedergegeben.

Aktualisierung der „freiwilligen Selbstverpflichtung“

Zur Anpassung und Dynamisierung hat die Zementindustrie festgelegt, dass die „freiwillige Selbstverpflichtung“ in fünfjährigen Zeitabständen zu evaluieren und gegebenenfalls anpassen. Dabei soll kontrolliert werden, ob die „freiwillige Selbstverpflichtung“ dem Stand der Technik im Sinne der IPPC Regelungen entspricht und sich technisch und ökologisch bewährt hat.

Positivliste für Abfallbrennstoffe

Tabelle 24: Abfallliste: Abfälle zur Verbrennung in Anlagen zur Zementerzeugung [freiwillige Selbstverpflichtung, 2001]

SN	Abfallart (Tabelle 23)	Bezeichnung
577	5	Gummischlämme und Emulsionen
581		Textilabfälle und Schlämme
945	1	Stab. Schlämme aus mechanisch biologischer Abwasserreinigung TS
11701		Futtermittel
11702		Überlagerte Futtermittel
12101		Ölsaatenrückstände
12501		Inhalte von Fettabscheidern
12901		Bleicherde ölhaltig
17101		Rinde
17102		Schwarten, Spreißel aus sauberem, unbeschichtetem Holz
17103		Sägemehl und Sägespäne aus sauberem, unbeschichtetem Holz
17104		Holzschleifstäube und -schlämme
17114		Staub und Schlamm aus der Spanplattenherstellung
17115	4	Spanplattenabfälle
17201		Holzballagen und Holzabfälle, nicht verunreinigt
17202	4	Bau- und Abbruchholz

SN	Abfallart (Tabelle 23)	Bezeichnung
17207	4	Eisenbahnschwellen
17209	4	Holz (z.B.: Pfähle und Masten), ölprägniert
17213	4	Holzballagen, Holzabfälle und Holzwolle durch org. Chemikalien verunreinigt
18101		Rückstände aus der Zellstoffherstellung
18102		Rückstände aus der Chemikalienrückgewinnung der Zellstoffherstellung
18401	1	Rückstände aus der Papiergewinnung ohne Altpapieraufbereitung
18407	1	Rückstände aus der Altpapierverarbeitung
18701		Schnitt und Stanzabfälle
18702	3	Pappe und Papier, beschichtet
18718		Altpapier, Pappe und Papier, beschichtet
31432		Graphit und Graphitstaub
31434		Verbrauchte Filter- und Aufsaugmassen mit anwendungsspezifischen nicht schädlichen Beimengungen
53505		Pilzmycel
54102	2	Altöle
54104		Kraftstoffe mit Flammpunkt unter 55°C
54106	2	Trafoöle, Wärmeträgeröle, halogenfrei
54108		Heizöle und Kraftstoffe mit Flammpunkt über 55°C
54402	2	Bohr-, Schleifemulsionen und Emulsionsgemische
54408	2	Sonstige Öl-Wassergemische
54702	2	Ölabscheiderinhalte
54704	2	Schlamm aus der Tankreinigung
54801	2	Bleicherde
54919		Petrolkoks
54926	2	Gebrauchte Ölbindematerialien
54930	2	Feste fett- und överschmutzte Betriebsmittel
55370	2	Lösemittelgemische ohne halogenierte organische Bestandteile, Farb- und Lackverdünnungen, Frostschutzmittel
55374	2	Lösemittel-Wassergemische ohne halogenierte Lösemittel
55502	2	Altlacke, Altfarben, sofern lösemittel u/o schwermetallhaltig, sowie nicht voll ausgehärtete Reste in Gebinden
55503	2	Lack- und Farbschlamm
55510	2	Sonstige farb-, lack- und anstrichhältige Abfälle
55513	2	Altlacke, Altfarben, ausgehärtet
57108	3	Polystyrol, Polystyrolschaum
57109	3	Hartpapier, Hartgewebe, Vulkanfieber
57110	3	Polyurethan, Polyurethanschaum

SN	Abfallart (Tabelle 23)	Bezeichnung
57111	3	Polyamid
57112	3	Hartschaum (ausgenommen PVC Basis)
57118	3	Kunststoffballagen
57119	3	Kunststofffolien
57120	3	Polyvenylacetat
57127	3	Kunststoffballagen und -behältnisse mit gefährlichen Restinhalten
57128	3	Rolyolefinabfälle
57129	3	Sonstige ausgehärtete Kunststoffabfälle
57130	3	PET
57202	3	Fabrikationsrückstände aus der Kunststoffherstellung –verarbeitung
57301	3	Kunststoffschlamm, lösemittelfrei
57303	3	Kunststoffdispersion, Wasserbasis
57304	3	Kunststoffemulsion
57305	3	Kunststoffschlamm, lösemittelhaltig mit halogenierten org. Bestandteilen
57306	3	Kunststoffschlamm, lösemittelhaltig ohne halogenierte Bestandteile
57501	5	Gummi
57502	5	Altreifen und Altreifenschnitzel
57504	5	Gummimetall
57506	5	Gummimehl, Gummistaub
57507	5	Gummigranulat
Xxxxx	3	Heizwertreiche Fraktionen nach Qualitätssicherung (auch aus getrennter Sammlung und mech. Aufbereitung von Siedlungsabfällen)
91206	4	Baustellenabfälle
91207	3	Leichtfraktionen aus der Verpackungssammlung
91401	3	Sperrmüll
94802	1	Schlamm aus mech. Abwasserbehandlung der Zellstoff und Papierherstellung
94803	1	Schlamm aus der biologischen Abwasserbehandlung der Zellstoff und Papierherstellung
97102		Desinfizierte Abfälle, außer gefährliche Abfälle (nur verarbeitete tierische Proteine)

Weitere Inhalte der „freiwilligen Selbstverpflichtung“

Die „freiwillige Selbstverpflichtung“ beschreibt wesentliche Punkte der Abfallübernahme, Eingangs- und Qualitätskontrolle. Das Vermischen von Abfällen ist dahingehend geregelt, dass jede einzelne Abfallcharge die, in der „freiwilligen Selbstverpflichtung“ definierten, maximalen Schadstoffgehalte nicht überschreiten darf.

Im Rahmen einer Literaturrecherche des Umweltbundesamts (Kapitel 7.1.1) konnte gezeigt werden, dass die Monats- und Wochenwerte der „freiwilligen Selbstverpflichtung“ höher sind als die in der Literatur angegebene maximale mittlere Schwermetallbelastung in Abfällen.

6.2 Schweiz

In der Schweiz trat im Jahr 1998 die Richtlinie über die Entsorgung von Abfällen in Zementwerken in Kraft. Sie ging aus einem Thesenpapier zur Abfallentsorgung in Zementwerken hervor, die technisch-naturwissenschaftliche Grundlagen, ökologische Zielsetzungen und konkrete Vorschläge für Anforderungen über die Entsorgung von Abfällen in Zementwerken enthält.

Grundsätze und Rahmenbedingungen

Die Grundsätze und Rahmenbedingungen für die Entsorgung in Zementwerken sind:

- Der Abfalleinsatz in einem Zementwerk muss ökologisch vorteilhafter als eine andere Art der Entsorgung
- Der Einsatz muss im Einklang mit der Abfallplanung der Kantone und des Bundes stehen und darf mit der ökologischen Ressourcenbewirtschaftung nicht konkurrieren.
- Entsorgung in Zementwerk muss Verwertungssinn machen d.h. tatsächlich benötigte Brenn-, Grund-, Zuzahl-, oder Betriebshilfsstoffe substituieren
- Minimierung der Verdünnung mit systemfremden Stoffen
- Verwertung soll Gesamtlösung für Abfall sein, d.h. keine Folge Entsorgungsprobleme verursachen

Zugelassene Abfälle

Die Richtlinie legt fest, welche Abfälle geeignet sind in schweizerischen Werken der Zementindustrie als Brennstoffe, Rohmehlersatzstoffe, Zuzahlstoffe und Betriebshilfsstoffe eingesetzt zu werden.

Unter Vorbehalt weiterer Anforderungen sind folgende Abfälle zur Entsorgung zugelassen:

- Jene, die in der Positivliste angeführt sind
- Abfälle, die nicht in der Positivliste enthalten sind, wenn ihr Schadstoffgehalt Richtwerte (Tabelle 25) einhält
- Mengendurchsatzbeschränkung, wenn durch Entsorgung Schadstoffgehalte im Klinker oder Zement überschritten werden oder Konzentration bestimmter Stoffe erhöht ist

Anforderungen an die Abfälle

Die zugelassenen Abfälle müssen die folgenden Anforderungen erfüllen:

- Die Abfälle müssen einheitlich zusammengesetzte, schadstoffarme Massenabfälle aus Industrie und Gewerbe sein, deren Qualität mit üblicherweise eingesetzten Brenn- Rohstoffen vergleichbar ist.
- Siedlungsabfälle, oder aussortierte Teile davon (BRAM) sind, außer sie sind in Positivliste enthalten nicht zulässig.

- Stark schadstoffhaltige oder problematische Sonderabfälle, oder solche die den Betrieb des Zementwerks gefährden oder deren Entsorgung wesentliche Zusatzbelastungen der Umwelt bewirken, dürfen nicht eingesetzt werden.

Tabelle 25: Richtwerte für Schadstoffgehalte in Abfällen, die nicht in der Positivliste angeführt sind [BUWAL, 1998]

Parameter	Brennbare Abfälle		Abfälle als Rohmehlersatz [mg kg ⁻¹]	Abfälle als Zuzugstoffe [mg kg ⁻¹]
	[mg MJ ⁻¹]	[mg kg ⁻¹] Heizwert: 25 MJ kg ⁻¹		
As	0,6	15	20	30
Sb	0,2	5	1	5
Ba	8	200	600	1000
Be	0,2	5	3	3
Pb	8	200	50	75
Cd	0,08	2	0,8	1
Cr	4	100	100	200
Co	0,8	20	30	100
Cu	4	100	100	200
Ni	4	100	100	200
Hg	0,02	0,5	0,5	0,5
Se	0,2	5	1	5
Ag	0,2	5	-	-
Tl	0,12	3	1	2
V	4	100	200	300
Zn	16	400	400	400
Sn	0,4	10	50	30

Angaben bezogen auf den Heizwert in [mg MJ⁻¹] für brennbare Abfälle, für Rohmehlersatz, für Zuzugstoffe

Anforderungen an Klinker und Zement

Zusätzlich zu den Anforderungen an den Schadstoffgehalt der Abfälle enthält die Richtlinie Anforderungen an die Klinker-, Zement- und Abluftqualität. Sollten diese Richtwerte überschritten werden, so muss der Abfalleinsatz reduziert werden.

Tabelle 26: Richtwerte für Schadstoffgehalte im Klinker und Portlandzement [BUWAL, 1998]

Parameter	Richtwerte [mg kg ⁻¹]	
	Klinker	Portlandzement
As	40	-
Sb	5	-
Be	5*	-
Pb	100	-

Parameter	Richtwerte [mg kg ⁻¹]	
	Klinker	Portlandzement
Cd	1,5	1,5*
Cr	150	-
Co	50	-
Cu	100	-
Ni	100	-
Hg	-	0,5*
Se	5	-
Tl	2	2*
Zn	500	-
Sn	25	-
Cl	-	1.000
S	-	3,5 % SO ₃

* Für Be, Cd, Hg, Tl darf es als Folge des Abfalleinsatzes zu keiner wesentlichen Erhöhung der Schadstoffkonzentration kommen

Die in Tabelle 26 dargestellten Richtwerte geben die Ist Situation zum Zeitpunkt der Ausarbeitung der Richtlinie wieder und beziehen sich auf die in der Schweiz betriebenen Steinbrüche. Das BUWAL weist darauf hin, dass in Abhängigkeit von geogenen Standortbedingungen diese Werte gegebenenfalls auch höher liegen können.

Emissionen

Für die Abluftqualität gelten die Emissionswerte von Zementwerken gemäß der Luftreinhalte-Verordnung (Kapitel 5.2) und die zusätzliche Bedingung, dass für Quecksilber der Emissionsgrenzwert von 0,1 mg m⁻³ eingehalten werden muss. Durch die Abfallentsorgung darf es, im Vergleich zu bestehenden Grenzwertunterschreitungen, zu keiner wesentlichen Erhöhung der Emissionen kommen. Zusätzlich müssen die Emissionen von organischen Stoffen regelmäßig gemessen werden und gegebenenfalls durch technische Maßnahmen vermindert werden.

Zusatzvorschriften zur Entsorgung von Sonderabfällen

Bei der Entsorgung von Sonderabfällen müssen zusätzliche Anforderungen eingehalten werden, wobei aber Sonderabfälle grundsätzlich in Sonderabfallverbrennungsanlagen entsorgt werden müssen. Abfälle der Positivliste, oder jene die die vorgeschriebenen Richtwerte einhalten und zusätzliche Anforderungen erfüllen können auch in Zementwerken entsorgt werden, wozu aber eine Bewilligung Voraussetzung ist. Diese zusätzlichen Anforderungen sind:

- Stoffe dürfen nicht aus der Herstellung, Zubereitung, Vertrieb, Anwendung von hochwirksamen biologisch aktiven Stoffen stammen (z.B.: Pharmaproduktion)
- Wenn in der Positivliste nicht anders festgelegt:
 - Organisch gebundene Halogene < 1 Gew. %
 - PCB/PCT < 10 mg kg⁻¹

- Abfallentgegennahme nur von:
 - Industriebetrieben, in denen Abfall entsteht; Einzelchargen dürfen vom Erzeuger gemischt werden, wenn jede Charge die Richtwerte einhält
 - Von Betrieben die Sonderabfälle zur Behandlung übernehmen

Zusätzlich sind in der Richtlinie spezielle Anforderungen für die Zubereitung und Entsorgung von festen Ersatzbrennstoffen festgelegt.

Aktualisierung der Positivliste

Die Aktualisierung der Positivliste erfolgt durch eine Expertengruppe aus Vertretern der Kantone, Zementindustrie und Abfallwirtschaft, die in regelmäßigen Abständen, mindestens aber einmal jährlich zusammentreten.

Positivliste für Abfallbrennstoffe

Tabelle 27: Positivliste für Abfallbrennstoffe gemäß der Richtlinie: Entsorgung von Abfällen in Zementwerken [BUWAL, 1998]

Abfallbezeichnung	Zusatzbemerkung, -bedingung	Ergänzende Richtwerte
Hydrauliköle, nicht chlorierte Isolieröle		Org. gebundene Halogene: 1Gew% PCB/PCT 50 mg kg ⁻¹
Motoren und Getriebeöle, Mineralölgemische, Schmieröle		Pb 800 mg kg ⁻¹ Zn 1.000 mg kg ⁻¹ org. gebundene Halogene 1Gew% PCB/PCT 50 mg kg ⁻¹
Altholz (Abfallholz)	Unabhängig vom Einhalten der Richtwerte auch Schadstoffeinträge in Klinker und Emissionen überwachen	
Klärschlamm aus kommunalen Abwasserreinigungsanlagen	Mengendurchsatz vom Einhalten der Klinker und Zementqualität abhängig (Auffüllverbot)	
Autoreifen und andere Gumiabfälle	Außer Chlorkautschuk und andere chlor- oder Hg-haltige Verbindungen. Richtwert für Zn im Klinker ist limitierend	
Papier Karton	Aus Separatsammlung und industrielle Papierabfälle	
Petrolkoks		V 1000 mg kg ⁻¹ Ni 300 mg kg ⁻¹
Papierschlamm (auch aus Altpapieraufbereitung)	Hg in Abluft < 0,1 mg Nm ⁻³	Pb 500 mg kg ⁻¹ Cd 5 mg kg ⁻¹ Cr 500 mg kg ⁻¹ Co 60 mg kg ⁻¹ Cu 600 mg kg ⁻¹ Mo 20 mg kg ⁻¹ Ni 80 mg kg ⁻¹ Hg 5 mg kg ⁻¹ Zn 2.000 mg kg ⁻¹

Abfallbezeichnung	Zusatzbemerkung, -bedingung	Ergänzende Richtwerte
Kunststoffe, sortenrein und Mischungen	Aus Separatsammlungen, Industrie, Gewerbe, Landwirtschaft wenn sie nicht stofflich verwerten werden können	
Polyester, PET		Sb 800 mg kg ⁻¹ Cd 10 mg kg ⁻¹ Org. gebundenes Cl 2 Gew%
Polyurethan, PUR Schaum	Rückstände aus der Entsorgung von Kühlgeräten	Zn 1.500 mg kg ⁻¹

Die Richtlinie enthält weitere Positivlisten, nämlich für Rohmehlersatzstoffe, Zumahlstoffe und Betriebshilfsstoffe

Weitere Inhalte der Richtlinie

Die Positivliste enthält Anforderungen an die Durchführung von Eingangskontrollen, die Zwischenlagerung sowie den Transport von Abfällen. Das Vermischen von Abfällen ist nur zulässig, wenn die Schadstoffbelastungen der Einzelchargen die festgelegten Richtwerte einhalten.

