

TEXTE

21/2022

Überarbeitung der Emissionsfaktoren für Luftschadstoffe in den Branchen Zementklinkerproduktion und Glasherstellung

Teilbericht – Zementklinkerproduktion

TEXTE 21/2022

Ressortforschungsplan des Bundesministerium für Umwelt,
Naturschutz, nukleare Sicherheit und Verbraucherschutz

Forschungskennzahl 3719 52 1010

FB000678

Überarbeitung der Emissionsfaktoren für Luftschadstoffe in den Branchen Zementklinkerproduktion und Glasherstellung

Teilbericht - Zementklinkerproduktion

von


Dr. Stefan Schäfer, Dr. Johannes Ruppert, Dr. Guido
Furth, Sebastian Schulte
VDZ Technology gGmbH, Düsseldorf


Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Impressum

Herausgeber

Umweltbundesamt
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Tel: +49 340-2103-0
Fax : +49 340-2103-2285
buergerservice@uba.de
Internet : www.umweltbundesamt.de

 [/umweltbundesamt.de](https://www.facebook.com/umweltbundesamt.de)

 [/umweltbundesamt](https://twitter.com/umweltbundesamt)

Durchführung der Studie:

VDZ Technology gGmbH
Toulouser Allee 71
40476 Düsseldorf

Abschlussdatum:

Oktober 2021 // August 2022 Tabelle 11, Seite 60 CH₄- und NMVOC-Werte 2019 korrigiert

Redaktion:

Fachgebiet Emissionssituation V 1.6
Robert Kludt

Publikationen als pdf:

<http://www.umweltbundesamt.de/publikationen>

ISSN 1862-4804

Dessau-Roßlau, Februar 2022

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autorinnen und Autoren.

Kurzbeschreibung: Überarbeitung der Emissionsfaktoren für Luftschadstoffe in den Branchen Zementklinkerproduktion und Glasherstellung

Das Forschungsvorhaben hat das Ziel, für den Bereich der deutschen Zement- sowie Glasindustrie eine qualitätsgesicherte Datengrundlage für die Emissionsberichterstattung beispielsweise zur Umsetzung von internationalen Luftreinhalte- und Klimaschutzvereinbarungen zu schaffen. Das Vorliegen einer aktuellen und belastbaren Datengrundlage auf diesem Gebiet ist erforderlich, um den gegenwärtigen und zukünftigen Berichtspflichten der Bundesrepublik Deutschland beispielsweise auf Grundlage des Übereinkommens von Paris, der Richtlinie (EU) 2016/2284 sowie dem Genfer Luftreinhalteabkommen zu genügen.

In dem vorliegenden Dokument sind die Emissionsfaktoren für die Zementindustrie zusammengefasst.

Referenz:

Schäfer, Stefan; Ruppert, Johannes; Furth, Guido; Schulte, Sebastian. Überarbeitung der Emissionsfaktoren für Luftschadstoffe in den Branchen Zementklinkerproduktion und Glasherstellung: Teilbericht – Zementklinkerproduktion (UBA TEXTE XX/2021, FKZ 3719 52 1010). VDZ Technology gGmbH, Düsseldorf, 2021.

<https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/ueberarbeitung-der-emissionsfaktoren-fuer-0>

Abstract: Review of emission factors for air pollutants in the cement clinker and glass production

The research project aims to create a quality-assured data basis for emissions reporting in the German cement and glass industry, for example for the implementation of international air pollution control and climate protection agreements. The availability of a current and reliable data basis in this field is necessary to meet the current and future reporting obligations of the Federal Republic of Germany, for example on the basis of the Paris Convention, Directive (EU) 2016/2284 and the Geneva Convention on Air Pollution Control.

The following study summarizes the emission factors for the cement industry.

Reference:

Schäfer, Stefan; Ruppert, Johannes; Furth, Guido; Schulte, Sebastian. Review of emission factors for air pollutants in the cement clinker and glass production: Report on cement clinker production (UBA TEXTE XX/2021, FKZ 3719 52 1010). VDZ Technology gGmbH, Düsseldorf, 2021.

<https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/ueberarbeitung-der-emissionsfaktoren-fuer-0>

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	7
Tabellenverzeichnis	7
Abkürzungsverzeichnis.....	8
Zusammenfassung.....	9
Summary	14
1 Zielsetzung, Erkenntnisstand und Auswertekonzept.....	19
2 Zementherstellung.....	23
2.1 Einsatzstoffe.....	25
2.1.1 Rohstoffe.....	25
2.1.2 Brennstoffe	26
2.2 Energie	27
3 Spezifische Emissionen (Emissionsfaktoren).....	28
3.1 Kohlendioxid (CO ₂)	35
3.2 Rohstoff-CO ₂	36
3.3 Brennstoff-CO ₂	38
3.4 Stickstoffoxide (NO _x).....	39
3.5 Schwefeldioxid (SO ₂).....	40
3.6 Anorganische Chlorverbindungen und Fluorverbindungen (HCl, HF)	40
3.7 Ammoniak (NH ₃)	41
3.8 Staub	42
3.9 Spurenelemente.....	46
3.10 Rohmaterial- und brennstoffbedingte Emissionsanteile von Spurenelementen	47
3.11 Organische Emissionen	48
4 Trendanalysen, Häufigkeitsverteilungen, Unsicherheit und Bewertung.....	53
4.1 Trendanalyse des Emissionsfaktors für Kohlendioxid (CO ₂)	54
4.2 Trendanalyse des Emissionsfaktors für Staub, NO _x und andere Parameter	56
4.3 Vergleich der ermittelten Emissionsfrachten mit dem Jahr 2006	58
4.4 Häufigkeitsverteilungen	61
4.5 Datengrundlage und Unsicherheit.....	67
4.6 Vergleich von Emissionsfaktoren und abschließende Bewertung.....	70
5 Quellenverzeichnis	78

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1	Schematische Darstellung des Auswertekonzepts.....	22
Abbildung 2	Schematische Darstellung des Zementherstellungsprozesses vom Steinbruch bis zum Versand [3].....	23
Abbildung 3	CO ₂ -Emissionsfaktoren für Zementklinker	37
Abbildung 4	Korngrößenverteilung von Filterstäuben (interne VDZ-Untersuchungen).....	45
Abbildung 5	Anteile der Spurenelementeinträge aus Rohstoffen und Brennstoffen [14].....	48
Abbildung 6	Trend in den Emissionsfaktoren für CO ₂ (Rohstoff und Brennstoff) .	55
Abbildung 7	a) und b) Trends der Emissionsfaktoren für Staub (Hauptkamin) und NO _x	57
Abbildung 8	a) bis k) Verteilung der Emissionsfaktoren für Zementklinker auf der Grundlage der Datenermittlung für das Jahr 2019	62
Abbildung 9	Ergebnis der Datenerhebung von 39 Ofenanlagen zur Klinkerproduktion zur Bestimmung der Emissionsfrachten und mittleren mengengewichteten Emissionsfaktoren für das Jahr 2019	68

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1	Emissionsfaktoren aus dem Jahr 2019 für Zementklinker und Zementherstellung und Abschätzung der anteiligen Emissionen aus Rohmaterial, Prozess und Brennstoffen.....	10
Tabelle 2	Liste zu untersuchender Luftschadstoffe für die Zementindustrie	20
Tabelle 3	Klinker- und Zementproduktion, Klinker/Zement-Faktor [2]	25
Tabelle 4	Gesamter Brennstoffenergieeinsatz im Jahr 2019 nach Energieträgern gemäß Datenerhebung [3]	26
Tabelle 5:	Die Emissionskomponenten und die zugehörigen Regelwerke	28
Tabelle 6	Emissionsfaktoren für Zementklinker mit Unsicherheitsbereichen auf der Grundlage der Emissionsdaten aus dem Jahr 2019	31
Tabelle 7	Expertenschätzung der anteiligen Emissionen aus Rohmaterial, Prozess und Brennstoffen [14]	34
Tabelle 8	Zusammenstellung der Emissionsfaktoren für Staubemissionen aus den Bereichen Hauptkamin sowie Nebenquellen im Bereich der Klinkerproduktion und Zementproduktion jeweils bezogen auf Klinkerherstellung und Zementherstellung nach Methode 1	44
Tabelle 9	Aufteilung der Emissionsfaktoren für Staub Hauptkamin auf unterschiedliche Größenfraktionen	45
Tabelle 10	Zeitliche Trends der Emissionsfaktoren für Zementklinker.....	53
Tabelle 11	Vergleich der mittleren massengewichteten Emissionsfaktoren der Jahre 2006 und 2019	58
Tabelle 12	Bewertung der Emissionsfaktoren	71

Abkürzungsverzeichnis

BImSchG	Bundesimmissionsschutzgesetz
CKD	Ausgeschleuster Zementofenstaub (Cement Kiln Dust)
DEHST	Deutsche Emissionshandelsstelle
DIN	Deutsches Institut für Normung
EF	Emissionsfaktor
EN	Europäische Norm
EU-ETS	EU Emissions Trading System (EU-Emissionshandelssystem)
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
IPPC	Integrated Pollution Prevention and Control
ISO	International Organization for Standardization
ITEQ	Internationale Toxizitätsäquivalenten
NMVO	Organische Kohlenstoffe ohne Methan (non-methane volatile organic compounds)
NWG	Nachweisgrenze
PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PCB	Polychlorierte Biphenyle
PCCD/F	Dioxine und Furane
SCR	Selective Catalytic Reduction
SNCR	Selective Non Catalytic Reduction
TA Luft	Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft
TOC	Total organic carbon
UBA	Umweltbundesamt
VDI	Verein Deutscher Ingenieure
VDZ	Verein Deutscher Zementwerke

Zusammenfassung

Dieser Teil des Forschungsvorhabens hat das Ziel, für den Bereich der deutschen Zementindustrie eine qualitätsgesicherte Datengrundlage für die Emissionsberichterstattung, beispielsweise zur Umsetzung von internationalen Luftreinhalte- und Klimaschutzvereinbarungen, zu schaffen. Das Vorliegen einer aktuellen und belastbaren Datengrundlage auf diesem Gebiet ist erforderlich, um den gegenwärtigen und zukünftigen Berichtspflichten der Bundesrepublik Deutschland auf Grundlage des Übereinkommens von Paris, der Richtlinie (EU) 2016/2284 sowie dem Genfer Luftreinhalteabkommen zu genügen.

Für folgende Emissionsfrachten bezogen auf die Herstellung von Zementklinker und Zement wurden spezifische massengewichtete mittlere Emissionsfaktoren bestimmt und in ihrer Unsicherheit durch Minimal- und Maximalabschätzungen bewertet:

- ▶ Rohmaterialbedingtes Kohlendioxid (CO₂),
- ▶ Stickstoffoxide (NO_x),
- ▶ Schwefeloxide (SO_x),
- ▶ Kohlenstoffmonoxid (CO),
- ▶ Chlor, angegeben als Chlorwasserstoff (HCl),
- ▶ Fluor, angegeben als Fluorwasserstoff (HF),
- ▶ Ammoniak (NH₃),
- ▶ Staub: sowohl für die Klinkerherstellung als auch die Zementherstellung
- ▶ PM10- und PM2,5-Staubfraktionen,
- ▶ Spurenelemente: Cd, Tl, Hg, Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V, Sn
- ▶ Organischer Gesamtkohlenstoff (Summe C) und Einzelparameter: CH₄, NMVOC, Benzol, PAK, PCB, Dioxine und Furane (PCDD/F) und Benzo(a)pyren

Hierzu wurden im Rahmen einer Datensammlung von 34 Zementwerken mit Klinkerproduktion (39 Ofenanlagen) und 8 Mahlwerken Emissionsdaten aus dem Jahr 2019 erhoben. Sie beruhen auf kontinuierlichen oder in regelmäßigen Abständen wiederholten Emissionsmessungen an den einzelnen Anlagen. Auf Grundlage dieser Werte wurden massengewichtete mittlere Emissionsfaktoren bezogen auf die Klinkerproduktion bzw. Zementproduktion bestimmt. Die Analyse der Daten umfasst eine Unsicherheitsbewertung auf Grundlage von Minimal- und Maximalabschätzungen der mittleren Emissionsfaktoren.

Für die Bestimmung der mittleren Emissionsfaktoren und die Differenzierung zwischen prozess- und energiebedingten Emissionsanteilen wurde ein konkretes Auswertekonzept formuliert. Hiernach wurde die Zusammensetzung der Emissionsanteile aus den Stoffeinträgen durch Rohstoffe- und Brennstoffe, bzw. aus den Prozessbedingungen bei der Zementklinkerherstellung abgeleitet. Grundlage hierfür bilden insbesondere zahlreiche Analysendaten der Inputstoffströme und Ergebnisse von Ofenversuchen, die dem VDZ vorliegen.

Die Werte der ermittelten Emissionsfaktoren sind nachfolgend in **Tabelle 1** zusammenfassend dargestellt:

Tabelle 1 Emissionsfaktoren aus dem Jahr 2019 für Zementklinker und Zementherstellung und Abschätzung der anteiligen Emissionen aus Rohmaterial, Prozess und Brennstoffen

Parameter	Anzahl der Werte	Emissionsfaktor	Einheit	Rohmaterial	Prozess	Brennstoff
Rohstoff- und Brennstoff-CO ₂	39	0,80(5)	kg/kg Klinker	66 %		34 %
Rohstoff-CO ₂ inkl. CKD	35	0,53(3)	kg/kg Klinker	100 %		
Rohstoff-CO ₂ exkl. CKD	berechnet	0,52(5)	kg/kg Klinker	100 %		
Brennstoff-CO ₂ ¹⁾	berechnet	0,27(1)	kg/kg Klinker			100 %
NO _x (als NO ₂)	38	514	mg/kg Klinker		80 %	20 %
SO ₂	39	271	mg/kg Klinker	100 %		
CO	38	1,6	g/kg Klinker	> 95 %		< 5 %
HCl ²⁾	39	5,9	mg/kg Klinker	90 %		10 %
HF ²⁾	34	0,24	mg/kg Klinker	90 %		10 %
NH ₃	38	44	mg/kg Klinker	90 %	10 %	
Staub Klinkerherstellung Hauptkamin	39	3,6	mg/kg Klinker	100 %		
Staub Klinkerherstellung Hauptkamin PM ₁₀	berechnet / s	3,6	mg/kg Klinker	100 %		
Staub Klinkerherstellung Hauptkamin PM _{2,5}	berechnet / s	2,8	mg/kg Klinker	100 %		
Staub Klinkerherstellung Nebenquellen	18 / s	12	mg/kg Klinker	100 %		
Staub Klinkerherstellung gesamt	berechnet / s	16	mg/kg Klinker	100 %		

Parameter	Anzahl der Werte	Emissionsfaktor	Einheit	Rohmaterial	Prozess	Brennstoff
Staub Zementherstellung	26 / s	11	mg/kg Zement	100 %		
Cd	37	1,0	µg/kg Klinker	70 %		30 %
Tl	37	1,0	µg/kg Klinker	80 %		20 %
Hg	39	26	µg/kg Klinker	55 %		45 %
Sb	37	1,8	µg/kg Klinker	60 %		40 %
As	37	1,3	µg/kg Klinker	95 %		5 %
Pb	37	9,2	µg/kg Klinker	65 %		35 %
Cr	38	5,4	µg/kg Klinker	90 %		10 %
Co	37	0,57	µg/kg Klinker	70 %		30 %
Cu	39	11	µg/kg Klinker	60 %		40 %
Mn	38	24	µg/kg Klinker	95 %		5 %
Ni	39	9,2	µg/kg Klinker	85 %		15 %
V	37	1,1	µg/kg Klinker	90 %		10 %
Sn	36	4,3	µg/kg Klinker	85 %		15 %
Summe C (TOC)	35	38	mg C/kg Klinker	> 95 %		< 5 %
CH ₄	10 / s	8,5	mg CH ₄ /kg Klinker	> 95 %		< 5 %
NM VOC	berechnet / s	31	mg C/kg Klinker	> 95 %		< 5 %
Benzol	34	2,5	mg/kg Klinker	100 %		
PAK (nach EPA 610)	14	111	µg/kg Klinker	100 %		

Parameter	Anzahl der Werte	Emissionsfaktor	Einheit	Rohmaterial	Prozess	Brennstoff
PCB (WHO)	31	0,0016	ng TE WHO/kg Klinker	100 %		
PCDD/F (WHO)	35	0,0035	ng TE WHO/kg Klinker	100 %		
Benzo(a)pyren	31	4,9	ng/kg Klinker	100 %		

¹⁾ Der Emissionsfaktor für Brennstoff-CO₂ wurde aus den Rohstoff- und Brennstoff-CO₂-Emissionen durch Abzug des CO₂-Emissionsfaktors für Rohstoff (inkl. ausgeschleustem Zementofenstaub (Cement Kiln Dust, CKD)) berechnet.

²⁾ Die durch den Emissionsfaktor für HCl und HF ausgewiesene Emission erfolgt bei Zementwerken aufgrund der basischen Ofenatmosphäre und des hohen Kalziumgehalts nicht in Säureform als Chlor- oder Fluorwasserstoff, sondern an filtergängigen Feinstaub gebunden.

s) Expertenschätzung (nähere Erläuterung siehe in den jeweiligen Kapiteln)

Für Stickstoffoxide, HCl, HF sowie Ammoniak wurden die anteiligen Emissionen aus Rohmaterial, Prozess und Brennstoffen abgeschätzt.

CKD: Ausgeschleuster Zementofenstaub (Cement Kiln Dust)

Aufgrund von Änderungen in den normativen Anforderungen (siehe DIN 14385) zur Darstellung der Messergebnisse diskontinuierlich bestimmter Parameter werden seit dem Jahr 2019 in Messberichten akkreditierter Messinstitute überwiegend sogenannte Feldblindwerte als kleinste darstellbare Konzentrationen ausgewiesen. Auf die bislang erfolgte Darstellung von Bestimmungsgrenzen [14] wird deshalb verzichtet. Die mittleren Emissionsfaktoren mit ihren jeweiligen Minimal- und Maximalabschätzungen sind in **Tabelle 6** und **Tabelle 8** vollständig dargestellt.

Für die überwiegend rohmaterialbedingten Emissionen von Chlor, Fluor und Ammoniak (HCl, HF, NH₃) wurde ein Emissionsanteil von ca. 90 % für rohmaterialbedingte Emissionen angenommen. Brennstoffbedingte Emissionen ergeben sich hierbei nur in Ausnahmefällen. Prozessbedingte NH₃-Emissionen entstehen in geringerem Maße z. B. im Fall eines Ammoniakschlupfes bei der NO_x-Minderung mittels selektiver nicht-katalytischer Reduktion (SNCR). Im Einzelfall hängen die Beiträge u.U. von besonderen prozesstechnischen, rohmaterial- und brennstoffbedingten Gegebenheiten ab.

Emissionsfaktoren für Kohlendioxid (CO₂) wurden für die Jahre 2005, 2010, 2015 und 2019 auf der Grundlage der verifizierten Daten im Europäischen Emissionshandelssystem (EU-ETS) bestimmt (s. Kapitel 4). Aus den CO₂-Emissionen und der Gesamtklinkerproduktion wurden für diese Jahre mittlere massengewichtete CO₂-Emissionsfaktoren berechnet (s. **Tabelle 10**).

Für Staubemissionen wurde zusätzlich zum Emissionsfaktor des Hauptkamins auch ein Emissionsfaktor für die Summe aller Nebenquellen bestimmt. Die jeweils auf Klinker bzw. Zement umgerechnete Summe aus beiden Faktoren ergibt dann den Emissionsfaktor für Gesamtstaub (jeweils bezogen auf die Klinker- und Zementproduktion (s. **Tabelle 1** und **Tabelle 8**)).

Zwei weitere Emissionsfaktoren, die auf Wunsch des Umweltbundesamtes zusätzlich berücksichtigt wurden, sind die Staubfraktionen PM_{2,5} sowie PM₁₀ des aus dem Hauptkamin der Drehofenanlage emittierten Staubes. Aus einzelnen Untersuchungen des VDZ bezüglich der

Staubkorngrößenfraktionen nach Elektro- und Gewebefiltern wurden die Feinstaubanteile hinsichtlich PM₁₀ und PM_{2,5} quantitativ abgeschätzt (s. **Tabelle 9**).

Aufgrund des Verhaltens der Spurenelemente beim Klinkerbrennprozess sowie der hohen Abscheideleistung der Entstaubungseinrichtungen liegen die Emissionskonzentrationen der Spurenelemente insgesamt auf einem niedrigen Niveau [21]. Dabei werden die Emissionen zum überwiegenden Anteil (zwischen 55 % und 95 %) durch die rohmaterialbedingten Einträge bestimmt.

Auf Grundlage der Umweltdaten der deutschen Zementindustrie aus den Jahren 2005 bis 2019 wurden in dieser Studie mögliche Änderungen in den Emissionsfaktoren untersucht. Signifikante Trends ergaben sich hierbei für die Emissionsfaktoren von Staub und Stickstoffoxiden (NO_x). Der in den ZSE-Daten des Umweltbundesamtes verwendete Emissionsfaktor für NO_x und sein Trend wurden bestätigt.

Der Trend in den CO₂-Emissionsfaktoren für die Jahre 2010 bis 2019 (s. **Abbildung 6**) liegt innerhalb ihres Unsicherheitsbereiches und ist daher statistisch nicht signifikant belegt. Er ist jedoch plausibel vor dem Hintergrund der abgeschätzten historischen Entwicklung seit 1990, einer fortschreitenden Anlagenoptimierung und vor dem Hintergrund des zunehmenden Einsatzes von Alternativbrennstoffen mit biogenem Anteil in der deutschen Zementindustrie. Der aus dem Jahr 2019 bestimmte Wert erscheint realistisch auch für die folgenden Jahre. Effektive Maßnahmen zur CO₂-Reduktion mit Auswirkung auf den CO₂-Emissionsfaktor wurden jedoch in den letzten Jahren weitgehend ausgeschöpft. Grundsätzlich sollten die Emissionsfaktoren und die angesetzten Trends mittelfristig einer Überprüfung unterzogen werden.

Die Emissionen von organischem Gesamtkohlenstoff (Summe C) und Kohlenstoffmonoxid (CO) sind überwiegend rohmaterialbedingt. Die Zusammensetzung der Rohmehlmischung und die Anteile an organischem Kohlenstoff hierin sind durch das jeweilige Ausgangsmaterial der Lagerstätte vorgegeben und unterliegen im Jahresmittel nur geringen Schwankungen. Da gleichzeitig der Rohmehl-Klinkerfaktor nahezu konstant ist, kann davon ausgegangen werden, dass auch die Emissionsfaktoren keinen wesentlichen zeitlichen Veränderungen unterliegen. Die für das Jahr 2019 bestimmten Emissionsfaktoren können deshalb in guter Näherung auch für folgende Jahre angesetzt werden.

Summary

The aim of this part of the research project is to create a quality-assured data basis for emissions reporting in the German cement industry, for example for the implementation of international clean air and climate protection agreements. The availability of an up-to-date and reliable data basis in this area is necessary in order to meet the current and future reporting obligations of the Federal Republic of Germany, for example on the basis of the Paris Agreement, Directive (EU) 2016/2284 and the Geneva Clean Air Agreement.

Specific mass-weighted mean emission factors were determined for the following emission loads related to the production of cement clinker and cement, and their uncertainty was evaluated by minimum and maximum estimates:

- ▶ Raw material carbon dioxide (CO₂),
- ▶ Nitrogen oxides (NO_x),
- ▶ Sulphur oxides (SO_x),
- ▶ Carbon monoxide (CO),
- ▶ Chlorine, specified as hydrogen chloride (HCl),
- ▶ Fluorine, specified as hydrogen fluoride (HF),
- ▶ Ammonia (NH₃),
- ▶ Dust: main stack, other sources clinker production and cement production
- ▶ with a division into PM10 and PM2.5 dust fractions,
- ▶ Trace elements: Cd, Tl, Hg, Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V, Sn
- ▶ Total organic carbon (sum C) and individual parameters: CH₄, NMVOC, benzene, PAH, PCB, dioxins and furans (PCDD/F) and benzo(a)pyrene.

For this purpose, emission data from the year 2019 were collected as part of a data collection of 34 cement plants with clinker production (39 kiln plants) and 8 grinding plants. They are based on continuous or regularly repeated emission measurements at the individual plants. Based on these values, mass-weighted average emission factors related to clinker production were determined. The analysis of the data includes an uncertainty assessment based on minimum and maximum estimates of the mean emission factors.

A concrete evaluation concept was formulated for the determination of the average emission factors and the differentiation between process-related and energy-related emission components. According to this, the composition of the emission fractions was derived from the material inputs by raw materials and fuels, and from the process conditions during cement clinker production. This was based in particular on numerous analysis data of the input material flows and results of kiln tests available to VDZ.

The values of the emission factors determined are summarized below in **Table 1**:

Table 1 Emission factors from 2019 for cement clinker and cement production and estimation of proportional emissions from raw material, process and fuels.

Parameter	Number of values	Emission factor	Unit	Raw material	Process	Fuel
Raw material and fuel CO ₂ incl. CKD	39	0.80(5)	kg/kg clinker	66%		34%
Raw material CO ₂ incl. CKD	35	0.53(3)	kg/kg clinker	100%		
Raw material CO ₂ excl. CKD	calculated	0.52(5)	kg/kg clinker	100%		
Fuel-CO ₂ ¹⁾	calculated	0.27(1)	kg/kg clinker			100%
NO _x (as NO ₂)	38	514	mg/kg clinker		80%	20%
SO ₂	39	271	mg/kg clinker	100%		
CO	38	1.6	g/kg clinker	> 95%		< 5%
HCl ²⁾	39	5.9	mg/kg clinker	90%		10%
HF ²⁾	34	0.24	mg/kg clinker	90%		10%
NH ₃	38	44	mg/kg clinker	90%	10%	
Dust clinker production main stack	39	3.6	mg/kg clinker	100%		
Dust clinker production main stack PM 10	calculated / e	3.6	mg/kg clinker	100%		
Dust clinker production main stack PM 2.5	calculated / e	2.8	mg/kg clinker	100%		
Dust clinker production secondary sources	18 / e	12	mg/kg clinker			
Dust clinker production total	calculated / e	16	mg/kg clinker	100%		

Parameter	Number of values	Emission factor	Unit	Raw material	Process	Fuel
Dust cement production	26 / e	11	mg/kg cement	100%		
Cd	37	1.0	µg/kg clinker	70%		30%
Tl	37	1.0	µg/kg clinker	80%		20%
Hg	39	26	µg/kg clinker	55%		45%
Sb	37	1.8	µg/kg clinker	60%		40%
As	37	1.3	µg/kg clinker	95%		5%
Pb	37	9.2	µg/kg clinker	65%		35%
Cr	38	5.4	µg/kg clinker	90%		10%
Co	37	0.57	µg/kg clinker	70%		30%
Cu	39	11	µg/kg clinker	60%		40%
Mn	38	24	µg/kg clinker	95%		5%
Ni	39	9.2	µg/kg clinker	85%		15%
V	37	1.1	µg/kg clinker	90%		10%
Sn	36	4.3	µg/kg clinker	85%		15%
TOC	35	38	mg C/kg Klinker	> 95%		< 5%
CH ₄	10 / e	8.5	mg CH ₄ /kg Klinker	> 95%		< 5%
NMVOC	calculated / e	31	mg C/kg Klinker	> 95%		< 5%
Benzene	34	2.5	mg/kg clinker	100%		
PAH (per EPA 610)	14	111	µg/kg clinker	100%		
PCB (WHO)	31	0.0016	ng TE WHO/kg clinker	100%		
PCDD/F (WHO)	35	0.0035	ng TE WHO/kg clinker	100%		
Benzo(a)pyrene	31	4.9	ng/kg clinker	100%		

¹⁾The emission factor for fuel CO₂ was calculated from the raw material and fuel CO₂ emissions by subtracting the CO₂ emission factor for raw material (incl. CKD).

²⁾ The emission shown by the emission factor for HCl and HF does not occur in acid form as hydrogen chloride or hydrogen fluoride at cement plants due to the basic kiln atmosphere and the high calcium content, but is bound to filterable particulate matter.

e) expert estimate (for further explanation see the respective chapters)

For NO_x, HCl, HF and NH₃, the proportional emissions from raw material, process and fuels were estimated.

Because of changes in the normative requirements (see DIN 14385) for the presentation of measurement results of discontinuously determined parameters, so-called field blank values are predominantly shown in reports of accredited measurement bodies as the smallest concentrations to be indicated since 2019. For this reason, the previous specification of limits of determination [14] has been dispensed with. The actual emission factor lies between zero and the value of the maximum estimate. The average emission factors with their respective minimum and maximum estimates are shown in full in **Tabelle 6** and **Tabelle 8**.

For the predominantly raw material-related emissions of chlorine, fluorine and ammonia (HCl, HF, NH₃), an emission share of approx. 90 % was assumed for raw material-related emissions. Fuel-related emissions result only in exceptional cases. Process-related NH₃ emissions arise to a lesser extent, e.g. in the case of ammonia slip during NO_x reduction by means of selective non-catalytic reduction (SNCR). In individual cases, the contributions may depend on special process-related, raw material-related and fuel-related conditions.

