

## **Umwelt und Betriebstechnik**

VDZ gGmbH

Tannenstraße 2  
40476 Düsseldorf

Telefon: (0211) 45 78-1  
Telefax: (0211) 45 78-296

info@vdz-online.de  
www.vdz-online.de

Hauptgeschäftsführer VDZ e.V.:  
Dr. Martin Schneider

Geschäftsführer:  
Dr. Volker Hoenig  
Dr. Christoph Müller

Sitz: Düsseldorf  
Amtsgericht Düsseldorf  
HRB-Nr. 66898

## **Technischer Bericht**

### **P-2015/0320; A-2015/1582**

Gutachterliche Stellungnahme zur rohmaterialbedingten Entstehung von Schwefeldioxid, Kohlenmonoxid, Gesamt-C und Ammoniak aus natürlichen Rohstoffen zur Klinkerproduktion an der Drehofenanlage des Portlandzementwerks „WOTAN“ der H. Schneider KG

**Gutachterliche Stellungnahme zur rohmaterialbedingten Entstehung von Schwefeldioxid, Kohlenmonoxid, Gesamt-C und Ammoniak aus natürlichen Rohstoffen zur Klinkerproduktion an der Drehofenanlage des Portlandzementwerks „WOTAN“ der H. Schneider KG**

Auftraggeber:	Portlandzementwerk „WOTAN“ H. Schneider KG
Auftraggeber, vertreten durch:	Gerd Morenhoven
Auftragsdatum:	08.07.2015
Bestell-Nr. des Auftraggebers:	
Zeichen des Auftraggebers:	
Unsere Auftragsnummer:	A-2015/1582
Projektleiter:	Dr. Stefan Schäfer
Bearbeiter:	Dr. Helmut Hoppe
Abteilung:	Umwelt und Betriebstechnik
Ausgestellt am:	03.09.2015
Berichtsumfang:	25 Seiten

**Inhaltsverzeichnis**

<b>1</b>	<b>Einleitung und Aufgabenstellung</b>	<b>4</b>
<b>2</b>	<b>Kurzbeschreibung der Drehofenanlage und der Abgaswege</b>	<b>5</b>
<b>3</b>	<b>Verhalten des Schwefels beim Klinkerbrennprozess</b>	<b>8</b>
<b>4</b>	<b>Verhalten der organischen Bestandteile des Rohmaterials beim Klinkerbrennprozess</b>	<b>11</b>
<b>5</b>	<b>Verhalten von Ammoniumverbindungen beim Klinkerbrennprozess</b>	<b>12</b>
<b>6</b>	<b>Untersuchte Rohmaterialproben</b>	<b>14</b>
<b>7</b>	<b>Analysenergebnisse der untersuchten Rohmaterialproben</b>	<b>15</b>
7.1	Ergebnisse der Schwefelbestimmungen	15
7.2	Ergebnisse der TOC-Bestimmungen	16
7.3	Ergebnisse der Ammoniumbestimmungen	16
<b>8</b>	<b>Bestimmung der freisetzbaren Anteile von organischen Verbindungen, SO<sub>2</sub> NH<sub>3</sub> und CO</b>	<b>18</b>
8.1	Freisetzung von organischen Verbindungen, NH <sub>3</sub> und SO <sub>2</sub>	18
8.1.1	Beschreibung des Verfahrens	18
8.1.2	Freisetzbare Anteile von SO <sub>2</sub>	19
8.1.3	Freisetzbare Anteile von organischen Verbindungen (VOC)	19
8.1.4	Freisetzbare Anteile von NH <sub>3</sub>	19
8.2	Freisetzung von CO (VCO)	20
<b>9</b>	<b>Prognose der zu erwartenden rohmaterialbedingten Emissionen der Komponenten Schwefeldioxid, Gesamtkohlenstoff, Ammoniak und Kohlenmonoxid, bei Einsatz der untersuchten Rohmaterialien</b>	<b>21</b>
<b>10</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>23</b>
<b>11</b>	<b>Anhang</b>	<b>24</b>
11.1	Graphische Darstellung der Ergebnisse der Ausgasungsuntersuchungen für die Komponente VOC	24

## 1 Einleitung und Aufgabenstellung

Das Forschungsinstitut der Zementindustrie wurde vom Portlandzementwerk „WOTAN“ der H. Schneider KG beauftragt, eine gutachterliche Stellungnahme über die Höhe der rohstoffbedingten Emissionen der Komponenten Schwefeloxid, Kohlenmonoxid, Gesamtkohlenstoff und Ammoniak zu erstellen.

Für diese Abgaskomponenten sind für Anlagen zur Herstellung von Zementklinker in der 17. BImSchV unterschiedliche Regelungen zur Emissionsbegrenzung festgelegt. Für die Komponente Kohlenmonoxid gilt nach Anl. 3 Nr. 2.4, dass die zuständige Behörde einen Emissionsgrenzwert festzulegen hat. Dabei kann von dem CO-Grenzwert für Verbrennungsanlagen abgewichen werden, wenn dies auf Grund der Zusammensetzung der natürlichen Rohstoffe erforderlich ist. Für Gesamtkohlenstoff gilt nach Anl. 3 Nr. 2.1 f) ein Tagesmittelwert von  $10 \text{ mg/m}^3$ , für Schwefeldioxid nach Nr. 2.1 e) ein Grenzwert von  $50 \text{ mg/m}^3$  und für Ammoniak ab dem 01.01.2016 nach Nr. 2.1. h) ein Grenzwert von  $30 \text{ mg/m}^3$  im Tagesmittel, wenn an der Ofenanlage das SNCR-, oder SCR-Verfahren angewendet wird. Für diese Komponenten kann jedoch auf Antrag des Betreibers nach Nr. 2.1.2 im Falle von rohstoffbedingten Emissionen ebenfalls eine Ausnahme genehmigt werden.

Laut aktuellem Genehmigungsbescheid des Portlandzementwerks „WOTAN“ gilt für die Komponente  $\text{SO}_2$  ein Grenzwert von  $275 \text{ mg/m}^3$  im Tagesmittel, bzw.  $575 \text{ mg/m}^3$  im Halbstundenmittel. Für Gesamtkohlenstoff gelten ein Tagesmittelwert von  $50 \text{ mg/m}^3$  und ein Halbstundenmittelwert von  $100 \text{ mg/m}^3$ . Der Emissionsgrenzwert für CO beträgt im Tagesmittel  $3.000 \text{ mg/m}^3$  und im Halbstundenmittel  $6.000 \text{ mg/m}^3$ . Für  $\text{NH}_3$  ist im Genehmigungsbescheid kein Grenzwert festgelegt.

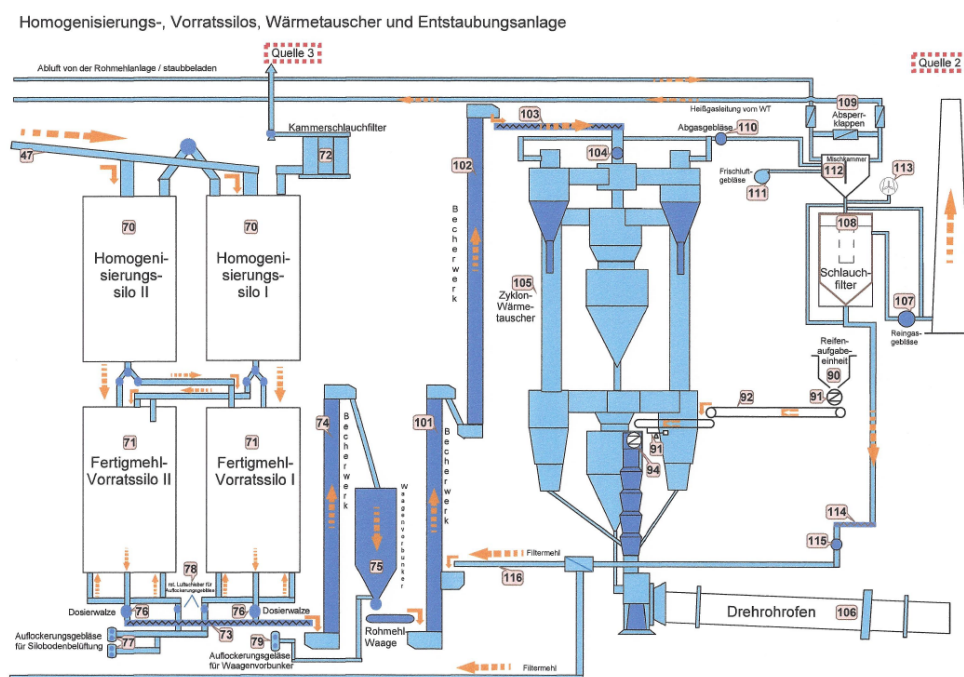
Zur Abschätzung der rohstoffbedingten Emissionen von Schwefeloxid, Gesamtkohlenstoff und Ammoniak wurden Laboruntersuchungen an Rohmaterialproben des Steinbruchs in Üxheim-Ahütte durchgeführt. Die rohstoffbedingten CO-Emissionskonzentrationen werden auf Grundlage von Erfahrungen des Forschungsinstitutes der Zementindustrie rechnerisch ermittelt. Unter Hinzuziehung von individuellen Anlagendaten der dortigen Ofenlinie wurden rohmaterialbedingte Emissionsniveaus und damit der Beitrag zu den Gesamtemissionen für die einzelnen Abgaskomponenten bestimmt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen und Berechnungen sind im nachfolgenden Bericht zusammengestellt.

