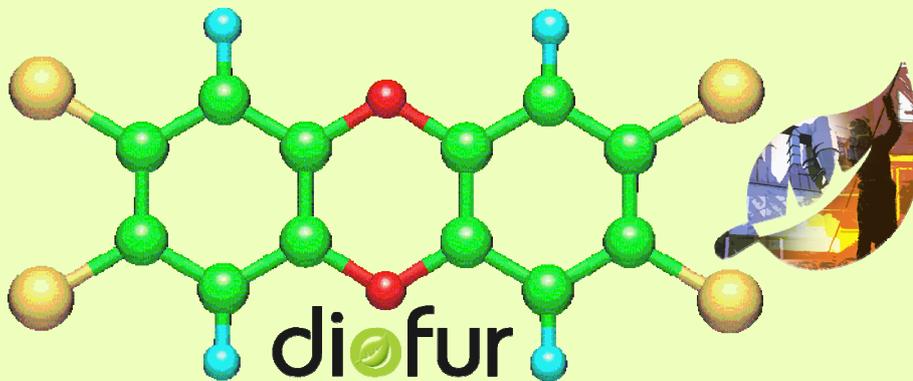


# Gute Praktiken-Leitfaden



## Minimierung von Dioxin- und Furan-Emissionen in Gießereien

# **Gute Praktiken-Leitfaden MINIMIERUNG VON DIOXIN- UND FURAN-EMISSIONEN IN GIESSEREIEN**

## **Inhaltsverzeichnis:**

### ***Präambel***

- 1. Wozu dient dieser Leitfaden \_\_\_\_\_ **3**
- 2. Ziele dieses Gute Praktiken-Leitfadens \_\_\_\_\_ **3**

### ***Anmerkungen für Leser*** \_\_\_\_\_ **3**

### ***Teil 1: Wichtiges über Dioxine und Furane*** \_\_\_\_\_ **4**

- 1. Was sind Dioxine? \_\_\_\_\_ **4**
- 2. Potentielle Quellen \_\_\_\_\_ **10**
- 3. Dioxine im Gießereischmelzbetrieb \_\_\_\_\_ **13**
- 4. Chemische Maßnahmen zur Unterdrückung einer Dioxinbildung \_\_\_\_\_ **39**
- 5. Nachgeschaltete technische Maßnahmen (end of pipe-Maßnahmen) zur Erfassung und Beseitigung von Dioxinen \_\_\_\_\_ **41**
- 6. Literaturverzeichnis \_\_\_\_\_ **66**

### ***Teil 2: Gute Praktiken-Handbuch*** \_\_\_\_\_ **69**

- 1. Einführung \_\_\_\_\_ **69**
- 2. Blockdiagramm: ein Hilfsmittel, mit dem sich vorhersagen lässt, ob Maßnahmen zu ergreifen sind** \_\_\_\_\_ **69**
- 3. Anleitungsblätter: Empfehlungen für den jeweiligen Ofen und die Einsatzmaterialien** \_\_\_\_\_ **71**
- 4. Mindmap: Zum Konzentrieren auf die wichtigsten Aspekte** \_\_\_\_\_ **83**
- 5. Checkliste: Konzept mit Checkliste zur Verwendung vor der Produktion** \_\_\_\_\_ **85**

## Präambel

### **1. Wozu dient dieser Leitfaden**

Dieser Leitfaden ist das Ergebnis einer Aufarbeitung des derzeitigen Kenntnisstandes und der vorliegenden Informationen in klein- und mittelständischen Unternehmen, Forschungsstellen und Gießereivereinigungen auf dem Gebiet der Dioxine. Die Veröffentlichung dieses Leitfadens ist ein Beitrag der Industrie (Arbeitgeber und Arbeitnehmer) zum Schutz der Bevölkerung gegenüber einer Dioxinexposition und möglicher Einflüsse auf die Gesundheit.

In diesem Leitfaden konzentriert man sich auf die wichtigsten Aspekte bei der Dioxinbildung und auf Emissionen verschiedener Art von Schmelzöfen in Eisengießereien.

### **2. Ziele dieses Gute Praktiken-Leitfadens**

Dioxine und Furane können in Eisengießereien bei Verbrennungsprozessen entstehen. Sie können einen Einfluss auf die Gesundheit von Menschen haben. In erster Linie sind Menschen gegenüber diesen Stoffen über die Nahrung ausgesetzt. Sie sind löslich aus Fetten, wenn diese von Personen mit der Nahrung aufgenommen werden. Der Körper sammelt diese Stoffe langsam im menschlichen Gewebe, den Fetten an. Aus diesem Grund ist es notwendig, die Quellen zu beseitigen, wie die Emissionen aus Eisengießereien.

Das Ziel dieses Leitfadens ist es, Gießereien eine Handlungsanleitung zur praktischen Anwendung eines Programms zur Minimierung und Vermeidung von Dioxinen in Gießereien zu geben.

## Anmerkungen für Leser

Dieser Leitfaden stellt eine Zusammenfassung vieler gesammelter Informationen aus einer Vielzahl von Quellen dar, wie Dokumenten, die Angaben über Dioxinentstehung und Freisetzungen enthalten, sowie behördliche Dokumente und Studien von Fachleuten aus der Industrie.

Außerdem ist darauf hinzuweisen, dass dieser Gute Praktiken-Leitfaden eines der Ergebnisse aus dem EU - Projekt „DIOFUR“ ist.

Die Partner in diesem Projekt stimmen überein, dass die Dioxinbildung ein komplexer Prozess ist, bei dem mehrere Voraussetzungen gegeben sein müssen:

- Anwesenheit von Chlorionen (Verunreinigungen von Schrott)
- Organisch gebundener Kohlenstoff
- Temperaturen zwischen 250 und 450 °C und ausreichende Verweilzeit in diesem Temperaturbereich
- Anwesenheit eines Katalysators, wie Kupfer
- Anwesenheit von Sauerstoff

In dieser kurzen Ausarbeitung ist es nicht möglich, alle Aspekte ausführlich abzudecken, noch ist es möglich, alle Aspekte bezüglich Dioxinmissionen ausführlich und breit zu behandeln. Anwendern, Kunden, Arbeitnehmern und Lesern wird empfohlen, weitere Quellen mit Details bezüglich dieses Themas heranzuziehen.

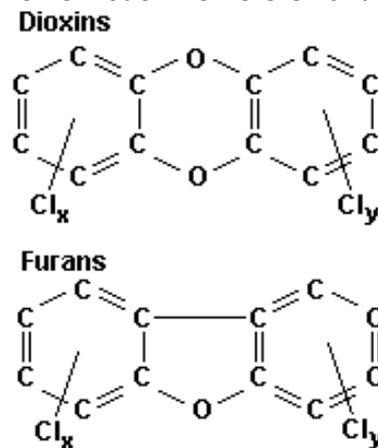
## Teil 1: Wichtiges über Dioxine und Furane

### 1. Was sind Dioxine?

#### 1.1 Definition

„Dioxine“ ist ein übergreifender Begriff für eine Gruppe von Hunderten schwer abbaubarer chemischer Verbindungen, die in der Umwelt vorkommen.

Dioxine (oder PCDD) und Furane (PCDF) sind Verbindungen mit einer grundsätzlichen chemischen Struktur, wie sie in der folgenden Abbildung dargestellt ist (**Abbildung 1**). Sie bilden eine große Anzahl von einzelnen Dioxin- und Furanverbindungen (210), die Kongenere genannt werden. Auf der Dioxin- oder Furan-Ringstruktur können ein oder mehrere Chloridatome ersetzt werden.



**Abbildung 1: Genereller chemischer Aufbau von Dioxinen und Furanen. Quelle: EPA**

Quellen für Dioxine und Furane sind Abfallverbrennungsanlagen, Zementwerke, brennstoffbeheizte Verbrennungseinrichtungen und Waldbrände.

Die Dioxin- und Furanverbindungen, die vier bis acht Chloridatome enthalten, sind besonders giftig. Alle Dioxin- und Furanverbindungen werden als potentiell giftig bewertet.

Bei Probennahme und Messung von Dioxinen und Furanen in Emissionen werden zwei Arten von Angaben gemacht:

- als Konzentrationen der gesamten Dioxin- und Furanverbindungen
- als Konzentrationen des Toxic Equivalency Quotient - TEQ

**Der TEQ-Wert wird für Dioxin- und Furan-Emissionen berechnet auf Grundlage einer toxizitätsgewichteten Skala.** Die Verbindung **2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin** wird als die **giftigste Verbindung bewertet** und mit dem Faktor 1,0 gewichtet. 16 andere Dioxin/Furanverbindungen werden mit einem Gewichtungsfaktor zwischen 0,5 und 0,001 bewertet.

Die festgestellten Konzentrationen von diesen 17 Dioxin-Furan-Kongenere werden multipliziert mit dem Gewichtungsfaktor, um die gesamte Konzentration an Dioxin-Furan-Verbindungen zu bestimmen und eine toxische Bewertung bezüglich 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin zu erhalten. Die Konzentra-

tion der Dioxin-Furan-Konzentrationen wird üblicherweise ausgedrückt in TEQ Nanogramm je Kubikmeter (ng TEQ/Nm<sup>3</sup>).

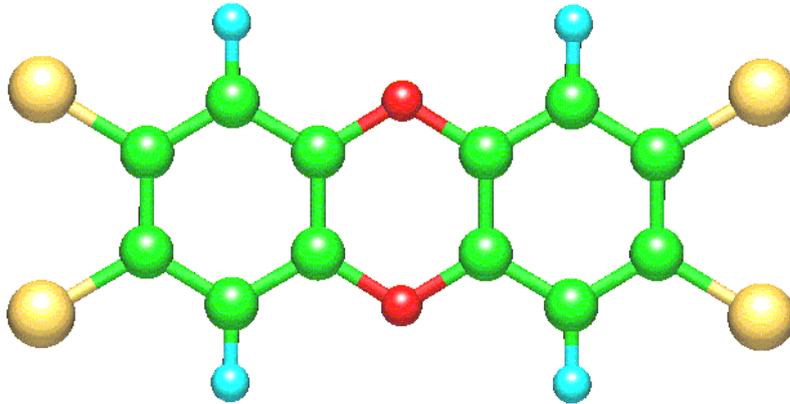


Abbildung 2: Aufbau von 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin

Der TEQ-Wert wird häufig in der Gesetzgebung verwendet, weil er besonders eng mit den gesundheitlichen Effekten, die man mit Dioxin und Furan in Verbindung bringt, zusammenhängt.

## 1.2 Bildungsmechanismen

**Dioxin entsteht bei der Verbrennung von Chlor enthaltenen chemischen Verbindungen** in Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen. Die Hauptquellen für Dioxine in der Umwelt sind Müllverbrennungsanlagen unterschiedlicher Art, aber auch die Verbrennung von kleinen Mengen Abfall in Hinterhöfen.

Bis heute ist der Bildungsmechanismus von Dioxin-Furan-Verbindungen nicht vollständig geklärt. Man nimmt an, dass letztendlich drei verschiedene Arten von Bildungsmechanismen möglich sind. In allen Fällen hängt die Bildung von der Anwesenheit einer chlorierten Vorverbindung im Brennstoff oder im verbrannten Abfall sowie von der Temperatur der Gase ab. Einer der vorgeschlagenen Bildungsmechanismen für die Bildung von Dioxin-Furan-Verbindungen geht von Reaktionen an der Partikeloberfläche im Gasstrom aus.

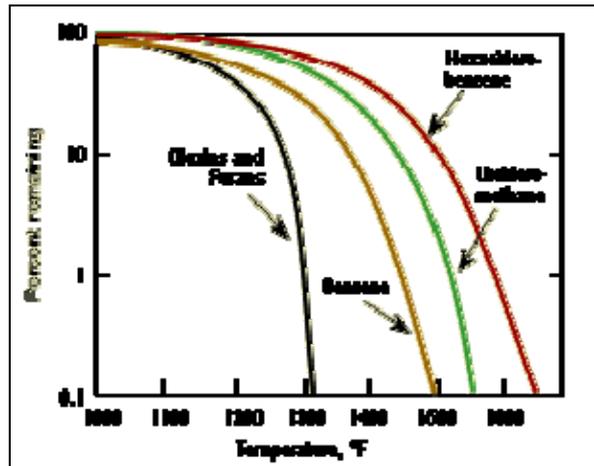
Dioxin-Furan-Konzentrationen treten **verstärkt im Temperaturbereich von 250 bis 450 °C auf**. Bei Temperaturen **deutlich über 450 °C** werden Dioxin-Furan-Verbindungen **oxidiert**. Mit anderen Worten: ihre Bildung findet zwischen 250 und 450 °C statt und sie werden bei Temperaturen über 450 °C zerstört.

Einige Dioxine und Furane werden in den Flammen von Verbrennungsanlagen gebildet und auch zerstört. Die meisten der chlorierten Vorverbindungen wandern mit dem Gasstrom durch den Verbrennungsprozess bis sie in den Temperaturbereich kommen, in dem sich Dioxine und Furane vorzugsweise bilden (250 bis 450 °C). Ein kleinerer Anteil an Dioxinen und Furanen kann sich in Kühlungseinrichtungen und Wärmetauschern bilden.

Die meisten Dioxine und Furane tendieren dazu, sich in Abluftreinigungseinrichtungen zu bilden. Wo die Temperaturen deutlich über 450 °C erreichen, werden Dioxine und Furane zerstört. Deshalb sollten Gasströme, die Verbrennungsanlagen verlassen, auf Temperaturen unter 450 °C gekühlt werden, um eine Rückbildung von Dioxinen und Furanen zu vermeiden. Diese Rückbildung kann bei einer

Abkühlung der Gase auf Temperaturen zwischen 250 bis 450 °C stattfinden und wird De-Novo Synthese genannt.