Emission factors for carbon dioxide (CO₂) could be determined for the years 2005, 2010, 2015 and 2019 on the basis of verified data in the European Emissions Trading System (EU-ETS, see chapter 4). Based on CO₂ emissions and total clinker production, it was possible to estimate average mass-weighted CO₂ emission factors for the years 2005, 2010, and 2015, which are comparable to the value for the reference year 2019 (see **Tabelle 10**).

For dust emissions, an emission factor for the other sources was determined in addition to the emission factor for the main stack. The sum of the emission factors for the main stack and the other sources then results in the emission factor for total dust (in each case based on clinker and cement production (see **Table 1** and **Tabelle 8**)).

Two further emission factors, which should also be taken into account, are the emission factors of the dust fractions PM_{2.5} and PM₁₀. From individual investigations of the VDZ regarding the dust particle size fractions after electrostatic precipitators and fabric filters, the fine dust fractions were quantitatively estimated with regard to PM₁₀ and PM_{2.5} (see **Tabelle 9**).

Due to the behaviour of trace elements during the clinker burning process and the high separation efficiency of the filter systems, the emission concentrations of trace elements are on a low level overall [21]. The emissions are predominantly (between 55 % and 95 %) determined by the raw material-related inputs.

Based on environmental data of the German cement industry from the years 2005 to 2015, which are available at the VDZ, possible changes in the emission factors were investigated. Significant trends were only found for the emission factors of dust and nitrogen oxides (NO_x). The emission factors for NO_x used in the ZSE data of the Umweltbundesamt (UBA) and their trend were confirmed.

The trend in the CO₂ emission factors for the years 2010 to 2019 lies within their uncertainty range and is therefore not statistically significant. However, it is plausible against the background of the estimated historical development since 1990, progressive plant optimization and against the background of the increasing use of alternative fuels with biogenic content in the German cement industry. The value determined for 2019 appears realistic for the following years as well.

However, effective CO₂ reduction measures with an impact on the CO₂ emission factor have been largely exhausted in recent years. In principle, the emission factors and the trends applied should be reviewed in the mid-term.

Emissions of total organic carbon (TOC) and carbon monoxide (CO) are almost exclusively raw material-related. The composition of the raw meal mixture and the proportions of organic carbon therein are determined by the respective feedstock of the deposit and are subject to only minor yearly fluctuations. Since at the same time the raw meal clinker factor is almost constant, it can be assumed that the emission factors are also not subject to any significant changes over time. The emission factors determined for the year 2019 can therefore also be applied for the following years in a good approximation.

1 Zielsetzung, Erkenntnisstand und Auswertekonzept

Neben der Ermittlung der Emissionsfaktoren für die Glasindustrie (s. UBA-Teilbericht 2020 (HVG, Glasindustrie)) hat das Forschungsvorhaben das Ziel, auch für den Bereich der deutschen Zementindustrie eine qualitätsgesicherte Datengrundlage für die Emissionsberichterstattung, beispielsweise zur Umsetzung von internationalen Luftreinhalte- und Klimaschutzvereinbarungen, zu schaffen. Das Vorliegen einer aktuellen und belastbaren Datengrundlage auf diesem Gebiet ist erforderlich, um den gegenwärtigen und zukünftigen Berichtspflichten der Bundesrepublik Deutschland beispielsweise auf Grundlage des Übereinkommens von Paris, der Richtlinie (EU) 2016/2284 sowie dem Genfer Luftreinhalteabkommen zu genügen.

Bei der vorliegenden Studie handelt es sich weitestgehend um die Fortführung der Studie aus dem Jahr 2009 [14], bei der seinerzeit Emissionsfaktoren für das Referenzjahr 2006 ermittelt wurden. Für einen besseren Vergleich der beiden Studien wurde die aktuelle Studie ähnlich strukturiert und wo es möglich war, Textpassagen, die unverändert gültig sind, übernommen. Die Umweltdaten der Deutschen Zementindustrie werden durch den VDZ regelmäßig erfasst und systematisch dargestellt [3]. Diese Veröffentlichung bildet einen weiteren Ausgangspunkt für die Beschreibung von spezifischen Emissionsfaktoren in dieser Studie insbesondere für die thematische Einführung zu einzelnen Stoffparametern.

Das Brennen von Zementklinker und damit die Herstellung von Zement sind energie- und materialintensive Herstellungsprozesse. Von daher ist es nachvollziehbar, dass weiterhin ein erhöhter Informationsbedarf bezüglich der möglichen Auswirkungen der Herstellung von Zement auf die Umwelt besteht. Um dabei dem fortgeschrittenen Stand der Zementherstellungstechnik Rechnung zu tragen, ist es nötig, entsprechende Abschätzungen und Berichte auf der Grundlage von aktuellen Daten zu erbringen. Dies gilt insbesondere dann, wenn auf der Grundlage solcher Daten Problem- oder Handlungsfelder identifiziert und bewertet werden sollen. Der Stand der Luftreinhalte-technik in der deutschen Zementindustrie hat sich in den vergangenen Jahren weiterhin verbessert [10]. Daher ist es zielführend auf aktuelle Datensätze zur Bewertung des Emissionsverhaltens von Drehofenanlagen der Zementindustrie zurückzugreifen.

Die Emissionsfaktoren werden durch Auswertung von Messberichten, einer detaillierten Datenabfrage, den verifizierten CO₂-Emissionsberichten der deutschen Zementindustrie und aus den Umweltdaten der deutschen Zementindustrie für das Jahr 2019 ermittelt [3]. Darüber hinaus werden die Trends der Emissionsfaktoren auf der Grundlage der im VDZ verfügbaren Umweltdaten der deutschen Zementindustrie für die Jahre 2005, 2010 und 2015 dargestellt, um diese mit den bisher im Umweltbundesamt verwendeten Emissionsfaktoren zu vergleichen. Im Falle von Unterschieden werden mögliche Ursachen für die Veränderungen bei den spezifischen Emissionen aufgezeigt. Sollten in Zeitreihen für die Jahre 2005, 2010 und 2015 für einzelne Parameter Unplausibilitäten erkennbar sein, werden diese dokumentiert und Verbesserungsvorschläge erarbeitet.

Um die Konsistenz zur bisherigen Methodik der Emissionsberichterstattung sicherzustellen, werden mittlere massengewichtete Emissionsfaktoren für folgende Aktivitäten ermittelt:

- ▶ Herstellung von Zementklinker

Und hinsichtlich der Staubemissionen zusätzlich:

- ▶ Herstellung von Zement

Als grundsätzlich relevant wurden im Zusammenhang mit dem hier durchgeführten Forschungsvorhaben die Emissionen folgender (s. **Tabelle 2**) Komponenten betrachtet:

Tabelle 2 Liste zu untersuchender Luftschadstoffe für die Zementindustrie

Schadstoff	Kürzel	Schadstoff	Kürzel
Kohlendioxid	CO ₂	Zinn	Sn
Stickstoffoxide	NO _x	Kobalt	Co
Kohlenmonoxid	CO	Vanadium	V
Schwefeldioxid (SO _x) als SO ₂	SO _x	Mangan	Mn
Fluor, angegeben als Fluorwasserstoff	HF	flüchtige organische Verbindungen (ohne Methan)	NMVOC
Chlor, angegeben als Chlorwasserstoff	HCl	Gesamtkohlenstoff	Gesamt-C
Ammoniak	NH ₃	Methan	CH ₄
Staub (gesamt)	STB	Benzol	Benzol
Feinstaub 10 µm	PM 10	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe	PAK
Feinstaub 2,5 µm	PM 2,5	Benzo(a)pyren	BaP
Quecksilber	Hg	Benzo(b)fluoranthren	BbF
Blei	Pb	Benzo(k)fluoranthren	BkF
Cadmium	Cd	Indeno(1,2,3-cd)pyren	InP
Kupfer	Cu	Polychlorierte Biphenyle	PCB
Nickel	Ni	Polychlorierte Dioxine und Furane	PCDD/F
Chrom	Cr	Black Carbon (elementarer Kohlenstoff als Anteil von PM 10)	BC
Antimon	Sb	Lachgas	N ₂ O
Arsen	As	Per- und polyfluorierte Alkylverbindungen	PFAS
Thallium	Tl		

Für eine Vielzahl der in der **Tabelle 2** genannten Parameter existieren bereits Messverpflichtungen für die deutschen Zementwerke. Aus diesem Grund liegen entsprechende Kenntnisse vor, so dass Emissionsfaktoren berechnet werden können. Darüber hinaus gibt es aber auch Komponenten, für die die derzeit vorliegende Datendichte nicht so hoch ist (z. B. CH₄, PAK, Feinstaub (PM 10, PM 2,5)). Aufgrund der vorliegenden Daten und der Auswertung von zusätzlichen Messergebnissen können jedoch Emissionsfaktoren abgeschätzt werden. Alle Emissionsfaktoren werden durch Minimal- und Maximalabschätzungen hinsichtlich ihrer Unsicherheiten bewertet.

Für und elementarer Kohlenstoff als Anteil von PM 10 (Black Carbon) sowie Per- und polyfluorierte Alkylverbindungen liegen keine Daten vor. Die zumeist nicht nachweisbaren Emissionen von Benzo(b)fluoranthren, Benzo(k)fluoranthren, Indeno(1,2,3-cd)pyren werden im Rahmen der PAK Summenmessungen mitgemessen und sind somit im Emissionsfaktor für PAK enthalten.

Entsprechend ist die Bestimmung eines Emissionsfaktors für diese Komponenten für die Zementindustrie nicht möglich. Freier Kohlenstoff sowie Kohlenstoffverbindungen werden unter den thermischen Bedingungen sowie den gegebenen Verweilzeiten bei der Klinkerproduktion vollständig oxidiert bzw. zersetzt. Somit spielen BC-Emissionen, wie auch PFAS (Per- und polyfluorierte Alkylverbindungen), Benzofluoranthene und Indeno(1,2,3-cd)pyren nur eine untergeordnete Rolle in der Zementindustrie. Eine untergeordnete Rolle spielen auch erfahrungsgemäß die Emissionen von N₂O (Lachgas), da bei den im Zementwerk vorherrschenden thermischen Bedingungen (>900 °C) N₂O in seine Bestandteile (Stickstoff und Sauerstoff) zerfällt. Aus diesem Grund wurden in der Vergangenheit hinsichtlich dieser Komponente nur wenige nicht repräsentative Messungen in Zementwerken durchgeführt. Die vorliegenden Daten reichen für die Ermittlung eines entsprechenden Emissionsfaktors nicht aus.

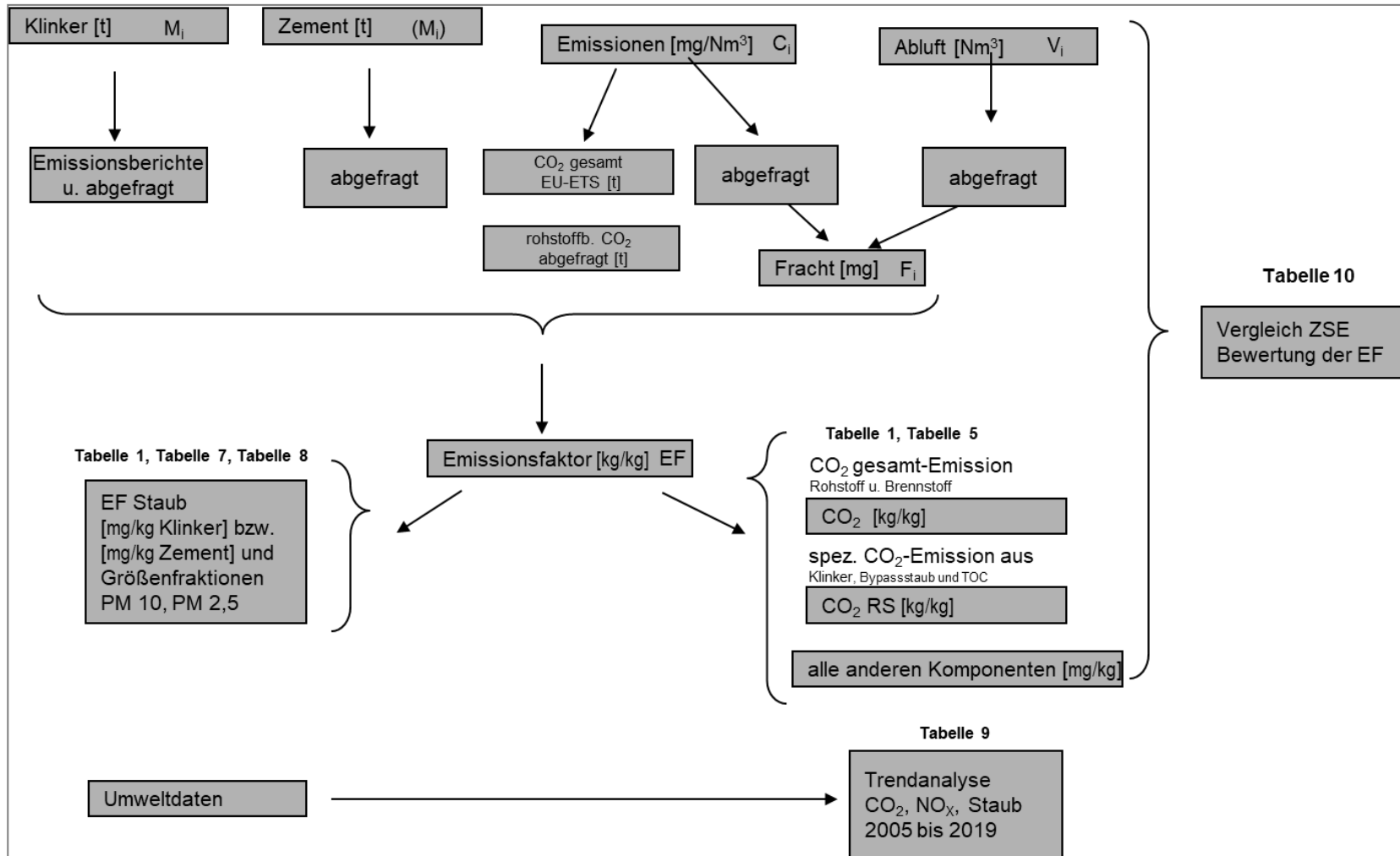
Neben der Ermittlung der Emissionsfaktoren für das Jahr 2019 wird zudem für die einzelnen Komponenten eine Zuordnung zu den rohmaterial- sowie zu den prozessbedingten Emissionen vorgenommen.

Zur Ermittlung der CO₂-Emissionsfaktoren werden die Angaben aus den verifizierten Emissionsberichten des europäischen Emissionshandels (EU-ETS) genutzt.

Für die Analyse und Bewertung von zeitlichen Änderungen der Emissionsfaktoren (Trendanalyse) wird auf Datenmaterial ab 2005 [4, 6, 14, 41] und die langjährige Erfahrung im Bereich der Prozess- und Emissionsmesstechnik zurückgegriffen, über die der VDZ verfügt. Als wesentliche Quelle dienen hierbei die Umweltdaten der deutschen Zementindustrie für die Jahre 2005 bis 2019 [3], Daten aus den durchgeführten Abfragen von 34 Zementwerken und 8 Mahlwerken, zahlreiche Emissionsmessergebnisse (kontinuierlich und diskontinuierlich ermittelte Werte) von akkreditierten Messinstituten sowie verfügbaren Branchenzahlen. Im Besonderen wurden im Kapitel 4.3 (Vor- und Nachher-Abgleich) die Emissionsfaktoren aus dem Vorläuferbericht (Referenzjahr 2006) mit den aktuellen Werten verglichen und diskutiert [14].

Das gesamte Auswertekonzept ist in schematisch zusammengefasst.

Abbildung 1 Schematische Darstellung des Auswertekonzepts.



Folgende Abkürzungen werden verwendet: EF: massengewichteter Emissionsfaktor, F_i : Emissionsfracht, M_i : Klinker- bzw. Zementmenge, F_i Emissionsfracht, C_i : Emissionskonzentration, V_i : spezifische Abluft, RS: Rohstoff

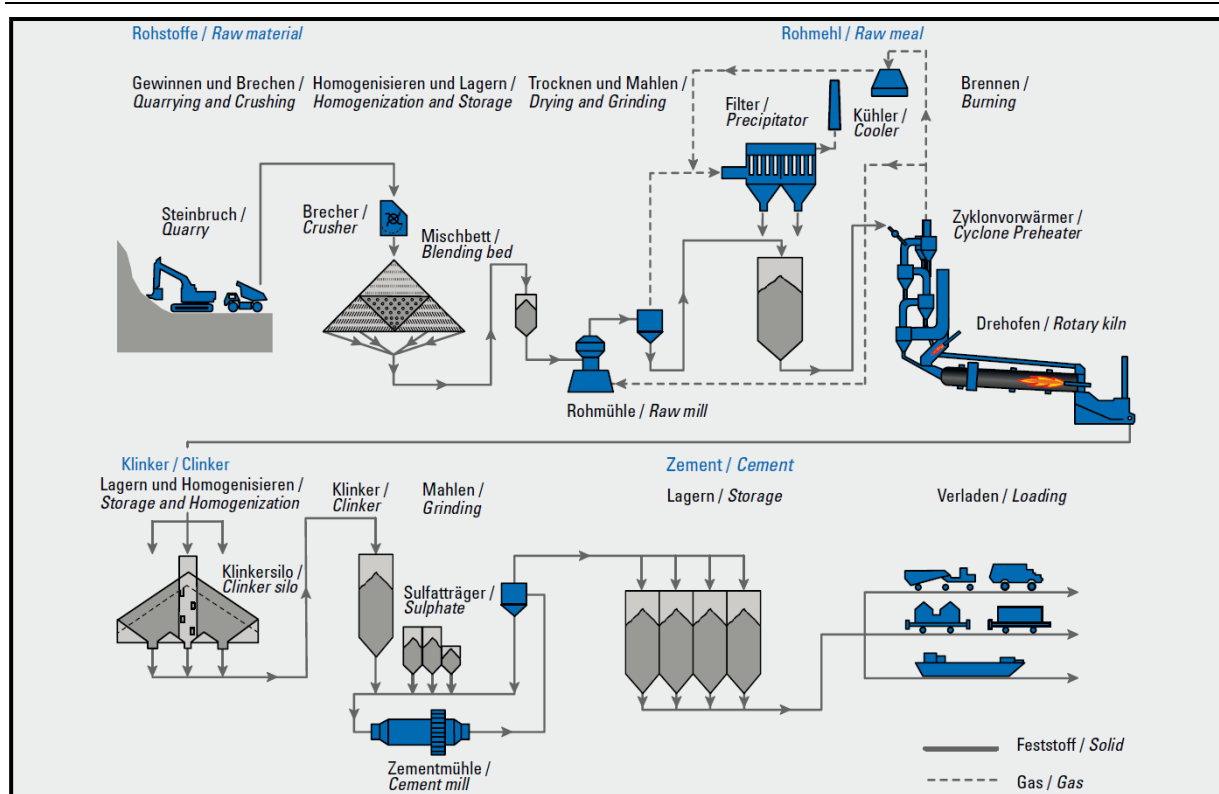
Quelle: eigene Darstellung, VDZ Technology gGmbH

2 Zementherstellung

Zement ist ein Baustoff, der infolge chemischer Reaktionen mit Wasser selbstständig erhärtet und danach sowohl an der Luft als auch unter Wasser fest und raumbeständig bleibt [3, 39, 40].

Zement besteht aus fein gemahlenem Portlandzementklinker und Calciumsulfat (natürlicher Gips, Anhydrit oder Gips aus Rauchgasentschwefelungsanlagen). Darüber hinaus kann Zement andere Hauptbestandteile wie Hüttensand, natürliche Puzzolane (z. B. Trass), Flugasche, Ölschieferabbrand oder Kalkstein enthalten. Eine schematische Darstellung des Herstellungsprozesses zeigt **Abbildung 2**.

Abbildung 2 Schematische Darstellung des Zementherstellungsprozesses vom Steinbruch bis zum Versand [3]



Quelle: eigene Darstellung, VDZ Technology gGmbH

Der so genannte Portlandzementklinker entsteht aus einem Rohstoffgemisch, das hauptsächlich Calciumoxid (CaO), Siliziumdioxid (SiO_2), Aluminiumoxid (Tonerde (Al_2O_3)) und Eisenoxid (Fe_2O_3) enthält. Kalkstein, Kreide und Ton oder deren natürlich vorkommendes Gemisch, der Kalksteinmergel, liefern diese chemischen Bestandteile. Kalkstein und Kreide bestehen aus Calciumcarbonat (CaCO_3). Wesentliche Bestandteile des natürlichen Verwitterungsprodukts Ton sind feinkörnige und glimmerartige Minerale sowie in geringer Menge Quarz und Feldspat als Reste des Ausgangsmaterials. Tonminerale und Feldspat sind Verbindungen von Aluminiumoxid und Siliziumdioxid (Alumosilikate) und Alkalien wie Natrium und Kalium. Das für die Bildung der Schmelze erforderliche Eisenoxid ist als Eisenhydroxid Bestandteil der Tonminerale oder wird als Eisenerz zugesetzt. Damit der Zement die vorgegebenen Qualitätsanforderungen erfüllt, ist eine exakt definierte Rohmaterialzusammensetzung erforderlich. Abweichungen können nur in geringem Umfang toleriert werden [3, 39, 40, 41].

Das Rohstoffgemisch wird in einem Drehrohfen bei einer Temperatur von etwa 1.450°C bis zum Sintern erhitzt. Aus den Ausgangsstoffen bilden sich dabei neue Verbindungen, die so genannten Klinkerphasen.

Das sind bestimmte Calciumsilicate und Calciumaluminat, die dem Zement seine charakteristischen Eigenschaften der Erhärtung in Gegenwart von Wasser verleihen.

Zementklinker wird heute in Deutschland zum überwiegenden Teil nach dem Trockenverfahren in Drehrohröfen mit Zyklonvorwärmer hergestellt. Einen deutlich geringeren Anteil an der Produktion haben Lepol-Öfen mit Rostvorwärmer, die in Deutschland nach dem Halbtrockenverfahren arbeiten. Ca. 1 % der genehmigten Klinkerleistung entfällt auf Schachtofen [2].

Der im Drehrohfen gebrannte Klinker wird anschließend in Zementmühlen unter Zusatz von Calciumsulfat und ggf. weiteren Hauptbestandteilen zu Zement gemahlen. Mit Hilfe des Calciumsulfats wird das Erstarrungsverhalten des Zements gesteuert, damit das Produkt bei der Betonherstellung optimal verarbeitet werden kann. Die weiteren Hauptbestandteile neben Zementklinker sind silikatische, aluminatische oder kalkhaltige Stoffe. Sie tragen zur Erhärtung des Zements bei oder wirken sich günstig auf die physikalischen Eigenschaften des Betons aus [3, 39, 40].

Eine Übersicht über Daten zur Klinker- und Zementproduktion findet sich in **Tabelle 3**. Diese bilden die wesentlichen Bezugsgrößen für die Bestimmung und Anwendung von Emissionsfaktoren für den Bereich der Zementindustrie. Ebenfalls angegeben ist der mittlere Klinker/Zement-Faktor für die deutsche Zementherstellung. Hierbei ist jedoch anzumerken, dass für das Verhältnis zwischen Klinker- und Zementproduktion eines Jahres auf Anlagenebene oder für Deutschland Klinkerverkäufe und -zukäufe bzw. Exporte und Importe sowie Lagerbestandsänderungen innerhalb eines Jahres berücksichtigt werden müssen. Eine Umrechnung von Emissionsfaktoren über den Klinker/Zement-Faktor ist also an die Voraussetzung geknüpft, dass die Klinkerbilanz für das Bezugsjahr ausgeglichen ist. Es dürfen somit netto keine wesentlichen Exporte oder Importe stattfinden und keine wesentlichen Lagerbestandsdifferenzen zwischen Jahresanfang und -ende entstehen. Die Umrechnung von klinkerbezogenen- in zementbezogenen Emissionsfaktoren und umgekehrt sollte deshalb nicht allgemeingültig sondern grundsätzlich nur nach einer Prüfung der Voraussetzungen für den betreffenden Zeitraum erfolgen. Wenn möglich sollten bei der Bestimmung und bei der Anwendung von spezifischen Emissionsfaktoren deshalb immer Produktionsdaten der ursprünglichen Bezugsgröße verwendet werden, z. B. die gesamte Zementproduktion in Deutschland zur Abschätzung der Staubemissionen aus dem Bereich der Zementherstellung über einen zementbezogenen Emissionsfaktor.

Tabelle 3 Klinker- und Zementproduktion, Klinker/Zement-Faktor

Jahr	Produktion Klinker ¹⁾ 1.000 t	Produktion Zement ²⁾ 1.000 t	Klinker/ Zement- Faktor ³⁾
2009	23.232	30.441	0,75
2010	22.996	29.915	0,74
2011	24.775	33.540	0,73
2012	24.581	32.432	0,73
2013	23.127	31.308	0,73
2014	23.871	32.099	0,73
2015	23.355	31.160	0,74
2016	23.423	32.674	0,72
2017	24.802	33.991	0,71
2018	24.469	33.655	0,71
2019	24.578	34.186	0,71

¹⁾ Klinkerproduktion ohne Importe

²⁾ Zementproduktion inkl. Zement aus Importklinker, ab 2015

³⁾ Klinkerproduktion ohne Klinkerexport einschließlich Klinkerimport

Quelle: VDZ, Veröffentlichung: VDZ Zahlen und Daten, Tabelle A2 [2]

2.1 Einsatzstoffe

2.1.1 Rohstoffe

Die wichtigsten Ausgangsstoffe zur Herstellung des Portlandzementklinkers sind Kalkstein oder Kreide und Ton oder deren natürlich vorkommendes Gemisch, der Kalksteinmergel. In Abhängigkeit von der Rohstoffsituation am Standort des Zementwerks kann es erforderlich sein, der Rohstoffmischung reinen Kalkstein, Eisenerz, Sand oder andere Korrekturstoffe zuzusetzen, um fehlende chemische Bestandteile auszugleichen.

Neben natürlichen Rohstoffen können auch alternative Rohstoffe, wie z. B. Kalkschlämme, Gießereialtsande und Flugaschen, eingesetzt werden. Sie enthalten als Hauptbestandteile ebenfalls Siliziumdioxid, Aluminiumoxid, Eisenoxid und/oder Calciumoxid und werden mit den Rohstoffen mengenmäßig so kombiniert, dass die Anforderungen an die vorgegebene Klinkerzusammensetzung erfüllt werden. Die Voraussetzungen, die die stoffliche Zusammensetzung eines alternativen Rohstoffs erfüllen muss, hängen in erster Linie von der vorgegebenen Rohstoffsituation eines Zementwerks, d. h. der Zusammensetzung des Kalkstein- bzw. Mergelvorkommens ab.

Die Zementindustrie bemüht sich darüber hinaus, den Anteil anderer Bestandteile neben Klinker im Zement zu erhöhen. So können die Qualität des Produkts gezielt verändert, die Wirtschaftlichkeit der Herstellung verbessert, natürliche Ressourcen geschont sowie Stoffe aus anderen Prozessen im Sinne des Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetzes sinnvoll verwertet werden.

Als Stoffe, die Zementklinker im Zement ersetzen können, sind in Deutschland in erster Linie Hüttensand (granulierte Hochofenschlacke) und daneben Kalkstein von technischer Bedeutung. Hüttensand entsteht bei der Roheisenherstellung und wird zur Herstellung von Portlandhütten- und Hochofenzementen verwendet.

Der Bedarf an Sulfatträgern, mit denen die Verarbeitungseigenschaften der Zemente gesteuert werden, wird zu ca. 86 % durch natürlichen Gips und/oder natürlichen Anhydrit gedeckt. Bei dem restlichen Anteil handelt es sich um Gips aus Rauchgasentschwefelungsanlagen [3, 39, 40].

2.1.2 Brennstoffe

Brennstoffenergie wird bei der Zementherstellung im Wesentlichen für das Brennen des Zementklinkers aufgewendet. In geringem Umfang wird thermische Energie auch für die Trocknung von Rohstoffen und weiteren Zement-Hauptbestandteilen, wie z. B. Hüttensand, eingesetzt. Die traditionellen Brennstoffe in der Zementindustrie sind seit Mitte der 70er-Jahre Steinkohle und Braunkohle, in geringem Umfang auch schweres Heizöl [3].

Seit 1990 wird ein nennenswerter Teil der Kohle durch Petrolkoks ersetzt. Petrolkoks ist eine kohleähnliche Fraktion des Mineralöls, die bei der Rohölaufbereitung entsteht. Zum Anfahren des Ofens sowie für Trocknungsprozesse werden darüber hinaus leichtes und schweres Heizöl sowie Gas verwendet [3]. Die Gesamtaufstellung der 2019 in der Zementindustrie eingesetzten Energieträger zeigt **Tabelle 4**.