## 2 Kurzbeschreibung der Drehofenanlage und der Abgaswege

Die Ofenanlage im Werk WOTAN H. Schneider KG besteht aus einem 4-stufigen Zyklonvorwärmer, einem Drehrohrföfen und einem Schubrostkühler zur Klinkerkühlung. Die genehmigte Klinkerkapazität beträgt 750 t/d. Das aufbereitete und gemahlene Rohmaterial wird dem Vorwärmer als Rohmehl aufgegeben. Beim Durchgang durch den Wärmetauscher erwärmt sich das Rohmehl im Kontakt mit dem Ofenabgas und wird nach Abscheidung in der untersten Zyklonstufe mit einer Temperatur von ca. 850 °C in den Ofeneinlauf geführt. Die Gas-temperatur im Ofeneinlauf beträgt ca. 1.000 bis 1.200 °C.

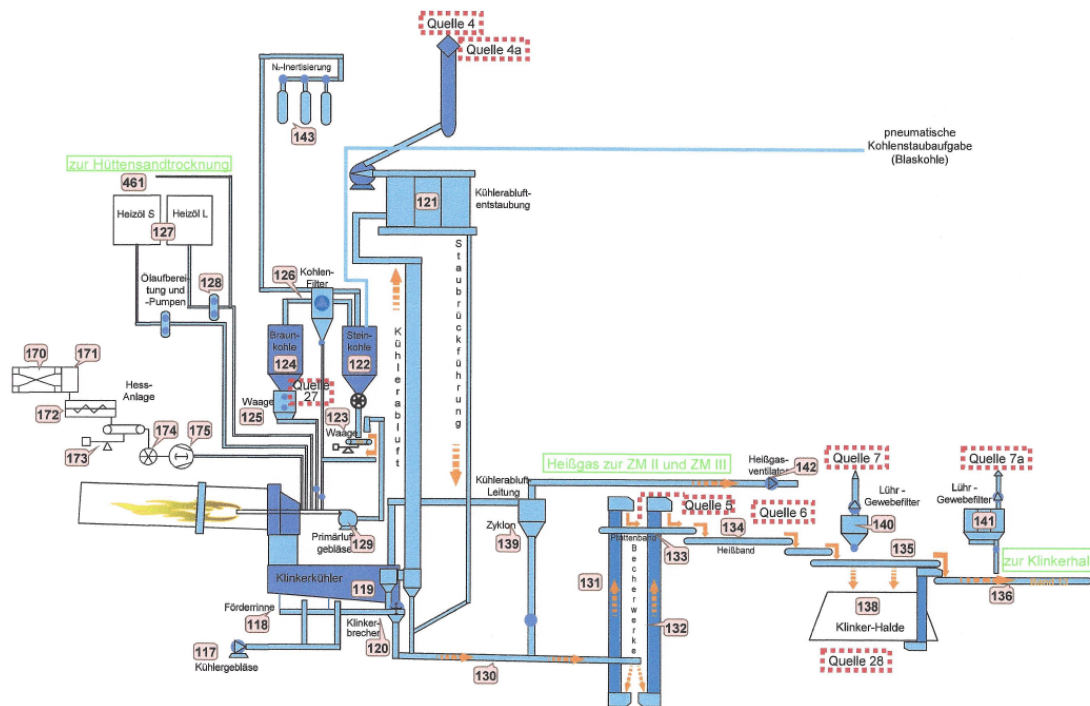
Der Drehföfen hat eine Länge von 42 m, einem Innendurchmesser von 3,4 m und ist mit feuerfestem Material ausgemauert. Durch die Drehbewegung und die Neigung des Rohres wird das Brenngut vom Ofeneinlauf in die Richtung des am Ofenauslauf installierten Brenners transportiert. In der so genannten Sinterzone erreicht das Brenngut Temperaturen von bis zu 1.450 °C. Die Durchlaufzeit des Materials durch den Ofen beträgt ca. 40 - 50 Minuten. Der im Drehrohr gebrannte Klinker wird in einem Schubrostkühler gekühlt. Bis zur Zementmahlung wird der Klinker auf Klinkerhalden und in einer Klinkerhalle zwischengelagert. Die Drehföfenanlage mit den Komponenten Homogenisierungs-, und Vorratssilos, Wärmetauscher, Entstaubungsanlage, Ofenfeuerung, Klinkertransport, Klinkerkühlerabluft ist in **Bild 2-1** und **Bild 2-2** dargestellt.

Die Drehföfenanlage wird etwa an 290 Tagen im Jahr fast ausschließlich im Verbundbetrieb betrieben. Im Verbundbetrieb durchströmt das heiße Drehföfenabgas den Zyklonvorwärmer in Gegenrichtung zum Rohmehl. Nach der obersten Zyklonstufe gelangt das Abgas zur Rohmühle, bevor es anschließend über einen Schlauchfilter entstaubt und durch einen Abgaskamin in die Umgebung geleitet wird. Die Kühlerabluft wird ebenfalls entstaubt und über einen Kamin in die Atmosphäre abgeführt.



**Bild 2-1:** Fließbild der Drehföfenanlage mit Homogenisierungs-, und Vorratssilos, Wärmetauscher, Entstaubungsanlage

Ofenfeuerung, Klinkertransport, Klinkerkühlerabluft

**Bild 2-2:** Fließbild der Drehofenanlage mit Ofenfeuerung, Klinkertransport, Klinkerkühlerabluft

### Drehofen

Hersteller:	KHD Humboldt Wedag AG
Baujahr:	1997
Durchmesser:	3,4
Länge:	42
Neigungswinkel:	3,5
Nennleistung:	750 t/d
Brennstoffe lt. Genehmigung:	Braunkohlenstaub und Sekundärbrennstoff (Fluff), Heizöl (kein Einsatz mehr, Anlage stillgelegt)
tatsächlicher Einsatz:	Braunkohlenstaub, Fluff (z.Zt. wird kein Fluff aufgegeben)

### Vorwärmer

Hersteller:	KHD Humboldt Wedag AG
Baujahr:	4-stufig
Bauart:	Zyklonwärmetauscher

### Brenner

Hersteller:	Pillard
Baujahr:	1990
Brennertyp:	Rotaflam-KO

Klinkerkühler

Hersteller: KHD Humboldt Wedag AG  
Baujahr: 2002  
Bauart: Schubrostkühler

Rohmühle

Hersteller: KHD Humboldt Wedag AG  
Baujahr: 1980  
Bauart: Tandem-Mahl- und Trocknungsanlage  
Durchsatzleistung: 50 t/h

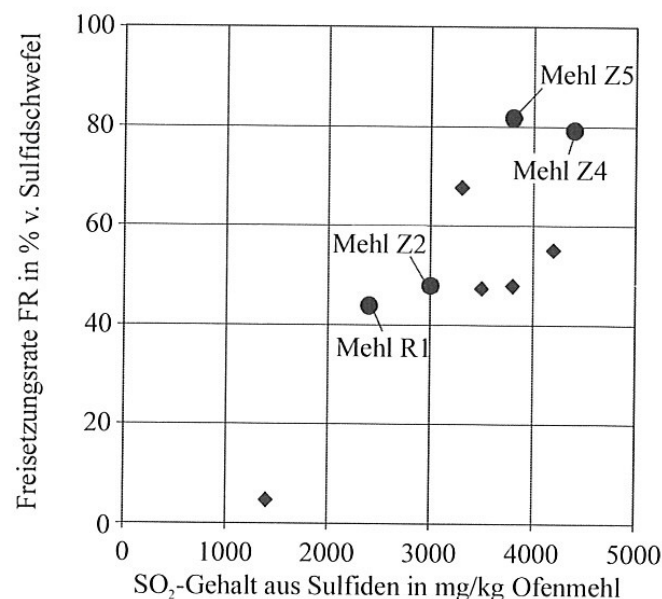
Einrichtungen zur Verminderung der EmissionenNO<sub>x</sub>-Minderung:

Verfahren: SNCR  
Reduktionsmittel: 40-%ige Harnstofflösung

### 3 Verhalten des Schwefels beim Klinkerbrennprozess

Beim Klinkerbrennprozess wird Schwefel über das Rohmaterial und die Brennstoffe in das Ofensystem eingetragen. Aus dem System ausgetragen wird der Schwefel größtenteils über den Klinker, teilweise jedoch auch gasförmig als  $\text{SO}_2$ -Emission. Das im Drehofen bei Temperaturen über  $1.000^\circ\text{C}$  und Luftüberschuss gebildete  $\text{SO}_2$  reagiert in Gegenwart von Sauerstoff in erster Linie mit den Alkalioxiden unter Bildung von schwerflüchtigen Alkalisulfaten, das den Ofen mit dem Klinker oder dem Ofenstaub verlässt. Dies gilt insbesondere für den in den Brennstoffen enthaltenen Schwefel, der unmittelbar an diesen im Heißbereich des Drehrohrs ablaufenden Reaktionen beteiligt ist. Das Emissionsniveau von  $\text{SO}_2$  ist bei Drehofenanlagen der Zementindustrie daher unabhängig von den eingesetzten Brennstoffen.