Tatsächlich ist die Oxidation von diesen Verbindungen bei niedrigeren Temperaturen vollständig abgeschlossen, anders als die einiger anderer chemischer Verbindungen wie das folgende Diagramm zeigt (**Abbildung 3**). Diese Temperaturen treten typischerweise in der Brennzone von Verbrennungsanlagen oder brennstoffbeheizten Kesseln auf.



**Abbildung 3: Temperaturen, bei denen sich Dioxine und Furane zersetzen. Quelle: EPA**

Der Bildungsmechanismus fällt bis auf eine unerhebliche Rate ab, wenn der Abgasstrom Temperaturen unter 200 °C erreicht. Dementsprechend können Abluftreinigungssysteme, die sicherstellen, dass der Abluftstrom ausreichend gekühlt wird, die Bildung verhindern. Kühlung wird erreicht in Wärmetauschersystemen oder bei Kesseln von Abfallverbrennungsanlagen.

Der beste Weg Dioxin- und Furan-Emissionen zu verhindern ist, ihrer Bildung vorzubeugen, indem die Chloridkonzentration in Brennstoffen oder Abfall, der verbrannt werden soll, verringert oder vermieden wird.

### 1.2.1 Eisenguss

Im speziellen Fall des Schmelzens in Eisengießereien können Dioxine entstehen, wenn die Bedingungen für die Bildung am selben Ort und zur selben Zeit im Prozess gegeben sind. Diese Bedingungen sind:

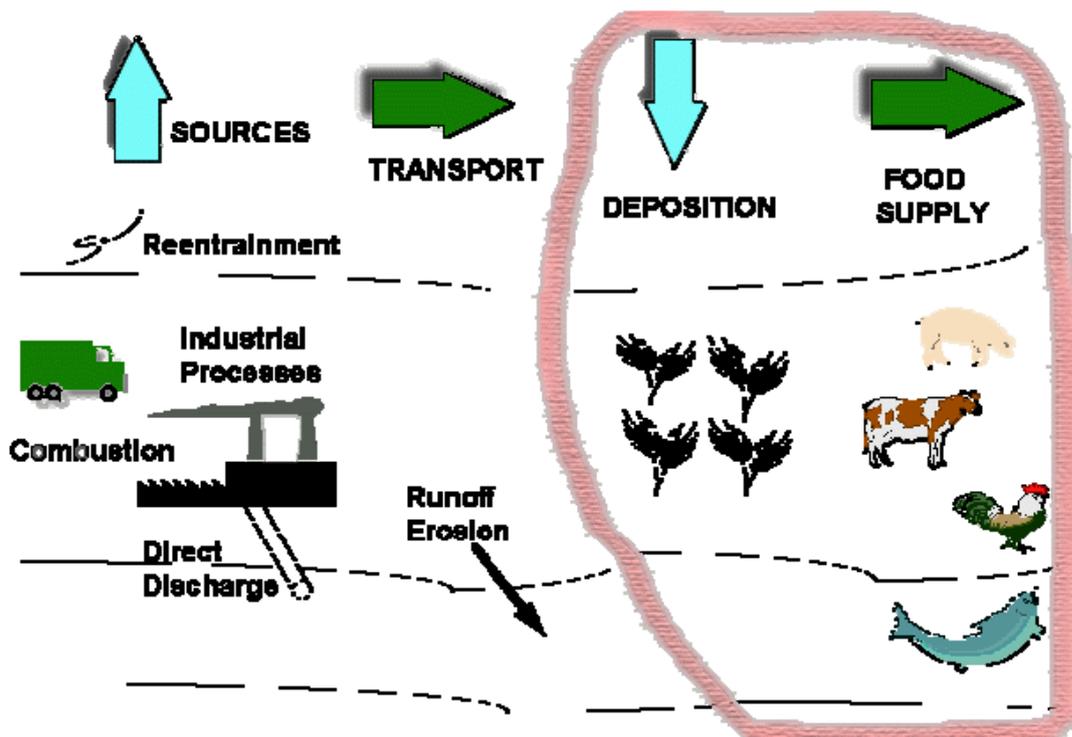
- die Anwesenheit von Chlorid-Ionen - diese können stammen aus verunreinigtem Schrott, aus Kohle, Koks, Öl als Brennstoff oder Flussmitteln
- die Anwesenheit von organischem Kohlenstoff - dieser kann stammen aus verunreinigtem Schrott oder aus Kohlenstaub, Koks oder Öl als Brennstoff
- Temperaturbedingungen zwischen 250 und 450 °C, mit einer ausreichenden Verweilzeit des Abgases in diesem Temperaturintervall
- der Anwesenheit eines Katalysators, wie Kupfer
- der Anwesenheit von Sauerstoff.

Bei der Bewertung der Risiken einer Dioxinbildung kann unterschieden werden zwischen Nichteisenmetall- und Eisengießereien:

- **Nichteisenmetallgießereien:** in dem Fall, dass nur Barren und internes Kreislaufmaterial geschmolzen wird, ist das Risiko einer Dioxinbildung im Schmelzbetrieb sehr gering. Das Schmelzen von reinen Nichteisenmetallen vermeidet die Anwesenheit sowohl von Chlor als auch von Kohlenstoff für die Dioxinbildung. Allerdings kann das Umschmelzen von Nichteisenmetall-Schrotten bei der Herstellung von Metall mit einem Risiko zur Dioxinbildung verbunden sein.
- **Eisengießereien:** In Abhängigkeit vom Schmelzofentyp und von den metallischen Einsatzstoffen können Bedingungen für die Dioxinbildung auftreten. Bei den hohen Temperaturen im Schmelzofen ist zu erwarten, dass Dioxinmissionen (wenn sie auftreten) hauptsächlich auf die Bildung in einer De-Novo-Synthese auftreten. Die oben genannten Bedingungen können herangezogen werden, um das Risiko der Bildung von Dioxinen abzuschätzen.

### 1.3 Wirkungen

Viele Kenntnisse über die Wirkungen von TCDD, von anderen Dioxinen und von anderen dioxinähnlichen Verbindungen auf die Gesundheit von Menschen stammen aus Untersuchungen an vergleichsweise hohen, hochexponierten Arbeitsplätzen. Der weite Einsatz von Pflanzenschutzmitteln, die Dioxine oder dioxinähnliche Verbindungen enthalten - genauso wie bestimmte Arten von industriellen Emissionen - finden sich wieder in lokalen und globalen Verunreinigungen von Luft, Boden und Wasser mit Spuren dieser Verbindungen. Diese Spuren sammeln sich in der Nahrungskette, weil die Komponenten sich nicht abbauen. Stattdessen befinden sie sich in der Umwelt und sammeln sich im Fettgewebe von Tieren. **Die Öffentlichkeit ist ihnen gegenüber exponiert in erster Linie beim Essen von Nahrungsmitteln wie Rindfleisch, Milchprodukten, Schweinefleisch, Fisch oder Muscheln (Abbildung 4).**

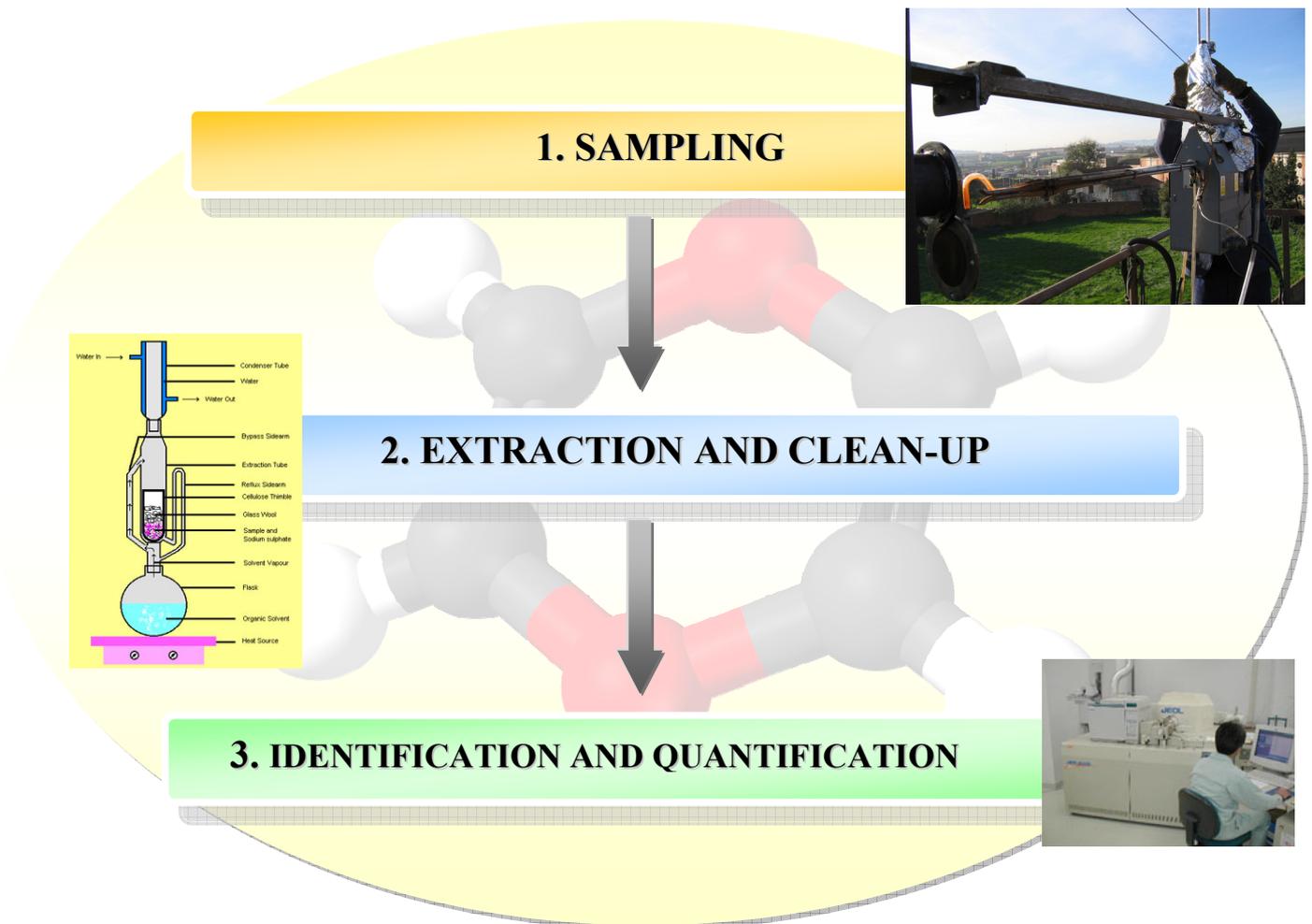


**Abbildung 4: Dioxinkreislauf: Quellen - Transport - Ablagerung - Nahrungsmittel**

In Studien wird herausgestellt, dass Ruheständler und Arbeiter, die berufsbedingt gegenüber Dioxinen und ähnlichen Verbindungen exponiert gewesen sind oder sind, **ein erhöhtes Risiko gegenüber Hautkrankheiten (genannt Chlorakne), Leberkrankheiten und möglicherweise Krebskrankheiten** aufweisen. Untersuchungen an Tieren und Menschen zeigen außerdem, dass Dioxine und ähnliche Verbindungen zur Entstehung von Schilddrüsen-Funktionsstörungen, Lipidstörungen, Neurotoxizität, Herz-Gefäß-Krankheiten und Stoffwechselstörungen beitragen können. Mögliche nachteilige Einflüsse dieser Stoffe über lange Zeiträume und bei niedrigen Expositionen auf die Öffentlichkeit sind nicht direkt beobachtbar und werden teilweise kontrovers diskutiert bleiben. Ein besonders kontrovers diskutiertes Thema sind die erwarteten Risiken bei Dosen unterhalb des Bereichs, für den Daten verfügbar sind.

## 1.4 Messmethoden

Das vollständige Messverfahren von PCDD/F (Dioxine und Furane) enthält drei Teile: Probennahme, Extraktion und Vorbereitung, Identifikation und mengenmäßige Bestimmung festgelegt in den Teilen 1, 2 und 3 der Europäischen Norm EN 1948:2006 (**Abbildung 5**).



**Abbildung 5: Übersicht über die Messmethode für Dioxine und Furane**

Bezüglich der Erfassung ist darauf hinzuweisen, dass **Gas isokinetisch in einer Röhre gesammelt wird**. Die Dioxine und Furane adsorbieren an den Teilchen und in der Gasphase, die bei der Probennahme gesammelt worden ist. Zur Sammlung kann ein Filter, ein Behälter zur Kondensation und ein festes oder flüssiges Material zur Adsorption verwendet werden. Die Norm legt fest, dass der Anwender die Möglichkeit hat, zwischen diesen drei Methoden zu wählen: Filter-Kondensation, Lösung und gekühlte Probe. Die Norm enthält Einzelheiten zur Probennahme für jede einzelne Methode.

**Extraktion ist notwendig, um die Dioxine und Furane aus der Probe zu isolieren und sie in einem geeigneten Flüssigkeitsvolumen zu sammeln.** Die Extraktionsverfahren basieren typischerweise auf der Soxhlet-Extraktion aus Filtern, Adsorptionsmaterial und der Flüssigextraktion aus Kondensaten. **Die Probenvorbereitung wird üblicherweise ausgeführt mit einem Viel-**

**Säulen-Chromatographen mit einer Reihe von Adsorbenten.** Der Hauptvorteil der Reinigung und Vorbereitung der Probe ist es, Bestandteile des Probenträgers zurückzuhalten. Diese könnten das Trennverfahren beeinträchtigen, die mengenmäßige Bestimmung beeinträchtigen oder auf andere Art die Bestimmungsmethode beeinträchtigen. Grundsätzlich kann jede Probenvorbereitung gewählt werden, die eine mengenmäßige Bestimmung zulässt. Letztendlich darf die vorbereitete Probe nicht die sichere quantitative Bestimmung beeinträchtigen.