Tabelle 4 Gesamter Brennstoffenergieeinsatz im Jahr 2019 nach Energieträgern gemäß Datenerhebung [3]

Brennstoff	Mio. GJ/a
Steinkohle	7,3
Braunkohle	18,1
Petrolkoks	2,4
Heizöl S	0,2
Heizöl EL	0,7
Erdgas und andere Gase	0,7
Sonstige fossile Brennstoffe	0,4
Fossile Brennstoffe insgesamt	29,9
Alternative Brennstoffe insgesamt	66,1
Thermischer Energieeinsatz insgesamt	96,0

Neben den fossilen Brennstoffen werden heutzutage vermehrt Alternativbrennstoffe beim Klinkerbrennprozess eingesetzt. Zum Einsatz kommen dabei Altreifen, Altöl, Fraktionen aus Industrie- und Gewerbeabfällen, Tiermehle und -fette, aufbereitete Fraktionen aus Siedlungsabfällen, Altholz, Lösungsmittel, Bleicherde, Klärschlamm und geringere Mengen sonstiger Alternativbrennstoffe. Ihr Anteil am gesamten Brennstoffenergieeinsatz der deutschen Zementindustrie betrug 2019 etwa 69 % [3].

2.2 Energie

Zur Herstellung einer Tonne Zement wurden 2019 durchschnittlich 2.772 MJ Brennstoffenergie und 111,9 kWh elektrische Energie eingesetzt [2]. Brennstoffenergie wird im Wesentlichen für das Brennen des Klinkers benötigt; elektrische Energie wird vor allem für die Rohmaterialaufbereitung (ca. 25 %), für das Brennen und Kühlen des Klinkers (ca. 24 %) und für die Mahlung der Zemente (ca. 46 %) verwendet [3].

Der spezifische thermische Energieeinsatz in der Zementindustrie hat sich in den letzten 60 Jahren deutlich verringert. Dies ist vor allem auf Verbesserungen bei der Anlagen- und Verfahrenstechnik zurückzuführen. Nach 1990 hat u. a. die Modernisierung der Zementwerke in den neuen Bundesländern zu einer weiteren Abnahme des spezifischen Brennstoffenergieeinsatzes beigetragen. Bezogen auf die Tonne Zement liegt er seit vielen Jahren zwischen 2.700 und 3.000 MJ [3].

Der Anteil der alternativen Brennstoffe am Energieeinsatz konnte in den letzten 30 Jahren deutlich gesteigert werden. Dadurch nahm der Einsatz fossiler Brennstoffe, wie vor allem Stein- und Braunkohle, stetig ab und macht heutzutage nur noch etwa ein Viertel des Brennstoffenergieeinsatzes aus. Die hohe Energieeffizienz des Zementherstellungsprozesses wird dadurch nicht beeinflusst [4, 6].

Höhere Anforderungen an die Produktqualität sowie Maßnahmen zur Verbesserung des Umweltschutzes waren die wesentlichen Ursachen für den tendenziell steigenden elektrischen Energieeinsatz der letzten Jahrzehnte [26, 30, 41]. Nach einigen Jahren der Stabilisierung, zu der u. a. Verbesserungen in der Mahltechnik beitrugen, stieg der spezifische elektrische Energiebedarf in den letzten Jahren wieder an. Wesentlicher Grund hierfür ist der gestiegene Bedarf an fein aufgemahlenen leistungsstarken Zementen in der Baustoffindustrie [3, 6, 41].

3 Spezifische Emissionen (Emissionsfaktoren)

Die Errichtung und der Betrieb von Zementwerken unterliegen den Bestimmungen des Bundes-Immissionsschutzgesetzes. Je nach Brennstoffeinsatz werden unterschiedliche Anforderungen an die einzuhaltenden Emissionskonzentrationen gestellt [3]. Falls ausschließlich Regelbrennstoffe eingesetzt werden, sind die Regelungen der Technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA-Luft [11]) maßgeblich. Wird ein Teil der Regelbrennstoffe durch Abfälle als Alternativbrennstoffe ersetzt, so gelten zusätzlich die Bestimmungen der 17. Verordnung zum Bundes-Immissionsschutzgesetz [7]. Auf dieser gesetzlichen Basis kann die zuständige Behörde sowohl Messungen aus besonderem Anlass als auch erstmalige und wiederkehrende Messungen anordnen, die nur von zugelassenen Messstellen durchgeführt werden dürfen [3, 39, 40].

Zur Bestimmung der Emissionen stehen dabei sowohl kontinuierliche als auch diskontinuierliche Messverfahren zur Verfügung, die in entsprechenden VDI-Richtlinien und DIN-Normen beschrieben sind und teilweise in der nachfolgenden Tabelle dargestellt sind [3].

Tabelle 5: Die Emissionskomponenten und die zugehörigen Regelwerke

Komponente	Regelwerk
Staub	DIN EN 13284-1:2018 – Ermittlung der Staubmassenkonzentration bei geringen Staubkonzentrationen – Teil 1: Manuelles gravimetrisches Verfahren. VDI 2066 Blatt 1:2006 – Gravimetrische Bestimmung der Staubbelastung
Partikelförmige und filtergängige Staubinhaltsstoffe	VDI 3868 Blatt 1:1994 – Messen der Gesamtemission von Metallen, Halbmetallen und Ihren Verbindungen – Manuelle Messung in strömenden, emittierten Gasen – Probenahmesystem für partikelgebundene und filtergängige Stoffe. DIN EN 14385:2004 – Bestimmung der Gesamtemission von As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl und V
Stickstoffoxide (NO_x)	DIN EN 14792:2017 – Bestimmung der Massenkonzentration von Stickstoffoxiden – Standardreferenzverfahren: Chemilumineszenz
Kohlenmonoxid (CO)	DIN EN 15058:2017 – Bestimmung der Massenkonzentration von Kohlenmonoxid – Standardreferenzverfahren: Nicht-dispersive Infrarotspektrometrie
Schwefeloxide (SO₂)	DIN EN 14791:2017 – Bestimmung der Massenkonzentration von Schwefeloxiden, Standardreferenzverfahren
Anorganische gasförmige Chlorverbindungen (HCl)	DIN EN 1911:2010 – Bestimmung der Massenkonzentration von gasförmigen Chloriden, angegeben als HCl, Standardreferenzverfahren
Anorganische gasförmige Fluorverbindungen (HF)	VDI 2470 Blatt 1:1975 – Messen gasförmiger Fluorverbindungen – Absorptions-Verfahren
Ammoniak (NH₃)	VDI 3878:2017 – Messen von Ammoniak (und dampfförmigen Ammoniumverbindungen) – Manuelles Verfahren
Quecksilber (Hg)	DIN EN 13211:2001 – Manuelles Verfahren zur Bestimmung der Gesamtquecksilber-Konzentration
Sauerstoff (O₂)	DIN EN 14789:2017 – Bestimmung der Volumenkonzentration von Sauerstoff – Standardreferenzverfahren: Paramagnetismus

Komponente	Regelwerk
Kohlendioxid (CO₂)	ISO 12039:2019 – Determination of the mass concentration of carbon monoxide, carbon dioxide and oxygen in flue gas – Performance characteristics of automated measuring systems
Abgasvolumenstrom	DIN EN ISO 16911-1:2013 – Manuelle und automatische Bestimmung der Geschwindigkeit und des Volumenstroms in Abgaskanälen - Teil 1: Manuelles Referenzverfahren
Abgasfeuchte	DIN EN 14790: 2017 – Bestimmung von Wasserdampf in Leitungen, Standardreferenzverfahren
Messanforderungen	DIN EN 15259:2008 – Anforderungen an Messstrecken und Messplätze und an die Messaufgabe, den Messplan und den Messbericht

Dabei sind kontinuierliche Messungen in der Regel automatisiert. Sensoren an den Emissionsquellen erfassen die Konzentrationen der jeweiligen Komponente und diese Werte werden fortlaufend von einem Messwertrechner aufgezeichnet. Kontinuierlich werden hauptsächlich Staub, NO_x, SO₂, CO, Hg, NH₃ sowie die Summe organischer Verbindungen gemessen; die anderen immissionsrechtlich relevanten Parameter werden in der Regel diskontinuierlich auf der Basis von Einzelmessungen bestimmt (s. auch §18, 17. BImSchV [7]). Hierbei werden im Rahmen einer Messkampagne an drei unterschiedlichen Tagen, typischerweise über mindestens 3 Zeiträume von 30 Minuten, an ausgewiesenen Messstellen (Emissionsquellen) die Konzentrationen der jeweiligen Komponente im Abgas bestimmt. Dabei ist der Betriebszustand so einzustellen, dass die Anlage mit der höchsten zugelassenen Leistung und Emissionen betrieben wird. Auf diese Weise wird der sogenannte Halbstundenmittelwert ermittelt. Ausnahmen hiervon sind Spurenelemente, bei denen eine einstündige Messung erfolgt sowie Dioxine und Furane bei denen die Messungen über sechs Stunden laufen. Auch bei diesen Komponenten wird auf diese Weise ein entsprechender auf die Messdauer bezogener Mittelwert bestimmt.

Bei den genannten Verfahren (kontinuierlich sowie diskontinuierlich) wird immer parallel zu den Messungen die Sauerstoffkonzentration im Abgas bestimmt. Dies ist erforderlich, um die Emissionen einheitlich auf eine sogenannte „Bezugssauerstoffkonzentration“ von 10 Vol.-% zu beziehen. Eine Ausnahme bilden Emissionsmessungen hinter Abgasreinigungseinrichtungen. Die dort gemessenen Emissionen werden nur auf den Bezugssauerstoff umgerechnet, wenn der Bezugssauerstoffgehalt größer als 10 Vol.-% ist. Liegt er unterhalb von 10 Vol.-% so beziehen sich die Werte auf den tatsächlichen Sauerstoffgehalt.

Im Rahmen einer Datensammlung wurden für 34 Zementwerke mit Klinkerproduktion (39 Ofenanlagen) und 8 Mahlwerke Emissionsdaten aus dem Jahr 2019 erhoben. Sie beruhen auf kontinuierlichen oder in regelmäßigen Abständen wiederholten (diskontinuierlichen) Emissionsmessungen an den einzelnen Anlagen. Dabei ist darauf zu achten, dass die diskontinuierlich ermittelten Werte im Betriebszustand höchster Emissionen gemessen wurden und somit über den tatsächlichen Jahresmittelwerten liegen. Bei den kontinuierlich ermittelten und abgefragten Emissionskonzentrationen handelt es sich um sogenannte normierte Werte. Diese Werte enthalten bereits die bei der Kalibrierung festgestellte Unsicherheit. Die Bewertung der Unsicherheiten bei der Bestimmung mittlerer spezifischer Emissionsfaktoren aus diesen Daten wird in Kapitel 4.5 beschrieben.

Aufgrund von Änderungen in den normativen Anforderungen zur Darstellung der Messergebnisse diskontinuierlich bestimmter Parameter werden seit dem Jahr 2019 überwiegend sogenannte Feldblindwerte als kleinste darstellbare Konzentrationen ausgewiesen (s. z. B. DIN EN 21877 oder DIN EN 14791 [17, 18]). Bei einer Feldblindwertprobe wird das jeweilige Messequipment (z.B. Filter, Absorptions- und Spüllösungen) zur Probenahmestelle mitgenommen und dort wie eine Probe gehandhabt, ohne aber Probengas zu ziehen. Die anschließende Analyse erfolgt wie bei einer normalen Probe. Bei jeder Probenahmekampagne ist mindestens eine Feldblindwertprobe zu ziehen.

Auf die bislang erfolgte Darstellung von Bestimmungsgrenzen wird deshalb verzichtet.

zeigt die schematische Übersicht über das Auswertekonzept. Die Bestimmung der massengewichteten Emissionsfaktoren basiert auf werksspezifischen Daten hinsichtlich der Klinkermengen M_i und der Emissionsfrachten F_i :

$$EF_i = \frac{F_i}{M_i} \quad (1)$$

Die Emissionsfracht ergibt sich dabei aus werksspezifischen Angaben über die klinkerspezifische Abgasmenge V_i und den jeweiligen Emissionskonzentrationen C_i jeweils bezogen auf 1 m^3 trockenes Abgas im Normzustand mit einem Sauerstoffgehalt von 10 %: Für die Stoffe, deren Emissionen durch Abgasreinigungseinrichtungen gemindert und begrenzt werden, darf die Umrechnung der Messwerte nur für die Zeiten erfolgen, in denen der gemessene Sauerstoffgehalt über dem Bezugssauerstoffgehalt liegt.

$$F_i = C_i \times V_i \quad (2)$$

Kontinuierlich gemessene Emissionskonzentrationen (z. B. Staub, NO_x , SO_2) wurden zuvor in Jahresmittelwerte umgerechnet. Im Fall von diskontinuierlich gemessenen Emissionen wurden Werte aus den jeweiligen Einzelmessungen für das ganze Jahr angesetzt.

Die Emissionsfaktoren wurden für Deutschland als massengewichtete Mittelwerte des Jahres 2019 bezogen auf die produzierte Klinkermenge bestimmt (**Tabelle 6**, Spalte 4) und sind zusammen mit einer Maximal- und Minimalabschätzung dargestellt (**Tabelle 6**, Spalten 6 und 7). Für die Bestimmung der massengewichteten Mittelwerte EF wurde die Summe der Emissionsfrachten für jeden Parameter einzeln jeweils nur auf die Menge Klinker bezogen, für die auch die Emissionsfracht ermittelt werden konnte:

$$EF = \frac{\sum F_i}{\sum M_i} \quad (3)$$

Tabelle 6 Emissionsfaktoren für Zementklinker mit Unsicherheitsbereichen auf der Grundlage der Emissionsdaten aus dem Jahr 2019

Parameter	Anzahl der Werte	massen-gewichteter mittlerer Emissionsfaktor	Einheit	minimal Abschätzung	maximal Abschätzung	Messmethode
Rohstoff- und Brennstoff - CO ₂ inkl. CKD	39	0,80(5)	kg/kg Klinker	0,78(6) -3%	0,82(8) +3%	gemäß EU-Monitoringverordnung
Rohstoff-CO ₂ inkl. CKD	35	0,53(3)	kg/kg Klinker	0,52(8) -1%	0,53(8) +1%	gemäß EU-Monitoringverordnung
Rohstoff-CO ₂ exkl. CKD	berechnet	0,52(5)	kg/kg Klinker	0,52(0) -1%	0,53(0) +1%	b
Brennstoff CO ₂ ¹⁾	berechnet	0,27(1)	kg/kg Klinker	0,26(6) > -2 %	0,27(6) < +2 %	b ¹⁾
NO _x (als NO ₂)	38	514	mg/kg Klinker	459 -11%	579 +13%	konti
SO ₂	39	271	mg/kg Klinker	176 -35%	372 +37%	konti
CO	38	1,6	g/kg Klinker	1,1 -30%	2,2 +39%	konti
HCl ²⁾	39	5,9	mg/kg Klinker	4,3 -28%	7,6 +30%	dis
HF ²⁾	34	0,24	mg/kg Klinker	0,18 -26%	0,32 +30%	dis
NH ₃	38	44	mg/kg Klinker	33 -25%	57 +30%	konti
Staub Hauptkamin	39	3,6	mg/kg Klinker	2,3 -35%	5,0 +40%	konti

Parameter	Anzahl der Werte	massen-gewichteter mittlerer Emissionsfaktor	Einheit	minimal Abschätzung	maximal Abschätzung	Messmethode
Staub Hauptkamin PM10	berechnet / s	3,6	mg/kg Klinker	2,3 -35%	5,0 +40%	b
Staub Hauptkamin PM2,5	berechnet / s	2,9	mg/kg Klinker	1,8 -35%	4,0 +40%	b
Cd	37	1,0	µg/kg Klinker	0,6 -39%	1,5 +48%	dis
Tl	37	1,0	µg/kg Klinker	0,6 -42%	1,5 +50%	dis
Hg	39	26	µg/kg Klinker	22 -17%	31 +18%	konti
Sb	37	1,8	µg/kg Klinker	1,2 -30%	2,3 +31%	dis
As	37	1,3	µg/kg Klinker	0,9 -30%	1,7 +31%	dis
Pb	37	9,2	µg/kg Klinker	5,7 -38%	13,4 +46%	dis
Cr	38	5,4	µg/kg Klinker	3,7 -31%	7,3 +36%	dis
Co	37	0,57	µg/kg Klinker	0,34 -40%	0,84 +48%	dis
Cu	39	11	µg/kg Klinker	8 -28%	14 +33%	dis
Mn	38	24	µg/kg Klinker	16 -33%	33 +41%	dis
Ni	39	9,2	µg/kg Klinker	5,9 -35%	13,0 +42%	dis
V	37	1,1	µg/kg Klinker	0,7 -36%	1,6 +45%	dis

Parameter	Anzahl der Werte	massen-gewichteter mittlerer Emissionsfaktor	Einheit	minimal Abschätzung	maximal Abschätzung	Messmethode
Sn	36	4,3	µg/kg Klinker	2,7 -36%	6,0 +40%	dis
Summe C (TOC)	35	38	mg C/kg Klinker	28 -25%	48 +28%	konti
CH ₄	10 / s	8,5	mg CH ₄ /kg Klinker	n.v.	n.v.	s
NM VOC	berechnet / s	31	mg C/kg Klinker	n.v.	n.v.	b
Benzol	34	2,5	mg/kg Klinker	1,8 -28%	3,4 +33%	dis
PAK (nach EPA 610)	14	111	µg/kg Klinker	64 -42%	164 +48%	dis
PCB (WHO)	31	0,0016	ng TE WHO/kg Klinker	0,0011 -29%	0,0023 +44%	dis
PCDD/F (WHO)	35	0,0035	ng TE WHO/kg Klinker	0,0025 -30%	0,0047 +36%	dis
Benzo(a)-pyren	31	4,9	ng/kg Klinker	4,2 -14%	5,6 +14%	dis

Für die minimale Abschätzung (Spalte 5) wurde die Untergrenze des 95%igen Konfidenzintervalls bestimmt. Entsprechend ergibt sich die maximale Abschätzung (Spalte 6) aus der Obergrenze des 95%igen Konfidenzintervalls. Die in Klammer dargestellte dritte Stelle der CO₂-Emissionsfaktoren ist statistisch nicht signifikant. In Spalte 7 wird angegeben, wie das Messverfahren angewendet wurde (kontinuierlich oder diskontinuierlich).

¹⁾Der Emissionsfaktor für fossiles Brennstoff-CO₂ wurde aus den fossilen Rohstoff- und Brennstoff-CO₂-Emissionen durch Abzug des CO₂-Emissionsfaktors für Rohstoff (inkl. CKD) berechnet. Biogene Kohlenstoffanteile der Brennstoffe sind entsprechend den Vorgaben des europäischen Emissionshandels (EU-EH) nicht enthalten. Aus der Streuung der gebildeten Differenzen könnte eine Unsicherheit von +/- 9 % rechnerische abgeleitet werden. Allerdings unterliegen die genutzten Daten den besonderen Regeln des EU-EH. Bei der Berichterstattung der Zementwerke in Deutschland werden seit vielen Jahren die spezifischen Vorgaben zur Bestimmung und Begrenzung der Unsicherheit erfolgreich umgesetzt. Hiernach werden die Brennstoffmengen zum großen Teil mit einer Unsicherheit von bis zu +/- 1,5 % erfasst. Gleichzeitig kann auf der Basis vielfacher und qualitätsgesicherter Brennstoffanalysen für den hier dargestellten Mittelwert des spezifischen CO₂-Emissionsfaktors eine nur wenig höhere Unsicherheit angenommen werden. Insgesamt wird die in vielen Emissionsberichten maximal zulässige Unsicherheit von +/- 2 % eingehalten.

²⁾Die durch den Emissionsfaktor für HCl und HF ausgewiesene Emission erfolgt bei Zementwerken aufgrund der basischen Ofenatmosphäre und des hohen Kalziumgehalts nicht in Säureform als Chlor- oder Fluorwasserstoff, sondern an filtergängigen Feinstaub gebunden.

b: Werte berechnet

TE WHO: Toxizitätsäquivalent nach WHO

konti: Kontinuierliche Messung (Jahresmittelwerte auf Basis normierter Werte, welche die Messunsicherheit beinhalten)

dis: Diskontinuierliche Messung (Messungen im Betriebszustand maximaler Emissionen)

n.V.: nicht verfügbar, da aus Differenzbildung zwischen Summe-C und NMVOC-Emissionen ermittelt

s: Expertenschätzung (nähere Einzelheiten finden sich in den folgenden Kapitel zur jeweiligen Komponente)

Die Minimal- und Maximalabschätzung sind das Ergebnis einer umfassenden Unsicherheitsbewertung der mittleren Emissionsfaktoren (siehe hierzu **Abschnitt 4.5**).

Zusätzliche Emissionsfaktoren für Staub, auch für den Bereich der Zementherstellung, finden sich in **Tabelle 8**. Die Aufteilung des Emissionsfaktors für Staub Hauptkamin in verschiedene Staubfraktionen ist in **Tabelle 9** wiedergegeben (siehe hierzu **Abschnitt 3.8**).

Die Abschätzung hinsichtlich der Anteile der Emissionsquellen Rohmaterial, Prozess und Brennstoffe an den Gesamtfrachten ist in folgender **Tabelle 7** dargestellt. Die Abschätzung erfolgt ausschließlich für einen mittleren Emissionsfaktor für die Zementherstellung in Deutschland. Im Einzelfall hängen die Beiträge u.U. von besonderen prozesstechnischen, rohmaterial- und brennstoffbedingten Gegebenheiten ab. Für die Spurenelemente wurde die Aufteilung aus den anteiligen Einträgen von Spurenelementen aus den Roh- und Brennstoffen in den Klinkerbrennprozess abgeleitet (**Abbildung 5**, [14]).

Tabelle 7 Expertenschätzung der anteiligen Emissionen aus Rohmaterial, Prozess und Brennstoffen [14]

Parameter	Rohmaterial	Prozess	Brennstoff
CO ₂	2019: 67 %		2019: 33 %
NO _x		(80 %)	(20 %)
SO ₂	100 %		
CO ¹⁾	> 95 %		< 5 %
HCl ²⁾	(90 %)		(10 %)
HF ²⁾	(90 %)		(10 %)
NH ₃ ²⁾	(90 %)	(10 %)	
Staub	100 %		
Cd	70 %		30 %
Tl	80 %		20 %
Hg	55 %		45 %
Sb	60 %		40 %
As	95 %		5 %
Pb	65 %		35 %
Cr	90 %		10 %
Co	70 %		30 %
Cu	60 %		40 %
Mn	95 %		5 %
Ni	85 %		15 %

Parameter	Rohmaterial	Prozess	Brennstoff
V	90 %		10 %
Sn	85 %		15 %
Summe C, CH ₄ , NMVOC ²⁾	> 95 %		< 5 %
Benzol, PAK, PCB, PCDD/F, Benzo(a)pyren ³⁾	100 %		

Die Abschätzung erfolgt für einen mittleren Emissionsfaktor für die Zementherstellung in Deutschland 2019. Im Einzelfall hängen die Beiträge u.U. von besonderen prozesstechnischen, rohmaterial- und brennstoffbedingten Gegebenheiten ab. Die Emissionsbeiträge der Spurenelemente wurden aus den rohmaterial- bzw. brennstoffbedingten Einträgen abgeschätzt. Alle Angaben sind auf 5 % gerundet. (...): geschätzte Aufteilung

¹⁾ Aufgrund der optimierten Verbrennungsbedingungen bei der Zementklinkerherstellung kann für mit den Brennstoffen in das Ofensystem eingetragene organische Kohlenstoffverbindungen von einer nahezu vollständigen Oxidation ausgegangen werden. Somit sind die verbleibenden Emissionen von Kohlenstoffmonoxid und organischen Kohlenstoffverbindungen fast ausschließlich rohmaterialbedingt. Für CO, Summe C, CH₄ und NMVOC kann ein brennstoffbedingter Emissionsanteil < 5 % angenommen werden.

²⁾ Für die überwiegend rohmaterialbedingten Emissionen von Chlor, Fluor und Ammoniak (HCl, HF, NH₃) wurde ein Anteil von ca. 90 % abgeschätzt. Brennstoffbedingte Emissionen ergeben sich hierbei nur in Ausnahmefällen. Prozessbedingte Emissionen entstehen in geringerem Maße z. B. im Fall eines Ammoniakschlupfes bei der NO_x-Minderung mittels selektiver nicht-katalytischer Reduktion (SNCR).

³⁾ Organische Kohlenstoffverbindungen aus Brennstoffen wie z.B. Benzol, PAK, PCB, PCDD/F und Benzo(a)pyren werden unter den optimierten Verbrennungsbedingungen im Ofensystem vollständig zerstört, so dass die verbleibenden Emissionen vollständig dem Eintrag organischer Kohlenstoffverbindungen über die Rohstoffe zuzuordnen sind.

3.1 Kohlendioxid (CO₂)

Beim Klinkerbrennprozess wird CO₂ aus dem karbonathaltigen Rohmaterialien (wie z.B. Kalkstein) und aus den eingesetzten kohlenstoffhaltigen Brennstoffen durch Oxidation von Kohlenstoff freigesetzt freigesetzt.

CO₂-Emissionen sind beim Klinkerbrennprozess somit sowohl rohstoff- als auch energiebedingt. Rohstoffbedingte CO₂-Emissionen entstehen bei der Entsäuerung des Kalksteins und haben einen Anteil von etwa ²/₃ an den CO₂-Gesamtemissionen. Energiebedingte Emissionen entstehen sowohl direkt bei der Verbrennung der Brennstoffe als auch indirekt durch den Einsatz von elektrischer Energie [3, 39, 40].

Mit Beginn des Jahres 2005 wurde in der europäischen Union ein Handelssystem für CO₂-Emissionen eingeführt. Der Emissionshandel erstreckt sich auf die direkten CO₂-Emissionen aus der Verbrennung aller Brennstoffe (ohne biogene Anteile) und der Entsäuerung des Kalksteins [1, 3, 9].

Für die Bestimmung des massengewichteten mittleren Emissionsfaktor für Rohstoff- und Brennstoff-CO₂-Emissionen stehen die verifizierten CO₂-Emissionsdaten des Jahres 2019 für Anlagen zur Herstellung von Zementklinker zur Verfügung. Gemäß der 2019 gültigen Monitoring-Verordnung für die Berichterstattung im EU-Emissionshandel sind hierbei direkte CO₂-Emissionen inklusive des fossilen Anteils der CO₂-Emissionen aus Alternativbrennstoffen berücksichtigt. Es ergibt sich ein massengewichteter Mittelwert von 0,80 kg CO₂/t Klinker mit einem relativen Vertrauensbereich von +3 % bis -3 % (**Tabelle 5**).

Indirekte CO₂-Emissionen aus einem mittleren Stromverbrauch von ca. 110 kWh/t Zement [3] und CO₂ aus im Vergleich sehr geringen Brennstoffeinsätzen bei der Zementherstellung in Zementmahlwerken ohne eigene Klinkerherstellung, z. B. zur Trocknung von Zumahlstoffen, sind in diesen Daten und den daraus bestimmten klinkerspezifischen CO₂-Emissionsfaktoren nicht mitberücksichtigt.

Andere klimarelevante Gase (nicht-CO₂), wie z. B. Distickstoffmonoxid (N₂O) oder Methan (CH₄), werden nur in sehr geringem Maße emittiert. Untersuchungen im Rahmen der europäischen Normung zur Treibhausgas-Berichterstattung in Zementwerken haben exemplarisch für zwei Zementwerke gezeigt, dass die Treibhausgaswirksamkeit praktisch vollständig auf emittiertes CO₂ zurückgeht (99,95 %, minimal 99,5 %) [32, 33, 34, 35, 36].

Die für den Bericht ausgewerteten Daten für Kohlenstoffverbindungen im Abgas der Ofenanlagen in Zementwerken bestätigen dieses Ergebnis. Der Anteil von Methan am Treibhauserwärmungspotential kann hieraus berechnet und mit lediglich 0,04 % abgeschätzt werden.

Der ebenfalls sehr geringe Anteil von Kohlenmonoxid (CO) an der Treibhausgaswirkung durch nachfolgende Oxidation zu CO₂ in der Atmosphäre wird mit einem Anteil von 0,3 % an den ausgewiesenen spezifischen CO₂ Emissionen eingeschätzt. Er ist bei der Treibhausgasberichterstattung im europäischen Emissionshandel vollständig erfasst. Hierbei werden nach EU-Monitoringverordnung alle fossilen Kohlenstoffgehalte der Einsatzstoffe bilanziert und als CO₂ ausgewiesen.

3.2 Rohstoff-CO₂

Die je Tonne produzierten Klinker erzeugte rohstoffbedingte CO₂-Emission hängt von der Rohstoffrezeptur ab, variiert aber nur in geringem Maße. Schon in früheren Untersuchungen des VDZ zeigte sich, dass sie in Deutschland ca. 0,53 kg CO₂/kg Klinker bzw. ca. 0,4 kg CO₂/kg Zement [8] beträgt.