Der Schwefel im Rohmaterial kann lagerstättenbedingt in unterschiedlichen Bindungsformen vorliegen. Während Sulfate meist nur eine geringe Flüchtigkeit zeigen, können sulfidisch gebundene Schwefelverbindungen schon bei der Vorwärmung freigesetzt und zu  $\text{SO}_2$  oxidiert werden. Das bei diesen vergleichsweise niedrigen Temperaturen ( $< 450^\circ\text{C}$ ) gebildete  $\text{SO}_2$  ist die wesentliche Ursache für die im Abgas von Drehofenanlagen der Zementindustrie gemessenen  $\text{SO}_2$ -Emissionen. Bei Laboruntersuchungen hatte sich gezeigt, dass keine vollständige Freisetzung der Sulfide in Form von  $\text{SO}_2$  erfolgt, sondern in der Regel nur 45–80 % des Sulfidschwefels zu  $\text{SO}_2$  umgewandelt werden (siehe **Bild 3-1**).



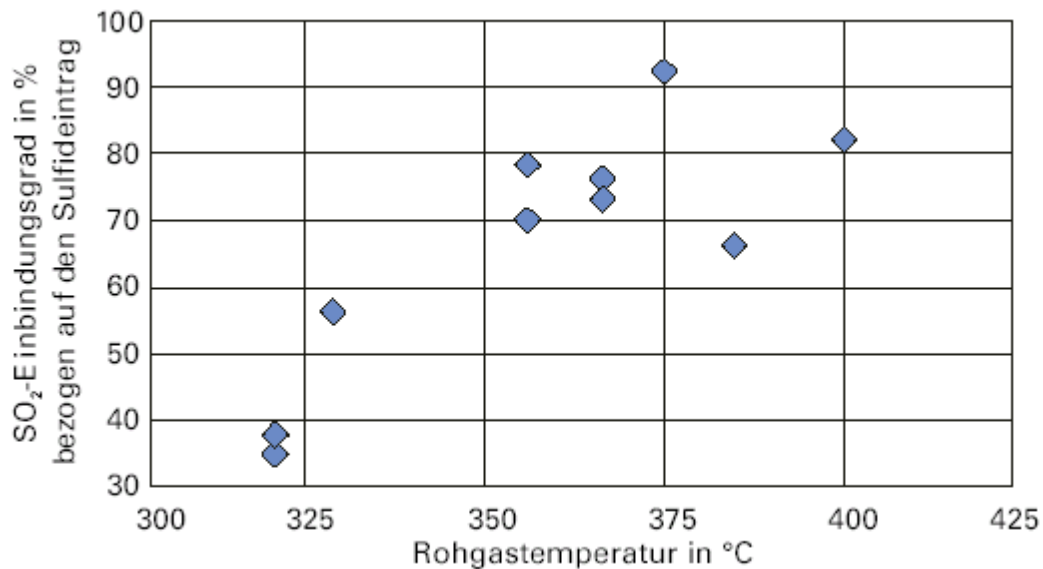
**Bild 3-1:**  $\text{SO}_2$ -Freisetzungsraten aus verschiedenen Ofenmehlen<sup>1</sup>

Bei Betriebsuntersuchungen an Ofenanlagen der Zementindustrie wurde weiterhin festgestellt, dass in den oberen Zyklonstufen des Vorwärmers, im Verdampfungskühler und bei der Rohmaterialtrocknung eine teilweise Wiedereinbindung des Schwefeldioxids in Form von Sulfiten oder Sulfaten stattfindet (siehe **Bild 3-2**). Insbesondere im Verbundbetrieb, d. h. bei Betrieb der Rohmühle, tritt aufgrund des hohen Oberflächenangebots und den vergleichsweise niedrigen Temperaturen eine hohe Abscheidung des  $\text{SO}_2$  an Ofenmehlpartikeln auf.

<sup>1</sup> T. Seidler: Minderung rohmaterialbedingter  $\text{SO}_2$ -Emissionen in der Zementindustrie. Schriftenreihe der Zementindustrie, Heft 70/2006



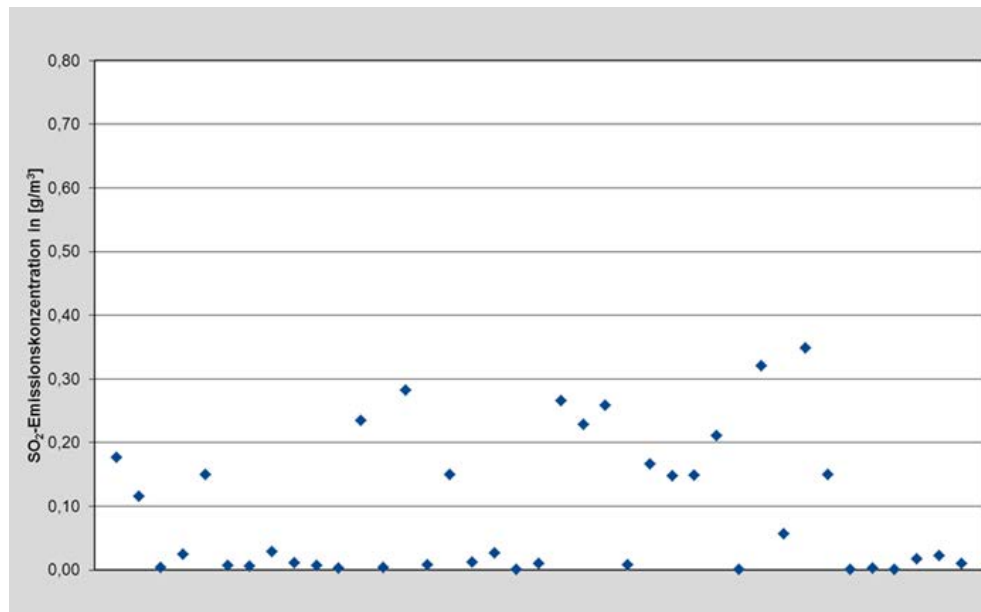
Falls die Wiedereinbindung im System nicht ausreicht, wird an manchen Ofenanlagen im Direktbetrieb Kalkhydrat zum Ofenmehl zudosiert als Sekundärmaßnahme zur  $\text{SO}_2$ -Minderung.



**Bild 3-2:** Einfluss der Rohgastemperatur auf die  $\text{SO}_2$ -Einbindung nach Untersuchungen des Forschungsinstituts der Zementindustrie

Publizierte Emissionsdaten der europäischen Zementindustrie aus dem Jahr 2004 von 253 untersuchten Ofenanlagen zeigen, dass der durchschnittliche  $\text{SO}_2$ -Emissionswert zum damaligen Zeitpunkt bei  $219 \text{ mg/m}^3$  lag. Der Maximalwert betrug  $4.837 \text{ mg/m}^3$ . Die große Schwankungsbreite dieser Daten ist auf die deutliche Abhängigkeit der  $\text{SO}_2$ -Emissionen von der Zusammensetzung des Rohmaterials in der jeweiligen Lagerstätte zurückzuführen.

Das nachfolgende **Bild 3-3** zeigt die  $\text{SO}_2$ -Emissionskonzentrationen (Jahresmittelwerte) der Ofenanlagen der deutschen Zementwerke aus dem Jahr 2013. Zu erkennen ist, dass einige Werke sehr niedrige Emissionskonzentrationen aufweisen, während andere in einem Bereich zwischen 100 und  $400 \text{ mg/m}^3$  liegen. Diese vergleichsweise große Schwankungsbreite ist auf die deutliche Abhängigkeit der  $\text{SO}_2$ -Emissionen von der Zusammensetzung des Rohmaterials in der jeweiligen Lagerstätte zurückzuführen.