**Für die mengenmäßige Bestimmung von Dioxinen und Furanen in Proben aus Emissionen basiert die Norm auf einem Gaschromatographen/Massenspektrometer für die Trennung und Bestimmung in mehreren Schritten.** Zurzeit ist diese Technik das einzige analytische Verfahren, das die Empfindlichkeit, Selektivität und spezifische Bestimmung bei geringen Mengen von Dioxinen und Furanen in Emissionsproben sicherstellen kann. Werte aus der Gaschromatographie enthalten Informationen, die es ermöglichen, Isomere zu identifizieren (verschiedene Positionen von Cl) und die Werte des Massenspektrometers ermöglichen zwischen Kongeneren mit unterschiedlichen Anzahlen und Positionen von Chlor sowie zwischen Dioxinen und Furanen zu unterscheiden.

Der Hauptunterschied zwischen Isomeren und Kongeneren besteht darin, dass die erst genannten die gleiche Molekülformel, aber unterschiedliche Molekülstrukturen aufweisen (in diesem Fall ist die Zahl der Chloratome dieselbe, aber sie befinden sich an verschiedenen Positionen); auf der anderen Seite weisen Kongenere die gleiche Konfiguration und chemische Struktur auf (in diesem Fall weisen die Verbindungen eine unterschiedliche Anzahl von Chloratomen auf und unterschiedliche Positionen, an denen Chloratome ersetzt sind).

## 2. Potentielle Quellen

### 2.1 Allgemeine industrielle Aktivitäten

Die wichtigsten Quellen für die Umwelt sind in Gruppen zusammengefasst worden:

- **Verbrennungsvorgänge:** PCDD/PCDFs bilden sich bei den meisten Verbrennungsanlagen: Diese können Müllverbrennungsanlagen sein (wie die Verbrennung von Haushaltsmüll, Abwasser-schlamm, Abfälle aus der Medizin und gefährlichen Abfällen), eine Verbrennung von verschiedenen Brennstoffen (Kohle, Holz und Erdöl-Produkte), anderen Quellen mit hohen Temperaturen (Zementdrehrohröfen) und schlecht geregelte Verbrennungsanlagen (solche im Bereich der Hausfeuerung).
- **Quellen im Bereich des Metallschmelzens, Reinigens und Verarbeitens:** PCDD/PCDFs können entstehen bei verschiedenen Arten der Metallverarbeitung. In dieser Studie sind im Besonderen die Emissionen der Eisengießereien untersucht worden. Andere Arten der Metallverarbeitung weisen kein Potential für die Entstehung dieser Stoffe auf.
- **Chemische Produktion:** PCDD/PCDFs können gebildet werden als Nebenprodukt bei der Herstellung von chlorgebleichtem Zellstoff, chlorierten Phenolen (z. B. Pentachlorphenol - PCP), PCBs und chlorierten aliphatischen Verbindungen (z. B. Ethylendichlorid).
- **Biologische und photochemische Prozesse:** In jüngeren Studien ist festgestellt worden, dass PCDD/PCDFs unter speziellen Bedingungen in der Umwelt (z. B. beim Kompostieren) durch die Wirkung von Mikroorganismen auf chlorierte phenolische Komponenten gebildet werden können. Ähnlich wird berichtet über die Bildung von PCDD/PCDFs durch Photolyse von hochchlorierten Phenolen.
- **Sammelquellen:** Dies sind Materialien oder Orte, wo früher entstandene PCDD/PCDFs oder dioxin-ähnliche PCBs zu finden sind und die wichtig sind für die Anreicherung und den Kreislauf der Ver-

bindungen in der Umwelt. Potentielle Quellen sind Böden, Sedimente, pflanzlicher Bewuchs und PCB behandeltes Holz. In jüngerer Zeit sind PCDD/PCDFs gefunden worden in Tonlagerstätten. Der Ursprung von diesen PCDD/PCDFs ist nicht festgestellt worden, natürliche Quellen sind möglich.

Es besteht die Möglichkeit, dass unbekannte Quellen existieren. Viele der Quellen, die man heute kennt, sind in den vergangenen zwanzig Jahren entdeckt worden. Beispielsweise sind Mitte der achtziger Jahre PCDD/PCDFs überraschenderweise im Abwasser, das bei der Bleichung in einer Papierfabrik anfällt, gefunden worden. Das Sintern von Erzen ist inzwischen als eine der wichtigsten Quellen für PCDD/PCDF-Emissionen erkannt worden, über dies ist zum ersten Mal berichtet worden in den frühen neunziger Jahren.

Eine andere wichtige Quelle sind die Anreicherungsstellen. In diesem Zusammenhang soll noch einmal herausgestellt werden, dass diese Sammelstellen, zum Beispiel in Böden, Sedimenten, Vegetation oder anderen Stoffen, die dioxinähnliche Komponenten enthalten, Orte sind, die irgendwann in der Vergangenheit entstanden sind - und wichtig werden bei der Betrachtung gegenwärtiger Emissionen. Die dioxinähnlichen Komponenten aus diesen Sammelstellen können an die Umwelt durch Prozesse wie pflanzlicher Bewuchs und Teilchenresuspension freigesetzt werden. Diese Beiträge können (oder können nicht) in erheblichem Umfang zu der Gesamtmasse dioxinähnlicher Komponenten, die sich in der Umwelt befinden und denen Menschen möglicherweise ausgesetzt sein können beitragen. Zwei der größten potentiellen Sammelstellen sind Böden und Pentachlorphenol (PCP) behandeltes Holz. PCP enthält geringe Mengen von PCDD/PCDFs und Holz, welches mit diesem Pestizid behandelt worden ist, stellt ein großes Reservoir für PCDD/PCDFs dar. PCDD/PCDFs kann aus PCP-behandeltem Holz durch pflanzlichen Bewuchs oder durch Bleichungsvorgänge in Böden an die Luft freigesetzt werden. Alles dies ist hypothetisch, keine aussagefähigen Messungen sind gemacht worden. Ähnlich gibt es keine empirischen Angaben über die mögliche Größe der Emissionen aus Boden in die Luft.

**Tafel 1: Geschätzte Größenordnung der PCDD/PCDF-Emissionen aus Quellen, die nicht im Einzelnen erfasst sind (für 1994). Quelle: US EPA.**

Potential Emission Source	Estimated Emission to Air (g TEQ/yr)
Accidental Vehicle Fires	10
Asphalt Mixing Plants	10
Backyard Trash Burning	1,000
Biogas Combustion	0.1
Coke Production	10
Combustion of Landfill Gas in Flares	10
Electric Arc Furnaces	10
Ferrous Metal Foundries	10
Landfill fires	1,000
Residential/Commercial Coal Combustion	10
Residential/Commercial Oil Combustion	10
Iron Ore Sintering	100

## 2.2 Gießereien im Besonderen (BREF-Dokument)

Eisengießereien stellen hochwertige Eisen- und Stahlgussstücke her, die in industriellen Anlagen, Röhren und Geräten für den Schwertransport eingesetzt werden. Eisen- und Stahlguss sind Legierungen mit Eisen, Kohlenstoff und verschiedenen Legierungselementen. Gussstücke werden hergestellt durch Hineindrücken oder Gießen von flüssigem Metall in Hohlräume von Formen aus Sand, Metall oder keramischen Stoffen.

Metallische Einsatzstoffe sind Roheisen, Eisen- und Stahlschrott, Kreislaufmaterial und Metallspäne.

Eisen- und Stahlgießereien, im Besonderen die mit Lichtbogenöfen, setzen in hohem Maße Eisen- und Stahlschrott ein. Auf diese Weise findet sich in den Gießereien dasselbe Potential für PCDD/PCDF-Emissionen wie bei anderen Lichtbogenöfen, weil dort in Schrott enthaltene chlorierte Lösemittel, Kunststoff oder Schmierstoffe anwesend sein können. Ein Potential für die Bildung von PCDD/PCDFs während des Gießprozesses, z. B. das Gießen von Flüssigmetall in Formen mit Kernen, die aus Sand und verschiedenen organischen Bindemitteln und Polymeren hergestellt sind, ist nicht bekannt.

Über erste Ergebnisse von Emissionsmessungen bei einer US Eisengießerei ist berichtet worden von US EPA (CARB, 1993a - wie berichtet in U.S. EPA, 1997b). Der Betrieb, über den berichtet worden ist, arbeitet mit einem chargenweise betriebenen koksbeheizten Kupolofen, der mit Roheisen, Eisenschrott, Stahlschrott, Koks und Kalkstein beschickt worden ist. Während der Messungen waren ein ölgefeuerter Nachbrenner und ein Trockenfilter in Betrieb. Der berechnete TEQ-Emissionsfaktor, der bei dieser Reihe von Messungen festgestellt wurde, ist **0,37 ng/kg des metallischen Einsatzes**.

Das deutsche Umweltbundesamt (1996) berichtet über die Ergebnisse von Messungen an den Kaminen bei einer Reihe verschiedener Eisengießereien in Deutschland. Ausreichendes Datenmaterial stand dem Umweltbundesamt (1996) zur Verfügung um TEQ Emissionsfaktoren aus acht untersuchten Betrieben zu berechnen.

**Drei Betriebe zeigten Emissionsfaktoren von über 1 ng/kg des Metalleinsatzes und vier Betriebe zeigten Emissionsfaktoren kleiner als 0,1 ng TEQ/kg des metallischen Einsatzes.**

Die Emissionsfaktoren lagen bis zu vier Größenordnungen auseinander. Der mittlere Emissionsfaktor betrug 1,26 ng TEQ/kg des metallischen Einsatzes.

Vor dem Hintergrund des großen Streubereiches bei den Emissionen aus den untersuchten deutschen Gießereien, über die das Umweltbundesamt berichtet (1996), ist die Übertragbarkeit von dem einzelnen untersuchten US-Betrieb auf die ungefähr 1.000 anderen US-Gießereien sehr gewagt. Die sehr beschränkt zur Verfügung stehenden Daten waren so wenig aussagefähig, dass daraus keine Aussagen über die landesweiten Emissionen abgeleitet werden konnten.

Jedoch kann eine vorläufige Größenabschätzung über die möglichen jährlichen TEQ Emissionen aus US-Eisengießereien vorgenommen werden, wenn man hierzu die Emissionsfaktoren vom Umweltbundesamt (1996) für acht Gießereien (1,26 ng TEQ/kg metallischer Einsatz) heranzieht. In 1995 betragen die US-Lieferungen der rund 1.000 US-Eisengießereien 13,9 Millionen Tonnen, wovon über 90 % Eisenguss und 10 % Stahlguss war (Fenton, 1996). Die Berechnung der jährlichen Emissionen führt zu einem Wert von 17,5 g TEQ (1995); wegen Unsicherheiten stark gerundet ergibt dies einen Wert von 10 g TEQ pro Jahr (**Tafel 1**). Diese Schätzung kann als eine vorläufige angesehen werden, um die möglichen Emissionen aus dieser Art von Quelle abzuschätzen; weitere Untersuchungen sind notwendig, um diese Emissionsgröße zu bestätigen.

## 2.3 Andere Schmelzöfen (Induktionsöfen und warum sie nicht untersucht worden sind)

Im Induktionsschmelzofen wird zum einen sauberer Einsatzstoff eingesetzt, zum anderen gibt es keinen geführten Abgasstrom, der langsam abkühlt. Somit sind dort keine potentiellen Quellen für Chlor und eine De-Novo-Synthese kann nicht stattfinden. Das BREF Dokument für Gießereien führt aus, dass Induktionsöfen ein niedriges Risiko für die Dioxinbildung aufweisen. Deswegen sind an diesem Ofentyp im DIOFUR-Projekt (die Hauptdatenquelle für den Gute Praktiken-Leitfaden) keine Emissionsmessungen durchgeführt worden. Die folgende Tabelle enthält Angaben aus dem BREF Dokument.

Obgleich dieser Ofentyp nicht im Projekt behandelt worden ist (wegen der Ausführungen im BREF für Gießereien), sind Messwerte für einen modernen „Dual-Track“ Ofen beschafft worden. Diese zeigen zwei Größenordnungen geringere Emissionen im Vergleich zum Emissionszielwert. Das Einsatzmaterial bestand aus Roheisen, Stahlblechen und Kreislaufmaterial. Vergleichbare Daten anderer Gießereien zeigen ähnliche Werte. Die Entscheidung, ob weitere Messungen aus Gießereien mit derart niedrigen Emissionen nachgefragt werden, hängt von den Aufsichtsbehörden ab. In anderen Fällen könnten die Aufsichtsbehörden diese Öfen wie andere Schmelzöfen behandeln oder sie könnten ihre Anforderungen auf Grundlage der Ergebnisse von Emissionsmessungen ändern (dies ist wiederholt geschehen).