Im Rahmen der vorliegenden Studie wurden Daten von allen Werken genutzt, um den Emissionsfaktor als Mittelwert für rohstoffbedingte CO₂-Emissionen für das Jahr 2019 zu bestimmen (**Tabelle 6**). Der massengewichtete mittlere Emissionsfaktor beträgt 0,53 kg CO₂/kg Klinker (inkl. CKD). Die Minimal- und Maximalabschätzung des Mittelwerts ergeben einen Vertrauensbereich von +/- 1 % und bestätigen die in **Abbildung 3** dargestellte geringe Ausdehnung des Wertebereichs. Hintergrund ist die genaue Einstellung von Rohstoffrezepturen, die für die Herstellung von hochwertigem Klinker erforderlich sind.

Die in **Abbildung 3** dargestellte Verteilung der Einzelwerte der CO₂-Emissionsfaktoren erlaubt eine zusätzliche qualitative Einschätzung bezüglich der Verteilung der Emissionsfaktoren.

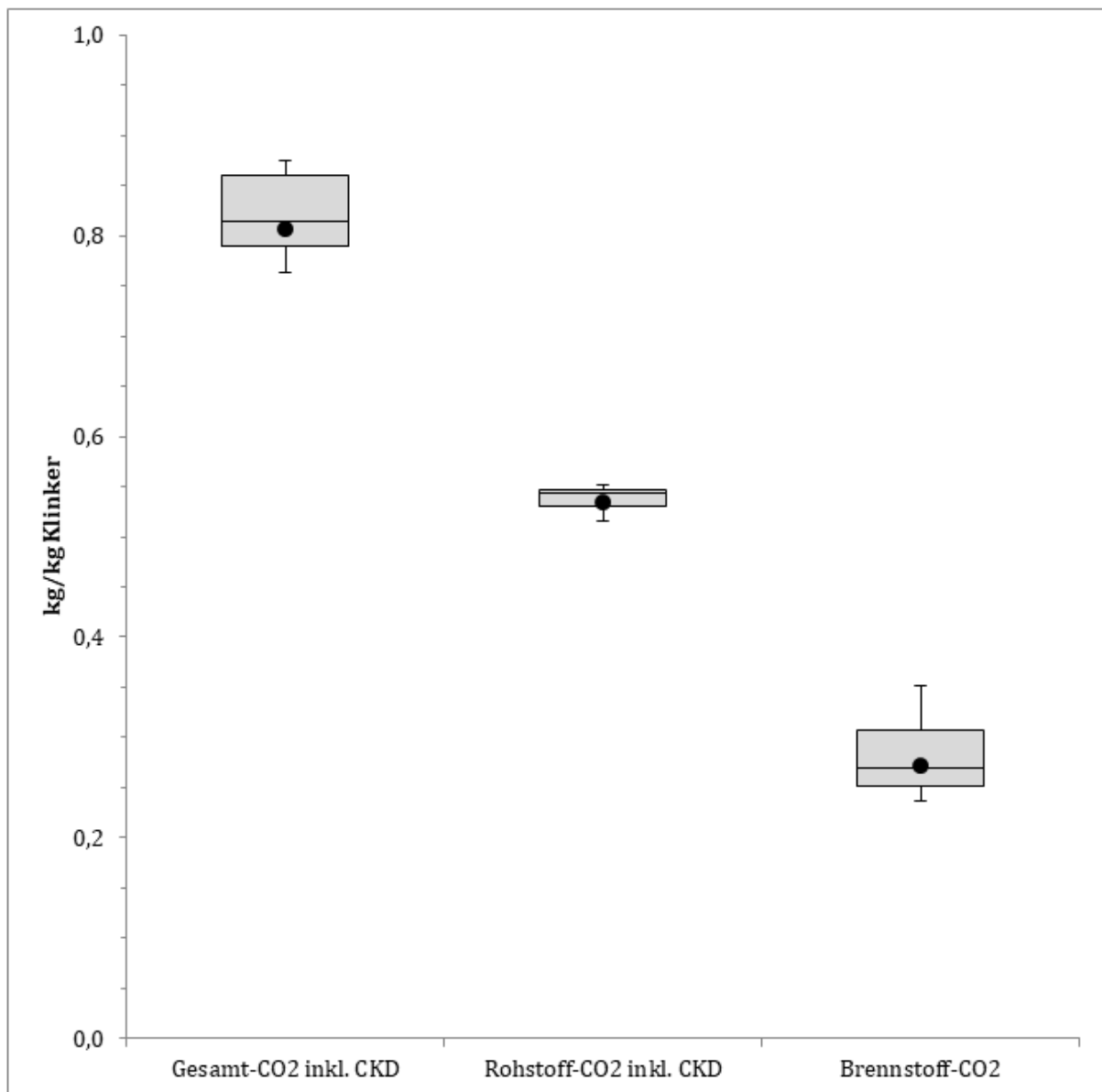
Der rohstoffbedingte CO₂-Emissionsfaktor beinhaltet CO₂ aus Zementofenstaub, insbesondere aus Bypassstaub. Dieser hat den Prozess der Kalzinierung mit der CO₂ Freisetzung aus dem Rohmaterial überwiegend durchschritten. Er wird als Produkt des Klinkerherstellungsprozesses in der Zementherstellung eingesetzt und trägt zur Festigkeitsentwicklung im Zement bei.

In diesem Emissionsfaktor für rohstoffbedingtes CO₂ ist auch der kleine Beitrag von CO₂-Emissionen aus organischen Kohlenstoffverbindungen im Rohmaterial (TOC) berücksichtigt. Dieser Anteil kann nach Standardwerten des internationalen Berichtsprotokolls der Zementindustrie (GCCA Protocol, [37]) mit 0,0114 kg CO₂/kg Klinker abgeschätzt werden.

Der Emissionsfaktor, der in der ZSE-Datenbank ausgewiesen ist (0,53 kg CO₂/kg Klinker) wird auf die Klinkerproduktion bezogen, die mit einem Korrekturfaktor um die Menge an Zementofenstaub (cement kiln dust, CKD) erhöht wird. Für diesen Fall und für einen Vergleich der Emissionsfaktoren ist der hier bestimmte Emissionsfaktor (EF Rohstoff-CO₂ inkl. CKD) zu korrigieren. Hierbei sollte der Korrekturfaktor für die Menge an CKD von 1,015 für eine Umrechnung genutzt werden (EF Rohstoff-CO₂ exkl. CKD). Dieser Korrekturfaktor stammt aus einem Vorgängerprojekt [14]:

$$EF \text{ Rohstoff} - CO_2 \text{ ohne CKD} = \frac{EF \text{ Rohstoff} - CO_2 \text{ inkl. CKD}}{1,015} \quad (4)$$

Abbildung 3 CO₂-Emissionsfaktoren für Zementklinker



Quelle: VDZ eigene Darstellung

Die Grundlage für die Werte sind die verifizierten CO₂-Emissionsdaten für das Jahr 2019 und eine Datenerhebung für die Summe aller rohstoffbedingten CO₂-Emissionen (inkl. CKD). Brennstoff-CO₂ wurde als Differenz berechnet. Dargestellt sind der massengewichtete mittlere Emissionsfaktor (Punkt) und die Verteilung der Einzelwerte. Hierbei begrenzen das erste und dritte Quartil der Verteilung (entsprechend 25 % bzw. 75 % der Einzelwerte) den grau dargestellten Balken. Dieser wird

durch den Medianwert geteilt (horizontale Linie, entsprechend 50 % der Einzelwerte). Die Enden der vertikalen Linien begrenzen das 10 %- bzw. das 90 %-Perzentil der Verteilung. Quelle: eigene Darstellung, VDZ Technology gGmbH

Der resultierende Wert von 0,52(5) kg CO₂/kg Klinker (exkl. CKD), wie er auch in **Tabelle 1** und **Tabelle 6** mit einer relativ kleinen Unsicherheit von +/- 1 % (**Tabelle 6**, Minimal- und Maximalabschätzung 0,520 bis 0,530 kg CO₂/kg Klinker (exkl. CKD)) aufgeführt wird, bestätigt bei Berücksichtigung des Vertrauensbereichs weiterhin den bisher in der ZSE-Datenbank ausgewiesenen festen Emissionsfaktor von 0,53 kg Rohstoff-CO₂/kg Klinker (exkl. CKD) und seine Nutzung zusammen mit einem CKD-Korrekturfaktor zur geringfügigen Erhöhung der Klinkerproduktionsmenge.

Im Rahmen der Auswertung wurde eine zusätzliche Einschätzung für den CKD-Korrekturfaktor vorgenommen. Bei der Abschätzung wurden nach DIN EN 19694-3 [34, 36] für Zementofenstaub (CKD) in der Regel nicht oder kaum entsäuerter Filterstaub aus dem Hauptfilter und überwiegend entsäuerter Bypassstaub oder ähnliche Stäube aus dem Heißbereich der Ofenanlagen unterschieden.

Für Bypassstaub und ähnliche Stäube aus dem Heißbereich wurde eine Menge von 1,8 % bis 1,9 % bezogen auf die Klinkerproduktion abgeschätzt. Der Beitrag zu den rohstoffbedingten CO₂-Emissionen hängt allerdings auch vom Grad der Kalzinierung der Bypassstäube ab. Zum Teil werden diese mit kaum entsäuertem Filterstaub aus dem Hauptfilter gemischt, um einen besseren Transport zu ermöglichen. Unter zusätzlicher Berücksichtigung der anteiligen Kalzinierung dieser Staubmengen von im Mittel 70 % bis 80 % auf der Basis einer Expertenschätzung für 11 Ofenanlagen ergibt sich ein korrigierter kalzinierter Mengenanteil von 1,3 % bis 1,5 %. Im Rahmen der Genauigkeit dieser Schätzung wird deshalb davon ausgegangen, dass der zuvor bestimmte [14] und ebenfalls geschätzte CKD-Korrekturfaktor von 1,015 als weiterhin gültig angenommen werden kann.

Für eine vollständige Berichterstattung der CO₂-Emissionen ist der richtige Mengenbezug zu wählen:

- a) entweder die Klinkerproduktion (ohne CKD), die dann durch Multiplikation mit dem EF Rohstoff-CO₂ inkl. CKD zur vollständigen CO₂-Menge führt, oder
- b) die Klinkerproduktion (ohne CKD), die in der Mengen-Berechnung um den CKD-Korrekturfaktor erhöht wird und dann durch Multiplikation mit dem EF Rohstoff-CO₂ exkl. CKD zur vollständigen CO₂-Menge führt.
- c) Bei unveränderter Anwendung des bisher in der ZSE-Datenbank ausgewiesenen festen Emissionsfaktors von 0,53 kg Rohstoff-CO₂/kg Klinker (exkl. CKD) in Kombination mit einer Mengenkorrektur mit dem CKD-Korrekturfaktor von 1,015 ergibt sich rechnerisch eine geringfügige Überschätzung der Rohstoff-CO₂-Menge von bis zu 1 %. Diese sowie der bisher genutzte feste Emissionsfaktor von 0,53 kg Rohstoff-CO₂/kg Klinker liegen jedoch im Bereich der bestimmten Unsicherheit für die Emissionsfaktoren von Rohstoff-CO₂ (**Tabelle 6**). Im Sinne eines konservativen Vorgehens ergeben diese Faktoren mit sehr hoher Sicherheit eine vollständige Angabe der Rohstoff-CO₂-Mengen.

3.3 Brennstoff-CO₂

Aus der Differenz der spezifischen Gesamt- (Rohstoff und Brennstoff) CO₂-Emissionen (EF_{BS+RS}) und den prozessbedingten spezifischen Emissionen (EF_{RS}) wurde der brennstoffbedingte CO₂-Emissionsanteil (EF_{BS}) bestimmt.

$$EF_{BS} = EF_{BS+RS} - EF_{RS} \quad (5)$$

Die Streuung der werkspezifischen Emissionsfaktoren (s. **Abbildung 3**) spiegelt die unterschiedliche Brennstoffzusammensetzung in einzelnen Werken wider. Hierbei ist darauf hinzuweisen, dass im Jahr 2019 69 % der Feuerungswärmeleistung in der deutschen Zementindustrie durch Alternativbrennstoffe mit unterschiedlichen biogenen Kohlenstoffanteilen gedeckt wurde (s. Abschnitt 2.1.2).

Der resultierende massengewichtete Mittelwert von 0,27 kg CO₂/kg Klinker (ohne biogene Anteile) weist rein rechnerisch einen relativen Unsicherheitsbereich von +9 % bis -9 % auf. Für die Bewertung der Unsicherheit ist allerdings zusätzlich die Unsicherheitsbewertung im zugrundeliegenden Berichtssystem des EU-Emissionshandels zu berücksichtigen. Diese begrenzt die Unsicherheit insgesamt und für den massengewichteten Mittelwert des brennstoffbedingten CO₂-Emissionsfaktors tatsächlich auf +/- 2 % (**Tabelle 6**, Minimal- und Maximalabschätzung und diesbezügliche Fußnote).

3.4 Stickstoffoxide (NO_x)

Für die Umwandlung des Rohstoffgemisches in Portlandzementklinker sind hohe Prozesstemperaturen nötig. Bei diesem Hochtemperaturprozess bilden sich überwiegend prozessbedingt Stickstoffoxide (NO_x). In der Sinterzone des Drehofens müssen die Brennguttemperaturen etwa 1.450 °C betragen. Um sie zu erreichen, sind Gastemperaturen von bis zu 2.000 °C erforderlich [3]. Aus Gründen der Klinkerqualität findet der Brennvorgang unter sauerstoffreichen Bedingungen statt. Bei diesen hohen Sauerstoffkonzentrationen überwiegt die partielle Oxidation des molekularen Stickstoffs der Verbrennungsluft zu Stickstoffmonoxid. Diese Bildung wird auch als thermische NO-Bildung bezeichnet. Die thermische NO-Bildung spielt bei den geringeren Temperaturen in einer Zweitfeuerung (ca. 850 bis 1000°C) keine Bedeutung: hier kann – wie in der Hauptfeuerung auch – der im Brennstoff gebundene Stickstoff zum so genannten brennstoffbedingten NO führen. Die thermische NO-Bildung ist im Vergleich zur brennstoffbedingten NO-Bildung der vorherrschende Bildungsmechanismus beim Klinkerbrennprozess [11, 12].

Die prozessbedingten NO_x-Gehalte im Abgas von Drehofenanlagen würden ohne Minderungsmaßnahmen in den meisten Fällen die seit 2019 geltenden strengeren NO_x-Grenzwerte von 200 mg/m³ übersteigen. Primäre Minderungsmaßnahmen betreffen u.a. eine Vergleichmäßigung und Optimierung des Anlagenbetriebs. Darüber hinaus wurden erhebliche Anstrengungen unternommen, um auf verschiedene Weise die anspruchsvollen NO_x-Grenzwerte einhalten zu können. In 2019 wurden 13 Anlagen mit gestufter Verbrennung und 28 Anlagen mit SNCR-Verfahren (SNCR = selektive nichtkatalytische Reduktion) betrieben. Weiterhin wurden 17 Anlagen mit einer SCR-Anlage (SCR = selektive katalytische Reduktion) ausgestattet (Stand: 31.12.2019), darunter zwei DeCONO_x-Anlagen¹⁾ [3]. Teilweise kommen nach Bedarf in einigen Anlagen die beschriebenen Minderungsmaßnahmen auch parallel zum Einsatz. Aufgrund des Einsatzes dieser modernen Minderungstechniken sind die NO_x-Emissionen der deutschen Zementindustrie in den vergangenen Jahren stetig gesunken. Der resultierende massengewichtete Mittelwert von 514 g NO_x/kg Klinker weist einen relativen Unsicherheitsbereich von lediglich ca. 10 % auf (Tabelle 5, Minimal- und Maximalabschätzung).

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die NO_x-Emissionen überwiegend durch die Bildung von thermischem NO beim Klinkerbrennprozess geprägt sind [11, 12]. Im Abgas von Drehofenanlagen liegen sie zu einem Anteil von etwa 95 % in Form von Stickstoffmonoxid (NO)

und zu etwa 5 % als Stickstoffdioxid (NO₂) vor. Da NO in der Atmosphäre weitgehend zu NO₂ umgewandelt wird, werden die Emissionen als NO₂ pro m³ Abgas angegeben. Dabei liegt das Verhältnis bei ca. 80 % zu 20 % zwischen prozessbedingten und brennstoffbedingten Emissionen.

¹⁾ Dies sind Angaben für das Jahr 2019. Im Jahr 2021 sind mittlerweile 20 Anlagen mit einer katalytischen Abgasreinigungseinrichtung ausgestattet. Darunter sind sowohl die High-Dust- und Low-Dust-Varianten des SCR-Verfahrens vertreten als auch an zwei Ofenanlagen das DeCONOx-Verfahren und in einem Fall eine Lösung mit katalytischen Filterschläuchen. Bei drei weiteren Anlagen wird eine katalytische Abgasreinigungsanlage im kommenden Jahr in Betrieb gehen. Darüber hinaus sind weitere 11 Vorcalcineranlagen in Betrieb, an denen eine gestufte Zweitfeuerung zur Minderung der NO_x-Emissionen betrieben wird bzw. werden kann.

An allen Vorcalcineranlagen wird zusätzlich das SNCR-Verfahren angewendet. Ofenanlagen mit SCR-Anlagen sind zusätzlich mit SNCR-Technologie ausgestattet, mit der bei einem Ausfall der SCR-Anlage die Minderung der NO_x-Emissionen erfolgt. An allen weiteren Ofenanlagen (Anlagen mit Zyklonvorwärmer oder mit Rostvorwärmer) wird bis auf eine Ausnahme ebenfalls das SNCR-Verfahren angewendet. Somit sind diese Minderungsverfahren an insgesamt 34 von 35 Ofenanlagen, die im Jahr 2021 betrieben wurden, installiert. Ab dem Jahr 2022 werden alle Ofenanlagen mit einer der vor genannten Minderungsmaßnahmen ausgestattet sein.

3.5 Schwefeldioxid (SO₂)

Schwefel wird dem Klinkerprozess über die Roh- und Brennstoffe zugeführt [3, 39, 40]. In den Rohstoffen kann der Schwefel lagerstättenbedingt als leichtflüchtiger und schwerflüchtiger Schwefel gebunden vorliegen. Ursache für SO₂-Emissionen von den Drehofenanlagen der Zementindustrie sind die im Rohmaterial enthaltenen leichtflüchtigen Sulfide, die bei der Erwärmung des Ofenmehls bei Temperaturen zwischen 370 °C und ca. 420 °C zu SO₂ oxidiert werden. Die Sulfide kommen überwiegend in Form von Pyrit oder Markasit in den Rohstoffen vor. Aufgrund der in den deutschen Rohstoff-vorkommen auftretenden Sulfidgehalte können die SO₂-Emissionskonzentrationen standortabhängig bis zu 1,2 g/m³ betragen [39]. Die Zementindustrie hat erhebliche Anstrengungen zur Reduzierung der SO₂-Emissionen unternommen. So wird beispielsweise an 11 Ofenanlagen Kalkhydrat zur Minderung der SO₂-Emissionen eingesetzt. [10].

Der mit den Brennstoffen eingetragene Schwefel wird bei der Verbrennung im Drehrohrföfen vollständig zu SO₂ umgewandelt. Dieses SO₂ reagiert im unteren Bereich des Vorwärmers und im ersten Teil des Ofenbereichs zu Alkalisulfaten, die im Klinker gebunden werden [10].

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die SO₂-Emissionen mit 271 mg/kg Klinker fast ausschließlich rohstoffbedingt sind. Der Emissionsfaktor für SO₂ wurde deshalb zu 100 % dem Eintrag durch das Rohmaterial zugeordnet.

Wie in **Kapitel 4.5** beschrieben, ist hervorzuheben, dass die in **Tabelle 6** angegebene Unsicherheit nicht der einzelnen Messunsicherheit entspricht. Vielmehr resultiert die eingeschätzte Unsicherheit des mittleren Emissionsfaktors aus den örtlichen Unterschieden, die sich aufgrund der genutzten Rohmaterialvorkommen ergeben.

3.6 Anorganische Chlorverbindungen und Fluorverbindungen (HCl, HF)

Rohmaterialien und Brennstoffe des Klinkerbrennprozesses enthalten als Nebenbestandteile Chloride [3, 39, 40]. Sie werden beim Verbrennen der Brennstoffe oder Erwärmen des Brennguts freigesetzt und reagieren überwiegend mit den ebenfalls vorhandenen Alkalien aus dem Brenngut unter Bildung von Alkalichloriden. Diese zunächst dampfförmig vorliegenden Verbindungen kondensieren bei Temperaturen zwischen 700 °C und 900 °C am Brenngut und gelangen anschließend - aufgrund des Gegenstromprozesses (Gas und Feststoff werden gegenläufig beim Klinkerbrennprozess transportiert) - erneut in den Drehrohrföfen und verdampfen erneut. Dieser Kreislauf im Bereich zwischen Drehofen und Vorwärmer kann zur Bildung von Ansätzen führen. Über einen Gasabzug (ein sogenannter Gasbypass) am Ofeneinlauf

können Alkalichlorid-Kreisläufe wirkungsvoll reduziert und damit Betriebsstörungen vermindert werden. Der überwiegende Teil der Drehofenanlagen in Deutschland ist mit einem Gasbypass ausgestattet [10].

Gasförmige anorganische Chlorverbindungen werden in den meisten Öfen beim Klinkerbrennprozess nur in sehr geringen Mengen emittiert. Das Auftreten von Chlorwasserstoff (HCl) im Abgas kann aufgrund der basischen Ofengasatmosphäre praktisch ausgeschlossen werden [20].

Werden gasförmige anorganische Chloride im Abgas von Drehofenanlagen nachgewiesen, so ist dies i. Allg. auf feinste Kornfraktionen von Alkalichloriden im Reingasstaub zurückzuführen. Sie können Messgasfilter passieren und werden dann messtechnisch als HCl-Äquivalente erfasst.

Fluor liegt in Drehrohröfen der Zementindustrie zu 90 bis 95 % im Klinker und der Rest in Form des unter den Bedingungen des Brennbetriebs stabilen Calciumfluorids an Staub gebunden vor. Die Emission von Fluorwasserstoff (HF), ist wegen des hohen Calcium-Überschusses praktisch ausgeschlossen [19]. Es können feinste Staubfraktionen von anorganischen Fluorverbindungen das Messgasfilter passieren. Die gemessenen Fluorverbindungen werden dann als HF-Äquivalente angegeben.

Die Aufteilung der Emissionsbeiträge von Rohmaterial und Brennstoff können mit 90 % zu 10 % nur grob abgeschätzt werden. Grundlage für diese Schätzung sind die oben beschriebenen chemischen Verhältnisse in der Ofengasatmosphäre und das Verhältnis der Rohmaterial- und Brennstoffmassenströme. Die jeweiligen Emissionsfaktoren für HCl und HF sind in Tabelle 5 dargestellt.

3.7 Ammoniak (NH₃)

Ammoniak (NH₃) und Ammoniumverbindungen (NH₄⁺-Verbindungen) werden auf zwei Wegen in den Klinkerbrennprozess eingetragen:

- ▶ über das eingesetzte Rohmaterial (Einträge über Brennstoffe spielen praktisch keine Rolle)
- ▶ über das Reduktionsmittel (zumeist Ammoniak- oder Harnstofflösung) für das SNCR- oder SCR-Verfahren.

Bei der Anwendung des SNCR-Verfahrens ist in der Regel nicht mit einer vollständigen Umsetzung des Reduktionsmittels zu rechnen, so dass nicht-umgesetztes NH₃, der so genannte NH₃-Schlupf, in die Emission gelangen kann (bei zu hohen Temperaturen wird NH₃ auch zu NO oxidiert). Darüber hinaus können rohmaterialbedingte NH₃-Emissionen auftreten. Nach Einbringen des Rohmehls in den Vorwärmer kommt es zu einer thermischen Freisetzung aus den Ammoniumverbindungen im Rohmaterial und NH₃ wird mit dem Rohgasstrom aus dem Vorwärmer ausgetragen. Insbesondere in der Tonkomponente der Rohmaterialmischung sind Ammoniumverbindungen enthalten, die die Gehalte in der Kalksteinkomponente der Rohmaterialmischung deutlich überwiegen. Nach Waltisberg [27] wurden in Mergeln beispielsweise Ammoniumgehalte zwischen 185 mg/kg und 533 mg/kg gefunden, die je nach Rohmaterialmischung und Betriebszustand zu vergleichsweise höheren Ammoniakemissionen führen können. Ein Teil der freigesetzten Ammoniumverbindungen bzw. des NH₃ wird bei den im Vorwärmer herrschenden Bedingungen umgesetzt, z.B. durch Reaktionen mit NO oder mit O₂, und gelangt somit nicht in die nachgeschalteten Anlagenteile bzw. in die Emission.

In der Mahltrocknungsanlage wird ein erheblicher Anteil des im Rohgas vorhandenen NH₃ bzw. NH₄⁺ am Rohmehl abgeschieden, so dass bei dieser Betriebsweise zumeist nur niedrige NH₃-

Emissionen auftreten. Im so genannten Direktbetrieb, d.h. wenn die Mahltrocknungsanlagen außer Betrieb sind, treten durch die fehlende Abscheidung von NH_3 am Rohmehl dann deutlich höhere NH_3 -Emissionskonzentrationen auf. Das Rohmehl und zumindest ein Teil der Filterstäube werden in den Prozess zurückgeführt. Nach der Aufgabe des Rohmehls in den Vorwärmer wird das abgeschiedene NH_3 erneut freigesetzt und es bildet sich ein Kreislauf (so genannter äußerer Kreislauf bzw. Ofen/Mahltrocknungskreislauf) aus. Je nach Ausmaß des Kreislaufs kann es zu Anreicherungen von Ammoniumverbindungen im Prozess kommen. Dieser Effekt wird verstärkt durch nicht-umgesetztes NH_3 aus dem SNCR-Verfahren [28, 29]

Die an einer Drehofenanlage der Zementindustrie auftretenden NH_3 -Emissionen bestehen somit aus zwei Anteilen:

- ▶ dem NH_3 -Schlupf (prozessbedingt) und
- ▶ den rohmateriellen Emissionen.

Die Aufteilung der Emissionsbeiträge von rohmateriellen- und prozessbedingten NH_3 -Emissionen kann nur grob abgeschätzt werden, da die rohmateriellen Emissionen von Standort zu Standort sehr stark schwanken können. Die rohstoffbedingten Ammoniakemissionen variieren zum Teil signifikant von Werk zu Werk bzw. Steinbruch zu Steinbruch sowie auch innerhalb eines Steinbruches. Bei der NO_x -Minderung mit den genannten Verfahren (SNCR, SCR) spielen verschiedene prozesstechnische Parameter, wie Temperatur, Verweilzeit für die Reaktion mit Stickstoffmonoxid sowie die erforderliche NO_x -Minderung, eine Rolle, inwiefern NH_3 als Schlupf emittiert wird. Dieser prozesstechnisch bedingte Emissionsanteil wurde zur Aufteilung des Emissionsfaktors (siehe Tabelle 6) zwischen rohmateriellen- und prozessbedingten Emissionen grob mit 10 % abgeschätzt. Diese Abschätzung ist jedoch im Einzelfall nicht gültig, da insbesondere die Beiträge zu den NH_3 -Emissionen stark von der jeweiligen Rohmaterialsituation und den prozesstechnischen Gegebenheiten bei der sekundären NO_x -Minderung abhängen.

3.8 Staub

Für die Erzeugung von 1 t Portlandzement müssen während der Produktion ca. 1,5 bis 1,7 t Rohmaterialien sowie bis zu 0,95 t Klinker oder andere Hauptbestandteile des Zements staubfein gemahlen werden [3]. Wesentliche Emissionsquellen für die staubförmigen Komponenten liegen dabei in den Bereichen der Aufbereitung des Rohmaterials, des Klinkerbrennprozesses sowie der Zementmahlung [10]. Während es in den 50er-Jahren am Kamin von Drehofenanlagen der Zementindustrie noch zu Staubemissionen von bis zu 3.000 mg/m^3 kam, sind diese heute in Deutschland auf 10 mg/m^3 begrenzt.

Für die Staubemissionen wurde zunächst der Emissionsfaktor, der sich aus den Staubfrachten der Hauptkamine (Drehofenabgas) ergibt, bestimmt. Zusätzlich wurden weitere Emissionsfrachten aus Nebenquellen im Bereich der Klinkerherstellung und Emissionswerte für Nebenquellen im Bereich der Zementherstellung bei den Zementwerken erhoben. Basierend auf diesen Werten wurden entsprechende Emissionsfaktoren bestimmt. Staubemissionen von diffusen Quellen (z.B. durch Transport und Umschlagvorgänge) sind hierbei nicht mit erfasst. Diese können jedoch aufgrund von größtenteils geschlossenen Transportfahrzeugen und Lagereinrichtungen sowie installierten Absaugungseinrichtungen bei Umschlagvorgängen als gering eingeschätzt werden.

Der mittlere Emissionsfaktor für Staub aus dem Hauptkamin der Klinkerproduktion wurde auf der Basis der kontinuierlichen Messwerte bestimmt. Die rechnerische Ableitung der

Feinstaubfraktionen PM₁₀ und PM_{2,5} beruhen als Expertenschätzung auf Erfahrungswerten aus Emissionsmessungen (siehe Abbildung 4 und **Tabelle 8**).