6.3 Deutschland

In Deutschland werden Abfälle, die in Zementwerken eingesetzt werden – wie auch in Österreich – im Genehmigungsverfahren für Einzelanlagen spezifiziert.

Zusätzlich besteht auf freiwilliger Basis die Möglichkeit für Abfälle, die z.B.: in Zementwerken eingesetzt werden sollen, ein Gütesiegel bei einer Bundesgütegemeinschaft zu beantragen. Die Gütebestimmung ist eine Vereinbarung zwischen den Marktbeteiligten über Sekundärbrennstoffe. Sie hat nicht den Zweck abfallrechtliche oder genehmigungsrechtliche Anforderungen zu regeln oder zu ersetzen.

Die Güte- und Prüfbestimmungen des RAL „Deutsches Institut für Gütesicherung und Kennzeichnung“ gelten für Sekundärbrennstoffe aus heizwertreichen Abfällen und heizwertreichen Fraktionen nicht getrennt erfasster Abfälle aus Industrie, Gewerbe und Haushalten. Für Sekundärbrennstoffe aus flüssigen Abfällen und aus besonders überwachungsbedürftigen Abfällen gilt das Gütesiegel nicht. Ebenso sind Brennstoffe aus Altholz/Gebrauchtholzmonochargen oder Stoffgemischen sind nicht Bestandteil der Gütesicherung.

Die Gütekriterien gelten für den Abfalleinsatz in der Zementindustrie und in Kraftwerken, wobei die Abfälle einer Abfallartenliste entsprechen und bestimmte Gütekriterien erfüllen müssen. Im Abfallkatalog der Güte- und Prüfbestimmungen sind Abfälle aus den nachstehenden fünf Gruppen enthalten:

Gruppe 1: Holz, Papier, Pappe, Kartonagen

Gruppe 2: Textilien, Fasern

Gruppe 3: Kunststoffe

Gruppe 4: Sonstige Stoffe

Gruppe 5: Hochkalorische Fraktionen aus gemischt erfassten Abfällen

Prüfbestimmungen unterteilen sich in Erstüberprüfung, Eigenüberwachung, Fremdüberwachung und Wiederholungsprüfung.

Die Erstprüfung wird im Rahmen des Anerkennungsverfahrens zum Gütesiegel von neutralen Prüfinstituten, die die Bundesgütegemeinschaft für Sekundärbrennstoffe benennt, durchgeführt. Werden die in Tabelle 28 dargestellten Schwermetallgehalte unterschritten und entsprechen die Abfälle der Abfallartenliste so kann der Sekundärbrennstoff mit einem Gütezeichen, das von der Gütegemeinschaft verliehen wird, gekennzeichnet werden.

Bei der Herstellung des Sekundärbrennstoffes muss eine kontinuierliche Eigenüberwachung durchgeführt werden. Zusätzlich werden unangekündigte Fremdüberwachungen durchgeführt. Sollte dabei festgestellt werden, dass Mängel bestehen kann eine Wiederholungsprüfung innerhalb von 4 Wochen durchgeführt werden.

Tabelle 28: Einzuhaltende Schwermetallgehalte * [RAL, 2001]

Parameter	Medianwert [mg kg ⁻¹ _{TS}]	80.Perzentil Wert [mg kg ⁻¹ _{TS}]
Cd	4	9
Hg	0,6	1,2
Tl	1	2
As	5	13
Co	6	12
Ni	25 ¹ 80 ²	50 ¹ 160 ²
Se	3	5
Te	3	5
Sb	25	60
Pb	70 ¹ 190 ²	200 ¹⁻³
Cr	40 ¹ 125 ²	120 ¹ 250 ²
Cu	120 ¹ 350 ²	⁻³ ₋₃
Mn	50 ¹ 250 ²	100 ¹ 500 ²
V	10	25
Sn	30	70
Be	0,5	2

¹ für Sekundärbrennstoff aus produktionsspezifischen Abfällen

² für Sekundärbrennstoff aus heizwertreichen Fraktionen von Siedlungsabfällen

³ Festlegung erst bei gesicherter Datenlage aus der Sekundärbrennstoffaufbereitung

* Die Schwermetallgehalte sind gültig ab einem Heizwert > 16 MJ kg⁻¹ für heizwertreiche Fraktionen aus Siedlungsabfällen und ab einem Heizwert >20 MJ kg⁻¹ für produktionsspezifische Abfälle. Bei Unterschreitungen der Heizwerte sind die Gehalte linear abzusenken, wobei eine Erhöhung nicht zulässig ist.

6.4 Unterschiede Österreich – Schweiz - Deutschland

Der wesentlichste Unterschied zwischen den drei Ländern liegt darin, dass die Richtlinie in der Schweiz rechtsverbindlich, die „freiwillige Selbstverpflichtung“ in Österreich das Gütesiegel in Deutschland hingegen nicht.

Im Rahmen der österreichischen „Selbstverpflichtung“ und der Positivliste in der Schweiz werden Schadstoffgehalte in den einzelnen Abfallfraktionen festgelegt, die in der Schweiz verbindlich sind, in Österreich die Einhaltung jedoch den Zementwerken freigestellt ist. In Deutschland besteht auf freiwilliger Basis die Möglichkeit ein Gütesiegel für Abfälle mit kontrollierter Qualität zu beantragen. Dieses Gütesiegel bringt keine Erleichterung bei der Anlagengenehmigung, garantiert aber dem Zementwerk Abfälle mit definierter, gleichbleibender Qualität.

Ähnlich dem deutschen Gütesiegel arbeitet auch die Thermo Team, Alternativbrennstoffverwertungs- GmbH in Österreich. Durch das Thermo Team werden Substitutbrennstoffe, die bestimmte Anforderungen erfüllen müssen hergestellt. Mit diesen Substitutbrennstoffen werden zwei Werke der Lafarge Permooser AG (Retznei, Mannersdorf) versorgt.

Während sich die „freiwillige Selbstverpflichtung“ und das Gütesiegel auf den Einsatz von Abfällen zur Verbrennung in Zementwerken beschränken, erfasst die Schweizer Richtlinie auch den Einsatz von Abfällen als Rohmehlersatzstoffe, Zuzahlstoffe und Betriebshilfsstoffe und enthält Schadstoffbegrenzungen für Klinker und Zement.

7 ABFALLEINSATZ IN ZEMENTWERKEN ANHAND EINES BEISPIELS UND VERGLEICH MIT EINER ABFALLVERBRENNUNGSANLAGE

In vorgegangenen Kapiteln (Kapitel 2 und Kapitel 6.1) wurden der Abfalleinsatz und die Emissionen aller österreichischen Zementwerke, sowie die österreichische „Selbstverpflichtung“ dargestellt. Nachfolgend sollen die Auswirkungen des Abfalleinsatzes auf die Quecksilberemissionen in die Luft und verschiedener Schwermetalle in den Klinker für ein Zementwerk abgeschätzt werden. Die Abschätzung wird anhand verschiedener Szenarien und einem fiktiven Zementwerk durchgeführt. Am Ende des Kapitels werden die Emissionen des Zementwerks mit jenen einer Abfallverbrennungsanlage, in die die selben Mengen Quecksilber und Schwermetalle eingebracht werden, verglichen.

7.1 Fiktives Zementwerk

Die installierte Klinkerkapazität österreichischer Werke bewegte sich 1999 zwischen 240.000 t a^{-1} (2 Werke) und 809.000 t a^{-1} (ein Werk; vergleiche Kapitel 2). Für das fiktive Zementwerk wurde eine Klinkerproduktionsmenge von 382.000 t a^{-1} bei einer Betriebszeit von 6.740 h a^{-1} angenommen. Die Rohmehlaufgabe in diesem fiktiven Zementwerk beträgt 665.000 t a^{-1} .

Der Energieverbrauch ist prozessbedingt und betrug 1999 als Mittelwert über alle österreichischen Zementwerke $3,498 \text{ GJ t}^{-1}_{\text{Klinker}}$ (1999) [HACKL & MAUSCHITZ, 2001]. Dieser Wert stimmt gut mit einem Thesenpapier des BUWAL (1997) überein, indem als durchschnittlicher Energiebedarf $3,5 \text{ GJ t}^{-1}_{\text{Klinker}}$ angegeben wird, weshalb die folgenden Berechnungen ebenfalls mit einem Energiebedarf von $3.500 \text{ MJ t}^{-1}_{\text{Klinker}}$ durchgeführt werden.

Zur Festlegung des energiespezifischen Abgasvolumenstrom wurden verschiedene Literaturstellen [CEMBUREAU, 1997; STUBENVOLL, 1998; NRW, 2000; MINISTERIUM FÜR UMWELT UND VERKEHR, 2000; NRW, 2003] herangezogen. Für die Berechnungen des fiktiven Zementwerks wird für die Berechnung des gesamten Abgasvolumenstroms ein Wert von $0,66 \text{ m}^3 \text{ MJ}^{-1}$ verwendet.

Tabelle 29: Zusammenfassende Darstellung der Anlagedaten eines fiktives Zementwerks

Fiktives Zementwerk	
Klinkerproduktion	382.000 t a^{-1}
Rohmehleinsatz	665.000 t a^{-1}
Spezifischer Brennstoffenergieeinsatz	$3.500 \text{ MJ t}^{-1}_{\text{Klinker}}$
Energiespezifisches Abgasvolumen	$0,66 \text{ m}^3 \text{ MJ}^{-1}$

7.1.1 Eingesetzte Brennstoffe / Abfälle

Zur Abschätzung der Auswirkungen des Abfalleinsatzes auf die Quecksilberemissionen in die Luft und die Einbindung ausgewählter Schwermetalle in den Klinker werden verschiedene Szenarien, die sich hinsichtlich der eingesetzten Brennstoffe/Abfälle unterscheiden angenommen. Die Menge des Rohmehls und dessen Zusammensetzung sowie der Energiebe-

darf des gesamten Werks werden als konstant vorausgesetzt. Tatsächlich erhöht sich der Energiebedarf einer Anlage um etwa 3% (im Vergleich zu Heizöl oder Kohle), wenn etwa 20% des Gesamtenergiebedarfs durch Altreifen gedeckt werden [REITER & STROH, 1995]. Die Menge und Art des eingesetzten Brennstoffs/Abfall bestimmt demnach die unterschiedlichen Schwermetallfrachten, die in das System eingebracht werden.

Brennstoffmenge

Für 4 verschiedene Szenarien (Kapitel 7.3) werden die Menge der eingesetzten Abfälle und Brennstoffe variiert, wobei die Überlegungen für die Einsatzmengen bei den Szenarien erläutert werden. Für die Zufeuerung an Erdgas wurde für alle Szenarien eine konstante Einsatzmenge angenommen, die aus den Summenwerte der österreichischen Zementwerke wie folgt bestimmt wurde. Aus dem Bericht HACKL&MAUSCHITZ (2001) wurde für jeden Brennstoff sein Anteil am Gesamtenergieeinsatz ermittelt (Abbildung 30).

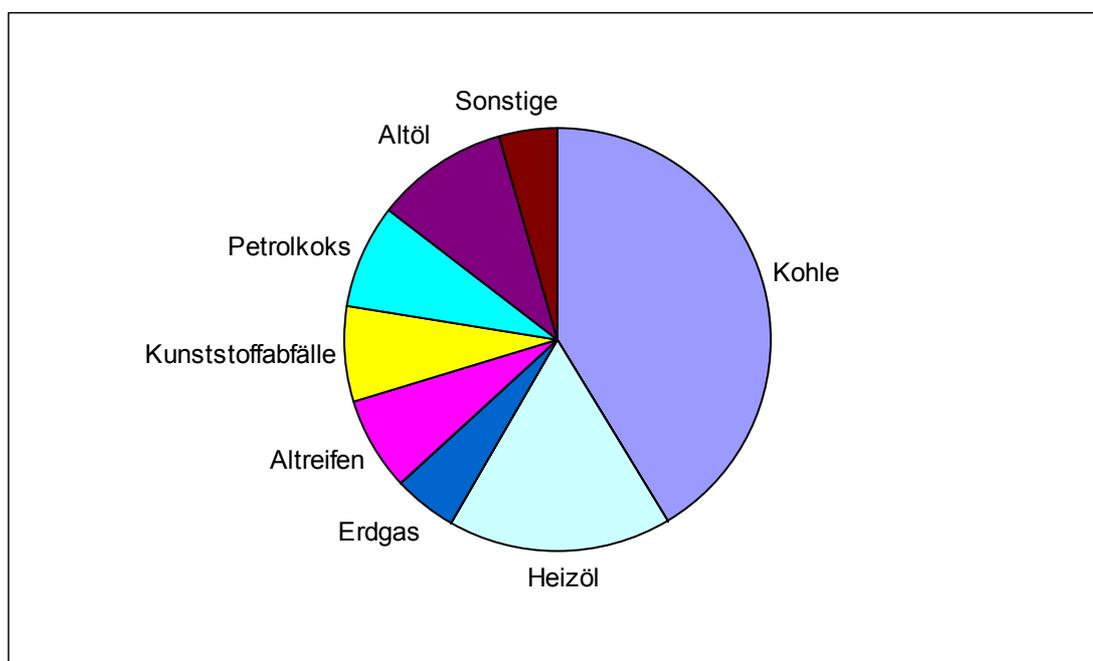


Abbildung 30: Anteil am Energieeinsatz von Brennstoffen / Abfällen in österreichischen Zementwerken im Jahr 1999 [HACKL&MAUSCHITZ, 2001]

Umgelegt auf das fiktive Zementwerk werden durch den Beitrag des Erdgases von ~ 4,6 % (Abbildung 30) etwa 61.471 GJ a^{-1} des Energiebedarfs gedeckt. Der restliche Energiebedarf von $1.275.529.273 \text{ MJ a}^{-1}$ muss demnach durch andere Energieträger, die für jedes Szenario unterschiedlich festgelegt wurden, gedeckt werden.

Schwermetallgehalte der Brennstoffe

Zur Berechnung des Schwermetalleintrags durch Roh-, Brennstoffe und Abfälle muss deren Schwermetallgehalt bekannt sein. Demzufolge wurde eine Literaturrecherche durchgeführt und die Ergebnisse in Tabelle 31 – Tabelle 34 zusammengefasst. Tabelle 30 gibt einen Überblick über die herangezogene Literatur.