**Bild 3-3:** SO<sub>2</sub>-Emissionskonzentration (Jahresmittelwerte) aus dem Jahr 2013 der deutschen Zementofenanlagen

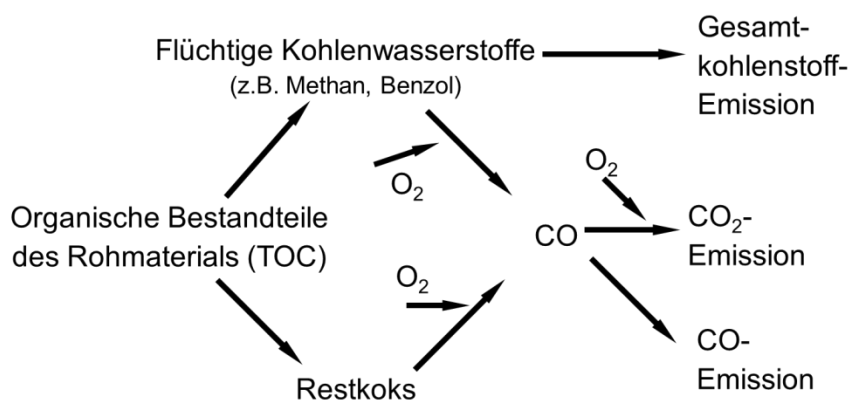
#### 4 Verhalten der organischen Bestandteile des Rohmaterials beim Klinkerbrennprozess

Drehofenanlagen der Zementindustrie unterscheiden sich von klassischen Feuerungsanlagen durch die besonderen Verbrennungsbedingungen. Das Brenngut bzw. die Verbrennungs- und Ofenabgase werden beim Klinkerbrennprozess im Gegenstrom geführt und intensiv durchmischt. Der Temperaturverlauf und die Gasverweilzeit in Drehrohröfen bieten besonders günstige Bedingungen, um organische Verbindungen, die über die Brennstoffe eingetragen werden oder daraus entstehen, vollständig zu zerstören.

Anhand von Untersuchungen des Forschungsinstituts der Zementindustrie konnte gezeigt werden, dass beim Klinkerbrennprozess nicht die Verbrennungsvorgänge in der Feuerung, sondern vor allem organische Bestandteile des eingesetzten Rohmaterials die Gesamtkohlenstoff- und Kohlenmonoxid-Konzentration im Abgas bestimmen. Die organischen Bestandteile des Rohmaterials werden unter Temperatureinfluss freigesetzt und teilweise zu Kohlenmonoxid und Kohlendioxid oxidiert. Die Höhe dieser Emissionen ist weitgehend unabhängig von den Verbrennungsbedingungen.

Kennzeichnend für die Anteile organischer Bestandteile in den eingesetzten Rohmaterialien ist der Gesamtkohlenstoffgehalt (TOC: Total Organic Carbon). Hierbei handelt es sich um den Gesamtgehalt an organischen Bestandteilen im Material, der zunächst keine Aussage über die Flüchtigkeit der organischen Bestandteile unter Temperatureinfluss zulässt. Zu unterscheiden ist hierbei zwischen leichtflüchtigen organischen Bestandteilen, die bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen freigesetzt werden, und stabileren organischen Verbindungen, die bei höheren Temperaturen zu Kohlenmonoxid und Kohlendioxid oxidiert werden können.

Je nach Lagerstätte weisen die im Steinbruch gewonnenen Rohmaterialien unterschiedliche TOC-Gehalte auf. Auch innerhalb einer Lagerstätte sind erhebliche Schwankungsbreiten möglich. Lagerstätten in Deutschland, in denen die Ausgangsstoffe für den Klinkerbrennprozess abgebaut werden, weisen in der Regel TOC-Gehalte von weniger als 0,5 M.-% auf. In Einzelfällen können Mergel (Gemische aus Ton und Kalk) auch bis zu 2 M.-% enthalten. Dies entspricht ca. 1,1 bis 7,8 g C/kg Klinker, die dem Ofensystem über die natürlichen Rohmaterialien zugeführt werden. Die grundlegenden Zusammenhänge sind im nachfolgenden **Bild 4-1** dargestellt.



**Bild 4-1:** Schematische Darstellung der Umsetzungspfade organischer Rohmaterialbestandteile

## 5 Verhalten von Ammoniumverbindungen beim Klinkerbrennprozess

Um Aussagen bzw. eine Abschätzung über die Freisetzung von Ammoniak aus den Rohmaterialien für den Klinkerbrennprozess und über die Höhe der dadurch bedingten  $\text{NH}_3$ -Emissionen machen zu können, sind Erkenntnisse über das Verhalten von Ammoniak und Ammoniumverbindungen beim Klinkerbrennprozess erforderlich. Entsprechende Untersuchungen wurden in der Vergangenheit insbesondere von Rechenberg publiziert<sup>2</sup>. Dabei wurden sowohl analytische Arbeiten über die Ammoniumgehalte von Stoffen aus dem Klinkerbrennprozess als auch Bilanzuntersuchungen an Ofenanlagen unterschiedlicher Art durchgeführt. Durch die Einführung des SNCR-Verfahrens Ende der 1980er Jahre und die zunehmende Anwendung dieses  $\text{NO}_x$ -Minderungsverfahrens bestand ein gewisser Untersuchungsbedarf, um nachteilige Auswirkungen von Ammoniumverbindungen auf die Umwelt und den Prozess ausschließen zu können.

Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) und Ammoniumverbindungen ( $\text{NH}_4^+$ -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  $\text{NH}_3$ , der so genannte  $\text{NH}_3$ -Schlupf, in die Emission gelangen kann (bei zu hohen Temperaturen wird  $\text{NH}_3$  auch zu  $\text{NO}$  oxidiert). Darüber hinaus können rohmaterialbedingte  $\text{NH}_3$ -Emissionen auftreten. Nach Einbringen des Rohmehls in den Vorwärmer kommt es zu einer thermischen Freisetzung aus den Ammoniumverbindungen im Rohmaterial und  $\text{NH}_3$  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. Ein Teil der freigesetzten Ammoniumverbindungen bzw. des  $\text{NH}_3$  wird allerdings auch bei den im Vorwärmer herrschenden Bedingungen umgesetzt, z. B. durch Reaktionen mit  $\text{NO}$  oder mit  $\text{O}_2$ , und gelangt somit nicht in die nachgeschalteten Anlagenteile bzw. in die Emission.

In der Mahltrocknungsanlage wird ein erheblicher Anteil des im Rohgas vorhandenen  $\text{NH}_3$  bzw.  $\text{NH}_4^+$  am Rohmehl abgeschieden, so dass bei dieser Betriebsweise zumeist nur niedrige  $\text{NH}_3$ -Emissionen auftreten. Im so genannten Direktbetrieb, d. h. wenn die Mahltrocknungsanlagen außer Betrieb sind, kommen durch die fehlende Abscheidung von  $\text{NH}_3$  am Rohmehl dann deutlich höhere  $\text{NH}_3$ -Emissionskonzentrationen vor. Das Rohmehl und zumindest ein Teil der Filterstäube werden in den Prozess zurückgeführt. Nach der Aufgabe des Rohmehls in den Vorwärmer wird das abgeschiedene  $\text{NH}_3$  erneut freigesetzt und es bildet sich ein Kreislauf (so genannter äußerer Kreislauf bzw. Ofen/Mahltrocknungskreislauf) aus. Je nach Ausmaß des Kreislaufs kann es zu erheblichen Anreicherungen von Ammoni-

<sup>2</sup> A. Scheuer, W. Rechenberg: Reaktionen des Ammoniums beim Brennen von Zementklinker. Zement-Kalk-Gips, 43(3), S.144-148 (1990)

W. Rechenberg: Die Bestimmung von Ammonium in Rohstoffen und Stäuben der Zementherstellung. Zement-Kalk-Gips, 40(11), S. 567-570 (1987)

umverbindungen im Prozess kommen. Dieser Effekt wird verstärkt durch nicht-umgesetztes  $\text{NH}_3$  aus dem SNCR-Verfahren.

Die an einer Drehofenanlage der Zementindustrie auftretenden  $\text{NH}_3$ -Emissionen bestehen somit aus zwei Anteilen:

- dem  $\text{NH}_3$ -Schlupf und
- den rohmaterialbedingten Emissionen.

Eine Vorgehensweise zur Abschätzung des rohmaterialbedingten Anteils an den Gesamt- $\text{NH}_3$ -Emissionen wird in **Kapitel 9** dargestellt.

## 6            Untersuchte Rohmaterialproben

Am Standort Üxheim-Ahütte wurden Proben an verschiedenen Stellen des Steinbruchs entnommen, aufbereitet, d. h. bei 40 °C getrocknet, gebrochen und gemahlen. Die vom Werk vergebenen Bezeichnungen der beprobten Rohmaterialien und die ermittelte Feuchte sind in der nachfolgenden **Tabelle 6-1** angegeben.