Zahlreiche Staubmessungen an gefassten Nebenquellen (Brecher, Mühlen) und Kleinquellen (Silos, Transport und Versand), die vom VDZ durchgeführt wurden, zeigen, dass Werte häufig in einem Konzentrationsbereich von 3 bis 5 mg/m³ Staub liegen. Nach Neubesatz von Schlauchfiltern ergeben sich meist niedrigere Werte im Bereich von <1 bis 2 mg/m³.

Die Bestimmung der Emissionsfaktoren für Staub aus gefassten Nebenquellen beruht soweit verfügbar auf der Angabe von Messwerten und für die überwiegend sehr kleinen Nebenquellen - sofern keine Messwerte vorlagen - auf der Annahme einer Staubkonzentration entsprechend des halben Grenzwerts. Dadurch wird zumeist das Produkt aus 5 mg/m³ als Ersatzwert in Verbindung mit Angaben zu Volumenströmen und Betriebsstunden genutzt. Angesichts der zuvor beschriebenen Erfahrungswerte entspricht das Ergebnis in den allermeisten Fällen einer maximalen Abschätzung.

Die 17. Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (17. BImSchV) sowie die TA Luft legen für die Staubemissionen für Zementwerke einen Emissionswert von 10 mg/m³ fest [7]. Die Einhaltung des in der Genehmigung festgeschriebenen Staubgrenzwertes wird für alle größeren Quellen (Staubmassenströme >3 kg/h, z.B. Hauptkamin inkl. Rohmahlung, Klinkerkühler) durch kontinuierliche quantitative Messung überwacht.

Die Berechnung der mittleren Emissionsfaktoren ergibt sich nach den Gleichungen (1) und (2) (Kapitel 3) aus dem Bezug der Staubfrachten zur Klinkerproduktion bzw. zur Zementherstellung (**Tabelle 8**). Zusätzlich zum Emissionsfaktor, der sich für die Klinkerproduktion aus den Staubfrachten der Hauptkamine ergibt (**Zeile 1 und 2**), wurden auch die Staubemissionen aus den Nebenquellen bezogen auf die Klinkerproduktion und Zementproduktion berücksichtigt (**Zeile 3 und 4**).

Zur Bestimmung möglichst realistischer Emissionsfrachten und zur Vereinheitlichung wurden für die Mittelwertbestimmung in **Tabelle 8** alle Emissionsfaktoren soweit möglich auf der Basis von Messwerten und ersatzweise mit der halben Konzentration des geltenden Grenzwertes berechnet. So ist es möglich, die Werksangaben (Emissionsfrachten und Emissionsfaktoren für die Nebenquellen) miteinander zu vergleichen und in einem Emissionsfaktor zusammenzufassen.

Unter Berücksichtigung eines Klinker/Zement-Faktors, der sich auf die tatsächlichen Produktionsmengen in Deutschland bezieht (vgl. Produktionsmengen in **Tabelle 3**), können die spezifischen mittleren Emissionsfaktoren für den Hauptkamin und für die Nebenquellen (z.B. Zementmühlen) im Bereich der Klinker- und Zementherstellung zu einem mittleren Emissionsfaktor für Staub aus allen gefassten Quellen jeweils bezogen auf die Klinkerproduktion bzw. Zementproduktion zusammengefasst werden (s. **Tabelle 8, Zeile 5 und 6**). Es ergeben sich deshalb jeweils zwei Emissionsfaktoren für die Staubfrachten des Hauptkamins (**Zeile 1 und 2**) und für alle gefassten Quellen (Hauptkamin inklusive Nebenquellen, **Zeile 5 und 6**).

Die mittleren Emissionsfaktoren sind mit der oberen Grenze des 95-%igen Konfidenzintervalls angegeben. Dieser wurde nach dem Bootstrap-Verfahren aus den verfügbaren werkspezifischen Daten bestimmt.

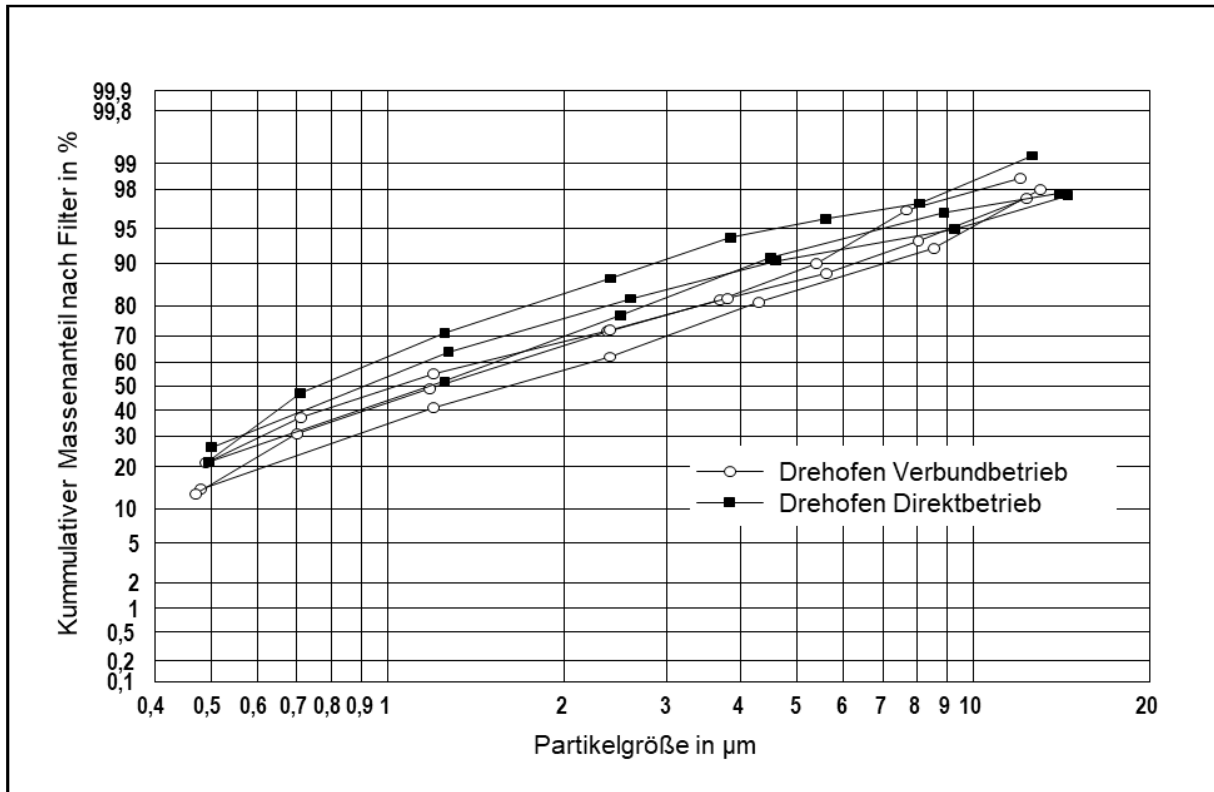
Tabelle 8 Zusammenstellung der Emissionsfaktoren für Staubemissionen aus den Bereichen Hauptkamin sowie Nebenquellen im Bereich der Klinkerproduktion und Zementproduktion jeweils bezogen auf Klinkerherstellung und Zementherstellung

Zeile	Staub aus gefassten Quellen	Bezugsgröße	massengewichteter mittlerer Emissionsfaktor	massengewichteter mittlerer EF + 95%iges Konfidenzintervall ¹⁾	Einheit
1	Klinkerproduktion Hauptkamin (s. Tabelle 5)	Klinkerproduktion	3,6	5,0	mg/kg Klinker
2	Klinkerproduktion Hauptkamin	Zementproduktion	2,6	3,6	mg/kg Zement
Abschätzung von Staub aus Nebenquellen bei der Klinker- und Zementherstellung. Hier Bestimmung anhand verfügbarer Messwerte und Ersatzweise halber Staubgrenzwerte für die Nebenquellen.					
3	Klinker- und Zementproduktion Nebenquellen und Zementmühlen	Klinkerproduktion	27	38	mg/kg Klinker
4	Klinker- und Zementproduktion Nebenquellen und Zementmühlen	Zementproduktion	20	28	mg/kg Zement
Staub bei der Klinker- und Zementherstellung. Summe enthält für die Nebenquellen gemessene Mittelwerte und nach Bedarf Ersatzwerte gemäß der halben Staubgrenzwerte.					
5 = 1+3	Klinker- und Zementproduktion	Klinkerproduktion	31	43	mg/kg Klinker
6 = 2+4	Klinker- und Zementproduktion	Zementproduktion	22	31	mg/kg Zement
Abschätzung von Staub aus gefassten Quellen bezogen auf Klinkerherstellung bzw. Zementherstellung					
7	Klinkerproduktion Hauptkamin und Nebenquellen	Klinkerproduktion	16	22	mg/kg Klinker
8	Zementproduktion Zementmühlen	Zementproduktion	11	15	mg/kg Zement

¹⁾ Maximalabschätzung

Auf Basis von wenigen internen Untersuchungen des VDZ hinter Filtereinrichtungen des Hauptabgasstromes bezüglich der Staubkorngrößenfraktionen wurden die Feinstaubanteile (PM10 und PM2,5) abgeschätzt. Die Korngrößenverteilung der Hauptquellen beruht auf Messergebnissen aus Untersuchungen von Reingasstäuben hinter Elektrofiltern (siehe **Abbildung 4**). Hieraus ist ersichtlich, dass der PM10 Anteil bei ca. 95 % liegt.

Abbildung 4 Korngrößenverteilung von Filterstäuben (interne VDZ-Untersuchungen)



Quelle: eigene Darstellung, VDZ Technology gGmbH

Auch bei Gewebefiltern ist mit einem derart hohen Anteil von PM10 zu rechnen. Konservativ ist daher davon auszugehen, dass der PM10-Anteil bei 100% liegt. Wegen der modernen Filtertechnik im Hauptabgasstrom, die heutzutage in Zementwerken zum Einsatz kommt, kann somit der Anteil $\leq 10 \mu\text{m}$ mit 100 M.-% angegeben werden. Die Fraktion $\leq 2,5 \mu\text{m}$ umfasst dabei etwa 80 M.-% (siehe Abbildung 4 und **Tabelle 9**) und die Fraktion zwischen $2,5 \mu\text{m}$ und $10 \mu\text{m}$ 20 M.-%. Eine quantitative Abschätzung der Feinstaubanteile für die Vielzahl an Nebenquellen kann aufgrund fehlender Informationen nicht angegeben werden.

Tabelle 9 Aufteilung der Emissionsfaktoren für Staub Hauptkamin auf unterschiedliche Größenfraktionen

Staub-fraktionen	Partikelgrößen	Massenanteil	Abschätzung EF Staub Klinkerherstellung Hauptkamin	Einheit
Staub Klinkerherstellung Hauptkamin		100%	3,6	mg/kg Klinker
davon Feinstaub PM10 inklusive PM2,5	$\leq 10 \mu\text{m}$	100%	3,6	mg/kg Klinker
davon Feinstaub PM10 exklusive PM2,5	$\leq 10 \mu\text{m}, \geq 2,5 \mu\text{m}$	20%	0,7	mg/kg Klinker

Staub-fractionen	Partikelgrößen	Massenanteil	Abschätzung EF Staub Klinkerherstellung Hauptkamin	Einheit
davon Feinstaub PM2,5	≤2,5 µm	80%	2,8	mg/kg Klinker

3.9 Spurenelemente

Für das Emissionsverhalten der einzelnen Elemente im Klinkerbrennprozess sind die Eintragsituation, das Verhalten in der Anlage sowie der Abscheidegrad der Entstaubungseinrichtung von Bedeutung. Die mit den Roh- und Brennstoffen dem Brennprozess zugeführten Spurenelemente können in Abhängigkeit von ihrer Flüchtigkeit ganz oder teilweise in den heißen Zonen des Vorwärmers und/oder Drehrohrofens verdampfen, mit den in der Gasphase vorliegenden Bestandteilen reagieren und in den kälteren Bereichen des Ofensystems auf dem Brenngut kondensieren. Je nach Flüchtigkeit und Betriebsbedingungen können sich Kreisläufe ausbilden, die entweder auf Ofen und Vorwärmer beschränkt bleiben oder auch die Mahltrocknungsanlage mit einschließen.

Spurenelemente aus den Brennstoffen gelangen zunächst in die Verbrennungsgase, werden jedoch aufgrund des Rückhaltevermögens von Ofen und Vorwärmer nur in äußerst geringem Maße emittiert [3, 10, 21, 39, 40].

Das Verhalten der Spurenelemente im Klinkerbrennprozess wird hauptsächlich durch die Flüchtigkeit ihrer Verbindungen bestimmt. Dabei sind nicht nur die in den Eintragsstoffen vorliegenden Bindungsformen, sondern ebenso die innerhalb der Ofenanlage neu gebildeten Verbindungen entscheidend. Zur Beurteilung des charakteristischen Verhaltens der Spurenelemente sind durch den VDZ an verschiedenen Stellen des Prozesses (Roh- und Reingas, Mehle, Stäube) teilweise sehr aufwändige Messungen durchgeführt worden. Diese Untersuchungen haben gezeigt, dass eine Unterteilung der Spurenelemente und deren Verbindungen in 4 Klassen (nicht flüchtige, schwer flüchtige, leicht flüchtige und hoch flüchtige) sinnvoll ist [21].

Die nicht flüchtigen und die schwer flüchtigen Elemente haben unter den Bedingungen des Klinkerbrennprozesses praktisch keine Emissionsrelevanz und werden nahezu vollständig in den Klinker eingebunden. Beispiele für nicht flüchtige Schwermetalle sind Arsen, Vanadium, Nickel, Chrom und Kupfer.

Schwer flüchtige Elemente wie Blei und Cadmium reagieren im Bereich zwischen Drehrohrofen und Vorwärmer bevorzugt mit den im Überschuss zur Verfügung stehenden Chloriden und Sulfaten zu schwerflüchtigen Verbindungen [21]. Aufgrund des hohen Oberflächenangebots kondensieren diese Verbindungen bei Temperaturen zwischen 700 °C und 900 °C an den Brenngutpartikeln. Die im Ofen-Vorwärmer-System gespeicherten schwerflüchtigen Elemente werden so im Zyklonvorwärmer wieder abgeschieden und verbleiben praktisch vollständig im Klinker.

Das leicht flüchtige Element Thallium und seine Verbindungen kondensieren im oberen Bereich des Zyklonvorwärmers bei Temperaturen zwischen 450 °C und 500 °C, so dass sich zwischen Vorwärmer, Rohmaterialtrocknung und Abgasreinigungsanlage ein Kreislauf ausbilden kann [22].

Das hoch flüchtige Element Quecksilber und seine Verbindungen werden im Ofen und Vorwärmer nicht abgeschieden. Auf dem Abgasweg kondensieren sie infolge der Abkühlung des

Gases und werden von den Rohmaterialpartikeln teilweise adsorbiert [23]. Dieser Anteil wird im Ofenabgasfilter abgeschieden und in den Prozess zurückgegeben bzw. in bestimmten Betriebsphasen (meistenteils im Direktbetrieb) ausgeschleust und dann i. d. R. dem Zement zugegeben.

Aufgrund des Verhaltens der Spurenelemente beim Klinkerbrennprozess sowie der hohen Abscheideleistung der Entstaubungseinrichtungen liegen die Emissionskonzentrationen der Spurenelemente insgesamt auf einem niedrigen Niveau (siehe Tabelle 5).

Nähere Einzelheiten zum Verhalten von Spurenelementen im Klinkerbrennprozess können darüber hinaus der VDI-Richtlinie 2094 entnommen werden [10].

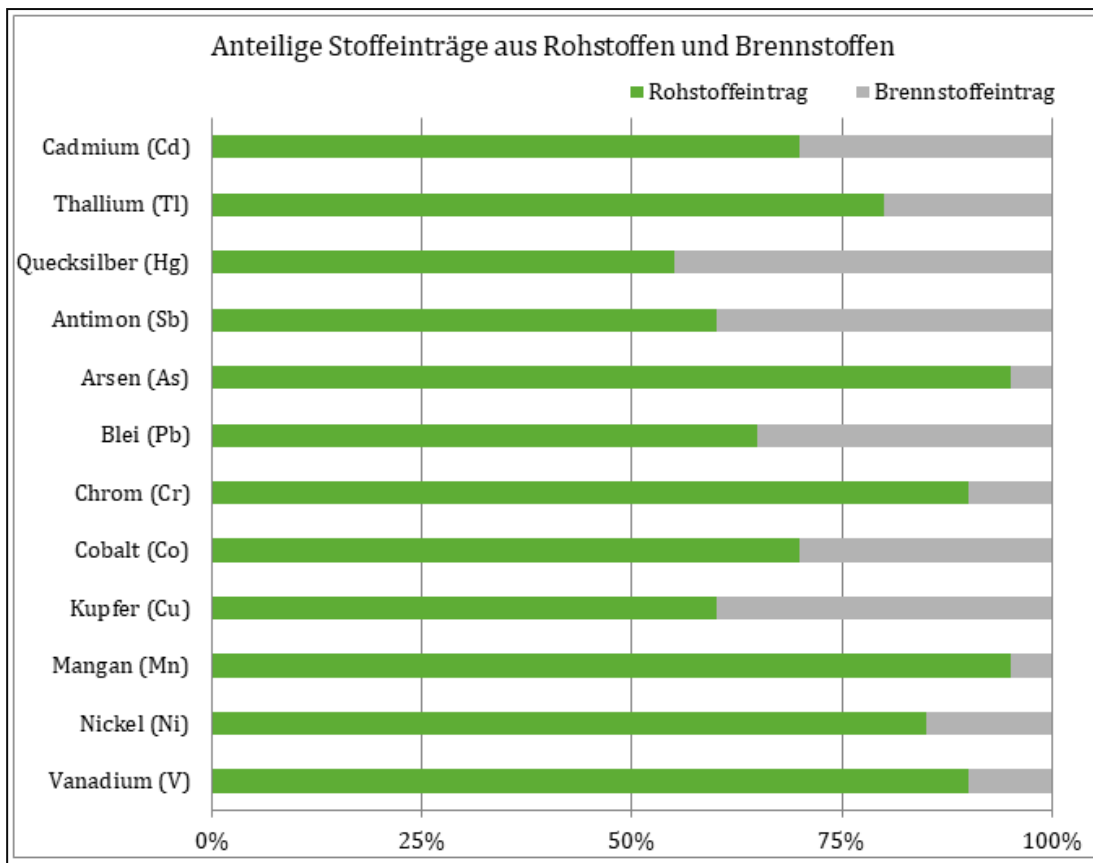
3.10 Rohmaterial- und brennstoffbedingte Emissionsanteile von Spurenelementen

Spurenelemente werden sowohl über die Roh- als auch die Brennstoffe in den Zementklinkerbrennprozess eingetragen. In diesen Einsatzmaterialien liegen Spurenelemente überwiegend in ihren natürlichen, geogenen Konzentrationen vor. Spurenelementgehalte von alternativen Brennstoffen liegen in ähnlichen Größenordnungen und unterliegen zudem i.d.R. einer Inputkontrolle, in dessen Rahmen grenzwertkonforme Konzentrationen sichergestellt werden.

Die Aufteilung der Emissionsfaktoren für Spurenelemente wurde anhand der anteiligen Stoffeinträge abgeschätzt. Die anteiligen Stoffeinträge durch Rohstoffe und Brennstoffe wurden aus den im Rahmen der früheren Datenerhebung [14] und der weiteren Auswertung ermittelten Einsatzmenge an Rohmaterialien und der Menge der eingesetzten Brennstoffe und ihre jeweiligen Spurenelementgehalte durch Berechnungen für jedes Spurenelement bestimmt.

Abbildung 5 zeigt, dass die rohstoffbedingten Emissionen meist deutlich größer sind als die brennstoffbedingten Emissionen. Aufgrund des sehr hohen Rückhaltevermögens beim Klinkerbrennprozess für nicht flüchtige und schwer flüchtige Spurenelemente stellt die Aufteilung nach den Stoffeinträgen hinsichtlich des Anteils der brennstoffbedingten Emissionen am Emissionsfaktor nach **Tabelle 7** tendenziell bereits eine Abschätzung nach oben dar.

Abbildung 5 Anteile der Spurenelementeinträge aus Rohstoffen und Brennstoffen [14]



Quelle: eigene Darstellung, VDZ Technology gGmbH

3.11 Organische Emissionen

Kohlenstoffmonoxid (CO) und organischer Gesamtkohlenstoff (angegeben als Summe-C)

Die Abgaskonzentrationen von Kohlenstoffmonoxid und organisch gebundenem Kohlenstoff sind bei Energieumwandlungsanlagen, wie z. B. Kraftwerken, ein Maß für den Ausbrand der eingesetzten Brennstoffe. Bei Drehrohrofenanlagen der Zementindustrie wird das Brenngut im Gegenstromverfahren zu den Rauchgasen aus der Feuerung geführt. Daraus resultieren für das Verbrennungsgas lange Verweilzeiten im Hochtemperaturbereich. Zusätzlich werden durch die intensive Gas-Brenngut-Durchmischung effektive Adsorptions- und Absorptionsprozesse begünstigt, sodass chemische Grenzflächenprozesse wie Abbaureaktionen und Oxidationen in hohem Maße ablaufen. Allgemein kann von hinreichend langen Verweilzeiten im Drehrohr von etwa 3 bis 8 s ausgegangen werden, bei denen die Gastemperatur mehr als 1200 °C beträgt. Organische Bestandteile von Brennstoffen, die über die Hauptfeuerung aufgegeben werden, erfahren dadurch auf ihrem Weg durch den Drehrohrofen eine sehr effektive Umsetzung und sind im Ofenabgas bei optimierter Feuerungseinstellung nicht mehr wiederzufinden. Die Verbrennungsbedingungen im Bereich der Zweitfeuerung hängen unter anderem von der Bauart des Vorwärmers ab. Diese bestimmt die Gasverweilzeit und Gastemperatur und hat insbesondere auch Einfluss auf die Durchmischung von Brennstoff und Verbrennungsluft. Erfahrungen mit alternativen Brennstoffen in der Zweitfeuerung haben gezeigt, dass das Emissionsverhalten bei optimierten Verbrennungsbedingungen (ausreichende Verweilzeit von mehr als 2 Sekunden, Temperaturen oberhalb von 850 °C und einem Luftüberschuss) ebenfalls unabhängig von der Art der eingesetzten Brennstoffe ist [25].

Ursache der Emissionen von CO und organisch gebundenem Kohlenstoff beim Klinkerbrennprozess sind die mit den natürlichen Rohstoffen in geringen Mengen zugeführten organischen Bestandteile (Überreste von Organismen und Pflanzen, die im Laufe der Erdgeschichte im Gestein eingebaut wurden). Dem Klinkerbrennprozess werden mit den natürlichen Rohstoffen organische Bestandteile zugeführt, die je nach Lagerstätte 1,4 g bis 6 g Kohlenstoff pro kg Klinker enthalten können [24]. Diese organischen Bestandteile, angegeben als TOC (total organic carbon), werden unter den im Vorwärmer herrschenden Bedingungen freigesetzt und zu einem Teil emittiert. Sie liegen im Abgas als Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und zu einem geringeren Teil als gasförmige organische Verbindungen (angegeben als Gesamtkohlenstoff) vor.

In den mittleren Zyklonstufen bei Temperaturen zwischen 400 °C und 700 °C werden zwischen 5 % und 15 % dieser im Rohmehl enthaltenen organischen Verbindungen zu CO umgesetzt (BREF Zementindustrie). Um erhöhte CO-Konzentrationen zu vermeiden, werden nicht natürliche (alternative) Rohstoffe mit deutlich erhöhten Anteilen an organischen Bestandteilen z. B. aus industriellen Prozessen direkt im Ofeneinlauf oder Calcinator (Heißbereich) eingesetzt, um einen vollständigen Ausbrand sicherzustellen [13]. Der im Reingas vorliegende Gehalt an CO und organischen Spurengasen beim Klinkerbrennprozess stammt daher überwiegend aus dem Rohmaterial und lässt somit keinen Rückschluss auf die Verbrennungsbedingungen zu. Bei Anlagen, bei denen das SNCR-Verfahren (Eindüsung ammoniumhaltiger Verbindungen in einem Temperaturbereich zwischen 850 °C und 1050 °C) als sekundäre NO_x-Minderungsmaßnahme zum Einsatz kommt, kann es zu einer zusätzlichen Bildung von Kohlenstoffmonoxid kommen. Ursache hierfür ist, dass für die chemische Umwandlung des NH₃ dieselben oxidierenden Verbindungen (OH-Radikale) benötigt werden wie für die CO-Oxidation. Aufgrund dieser Konkurrenzreaktion können abhängig von den Betriebsbedingungen nicht genügend dieser OH-Radikale zur CO-Oxidation zur Verfügung stehen und somit CO-Emissionen entstehen [10].

Die Zuordnung der Emissionsfaktoren von Kohlenstoffmonoxid und der organischen Kohlenstoffverbindungen (Summe C, CH₄ und NMVOC) als fast vollständig rohmaterialbedingte Emissionen (**Tabelle 7**) erfolgt auf der Grundlage der oben beschriebenen Verbrennungsbedingungen bei der Zementklinkerherstellung [10]. Diese stellen sicher, dass Kohlenstoff und kohlenstoffhaltige Verbindungen in den Brennstoffen nahezu vollständig zu CO₂ oxidiert werden.

Darüber hinaus ist bekannt, dass bei Anlagen bei denen das SCR-Verfahren als sekundäre NO_x-Minderungsmaßnahme zum Einsatz kommt – als Nebeneffekt – organische Verbindungen auf der Katalysatoroberfläche teilweise oxidiert werden. Es wurde eine Minderung der Gesamtkohlenstoffemissionen am Katalysator zwischen 40 % und 70 % festgestellt. Die Minderung von C₁/C₂-Kohlenwasserstoffen war mit 10 % bis 30 % deutlich niedriger. Methan (CH₄) wurde nicht abgebaut. Dabei hängt die an SCR-Katalysatoren erreichbare Minderungsrate von der Zusammensetzung der organischen Stoffe und damit auch von den in den Rohmaterialien vorliegenden Kohlenwasserstoffen ab [26, 30].

Toxische organische Verbindungen

Der Klinkerbrennprozess bietet aufgrund seiner spezifischen Bedingungen (Sauerstoffüberschuss, hohe Temperaturen und lange Verweilzeiten) günstige Bedingungen zur vollständigen Zerstörung toxischer organischer Verbindungen (siehe vorheriges Kapitel). Die im Abgas gemessenen Konzentrationen toxischer organischer Verbindungen sind daher in der Regel äußerst gering und liegen deutlich unter dem Grenzwert. Voraussetzung hierfür jedoch ist, dass die Brenn- und Rohstoffe, die entsprechende Verbindungen enthalten, an geeigneter Stelle im Ofensystem zugegeben werden, um optimale Verbrennungsbedingungen (vollständiger

Ausbrand) zu gewährleisten. Daher müssen derartige Stoffe in der Hauptfeuerung oder im Bereich des Ofeneinlaufs zugegeben werden. Unter den dort herrschenden optimierten Verbrennungsbedingungen werden diese Verbindungen vollständig zerstört [10].

Drehofenanlagen der Zementindustrie unterscheiden sich von klassischen Feuerungsanlagen in erster Linie durch die Verbrennungsbedingungen beim Klinkerbrennen. Brenngut und Drehofenabgase werden im Gegenstrom geführt und intensiv durchmischt. Temperaturverlauf und eine lange Gasverweilzeit in Drehrohröfen bieten daher besonders günstige Bedingungen, um organische Verbindungen, die über Brennstoffe eingetragen werden oder daraus entstehen, vollständig zu zerstören.

Polychlorierte Biphenyle (PCB) und Dioxine und Furane (PCDD/F)

Polychlorierte Dibenz-p-dioxine und Dibenzofurane (kurz: Dioxine und Furane, PCDD/F) liegen deshalb in Abgasen von Drehöfen der Zementindustrie nur in sehr geringen Konzentrationen vor. Emissionsmessungen an Drehofenanlagen der Zementindustrie haben gezeigt, dass ihre Emissionen unabhängig von der Art der Einsatzstoffe sind und durch verfahrenstechnische Maßnahmen nicht beeinflusst werden können. Ursache für die nur sehr geringe Dioxin-Bildung (De-novo-Synthese) sind die kurzen Verweilzeiten der Abgasstäube im für die Dioxin-Bildung kritischen Temperaturbereich von 250 bis 400 °C und geringe Gehalte katalytisch wirkender Schwermetalle im Abgas. Ständig wirkende Abbaumechanismen gewinnen mit steigender Temperatur über 300 °C an Bedeutung. Bislang wurden deshalb keine Anreicherungen von Dioxinen und Furanen im Vorwärmer oder Ofenabgas festgestellt.

Dementsprechend wurden geringe, mittlere gewichtete Emissionsfaktoren von 0,0016 ng/kg Klinker für PCB (nach WHO) und von 0,0035 ng/kg Klinker für PCDD/F (s. **Tabelle 6**) ermittelt.