Tabelle 30: Literaturstellen zur Schwermetallrecherche

Nummer	Literaturstelle	Nummer	Literaturstelle
1	REITER et al., 1995	11	BÖHMER et al., 2003
2	BUWAL, 1997	12	NRW, 2000
3	FEHRINGER et al. 1997	13	FEHRINGER et al., 1999
4	WORKSHOP, 1997	14	BÖHMER et al., 2002
5	RAGOSSNIG et al. 1999	15	POMBERGER & PINKEL, 2002
6	GRECH et al., 1999	16	ANDERL & KAUFMANN, 2002
7	BÖHMER et al., 2001	17	HÄRDTLE, 2001
8	GRECH et al., 2001	18	BLZ, 2000
9	KIMMICH, 2002	19	STEINMANN, 2003
10	Bescheide österreichischer Zementwerke	20	VDZ, 1994
		21	NRW, 2003

Aus den Literaturangaben ist nicht immer klar ersichtlich, ob die Konzentrationsangaben auf die Trockensubstanz oder die Feuchtschubstanz bezogen sind. Diese Angabe ist aber vor allem für Abfälle mit hohem Wassergehalt, wie z.B.: Papierfaserreststoff relevant. Bei Schwermetallgehalten, bei denen der Bezug nicht klar ersichtlich war, wurde bei den Berechnungen davon ausgegangen, dass sich Literaturangaben in mg kg^{-1} auf den vorliegenden Zustand des Abfalls beziehen.

Die für die Berechnungen benötigten Trockensubstanzgehalte wurden auf Basis der Literaturstellen (Tabelle 30) mit 98% für Kunststoffe, 94% für Kohle und Altholz, 90% für Altreifen, 75% für Substitutbrennstoff und 40% für Papierfaserreststoffe angenommen. Für Petrolkoks konnte kein Wert gefunden werden, weshalb ein Trockensubstanzgehalt in der Größenordnung von Kohle angenommen wurde.

Die Ergebnisse der Literaturrecherche sind in Tabelle 31 - Tabelle 34, die folgende Werte enthalten, dargestellt:

- recherchierte Minimal und Maximalwerte mit Angabe der Literaturstelle
- eine Bandbreite der Mittelwerte, ebenfalls Literaturangaben,
- Monats- und Wochenwert der österreichischen Selbstverpflichtung,
- Rechenwerte: Zur Berechnung der Szenarien war das Ziel Abfälle und Brennstoffe mit einer durchschnittlichen Belastung heranzuziehen. Der „Rechenwert“ ist somit ein angenommener Wert, der i.d.R. aus allen recherchierten Mittelwerten gebildet wurde.

Für die Fraktion „**Kunststoff**“ wurde die Annahme getroffen, dass sie sich aus PE Schnitzel, Kunststoffverpackungen, Altkunststoffen und PET Kunststoffen zusammensetzt.

Die Abfallfraktion „**Papierfaserreststoff**“ setzt sich aus Schlämmen der mechanischen Abwasserbehandlung der Papier- und Zellstoffindustrie und Rückständen aus der Papiergewinnung ohne Altpapieraufbereitung zusammen.

Die Abfallfraktion „**Substitutbrennstoff ABS**“ setzt sich aus Teilströmen von Splitting-, MBA- und Sortieranlagen in denen Baustellenabfälle, Hausmüll, Gewerbe-, Produktionsabfälle und Kunststoffabfälle aufbereitet werden zusammen. Bei der Herstellung von ABS wer-

den die Abfälle so gemischt, dass das die Abfallfraktion definierte physikalische, feuerungstechnische und chemische Eigenschaften aufweist.

Tabelle 31: Minimal, Maximal und Mittelwerte von Quecksilber in den Brennstoffen und Abfällen (Literaturwerte), Obergrenzen der Selbstverpflichtung und Werte, die zur Berechnung der Einträge verwendet wurden.

Brennstoff / Abfall	Heizwert [MJ kg ⁻¹]	Hg _{min} [mg kg ⁻¹]	Hg _{max} [mg kg ⁻¹]	Hg _{mittel} [mg kg ⁻¹]	Hg _{Rechenwert} [mg kg ⁻¹ _{TS}]	MW ** [mg kg ⁻¹ _{TS}]	WW ** [mg kg ⁻¹ _{TS}]
Kohle	26	0,03 ¹⁰	3,3 ²	0,1 ¹¹ – 0,5 ²	0,15 ^{11,A}	-	-
Heizöl schwer	40	-	-	0,004 ⁸ – 0,006 ²	0,005	-	-
Altholz	16	0,0075 ⁶	4,5 ¹²	0,075 ² – 0,85 ¹²	0,75 ^f	1	2
Altreifen	28	0 ³	-	0,17 ⁴ – 0,4 ¹⁰	0,25 ⁶	0,5 Jahreswert	
Kunststoff	30	0,01 ¹⁰	4 ¹	0,15 ⁶ – 2 ³	0,68	2	4
Papierfaserreststoff	3	0,01 ¹³	1,5 ⁶	0,01 ¹³ – 0,41 ¹²	0,3 ^{3, f}	3	5
Petrolkoks	32	-	-	0,15 ¹⁰	0,15 ¹⁰	0,5	-
Substitutbrennstoff ABS	20	0,05 ⁹	2 ¹⁷	0,2 ¹⁰ – 1 ⁴	0,55	2	4
Rohmehl	-	0,008 ¹³	0,6 ²	0,01 ² –0,15 ¹³	0,013	-	-

** MW.. Monatswert; WW.. Wochenwert der österreichischen Selbstverpflichtung

^f .. Da die Mittelwerte (Hg_{mittel}) in der Literatur in mg kg⁻¹ angegeben sind, wird von Feuchtsubstanz ausgegangen.

^A.. typischer Wert für in Österreich eingesetzte Kohlen (Stein- und Braunkohle)

Die Fußnoten 1..20 beziehen sich auf die Literaturstellen in Tabelle 30.

Tabelle 32: Minimal, Maximal und Mittelwerte von Cadmium in den Brennstoffen und Abfällen (Literaturwerte), Obergrenzen der Selbstverpflichtung und Werte, die zur Berechnung der Einträge verwendet wurden.

Brennstoff / Abfall	Heizwert [MJ kg ⁻¹]	Cd _{min} [mg kg ⁻¹]	Cd _{max} [mg kg ⁻¹]	Cd _{mittel} [mg kg ⁻¹]	Cd _{Rechenwert} [mg kg ⁻¹ _{TS}]	MW ** [mg kg ⁻¹ _{TS}]	WW ** [mg kg ⁻¹ _{TS}]
Kohle	26	0,01 ⁶	10 ¹	0,06 ⁹ –2 ²	0,8	-	-
Heizöl schwer	40	0,02 ²⁰	2 ²	0,4 ²⁰ – 1,25 ²	0,6	-	-
Altholz	16	0,2 ¹⁶	140,5 ⁶	0,68 ¹² –15 ¹⁰	7,1	15	20
Altreifen	28	0,075 ⁶	10 ²⁰	5 ³ – 8,5 ⁸	7	10 Jahreswert	
Kunststoff	30	0	159,48 ⁶	2 ¹¹ – 25 ⁶	23,1	27	50
Papierfaserreststoff	3	0,01 ¹³	24 ¹	0,2 ³ – 3,75 ⁶	1,46 ^{3, f}	10	10
Petrolkoks	32	0,03 ⁶	3 ¹³	0,1 ²⁰ – 1 ¹³	0,47	2	-
Substitutbrennstoff ABS	20	0,3 ⁹	27 ¹⁰	1 ⁶ – 3 ^{17,13}	3 ^f	27	50
Rohmehl		0,03 ¹³	1 ¹³	0,15 ¹³ – 0,64 ¹⁰	0,56	-	-

** MW.. Monatswert; WW.. Wochenwert der österreichischen Selbstverpflichtung

^f .. Da die Mittelwerte (Cd_{mittel}) in der Literatur in mg kg⁻¹ angegeben sind, wird von Feuchtsubstanz ausgegangen.

Die Fußnoten 1..20 beziehen sich auf die Literaturstellen in Tabelle 30.

84 Zement – Abfalleinsatz in Zementwerken anhand eines Beispiels und Vergleich mit einer Abfallverbrennungsanlage

Tabelle 33: Minimal, Maximal und Mittelwerte von Nickel in den Brennstoffen und Abfällen (Literaturwerte), Obergrenzen der Selbstverpflichtung und Werte, die zur Berechnung der Einträge verwendet wurden.

Brennstoff / Abfall	Heizwert [MJ kg ⁻¹]	N _{min} [mg kg ⁻¹]	N _{max} [mg kg ⁻¹]	N _{mittel} [mg kg ⁻¹]	N _{Rechenwert} [mg kg ⁻¹ _{TS}]	MW ** [mg kg ⁻¹ _{TS}]	WW ** [mg kg ⁻¹ _{TS}]
Kohle	26	0,6 ¹	95 ²	26,6 ¹⁰ – 50 ²	37,7	-	-
Heizöl schwer	40	5 ²⁰	43 ²⁰	11,88 ⁸ – 19 ²	15,4	-	-
Altholz	16	0 ¹²	388,25 ⁶	6 ⁸ - 100 ¹⁰	40	200	-
Altreifen	28	14,25 ⁶	760 ⁰	77 ¹⁰ – 100 ⁵	80	350 Jahreswert	
Kunststoff	30	0 ¹	9 ¹	4 ⁵ – 210 ¹¹	6,3	100	-
Papierfaserreststoff	3	0,3 ¹²	63 ⁶	9,3 ¹² -50 ¹	25 ^f	100	-
Petrolkoks	32	234 ⁶	355 ⁰	162 ⁶ – 221 ¹⁰	190	400	-
Substitutbrennstoff ABS	20	2,2 ⁹	290 ⁹	30 ¹⁰ – 72 ¹⁸	50	200	
Rohmehl		18 ²	30 ²	-	20	-	-

** MW.. Monatswert; WW.. Wochenwert der österreichischen Selbstverpflichtung

^f .. Da die Mittelwerte (N_{mittel}) in der Literatur in mg kg⁻¹ angegeben sind, wird von Feuchtsubstanz ausgegangen.

Die Fußnoten 1..20 beziehen sich auf die Literaturstellen in Tabelle 30.

Tabelle 34: Minimal, Maximal und Mittelwerte von Blei in den Brennstoffen und Abfällen (Literaturwerte), Obergrenzen der Selbstverpflichtung und Werte, die zur Berechnung der Einträge verwendet wurden.

Brennstoff / Abfall	Heizwert [MJ kg ⁻¹]	Pb _{min} [mg kg ⁻¹]	Pb _{max} [mg kg ⁻¹]	Pb _{mittel} [mg kg ⁻¹]	Pb _{Rechenwert} [mg kg ⁻¹ _{TS}]	MW ** [mg kg ⁻¹ _{TS}]	WW ** [mg kg ⁻¹ _{TS}]
Kohle	26	0,4 ⁷	273 ²	16 ¹⁰ – 140 ²	70	-	-
Heizöl schwer ¹	40	1 ¹⁰	34 ⁰	3,5 ² - 6,25 ⁸	4,8	-	-
Altholz	16	1,1 ¹²	2611,75 ⁶	23 ¹² – 1516 ⁶	826	800	1500
Altreifen	28	2,5 ⁶	800 ⁵	33,8 ¹⁰ - 410 ⁴	70	800 Jahreswert	
Kunststoff	30	6,48 ⁶	900 ³	21 ¹¹ - 180 ³	92 ^{13, f}	500	1000
Papierfaserreststoff	3	6,6 ¹	187 ⁶	12 ³ – 65 ¹³	38 ^f	500	1000
Petrolkoks	32	4,69 ⁶	102 ⁰	1,6 ¹⁰ - 50 ¹³	20	200	-
Substitutbrennstoff ABS	20	18 ⁹	811 ⁹	50 ¹⁰ -250 ³	89 ¹⁵	500	1000
Rohmehl		1,7 ¹³	42 ¹³	2,91 ¹⁰ -15 ¹³	12	-	-

** MW.. Monatswert; WW.. Wochenwert der österreichischen Selbstverpflichtung

^f .. Da die Mittelwerte (Pb_{mittel}) in der Literatur in mg kg⁻¹ angegeben sind, wird von Feuchtsubstanz ausgegangen.

Die Fußnoten 1..20 beziehen sich auf die Literaturstellen in Tabelle 30

In den Tabellen wird die Tatsache, dass die Schwermetallgehalte in einer Abfallart stark schwanken können deutlich. Aus diesem Grund wurde aus allen, in den Literaturstellen, angegebenen Mittelwerten je ein „Rechenwert“ pro Abfallart ermittelt und für die Berechnungen herangezogen.

7.1.2 Transferfaktoren

Die Emissionen in die Luft sind vom eingebrachten Schwermetallgehalt sowie den Transferfaktoren abhängig. Der Transferfaktor gibt den relativen Anteil des in den Prozess eingebrachten Stoffes an, der über die gereinigte Abluft in die Atmosphäre abgegeben wird, oder den Prozess über das Produkt (Klinker) verlässt. Die Transferkoeffizienten berücksichtigen den Transfer in den Zementklinker inklusive der dem Zementklinker wieder zugeführten betriebsinternen Stoffe (u.a. Filterstaub). Es handelt sich dabei um prozessspezifische Kenngrößen, die von der Betriebsweise der Anlage abhängig sind. In Tabelle 35 sind die Transferfaktoren aus vier Studien [FEHRINGER et al., 1997; FEHRINGER et al., 1999; NRW, 2000; BLZ, 2000] gegenübergestellt und der für die Berechnung herangezogene Wert (Rechenwert) ist dargestellt. Die Rechenwerte wurde zusätzlich mit Werten einer Studie des Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz Nordrhein Westfalen [NRW, 2003] verglichen.

Tabelle 35 : Transferkoeffizienten in das Reingas bei Zementanlagen

	NRW, 2000	BLZ, 2000	FEHRINGER et al. 1999		FEHRINGER et al., 1997 (Mittelwert)	Rechenwert**
			M1 *	M2 *		
Hg	0,4	0,52	0,402	0,041	0,55	0,46
Cd	0,0017	0,0013	0,000208	0,00001	0,074	0,019
Ni	0,0003	0,00013	-	-	-	0,000215
Pb	0,0005	0,0014	0,000351	0,000008	0,041	0,0108

* Mittelwerte der beiden Berechnungsmethoden

** Mittelwert aus NRW, 2000; BLZ, 2000; FEHRINGER et al.; 1997; FEHRINGER et al. 1999 M1

M1... Black Box Methode: Klinkererzeugung wird als Einheit betrachtet, wobei die system- oder prozessinternen Vorgänge die Rahmenbedingungen für die Berechnung liefern, aber nicht weiter untersucht werden. Die Emissionen setzen sich aus Emissionen des Rohmaterials und der Brennstoffe zusammen, wobei die Annahme getroffen wird, dass Transferkoeffizienten für brennstoffbürtige Stoffe gleich den Transferkoeffizienten für rohmaterialbürtige Stoffe sind. Diese Annahme trifft sicher für Hg zu; für schwerflüchtige Verbindungen nur dann, wenn Kondensate dieser Schwermetalle aus Brennstoffen das Wärmetauscher Drehrohrföhrsystem proportional zum Brennstoffmassenfluss verlassen [Details siehe FEHRINGER et al., 1999].