Die folgende Tafel enthält Daten aus dem BREF Dokument:

**Tafel 2: Emissionsdaten für Induktionsschmelzöfen. Quelle: Inasmet-TECNALIA**

	<b>Gießerei 1</b>		<b>Emissionsgrenzwert</b>
Quelle	Induktionsofen		-
Abluftreinigungssystem	Ja		-
Datum	28.06.2007		
Freigesetzte Dioxine in ng I-TEQ/Nm <sup>3</sup>	Tag 1	0,003	<b>0,1</b> <b>ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup></b>
	Tag 2	0,010	

## 3. Dioxine in Schmelzbetrieben von Gießereien

Obgleich bekannt ist, dass generell Eisengießereien keine bedeutenden Dioxinquellen darstellen, bestand die Auffassung, dass eine tiefer gehende Untersuchung an den am meisten üblichen Schmelzöfen notwendig war. Dies, weil es sich dabei um Prozesse handelt, wo diese chemischen Verbindungen entstehen können und außerdem fehlten belastbare Daten.

Dies war das grundlegende „Leitmotiv“ für das Projekt DIOFUR und für die Befürwortung durch die europäische Kommission. Es ist ein großer Vorteil, wenn aus dem Projekt DIOFUR logische, realistische und belastbare Ergebnisse zur Verfügung gestellt werden können, falls Werte aus Gießereien nachgefragt werden. Dies ist eines der Hauptziele dieser Schrift und des Projektes überhaupt gewesen.

Im Gute Praktiken-Leitfaden werden Lösungsvorschläge für die Fälle genannt, in denen die Emissionen über dem Zielwert liegen – obwohl die Gießereien unter effizienten Bedingungen arbeiten. Dies ist ein weiterer Zweck des Projektes.

Wie bereits ausgeführt worden ist, haben Gießereien unterschiedliche Schmelzkapazitäten, was es notwendig macht, zu klassifizieren und einzeln zu untersuchen. Die Dioxinbildung ist unterschiedlich in den Schmelzöfen und hängt ab von den unterschiedlichen Arten der Einsatzstoffe, der Brennstoffe und von anderen Größen – dabei ist das Endprodukt gleich oder ähnlich.

In Übereinstimmung mit dem Wissen über Dioxinbildung in industriellen Prozessen zeigen alle Arbeiten, dass große Unterschiede in der Dioxinbildungsrate auftreten. Dies ist zu erklären durch die komplizierten Bildungsmechanismen dieser Art von chemischen Verbindungen und durch die unterschiedlichen industriellen Prozesse. Es können viele Probleme und Unterschiede im Betrieb auftreten, die zu sehr unterschiedlichen Emissionsraten führen können.

Jedoch können auf Grundlage der vorhandenen Hintergrundkenntnisse (BREF) von vorneherein bestimmte Schmelzöfen als eher relevant als andere bezeichnet werden. Zum Beispiel haben Kupolöfen ein höheres Risiko auf Grund ihrer für sie typischen Prozessabläufe. Mit ihnen hat man die Möglichkeit, ein gutes Produkt bei Einsatz einer hohen Rate an Schrott zu erzeugen. Schrotte, die in Gießereien eingesetzt werden, können Farben, Öl oder Kunststoffe enthalten, welche Quellen für Chlorid zur Dioxinbildung darstellen. Jedoch ist die wichtigste Eigenschaft, dass diese Ofentypen eine große Menge verfügbaren Kohlenstoffes aufweisen, weil Koks im Prozess eingesetzt werden muss.

Auf der anderen Seite wird bei Drehtrommelöfen, genauso wie bei Lichtbogenöfen, kein Koks eingesetzt und bei der erstgenannten Art von Ofen wird auch wenig Schrott eingesetzt. Aus diesem Grund treten diese Schmelzöfen diesbezüglich in den Hintergrund. Vergleichsweise wird bei Drehtrommelöfen wenig Schrott wegen des in ihm ablaufenden Prozesses eingesetzt und der Lichtbogenofen stellt keine große Dioxinquelle dar, weil dort keine so hohe Kohlenstoffquelle wie im Kupolofen vorhanden ist. Diese Ergebnisse lassen uns zu dem Schluss kommen, dass Drehtrommelöfen und Lichtbogenöfen in der Gesetzgebung wie Induktionsöfen zu behandeln sind: Keine potenzielle Quelle für Dioxine.

Alles dies sind Aussagen, die gemacht worden sind, bevor die Situation an den einzelnen Öfen untersucht worden ist und Messungen der Emissionsraten durchgeführt worden sind – so gesehen waren es nur Hypothesen. Im folgenden Kapitel werden die Eigenschaften der verschiedenen Arten von Schmelzöfen vorgestellt und erklärt.

## **3.1 Schmelzen im Kupolofen**

### *3.1.1 Kupolofenbetrieb (mit oder Heißwind)*

#### **Beschreibung**

Der Kupolofen ist ein mit Feuerfestmaterial ausgekleideter Schachtofen, in dem eingesetztes Metall durch die Verbrennung von Koks im unteren Teil des Ofens erhitzt wird. Verbrennungsfördernde Luft (genannt Wind) wird mit Gebläsen durch eine Reihe von Düsen in den Ofen eingeblasen. Ein Ring mit gesteuerten Ventilen ermöglicht eine kontrollierte und gleichmäßige Verteilung des verbrennungsfördernden Windes durch die Düsen. Das Metall (Roheisen, Stahlschrott, Eisenschrott, Kreislaufmaterial), Koks, Legierungselemente bzw. Zuschlagstoffe (z. B. FeSi, SiC), Schlackebildner und Flussmittel (z. B. CaCO<sub>3</sub>) werden in den Schacht durch eine Gattierungsöffnung im oberen Teil eingebracht. Die

Verbrennungsgase ziehen aufwärts durch den Schachtofen und erwärmen das chargierte Einsatzmaterial bevor es den Ofenschacht verlässt.

In der Grundauführung ist der Kupolofen ein sogenannter Kaltwind-Kupolofen. Dies ist ein Kupolofen, welchem unter normalem Druck und normaler Temperatur Luft zugeführt wird.

Um die Effizienz des Kupolofens zu erhöhen, kann die Luft erhitzt werden. Dies ist das Prinzip des Heißwind-Kupolofens, bei welchem vorgewärmte Luft eingesetzt wird.

Die Hauptgruppen von Eisengießereien, die häufig Kupolöfen als Hauptschmelzaggregat einsetzen, sind

- kleine Gießereien, welche Kupolöfen als ein wirtschaftliches Schmelzaggregat bei vergleichsweise niedrigen Investitionen einsetzen. Üblicherweise werden in diesen Gießereien Kupolöfen mit weniger als 1.000 mm Durchmesser eingesetzt. Vorherrschend Kaltwind wird eingeblasen. Es gibt keine bedeutenden Veränderungen beim Betrieb und im technischen Umfeld (im Besonderen bei kleinen Kupolöfen). Separate Einblssysteme sind typische Modernisierungsmaßnahmen an diesen Kupolöfen.
- Gießereien mit großen Produktionsmengen verwenden Kupolöfen als Hauptschmelzaggregat mit hohen Schmelzraten (20 bis 110 t/Std.), üblicherweise als Wasser gekühlte Ofen mit Heißwind- und ggf. Sauerstoffeinblasen. Weitere Verbesserungen im Kupolofenbetrieb finden statt, im Besonderen in Form von rechnergestützten gesteuerten Prozessen, automatisiertem Betrieb, Abgasmessungen, rekuperative Wärmerückgewinnung und Abfallentsorgung.

Für mittelgroße Gießereien, die bis zu 2000 t/Monat Guten Guss produzieren, ist der Heißwind-Kupolofen schwer zu beurteilen, im Besonderen aufgrund der hohen Investitionen, die mit ihm verbunden sind. In diesen Fällen ist dem Kaltwind-Kupolofen für bestimmte Arten der Produktion der Vorzug zu geben. Der Heißwind-Kupolofen bleibt das am meisten verbreitete Schmelzaggregat für Großserien produzierende Gießereien, z. B. solche, die Teile für die Automobilindustrie herstellen, Schleuderguss oder Guss für den Straßenbau fertigen.

Heißwindkupolöfen sind typischerweise eingerichtet für Langzeitbetrieb, um Stillstandszeiten durch Instandhaltung zu minimieren.

### **Gießereikoks**

Der Brennstoff, der in Kupolöfen üblicherweise eingesetzt wird, ist Gießereikoks. Der Prozess, bei dem Koks hergestellt wird, dauert 24 bis 48 Stunden und besteht im Aufheizen von Kohle in Abwesenheit von Luft bei Temperaturen um 1100 °C. Das Charakteristische des entstehenden Kokses hängt ab vom Rohmaterial, der Kohle, und von den Aufheizbedingungen. Einige Kohlen bringen die Voraussetzungen für die Koksherstellungen mit. Eine passende Auswahl beim Einsatzstoff ermöglicht es der Kokerei, eine Mischung herzustellen, mit der ein Endprodukt erreicht wird, das die gewünschten Eigenschaften aufweist. Gießereikoks wird hergestellt aus einer Mischung von semibituminösen Kohlen unter Zugabe von über 20 % Kohlenstaub oder Anthrazit, um die Bindung des Kokses zu verbessern.

Für Kupolöfen spielt beim Koks eine entscheidende Rolle:

- thermisch: er muss in der Lage sein, das Metall zu erhitzen, zu schmelzen und zu überhitzen;
- chemisch: er muss für das Gusseisen Kohlenstoff einbringen;
- mechanisch: er muss zur Durchgasung im Kupolofen beitragen

Die folgenden Klassen sind allgemein üblich: 60 mm; 60-90-mm; >90 mm; 90-150 mm; > 150 mm; 90-250 mm. Die Größe des Koks hat einen großen Einfluss auf die Verbrennung. Für eine bestimmte Koksmenge gilt, dass je kleiner die Größe der Koksbestandteile ist, umso größer ist die Oberfläche für den Kontakt mit Gas. Damit gilt der Zusammenhang, dass je größer die Reaktivität ist, umso mehr die Boudouard- Reaktion gefördert wird:  $\text{CO}_2 (\text{g}) + \text{C} = 2 \text{CO} (\text{g})$  und somit wird der Verbrennungsindex „n“ verringert:

$$n = \% \text{CO}_2 / (\% \text{CO} + \% \text{CO}_2)$$

Die Verbrennung von Koks erzeugt weniger Wärme und die Temperatur der Schmelze wird geringer.

Eine Zunahme der Koksrates verringert den Schmelzeausfluss und lässt die Temperatur steigen. Dies erhöht die Kohlenstoffaufnahme. Die Reaktion beginnt im höheren Bereich des Kupolofens. Der CO-Gehalt steigt und die Atmosphäre ist weniger oxidierend, was zur Verringerung von Schmelzeverlusten führt.

In Kaltwind-Kupolöfen beträgt der Koksverbrauch zwischen 90 bis 100 kg/t<sub>Metalleinsatz</sub>, aber er kann bis weniger als 70 kg/t<sub>Metalleinsatz</sub> bei Gegengewichten betragen. Der Gesamtkoksverbrauch beträgt zwischen 110 bis 140 kg/t<sub>Metalleinsatz</sub>. Bei einem Brennwert europäischen Koks von 8,5 kWh/kg bedeutet dies einen Wärmeeintrag von 950 bis 1200 kWh/t<sub>Metalleinsatz</sub>.

Das Gesamtverhältnis in einem Heißwind-Kupolofen ist allgemein 110 bis 145 kg/t<sub>Metalleinsatz</sub>. Bei einem durchschnittlichen Stahleinsatz von 50 % und einem Aufkohlungsbedarf über 1,5 % beträgt der tatsächliche Kokeinsatz 95 bis 130 kg/t<sub>Metalleinsatz</sub>; was 810 bis 1.100 kWh/t<sub>Metalleinsatz</sub> entspricht. Dies ist ein Wirkungsgrad von 35 bis 45 %.

## Schmelzen

Wenn die vorgewärmte Charge die Verbrennungszone erreicht, schmelzen die metallischen Teile aufgrund der hohen Temperatur und der eingebrachte Koks beginnt unter Anwesenheit von Sauerstoff zu verbrennen. Das geschmolzene Metall fließt tropfenweise durch das Koksbed und sammelt sich im Bereich unterhalb der Verbrennungs-Zone. Alle Verunreinigungen gehen in die Schlacke über, die üblicherweise aus SiO<sub>2</sub>, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und FeO besteht. Entsprechend ihrer geringen Dichte schwimmt die Schlacke auf dem flüssigen Metall. Wenn die Flüssigmetallmenge ein bestimmtes Niveau erreicht hat, wird ein Abstichloch geöffnet. Das Metall fließt diskontinuierlich durch die Abstichöffnung und durch einen feuerfest ausgekleideten Kanal in einen Sammelbehälter oder in eine Pfanne. Eine andere Möglichkeit besteht darin, dass das geschmolzene Metall kontinuierlich direkt in einen Warmhalteofen fließt.

Die Schlacke wird mittels eines Damms oder Schlackeabscheiders im höheren Bereich separat erfasst. Sie wird diskontinuierlich in Behältern gesammelt oder kontinuierlich in einem Wasserstrom granuliert oder in einer speziellen Einrichtung trocken granuliert.

## Nachverbrennung

Die Nachverbrennung der Abluft dient der Optimierung der Wärmerückgewinnung (chemisch gebunden als CO) und reinigt die Abgase. Beim Verbrennen des CO oxidieren alle kohlenstoffhaltigen Materialien zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O. Die entstehende Wärme kann durch einen Wärmetauscher zurück gewonnen werden und für den internen Gebrauch verfügbar sein (z. B. Erhitzung des Windes).

Typische Einrichtungen sind

- eine Nachverbrennungskammer vor (Trockenfilter) oder hinter (Nassabscheider) der Entstaubungseinheit (bei Untergichtabsaugung),
- (Erdgas-) Brenner oder geregeltes Einblasen von Luft in den Kupolofenschacht (für Obergichtabsaugung).