**Tabelle 6-1:** Bezeichnung der Rohmaterialproben und gemessene Feuchte

Probenbezeichnung	Feuchtegehalt [%]
Schotter Rohmaterialmischung	3,58
Schotter Bruch "Korea Südsüd" unterste Sohle	1,46
Schotter Bruch "Merbüsch-Korea"	3,27
Schotter Bruch "Merbüsch"	5,00
Schotter Bruch "Korea Südsüd" unten	3,49
Bruch Berndorf, Kalkstein-Mergel	3,04
Bruch Ahütte, Mergel "Korea-Nord"	3,88
Bruch Ahütte, Mergel "Korea-Süd"	1,27
Kalkstein Bruch "Korea Süd" B1	0,66

An allen beprobten Stoffen wurden zunächst die Gehalte von TOC, Ammonium, Sulfid und Sulfat bestimmt. Anschließend wurden an einzelnen Proben Ausgasungsuntersuchungen durchgeführt und dabei die freisetzbaren Anteile von organischen Verbindungen, NH<sub>4</sub> und SO<sub>2</sub> bestimmt. Die freisetzbaren Anteile von CO wurden anhand der zuvor bestimmten TOC-Gehalte rechnerisch ermittelt.

Die Rohmaterialmischung setzt sich aus Kalkmergel und Korrekturkomponenten, wie etwa 3 % Sand zusammen. Die Korrekturkomponente Sand wurde bei den durchgeführten Untersuchungen nicht berücksichtigt, da bei diesem Rohstoff praktisch keine Beiträge zu rohmaterialbedingten Emissionen zu erwarten sind. Der Anteil des Kalkmergels wird bei der späteren Prognose der rohstoffbedingten Emissionen berücksichtigt.

Eine wichtige Anforderung für die durchzuführenden Untersuchungen ist, dass nur unbehandelte Rohmaterialproben und natürlich vorkommende Komponenten einbezogen werden, die noch nicht mit dem Abgas der Ofenanlage in Kontakt getreten sind. Eingesetzte sekundäre Korrekturstoffe dürfen nicht bei der Ermittlung eines rohstoffbedingten Emissionsniveaus berücksichtigt werden.

## 7 Analysergebnisse der untersuchten Rohmaterialproben

### 7.1 Ergebnisse der Schwefelbestimmungen

Zur gutachterlichen Bewertung der rohmaterialbedingten SO<sub>2</sub>-Emissionen, wurden die Sulfid- und Sulfatgehalte der beprobten Rohmaterialen bestimmt (siehe **Tabelle 7-1**). Der Sulfatgehalt der untersuchten Proben ist sowohl in Form von SO<sub>3</sub> als auch in Form von S angegeben (durch Multiplikation mit dem stöchiometrischen Faktor 0,4005).

**Tabelle 7-1:** Sulfat- und Sulfidgehalte von Rohmaterialproben

Probenbezeichnung	Sulfidgehalt (angeg. als S)	Sulfatgehalt	
		angeg. als SO <sub>3</sub>	angeg. als S
	[mg/kg]	[mg/kg]	
Schotter Rohmaterialmischung	2.700	1.300	521
Schotter Bruch "Korea Südsüd" unterste Sohle	2.300	1.100	441
Schotter Bruch "Merbüsch-Korea"	9.500	1.300	521
Schotter Bruch "Merbüsch"	6.900	1.600	641
Schotter Bruch "Korea Südsüd" unten	1.200	1.700	681
Bruch Berndorf, Kalkstein-Mergel	1.800	700	280
Bruch Ahütte, Mergel "Korea-Nord"	8.200	1.300	521
Bruch Ahütte, Mergel "Korea-Süd"	2.100	800	320
Kalkstein Bruch "Korea Süd" B1	4.300	800	320

Im Vergleich zu Literaturwerten (siehe **Tabelle 7-2**) zeigen die Sulfidgehalte gegenüber den Literaturwerten sehr hohe Werte auf (bis 9.500 mg/kg), die offenbar besonderen Rohmehlsituationen entsprechen und die auch erhöhte SO<sub>2</sub>-Emissionen hervorrufen können. Die für den Standort Üxheim-Ahütte ermittelten Sulfatgehalte entsprechen demgegenüber einem üblichen Niveau.

**Tabelle 7-2:** Gehalte an Sulfid und Sulfat in verschiedenen Rohstoffen (Literaturwerte)

Art des Materials	Sulfidgehalt in [mg/kg], (angeg. als S)	Sulfatgehalt in [mg/kg], (angeg. als S)
Ton und Schiefertone	1.720	520
Kalkstein (Devon)	920	80
Muschelkalk	40 – 80	80 - 360
Kalkstein (Jura)	1.320	360

## 7.2 Ergebnisse der TOC-Bestimmungen

An bereitgestellten Rohmaterialien wurde der Gesamtgehalt organischer Verbindungen gemäß DIN EN 13639 bestimmt. Die gemessenen TOC-Gehalte sind in der nachfolgenden **Tabelle 7-3** zusammengestellt.

**Tabelle 7-3:** TOC-Gehalte von Rohmaterialproben des Standorts Üxheim-Ahütte (bez. auf trockene Probe)

Probenbezeichnung	TOC-Gehalt in [mg/kg]
Schotter Rohmaterialmischung	2.810
Schotter Bruch "Korea Südsüd" unterste Sohle	2.440
Schotter Bruch "Merbüsch-Korea"	2.270
Schotter Bruch "Merbüsch"	2.930
Schotter Bruch "Korea Südsüd" unten	1.140
Bruch Berndorf, Kalkstein-Mergel	1.670
Bruch Ahütte, Mergel "Korea-Nord"	3.170
Bruch Ahütte, Mergel "Korea-Süd"	1.730
Kalkstein Bruch "Korea Süd" B1	2.210

Die aus den Üxheimer Steinbrüchen entnommenen Rohmaterialproben weisen mit einer Spannbreite von 1140 bis 3170 mg/kg übliche Gehalte im Vergleich zu den Erfahrungen des Forschungsinstitutes der Zementindustrie über TOC-Gehalte in Lagerstätten deutscher Zementwerke (siehe **Tabelle 7-4**) auf.

**Tabelle 7-4:** TOC-Gehalte in verschiedenen Rohstoffen und Ofenmehlen gemäß Erfahrungen des Forschungsinstitutes der Zementindustrie

Art des Materials	TOC-Gehalt [mg/kg]
Kalkstein	300 – 1.400
Kalkmergel	1.600 – 3.600
Mergel	5.600 – 21.000
Ofenmehl	700 – 5.000

## 7.3 Ergebnisse der Ammoniumbestimmungen

An den bereitgestellten Rohmaterialproben wurden zunächst analytische Untersuchungen zur Bestimmung des Ammoniumgehalts durchgeführt.

Für die Bestimmungen werden sowohl der NaOH-Aufschluss als auch der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Aufschluss angewendet. Mit dem so genannten Natronlauge-Aufschluss werden nur oberflächlich gebundene, leicht freisetzbare Ammoniumverbindungen erfasst. Bei dem H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Verfahren wird die Probe nahezu vollständig aufgeschlossen, so dass auch die fester gebundenen Ammoniumverbindungen erfasst werden. Demnach resultieren beim H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Aufschluss deutlich höhere Ammoniumgehalte als bei dem Aufschluss mit NaOH. Die Ergebnisse der durchgeführten Analysen sind in der **Tabelle 7-5** dargestellt. Die Ergebnisse nach dem NaOH-Aufschluss liegen auf einem niedrigeren Niveau bis etwa 17 mg/kg, und zeigen damit, dass der Anteil der leicht freisetzbaren Ammoniumverbindungen gering ist. Bei den Bestimmun-



gen nach dem  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Aufschluss bewegen sich die  $\text{NH}_4^+$ -Gehalte erwartungsgemäß in einem deutlich höheren Bereich von ca. 149 bis 606 mg/kg.

**Tabelle 7-5:** Ammoniumgehalte von Rohmaterialproben des Standorts Üxheim; Ergebnisse nach unterschiedlichen Aufschlussverfahren (bez. auf trockene Probe)

Probenbezeichnung	Ammoniumgehalt	
	NaOH-Aufschluss	$\text{H}_2\text{SO}_4$ -Aufschluss
	[mg $\text{NH}_4^+$ /kg]	[mg $\text{NH}_4^+$ /kg]
Schotter Rohmaterialmischung	15	318
Schotter Bruch "Korea Südsüd" unterste Sohle	9	219
Schotter Bruch "Merbüsch-Korea"	13	417
Schotter Bruch "Merbüsch"	15	597
Schotter Bruch "Korea Südsüd" unten	7	149
Bruch Berndorf, Kalkstein-Mergel	8	195
Bruch Ahütte, Mergel "Korea-Nord"	17	606
Bruch Ahütte, Mergel "Korea-Süd"	9	184
Kalkstein Bruch "Korea Süd" B1	9	209

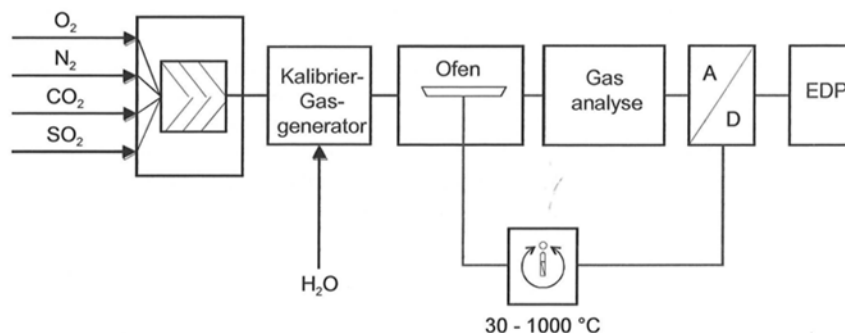
## 8 Bestimmung der freisetzbaren Anteile von organischen Verbindungen, SO<sub>2</sub> NH<sub>3</sub> und CO