M2... Einbindegrad mal Abscheidegrad: Emissionen setzen sich aus Stoffflüssen des Rohmaterials und in unterschiedlichem Ausmaß aus Stoffflüssen der Brennstoffe zusammen. Derzeit ist eine Unterscheidung der beiden Stoffflüsse nicht möglich. Mit dieser Methode werden Transferkoeffizienten für brennstoffbürtige Stoffe im System „Klinkererzeugung“ berechnet. Derzeit sind aber nur wenige Daten über das Verhalten von brennstoffbürtigen Stoffen bei der Einbindung und Abscheidung vorhanden.

Aus Tabelle 35 geht hervor, dass in vier Literaturstellen etwa 40-55% der eingebrachten Menge Quecksilber in das Abgas gelangt, d.h. in die Umgebung emittiert wird. Die Berechnungsmethode 2 von FEHRINGER et al. (1999) hingegen liefert als einzige Literaturstelle ein deutlich niedrigeren Transferkoeffizienten für Hg und wurde für die Bestimmung des Re-

chenwerts nicht verwendet. Zur Berechnung der Quecksilberemissionen in den Szenarien A-D wurde ein Transferkoeffizient von 0,46 herangezogen.

Für die anderen Schwermetalle wird deutlich, dass nur ein sehr kleiner Teil der eingebrachten Schwermetalle in die Luft emittiert wird, d.h. dass der Großteil in den Klinker eingebunden wird. Für die Berechnungen wurde aus den Literaturwerten jeweils ein Rechenwert gewählt (vgl. Tabelle 35).

7.2 Berechnungsmethode

Für die Berechnung der Quecksilberemissionen sowie der Schwermetallbelastung des Klinkers wird davon ausgegangen, dass sich die Menge der eingebrachten Schwermetalle auf die Emissionen in die Luft bzw. die Belastung des Klinkers aufteilen. Im Kapitel 7.3 wurden die folgenden Schritte durchgeführt:

1. Definition der Brennstoff-/Abfallmischung: Die Grundlage für die Festsetzung der Brennstoff-/Abfallmischung der einzelnen Szenarien bildet der zu deckende Energiebedarf. Die Zusammenstellung der Abfallfraktionen orientiert sich beispielsweise am Anteil der verschiedenen Abfallfraktionen am Gesamtenergieeinsatz in österreichischen Zementwerken oder an der Energiemenge, die durch Abfälle substituiert werden soll.
2. Berechnung der mit den Brennstoffen/Abfällen und dem Rohmehl eingebrachten Schwermetalle:
 - a. Anhand der Brennstoff-/Abfallmenge, dem Trockensubstanzgehalt und der, unter Berücksichtigung der durchschnittlichen Schwermetallgehalte, ermittelten Rechenwerte (Tabelle 31 bis Tabelle 34) wurde die eingetragene Menge in kg a^{-1} berechnet.
 - b. (optional): Anhand der Brennstoff-/Abfallmenge, dem Trockensubstanzgehalt und der monatlichen Schwermetallgrenzwerte gemäß der österreichischen Selbstverpflichtung wurde die theoretisch einbringbare Menge auf Basis der österreichischen Selbstverpflichtung in kg a^{-1} berechnet.
 - c. (optional): Anhand der Brennstoff-/Abfallmenge, dem Trockensubstanzgehalt und der höchsten Durchschnittswerte bzw. der Maximalwerte aus den Literaturstellen wurde die theoretisch eingetragene Menge auf Basis dieser Maximalwerte in kg a^{-1} berechnet.

Bei den Berechnungen wurde berücksichtigt, ob die Schwermetallgehalte der Literaturstellen auf Trocken- oder Feuchtsubstanz bezogen waren.

3. Berechnung der Hg Emissionen und der emittierten Fracht:
 - a. im Gesamtvolumenstrom: Durch Multiplikation des energiespezifischen Abgasvolumenstrom ($0,66 \text{ m}^3 \text{ MJ}^{-1}$), dem spezifischen Energiebedarf je Tonne Klinker ($3,5 \text{ GJ t}^{-1}$) und der Klinkerproduktion pro Stunde ($56,68 \text{ t h}^{-1}$) ergibt sich ein Abgasvolumen von $130.977 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. Wird das stündliche Abgasvolumen mit den jährlichen Betriebsstunden (6.740 h a^{-1}) multipliziert ergibt sich ein jährliches theoretisches Abgasvolumen von $882.420.000 \text{ m}^3 \text{ a}^{-1}$. Wird davon ausgegangen, dass sich das über Rohmehl, Brennstoffe und Abfälle eingebrachte Quecksilber konstant auf den ganzen Abluftvolumenstrom verteilt, so errechnen sich die Konzentrationen der Quecksilberemissionen wie folgt:
$$\text{eingebroughte Quecksilbermenge} / \text{jährlicher Abgasvolumenstrom} * \text{Transferfaktor von Quecksilber ins Reingas.}$$

Die Hg Fracht ergibt sich aus Multiplikation der eingebrachten Quecksilbermenge mit dem Transferkoeffizienten.

- b. im Teilvolumenstrom (optional): Der bei der Verbrennung eines bestimmten Energieträgers anfallende theoretische Abgasvolumenstrom wird durch dessen Zusammensetzung und Heizwert bestimmt. Zur Berechnung des jährlichen Teilvolumenstroms wird der spezifische Abluftvolumenstrom eines Brennstoffes mit der eingesetzten Brennstoff-/Abfallmenge multipliziert. Die Quecksilberemission in einem Teilvolumenstrom ergibt sich wie folgt:

eingebrachte Quecksilbermenge / jährlicher Teilvolumenstrom * Transferfaktor von Quecksilber ins Reingas.

- 4. Berechnung der Klinkerbelastung: Die durch die Brennstoffe/Abfälle und das Rohmehl eingebrachten Schwermetallgehalte werden mit den Transferkoeffizienten in den Klinker (1 minus Transferkoeffizient ins Reingas) multipliziert und anschließend durch die erzeugte Menge Klinker dividiert, woraus sich die spezifische Belastung je Tonne Klinker ergibt.

Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in den folgenden Kapiteln für die einzelnen Szenarien dargestellt.

7.3 Szenarien

Die Menge an Erdgas ist in allen Szenarien konstant mit einem Energieeintrag von 61.471 GJ a⁻¹ angenommen (vgl. Kapitel 7.1.1, Brennstoffmenge). Erdgas enthält kein Quecksilber und andere Schwermetalle und ist demnach für die Berechnung der Schwermetallemissionen nicht relevant.

Es wird in den Szenarien davon ausgegangen, dass keine sekundären Rohstoffe eingesetzt werden, d.h. die Menge und die Zusammensetzung des eingebrachten Rohmehls wird mit 665.000 t a⁻¹ als konstant vorausgesetzt. Dadurch ist der Schwermetallbeitrag durch das Rohmehl in allen Szenarien konstant. Auf Basis der Rechenwerte in Tabelle 31 bis Tabelle 34 ergeben sich folgende Schwermetalleinträge durch das Rohmehl:

Tabelle 36: Schwermetalleintrag auf Basis der Rechenwerte durch das Rohmehl; konstant in allen Szenarien

	Schwermetalleintrag Rohmehl [kg a ⁻¹]
Hg	8,65
Cd	372,4
Ni	13.300
Pb	7.980

In den einzelnen Szenarien werden die Emissionen die durch den Einsatz von Abfällen, die entweder mit den Rechenwerten, den maximalen Durchschnittswerte, den maximalen Literaturwerten, oder den monatlichen Obergrenzen der österreichischen Selbstverpflichtung belastet sind, entstehen berechnet. In all diesen Fällen bleibt der Schwermetalleintrag durch das Rohmehl konstant (siehe oben) und die Belastung der Regelbrennstoffe entspricht immer dem „Rechenwert“ aus Tabelle 31 bis Tabelle 34.

7.3.1 Szenario A

In Szenario A wurde die Annahme getroffen, dass in dem fiktiven Zementwerk der Klinker nur durch den Einsatz von konventionellen Brennstoffen hergestellt wird. Es wurde angenommen, dass Heizöl und Kohle einen Energiebeitrag von etwa 1:2 liefern (Abbildung 31). Daraus ergibt sich eine Einsatzmenge von 32.100 t a^{-1} Kohle und etwa 11.000 t a^{-1} Heizöl schwer.

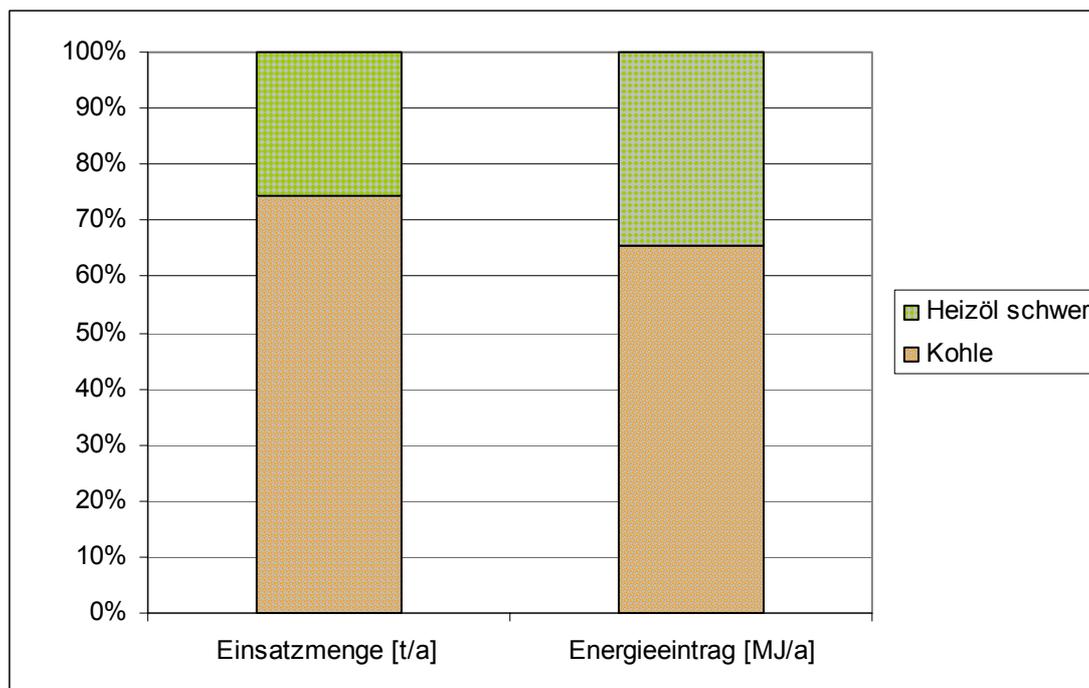


Abbildung 31: Verhältnis der Einsatzmenge und des Energieeintrags von Kohle zu Heizöl schwer in einem fiktiven Zementwerk

Mit den in Tabelle 31 bis Tabelle 34 dargestellten durchschnittlichen Schwermetallgehalten in Brennstoffen und Rohmehl errechnen sich die in Tabelle 37 dargestellten Eintragsmengen.

Tabelle 37: Schwermetalleintrag durch Brennstoffe und Rohmehl im Szenario A

Parameter	Schwermetalleintrag [kg a^{-1}]
	auf Basis der Rechenwerte (angenommener Durchschnitt)
Hg	13,23
Cd	403,1
Ni	14.610
Pb	7.980

Unter der Annahme der gleichmäßigen Verteilung des eingetragenen Quecksilbers auf den gesamten Abgasvolumenstrom und einem Hg Transferkoeffizienten von 0,46 ergeben Quecksilberemissionen von $0,007 \text{ mg Nm}^{-3}$ bzw. eine Fracht von $6,1 \text{ kg a}^{-1}$.

Im Klinker ist mit den in Tabelle 38 dargestellten Schwermetallbelastungen zu rechnen.

Tabelle 38: Schwermetallgehalte im Klinker (Szenario A)

Parameter	Schwermetalle im Klinker [g t ⁻¹] auf Basis der Rechenwerte (angenommener Durchschnitt)
Hg	0,019
Cd	1,04
Ni	38,24
Pb	20,66

7.3.2 Szenario B

In Österreich ist gemäß dem UVP Gesetz (BGBl. I Nr. 89/2000) für die Mitverbrennung von Abfällen in industriellen Feuerungsanlagen ab einer Einsatzmenge von 35.000 t Abfälle pro Jahr eine Umweltverträglichkeitsprüfung durchzuführen. Da in Österreich Einsatzmengen knapp unter 35.000 t a⁻¹ üblich sind wurde das Szenario B mit einer Abfallmenge von 35.000 t a⁻¹ berechnet.

Das Verhältnis der eingebrachten Energiemenge von Kohle zu Heizöl schwer wurde in diesem Szenario mit 2 : 1 beibehalten.

Als Abfälle wurden für Szenario B Kunststoffe, Altreifen, Petrolkoks und Papierfaserreststoffe gewählt. Die eingesetzte Abfallmenge von 35.000 t a⁻¹ wird zu je einem Viertel (8.750 t a⁻¹) auf die Abfallfraktionen verteilt. Das Verhältnis der Brennstoffe/Abfälle bei der Einsatzmenge und dem Energieeintrag ist in Abbildung 32 dargestellt.

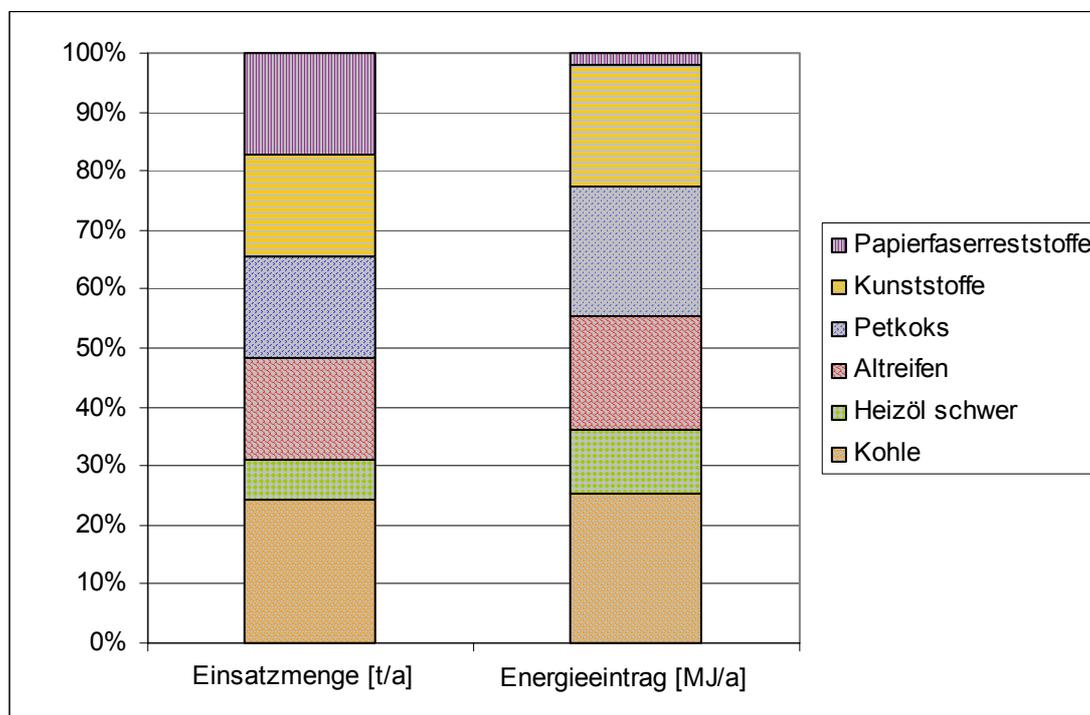


Abbildung 32: Verhältnis der Einsatzmenge und des Energieeintrags der eingesetzten Brennstoffe und Abfälle in einem fiktiven Zementwerk

Aus den in Tabelle 31 bis Tabelle 34 dargestellten Schwermetallbelastungen wurden die in Tabelle 39 dargestellten Schwermetalleinträge errechnet. Die Schwermetallgehalte des

Rohmehls, des Heizöl schwer und der Kohle sind wie zu Beginn des Kapitels 7.3 definiert mit dem „Rechenwert“ als konstant angenommen, während sich die Belastung der Abfälle in den einzelnen Spalten von Tabelle 39 ändert.