Die Verbrennungsbedingungen in den Drehrohrofenanlagen gewährleisten geringe Emissionskonzentrationen an PCDD/F (Dioxine und Furane) und PCB. Abfälle, die relevante Verunreinigungen persistenter organischer Substanzen enthalten können (z.B. PCB-haltige Altöle) werden über die Hauptfeuerung zugegeben. Dadurch ist gewährleistet, dass diese Verbindungen sicher zerstört werden.

PAK- und Benzo(a)pyren-Emissionen entstammen somit den organischen Bestandteilen im Rohmaterial [38].

Bei den PAK (polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe) liegt im Allgemeinen eine Verteilung vor, in der Naphthalin mit einem Anteil von 95 % an den PAK der EPA (US Environmental Protection Agency)-Liste dominiert [5].

Die sehr geringen Emissionsfaktoren für PAK, Benzo(a)pyren, PCDD/F und PCB können deshalb wie in **Tabelle 7** dargestellt vollständig dem Rohstoffeintrag zugeordnet werden.

Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylol

Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylol (BTEX), die mit den Brennstoffen in den Klinkerbrennprozess eingebracht werden, werden durch lange Verweilzeiten bei hohen Temperaturen (siehe auch Anforderungen der 17.BImSchV [7]) ebenfalls vollständig zerstört. Die Komponenten Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylol (BTEX) können jedoch bei der thermischen Zersetzung organischer Bestandteile des Rohmaterials im Vorwärmer entstehen. Sie sind in einer Größenordnung von etwa 10 % an den Emissionen organischer Stoffe (angegeben als Gesamtkohlenstoff) beteiligt [3]. Der massengewichtete mittlere Emissionsfaktor von Benzol beträgt etwa 6 % der Emissionen für Gesamtkohlenstoff (Summe C).

Maßnahmen zur Minderung der Emissionen organischer toxischer Kohlenwasserstoffverbindungen sind prinzipiell die gleichen wie für Gesamtkohlenstoff. Bei den bereits erwähnten Messungen an jeweils einer High-Dust- und einer Low-Dust-SCR-Anlage in deutschen Zementwerken wurde – als Nebeneffekt – auch eine signifikante Minderung organischer Verbindungen, mit allerdings recht unterschiedlichen Minderungsraten, auf sehr niedrigem Emissionsniveau festgestellt. Die gemessenen Minderungsraten lagen für PCDD/F zwischen 50 % und 95 %, für PCB zwischen < 10 % und 95 %, für PAK zwischen 90 % und 95 % und für Benzol zwischen 17 % und 48 % [26, 30].

Weitere organische Verbindungen

Für elementaren Kohlenstoff (Black Carbon) als Anteil von PM 10 sowie Per- und polyfluorierte Alkylverbindungen liegen keine Daten vor. Die Emissionen von Benzo(b)fluoranthren, Benzo(k)fluoranthren, Indeno(1,2,3-cd)pyren sind in der Summenmessung der PAK enthalten. Entsprechend ist die Bestimmung eines Emissionsfaktors für diese Komponenten für die Zementindustrie nicht möglich. Zudem kann eine Freisetzung dieser Verbindungen prozessbedingt nahezu ausgeschlossen werden. Freier Kohlenstoff sowie Kohlenstoffverbindungen werden unter den thermischen Bedingungen sowie den gegebenen Verweilzeiten bei der Klinkerproduktion vollständig oxidiert bzw. zersetzt. Somit spielen BC-Emissionen, wie auch PFAS (Per- und polyfluorierte Alkylverbindungen), Benzofluoranthene und Indeno(1,2,3-cd)pyren nur eine untergeordnete Rolle in der Zementindustrie.

Methan (CH₄) und andere flüchtige organische Verbindungen (NMVOC)

Die Emissionen von organischem Gesamtkohlenstoff lassen sich aufteilen in die Emissionen von Methan (CH₄) und anderer flüchtiger organischer Verbindungen NMVOC (non-methane volatile organic compounds). Beide Emissionsanteile sind ebenfalls fast ausschließlich (>95 %) rohmaterialbedingt.

Für den Parameter Summe C konnten in jeweils 35 Fällen und für Methan lediglich in 3 Fällen Messwerte erhoben werden. Es wurde deshalb entschieden, eine Expertenschätzung für Konzentrationen von Methan im Drehofenabgas durchzuführen. Diese baut auf Erfahrungswerten der Umweltmessstelle der VDZ Service GmbH auf. Hierbei wurden Ergebnisse aus mehreren Jahren berücksichtigt, in denen 10 unterschiedliche Ofenanlagen reflektiert sind. Weiterhin berücksichtigt die Expertenschätzung Unterschiede durch den Einsatz der SCR-Technologie für eine Schätzung der Anteile von Methan an den in 35 Ofenanlagen erhobenen Werten für Summe-C (vergleiche **Kapitel 3.11**). Dabei wurde u.a. berücksichtigt, dass von den 17 Ofenanlagen, die Ende 2019 mit SCR-Technologie betrieben wurden (vergleiche **Kapitel 3.4**), sieben diese Technologie im Laufe des Jahres 2019 in Betrieb genommen haben. Die Expertenschätzung ergibt für Methan einen rechnerischen Kohlenstoffanteil von ca. 17 % am Emissionsfaktor, der für die Summe-C bestimmt wurden. Diese Schätzung wurde für die Berechnung des Emissionsfaktors für andere organische Kohlenstoff-Verbindungen (nicht-Methan, NMVOC) genutzt und stöchiometrisch in einen Emissionsfaktor für Methan in mg CH₄/kg Klinker umgerechnet (**Tabelle 1**).

4 Trendanalysen, Häufigkeitsverteilungen, Unsicherheit und Bewertung

Die folgende **Tabelle 10** zeigt zeitliche Trends der Emissionsfaktoren für Zementklinker inklusive einer Minimal- und Maximalabschätzung für den Zeitraum 2005 bis 2019.

Tabelle 10 Zeitliche Trends der Emissionsfaktoren für Zementklinker

1 Parameter	2 Anzahl der Werte	3 massen- gewichteter mittlerer Emissionsfaktor	4 Einheit	5 minimal Abschätzung	6 maximal Abschätzung
CO ₂ 2019 ¹⁾	39	0,80(5)	kg/kg Klinker	0,78(6)	0,82(8)
CO ₂ 2015 ¹⁾	37	0,81(9)	kg/kg Klinker	n.b.	n.b.
CO ₂ 2010 ¹⁾	42	0,80(8)	kg/kg Klinker	0,79(6)	0,82(0)
CO ₂ 2005 ¹⁾	37	0,81(9)	kg/kg Klinker	0,80(5)	0,83(2)
NO _x 2019 ²⁾	38	514	mg/kg Klinker	459	579
NO _x 2015 ²⁾	19	626	mg/kg Klinker	477	775
NO _x 2010 ²⁾	42	846	mg/kg Klinker	751	940
NO _x 2005 ²⁾	36	990	mg/kg Klinker	900	1100
Staub 2019 ³⁾	39	3,6	mg/kg Klinker	2,3	5,0
Staub 2015 ³⁾	19	6,9	mg/kg Klinker	1,1	13
Staub 2010 ³⁾	42	12	mg/kg Klinker	8,3	15
Staub 2005 ³⁾	36	22	mg/kg Klinker	17	28
CO 2019	39	1,6	g/kg Klinker	1,1	2,2
CO 2015, 2010, 2005 ^{4) 5)}	31	2,5	g/kg Klinker	1,8	3,2
Andere Parameter ⁴⁾	S. Tabelle 6				

Grundlage für die massengewichteten mittleren Emissionsfaktoren (EF, Spalte 3) sind die hier ermittelten Emissionsfrachten für das Jahr 2019. Die Umweltdaten der deutschen Zementindustrie aus den Jahren 2005 bis 2015 dienen als Grundlage für die Jahre 2005 bis 2015. Für die minimale Abschätzung (Spalte 5) wurde die Untergrenze des 95%igen Konfidenzintervalls bestimmt. Die maximale Abschätzung (Spalte 6) ergibt sich aus der Obergrenze des 95%igen Konfidenzintervalls. Die in Klammer dargestellte dritte Stelle der CO₂-Emissionsfaktoren ist statistisch nicht signifikant.

¹⁾ Massengewichtete mittlere Gesamt- (Rohstoff- und Brennstoff)-CO₂-Emissionen inklusive der CO₂-Emissionen aus der Entsäuerung von ausgeschleustem Zementofenstaub (Cement Kiln Dust, CKD) und organisch gebundenem Kohlenstoff (TOC). CO₂-Emissionen aus biogenen Kohlenstoffanteilen sind nicht berücksichtigt.

²⁾ angegeben als NO₂

³⁾ nur Hauptkamin, zusätzliche Emissionsfaktoren für das Jahr 2019 s. **Tabelle 8**

⁴⁾ Keine signifikanten Trends in den Jahren 2005 bis 2019 belegbar

⁵⁾ Mittelwert ermittelt aus den Werten für die Jahre 2005, 2010 u. 2015

n.b.: nicht bestimmbar

4.1 Trendanalyse des Emissionsfaktors für Kohlendioxid (CO₂)

Der CO₂-Emissionsfaktor für Rohstoff- und Brennstoff-CO₂ im Jahr 2019 wurde, wie auch für die Jahre 2005 bis 2015 auf der Grundlage der verifizierten Daten im Europäischen Emissionshandelssystem (EU-ETS) bestimmt [9].

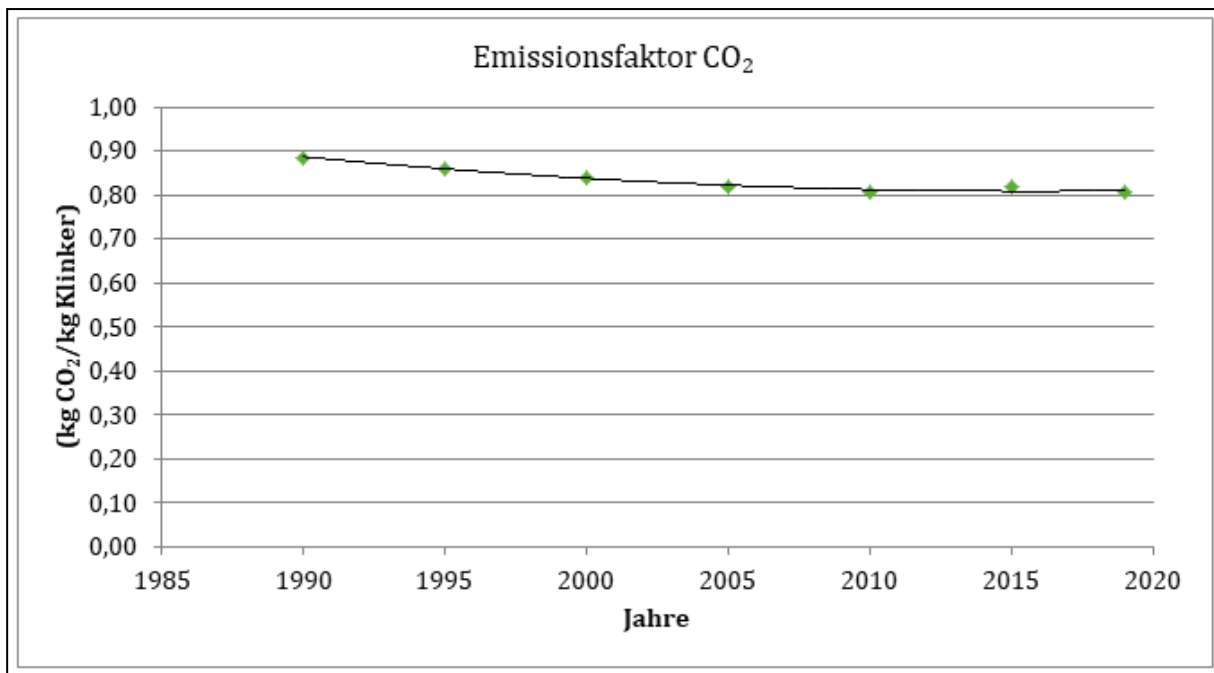
Abbildung 6 zeigt grafisch die CO₂-Emissionsfaktoren für die Jahre 1990 bis 2019. Dabei nehmen die Emissionsfaktoren bis 2010 signifikant ab. Dies ist plausibel vor dem Hintergrund einer stetigen Anlagenoptimierung (Abnahme des spez. Brennstoffbedarfs) und vor dem Hintergrund einer Zunahme des Einsatzes von Alternativbrennstoffen mit biogenem Anteil in der deutschen Zementindustrie.

Ab dem Jahr 2015 ist im spezifischen Emissionsfaktor bezogen auf Klinker in **Abbildung 6** kein eindeutiger Trend mehr ablesbar. Dies ist darin begründet, dass effektive Maßnahmen zur CO₂-Reduktion mit Auswirkung auf den CO₂-Emissionsfaktor in den letzten Jahren weitgehend entsprechend dem Stand der Technik ausgeschöpft wurden.

Eine weitere Substitution der traditionellen fossilen Brennstoffe Braun- und Steinkohle durch andere Brennstoffe mit niedrigeren spezifischen CO₂-Emissionen wird weiterhin vorangetrieben. Darüber hinaus wird versucht, den Einsatz von bereits calcinierten Rohstoffkomponenten im Sinne der Kreislaufwirtschaft vermehrt einzusetzen. Limitierende Faktoren sind vielfältig. Neben Verfügbarkeiten, langwierigen Genehmigungsverfahren und Qualitätsgründen sind höheren Substitutionsraten Grenzen gesetzt.

Für den Zeitraum vor 2019 liegen dem VDZ keine direkt vergleichbaren Daten zu rohstoffbezogenen CO₂-Emissionen vor, so dass zu diesem Parameter (Emissionsfaktor, Rohstoff-CO₂) keine detaillierte Trendanalyse durchgeführt werden konnte. National und international genutzten Standardemissionsfaktoren für rohmaterialbedingtes CO₂, die aus der erforderlichen stabilen Zusammensetzung der Rohmaterialien für die Klinkerherstellung abgeleitet sind, und der Vergleich mit den Ergebnissen aus dem Vorläuferprojekt zur Bestimmung von Emissionsfaktoren für die Zementindustrie (**Kapitel 3.2** und [14]) zeigen, dass für den Emissionsfaktor Rohstoff-CO₂ kein deutlicher Trend anzunehmen ist.

Abbildung 6 Trend in den Emissionsfaktoren für CO₂ (Rohstoff und Brennstoff)



Quelle: eigene Darstellung, VDZ Technology gGmbH

Die Werte der CO₂-Emissionsfaktoren der Jahre 1990 bis 2000 wurden aus dem VDZ-Bericht des Jahres 2009 entnommen [14].

Wie in den veröffentlichten Umweltdaten der Deutschen Zementindustrie [3] dargestellt ergibt sich eine weitere leichte Reduktion der spezifischen CO₂-Emissionen insbesondere in Bezug auf die Herstellung von Zement. Hierbei kommen weitere Fortschritte beim effizienten Einsatz von Klinker in Zementen zum Tragen.

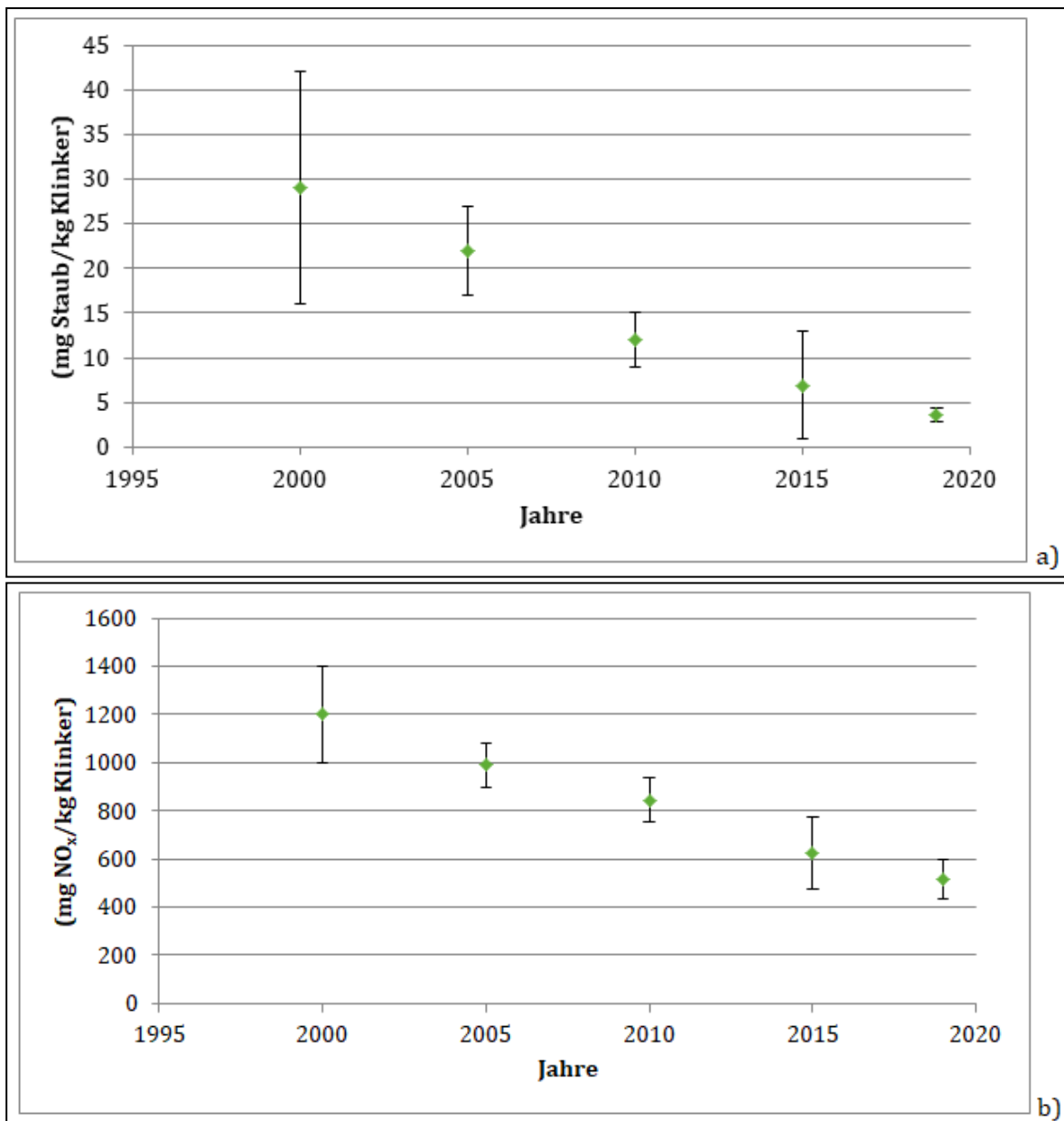
4.2 Trendanalyse des Emissionsfaktors für Staub, NO_x und andere Parameter

Für die Analyse und Bewertung von zeitlichen Änderungen aller anderen Emissionsfaktoren wurde auf Emissionsdaten zurückgegriffen, über die der VDZ verfügt. Als wesentliche Quelle dienen hierbei die Umweltdaten der Deutschen Zementindustrie für die Jahre 2005, 2010 und 2015 [8, 15, 16].

Die Analyse von Trends in den spezifischen Emissionsfaktoren ist nur dann aussagekräftig, wenn hinsichtlich der zugrundeliegenden Emissionskonzentrationen eine ausreichende Menge an Daten auf abgesicherten Messwerten beruht.

Für Staub, und NO_x konnte auf der Grundlage einer ausreichend hohen Anzahl von Daten eine deutliche Abnahme des mittleren klinkerspezifischen Emissionsfaktors gegenüber dem Jahr 2000 festgestellt werden (s. **Abbildung 7a** und **7b**). Hierbei lag der mittlere Emissionsfaktor des Jahres 2005 deutlich oberhalb des 95%igen Konfidenzintervalls des Mittelwertes des Jahres 2019 (siehe Fehlerbalken).

Abbildung 7 a) und b) Trends der Emissionsfaktoren für Staub (Hauptkamin) und NO_x



Quelle: eigene Darstellungen, VDZ Technology gGmbH. Die Balken stellen das 95%ige Konfidenzintervall der massengewichteten mittleren Emissionsfaktoren da. Der in den ZSE Daten des Umweltbundesamtes enthaltene Trend der NO_x-Emissionsfaktoren wird durch den Verlauf der NO_x-Emissionsfaktoren weiterhin bestätigt.

Der Vergleich mit den in den ZSE-Daten des Umweltbundesamtes verwendeten Emissionsfaktoren für NO_x in **Abbildung 7b** zeigt, dass der in ihnen abgebildete Trend bestätigt werden kann. Zudem erscheint dieser Trend für die vergangenen Jahre plausibel vor dem Hintergrund einer gezielten NO_x-Minderung mit zunehmendem Einsatz der SNCR- sowie der SCR-Technologie in der deutschen Zementindustrie. In den kommenden Jahren wird sich der Trend abschwächen. Es ist zu erwarten, dass sich der Emissionsfaktor in den kommenden Jahren nur noch geringfügig vermindern wird. Dies liegt daran, dass in den kommenden zwei Jahren alle Anlagen mit den entsprechenden Abgasminderungseinrichtungen ausgestattet sind und davon auszugehen ist, dass die geforderten Grenzwerte sicher eingehalten werden.

Auch die Verminderung des mittleren Emissionsfaktors für Staub erscheint plausibel vor dem Hintergrund kontinuierlicher Anlagenoptimierungen und des zugenommenen Einsatzes von modernen Schlauchfiltern in der deutschen Zementindustrie. Eine deutliche Minderung der Staubemissionen am Hauptkamin ist für die kommenden Jahre ebenfalls nicht mehr zu erwarten, da alle betriebenen Anlagen bereits mit modernen Filtersystemen ausgestattet sind.

Für die Parameter CO und CO₂ sind keine signifikanten Trends in den Daten der Jahre 2000 bis 2019 belegbar. Genauere Angaben hierzu können dem vorangehenden und folgenden Kapitel entnommen werden.

Grundsätzlich sollten alle Emissionsfaktoren und die angesetzten Trends mittelfristig einer erneuten Überprüfung unterzogen werden.

4.3 Vergleich der ermittelten Emissionsfrachten mit dem Jahr 2006

Im Jahr 2006 wurden erstmalig die Emissionsfaktoren der deutschen Zementindustrie erfasst [14]. Die folgende **Tabelle 11** zeigt einen Vergleich der mittleren massengewichteten Emissionsfaktoren für die Referenzjahre 2019 sowie 2006 inklusive der zugehörigen Minimal- und Maximalabschätzung. In diesem Kapitel werden die aktuellen Werte mit denen der Vorgängerstudie [x] verglichen und zum Teil auf deutliche Unterschiede Bezug genommen.

Tabelle 11 Vergleich der mittleren massengewichteten Emissionsfaktoren der Jahre 2006 und 2019

Parameter	massen- gewichteter mittlerer Emissions- faktor 2019	massen- gewichteter mittlerer Emissions- faktor 2006	minimal Abschätz- ung 2019	maximal Abschätz- ung 2019	minimal Abschätz- ung 2006	maximal Abschätz- ung 2006	Einheit
Rohstoff- und Brennstoff -CO ₂ inkl. CKD	0,80(5)	0,81(5)	0,78(6)	0,82(8)	0,79(3)	0,83(7)	kg/kg Klinker
Rohstoff-CO ₂ inkl. CKD	0,53(3)	-	0,52(8)	0,53(8)	-	-	kg/kg Klinker
Rohstoff-CO ₂ exkl. CKD	0,52(5)	0,53(2)	0,52(0)	0,53(0)	0,52(4)	0,54(0)	kg/kg Klinker
Brennstoff CO ₂	0,27(1)	0,27(7)	0,25(3)	0,29(4)	0,25(2)	0,30(2)	kg/kg Klinker
NO _x (als NO ₂)	514	930	459	579	800	1100	mg/kg Klinker
SO ₂	271	280	176	372	190	380	mg/kg Klinker
CO	1,6	2,3	1,1	2,2	1,4	3,2	g/kg Klinker
HCl	5,9	< 10	4,3	7,6	2,7	10	mg/kg Klinker
HF	0,24	< 290	0,18	0,32	0,08	0,3	mg/kg Klinker

Parameter	massen- gewichtet mittlerer Emissions- faktor 2019	massen- gewichtet mittlerer Emissions- faktor 2006	minimal Abschätz ung 2019	maximal Abschätz ung 2019	minimal Abschätz ung 2006	maximal Abschätz ung 2006	Einheit
NH ₃	44	67	33	57	36	98	mg/kg Klinker
Staub (nur Hauptkamin)	3,6	20	2,3	5,0	13	27	mg/kg Klinker
Staub PM10 (nur Hauptkamin)	3,6	10	2,3	5,0	-	-	mg/kg Klinker
Staub PM2,5 (nur Hauptkamin)	2,8	9	1,8	4,0	-	-	mg/kg Klinker
Staub weitere Quellen Klinkerherstellung ⁶⁾	31	42	-	-	-	-	mg/kg Klinker
Staub Zementherstellun g ⁶⁾	22	31	-	-	-	-	mg/kg Zement
Cd	1,0	5,8	0,6	1,5	0	15	µg/kg Klinker
Tl	1,0	10	0,6	1,5	0	22	µg/kg Klinker
Hg	26	31	22	31	25	37	µg/kg Klinker
Sb	1,8	9,1	1,2	2,3	0	21	µg/kg Klinker
As	1,3	5,7	0,9	1,7	0	13	µg/kg Klinker
Pb	9,2	22	5,7	13,4	0	43	µg/kg Klinker
Cr	5,4	16	3,7	7,3	0	33	µg/kg Klinker
Co	0,57	11	0,34	0,84	0	24	µg/kg Klinker
Cu	11	22	8	14	6,1	37	µg/kg Klinker
Mn	24	38	16	33	10	65	µg/kg Klinker
Ni	9,2	19	5,9	13,0	6,8	32	µg/kg Klinker
V	1,1	8,8	0,7	1,6	0	21	µg/kg Klinker

Parameter	massen- gewichtet mittlerer Emissions- faktor 2019	massen- gewichtet mittlerer Emissions- faktor 2006	minimal Abschätz ung 2019	maximal Abschätz ung 2019	minimal Abschätz ung 2006	maximal Abschätz ung 2006	Einheit
Sn	4,3	18	2,7	6,0	0,9	35	µg/kg Klinker
Summe C (TOC)	38	51	28	48	35	68	mg C/kg Klinker
CH ₄	8,5	20	-	-	0	46	mg CH ₄ /kg Klinker
NMVOG	31	31	-	-	5,8	57	mg C/kg Klinker
Benzol	2,5	4,8	1,8	3,4	2,5	7,1	mg/kg Klinker
PAK (nach EPA 610)	111	240	64	164	150	330	µg/kg Klinker
PCB (2006 nach DIN 51527; 2019 nach WHO) ¹⁾	0,0016	< 54	0,0011	0,0023	2,8	54	ng/kg Klinker
PCDD/F (2006 in ITEQ; 2019 TE WHO) ¹⁾	0,0035	< 0,09	0,0025	0,0047	0	0,090	ng/kg Klinker
Benzo(a)- pyren	4,9	< 2,3*	4,2	5,6	-	-	ng/kg Klinker

*abgeschätzt

1) ein Vergleich ist auf Grundlage der unterschiedlichen Auswertungskonzepte nicht möglich

Der Vergleich der hier ermittelten Emissionsfaktoren aus dem Jahr 2019 mit den Werten aus dem Jahr 2006 zeigt, dass für viele Komponenten der mittlere massengewichtete Emissionsfaktor gesunken ist. Die CO₂-Emissionen sind gegenüber 2006 um ca. 0,1 kg/kg Klinker leicht gefallen. Dies liegt vermutlich an dem im Vergleich zu 2006 höheren Einsatz von alternativen Brennstoffen mit einem höheren Biomasseanteil in 2019. Die rohstoffbedingten Emissionen haben sich im Rahmen der Genauigkeiten kaum verändert. Die Emissionen liegen weiterhin bei Werten um 0,53 kg/kg Klinker.

Bei den Stickstoffoxiden ist ein sehr deutlicher Rückgang der Emissionen zu verzeichnen. Von 930 mg/kg sind die Emissionen auf 514 mg/kg Klinker im Mittel gefallen. Dies ist vornehmlich auf die Einführung verbesserter Emissionsminderungstechniken (high efficiency SNCR- und SCR-Technologien) zurückzuführen. Im Zuge dessen sanken auch die Ammoniakemissionen. Die hier dargestellte Minderung von ca. 30 % der Emissionen ist sicherlich zum Teil auf die zuvor genannten verbesserten Minderungstechnologien zurückzuführen, wird jedoch auch teilweise auf die im Jahr 2006 noch nicht durchgängig kontinuierliche Emissionserfassung zurückzuführen sein. Im Jahr 2006 basierten die zugrundeliegenden Daten vornehmlich auf Spotmessungen, die in Zeiten höchster Emissionen ermittelt wurden.

Die Staubemissionen von Zementwerken sind sowohl am Hauptkamin als auch an den Nebenquellen in den vergangenen 10 Jahren deutlich zurückgegangen. Dies ist vornehmlich auf die verbesserten Entstaubungstechniken an den jeweiligen Quellen zurückzuführen.