Die Gestaltung des Abgassystems ist so auszulegen, dass das Abgas eine Temperatur von über 800 °C hat bei einer entsprechenden Verweilzeit, um die vollständige Oxidation der Abgase sicherzustellen.

Die Nachverbrennung von CO erlaubt (zusätzlich) Wärmerückgewinnung aus Kupolofenabgasen. Zusätzlich ermöglicht es das Schmelzen von Schrott mit anhaftenden Öl- oder Schmierstoffen ohne zusätzliche Einflüsse auf die Umwelt - was das Recycling von Metall fördert. Ablufferfassung und Reinigung ist eine notwendige Maßnahme, um die Emissionen, wie PCDD/F und Staub, die bei der Koksverbrennung entstehen, zu verringern.

Jedoch bei den Vorteilen durch Wärmerückgewinnung und Beseitigung von CO entsteht ein erhöhtes Risiko einer Dioxinbildung bei der anschließenden Abkühlung. Es ist notwendig, eine möglichst kurze Verweilzeit im Temperaturfenster der De-Novo- Synthese (250-450 °C) zu verbleiben - mit ausreichend schneller Abkühlung.

Eine Nachverbrennung von CO ohne Wärmerückgewinnung ist nicht zu empfehlen, da stattdessen starke Brenner mit einer zehnfachen Leistung an kW installiert werden müssten. Die Brenner erzeugen als Emissionen Verbrennungsgase und verbrauchen zusätzlich Sauerstoff.

### **Kaltwind-Kupolöfen**

Kaltwind-Kupolöfen arbeiten mit Kaltwind bei normalem Luftdruck und normalen Lufttemperaturen; derzeit sind Nachverbrennungssysteme bei ihnen nicht üblich.

In der BREF für Gießereien wird die Meinung vertreten, dass die Nachverbrennung in einem Kaltwind-Kupolofen wie folgt zu sehen ist: Nachverbrennung begrenzt die CO-Emissionen und begrenzt den größten Teil an organischen Verbindungen. Findet keine Nachverbrennung statt, so werden diese an den Staub gebunden und über den Kamin freigesetzt. Darüber hinaus ist die Nachverbrennung empfohlen, um das Risiko eines Filterbrandes zu verringern.

Soll die Nachverbrennung im Kupolofenschacht stattfinden, so werden die Gase durch Einblasen von Luft im oberen Teil des chargierten Materials oder oberhalb von diesem verbrannt. Die Windmenge wird angepasst, so dass die Abgase aufgrund ihres CO-Gehaltes und ihrer Temperatur spontan entzünden. Die Winddüsen können auf einer oder zwei Höhen platziert sein. Die richtige Verteilung des Luftstroms über die verschiedenen Ebenen, die Wahl der Durchmesser und die Position der Düsen setzt Erfahrung voraus. Ziel der Optimierung des Vorgangs ist es, CO ohne Flammenentstehung zu verbrennen. Ebenso wird Luft durch die Gattierungsöffnung angesaugt. Der Luftüberschuss ermöglicht eine vollständigere Verbrennung des CO.

Ein zusätzlicher Brenner mit Stützflamme kann hilfreich sein. Bei geringem Kokssatz (z. B. 6 - 8%) kann dies eine Vorsichtsmaßnahme sein.

Bei Trockenfiltereinsatz und Verbrennung der Abgase ist diese mit einer Gaskühlung zu verbinden. Im Kaltwindkupolofenbetrieb kann eine schnelle Abkühlung durch Eindüsen von Wasser erreicht werden. Alternativ kann ein (Abluft-Luft) Wärmetauscher eingesetzt werden.

Nachverbrennung kennt man außerdem zur Vermeidung von Explosionsrisiken, die unter bestimmten Bedingungen bestehen. Der positive Umwelteffekt ist auf die Fälle begrenzt, wenn die Abgase die meiste Zeit über autotherm verbrennen. Anderenfalls steht der Energieeinsatz in keinem guten Verhältnis zur CO-Verringerung.

Wenn das Kupolofenabgas nicht spontan verbrennt, kann die Installation einer zusätzlichen Verbrennung oder eines zusätzlichen Brenners notwendig sein. Hieraus entstehen ein zusätzlicher Energieeinsatz und eine Erhöhung des Gesamtabgasvolumens.

In der BREF für Gießereien wird die Nachverbrennung bei Kaltwind-Kupolöfen nur dann als Standard definiert, wenn die Abluft autotherm verbrennt und die Wärme für den internen Gebrauch wiederverwendet wird.

### **Heißwindkupolöfen**

Bei Heißwindkupolöfen wird vorgewärmte Luft eingesetzt. Bei Heißwindkupolöfen gibt es zwei Verfahren für das Aufheizen:

- **Wärmerückgewinnung:** dies ist das Einbringen der Restwärme (latente) aus dem Abgas in die Zuluft (Wind). Das Abgas wird oben am Kupolofen gesammelt, mit ausreichender Luftmenge gemischt und in einer Nachverbrennungskammer verbrannt. Dies führt zu einer exothermen Oxidation des CO. Das verbrannte Gas wird zu einem Wärmetauscher (Rekuperator) geführt, wo die Wärme an die Verbrennungsluft (Wind) abgegeben wird.  
Typischerweise wird die Zuluft auf Temperaturen von 500 °C bis 600 °C erwärmt. Oberhalb dieser Temperaturen können Probleme durch Sintern des Ofenstaubs an der Oberfläche des Rekuperators entstehen.
- **Externe Erhitzung:** Hierbei wird die Zuluft (Wind) durch externe Maßnahmen erwärmt, z. B. mittels Gas oder Flüssigbrennstoff, mittels Widerstandsbeheizung oder mittels eines Plasmastrahls.

Die Kombination dieser zwei Erhitzungsmethoden stellt eine Aufheizung der eingeblasenen Luft (Heißwind) bis 1000 °C sicher. Diese hohen Temperaturen führen jedoch zum Einsatz von teurem Feuerfestmaterial und sie können zu einer Überhitzung der Schmelze führen. Rekuperative Systeme führen zu erhöhter Energieeffizienz und höherem thermischen Wirkungsgrad.

Zu bemerken ist, dass die Koksqualität Einfluss auf die Effizienz der Windzufuhr hat.

Die Vorteile des Heißluftbetriebs sind wie folgt zusammenzufassen:

- verringerter Kokeinsatz
- erhöhte Schmelztemperatur
- erhöhte Schmelzrate
- verringerte Schwefelaufnahme als Folge der Reduktion des Kokses
- verringerter Abbrand
- erhöhte Kohlenstoffaufnahme und die Möglichkeit, Roheisen durch Stahlschrott in der Gattierung zu ersetzen

Die Vorteile eines Heißwind-Kupolofens sind die hohen Temperaturen bei der Verbrennung, die einen guten Wärmewirkungsgrad erreichen lassen und es ermöglichen, einen höheren Anteil Stahl als im Kaltwind-Kupolofen einzusetzen. Erfahrungen haben gezeigt, dass eine Erhöhung der Heißluft um 200 °C, von 550 auf 750 °C, was 60 kWh pro Tonne Eisen entspricht, zu einer Einsparung von 10 kg Koks pro Tonne Flüssigeisen führt. Der Hauptvorteil, wichtiger noch als die Einsparung von Koks, ist

die Flexibilität. Eine Erhöhung von 30 % der Schmelzeleistung kann ohne große Veränderung am Ofen erreicht werden.

Eine Nachverbrennungskammer mit einem Brenner ist hinter dem Kupolofen installiert. Wenn dort eine getrennte Nachverbrennungseinheit ist, so sollte sie mit einem Erdgasbrenner ausgerüstet sein. Hat der Kupolofen den laufenden Betrieb einmal erreicht, kann ein kleinerer Brenner die Abluftverbrennung aufrecht erhalten, oder das Gas verbrennt selbsttätig.

Art und Position der Brennkammer kann unterschiedlich sein entsprechend der Verfahrenstechnik. Es gibt horizontale und vertikale Brennkammern:

- Heißwindkupolöfen mit Rekuperator und Nasswäscher: bei dieser technischen Ausführung werden die Gase vor der Brennkammer entstaubt. Dies verringert Staubansammlungen im Rekuperator, welche den Wärmeübergangswert verändern. Dies führt zu einem höheren Energieverbrauch in der Nachverbrennungseinheit, weil das Gas im Nasswäscher abgekühlt ist. Wird die Abkühlung des Rohgases konsequent durchgeführt, so kann die Größe der Entstaubungseinheit verringert werden.
- Heißwind-Kupolöfen mit Rekuperator und Trockenfilter: das heiße staubbeladene Gas wird direkt in die Nachverbrennungseinheit geleitet. Eine Regelung ist notwendig, um das Sintern der Staubpartikel an den Wänden des Rekuperators zu vermeiden, was ansonsten eine regelmäßige Reinigung notwendig machen würde. Die Gase müssen bevor sie ins Trockenfilter geleitet werden, abgekühlt werden; sie verlassen den Rekuperator mit Temperaturen von 500 bis 600 °C.

Das Verbrennen der Abgase in der Nachverbrennungskammer benötigt nicht viel Energie, weil üblicherweise eine ausreichende Menge Kohlenmonoxid in der Abluft enthalten ist. Das gesamte System zur Behandlung der Abluft (Verbrennungskammer + Wärmetauscher + Trockenfilter oder Nasswäscher + Gebläse) benötigt allerdings Strom und bedarf regelmäßiger Instandhaltung. Aus wirtschaftlichen Gründen ist die Nachverbrennungskammer nur bei Heißwindkupolöfen in Gebrauch.

### **Art der Emissionen in die Atmosphäre**

Kupolöfen können mit einem vielfältigen Material bestückt werden; viele von ihnen können lose Partikel oder Bestandteile haben wie Rost, Sand oder Nichteisenbestandteile. Der Koks kann brechen und zu kleinen Teilen werden, es kann zusätzlich Flussmaterial beigefügt sein. Brechen und mechanischer Abrieb während der Vorbereitung der Gattierung oder der Gattierung selbst erzeugen Partikel, wovon einige sofort freigesetzt werden.

Während des Schmelzens kann der Abrieb des Feuerfestmaterials durch das chargierte Material ebenfalls Staub erzeugen.

Eine dritte Quelle für Partikel ist Koksasche, die in der Schmelzzone erzeugt wird, und die nicht in der Schlacke gebunden ist.

Partikel aus den verschiedenen Quellen können, wenn sie leicht genug sind, im Abgas des Kupolofens enthalten sein. Unter bestimmten Bedingungen kann metallurgischer Rauch in der Schmelzzone entstehen, der sichtbar aus dem Kupolofenschacht kommt. Die Rauchpartikel bestehen aus mikroskopisch kleinen Agglomeraten und metallischen Oxiden wie ZnO, PbO etc., falls diese Metalle Bestandteile des Stahls oder Eisenschrotts sind oder als galvanisierte Überzüge oder Anstriche am Schrott sind. Die Rauchemissionen nehmen zu mit dem Koksinsatz, den Verunreinigungen in der Charge, der Temperatur des eingeblasenen Windes und der Menge des eingeblasenen Sauerstoffs.

Kohlenstoffhaltiger Rauch sind luftgetragene Partikel, die sich bei der unvollständigen Verbrennung organischer Bestandteile im Kupolofen bilden. Schrottverunreinigungen wie Öl oder Schmierstoffe, Holz, Textilien und Gummi bilden ölige Dämpfe in den Abgasen, die aus dem Kamin kommen. Dämpfe und unvollständig verbrannte organische Bestandteile können zu unangenehmen Gerüchen führen.

Noch einmal sei betont, dass Schrottreinheit und Erscheinungsart in besonderer Weise die Art und Menge der Emissionen beeinflussen. Die Verbrennung von Koks führt zu Emissionen von Gerüchen mit CO<sub>2</sub>, CO sowie SO. Verringerung des Koksatzes (bei Erhöhung des thermischen Wirkungsgrades) oder (teilweiser oder vollständiger) Ersatz von Koks durch Naturgas kann helfen, die Menge dieser Stoffe zu verringern.

## Abgas

Das Abgas koksgefeuerter Kupolöfen enthält hauptsächlich N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und CO mit geringen Anteilen an SO<sub>2</sub>. Bei konventionellen Kupolöfen mit Untergichtabsaugung ist zu unterscheiden zwischen dem Zustand des Rohgases unterhalb und oberhalb der Gattierungsöffnung, wenn Luft mit Umgebungstemperatur durch die offene Gattierungsöffnung zugeführt wird. Dieser Eintrag beeinflusst den gesamten Luftstrom.

Wenn die Kupolofengase heiß genug sind und wenn genügend CO enthalten ist, können die Gase zusammen mit zugeführter Luft spontan verbrennen ( $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$ ) und die Temperatur kann ansteigen auf 900 °C. Geringe Mengen oder kein CO wird dann in der Abluft verbleiben. Wenn keine Verbrennung stattfindet, führt die zugeführte Luft zu einer Abkühlung um 100 bis 300 °C und das Verhältnis CO/CO<sub>2</sub> wird unverändert bleiben. Die Temperatur der Gase unmittelbar unter der Gattierungsöffnung hängt primär von der Höhe des chargierten Materials ab. Der Eintrag der Umgebungsluft hängt von der Gebläsekapazität oder der Zuluft ab.