### 8.1 Freisetzung von organischen Verbindungen, NH<sub>3</sub> und SO<sub>2</sub>

#### 8.1.1 Beschreibung des Verfahrens

In einer vom Forschungsinstitut der Zementindustrie entwickelten Ausgasungsapparatur wurden die Gehalte der aus den Rohmaterialproben freisetzbaren Anteile von organischen Verbindungen, NH<sub>3</sub> und SO<sub>2</sub> bestimmt. Bei diesem Verfahren wird eine Probe in einem Laborofen bis zu einer vorgegebenen Endtemperatur aufgeheizt und währenddessen von einer rohgasähnlichen Gasmischung (3 % O<sub>2</sub>, 20 bzw. 30 % CO<sub>2</sub>, Rest N<sub>2</sub>), die in einem Gasmischer generiert wird, mit einer vorgegebenen Gasdurchflussrate überströmt. Der Gasstrom mit den aus der Rohmaterialprobe freigesetzten Komponenten wird mit einer Pumpe aus der Apparatur abgeführt und einem Gasanalysator (z. B. FID, CO-Analysator) zugeführt. Im Falle der Messung von VN<sub>H3</sub> wird der Gasstrom durch eine Absorptionslösung geleitet (NH<sub>3</sub>) und das aufgefangene Ammonium anschließend quantitativ bestimmt. Die freisetzbaren Anteile von organischen Verbindungen, NH<sub>3</sub> und SO<sub>2</sub> werden als VOC, VN<sub>H3</sub> und VSO<sub>2</sub> bezeichnet und in mg/kg angegeben.

Der Aufbau der Ausgasungsapparatur ist in dem nachfolgenden **Bild 8-1** schematisch dargestellt und in dem weiteren **Bild 8-2** als konkretes Beispiel für die NH<sub>3</sub>-Ausgasung.



**Bild 8-1:** Schematische Darstellung der Ausgasungsapparatur



**Bild 8-2:** Ausgasungsapparatur (bestehend aus einem Laborofen, einer Absorptionseinheit und einer Pumpe) zur Bestimmung des freisetzbaren Anteils

### 8.1.2 Freisetzbare Anteile von SO<sub>2</sub>

Die aus der Ausgasungsuntersuchung ermittelten freisetzbaren Gehalte an SO<sub>2</sub> der ausgewählten Proben sind in **Tabelle 8-1** zusammengestellt. Die Ergebnisse der Ausgasungsuntersuchungen ergeben eine extreme Spannbreite von 1.327 bis 11.571 mg SO<sub>2</sub>/kg, welche aufgrund von besonderen Rohmehlsituationen resultieren.

**Tabelle 8-1:** Ergebnisse der Ausgasungsuntersuchungen für die Komponente SO<sub>2</sub> (bez. auf trockene Probe)

Probenbezeichnung	VSO <sub>2</sub>
	[mg SO <sub>2</sub> /kg] (tr.)
Schotter Rohmaterialmischung	1.327
Schotter Bruch Merbüsch	11.571
Bruch Ahütte, Mergel Korea Nord	4.154

### 8.1.3 Freisetzbare Anteile von organischen Verbindungen (VOC)

Die Ergebnisse der Ausgasungsuntersuchungen für VOC sind in **Tabelle 8-2** zusammengestellt. Dabei ist sowohl die Freisetzung von VOC in einzelnen Temperaturbereichen als auch die insgesamt freigesetzte Menge als Summenwert angegeben. Die Summenwerte über die insgesamt freigesetzte Menge sind jeweils in der letzten Zeile (grau schattiert) der Tabelle angegeben. Die zugehörigen Diagramme, in denen der Verlauf der Ausgasung dargestellt ist, finden sich in **Kap. 11.1** im Anhang dieses Berichts. Die Bestimmungen des Anteils freisetzbarer organischer Verbindungen (VOC) ergaben Werte von 59,0 bis 97,5 mg C/kg. Der Anteil von VOC an TOC beträgt somit etwa 1,9 bis 3,5 %.

**Tabelle 8-2:** Freisetzung von Gesamtkohlenstoff aus den untersuchten Proben in verschiedenen Temperaturbereichen (bez. auf trockene Probe)

Temperatur-bereich [° C]		Schotter Rohmaterialmischung	Schotter Bruch Merbüsch	Bruch Ahütte, Mergel Korea Nord
von	bis	VOC in [mg C/kg]	VOC in [mg C/kg]	VOC in [mg C/kg]
30	200	4,8	2,6	2,5
200	360	18,8	5,9	6,7
360	450	20,4	7,8	8,5
450	600	36,5	25,5	29,2
600	750	11,8	10,3	9,5
750	850	2,3	2,7	1,9
850	1.000	2,9	4,2	2,6
<b>30</b>	<b>1.000</b>	<b>97,5</b>	<b>59,0</b>	<b>60,8</b>

### 8.1.4 Freisetzbare Anteile von NH<sub>3</sub>

An drei Rohmaterialproben des Portlandzementwerks „WOTAN“ H. Schneider KG wurden Ausgasungsuntersuchungen für die Komponente NH<sub>3</sub> durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden **Tabelle 8-3** zusammengestellt. Der Anteil des freisetzbaren Ammoniak

( $\text{VNH}_3$ ) wurde aus dem Gehalt des freisetzbaren Ammoniums durch Multiplikation mit dem stöchiometrischen Faktor 0,9441 berechnet.

Bei den Ausgasungsuntersuchungen resultieren unterschiedliche Ergebnisse aufgrund der Rohmaterialzusammensetzung. Bei der Probe „Rohmaterialmischung“ wurden etwa 87 mg  $\text{NH}_3$ /kg freigesetzt, die  $\text{NH}_3$ -Freisetzung der Mergelprobe „Korea Nord“ beträgt 246 mg  $\text{NH}_3$ /kg.

**Tabelle 8-3:** Ergebnisse der Ausgasungsuntersuchungen für die Komponente  $\text{NH}_3$  (bez. auf trockene Probe)

Probenbezeichnung	Freigesetztes $\text{NH}_4^+$ bzw. $\text{NH}_3$ ( $\text{VNH}_3$ )	
	[mg $\text{NH}_4^+$ /kg]	[mg $\text{NH}_3$ /kg]
Schotter Rohmaterialmischung	92	87
Schotter Bruch „Merbüsch-Korea“	157	148
Bruch Ahütte, Mergel „Korea-Nord“	261	246

## 8.2 Freisetzung von CO (VCO)

Die freisetzbaren Anteile von CO werden als VCO bezeichnet und ebenfalls in mg/kg Probe angegeben.

Die Bestimmung der Freisetzung von CO (VCO) erfolgt auf Grundlage von Untersuchungen des Forschungsinstituts der Zementindustrie (FIZ).<sup>3</sup> Unter Zugrundelegung der bisherigen Erfahrungen des Forschungsinstitutes der Zementindustrie werden bis zu 26 % des im Rohmaterial enthaltenen TOC aufgrund der Boudouard-Reaktion zu CO umgesetzt. Unter Zugrundelegung einer Umsetzungsrate von 25 % des TOC- Gehaltes zu CO, ergibt sich für die untersuchten Rohmaterialproben (siehe **Tabelle 7-3**) ein freisetzbarer Anteil an CO im Bereich von 664 mg CO/kg bis 1.847 mg CO/kg.

<sup>3</sup> U. Zunzer: Umsetzung der organischen Bestandteile des Rohmaterials beim Klinkerbrennprozess. Schriftenreihe der Zementindustrie, Heft 63/2002, S.47 (2001)

## 9 Prognose der zu erwartenden rohmaterialbedingten Emissionen der Komponenten Schwefeldioxid, Gesamtkohlenstoff, Ammoniak und Kohlenmonoxid, bei Einsatz der untersuchten Rohmaterialien

Aus den zuvor bestimmten Anteilen von freisetzbarem  $\text{SO}_2$ , freisetzbaren organischen Verbindungen (VOC), freisetzbarem  $\text{NH}_3$  ( $\text{VNH}_3$ ) und freisetzbarem CO (VCO) lässt sich ein rohstoffbedingtes Emissionsniveau abschätzen, indem man diese Werte durch den für die jeweilige Ofenanlage berechneten spezifischen Abgasvolumenstrom dividiert. Der spezifische Abgasvolumenstrom ist wiederum der Quotient aus dem Reingasvolumenstrom (angegeben in  $[\text{m}^3/\text{h}]$  (N., tr.) bezogen auf 10 %  $\text{O}_2$ ) und der zugehörigen Ofenmehlaufgabe (angegeben in  $[\text{kg}/\text{h}]$ ).