Die ohnehin sich auf einem sehr niedrigen Niveau sich bewegenden Spurenelementemissionen sind seit 2006 ebenfalls rückläufig. Ein wesentlicher Faktor des Rückganges ist die Tatsache, dass sich sowohl die Nachweisgrenzen als auch die Bestimmungsgrenzen der analytischen Nachweisführung verbessert haben. Dadurch konnten viele Emissionsfaktoren, die in 2006 noch mit einer hohen Anzahl von Werten unterhalb der Nachweisgrenze mit der Nachweisgrenze berechnet wurden, nunmehr mit niedrigeren Werten (Feldblindwerten) und exakteren Messungen berechnet werden. Dadurch sind die Rückgänge der Spurenelementemissionen (Cadmium bis Zinn) sicherlich größtenteils zu erklären. Andererseits ist der Rückgang auch darin zu sehen, dass viele Schwermetalle an den Staubpartikeln gebunden sind. Durch die verbesserte Entstaubungstechnik ist ein Teil der Emissionsminderung auch darauf zurückzuführen.

Ebenso sind die Hg-Emissionen leicht rückläufig. Dies ist vornehmlich auf die verbesserte Entlastung des Hg-Kreislaufs durch effektive Staubausschleusung von Filterstaub in den Direktbetriebsphasen zurückzuführen. Zur Verbesserung der Staubausschleusung wird zudem an vielen Anlagen Aktivkohle oder Herdofenkoks in den Abgasstrang eingedüst, um die Hg-Emission, insbesondere in den Direktbetriebszeiten, zu mindern.

Bei den organischen Emissionen ist ebenfalls ein leichter Rückgang zu verzeichnen. Die Gesamt-C- Emission und CO-Emission sind ebenfalls rückläufig.

Ein eindeutiger Trend kann jedoch aus den Zahlen nicht geschlossen werden, da die Messtechniken und die Häufigkeit der Messungen sich deutlich verändert haben. Während im Jahr 2006 nur wenige Werke eine kontinuierliche und verlässliche Summe-C oder CO-Messung hatten, haben mittlerweile fast alle Werke kontinuierliche Messungen der Komponenten. Insbesondere wurden die CO-Messungen im Jahr 2006 im Wesentlichen zur Überwachung des Elektrofilters und nicht mit der Genauigkeit betrieben, wie es jetzt der Fall ist. Ebenso beruhten die Summe-C-Emissionen im Jahr 2006 vornehmlich auf Spotmessungen. Daher kann aus den Zahlen kein eindeutiger Trend abgelesen werden. Aus demselben Grund kann auch kein Trend bei den NMVOC-Emissionen gesehen werden. Bei den Benzolemissionen wurde ein leichter Rückgang beobachtet.

Dies kann möglicherweise auf die Minderungswirkung der SCR-Technologie zurückzuführen sein, da Benzol an den katalytisch aktiven Zentren teilweise zersetzt wird.

Die dargestellte Abnahme bei den toxischen organischen Verbindungen ist hingegen auf die verbesserte Mess- und Analysetechnik bzw. die veränderte Auswertung zurückzuführen. Ähnlich wie bei den Spurenelementemissionen haben sich auch hier die Nachweisverfahren deutlich verbessert, so dass die Angaben aus dem Jahr 2006 (mit Werten kleiner Nachweisgrenze) nunmehr konkretisiert werden konnten.

4.4 Häufigkeitsverteilungen

Die in **Abbildung 3** und **Abbildung 8** dargestellte Verteilung der Einzelwerte der Emissionsfaktoren erlaubt eine qualitative Einschätzung bezüglich der Unsicherheit und der Häufigkeitsverteilung der Emissionsfaktoren.

Abbildung 8 a) bis k) Verteilung der Emissionsfaktoren für Zementklinker auf der Grundlage der Datenermittlung für das Jahr 2019

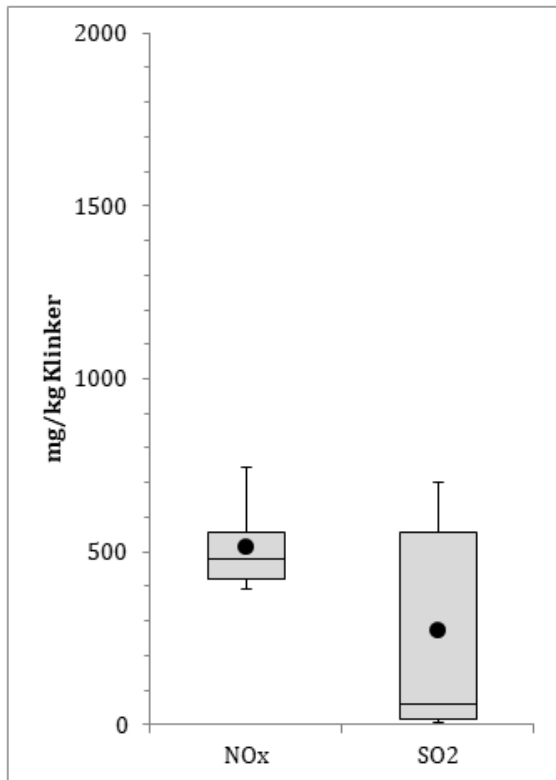


Abbildung 8 a)

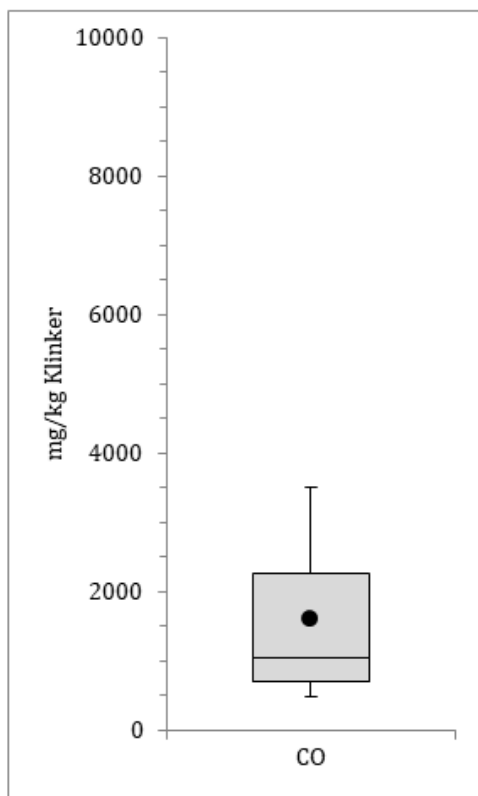


Abbildung 8 b)

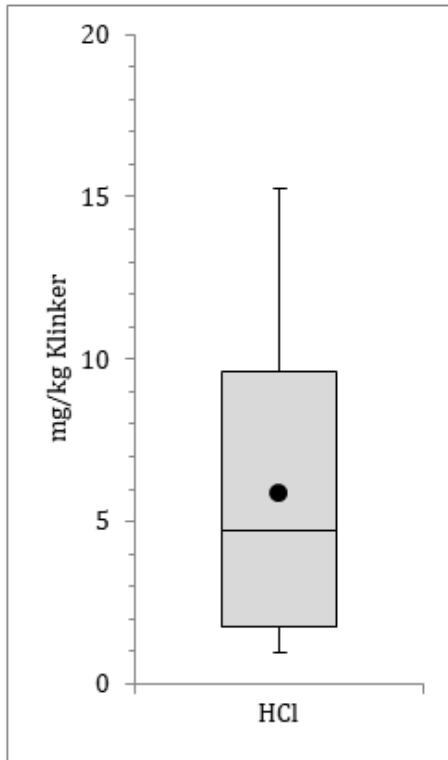


Abbildung 8 c)

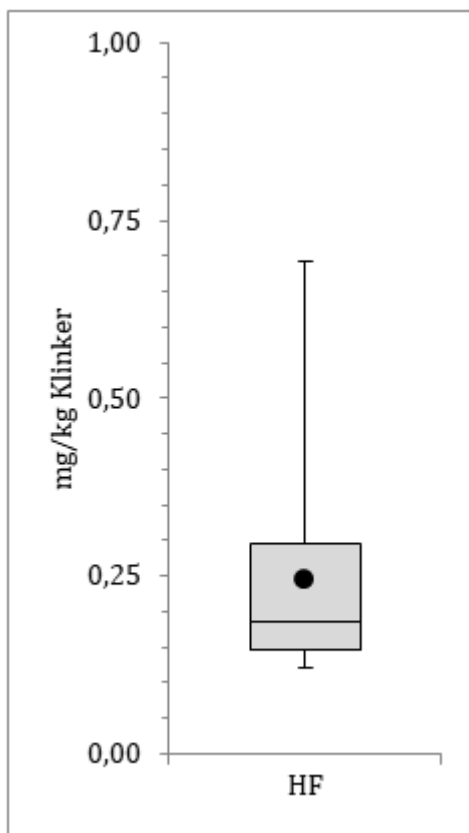


Abbildung 8 d)

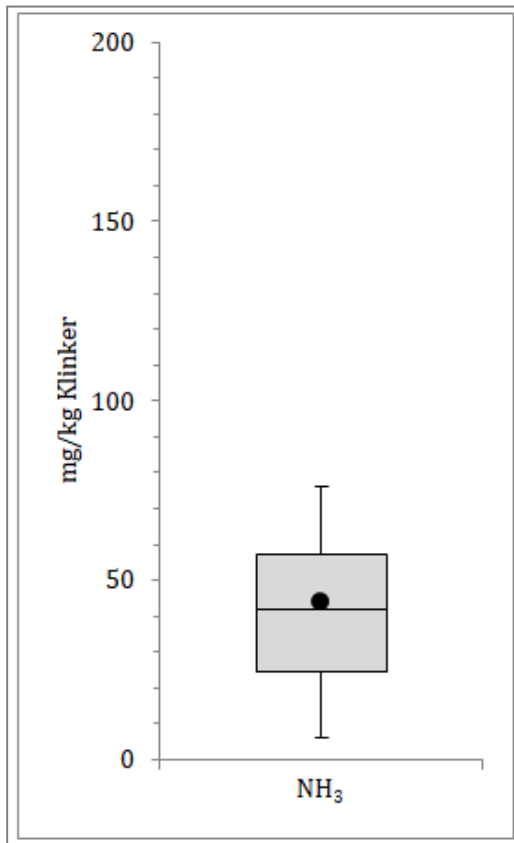


Abbildung 8 e)

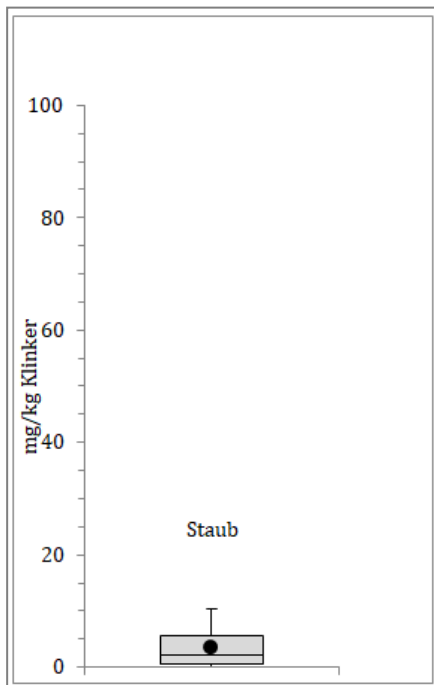


Abbildung 8 f)

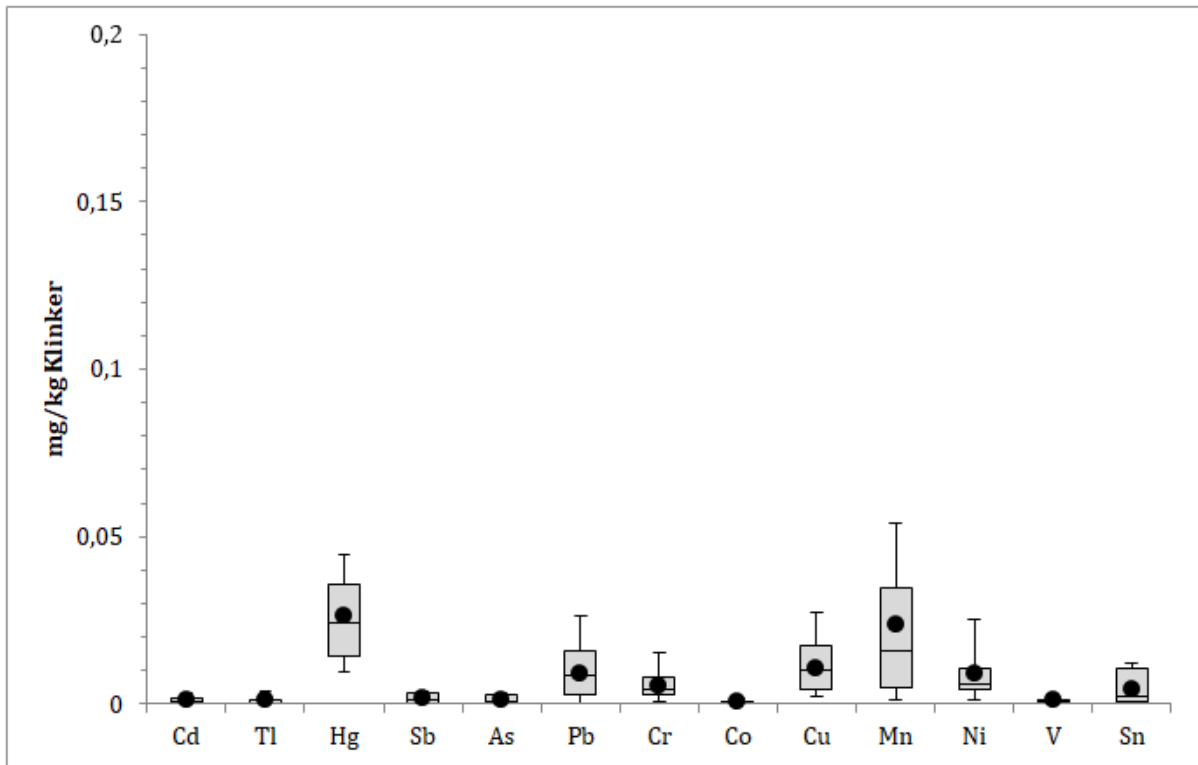


Abbildung 8 g)

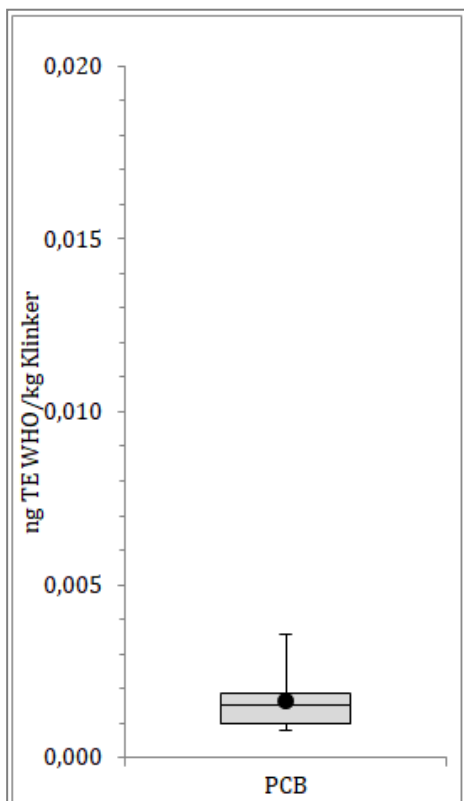


Abbildung 8 h)

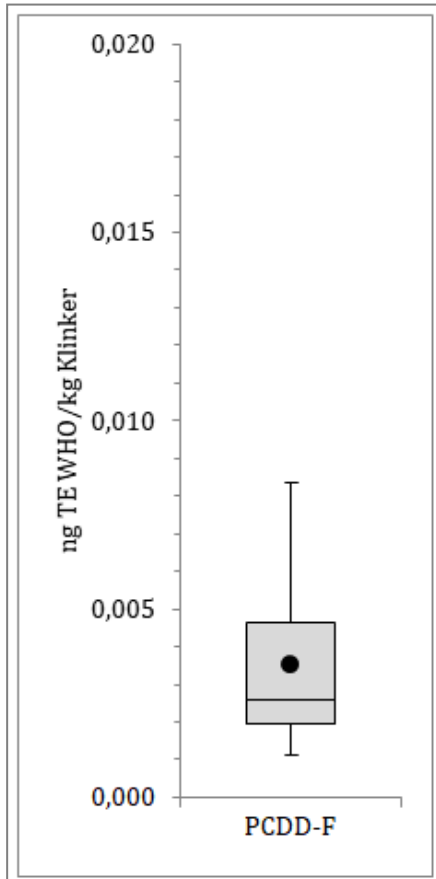


Abbildung 8 i)

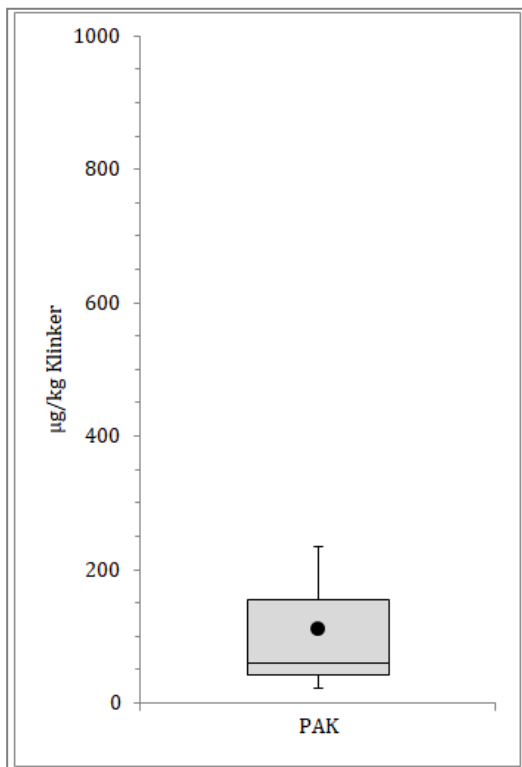


Abbildung 8 j)

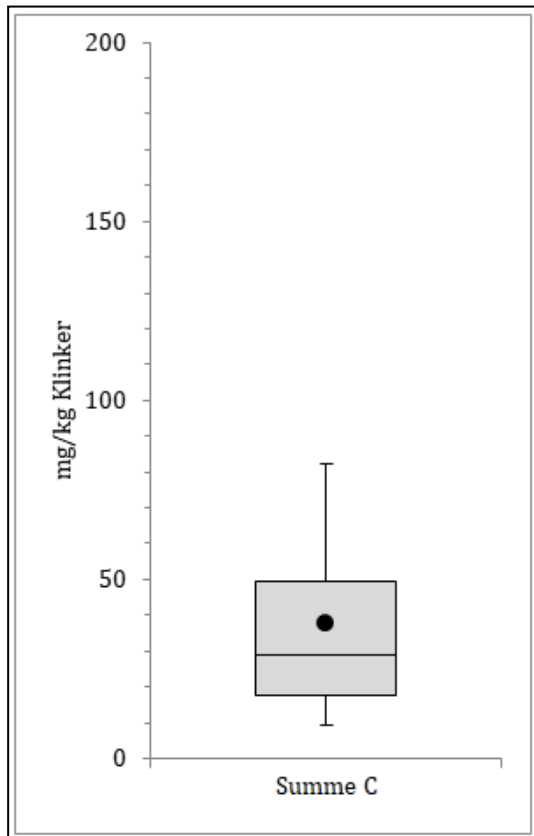


Abbildung 8 k)

Quelle: eigene Darstellungen, VDZ Technology gGmbH

Dargestellt sind der massengewichtete mittlere Emissionsfaktor (Punkt) und die Verteilung der Einzelwerte. Hierbei begrenzen das erste und dritte Quartil der Verteilung (entsprechend 25 % bzw. 75 % der Einzelwerte) den grau dargestellten Balken. Dieser wird durch den Medianwert geteilt (horizontale Linie, entsprechend 50 % der Einzelwerte). Die Enden der vertikalen Linien begrenzen das 10%- bzw. das 90%-Perzentil der Verteilung.

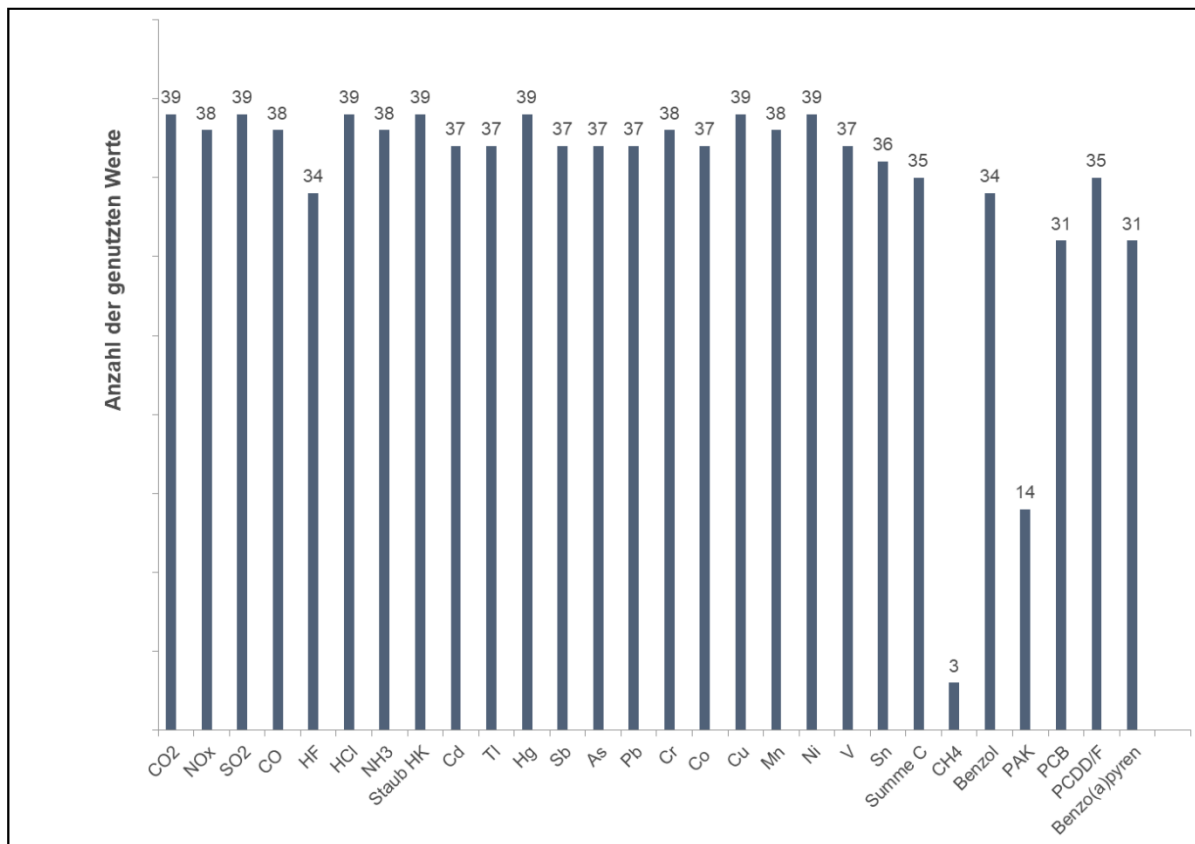
Die Auswertung für den Parameter CO₂ ergibt eine annähernd symmetrische Häufigkeitsverteilung mit einer statistischen Schiefe nahe null.

Abgesehen von Benzo(a)pyren mit einer leichten rechtssteilen Häufigkeitsverteilung ergibt sich für alle anderen Parameter eine mäßig bis stark linkssteile Häufigkeitsverteilung. Dies bedeutet, dass häufiger Werte zu beobachten sind, die kleiner sind als der mittlere Emissionsfaktor, wie schon die relativen Lagen von massengewichtetem Mittelwerten und der 50%- Perzentile (Median) in **Abbildung 8** zeigen. Die statistischen Schiefen für die ermittelten Emissionsfaktoren lagen im Bereich von -0,31 bis 5,0. Da bei dieser Datenlage keine Normalverteilung gegeben ist, wurde das Bootstrap-Verfahren für die statistische Auswertung zur Bestimmung des Vertrauensbereichs und Einschätzung der Unsicherheit genutzt.

4.5 Datengrundlage und Unsicherheit

Aus der Berichterstattung für den Emissionshandel liegen vollständige Angaben für die CO₂-Emissionen der Zementwerke in Deutschland aus dem Jahr 2019 vor. Darüber hinaus wurden von 39 Ofenanlagen zur Herstellung von Zementklinker in 34 Zementwerken in Deutschland Daten erhoben. Dabei wurde die gesamte Klinkerproduktion des Jahres 2019 erfasst. Die erhobenen Daten stellen somit eine robuste und repräsentative Basis für die ermittelten klinkerspezifischen Emissionsfaktoren dar. Jedoch liegen nicht für jeden Standort Angaben zu allen untersuchten Emissionsparametern vor. Die Emissionsfaktoren und ihre Unsicherheitsbereiche sind in **Tabelle 6** zusammenfassend dargestellt.

Abbildung 9 Ergebnis der Datenerhebung von 39 Ofenanlagen zur Klinkerproduktion zur Bestimmung der Emissionsfrachten und mittleren mengengewichteten Emissionsfaktoren für das Jahr 2019



Quelle: eigene Darstellung, VDZ Technology gGmbH

Die CO₂-Emissionsfrachten liegen für alle 39 Ofenanlagen in 34 integrierten Zementwerken mit Klinkerproduktion in Deutschland vor.

Aufgrund von normativen Vorgaben zur Berichterstattung werden seit dem Jahr 2019 überwiegend sogenannte Feldblindwerte als kleinste darstellbare Konzentrationen ausgewiesen [17, 18]. Aus diesem Grund wurden von den Betreibern, im Rahmen der Datenerfassung, nur wenige Emissionsdaten angegeben, die noch einen Bezug auf die Nachweisgrenze hatten.

Alle erhobenen Daten wurden einer sorgfältigen Kontrolle unterzogen. Dies umfasste eine systematische Erkennung von Ausreißern anhand ihrer Verhältnisse zu den äußeren Perzentil-Werten der Verteilungen. Besonders auffällige oder unplausible Daten wurden einzeln bewertet. Dabei wurden auch Experten aus der bekanntgegebenen Messstelle der VDZ Service GmbH hinzugezogen.

Insgesamt konnten 99 % der erhobenen Daten als gültig bewertet werden. In fünf Fällen konnten zunächst unplausible Ergebnisse ersatzweise anhand von plausiblen Daten aus dem Jahr 2020 bestimmt werden. In zwei Fällen wurden Werte auf der Grundlage von nicht plausiblen Daten zur Nachweisgrenze aus der Auswertung gestrichen. Für drei unplausible Ausreißer, die außerhalb des fünffachen 90-%-Perzents lagen, konnten keine Ersatzdaten gefunden werden. Sie wurden als ungültig bewertet und ebenfalls aus der Auswertung gestrichen. Bei der Mittelwertbildung für Emissionsfaktoren für Staub aus Nebenquellen wurden ein Wert bezogen auf die Klinkerproduktion, bzw. drei spezifisch hohe Werte bezogen auf die

Zementherstellung, die sich aufgrund sehr geringer Produktionsmengen und den damit verbundenen Leerlaufzeiten einzelner Aggregate ergaben, hinsichtlich ihrer Gewichtung an ihren jeweiligen Anteil in der gesamten Emissionsfracht angepasst.

Die Bewertung der Unsicherheit in dieser Studie bezieht sich auf die Bestimmung der mittleren Emissionsfaktoren. Sie ist nicht gleichzusetzen mit den Unsicherheiten bei einzelnen Emissionsmessungen oder der Unsicherheit der Werte einer einzelnen Ofenanlage. Vielmehr wird die Unsicherheit der massengewichteten mittleren Emissionsfaktoren durch unterschiedliche standortspezifische Faktoren bestimmt, z.B. durch das eingesetzte Rohmaterial.

Für einzelne Konzentrationswerte unterhalb der Nachweisgrenze wurde mit dem vollen Wert der Nachweisgrenze gerechnet. Aus der Streuung der einzelnen werkspezifischen Emissionsfaktoren EF_i nach Gleichung (1) wurde für jeden mittleren Emissionsfaktor EF der 95-%ige Vertrauensbereich (Konfidenzintervall) bestimmt. Dieser Vertrauensbereich des Mittelwerts ist als Spanne mit seinem Minimal- und Maximalwert angegeben. (**Tabelle 6**, Spalten 5 und 6).