Der Strom des unverdünnten Kupolofenabgases ist proportional zum Koksverbrauch. Steigender Koksatz verringert die Produktionsrate (Tonne Flüssigmetall/Stunde), wenn dieselbe Windmenge zugeführt wird. Es wird dann notwendig, die Windmenge zu erhöhen, um die Produktionsmenge beizubehalten. Die Schmelztemperatur wird ebenfalls steigen. Mit der Verbrennungsrate ( $\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$ ) führen mehr Koks und Wind zu einer Zunahme des Abgasstromes. Für einen bestimmten Ofen hängt die Koks- und Windmenge ab von der zu erreichenden Schmelzrate und Schmelztemperatur - diese können stündlich wechseln.

Typische Abgasstromraten, über die in der Literatur berichtet sind, betragen zwischen 600 und 800 Nm<sup>3</sup>/t<sub>Metalleinsatz</sub> für Kaltwindkupolöfen und 500 bis 700 Nm<sup>3</sup>/t<sub>Metalleinsatz</sub> für Heißwindkupolöfen.

Oberhalb der Gattierungsöffnung kann die Abluftströmung um das Zwei- bis Dreifache höher sein, was von der Soll-Temperatur abhängt, welche wiederum abhängt von der Art des Entstaubungssystems und des verdünnten Gases sowie im Falle eines rekuperativen Heißwindkupolofens, von der Anwesenheit einer Nachverbrennungskammer. Typische Abluftströme sind 3.000 bis 4.000 Nm<sup>3</sup>/t<sub>Metalleinsatz</sub> für Heißwindkupolöfen und 900 bis 1.400 Nm<sup>3</sup>/t<sub>Metalleinsatz</sub>, wenn eine Nachverbrennung stattfindet. Die Zusammensetzung der Gase hängt ab von der Verdünnungsrate (natürliche Zufuhr oder Gebläse), vom Grad der Selbstentzündung des CO oder von der Nachverbrennung, die für den ganzen oder teilweisen Luftstrom stattfindet.

## Kühlen

Nach der Erfassung müssen die Gase je nach Entstaubungssystem gekühlt werden. Beim Heißwindkuppelofen kann die beim Abkühlen zurück gewonnene Wärme für die Vorheizung des Windes verwendet werden.

Verschiedene Möglichkeiten stehen für die Kühlung des erfassten Gases zur Verfügung, hierzu gehören:

- der Einsatz von rohrförmigen Kühlern: hierbei wird das erfasste Gas durch lange Röhren geführt und die Temperatur verringert sich durch Konvektion und Strahlung. Das System ist einfach, benötigt aber viel Platz und ermöglicht keine gesteuerte Abkühlung. Dadurch entsteht ein Risiko durch Kondensation.
- geführter Luftstrom/Gas-Wärmetauscher: kalte Umgebungsluft wird durch eine Einrichtung von Röhren oder Platten zur Kühlung der Gase geführt. Staubansammlungen und die hieraus resultierende Notwendigkeit, die Wärmetauschoberfläche zu reinigen, können zu aufwändigen und teuren Auslegungen des Systems führen. Ein Vorteil dieses Systems ist die Möglichkeit, warme Luft für einen externen Wärmebedarf bereit zu stellen. Rekuperative Heißwindkuppelöfen sind mit einer Nachverbrennungseinheit und einem Wärmetauscher (Rekuperator) ausgestattet, um den Wind aufzuheizen.
- Einsatz von Öl/Gas-Wärmetauschern: Dies ist ein ähnliches wie das obengenannte System, aufgrund eines notwendigen zweiten Kühlungssystems allerdings teurer. Der Wärmetauscher arbeitet mit einem zirkulierenden Mineralöl. Eine Kühlung mit einem Wasser/Gas-Wärmetauscher ist nicht (oder nur in seltenen Fällen) im Einsatz.
- Befeuchten mit Wasser: hierbei werden die Gase durch das Verdunsten von in den Gasstrom eingesprühtem Wasser gekühlt. Nasswäscher haben einen höheren Wirkungsgrad, wenn die Gase eine Befeuchtung vor der Reinigung durchlaufen. Wenn Gewebefilter eingesetzt werden, kann eine teilweise Befeuchtung angeraten sein, um Verschmutzungen des Gewebes aufgrund einer Kondensation zu vermeiden. Ein gutes Regelsystem ist notwendig, um ein fehlerfreies, funktionierendes System zu garantieren. Schnelles Abkühlen der Gase (Quenchen) hat den Vorteil, dass die schnelle Abkühlung das Risiko einer Dioxinbildung verringert.

## Entstaubung

Die Stauberfassung kann in vielerlei Varianten im Einsatz sein, um Partikel aus dem Abgas abzuscheiden. Bezüglich Trockensystemen, können die folgenden Ausführungen gemacht werden:

- Multizyklone sind oft in Verbindung mit Gewebefiltern, die Grobstaub abscheiden, im Einsatz. Sie helfen zu verhindern, dass glühende Kokspartikel das Filtergewebe erreichen. Geeignete Feuerfestmaterialien und legierter Stahl werden beim Bau von Zyklonen eingesetzt, weil diese bei hohen Temperaturen verwendet werden können. Die Effizienz der Abscheidung von Zyklonen allein ist nicht ausreichend, um die heutigen Vorschriften einzuhalten; darum werden sie üblicherweise in Kombination mit anderen Entstaubungssystemen eingesetzt.
- Trockenfilter sind ideal, wenn die Gase vor der Entstaubung verbrannt sind. Dies vermeidet Probleme, die durch die Ablagerung von kohlenstoffhaltigem Material und eine Entzündungsgefahr entstehen. Trockenfilter können so ausgelegt sein, dass sie eine hohe Effizienz beim Abscheiden von metallurgischen Partikeln, beispielsweise aus ZnO, aufweisen.
- Elektrostatische Abscheider sind weniger üblich in der europäischen Gießereiindustrie. Aufgrund ihrer Empfindlichkeit gegenüber wechselnden Gastemperaturen, Gastrom und Feuchtigkeit, sind diese Systeme am besten geeignet bei mehr oder weniger konstanten Betriebs-

bedingungen wie sie bei Langzeitkupolöfen üblich sind. Aufgrund des vergleichsweise großen Volumens des Abscheiders besteht eine Explosionsgefahr, wenn verbrannte Gase, die mit Luft gemischt sind, entstaubt werden. Der Abscheider muss aus diesen Gründen geglüht werden, bevor Strom eingeschaltet wird.

Allgemein zeichnen sich Nasswäscher durch vergleichsweise geringe Kapitalkosten und geringem Instandhaltungsaufwand aus. Sie benötigen allerdings einen höheren Energiebedarf, um einen befriedigenden Wirkungsgrad beim Staubsammeln zu erreichen. Die Entfernung des Schlamms ist schwierig und das Waschwasser ist vor der Abgabe als Abwasser zu behandeln.

Trockenentstaubungssysteme sind mit höheren Kapitalkosten verbunden und bedürfen einer besseren Überwachung der Eigenschaften der eingebrachten Gase (Temperatur, Kondensation von Wasser oder organische Dämpfe, CO/O<sub>2</sub>-Verhältnis, Funken), aber üblicherweise benötigen sie weniger Energie als Nasswäscher.

Beide, Venturi-Wäscher und Desintegratoren, werden bei Kupolofensystemen eingesetzt. Einem Nasswäscher ist eine Trenneinrichtung nachgeschaltet, um die Staubpartikel vom Wasser zu trennen.

### 3.1.2 Ergebnisse

Es sei daran erinnert, dass die Inhalte dieser Schrift auf Ergebnisse aus dem Projekt DIOFUR zurückgehen. Die Situation bei den Emissionen von Kupolöfen, die unter normalen Bedingungen betrieben werden, ist wie folgt (**Tafel 3**):

**Tafel 3: Bereich von Dioxinmissionen an Kupolöfen**

Schmelzofentyp	ng I-TEQ/Nm <sup>3</sup> (EU-Projektziel: < 0,1)
Heißwindkupolofen	0,0017 - 0,4166
Kaltwindkupolofen	0,0010 - 0,3290

Es ist festzustellen, dass die Emissionen große Unterschiede zeigen und dass es sowohl Emissionsniveaus oberhalb als auch unterhalb der Zielgröße (0,1 ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup>, dem Emissionsgrenzwert in der „Verbrennungsrichtlinie“) gibt.

Aus diesem Grund sind während des Projektes einige Versuche bei veränderten Prozessparametern durchgeführt worden, welche folgende Ergebnisse zeigen (**Tafel 4**):

**Tafel 4: Daten von Emissionen unter normalen und bei veränderten Bedingungen. Quelle: Projekt DIOFUR**

Schmelzofen	Kaltwindkupofofen				Heißwindkupofofen			
	übliche Situation		Modifikation der Prozessparameter		übliche Situation	Modifikation der Prozessparameter		
Datum	19/12/06	20/12/06	21/12/06	30/10/07	13/03/07	04/04/07	29/11/07	
ng I-TEQ/Nm <sup>3</sup>	0.329	0.0013	0.0025	0.207	0.0017	0.4166	0.2711	
Unterbrechungen	Maximal	Mittelwert	Niedrig	Niedrig	keine	keine	keine	
Einblasen von Sauerstoff	Normal	Normal	1,5 %	0 %	530 Nm <sup>3</sup> /h	530 Nm <sup>3</sup> /h	836 Nm <sup>3</sup> /h	
Wechsel beim Koks	Nein	Nein	Nein	Chinesisch	Nein	20% Anthrazit	Nein	
Störungen im Prozess	Nein	Nein	Filterbruch	kein Quenchen (Besprühen)	Nein	Nein	Wechsel beim Ofenwind	
	Die wichtigsten Ursachen der Dioxinbildung waren das Anhalten des Schmelzprozesses und das Fehlen von Quenchen. Zu empfehlen sind eine gute und genaue Temperaturregelung (Abkühlung) des Abgases, z. B. durch regelmäßige Instandhaltungsarbeiten am Sprayer, und im Besonderen die Vermeidung von Unterbrechungen beim Schmelzen – so weit wie möglich.				In diesem Fall traten nur sehr wenig Dioxine auf, aber es ist daran zu erinnern, dass in früher genommenen Proben welche gefunden wurden. Zu empfehlen ist eine kontinuierliche Überwachung bzw. Regelung von Temperatur, Staubgehalten und der Sauberkeit des Einsatzmaterials.		Bezüglich dieses Ergebnisses: Anthrazitkohle scheint nicht ohne Einfluss auf den Prozess zu sein und das Sauerstoffeinblasen war nicht ausreichend. Es wird vorgeschlagen, die Staubgehalte zu senken und die Menge an eingeblasenem Sauerstoff zu erhöhen.	Der Einfluss von Koks als Chlor-Lieferant macht es unmöglich, die Dioxinbildung im Wärmetauscher hinter der Nachverbrennung zu vermeiden, selbst wenn die Nachverbrennung mehr als 95 % des ankommenden Dioxins zerstört. Eine größere Menge Sauerstoff wurde eingeblasen, aber es ist zu vermuten, dass diese nicht ausreichend groß war.

Nach den erzielten Ergebnissen, die in der vorangegangenen Tafel beschrieben sind, kann festgestellt werden, dass beim Kaltwindkupofofenschmelzen Unterbrechungen und nicht ausreichend hohe Temperaturen des Abgases Einfluss nehmen auf die Dioxinmissionen<sup>1</sup>. Jedoch reicht die Steuerung der Parameter nicht aus, um in allen Fällen sicherzustellen, dass die Emissionen unterhalb der gewünschten Emissionsrate liegen.

Außerdem sind andere Größen zu überwachen bzw. zu regeln, weil man annimmt, dass sie die Dioxinmissionen beeinflussen:

- Einsatzmaterial. Es wird empfohlen zu prüfen, ob der Einsatz von sauberem Einsatzmaterial einen Einfluss auf die Dioxinmissionen hat. Im Besonderen Schrott hat Öl, Farbe oder Schmierstoffgehalte anhaften, die Chloridquellen für die Dioxinbildung darstellen.

<sup>1</sup> Wenn die Abreinigung nicht in der ersten Stufe ausreichend funktioniert, hat dies einen direkten Einfluss auf die weitere Abgasführung. Dies hatte u. E. einen direkten Einfluss auf die an jenem Tag genommenen Proben. Bei Abgasführungen ist zu berücksichtigen, dass eine Verallgemeinerung der Verhältnisse nicht möglich ist.

- **Materiallagerplätze.** Es ist wichtig, jede Art von Material immer am selben Platz zu lagern und sauberes Einsatzmaterial nicht zu verunreinigen. Zusätzlich sollten die Lagerplätze regelmäßig gereinigt werden.
- **Abgasführung.** Lange und horizontale Rohre können zu einer erneuten Bildung von Dioxinen und langfristig zu Schwierigkeiten führen. Aus diesem Grund sollte ihre Länge so beschränkt sein wie möglich. Darüber hinaus sind die Rohre sauber zu halten.
- **Entstaubungssystem.** Ein hoher Anteil von Dioxinen ist an Staubpartikeln gebunden. Aus diesem Grund wird ein Entstaubungssystem eingesetzt, um die Partikel abzuscheiden sie - und die Emission von Dioxinen auf diese Art zu vermeiden.

Alle verfügbaren Informationen belegen, dass auch Kaltwindkupolöfen den Grenzwert von 0,1 ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup> einhalten, wenn die hierfür notwendigen Maßnahmen getroffen worden sind. Andernfalls sind Sekundärmaßnahmen notwendig.

### *3.1.3 Zusätzlich vorteilhafte Einflüsse (bezüglich Metallurgie und Verringerung anderer Verunreinigungen)*

Die Vermeidung von Unterbrechungen kann zu zusätzlichen Vorteilen, wie einer konstanten chemischen Zusammensetzung der Schmelze, zu besseren metallurgischen Eigenschaften und zu der Erfüllung von den gesetzten Anforderungen führen.