Tabelle 39: Schwermetalleintrag durch Brennstoffe, Abfälle und Rohmehl im Szenario B

Parameter	Schwermetalleintrag [kg a ⁻¹] auf Basis der			
	Rechenwerte (angenommener Durchschnitt ¹)	MW* Selbstverpflichtung ²	maximalen Durchschnittswerte ³	maximalen Literaturwerte ⁴
Hg	22,6	46,8	36,5	52,5
Cd	664,2	746,5	687,6	1.941
Ni	16.357	21.145	17.144	25.379
Pb	10.467	22.880	14.672	24.174

* MW.. Monatswert der österreichischen Selbstverpflichtung

¹.. Schwermetalleintrag wenn die Abfälle mit den in Tabelle 31 - Tabelle 34 angenommenen Rechenwerten belastet sind

².. Schwermetalleintrag wenn die Monatswerte der österreichischen Selbstverpflichtung ausgeschöpft werden

³.. Schwermetalleintrag, wenn die Abfälle die in den verwendeten Literaturstellen angegebene maximale Durchschnittsbelastung (Werte siehe Tabelle 31 bis Tabelle 34) aufweisen

⁴.. Schwermetalleintrag wenn die Abfälle die in den Literaturstellen angegebenen maximale Werte (Werte siehe Tabelle 31 bis Tabelle 34) aufweisen

Unter der Annahme der gleichmäßigen Verteilung des eingetragenen Quecksilbers auf den gesamten Abgasvolumenstrom und einem Transferkoeffizienten für Quecksilber von 0,46 ergeben sich die in Tabelle 40 dargestellten Quecksilberemissionen in die Luft.

Unter der Annahme, dass die Obergrenzen (Monatswerte) für die Hg Belastung der Abfälle gemäß der Selbstverpflichtung voll ausgeschöpft werden, errechnen sich Hg Emissionen die doppelt so hoch sind als jene, die sich bei einer durchschnittlichen Belastung der Abfälle ergeben. Die Quecksilberemissionen bei einer Belastung der Abfälle mit den maximalen Durchschnittswerten der Literatur liegen ebenfalls unter den Emissionen, die sich bei einer Belastung der Abfälle gemäß der Selbstverpflichtung ergeben würden.

Tabelle 40: Quecksilberemissionen und Jahresfracht im Szenario B bei unterschiedlicher Quecksilberbelastung der eingebrachten Abfälle

Parameter	Quecksilberemissionen / -fracht auf Basis der			
	Rechenwerte (angenommener Durchschnitt ¹)	MW* Selbstverpflichtung ²	maximalen Durchschnittswerte ³	Maximalen Literaturwerte ⁴
Hg Emission [mg Nm ⁻³]	0,012	0,024	0,019	0,027
Hg Fracht [kg a ⁻¹]	10,4	21,53	16,8	24,17

* MW.. Monatswert der österreichischen Selbstverpflichtung

¹.. Schwermetalleintrag wenn die Abfälle mit den in Tabelle 31 - Tabelle 34 angenommenen Rechenwerten belastet sind

².. Schwermetalleintrag wenn die Monatswerte der österreichischen Selbstverpflichtung ausgeschöpft werden

³.. Schwermetalleintrag, wenn die Abfälle die in den verwendeten Literaturstellen angegebene maximale Durchschnittsbelastung (Werte siehe Tabelle 31 bis Tabelle 34) aufweisen

⁴.. Schwermetalleintrag wenn die Abfälle die in den Literaturstellen angegebenen maximale Werte (Werte siehe Tabelle 31 bis Tabelle 34) aufweisen

Werden die Emissionen für Teilvolumenströme der Abfälle berechnet, so ergibt sich beispielsweise im Teilvolumenstrom für Papierfaserreststoff, mit einer Belastung die dem Rechenwert entspricht, eine Hg Emission von $0,069 \text{ mg Nm}^{-3}$. Für Petrolkoks eine Emission im Teilvolumenstrom von $0,0048 \text{ mg Nm}^{-3}$. Der Grenzwert für Hg der Abfallverbrennungsverordnung liegt bei $0,05 \text{ mg Nm}^{-3}$. Anhand dieser Teilstromberechnung wird deutlich, dass hochbelastete Abfälle deshalb eingesetzt werden können, weil es zu einer Verdünnung der Schwermetallemissionen im gesamten Abgasvolumenstrom kommt.

Im Klinker errechnen sich die in Tabelle 41 dargestellten Schwermetallbelastungen.

Tabelle 41: Schwermetallgehalte im Klinker (Szenario B)

Parameter	Schwermetallgehalte im Klinker [g t^{-1}] auf Basis der			
	Rechenwerte (angenommener Durchschnitt ¹)	MW* Selbstverpflichtung ²	Maximalen Durchschnittswerte ³	Maximalen Literaturwerte ⁴
Hg	0,032	0,066	0,052	0,074
Cd	1,7	1,9	1,77	4,98
Ni	42,8	55,3	44,87	66,7
Pb	27,1	59,2	37,9	62,6

* MW.. Monatswert

¹.. Schwermetalleintrag wenn die Abfälle mit den in Tabelle 31 - Tabelle 34 angenommenen Rechenwerten belastet sind

².. Schwermetalleintrag wenn die Monatswerte der österreichischen Selbstverpflichtung ausgeschöpft werden

³.. Schwermetalleintrag, wenn die Abfälle die in den verwendeten Literaturstellen angegebene maximale Durchschnittsbelastung (Werte siehe Tabelle 31 bis Tabelle 34) aufweisen

⁴.. Schwermetalleintrag wenn die Abfälle die in den Literaturstellen angegebenen maximalen Werten (Werte siehe Tabelle 31 bis Tabelle 34) aufweisen

7.3.3 Szenario C

Im Szenario C wurde der Abfalleinsatz über die Menge an substituierter Energie berechnet. Es wurde die Annahme getroffen, dass in etwa 40%, 60% bzw. 80% des Energieeintrag über folgende Abfälle: Altholz, Altreifen, Petrolkoks, Substitutbrennstoff und Kunststoffe erfolgt.

Im Falle von Szenario C 40 (40 % der Energie stammt aus Abfällen) werden 23.000 t a^{-1} Abfälle eingesetzt, in Szenario C 60: 35.000 t a^{-1} und in Szenario C 80: 47.000 t a^{-1} . Die Verteilung der Abfallmengen sowie der Energiebeitrag der einzelnen Fraktionen ist in Abbildung 33 dargestellt.

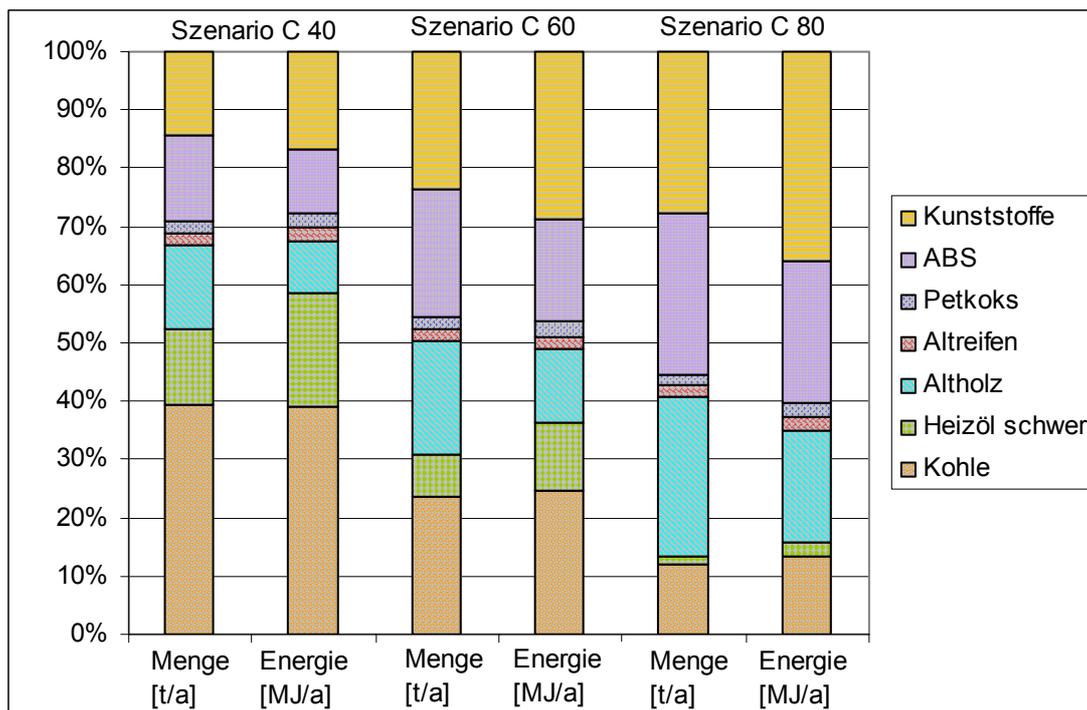


Abbildung 33: Verhältnis der Einsatzmenge und des Energieeintrags der eingesetzten Abfälle und Brennstoffe in einem fiktiven Zementwerk

Mit den in Tabelle 31 bis Tabelle 34 dargestellten durchschnittlichen Schwermetallgehalten in Brennstoffen (Rechenwerte), Abfällen und Rohmehl errechnen sich die in Tabelle 37 dargestellten Eintragsmengen.

Tabelle 42: Schwermetalleintrag durch Brennstoffe und Rohmehl im Szenario C

Parameter	Schwermetalleintrag [kg a^{-1}] auf Basis der Rechenwerte (angenommener Durchschnitt)		
	Energiesubstitution 40%	Energiesubstitution 60%	Energiesubstitution 80%
Hg	24,6	32,4	37,3
Cd	624	756	871
Ni	14.892	14.935	15.013
Pb	15.890	18.446	22.521

Unter der Annahme der gleichmäßigen Verteilung des eingetragenen Quecksilbers auf den gesamten Abgasvolumenstrom und einem Hg Transferkoeffizienten von 0,46 ergeben sich für die unterschiedlichen Energiesubstitutionsgrade folgende Quecksilberemissionen.

Tabelle 43: Quecksilberemissionen und Jahresfracht im Szenario C bei unterschiedlichen Energiesubstitutionsgraden

Parameter	Quecksilberemissionen / -fracht auf Basis der Rechenwerte (angenommener Durchschnitt)		
	Szenario C 40	Szenario C 60	Szenario C 80
Hg Emissionen [mg Nm ⁻³]	0,013	0,0169	0,019
Hg Fracht [kg a ⁻¹]	11,3	14,89	17,16

In Tabelle 42 ist der steigende Schwermetalleintrag mit der Zunahme des Abfalleinsatzes deutlich zu erkennen, woraus sich der in Tabelle 43 dargestellte Anstieg der Quecksilberemissionen ergibt.

Tabelle 44 zeigt die Schwermetallbelastungen im Klinker, die ebenfalls mit dem Energiesubstitutionsgrad, d.h. dem Abfalleinsatz zunehmen.

Tabelle 44: Schwermetallgehalte im Klinker (Szenario C)

Parameter	Schwermetallgehalt im Klinker [g t ⁻¹] auf Basis der Rechenwerte (angenommener Durchschnitt)		
	Szenario C 40	Szenario C 60	Szenario C 80
Hg	0,035	0,046	0,053
Cd	1,6	1,94	2,24
Ni	38,98	39,09	39,29
Pb	41,15	47,77	58,32

7.3.4 Szenario D

In Szenario A wurde der Energiebedarf durch konventionelle Brennstoffe (Kohle, Erdgas, Heizöl schwer) gedeckt. Im Gegensatz dazu werden in Szenario D Abfälle (Altreifen, Petrolkoks, Substitutbrennstoff, Kunststoffe und Papierfaserreststoffe) und die Menge Erdgas, die in allen Szenarien als konstant vorausgesetzt wurde eingesetzt. In Abbildung 34 ist das Verhältnis der Mengen sowie des Energieeintrags der einzelnen Abfallfraktionen dargestellt. Insgesamt werden in Szenario D 56.650 t Abfälle pro Jahr verbrannt.

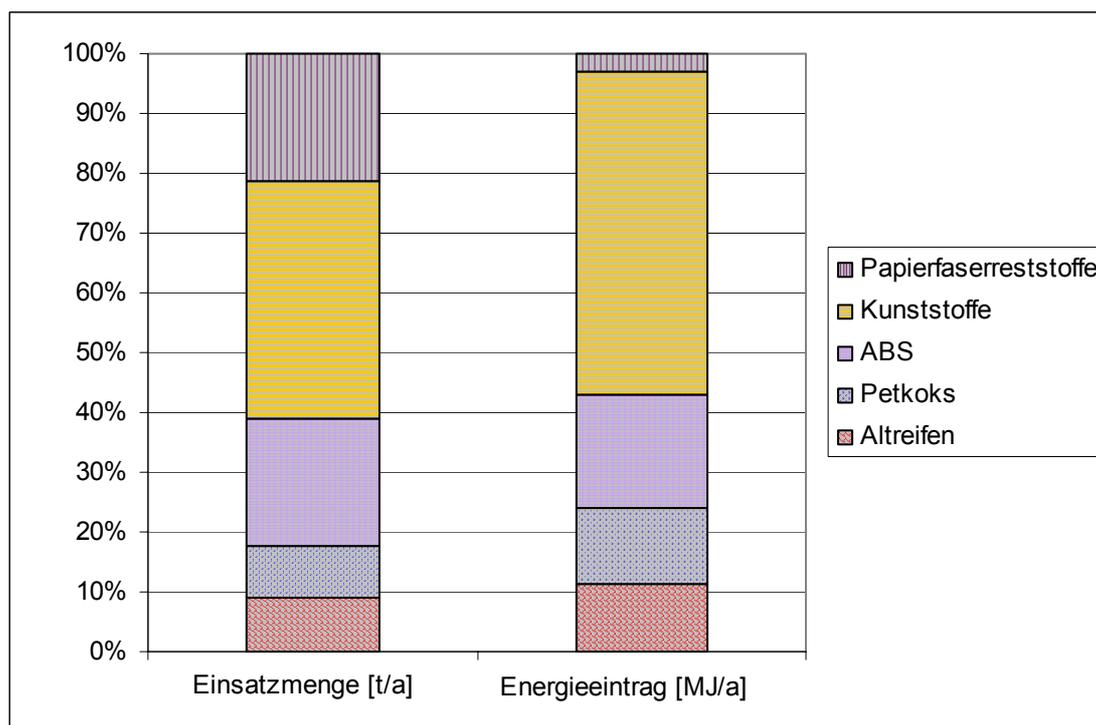


Abbildung 34: Verhältnis der Einsatzmenge und des Energieeintrags der eingesetzten Abfälle in einem fiktiven Zementwerk

Mit den in Tabelle 31 bis Tabelle 34 dargestellten durchschnittlichen Schwermetallgehalten in Abfällen und Rohmehl (Rechenwerte) errechnen sich die in Tabelle 45 dargestellten Eintragungsmengen. Bei Heranziehung der durchschnittlichen Maximalbelastungen der Abfälle und der monatlichen Hg Obergrenzen für Abfälle gemäß der österreichischen Selbstverpflichtung ergeben sich deutlich höhere Schwermetalleinträge.