Zur Abschätzung der rohmaterialbedingten Emissionen werden die vom Betreiber genannten Kenndaten der Ofenanlage in Üxheim verwendet, aus denen sich der unten angegebene spezifische Abgasvolumenstrom ergibt.

Es handelt sich dabei um eine Maximalabschätzung für den Direktbetrieb, d. h. mögliche Abscheidevorgänge der Komponenten an im Prozess abgeschiedenen Stäuben werden dabei vernachlässigt.

Reingasvolumenstrom:	84.130 $\text{m}^3/\text{h}$ (N., tr. 10 % $\text{O}_2$ , Direktbetrieb)
Ofenmehlaufgabe:	48.000 $\text{kg}/\text{h}$
	46.560 $\text{kg}/\text{h}$ (nur Kalkmergelanteil berücksichtigt)
spezifischer Abgasvolumenstrom:	1,81 $\text{m}^3/\text{kg}$ Ofenmehl

Eine Prognose für die rohmaterialbedingten  $\text{SO}_2$ -, Gesamt-C-, und  $\text{NH}_3$ -Emissionskonzentrationen wurde für drei Proben aus dem Steinbruch in Üxheim-Ahütte durchgeführt, für die zuvor charakteristische Sulfid-, TOC- bzw. Ammoniumgehalte gefunden worden waren. Die Abschätzung der rohstoffbedingten CO-Emissionen erfolgte anhand aller Rohmaterialproben (siehe **Tabelle 7-3**). Die rohmaterialbedingten Emissionskonzentrationen ergeben sich durch Division des freisetzbaren Gehalts (VOC, VCO,  $\text{VNH}_3$  oder  $\text{VSO}_2$ ) durch den oben aufgeführten spezifischen Abgasvolumenstrom. Die ermittelten rohmaterialbedingten Emissionskonzentrationen der untersuchten Komponenten sind in der nachfolgenden **Tabelle 9-1** zusammengestellt.

**Tabelle 9-1:** Schätzung der rohmateriialbedingten SO<sub>2</sub>-, CO-, Gesamt-C- und NH<sub>3</sub>-Emissionen auf Grundlage der durchgeführten Laboruntersuchungen

Probenbezeichnung	Einheit	Schotter Rohmaterialmischung	Schotter Bruch „Merbüsch-Korea“	Bruch Ahütte, Mergel „Korea-Nord“
VOC-Gehalt	[mg C/kg]	97,5	59,0	60,8
rohmateriialbed. Gesamt-C-Emission	[mg C/m <sup>3</sup> ]	83,9	32,6	33,6
VNH <sub>3</sub> -Gehalt	[mg NH <sub>3</sub> /kg]	87	148	246
rohmateriialbed. NH <sub>3</sub> -Emission	[mg NH <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> ]	48,1	81,8	136,9
VSO <sub>2</sub> -Gehalt	[mg SO <sub>2</sub> /kg]	1.327	11.571	4.154
rohmateriialbed. SO <sub>2</sub> -Emission	[mg SO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> ]	733,1	6.392,8	2.295,0
		alle untersuchten Rohstoffe		
VCO-Gehalt	[mg CO/kg]	664 - 1847		
rohmateriialbed. CO-Emission	[mg CO/m <sup>3</sup> ]	367 - 1020		

Aus der Ermittlung der rohmateriialbedingten Gesamt-C Emissionen zeigt sich, dass der Emissionsgrenzwert der 17. BImSchV nicht sicher einzuhalten wäre, da bereits die gemäß Laboruntersuchungen resultierenden rohmateriialbedingten Emissionen höhere Werte von 32,6 bis 83,9 mg C/m<sup>3</sup> ergeben. Die tatsächlich auftretenden Emissionskonzentrationen weisen überwiegend ähnliche Konzentrationen auf, sodass die rohmateriialbedingten Emissionen einen großen Anteil an den Gesamtemissionen ausmachen. Bei der Festlegung eines Grenzwertes müsste daher die Höhe der ermittelten rohstoffbedingten Emissionen berücksichtigt werden. Eine Ausnahme wäre somit nach Nr. 2.1.2 Anl. 3 der 17. BImSchV gerechtfertigt.

Für die Komponente NH<sub>3</sub> ergaben die Ausgasungsuntersuchungen rohmateriialbedingte Emissionen von etwa 48,1 bis 136,9 mg NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>. Bei der Festlegung eines Grenzwertes für Ammoniak ist daher die Höhe der ermittelten rohstoffbedingten Emissionen zu berücksichtigen, damit dem Betreiber ein sicherer Anlagenbetrieb ermöglicht werden kann. Kontinuierliche Emissionsmessungen dieser Komponente liegen derzeit noch nicht vor.

Die Ergebnisse der Ausgasungsuntersuchungen der Komponente SO<sub>2</sub> zeigen eine extreme Spannbreite von 733,1 bis 6.392,8 mg/m<sup>3</sup> auf. Diese hohen Emissionen treten in tatsächlichen Betrieb nicht auf. Dies liegt möglicherweise darin begründet, dass die Ofenanlage vorwiegend im Verbundbetrieb gefahren wird. Hierbei wird nämlich ein Großteil des SO<sub>2</sub> (größer 90 %) in der Rohmühle wieder eingebunden, sodass im Abgas größtenteils geringere Emissionen auftreten.

Die Berechnung der zu erwartenden rohmateriialbedingten CO-Emissionen liefert unter Zugrundelegung der Umwandlungsrate von 25 % des TOC- Gehaltes zu CO, CO-Emissionen von durchschnittlich 367 mg CO/m<sup>3</sup> bis zu 1.020 mg CO/m<sup>3</sup> rohmateriialbedingt an der Ofenanlage in Üxheim. Die tatsächlich an dieser Ofenanlage auftretenden CO-Emissionskonzentrationen liegen höher, an einzelnen Tagen auch über 3.000 mg/m<sup>3</sup>, d.h. der rohmateriialbedingte Anteil ist offensichtlich nicht oder nur zeitweise ausschlaggebend für die Höhe der Gesamtemissionen.

## 10 Zusammenfassung

Das Forschungsinstitut der Zementindustrie wurde vom Portlandzementwerk „WOTAN“ H. Schneider KG beauftragt, eine Abschätzung der rohmaterialbedingten Schwefeloxid-, Kohlenmonoxid-, Gesamt-C- und Ammoniak-Emissionen vorzunehmen. Auf Grundlage dieser gutachterlichen Stellungnahme sollen Ausnahmeregelungen für diese vier Komponenten beantragt werden, die gemäß den Regelungen der 17. BImSchV gewährt werden können.

Zunächst wurden analytische Untersuchungen an den beprobten Rohmaterialien durchgeführt und die Gehalte von Sulfiden, Sulfaten,  $\text{NH}_4$  und von TOC bestimmt. Die  $\text{VSO}_2$ , VOC- und  $\text{VSO}_2$ -Gehalte der Proben, d. h. die unter ähnlichen Bedingungen wie in einem Vorwärmer freisetzbaren Anteile dieser Komponenten, wurden anschließend in einer so genannten Ausgasungsapparatur ermittelt. Für die Berechnung der freisetzbaren Anteile an CO wurde ein Umsetzungsgrad von 25 % des TOC zu Kohlenmonoxid verwendet. Die Umrechnung auf rohmaterialbedingte Emissionskonzentrationen wurde jeweils mit einem für diese Ofenanlage ermittelten spezifischen Abgasvolumenstrom durchgeführt.

Für Gesamt-C wurde ein rohmaterialbedingte Grundniveau von 32,6 bis 83,9 mg C/m<sup>3</sup> ermittelt. Die rohmaterialbedingten CO-Emissionen bezifferten sich auf einen Konzentrationsbereich von 367 bis 1.020 mg CO/m<sup>3</sup>. Für  $\text{SO}_2$  resultierten Emissionskonzentrationen in einem sehr breiten Bereich von bis zu 6392 mg/m<sup>3</sup>. Die berechneten rohmaterialbedingten Emissionen der Komponente  $\text{NH}_3$  weisen Konzentrationen von 48 bis 136 mg  $\text{NH}_3$ /m<sup>3</sup> auf. Der ab 01.01.2016 einzuhaltende Grenzwert von 30 mg/m<sup>3</sup> im Tagesmittel ließe sich somit nicht sicher einhalten.

Insgesamt zeigte sich, dass für alle betrachteten Komponenten signifikante Anteile der Emissionen rohmaterialbedingt sind, sodass Ausnahmeregelungen gemäß 17. BImSchV Anl. 3 für die Komponenten Gesamt-C, CO,  $\text{SO}_2$  und  $\text{NH}_3$  gerechtfertigt sind.