Schließlich führen weniger Unterbrechungen nicht nur zu geringeren langfristigen Schwierigkeiten und zu geringeren Dioxingehalten im Abfall, sondern auch zu einer Erhöhung der Energieeffizienz.

## **3.2 Schmelzen im Drehtrommelofen**

### *3.2.1 Ofenbetrieb*

#### **Beschreibung**

Ein Drehtrommelofen besteht aus einer horizontalen Trommel, in der mit einem auf einer Seite des Ofens installierten Brenner das metallische Einsatzmaterial erhitzt wird. Das Rohgas verlässt den Ofen auf der gegenüberliegenden Seite. Um die notwendige Wärme zu erzeugen, wird Öl oder Erdgas verbrannt, gemischt mit Luft oder reinem Sauerstoff.

Die neuesten verfügbaren Bauweisen (mit reinem Sauerstoff) arbeiten mit einem eingebauten hocheffizienten Brenner, mit dem es möglich ist, reinen Sauerstoff zu verbrennen und Flammentemperaturen bis 2600 °C (im Flammenzentrum) zu erreichen. Der Brenner für reinen Sauerstoff wird gekühlt mit Wasser oder Luft.

Ein Kippmechanismus ermöglicht es, den Ofen um eine Achse zu drehen und in die vertikale Position zu bringen. Diese Lage ist üblich, wenn die Chargierung mit einem Füllbehälter oder einer Vibrationsrinne vorgenommen wird und wenn die Auskleidung repariert oder erneuert wird. Während des Aufheizens und des Schmelzens wird der Ofen langsam gedreht, um einen optimalen Wärmeübergang und eine Wärmeverteilung zu erreichen. Die Ofenatmosphäre wird geregelt über Luft (Sauerstoff/Brennstoff-Verhältnis).

Ist das Metall geschmolzen, wird nach einer Kontrolle und gegebenenfalls Korrektur der Zusammensetzung der Schmelze eine Abstichöffnung am Ofen geöffnet und die Schmelze des Ofens wird auf

Pfannen verteilt. Aufgrund ihrer geringeren Dichte schwimmt die Schlacke auf der Schmelze und wird in Schlackekübeln gesammelt.

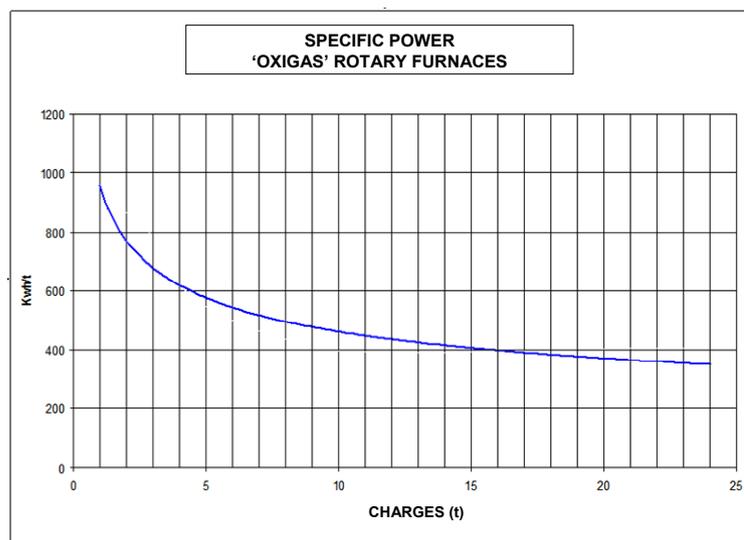
Ein Schmelzzyklus dauert je nach Ofengröße eine bis mehrere Stunden. Für eine kontinuierliche Schmelzproduktion betreiben Gießereien drei bis vier Drehtrommelöfen, welche fortlaufend betrieben werden.

Der Wärmewirkungsgrad von Drehtrommelöfen ist sehr hoch, z. B. 50 bis 65 % in Abhängigkeit von ihrer Kapazität. Diese hohe Leistung wird erreicht durch den Einsatz von reinem Sauerstoff anstelle von Luft als Verbrennungsmedium.

## Schmelzpraxis

Kontrolle bzw. Regelung von Prozessparametern; relevante Parameter sind:

- Feuerfestmaterial. Es besteht aus hochreinem Quarzit, der gebunden ist mit einem speziellen feuerfesten Ton. Nach guter Verteilung und Verdichtung ist eine kontrollierte Aufwärmung notwendig.
- Gießtemperatur. In jeder Gießerei hängt die Gießtemperatur vom Produkt ab. Große Gussteile, die mit 20 t Öfen gefertigt werden, weisen große Wanddicken auf und benötigen etwas geringere Temperaturen beim Abstich (zwischen 1.350 und 1.400 °C) als kleine Gusstücke, die etwas höhere Temperaturen (zwischen 1.480 und 1.520 °C) benötigen.
- Gattierung und Gusstücke: Wichtig ist, immer die Chargierungsvorschrift einzuhalten, so dass die Einsatzstoffe in richtiger Reihenfolge dem Ofen zugegeben werden. Dies sichert eine gute Energieumsetzung, eine hohe Schmelzleistung und außerdem einen hohen Umweltschutz.
- Der Gießvorgang: In den letzten 20 Jahren ist eine ganze Reihe von speziellen Maßnahmen entwickelt worden, welche zu neuen Fertigungen geführt haben und in die betriebliche Praxis übergegangen sind.
- Aktuelle Gießverhältnisse. Das nächste Bild (**Abbildung 6**) zeigt die spezifischen Werte aus optimierten, produzierenden Gießereien:



**Abbildung 6. Benötigte Energie in einem Oxygas-Drehtrommelofen in Abhängigkeit von der Menge des Einsatzmaterials. Quelle: Inasmet.**

Die Lebensdauer der Feuerfestzustellung hängt in erster Linie vom Gebrauch des Ofens sowie von der Überhitzungstemperatur und von der Zusammensetzung der Gattierung ab. Bei der Gattierung sollten mechanische Stöße oder Kaltstarts vermieden werden. Die Ofenatmosphäre, die Haltezeit, die Rotati-

ongeschwindigkeit und die Brennerposition beeinflussen die Lebensdauer der Auskleidung. Unter normalen Bedingungen hat die Auskleidung eine Standzeit von 100 bis 300 Schmelzyklen; bei zwischenzeitlichen, teilweisen Erneuerungen können über 2000 Zyklen erreicht werden.

## **Metallurgie**

Der Drehtrommelofen wird in Nichteisengießereien seit vielen Jahren eingesetzt. Bei dieser Anwendung können seit langem mit üblichen Öl-Luft-Brennern die vergleichsweise niedrigen Schmelztemperaturen erreichen. Die Entwicklung von Sauerstoff-Luft-Brennern hat die Einführung in der Eisengießerei ermöglicht, wobei vergleichsweise höhere Anteile an Stahlschrott und Graphit für die Aufkohlung eingesetzt werden.

Ein wesentlicher Nachteil von Drehtrommelöfen ist, dass sie auch Fe, C, Si, Mn und S verbrennen. Diese Verluste müssen ausgeglichen werden durch die Zugabe von Legierungselementen vor oder nach dem Schmelzen. Je nach Element ist die Effizienz der Aufnahme dieser Elemente niedrig. Konzentrationsgefälle können entstehen zwischen vorderem und hinterem Teil des Schmelzbades aufgrund fehlender axialer Bewegung, unterschiedlicher Strahlung und Atmosphäre oberhalb der Badoberfläche.

## **Anwendung**

Aufgrund des Batch-Betriebes kann ein Drehtrommelofen mit ähnlicher Flexibilität wie ein Induktionstiegelofen in einer Eisengießerei schmelzen. Die Investitionskosten sind allerdings niedriger. Ein 5 t Ofen kostet 500.000 bis 600.000 €, wovon 30 % auf das Abluftsystem und die Entstaubung entfallen. Ein Drehtrommelofen ist außerdem eine gute Alternative gegenüber kleinen Kaltwindkuppelöfen aufgrund seiner höheren Flexibilität und geringeren Umweltschutzkosten. Drehtrommelöfen werden eingesetzt für Schmelzmengen von typischerweise 2 bis 20 t (insgesamt 0,6 bis 30 t), bei Schmelzleistungen von 1 bis 6 t je Stunde.

### Vorteile:

- schneller Wechsel der Legierungen ist möglich
- Schmelzen ohne Verunreinigung, z. B. ohne Schwefelaufnahme
- geringe Investitionskosten
- kleines Entstaubungssystem aufgrund geringer Abgasströme
- leicht instand zu halten

### Nachteile:

- hoher Abbrand von C, Si, Mn
- Gas- und Sauerstoffverbrauch kann hoch sein, wenn der Ofen nicht kontinuierlich betrieben wird
- der Energieaufwand steigt, wenn mehr Stahl eingesetzt wird

## Erhöhung der Ofeneffizienz

### Beschreibung

Alle Maßnahmen, die den Wirkungsgrad des Ofens erhöhen, führen umgekehrt zu einem geringeren CO<sub>2</sub> Ausstoß. Eine große Verbesserung ist erreicht worden durch Einsatz von Sauerstoff anstelle von Luft als Verbrennungsmedium. Weitere Verbesserungen der Ofenleistung können durch bessere Überwachung und Optimierung erreicht werden durch Änderungen bei den Parametern:

- Brenneinstellung
- Brennerposition
- Gattierung
- Schmelzzusammensetzung
- Temperatur

### Erreichte Umweltschutzevorteile

Die Optimierung führt zu einem geringeren Gehalt an Staub und Prozessrückständen sowie zu höherer Energieeffizienz.

### Querschnittseffekte

Querschnittseffekte gibt es nicht

### Betriebsdaten

Ein Optimierungsprogramm für einen Schmelzofen mit drei Tonnen Flüssigeisen je Stunde führt zu folgenden Guten Praktiken im Ofenbetrieb:

- Verwendung von sauberem Schrott und Gattierung in der folgenden Reihenfolge:
  1. Halbzeug und Material mit geringem Si-Gehalt;
  2. Kreislaufmaterial und interner Ausschuss;
  3. Legierungselemente und Schmelzzusatzstoffe;
  4. Stahlschrott
- Schmelzeabdeckung: Verwendung von Anthrazit als Abdeckmittel (2 % des Metalleinsatzes) und Quarzsand (2 %)
- Rotation: es gibt genaue Arbeitsanweisungen, die vorgeben, wie die Umdrehungsgeschwindigkeit zu steigern ist (von einer Viertel Umdrehung alle drei Minuten bis zu einer halben Umdrehung alle zwei Minuten). Die Umdrehungen sind diskontinuierlich solange die Gattierung noch fest ist - sie wird kontinuierlich und nimmt zu in der Überhitzungsphase (die vorgeschlagene Umdrehungsgeschwindigkeit beträgt 1 - 3 Umdrehungen pro Minute)
- Größe und Winkel des Brenners: Einstellung einer parallelen Brennerkopfstellung (mit 10° Winkel nach unten) für geringeren Betrieb. Beginn der maximalen Leistungsfähigkeit während zwanzig Minuten, Verringerung 10 % alle 20 Minuten bis zum Phasenwechsel (60 Minuten nach Start).

Werden diese Maßnahmen genutzt, kann die Effizienz (geschmolzenes Metall/eingesetztes Metall) bis auf > 95 % erhöht werden.

### Anwendbarkeit

Diese Ansätze für die Optimierung gelten für alle Öfen.

### Antrieb für die Umsetzung

Optimierung des Schmelzbetriebes durch Erhöhung der Schmelzleistung.

### Beispielhafte Anlagen

Diese Optimierungsmaßnahmen werden in den europäischen Gießereien, wo Drehtrommelöfen eingesetzt werden, üblicherweise angewendet.

## **Anwendung von Oxy-Brennern**

### Beschreibung

Flammentemperaturen werden erhöht beim Einsatz von reinem Sauerstoff anstelle von Luft bei den Brennern, die verwendet werden, um zu schmelzen oder Pfannen vorzuwärmen. Dies ermöglicht einen höheren Wärmeübergang in die Schmelze und verringert den Energieeinsatz. Wenn die Luftzufuhr blockiert ist, kann kein NO<sub>x</sub> durch die Oxidation von atmosphärischem Stickstoff gebildet werden.

Zusätzlich ist der Abgasstrom bei einem Oxy-Brenner geringer aufgrund der Abwesenheit von Stickstoff. Dies ermöglicht die Verwendung einer kleineren Entstaubungsanlage.

### Erreichte Umweltschutzevorteile

Diese Technik verringert den Energiebedarf und vermindert die Emissionen an NO<sub>x</sub> und CO<sub>2</sub> durch höhere Verbrennungstemperaturen.

### Querschnittseffekte

Die Produktion, die Lagerung und der Gebrauch von Sauerstoff erhöht das Sicherheitsrisiko. Sauerstoff wird hergestellt mittels Kryo-Destillation oder VSA oder PSA (Vacuum oder Pressure Swing Adsorption), welche beide Strom verbrauchen. Der Bedarf bei der letztgenannten Technik beträgt 0,35 bis 0,38 kWh/Nm<sup>3</sup> O<sub>2</sub>. Die Sauerstoffproduktion wird oft bei externen Zulieferern vorgenommen; die liefern den Sauerstoff in einem Lagertank oder durch eine Leitung. Brennstoff und Schweröl erhöhen die SO<sub>2</sub> oder NO<sub>x</sub> Emissionen wegen ihres Schwefel- oder Stickstoffgehaltes. Bei Gebrauch von reinen Brennstoffen, wie Erdgas oder Propan, wird keine zusätzliche Verunreinigung bzw. Emission verursacht - ausgenommen ist CO<sub>2</sub>, das im Fall aller Verbrennungen auftritt (**Tafel 5**).