Tabelle 45: Schwermetalleintrag durch Brennstoffe und Rohmehl im Szenario D

Parameter	Schwermetalleintrag [kg a ⁻¹] auf Basis der		
	Rechenwerte (angenommener Durchschnitt ¹)	MW* Selbstverpflichtung ²	maximalen Durchschnittswerte ³
Hg	33,92	89,89	70.23
Cd	971,3	1.315	1.040
Ni	15.461	21.285	16.168
Pb	11.722	30.490	17.446

* MW.. Monatswert der österreichischen Selbstverpflichtung

¹.. Schwermetalleintrag wenn die Abfälle mit den in Tabelle 31 - Tabelle 34 angenommenen Rechenwerten belastet sind

².. Schwermetalleintrag wenn die Monatswerte der österreichischen Selbstverpflichtung ausgeschöpft werden

³.. Schwermetalleintrag, wenn die Abfälle die in den verwendeten Literaturstellen angegebene maximale Durchschnittsbelastung (Werte siehe Tabelle 31 bis Tabelle 34) aufweisen

Unter der Annahme der gleichmäßigen Verteilung des eingetragenen Quecksilbers auf den gesamten Abgasvolumenstrom und einem Transferkoeffizienten für Hg von 0,46 ergeben sich die in Tabelle 46 dargestellten Quecksilberemissionen in die Luft.

Tabelle 46: Quecksilberemissionen im Szenario D bei unterschiedlicher Quecksilberbelastung der eingebrachten Abfälle

Parameter	Quecksilberemissionen / -fracht auf Basis der		
	Rechenwerte (angenommener Durchschnitt ¹)	MW* Selbstverpflichtung ²	maximalen Durchschnittswerte ³
Hg Emission [mg Nm ⁻³]	0,018	0,047	0,037
Hg Fracht [kg a ⁻¹]	15,6	41,35	32,3

* MW.. Monatswert der österreichischen Selbstverpflichtung

¹.. Schwermetalleintrag wenn die Abfälle mit den in Tabelle 31 - Tabelle 34 angenommenen Rechenwerten belastet sind

².. Schwermetalleintrag wenn die Monatswerte der österreichischen Selbstverpflichtung ausgeschöpft werden

³.. Schwermetalleintrag, wenn die Abfälle die in den verwendeten Literaturstellen angegebene maximale Durchschnittsbelastung (Werte siehe Tabelle 31 bis Tabelle 34) aufweisen

Beim Einsatz von durchschnittlich belasteten Abfällen ergibt sich eine Hg Emission von 0,018 mg Nm⁻³, weniger als die Hälfte des Grenzwerts der Abfallverbrennungsverordnung für Zementanlagen von 0,05 mg Nm⁻³ (Kapitel 5.1). Würden Abfälle, die durchgehend die maximalen Durchschnittswerte aus diversen Literaturstellen aufweisen eingesetzt werden, so ist der Emissionsgrenzwert nach wie vor deutlich unterschritten. Würde allerdings mit allen Abfällen die Obergrenze (Monatswert) der Selbstverpflichtung ausgeschöpft werden, wäre mit Emissionen von 0,047 mg Nm⁻³ zu rechnen und demnach der Hg Grenzwert der Abfallverbrennungsverordnung für Zementwerke von 0,05 mg Nm⁻³ beinahe erreicht.

Für den Klinker errechnen sich für Szenario D die in Tabelle 38 dargestellten Schwermetallbelastungen.

Tabelle 47: Schwermetallgehalte im Klinker (Szenario D)

Parameter	Schwermetallgehalte im Klinker [g t ⁻¹] auf Basis der		
	Rechenwerte (angenommener Durchschnitt ¹)	MW * Selbstverpflichtung ²	maximalen Durchschnittswerte ³
Hg	0,048	0,13	0,1
Cd	2,49	3,38	2,67
Ni	40,46	55,71	42,31
Pb	30,4	78,95	45,18

* MW.. Monatswert der österreichischen Selbstverpflichtung

¹.. Schwermetalleintrag wenn die Abfälle mit den in Tabelle 31 - Tabelle 34 angenommenen Rechenwerten belastet sind

².. Schwermetalleintrag wenn die Monatswert der österreichischen Selbstverpflichtung ausgeschöpft werden

³.. Schwermetalleintrag, wenn die Abfälle die in den verwendeten Literaturstellen angegebene maximale Durchschnittsbelastung (Werte siehe Tabelle 31 bis Tabelle 34) ausweisen

7.4 Quecksilberemissionen einer Abfallverbrennungsanlage

Im folgenden Kapitel soll gezeigt werden welche Emissionen bei der Einbringung der gleichen Quecksilbermenge wie in den Szenarien A-D in eine Abfallverbrennungsanlage nach dem Stand der Technik auftreten würden. Es wird davon ausgegangen, dass die Abfallverbrennungsanlage immer eine bestimmte Größe hat und der Hg Input gemäß Szenario A-D variiert.

7.4.1 Quecksilberverteilung in österreichischen Abfallverbrennungsanlagen

In Österreich werden Abfallverbrennungsanlagen mit mehrstufiger Rauchgas- und Abwasserreinigung nach dem Stand der Technik betrieben [STUBENVOLL et al., 2002]. Das mit dem Abfall in eine Anlage eingebrachte Quecksilber wird über den Luft und Wasserpfad sowie über die anfallenden Abfälle (Schlacke, Flugasche, Filterkuchen) ausgetragen (Tabelle 48). Da aber der Hg Eintrag in die einzelnen Anlagen nicht bekannt ist können anhand dieser Angaben keine Aussagen über Transferkoeffizienten getroffen werden.

Tabelle 48: Verteilung des ausgetragenen Quecksilbers bei österreichischen Abfallverbrennungsanlagen [STUBENVOLL et al., 2002].

	MVA Flötzersteig	MVA Spittelau	MVA Wels	Werk Simme- ringer Haide	ABRG	Werk Simme- ringer Haide
Feuerungsart	Rost	Rost	Rost	Drehrohr	Drehrohr	Wirbelschicht
Verbrannte Menge Abfälle [t a ⁻¹]	196.605	268.910	75.681	89.960	26.000	54.390
Spez. Abluftvol.strom [Nm ³ t ⁻¹]	5100	4545	5692	7900	15.500	13.110
Heizwert der einge- setzten Abfälle [kJ kg ⁻¹]	9.400 (oberer)	9.400 (oberer)	9.500 (oberer)	-	5.000- 30.000 (mittel)	17.100 (oberer)
Hg Emissionen Luft						
[mg Nm ⁻³]	0,036	0,007	< 0,002	0,0014	0,003	0,0015
[kg a ⁻¹]	36,1	8,56	< 0,86	0,995	0,34	1,25
Hg Emissionen Abwasser						
[mg t ⁻¹ _{Abfall}]	~ 0,3	~ 0,4	~ 3,5	~1,6	~2,5	~1,1
[kg a ⁻¹]	0,06	0,11	0,27	0,15	0,065	0,06
Abfälle						
Schlacke [mg kg ⁻¹]	0,3-3	0,3-3	-	0,29	-	
Schlacke [kg a ⁻¹]	15-150,8	16,6-166,9	-	4,96	-	
Flugasche [mg kg ⁻¹]	5-40	5-50	-	0,42	-	0,76
Flugasche [kg a ⁻¹]	15,3-122,6	25,5-255,5	-	0,55	-	10,9
Filterkuchen [mg kg ⁻¹]	1.590	100-2.000	-	1.088	-	1.088
Filterkuchen [kg a ⁻¹]	290,7	26,89-537,8	-	1.663	-	1.361
Abfälle gesamt [kg a ⁻¹]	321-564	77,6-968,87		1.670	-	1.373

Aus der Verteilung der Mengen des aus den Anlagen ausgetragenen Hg wird deutlich, dass die Hg Senke die Abfälle sind, wobei sich der größte Anteil im Filterkuchen, der i.d.R. untertage deponiert wird, wiederfindet. Die Emissionen in die Luft und Wasser werden durch die Minderungsmaßnahmen der jeweiligen Anlage bestimmt, wobei vor allem die ins Wasser emittierte Hg Fracht bei allen österreichischen Anlagen gering ist.

7.4.2 Charakterisierung einer fiktiven Abfallverbrennungsanlage

In der fiktiven Abfallverbrennungsanlage sollen die Abfälle, die den Szenarien A-D entsprechen, eingesetzt werden. Die Heizwerte dieser Abfälle bewegen sich zwischen 16 MJ kg^{-1} (Altholz) und 32 MJ kg^{-1} (Petrolkoks). Lediglich Papierfaserreststoff hat einen sehr geringen Heizwert (3 MJ kg^{-1}). Vergleicht man diese Heizwerte mit den Heizwerten der in österreichischen Abfallverbrennungsanlagen eingesetzten Abfällen (Tabelle 48) und der Wirbelschichtanlage AVE-RV Lenzing, in die Abfälle mit Heizwerten zwischen $6,5$ und 26 MJ kg^{-1} eingesetzt werden können, wird deutlich, dass die fiktive Abfallverbrennungsanlage entweder mit einem Drehrohr oder einer Wirbelschicht ausgestattet sein muss. Für die Verbrennung der Abfälle in einer Anlage mit Rostfeuerung sind die Heizwerte zu hoch.

Im Fall vom Szenario D müssen in der Abfallverbrennungsanlage 56.500 t Abfälle verbrannt werden. Zusätzlich muss die Hg Fracht des Rohmehls von $8,65 \text{ kg a}^{-1}$ ebenfalls durch Abfälle eingebracht werden um die Emissionen, mit jenen des fiktiven Zementwerks, auf Basis des selben Hg Inputs vergleichen zu können. Wird in diesem Fall eine durchschnittliche Abfallbelastung von $0,35 \text{ g Hg t}^{-1}$ angenommen, so müssen in der Abfallverbrennungsanlage zusätzlich 24.715 t Abfälle verbrannt werden. Daraus ergibt sich die Kapazität der Abfallverbrennungsanlage mit 81.215 t a^{-1} . Für die Szenarien A-C80 ist die zusätzliche Menge Abfälle, zur Einbringung des Hg Gehalts des Rohmehls und der konventionellen Brennstoffe größer, wodurch deren durchschnittliche Belastung geringer ist. Für die hier durchgeführten Berechnungen ist aber nur entscheidend, dass die eingebrachte Hg Menge in den einzelnen Szenarien jener des Zementwerks entspricht. Diese jährliche Kapazität kann sowohl durch eine Wirbelschicht als auch ein Drehrohr bewältigt werden.

Für die fiktive Abfallverbrennungsanlage wurde ein Volumenstrom von $8.000 \text{ Nm}^3 \text{ t}^{-1}_{\text{Abfall}}$ angenommen. Wird von der selben Anzahl Betriebsstunden wie für das fiktive Zementwerk ausgegangen (6.740 h a^{-1}), so errechnet sich ein Volumenstrom von etwa $96.400 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$. Der Abluftvolumenstrom ist für die errechneten Emissionskonzentrationen maßgeblich, die emittierten Frachten sind davon aber unabhängig, da sie mittels Transferkoeffizienten berechnet werden.

Tabelle 49: Zusammenfassende Darstellung der Anlagendaten einer fiktiven Abfallverbrennungsanlage

Fiktive Abfallverbrennungsanlage	
Feuerung	Wirbelschicht oder Drehrohr
Kapazität	81.215 t a^{-1}
Abluftvolumenstrom	$8.000 \text{ Nm}^3 \text{ t}^{-1}_{\text{Abfall}}$

Transferkoeffizienten

Zur Festlegung der Transferkoeffizienten für die fiktive Abfallverbrennungsanlage wurde in der Literatur nach Werten für Müllverbrennungsanlagen gesucht. Der Bereich Emissionen in die Luft aus Hausmüllverbrennungsanlage ist dabei gut untersucht und es finden sich Transferkoeffizienten in:

Tabelle 50: Literaturquellen für Transferfaktoren

Nummer	Literaturstelle	Nummer	Literaturstelle
1	SCHACHERMAYER et al. 1995	4	FEHRINGER et al. 1999
2	FEHRINGER et al. 1997	5	NRW, 2000
3	Berechnet in 2 (Datengrundlage aus 1)		

Wie in diesem Kapitel bereits erläutert können die Abfälle aus Szenario A-D nur in einer Wirbelschichtanlage oder einem Drehrohr eingesetzt werden. Das Drehrohr im Werk Simmeringer Haide entspricht einer Sonderabfallverbrennungsanlage, deren Aufteilung des Inputs auf die Outputgüter ähnlich einer Müllverbrennungsanlage ist. Daher können trotz unterschiedlicher Technologie und daraus resultierenden unterschiedlichen Prozessparametern die Transferkoeffizienten für Müllverbrennungsanlagen verwendet werden [FEHRINGER et al., 1997]. Für die Transferkoeffizienten ins Wasser bzw. in die Abfälle stehen weniger Literaturdaten zur Verfügung. In Tabelle 51 ist die Bandbreite der Literaturwerte für Transferkoeffizienten sowie der gewählte Rechenwert angegeben.

Tabelle 51: Transferkoeffizienten für Abfallverbrennungsanlagen und sowie die für die fiktive MVA festgelegten Werte

		Transferkoeffizienten [-]	
		Bandbreite der Literaturwerte	Gewählter Rechenwert *
Luft		0,0127 ³ – 0,0437 ⁵	0,022 ⁴
Abwasser		0,0005 ² – 0,0006 ¹	0,0006
Abfälle	Untertagedeponie	0,946 ² -0,98 ²	Rest
	Reststoffdeponie	0,04 ² -0,01 ²	
	Gesamt ¹	0,986-0,99	
	Schlacke	0,04 ¹ ± 0,01 - 0,05 ¹ ± 0,01	
	Filterstaub	0,3 ¹ ± 0,03 - 0,51 ¹ ± 0,06	
	Filterkuchen	0,66 ¹ ± 0,06 - 0,44 ¹ ± 0,05	
	Gesamt ¹	< 1	

* Da Transferkoeffizienten für Emissionen in die Luft in der Literatur gut untersucht sind, wurde ein mittlerer Wert für die Berechnungen der fiktiven MVA gewählt. Wie den Transferkoeffizienten der Literatur zu entnehmen ist, wird zwischen 0,986 und < 1 des eingebrachten Quecksilbers über die Abfälle aus der Anlage ausgetragen. Für die Berechnungen wurde angenommen, dass die Differenz des Transferkoeffizienten in die Luft und ins Wasser auf 100% in die Abfälle übertragen wird.

7.4.3 Hg Emissionen der fiktiven Abfallverbrennungsanlage

Emissionen in die Luft

Berechnung: Die in den Szenarien A-D eingebrachte Quecksilberfracht wird anstatt in das fiktive Zementwerk in eine Abfallverbrennungsanlage konstanter Größe eingebracht. Die jährliche Abluftmenge dieser Anlage ergibt sich aus Multiplikation des spezifischen Abluftvolumenstrom ($8.000 \text{ m}^3 \text{ t}^{-1}_{\text{Abfall}}$) mit der eingesetzten Abfallmenge. Wie bereits bei der Zementanlage wird auch hier angenommen, dass sich die eingebrachte Menge Quecksilber gleichmäßig auf den gesamten Abluftstrom verteilt, wodurch sich die Emissionen wie folgt berechnen:

Eingebrachte Menge Quecksilber / Abluftvolumenstrom * Transferkoeffizient.

Die emittierte Fracht errechnet sich aus Multiplikation des Transferkoeffizienten mit der eingebrachten Quecksilbermenge.