Hierbei wurde das sogenannte Bootstrap-Verfahren angewendet. Die Verteilung der Mittelwerte ergibt sich hierbei aus der zufälligen Zusammenstellung von 30.000 Datensätzen aus den Originaldaten (re-sampling). Das Verfahren ist geeignet, Vertrauensbereiche für statistische Kenngrößen bei unbekanntem und unsymmetrischen Verteilungen zu bestimmen. Allerdings konnte diese Bestimmung des Vertrauensbereichs nur für den arithmetischen Mittelwert mit vertretbarem Aufwand erfolgen. Die fehlende Mengengewichtung der Einzelwerte führt zu einer geringen Vergrößerung des relativen Vertrauensbereichs. Spezifische Extremwerte bezogen auf kleinere Produktionsmengen werden dabei überdurchschnittlich gewichtet. Die relative Größe des mit dem Bootstrap-Verfahren bestimmten Vertrauensbereichs wurde auf die in diesem Bericht angegebenen gewichteten Mittelwerte übertragen. Der Vertrauensbereich und die Unsicherheit des gewichteten mittleren Emissionsfaktors wurden durch dieses Bootstrap-Verfahren somit konservativ bestimmt.

Die relative Differenz der Unter- bzw. Obergrenze des Konfidenzintervalls zu den Mittelwerten wurde für die Minimal- und Maximalabschätzung als Unsicherheit der Bestimmung der gewichteten mittleren Emissionsfaktoren hinzugerechnet (**Tabelle 6**, Spalten 5 und 6).

Für Parameter, für die Daten von zumindest der Hälfte aller Werke erfasst wurden, kann von ausreichender Repräsentativität ausgegangen werden. Der Bereich zwischen Minimal- und Maximalabschätzung kann dann mit einer 95 %igen Wahrscheinlichkeit als Unsicherheitsbereich des massengewichteten mittleren Emissionsfaktors EF angenommen werden. **Tabelle 6** (Spalte 2) sowie **Abbildung 9** zeigen die Anzahl der verfügbaren Werte. Die Anzahl der insgesamt zur Verfügung stehenden Messwerte (**Tabelle 6**, Spalte 2) erlaubt eine qualitative Einschätzung der zusätzlichen Unsicherheit, die sich durch eingeschränkte Repräsentativität ergibt. Für die Bestimmung der Parameter PAK und CH_4 wurde durch die verfügbaren Daten weniger als die Hälfte der Ofenanlagen der Zementwerke erfasst. Für CH_4 wurde die geringe Anzahl an Daten aus der Erhebung durch eine Expertenschätzung ergänzt (**Kapitel 0**), um einen massengewichteten Emissionsfaktor abschätzen zu können. Für die Bestimmung der Feinstaubanteile PM_{10} und $PM_{2,5}$ konnten keine werkspezifischen Emissionsfrachten F_i und Emissionsfaktoren EF_i bestimmt werden. Alternativ wurden deshalb Abschätzungen auf der Grundlage von Messwerten vorgenommen, die im VDZ vorliegen. Für die Parameter PAK, CH_4 , PM_{10} und $PM_{2,5}$ muss aufgrund der vorgenannten Punkte eine zusätzliche nicht genauer quantifizierbare Unsicherheit angenommen werden.

Zementmahlwerke ohne eigene Klinkerproduktion wurden ausschließlich bei der Bestimmung von Staub aus Nebenquellen in der Zementproduktion berücksichtigt (s. **Tabelle 8**).

Die Aufteilung der klinkerbezogenen Emissionsfaktoren für Staub Hauptkamin in verschiedene Staubfraktionen ist in **Tabelle 9** wiedergegeben. Die Abschätzung hinsichtlich der Anteile der Emissionsquellen Rohmaterial, Prozess und Brennstoffe an den Gesamtfrachten ist in **Tabelle 7** dargestellt. Für die Spurenelemente wurde diese aus den anteiligen Einträgen von Rohmaterial und Brennstoffen abgeleitet (siehe **Abbildung 5**) [14]. Die Aufteilungen der Emissionsfaktoren auf verschiedene Fraktionen bzw. Quellen sollten als Abschätzung betrachtet werden.

4.6 Vergleich von Emissionsfaktoren und abschließende Bewertung

Die in dieser Studie bestimmten Emissionsfaktoren (s. **Tabelle 1** und **Tabelle 6**) erscheinen aufgrund von Erfahrungswerten und einzelnen vergleichbaren Daten in ihrer jeweiligen Größe aus Expertensicht plausibel. Dies gilt auch für fast alle in den ZSE-Daten des Umweltbundesamtes enthaltenen Emissionsfaktoren.

Ein Vergleich ist zusammenfassend in **Tabelle 12** dargestellt. Wichtige Unterschiede und Empfehlungen sind im Folgenden genauer beschrieben.

Tabelle 12 Bewertung der Emissionsfaktoren

Parameter	Einheit	ZSE EF 2020		VDZ EF 2019		Vergleich		
					Wertebasis	Wert des VDZ EF vs. ZSE EF	ZSE EF außerhalb Min./ Max.-schätzung	Trend berücksichtigen
CO ₂	g/kg Klinker	k.A.		805	39			x
CO ₂ Rohstoff inkl. CKD	g/kg Klinker	530		533	35	+		
CO ₂ Rohstoff ohne CKD	g/kg Klinker	530		525	b	-		
CO ₂ CKD-Korrekturfaktor		1,015		1,015	b			
NO ₂	g/kg Klinker	0,465		0,51	38	+		x
SO ₂	g/kg Klinker	0,252		0,27	39	+		
CO	g/kg Klinker	k.A.		1,6	38			
HCl	mg/kg Klinker	k.A.		5,9	39			
HF	mg/kg Klinker	k.A.		0,24	34			
NH ₃	g/kg Klinker	0,0402		0,044	38	+		
Staub Hauptkamin	mg/kg Klinker	k.A.		3,6	39			x
St. Hauptkamin PM 10	mg/kg Klinker	k.A.		3,6	b / s			
St. Hauptkamin PM 2,5	mg/kg Klinker	k.A.		2,8	b / s			
St. Klinkerherst. Nebeng.	mg/kg Klinker	k.A.		12	18 / s			
St. Klinkerherst. gesamt	mg/kg Klinker	k.A.		16	b / s			
Staub Zementherstellung	mg/kg Zement	44		11	26 / s	-	*	
Cd	µg/kg Klinker	4,0		1,0	37	-	*	

		ZSE EF 2020		VDZ EF 2019		Vergleich		
Tl	µg/kg Klinker	k.A.		1,0	39			
Hg	µg/kg Klinker	22		26	37	+		
Sb	µg/kg Klinker	k.A.		1,8	37			
As	µg/kg Klinker	k.A.		1,3	37			
Pb	µg/kg Klinker	15		9,2	38	-	*	
Cr	µg/kg Klinker	k.A.		5,4	37			
Co	µg/kg Klinker	k.A.		0,57	39			
Cu	µg/kg Klinker	k.A.		10,8	38			
Mn	µg/kg Klinker	k.A.		24	39			
Ni	µg/kg Klinker	k.A.		9,2	37			
V	µg/kg Klinker	k.A.		1,08	36			
Sn	µg/kg Klinker	k.A.		4,3	35			
Summe C	mg C/kg Klinker	k.A.		38	10 / s			
CH ₄	mg CH ₄ /kg Klinker	k.A.		8,5	b / s			
NMVOG	mg C/kg Klinker	k.A.		31	b / s			
Benzol	mg/kg Klinker	k.A.		2,5	14			
PAK	µg/kg Klinker	k.A.		111	31			
PCB (WHO)	ng TE WHO/kg Klinker	k.A.		0,0016	35			
PCDD/F (WHO)	ng TE WHO/kg Klinker	k.A.		0,0035	31			

		ZSE EF 2020		VDZ EF 2019		Vergleich		
Benzo(a)pyren	ng/kg Klinker	k.A.		4,9	0			
N ₂ O	kg/kg Klinker	k.A.		kein Ergebnis	kein Ergebnis			
PFAS (Per- und polyfluorierte Alkylverb.)	kg/kg Klinker	k.A.		kein Ergebnis	kein Ergebnis			

Die Spalten Vergleich stellen Ergebnisse des Vergleichs soweit möglich als Eintragung dar.

EF: Emissionsfaktor

RS: Rohstoff

BS: Brennstoff

b: berechnet

k. A.: keine Angabe

s: Expertenschätzung

+ über dem Wert

- unter dem Wert

* außerhalb

¹⁾ exklusive Emissionen aus Zementofenstaub (CKD)

²⁾ inklusive Emissionen aus Zementofenstaub (CKD)

Parameter	Einheit	Empfehlung für ZSE EF 2019 und folgende Jahre		
		Rohstoff + Prozess	Brennstoff	Anmerkungen
CO ₂	g/kg Klinker	533	272	ZSE-Faktor für rohstoffbedingten Anteil bestätigt. Festgestellter geringer Trend ausschließlich im Brennstoffanteil
CO ₂ Rohstoff inkl. CKD	g/kg Klinker	530		ZSE-Faktor im Rahmen der erreichbaren Genauigkeit bestätigt.
CO ₂ Rohstoff ohne CKD	g/kg Klinker	530		ZSE-Faktor im Rahmen der erreichbaren Genauigkeit bestätigt.
CO ₂ CKD-Korrekturfaktor		1,015		ZSE-Faktor bestätigt. Führt zu konservativer Berechnung der CO ₂ -Emissionen
NO ₂	g/kg Klinker	0,41	0,10	ZSE Emissionsfaktoren und bisheriger Trend bestätigt (s. Abb. 6b), zukünftig wird ein verringerter Abnahmetrend erwartet
SO ₂	g/kg Klinker	0,27		ZSE Emissionsfaktor bestätigt. Liegt innerhalb der Schwankungsbreite. Abhängig von Rohmaterialeinträgen
CO	g/kg Klinker	1,5	0,1	Kein Trend erkennbar, da unterschiedliche Datenbasis (2005 - 2020); ermittelter Wert repräsentativ für die kommenden Jahre

Empfehlung für ZSE EF 2019 und folgende Jahre				
HCl	mg/kg Klinker	5,3	0,6	Gesamt EF inkl. Brennstoff Emissionen da Aufteilung unsicher
HF	mg/kg Klinker	0,22	0,02	Gesamt EF inkl. Brennstoff Emissionen da Aufteilung unsicher
NH ₃	g/kg Klinker	0,044		Überwiegend rohstoffbedingt. Geringer NH ₃ -Schlupf, kein Trend erkennbar
Staub Hauptkamin	mg/kg Klinker	(3,6)		VDZ EF für Hauptkamin und Nebenquellen bezogen auf Klinker- und Zementherstellung als zwei Summenwerte mit unterschiedlichem Bezug sind fett dargestellt, ohne diffuse Emissionen (s. auch Zusammenfassung in Tabelle 7, Zeile 5 u. 6). Die weiteren zusätzlichen Angaben in Klammern beziehen sich auf Teilmengen im Bereich der Klinkerherstellung. Zur Vermeidung von Doppelzählungen dürfen diese nicht zusätzlich zu den Summenwerten angewendet werden. Trend nur für Hauptkamin belegt. PM10 (inkl. PM2,5) entspricht 100% Staub Hauptkamin (s. Tabelle 8).
St. Hauptkamin PM 10	mg/kg Klinker	(3,6)		
St. Hauptkamin PM 2,5	mg/kg Klinker	(2,8)		
St. Klinkerherst. Nebenq.	mg/kg Klinker	(12)		
St. Klinkerherst. gesamt	mg/kg Klinker	16		
Staub Zementherstellung	mg/kg Zement	11		
Cd	µg/kg Klinker	0,7	0,3	
Tl	µg/kg Klinker	0,8	0,2	
Hg	µg/kg Klinker	14	12	Quellenzuordnung aus anteiligen Stoffeinträgen abgeschätzt (s. Tabelle 6 und Abb. 4); Bei den Hg-Emissionen ist kein eindeutiger Trend zu sehen. Jetziger Wert sollte für die kommenden Jahre fortgeschrieben werden.
Sb	µg/kg Klinker	1,1	0,7	
As	µg/kg Klinker	1,3	0,1	
Pb	µg/kg Klinker	6,0	3,2	
Cr	µg/kg Klinker	4,8	0,5	
Co	µg/kg Klinker	0,40	0,17	
Cu	µg/kg Klinker	6,5	4,3	
Mn	µg/kg Klinker	22	1	

Empfehlung für ZSE EF 2019 und folgende Jahre				
Ni	µg/kg Klinker	7,8	1,4	
V	µg/kg Klinker	0,97	0,11	
Sn	µg/kg Klinker	3,6	0,6	
Summe C	mg C/kg Klinker	36	2	Kein Trend zu erkennen, da vornehmlich rohmaterialbedingt.
CH ₄	mg CH ₄ /kg Klinker	8,1	0,4	Lediglich 3 Werte, ergänzt durch Expertenschätzung
NMVOC	mg C/kg Klinker	30	2	Berechnet als Differenz von Summe C und CH ₄
Benzol	mg/kg Klinker	2,5		EF Benzol Anteil von EF NMVOC, nicht zusätzlich verwenden, Repräsentativität unsicher
PAK	µg/kg Klinker	111		Kein Trend zu erkennen, da andere Bestimmungs- und Nacheisgrenzen als früher
PCB (WHO)	ng TE WHO/kg Klinker	0,0016		Ein Vergleich mit früheren Werten nicht möglich, da Wechsel der Bewertungsgrundlage (nunmehr WHO-Toxizitäts-Äquivalente)
PCDD/F (WHO)	ng TE WHO/kg Klinker	0,0035		Ein Vergleich mit früheren Werten nicht möglich, da Wechsel der Bewertungsgrundlage (nunmehr WHO-Toxizitäts-Äquivalente)
Benzo(a)pyren	ng/kg Klinker	4,9		
N ₂ O	kg/kg Klinker			Kein VDZ-EF bestimmbar, ein ZSE-Wert erscheint in Bezug auf Klinker- und Zementherstellung nicht begründet
PFAS (Per- und polyfluorierte Alkylverb.)	kg/kg Klinker			Kein VDZ-EF bestimmbar, ein ZSE-Wert erscheint in Bezug auf Klinker- und Zementherstellung nicht begründet

EF: Emissionsfaktor

RS: Rohstoff

BS: Brennstoff

b: berechnet

k. A.: keine Angabe

s: Expertenschätzung

+ über dem Wert

- unter dem Wert

* außerhalb

¹⁾ exklusive Emissionen aus Zementofenstaub (CKD)

²⁾ inklusive Emissionen aus Zementofenstaub (CKD)

Der mittlere Emissionsfaktor für rohstoffbedingte **CO₂**-Emissionen liegt für das Referenzjahr 2019 nahe bei 0,53 kg CO₂/kg Klinker (exkl. CKD). Damit ist der in den ZSE-Daten enthaltene Emissionsfaktor von 0,53 kg CO₂/kg Klinker plausibel und sollte beibehalten werden. Bei Anwendung des ebenfalls bestätigten CKD-Korrekturfaktors von 1,015 ergibt sich im Sinne eines konservativen Vorgehens mit sehr hoher Sicherheit eine vollständige Angabe der Rohstoff-CO₂-Mengen (**Kapitel 3.2**). Dementsprechend ist der in Abschnitt 4.1 diskutierte Trend wie in **Abbildung 6** dargestellt ausschließlich dem brennstoffbedingten CO₂-Emissionsfaktor zuzuordnen.

Für den **NO_x**-Emissionsfaktor zeigt die Trendanalyse und der Vergleich der ZSE-Daten des Umweltbundesamtes und der in dieser Studie bestimmten Emissionsfaktoren inklusive des NO_x-Emissionsfaktors für das Jahr 2019 (**Abbildung 7b**), dass der in den ZSE-Daten enthaltene Trend weitestgehend bestätigt werden kann. Er ist vor dem Hintergrund einer gezielten NO_x-Minderung in der deutschen Zementindustrie plausibel, auch wenn der einzelne Jahreswert des NO_x-Emissionsfaktors wie in dieser Studie bestimmt für das Jahr 2019 höher liegt. Der bisherige abnehmende Trend sollte Prozessoptimierungen und Minderungsmaßnahmen (SNCR, SCR und DeCONOX) zugeordnet werden. Zukünftig kann davon ausgegangen werden, dass der abnehmende Trend abnehmen wird, da die meisten Drehofenanlagen im Jahr 2019 die Optimierungsmaßnahmen bereits durchgeführt haben. Nichtsdestotrotz kann mit einer weiteren geringfügigen Abnahme in den nächsten Jahren durch neue Abgasreinigungsanlagen und Prozessoptimierungen gerechnet werden.

Für die Parameter **SO₂** und **NH₃** wird empfohlen, die in dieser Studie bestimmten geringfügig höheren Emissionsfaktoren aus dem Jahr 2019 als aktualisierte Festwerte in die ZSE-Daten zu übernehmen. Das gleiche gilt für den in dieser Studie bestimmten im Vergleich zu den ZSE-Daten ebenfalls geringfügig höheren **Hg** Emissionsfaktor aus dem Jahr 2019. Die vorliegenden Daten liefern eine repräsentative und solide Grundlage für die jeweilige Anpassung. Bei den vorgenannten Parametern ist insgesamt kein eindeutiger langfristiger Trend belegbar, da diese Emissionen vornehmlich durch die rohmaterialbedingten Einträge bestimmt werden.

Ebenso sollte der Emissionsfaktor für **Pb** aus dem Jahr 2019 für die folgenden Jahre übernommen werden.

Für die **Staub**emissionen der Zementindustrie aus gefassten Quellen wurde in dieser Studie eine differenzierte Zuordnung vorgenommen. Für die richtige Bestimmung der Gesamtstaubemissionen sollten, wie in **Abschnitt 3.8** genauer beschrieben, getrennte Emissionsfaktoren bezogen auf die Klinkerproduktion und bezogen auf die Zementproduktion verwendet werden. Weiterhin wurde ein deutlich abnehmender Trend der Staubemissionen aus dem Bereich Hauptkamin festgestellt, der für einen klinkerbezogenen Emissionsfaktor verwendet werden sollte. Eine weitere deutliche Abnahme ist in den kommenden Jahren nicht zu erwarten, da die Modernisierungen der Abgasfilter weitestgehend abgeschlossen sind. Der für das Referenzjahr 2019 bestimmte massengewichtete mittlere Emissionsfaktor für Staub (Zementproduktion) liegt mit 11 mg/kg deutlich unter dem Emissionsfaktor aus den ZSE-Daten. Diese deutliche Abnahme ist einerseits auf die bessere Datenerfassung und andererseits auf die durchgeführten Optimierungsmaßnahmen (verbesserte Filtertechnik) zurückzuführen. Hierbei sind ausschließlich gefasste Quellen berücksichtigt. Staubemissionen von diffusen Quellen sind nicht mit erfasst. Der **PM₁₀** Feinstaubanteil aus den gefassten Hauptkaminen wird zu 100 % den jeweiligen Staub-Emissionsfaktoren und der **PM_{2,5}**-Anteil zu 80 % zugeordnet (siehe **Abschnitt 3.8**).

Für die übrigen Komponenten liegen für das Jahr 2020 keine aktuellen Daten in der ZSE Datenbank vor. Hier sollten alle Faktoren aus dem Jahr 2019 für die folgenden Jahre

übernommen werden, da keine signifikanten Trends abzusehen sind. Die ermittelten Daten für das Jahr 2019 beruhen auf statisch abgesicherten Werten und sollten daher zur Aktualisierung genutzt werden. Ältere Daten aus der ZSE-Datenbank sollten nicht mehr genutzt werden, da sie teilweise auf anderen Bewertungsmaßstäben (z.B. keine Toxizitätsäquivalente nach WHO bei PCB und PCCD/F) oder unter Berücksichtigung von Nachweisgrenzen oder nur wenigen plausiblen Messungen beruhten. Bei allen Komponenten ist in den kommenden Jahren mit keinem signifikanten abnehmenden oder ansteigenden Trend zu rechnen.

Grundsätzlich sollten die Emissionsfaktoren und die ggf. angesetzten Trends dennoch mittelfristig einer erneuten Überprüfung unterzogen werden.

Für die Parameter **N₂O** (Lachgas) und **PFAS** (Per- und polyfluorierte Alkylverbindungen) lagen keine ausreichenden Daten oder Erfahrungswerte zu Emissionen im Bereich der Zementindustrie vor. Diese Emissionen spielen aufgrund der beschriebenen verfahrenstechnischen Randbedingungen in der Zementindustrie keine signifikante Rolle und werden deshalb auch nicht gemessen.

5 Quellenverzeichnis

- [1] 2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories: Vol. 3 Industrial Processes and Product Use / Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC (Hrsg.). - Kanagawa : Institute for Global Environmental Strategies, IGES, 2007. - ISBN 4-88788-032-4
- [2] Verein Deutscher Zementwerke e.V. (Hrsg.): Zahlen und Daten, Zementindustrie in Deutschland 2019, Erkrath: Verlag Bau+Technik GmbH, 2019, -ISBN 978-3-7640-0634-1
- [3] Verein Deutscher Zementwerke, VDZ (Hrsg): Umweltdaten der deutschen Zementindustrie 2019. Düsseldorf, 2020
- [4] Klein, H.; Hoenig, V.: Modellrechnungen zum Brennstoffenergiebedarf des Klinkerbrennprozesses, Cement International 3/2006 Vol. 4
- [5] US EPA EPA-454/R-98-014 Locating and estimating air emissions from sources of polycyclic organic matter, July 1998, siehe <https://www3.epa.gov/ttnchie1/le/pompta.pdf> (abgerufen am 13.05.2019)
- [6] Hoenig, V. et al.: Energieeffizienz bei der Zementherstellung, Teil 1; Cement International 3/2013
- [7] Bundesrat (Hrsg): Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes : Verordnung über die Verbrennung und die Mitverbrennung von Abfällen vom 2. Mai 2013 (BGBl. I S. 1021, 1044, 3754)
- [8] Verein Deutscher Zementwerke, VDZ (Hrsg): Umweltdaten der deutschen Zementindustrie 2015. Düsseldorf, 2016
- [9] Europäische Kommission: Verordnung (EU) Nr. 601/2012 der Kommission vom 21. Juni 2012 über die Berichterstattung über Treibhausgasemissionen gemäß der Richtlinie 2003/87/EG des Europäischen Parlaments und des Rates
- [10] VDI-Richtlinie 2094: 2019-07.: Emissionsminderung - Zementwerke
- [11] Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz : Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft: TA Luft ; Vom 24. Juli 2002 In: Gemeinsames Ministerialblatt 53 (2002) 25-29, S.511-605
- [12] Nordrhein-Westfalen / Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (Hrsg): Leitfaden zur energetischen Verwertung von Abfällen in Zement-, Kalk- und Kraftwerken in Nordrhein-Westfalen. 2. Aufl. . Düsseldorf : Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen, 2005
- [13] Zunzer, Ute: Umsetzung der organischen Bestandteile des Rohmaterials beim Klinkerbrennprozess. Düsseldorf: Verl. Bau und Technik, 2002 (Schriftenreihe der Zementindustrie 63)
- [14] Schäfer, Stefan; Ruppert, Johannes: Emissionsfaktoren für die Zementindustrie. FKZ-Bericht für das Umweltbundesamt, 17. Aug. 2009 – UBA FKZ 3707 42 301, Teilvorhaben 03
- [15] Verein Deutscher Zementwerke, VDZ (Hrsg): Umweltdaten der deutschen Zementindustrie 2005. Düsseldorf, 2006
- [16] Verein Deutscher Zementwerke, VDZ (Hrsg): Umweltdaten der deutschen Zementindustrie 2010. Düsseldorf, 2011
- [17] DIN EN ISO 21877: 2019: Emissionen aus stationären Quellen – Ermittlung der Massenkonzentration von Ammoniak
- [18] DIN EN ISO 14791: 2017: Emissionen aus stationären Quellen – Bestimmung der Massenkonzentration von Schwefeloxiden

- [19] Sprung, S.; von Seebach, H.-M.: Fluorhaushalt und Fluoremissionen von Zementöfen. Zement Kalk Gips 21 (1968) 1, S. 1–8
- [20] Einflüsse auf die Chloridemissionen von Drehrohröfen der Zementindustrie. AIF-Forschungsvorhaben Nr. 9796. Forschungsinstitut der Zementindustrie
- [21] Kirchartz, B.: Reaktion und Abscheidung von Spurenelementen beim Brennen des Zementklinkers. Schriftenreihe der Zementindustrie, H. 56. Düsseldorf: Beton-Verlag GmbH 1994
- [22] Kirchner, G.: Das Verhalten von Thallium beim Brennen von Zementklinker. Schriftenreihe der Zementindustrie, H. 47. Düsseldorf: Beton-Verlag GmbH 1986
- [23] AIF 14547 Betriebstechnische Möglichkeiten zur Minderung von Hg-Emissionen an Drehofenanlagen der Zement-industrie, AiF-Forschungsvorhaben-Nr.: 14547 N, Bewilligungszeitraum: 2006–2008
- [24] Sadowsky, U.; Kuhlmann, K.; Schneider, M.: Entstehung von Kohlenstoffmonoxid aus den organischen Bestandteilen des Rohmaterials bei der Zementherstellung. Zement Kalk Gips International 50 (1997) 5, S. 272–280
- [25] Schneider, M., Kuhlmann K.: Umweltrelevanz des Einsatzes von Sekundärstoffen bei der Zementherstellung, Zement Kalk Gips 50 (1997) 1, S. 10–18
- [26] Abschlussbericht zum Vorhaben Katalytische Low-Dust-Entstickung des Abgases an einer Drehofenanlage der Zementindustrie (Reingas – SCR), KfW-Aktenzeichen NKa3 – 001706, Südbayerisches Portland-Zementwerk Gebr. Wiesböck & Co. GmbH, Gefördert aus Mitteln des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, 21.01.2015
- [27] Waltisberg, J.: Ammoniumverbindungen in Rohstoffen und Stäuben der Zementherstellung; ZKG 41 (1988) 12, S. 613–615
- [28] A. Scheuer, W. Rechenberg: Reaktionen des Ammoniums beim Brennen von Zementklinker. Zement-Kalk-Gips, 43(3), S.144-148 (1990)
- [29] W. Rechenberg: Die Bestimmung von Ammonium in Rohstoffen und Stäuben der Zementherstellung. Zement-Kalk-Gips, 40(11), S. 567-570 (1987)
- [30] Abschlussbericht zum Vorhaben Minderung von NOX-Emissionen in einer Drehofenanlage der Zementindustrie mittels SCR-Technologie (High-Dust) , KfW-Aktenzeichen MB e1 – 001599 Gefördert aus Mitteln des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, 24.11.2014
- [31] Kuhlmann, K.; Schneider, M.; Söllenböhrer, F.: PCDD/F-Emissions from German Cement Clinker Kilns. Organohalogen Compounds 27 (1996) S. 78–83
- [32] Ruppert, J. et al.: Verification of methods for determining Greenhouse Gas Emissions from the Cement Manufacturing Process, Final Report, TR-ECRA 0010/2014/E, CEN/TC 264/WG 33/SG 3 "Cement industry". Düsseldorf: European Cement Research Academy, 2014
- [33] DIN EN 19694-1:2016-10: Emissionen aus stationären Quellen - Bestimmung von Treibhausgasen (THG) aus energieintensiven Industrien - Teil 1: Allgemeine Grundsätze
- [34] DIN EN 19694-3:2016-10: Emissionen aus stationären Quellen - Bestimmung von Treibhausgasen (THG) aus energieintensiven Industrien - Teil 3: Zementindustrie
- [35] ISO 19694-1:2021-05: Emissionen aus stationären Quellen - Bestimmung von Treibhausgasen (THG) aus energieintensiven Industrien - Teil 1: Allgemeine Grundsätze
- [36] ISO/DIS 19694-3:2021: Emissionen aus stationären Quellen - Bestimmung von Treibhausgasen (THG) aus energieintensiven Industrien - Teil 3: Zementindustrie (Abschluss der internationalen Normung voraussichtlich 2022)

[37] Global Cement and Concrete Association (GCCA) and European Cement Research Academy (ECRA): Cement CO₂ and Energy Protocol (GCCA Protocol), Internet Manual. London, Düsseldorf, 2011, 2013, 2020, verfügbar unter: www.cement-CO2-protocol.org

[38] Rosemann, H.: Umrüstung einer Drehofenanlage mit Rostvorwärmer zum Verbrennen von PCB-haltige Altöle, Alsen-Breitenburg Kalkwerke GmbH, Abschlussbericht, Investitionen zur Verminderung von Umweltbelastungen im Bereich Luftreinhalung, im Auftrag des Umweltbundesamtes, Gesch. Z.: II.1.1-50.441-8/14, November 1992

[39] Zement-Taschenbuch 2008, Verein Deutscher Zementwerke e.V., 51. Ausgabe, Düsseldorf: Verlag Bau+Technik GmbH, 2008, ISBN 978-3-7640-0499-6

[40] Locher Friedrich; Zement: Grundlagen der Herstellung und Verwendung, Düsseldorf: Verlag Bau+Technik GmbH, 2000, ISBN 978-3-7640-0400-2

[41] Ruppert, Johannes; Wagener, Carina; Palm, Sebastian; Scheuer, Wilfried; Hoenig, Volker. Prozesskettenorientierte Ermittlung der Material- und Energieeffizienzpotentiale in der Zementindustrie: Abschlussbericht (UFOPLAN FKZ 3716 36 320 0). VDZ: Düsseldorf, 2019. Online unter: <https://www.vdz-online.de/wissensportal/publikationen/abschlussbericht-prozesskettenorientierte-ermittlung-der-material-und-energieeffizienzpotentiale-in-der-zementindustrie>