VDZ gGmbH

Umwelt und Betriebstechnik



Dr.-Ing. Volker Hoenig



Dr. Helmut Hoppe



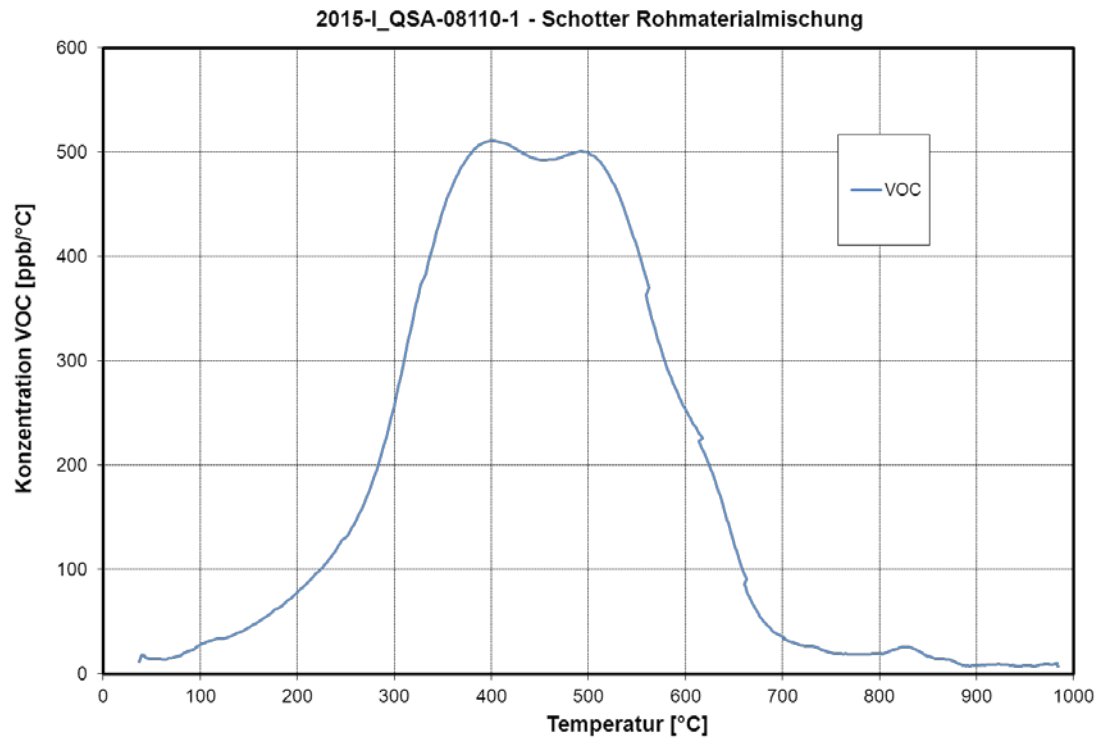
Dr. Stefan Schäfer

---

Weitere Informationen z. B. zu Messgeräten, Messverfahren, Messunsicherheiten und sonstigen Verfahrenskenndaten können auf Anfrage mitgeteilt werden. Wir werden, wenn vom Auftraggeber nicht anders gewünscht, die Proben sechs Monate nach Berichterstellung entsorgen.

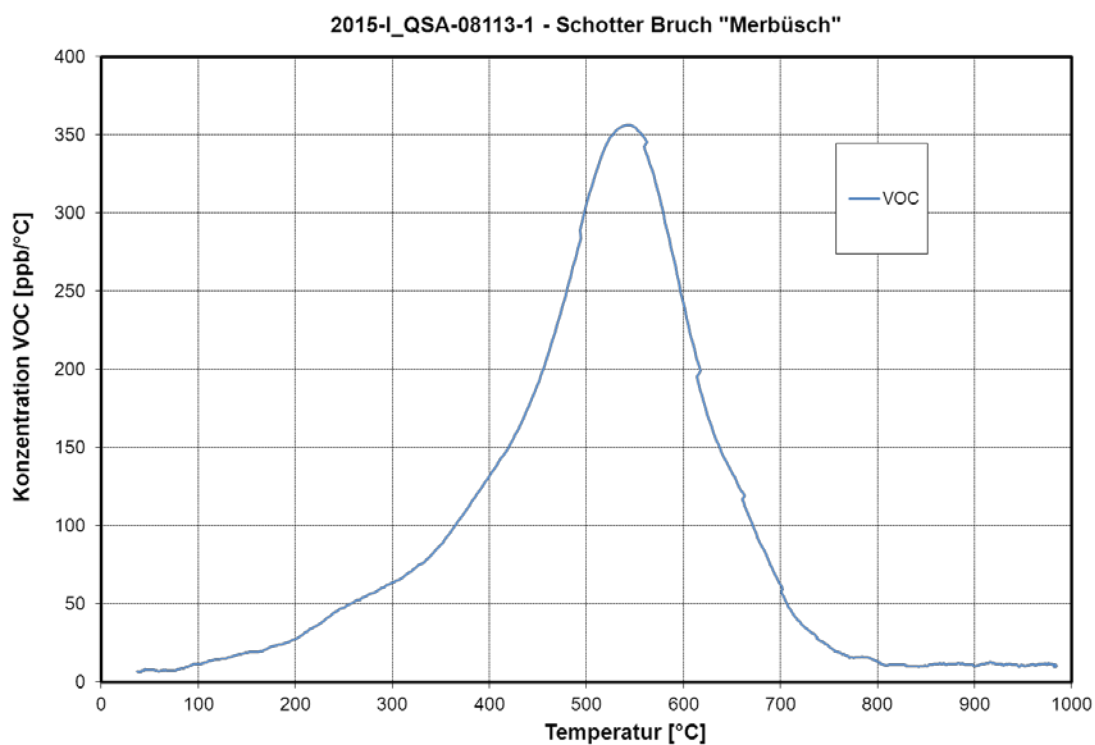
## 11 Anhang

### 11.1 Graphische Darstellung der Ergebnisse der Ausgasungsuntersuchungen für die Komponente VOC

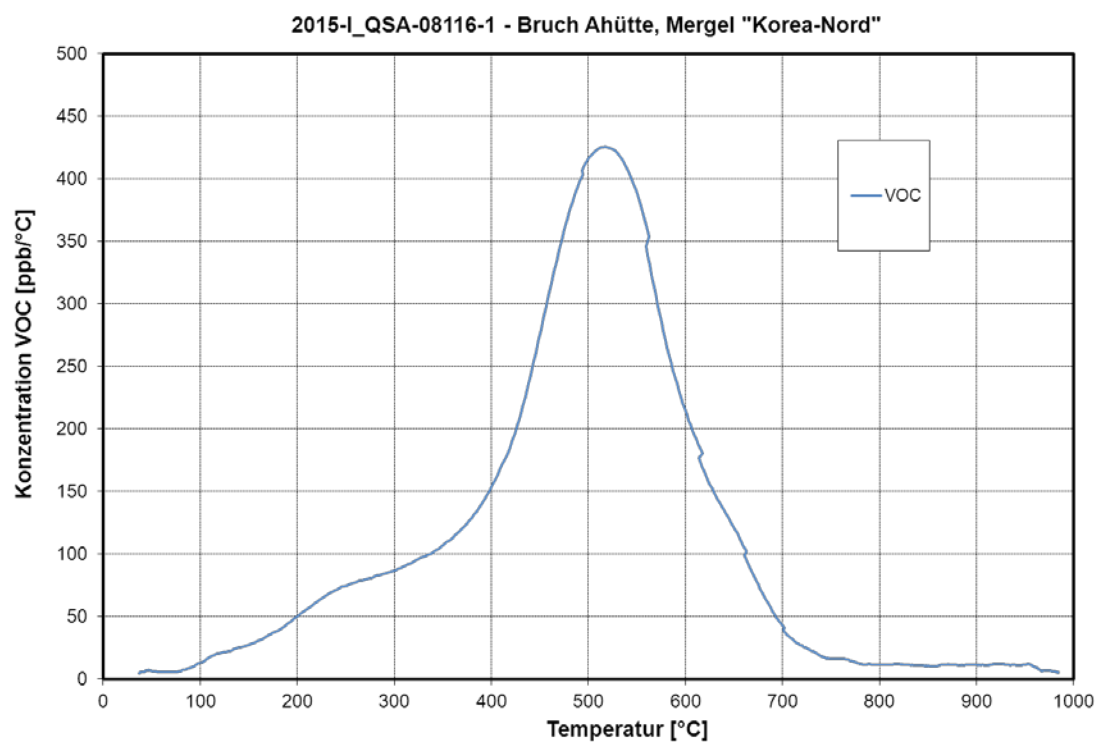


**Bild 11-1** Freisetzung von Gesamtkohlenstoff (VOC) aus der Probe „Schotter Rohmaterialmischung“ als Funktion der Temperatur





**Bild 11-2** Freisetzung von Gesamtkohlenstoff (VOC) aus der Probe „Schotter Bruch Merbüsch“ als Funktion der Temperatur



**Bild 11-3** Freisetzung von Gesamtkohlenstoff (VOC) aus der Probe „Bruch Ahütte, Mergel Korea-Nord“ als Funktion der Temperatur