Ergebnis: Die beschriebene Berechnung wurde für 2 verschiedene Transferkoeffizienten durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 52 dargestellt.

Tabelle 52: Emissionen in die Luft einer fiktiven Abfallverbrennungsanlage

	Transferkoeff. 0,022		Transferkoeff 0,0437	
	Emission [mg Nm^{-3}]	Fracht [kg a^{-1}]	Emission [mg Nm^{-3}]	Fracht [kg a^{-1}]
Szenario A	0,00045	0,291	0,00089	0,58
Szenario C40	0,00083	0,54	0,0016	1,07
Szenario C60	0,0011	0,71	0,0022	1,41
Szenario B	0,00077	0,5	0,0015	0,99
Szenario C80	0,0013	0,82	0,0025	1,63
Szenario D	0,0011	0,75	0,0023	1,48

Die Emissionen bei der Berechnung mit einem Transferkoeffizienten von 0,0022 liegen zwischen $0,00045$ und $0,0013 \text{ mg Nm}^{-3}$ bzw. $0,29$ und $0,82 \text{ kg a}^{-1}$. Werden die Berechnungen statt mit einem mittleren Transferkoeffizienten (Rechenwert) mit dem höchsten in der Literatur gefundenen Transferkoeffizient für Abfallverbrennungsanlagen durchgeführt so bewegen sich die Emissionen zwischen $0,00089$ und $0,0025 \text{ mg Nm}^{-3}$ bzw. $0,58$ und $1,63 \text{ kg a}^{-1}$.

Emissionen ins Wasser

Bei der Verbrennung der Abfälle in einer Abfallverbrennungsanlage werden die austretenden Rauchgase in einer mehrstufigen Rauchgasreinigungsanlage, die in der Regel eine nasse Stufe enthält gereinigt. Die dabei anfallenden Abwässer werden, bevor sie in den Vorfluter oder die Kanalisation entlassen werden, gereinigt. Die spezifische Quecksilberbelastung und die Gesamtfracht aus der fiktiven Abfallverbrennungsanlage, die mit einem Transferkoeffizienten von 0,0006 für die einzelnen Szenarien berechnet wurden sind in Tabelle 53 dargestellt.

Tabelle 53: Hg Emissionen ins Wasser aus einer fiktiven Abfallverbrennungsanlage

	Emissionen [$\text{mg t}^{-1}_{\text{Abfall}}$]	Fracht [kg a^{-1}]
Szenario A	0,098	0,0079
Szenario C40	0,18	0,015
Szenario C60	0,24	0,019
Szenario B	0,17	0,014
Szenario C80	0,28	0,022
Szenario D	0,25	0,02

Abfälle

Wie bei der Beschreibung der österreichischen Anlagen zu sehen war, (Tabelle 48) wird der Großteil des Hg über die Abfälle (=Hg Senke), die ordnungsgemäß deponiert werden entsorgt. Für die fiktive Abfallverbrennungsanlage wird davon ausgegangen, dass sich das Hg, das nicht über den Luft bzw. Wasserpfad emittiert wird in den Abfällen befindet.

In Tabelle 54 sind die Hg Emissionen aus der fiktiven Abfallverbrennungsanlage für die Szenarien A-D zusammengefasst.

Tabelle 54: Verteilung des eingebrachten Hg in die Luft, Abwasser und Abfälle für eine Abfallverbrennungsanlage in der Abfälle der Szenarien A-D verbrannt werden.

	Hg Eintrag [kg a^{-1}]	Hg Emissionen in die Umwelt über		Hg Senke: Abfälle [kg a^{-1}]
		Luft [kg a^{-1}] ¹	Abwasser [kg a^{-1}]	
Szenario A	13,23	0,291	0,0079	12,93
Szenario C40	24,6	0,54	0,015	24,04
Szenario C60	32,37	0,71	0,019	31,64
Szenario B	22,6	0,5	0,014	22,09
Szenario C80	37,3	0,82	0,022	36,47
Szenario D	33,9	0,75	0,02	33,15

¹.. Transferkoeffizient: 0,022

7.5 Zusammenfassung

7.5.1 Gegenüberstellung der Ergebnisse aus Szenario A-D für ein fiktives Zementwerk

Emissionen in die Luft

In Abbildung 35 ist der Abfalleinsatz und der Hg Eintrag der emittierten Quecksilberfracht aus den Szenarien A-D gegenübergestellt. Es wird deutlich, dass es im Vergleich zum Betrieb des Zementwerks mit konventionellen Brennstoffen durch den Einsatz von Abfällen auf jeden Fall zu einem Anstieg der Hg Fracht kommt. Die Emissionen unterliegen allerdings bei gleicher Abfallmenge in Abhängigkeit der eingesetzten Abfallart einer gewissen Schwankungsbreite, die von der Belastung der einzelnen Abfälle bestimmt wird (vergleiche Szenario C60 und B bei denen jeweils 35.000 t Abfälle pro Jahr eingesetzt werden).

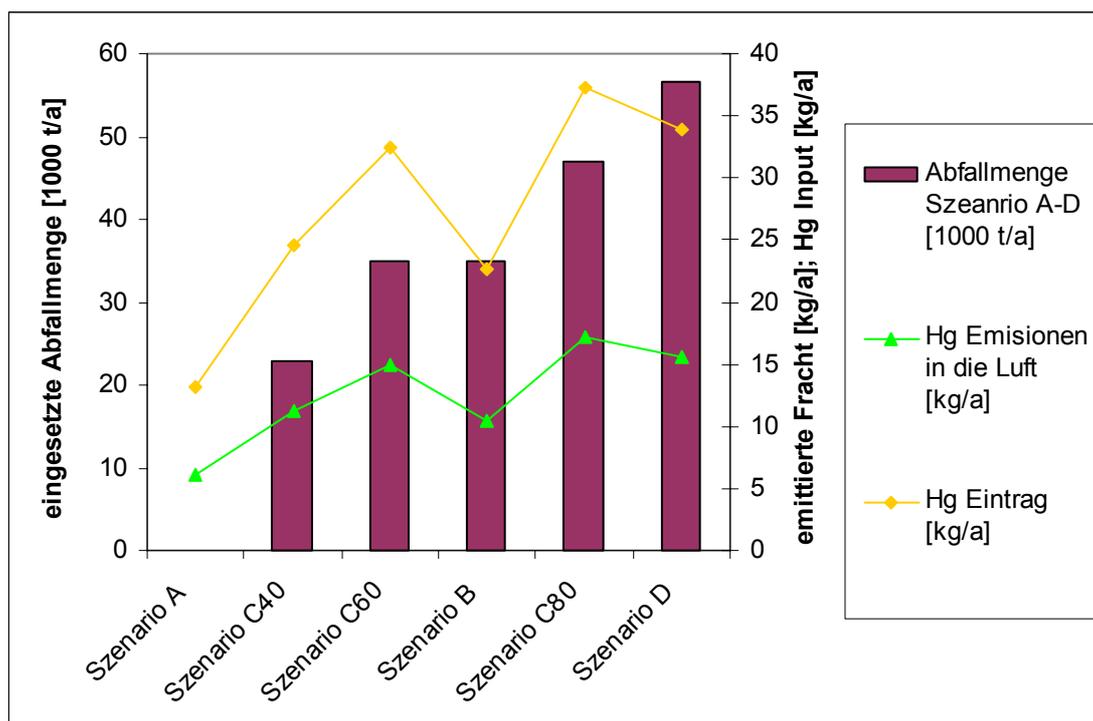


Abbildung 35: Zusammenfassung Szenario A-D des fiktiven Zementwerks

Wie in Kapitel 7.3.2 gezeigt wurde, können die Emissionen im durch Abfälle verursachten Teilvolumenstrom, auch deutlich über / unter dem durchschnittlichen Emissionswert liegen. So ergibt sich beispielsweise im Teilvolumenstrom für Papierfaserreststoff (Szenario B) eine Hg Emission von $0,069 \text{ mg Nm}^{-3}$. Für Petrolkoks (Szenario B) eine Emission im Teilvolumenstrom von $0,0043 \text{ mg Nm}^{-3}$. Anhand dieser Teilstromberechnung wird deutlich, dass hochbelastete Abfälle deshalb eingesetzt werden können, weil es zu einer Verdünnung der Schwermetallemissionen im gesamten Abgasvolumenstrom kommt.

In Kapitel 7.3.2 und 7.3.4 konnte gezeigt werden, dass der Hg Eintrag bei Ausschöpfung des Monatswertes der österreichischen Selbstverpflichtung für die Belastung der Abfälle deutlich höher sind als beim Einsatz von Abfällen, die die maximalen Literaturdurchschnittswerte erreichen. Der Emissionsgrenzwert von $0,05 \text{ mg Nm}^{-3}$ wird in der Regel eingehalten. Beim Einsatz von großen Abfallmengen mit einer Belastung, die der Obergrenze der Selbstverpflichtung (Monatswert) entsprechen, kann die Einhaltung des Emissionsgrenzwerts von $0,05 \text{ mg Nm}^{-3}$ Probleme bereiten.

Schwermetalleinbindung im Klinker

In Tabelle 55 sind die in den Szenarien mit der angenommenen durchschnittlichen Belastung (Rechenwert) berechneten Schwermetallgehalte im Klinker den BUWAL Richtwerten gegenübergestellt.

Tabelle 55: Gegenüberstellung der BUWAL Richtwerte [BUWAL, 1998] für Schwermetalle im Klinker und bei den Szenarien berechnete Werte

	Hg [mg kg ⁻¹]	Cd [mg kg ⁻¹]	Ni [mg kg ⁻¹]	Pb [mg kg ⁻¹]
Richtwerte [BUWAL, 1998]	Kein Wert	1,5	100	100
Szenario A	0,019	1,04	38,24	20,66
Szenario B	0,032	1,7	42,8	27,1
Szenario C40	0,035	1,6	38,98	41,15
Szenario C60	0,046	1,94	39,09	47,77
Szenario C80	0,053	2,24	39,29	58,32
Szenario D	0,048	2,49	40,76	30,4

Generell ist mit steigendem Abfalleinsatz (Szenario C40, B, C60, C80, D) ein Anstieg der beispielhaft berechneten Schwermetallkonzentrationen im Klinker, d.h. in weiterer Folge im Baustoff Zement zu erkennen. Wie aus dem Unterschied des Szenario B und C60, in denen jeweils 35.000 t Abfälle im Jahr eingesetzt werden, deutlich wird, hängt die Schwermetallbelastung von der Art der eingesetzten Brennstoffe und deren Belastung ab.

In Tabelle 55 ist zu erkennen, dass der Richtwert für Cd beim Einsatz von Regelbrennstoffen eingehalten werden kann, bei allen Szenarien der Mitverbrennung von Abfällen aber überschritten wird. Die Ni und Pb Belastungen des Klinkers liegen deutlich unter den BUWAL Richtwerten. Bei Nickel stellt sich die Frage, ob nicht der vergleichsweise hohe Richtwert im Zuge jüngster Arbeiten zum Stoffrecht zu revidieren sein wird.

7.5.2 Gegenüberstellung Zementwerk – Abfallverbrennungsanlage

Emissionen in die Luft

Zum Abschluss soll das fiktive Zementwerk der fiktiven Abfallverbrennungsanlage gegenübergestellt werden. In Abbildung 36 ist die Abfallmenge, die sowohl in das Zementwerk als auch in die Abfallverbrennungsanlage eingebracht wird dargestellt (grau). Weiters ist schwarz die Menge Abfälle, die zusätzlich in die Abfallverbrennungsanlage eingebracht wird und den Hg Anteil des Rohmehls und der konventionellen Brennstoffe des Zementwerks enthält dargestellt. Die eingebrachte Menge Hg ist daher für das Zementwerk und die Abfallverbrennungsanlage dieselbe, und liegt je nach Szenario zwischen 13,23 und 37,3 kg a⁻¹. Die in die Luft emittierte Hg Fracht für die Abfallverbrennungsanlage und das Zementwerk ist in Abbildung 36 dargestellt. Diese liegen zwischen 6,1 und 17,1 kg a⁻¹ für das Zementwerk aber nur zwischen 0,29 und 0,82 kg a⁻¹ für die Abfallverbrennungsanlage.

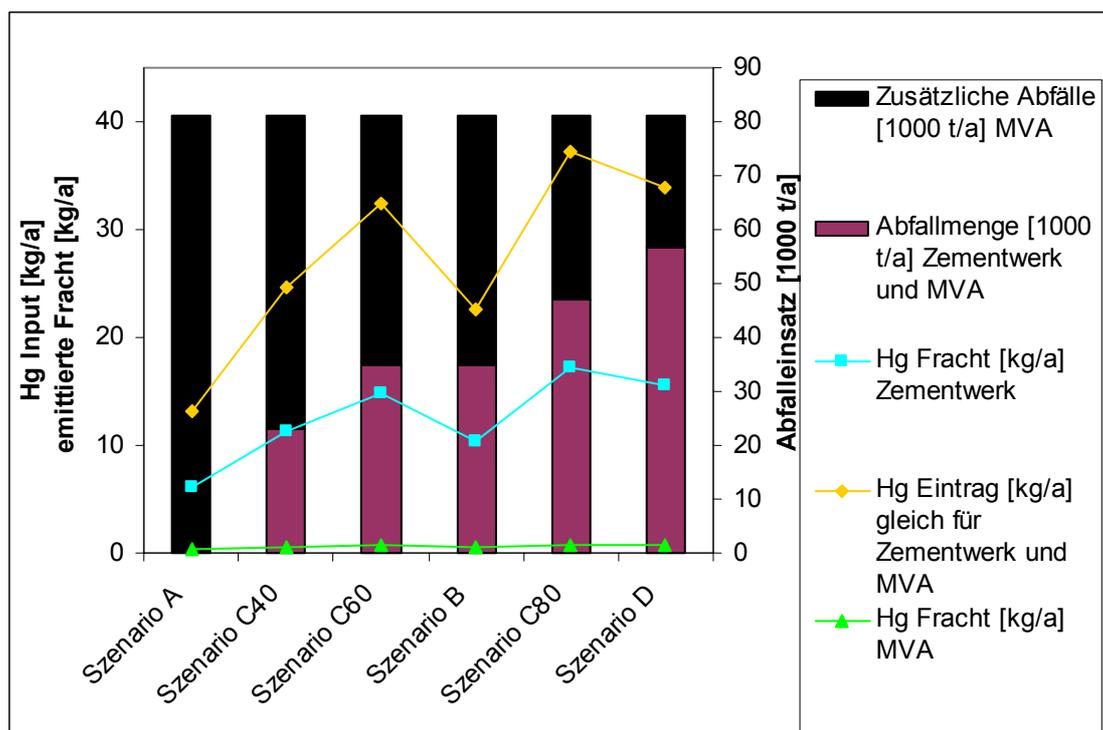


Abbildung 36: In den Szenarien A-D eingesetzte Abfallmengen und die daraus resultierenden Emissionsfrachten in die Luft aus einem fiktiven Zementwerk und einer Abfallverbrennungsanlage.

Emissionen ins Wasser

Bei einem Zementwerk fallen keine Abwässer an. Bei Abfallverbrennungsanlagen liegt der Anteil des Quecksilbers im Abwasser bei 0,06 %, wodurch sich für Szenario A-D Frachten zwischen $0,0081 \text{ kg a}^{-1}$ (Szenario A) und $0,024 \text{ kg a}^{-1}$ (Szenario C80) ergeben (Tabelle 56).

Tabelle 56: In die Luft und ins Wasser (Abfallverbrennung) emittierte Hg Mengen

	Eingesetzte Abfallmenge [t a ⁻¹]		Hg Input [kg a ⁻¹]	Hg Emissionen in die Luft [kg a ⁻¹]		Hg Emissionen ins Wasser [kg a ⁻¹]	
	Abfallverbrennungsanlage	Zementwerk		Zementwerk	Abfallverbrennungsanlage		
Szenario A	81.215	-	13,23	6,1	0,29	0,0079	
Szenario B	81.215	35.000	22,6	10,39	0,5	0,014	
Szenario C40	81.215	23.000	24,6	11,32	0,54	0,015	
Szenario C60	81.215	35.000	32,37	14,89	0,71	0,019	
Szenario C80	81.215	47.000	37,3	17,16	0,82	0,022	
Szenario D	81.215	56.550	33,9	15,6	0,75	0,02	

Produkt / Abfälle

Bei der Szenarienberechnung der Abfallverbrennungsanlage wurde davon ausgegangen, dass jener Teil des Quecksilbers, der weder in die Luft bzw. ins Wasser emittiert wird über die Abfälle ausgetragen wird. Diese Abfälle – Schlacke, Filterkuchen, Aschen- werden deponiert.

Bei der Berechnung des Zementwerks wurde davon ausgegangen, dass jener Teil des eingetragenen Quecksilbers, das nicht in die Luft emittiert wird in den Klinker, der zu Zement vermahlen und als Baustoff verwendet wird, eingebunden wird.

Tabelle 57: Hg Mengen im Klinker des fiktiven Zementwerks bzw. den Abfällen einer Abfallverbrennungsanlage

	Eingesetzte Menge Abfälle [t a ⁻¹]		Eingebrachte Menge Hg [kg a ⁻¹]	Hg im Klinker [kg a ⁻¹] (Zementwerk)	Hg in deponierten Abfällen [kg a ⁻¹] (Abfallverbrennungsanlage)
	Abfallverbrennungsanlage	Zementwerk			
Szenario A	81.215	-	13,23	7,14	12,93
Szenario B	81.215	35.000	22,6	12,2	22,09
Szenario C40	81.215	23.000	24,6	13,28	24,04
Szenario C60	81.215	35.000	32,37	17,48	31,64
Szenario C80	81.215	47.000	37,3	20,15	36,47
Szenario D	81.215	56.550	33,9	18,32	33,15

7.6 Schlussfolgerungen

Die Auswirkungen des Abfalleinsatzes in einem Zementwerk wurden durch die Berechnung von Hg Emissionen in die Luft und die Einbindung ausgewählter Schwermetalle (Cd, Hg, Ni, Pb) in den Klinker abgeschätzt und den Emissionen einer, dem Stand der Technik entsprechenden, Abfallverbrennungsanlage bei gleichem Schwermetalleintrag gegenübergestellt.

Die Berechnungen wurden anhand eines fiktiven Zementwerks mit einer Klinkerproduktionsmenge von 382.000 t_{Klinker} a⁻¹ und einer fiktiven Abfallverbrennungsanlage mit einer Kapazität von 81.215 t_{Abfälle} a⁻¹ in 4 Szenarien mit unterschiedlichem Abfalleinsatz, d.h. unterschiedlichem Schwermetalleintrag durchgeführt. Für die Schwermetallbelastung der Abfälle und Transferkoeffizienten in Luft bzw. Wasser (Abfallverbrennung) wurden mit zahlreichen Literaturstellen hinterlegte Mittelwerte angenommen. Transferkoeffizienten in den Klinker bzw. die Abfälle ergeben sich aus Subtraktion der Transferfaktoren für Luft-/Wasser von 1. Durch diese Vorgehensweise wurden demzufolge Schwermetallablagerungen in der Anlage nicht berücksichtigt.

In dieser Gegenüberstellung konnte gezeigt werden, dass bei Einbringung gleicher Hg Mengen in ein Zementwerk und eine Abfallverbrennungsanlage die Hg Emissionen in die Luft aus dem Zementwerk deutlich höher sind als bei Abfallverbrennungsanlagen. Durch Teilstromberechnungen bei der Zementanlage konnte weiters gezeigt werden, dass der Einsatz hochbelasteter Abfälle auf Grund einer Verdünnung der Schwermetallemissionen im gesamten Abgasvolumenstrom möglich ist. In der Abfallverbrennungsanlage werden die Schwermetalle der eingesetzten Abfälle in den Abfällen (Schlacke, Filterkuchen, Asche) konzentriert und deponiert, wohingegen bei Zementwerken eine Aufteilung in die Luft und den Klinker erfolgt. Die Emissionen ins Wasser einer Abfallverbrennungsanlage sind gering.

8 LITERATUR

ANDERL, H; KAUFMANN, K (2002): Thermische Verwertung von Abfallstoffen in der Wirbelschicht 110 MW Reststoffverwertungsanlage RV Lenzing, Österreich. Beitrag zur VÖEB Tagung „Industrielle Mitverbrennung in Österreich- vom Abfall zum Produkt“ am 19.09.2002 in Wien.

BLZ (2000): Anforderungen an Ersatzbrennstoffe aus Abfällen für die Zementindustrie. BLZ Kommunikation und Projektsteuerung GmbH, Otyen erstellt im Auftrag des Ministerium für Umwelt und Verkehr des Landes Baden Württemberg, September 2000.

BÖHMER, S; GRECH, H; ROLLAND, C; ZETHNER, G; SCHWAIGER, E (2002): Behandlung von Schlämmen aus der Zellstoff und Papierindustrie. Studie im Auftrag des BMLFUW August 2002.

BÖHMER, S; POUPA, S; SZEDNYJ, I; WIESENBERGER, H (2002): UBA Arbeiten zum NO_x Reduktionspotential für die Bereiche Energieversorgung (SNAP 01) und Industrie (SNAP 03 & 04) in Hinblick auf die NEC Richtlinie. Interner Bericht IB 670 des Umweltbundesamts Wien.

BÖHMER, S; RUMPLMAYR, A; RAPP, K; BAUMGARTNER, A (2001): Mitverbrennung von Klärschlamm in kalorischen Kraftwerken. Bericht BE-194 des Umweltbundesamt Wien.

BÖHMER, S; SCHINDLER, I; SZEDNYJ, I; WINTER, B (2003): Stand der Technik bei kalorischen Kraftwerken und Referenzanlagen in Österreich. Monographie M-162. Umweltbundesamt Wien.

BREF (2001): Reference Document on Best Available Techniques in the Cement and Lime Manufacturing Industries. Final BREF of EIPPCB.

BUWAL (1996): NO_x Minderung in Zementwerken – Stand der Technik. Schriftenreihe Umwelt Nr. 274 Luft.

BUWAL (1997): Abfallentsorgung in Zementwerken – Thesenpapier. Umweltmaterialien Nr. 70 Abfälle. Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft, Bern 1997.

BUWAL (1998): Richtlinie Entsorgung von Abfällen in Zementwerken.

CEMBUREAU (1997): Best Available Techniques for the cement Industry. Cembureau.

CEMBUREAU (2003): Activity Report 2002.

ERHARD, H.S.; SCHEUER, A. (1994): Brenntechnik und Wärmewirtschaft. Beitrag zum VDZ Kongress 1993: Verfahrenstechnik der Zementherstellung = Process technology of cement manufacturing. Verein Deutscher Zementwerke e.V. Düsseldorf; Wiesbaden; Berlin: Bauverlag.

FEHRINGER R.; RECHBERGER H.; BRUNNER P.H (1999): Positivlisten für Reststoffe in der Zementindustrie: Methoden und Ansätze (PRIZMA). TU Wien Institut für Wassergüte und Abfallwirtschaft.

FEHRINGER, R; RECHBERGER, H; PESONEN, H-L.; BRUNNER, P.H. (1997): Auswirkungen unterschiedlicher Szenarien thermischer Verwertung von Abfällen in Österreich (ASTRA). TU Wien Institut für Wassergüte und Abfallwirtschaft.

Freiwillige Selbstverpflichtung der österreichischen Zementindustrie 2001.

GRECH, H.; RUMPLMAYR, A.; SAMMER, G. (1999): Kurzstudie zur Erarbeitung von Kriterien zur Verbrennung von Abfällen in der Zementindustrie. Entwurf vom Dezember 1999.

- GRECH, H; ANGERER, T; SCHEIBENGRAF, M (2001): Bestandsaufnahme der thermischen Entsorgung von verarbeiteten tierischen Proteinen in Österreich. Bericht BE-192 des Umweltbundesamt Wien.
- HACKL, A; MAUSCHITZ, G (1995): Emissionen aus Anlagen der österreichischen Zementindustrie. Zement + Beton Handels- und Werbeges.m.b.H. Wien.
- HACKL, A; MAUSCHITZ, G (1997): Emissionen aus Anlagen der österreichischen Zementindustrie II. Zement + Beton Handels- und Werbeges.m.b.H. Wien.
- HACKL, A; MAUSCHITZ, G (2001): Emissionen aus Anlagen der österreichischen Zementindustrie III. Zement + Beton Handels- und Werbeges.m.b.H. Wien.
- HÄRDITZ, G (2001): Ersatzbrennstoffe – Herstellung, Lagerung und Verwertung. Neuruppin, TK Verlag Karl Thome-Kozmiensky, 2001.
- HARTENSTEIN, A; MAYER, A (1995): SCR Katalysorteknik mit Harnstoff für Industrie- und Heizkraftwerke. In: VGB Kraftwerkstechnik 75 Heft 2, Seite 110-117.
- HAUG, N; SAUTER, G; SAMANT, G (2002): Einsatz der High-Dust-Technologie in der Zementindustrie. VDI Seminar „BAT- und preisorientierte Dioxin-/Rauchgasreinigungstechniken, 19-20.09.2002, München.
- HIMMEL, W (2002): Ersatzbrennstoffe zur thermischen Verwertung bei der Zementherstellung. Beitrag im Konferenzbericht der 6. Depotech Fachtagung Leoben/Österreich/ 20.-22. November 2002.
- KIMMICH, T (2002): Erfahrungen aus der versuchsweisen Mitverbrennung von Substitutbrennstoffen im Block 2 des HKW Wedel. Beitrag zum VDI Seminar: Ersatzbrennstoffe für Industrieanlagen. Dezember 2002 in Neuss.
- KOEBEL, M; ELSENER, M; MARTI, T (2000): Reduzierung von Stickoxiden in Abgasen mittels Harnstoff. Paul Scherrer Institut, Villingen, CH.
- KRATSCHMANN, H.; NISTLER, W (1988): Die Maschinentechnik im Kraftwerk Dürnrohr. In: ÖZE, Jahrgang 41; Heft 9/10 Seite 341-354.
- LORENZ, W; GWOSDZ, W (2001): Trends in der Zementindustrie. Fakten-Analysen-wirtschaftliche Hintergrundinformationen. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe – Hannover.
- LRV (2000): Luftreinhalteverordnung des Schweizer Bundesrates.
- MENZEL, K (1994): Anpassung des Calzinierprozesses an Brennstoffreaktivität und Emissionserfordernisse mit PREPOL MSC: Beitrag zum VDZ Kongress 1993: Verfahrenstechnik der Zementherstellung = Process technology of cement manufacturing. Verein Deutscher Zementwerke e.V. Düsseldorf; Wiesbaden; Berlin: Bauverlag.
- MINISTERIUM FÜR UMWELT UND VERKEHR (2000): Studie zu den abfallwirtschaftlichen und ökologischen Auswirkungen der im Arbeitsentwurf einer Abfallverwertungsvorschrift vertretenen Rechtspositionen. Studie im Auftrag des Ministeriums für Umwelt und Verkehr Baden Württemberg. August 2000.
- NRW (2000): Arbeitshilfe – Stoffflussanalyse bei abfallrechtlichen Beurteilungsfragen. Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein Westfalen, Oktober 2000.
- NRW (2003): Leitfaden zur energetischen Verwertung von Abfällen in Zement-, Kalk- und Kraftwerken in Nordrhein Westfalen. Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein Westfalen, September 2003.

- POMBERGER, R; PINKEL, M (2002): Qualitatives Splitting als Vorbereitung einer Alternativbrennstoffproduktion. Beitrag zur VÖEB Tagung „Industrielle Mitverbrennung in Österreich-vom Abfall zum Produkt“ am 19.09.2002 in Wien.
- RAGOSSNIG, A; NELLES, M; TESCH, H; LORBER, K.E; GRECH, H (1999): Mitverbrennung heizwertreicher Abfallfraktionen in industriellen Feuerungsanlagen. Schriftenreihe Abfall-Umwelt Ausgabe 9.
- RAL (2001): Sekundärbrennstoffe. Gütesicherung RAL GZ 724. Juni 2001.
- SAMANT, G (2003): Telephonische Information. Oktober 2003.
- SAUTER, G; SAMANT, G (2003): Persönliche Informationen im Rahmen eines Firmenbesuchs.
- SCHACHERMAYER, E; BAUER, G; RITTER, E; BRUNNER, H.P. (1995): Messung der Güter- und Stoffbilanz einer Müllverbrennungsanlage. Monographie Band 56 des Umweltbundesamt Wien.
- SKUTAN, S; CENCIC, O (2002): Wie genau sind Schwermetalle in heizwertreichen Müllfraktionen bestimmbar? Beitrag im Konferenzbericht der 6. Depotech Fachtagung Leoben/Österreich/ 20.-22. November 2002.
- SPRUNG, S. (1982): Technologische Probleme beim Brennen des Zementklinkers, Ursache und Lösung. Schriftenreihe der Zementindustrie Heft 43. Beton Verlag Düsseldorf.
- STEINMANN, H.-CH. (2003): Ersatzbrennstoffe für die Zementindustrie. Artikel in „Umweltschutz“ Heft 7-8/2003.
- STUBENVOLL, J (1998): Fachgrundlagen zur Erarbeitung eines BAT Dokuments über Zementherstellung. Interner Bericht IB-580 des Umweltbundesamt Wien. Juni 1998.
- STUBENVOLL, J (2002): Aktualisierung der Kostenberechnungen für sekundäre Entstickungsmaßnahmen, interne Information.
- STUBENVOLL, J; BÖHMER, S; SZEDNYJ, I (2002): State of the Art for Waste Incineration Plants. Schriftenreihe des BMLFUW Band 24/2002.
- ULLMANN (1983): Encyklopädie der technischen Chemie. Band 24 Wachse bis Zündhölzer. Verlag Chemie GmbH Weinheim.
- UMWELTERKLÄRUNG (2001a): Umwelterklärung der Wietersdorfer und Peggauer Zementwerke GmbH. Werk Peggau.
- UMWELTERKLÄRUNG (2001b): Umwelterklärung der Wietersdorfer und Peggauer Zementwerke GmbH. Werk Wietersdorf.
- VDI (2001): Emissionsminderung Zementwerke. VDI Richtlinie 2094 – Entwurf; März 2001.
- VDZ (1994): Verfahrenstechnik der Zementherstellung – Process Technology of cement manufacturing / VDZ Kongress 1993. Verein Deutscher Zementwerke e.V., Düsseldorf. – Wiesbaden, Berlin: Bauverlag 1994.
- VERBUNDGESELLSCHAFT (1996): Umweltbericht.
- WBCSB (2002): 10 cement companies pledge specific actions on 6 high priority issues for sustainable development. World Business Council for sustainable development (WBCSD) Press release.
- WINDSPERGER, A; HINTERMEIER, G; SZEDNYJ, I (2003): Entschwefelungstechnologien – die Situation in Österreich. Bericht BE-204 des Umweltbundesamt. Noch nicht erschienen.
- WORKSHOP (1997): Workshop on Co incineration of waste. Belgirate (Italy) 09-10.10.1997.