### Betriebsdaten

**Tafel 5** gibt den theoretischen Verbrauch an verschiedenen Brennstoffen und Sauerstoff pro Tonne Schmelze für das „Oxy-Gas“ Schmelzen von Gusseisen und für verschiedene Ofenkapazitäten wieder:

**Tafel 5: Energieaufwand beim Schmelzen. Quelle: BREF für Gießereien:**

Energieträger	Einheit	Schmelzofenkapazität (t)				
		3	5	8	12	20
Benzin	kg/t	33-38	33-38	33-38	32-37	32-37
Erdgas	Nm <sup>3</sup> /t	38-43	38-43	38-43	38-42	38-42
Propangas	Nm <sup>3</sup> /t	15-17	15-17	15-17	14-16	14-16
Sauerstoff	Nm <sup>3</sup> /t	130-150	130-150	130-150	130-145	130-145

Eine Sauerstoffanreicherung in Verbindung mit einem Rekuperator führt üblicherweise zu 30 %iger Erhöhung der Leistung. Zusätzlich führt die höhere Verbrennungstemperatur zu einer Verringerung der Emission im Allgemeinen. Die Abgasmenge ist ebenfalls verringert. Eine vollständige Sauerstoff/Brennstoffeuerung kann zu einer Erhöhung der Energieeffizienz bis zu 50 % führen und kann die Menge an Abgas um bis zu 72 % verringern.

#### Anwendbarkeit

Diese Technik kann bei jedem Drehrohrföfen und bei der Vorwärmung von Pfannen verwendet werden. Oxy-Brenner finden keine Anwendung in Nichteisenmetallgießereien, allerdings werden sie z. B. bei der Herstellung von Kupferlegierungen eingesetzt.

#### Wirtschaftlichkeit und Investitionen

3.400 bis 4.500 €.

#### Betriebskosten

hängen vom jeweiligen Betrieb ab. Antriebskraft ist die Optimierung des Schmelzbetriebs und die Erhöhung der Schmelzleistung.

#### Beispielanlagen

Diese Technik findet weite Anwendung in Eisengießereien, in denen Drehtrommelöfen verwendet werden.

### **Auswahl des Ofentyps für Gießereien**

#### **Beschreibung**

Es ist festzustellen, dass verschiedene Schmelztechniken überlappende Anwendungsfelder zeigen. Für die BREF-Ausarbeitung ist der Aspekt der Auswahl einer Schmelztechnik wichtig. Bei dieser Auswahl gibt es eine ganze Menge von Einflussgrößen - einschließlich dem Umweltschutz. Bevor es nicht Ergebnisse aus Emissionsmessungen gab, ist es nicht möglich gewesen, Schlüsse zu ziehen, ob ein Ofentyp unter Umweltschutzgesichtspunkten besser ist als andere.

## BESTE VERFÜGBARE TECHNIKEN FÜR GIEßEREIEN

### Schmelzen von Eisenguss: Drehtrommelöfen zum Schmelzen von Gusseisen

Für den Betrieb von Drehtrommelöfen, stellt sich die BAT wie folgt dar:

- Eingesetzte Maßnahmen zur Optimierung der Ofenleistung sind dargestellt in Abschnitt 4.2.4.1 der BREF-Ausarbeitung für Schmieden und die Gießereiindustrie
- der Gebrauch von Oxy-Brennern (in Abschnitt 4.2.4.2 der BREF-Ausarbeitung für Schmieden und die Gießereiindustrie)
- Erfassung von Abgas am Ofenausgang, Anwendung von Nachverbrennung, Kühlung mittels Wärmetauscher und einer Trockenentstaubung (in Abschnitt 4.5.5.1 der BREF-Ausarbeitung für Schmieden und die Gießereiindustrie) unter Berücksichtigung des BAT Emissionsniveaus, das beschrieben ist in Tafel 5.1 und Tafel 5.4.
- Vorbeugung gegenüber und Minimierung von Dioxin- und Furanemissionen auf ein Niveau unter  $0,1 \text{ ng I-TEQ/Nm}^3$  - durch Kombination der Maßnahmen, die beschrieben sind in Abschnitt 4.5.1.4 der BREF-Ausarbeitung für Schmieden und die Gießereiindustrie. In einzelnen Fällen kann es zu einer Bevorzugung von Nasswäschern führen. Die Industrie hat Zweifel geäußert bezüglich der Erreichung von Sekundärmaßnahmen, die in anderen Industriezweigen erprobt worden sind - im Besonderen bezüglich eines Einsatzes in kleineren Gießereien.

#### 3.2.2 Ergebnisse

Es sei daran erinnert, dass die Ergebnisse auf das Projekt DIOFUR zurückgehen. Die Situation bezüglich der Emissionen von Drehtrommelöfen ist unter normalen Bedingungen wie folgt (**Tafel 6**):

**Tafel 6: Bereich der Dioxinemissionen für Drehtrommelöfen. Quelle: Projekt DIOFUR**

Ofentyp	ng I-TEQ/Nm <sup>3</sup> (EU -Zielgröße: <0.1)
Drehtrommelofen (klein)	0.0160÷0.0190
Drehtrommelofen (groß)	0.0019÷0.0022

Es ist festzustellen, dass die Emissionen Unterschiede zeigen - aber unterhalb des Zielwertes ( $0,1 \text{ ng I-TEQ/Nm}^3$  in der „Verbrennungsrichtlinie“) liegen. Deshalb ist nach Untersuchung der Situation an einigen Drehtrommelöfen zu erkennen, dass sie keine potentiellen Dioxinquellen darstellen. Trotzdem stellen diese Ergebnisse nicht sicher, dass alle Drehtrommelöfen den Emissionsgrenzwert einhalten. Für diesen Fall sind in diesem Schriftstück gute Praktiken, Hinweise und Empfehlungen genannt, die es ermöglichen, diese Art von Schmelzöfen in Gießereien korrekt zu betreiben. (siehe Teil 2: Blockdiagramm, Handlungshilfen und Checkliste)

#### 3.2.3 Zusätzliche Effekte (bezüglich Metallurgie oder der Verringerung von anderen Verunreinigungen)

Eine effiziente Ableitung verhindert an der Feuerfestauskleidung Oxidation und Abrieb (Hauptquellen für Staubemissionen); auf Grund geringeren Energieverbrauchs und geringerer Staubemissionen (Carnicer 2001)

Darüber hinaus wird die Schmelzzeit verkürzt. Geringerer Energieaufwand führt zu einer Verringerung der Quelle an organischem Kohlenstoff; und gleichzeitig führt kürzere Schmelzzeit zu einer höheren metallurgischen Qualität und weniger Oxidation.

Auf der anderen Seite führt die Oxidation bei diesem Ofentyp zu einer hohen CO<sub>2</sub> Produktion, welche man als Kohlenstoffquelle ansehen kann.

Deshalb sollten die Hinweise auf eine Optimierung des industriellen Prozesses (hinsichtlich metallurgischer als auch energetischer Aspekte) zu einer Verringerung der Dioxinmissionen führen, welche aber generell sehr niedrig sind.

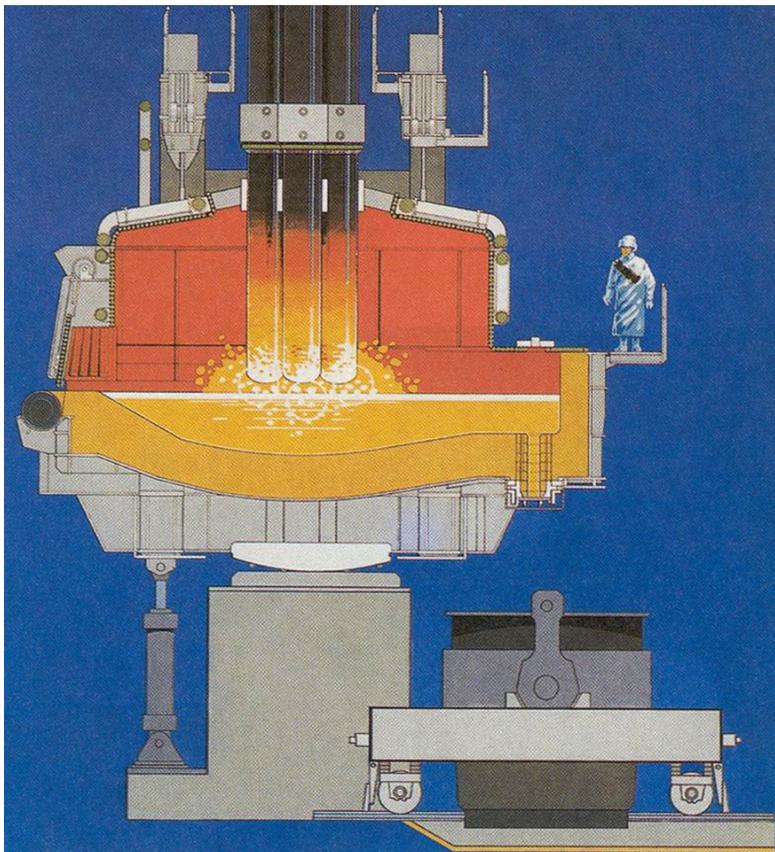
### 3.3 Schmelzen mit Elektrolichtbogenöfen

#### 3.3.1 Schmelzofenbetrieb (saure oder basische Zustellung)

##### Beschreibung

Die meisten der üblicherweise in Gießereien eingesetzten Lichtbogenöfen haben eine Kapazität von 1,5 – 30 t. In der metallurgischen Industrie, bei der Stahlherstellung, sind Lichtbogenöfen mit wesentlich größerer Kapazität üblich.

Der Lichtbogenofen ist ein 3-Phasen-Ofen, in dem ein Lichtbogen zwischen senkrecht hängenden Elektroden und dem metallischen Einsatzmaterial aufgebaut wird. In jedem Zyklus ist folgender Ablauf üblich: Elektrode 1 – Lichtbogen – Schlacke – Metall – Schlacke – Lichtbogen – Elektrode 2. Das Schema eines Lichtbogenofens ist dargestellt in **Abbildung 7**.



**Abbildung 7: Schema eines Lichtbogenofens. Quelle: Stahl-Online**

Der Schmelzofen besteht aus einem rundlichen Oberteil, einer zylindrischen Schale und einem beweglichen wassergekühlten Dach. In diesem Dach sind drei Löcher für die Graphitelektroden, die mit einem Klammermechanismus gehalten werden. Der Mechanismus ermöglicht ein unabhängiges Heben und Senken jeder einzelnen Elektrode.

Der wassergekühlte Elektrodenhalter sorgt für eine Stromversorgung mit wassergekühlten Leitungen. Zwischen Elektroden und dem Schrott wird ein Stromkreislauf aufgebaut.

Der Ofen hat einen Kippmechanismus, um den flüssigen Stahl durch eine Abstichöffnung zu vergießen. Die Gattierungsöffnung, durch die Schlacke bildenden Stoffe und Legierungsmittel zugesetzt werden, befindet sich an der Vorderseite des Schmelzofens. Die Gattierungsöffnung wird außerdem beim Abschlacken benötigt.

Der Schrott wird typischerweise von oben dem Schmelzofen zugesetzt. Das Ofendach mit den Elektroden wird beiseite gefahren bevor der Schrott zugegeben wird. Der Schrott wird in einem Gattierungsbehälter zusammengestellt und mit einem Kran zum Ofen gefahren, wo er von oben zugegeben wird.

### **Feuerfeste Auskleidung von Lichtbogenöfen**

Feuerfeste Auskleidungen von Lichtbogenöfen bestehen allgemein aus harzgebundenen Magnesium-Kohlenstoff Steinen (basische Zustellung). Amorpher Magnesit und Graphitteilchen werden als Rohstoff eingesetzt. Wenn die Steine erhitzt werden, verkockt das Bindemittel und wandelt sich um in Kohlenstoff - das Bindemittel der feuerfesten Körner. Dies schützt das Feuerfestmaterial gegen Erosion oder chemischen Angriff durch die Schmelze und die Schlacke.

Basisches Feuerfestmaterial für Lichtbogenöfen sind Feuerfeststeine, die aus Magnesit ohne Kohlenstoffzusatz, aus Magnesit-Chromit oder gesintertem Dolomit hergestellt werden.

Die Feuerfestauskleidung am Dach von Lichtbogenöfen besteht allgemein aus Quarz, Schamotte oder Mullitsteinen. In manchen Ländern wird auch die Auskleidung des Herdes aus saurem Feuerfestmaterial (Quarz) hergestellt, Öfen mit diesem Typ an Feuerfestauskleidung sind allerdings nur gelegentlich im Einsatz.

### **Betrieb von Lichtbogenöfen**

- Schrottchargieren;
- Schmelzen;
- Probenahme und chemische Analyse der Schmelze;
- Schlackebildung;
- Oxidation von C, P, Mn, Si, Al;
- Probenahme und Temperaturmessung;
- Abschlacken;
- Basische Schlackebildung;
- Deoxidieren;
- Legieren;
- Abstich des Stahls;
- Instandhaltung der Feuerfestauskleidung.

## **Gattieren des Schmelzofens**

Der erste Schritt bei der Produktion ist die Festlegung der herzustellenden Stahlsorte. Typischerweise wird ein Zeitplan für jede einzelne Schicht erstellt. Aus diesem Grund weiß der Gießer im Voraus wie der zeitliche Ablauf in der Schicht aussieht. Der für die Schlacke Verantwortliche bereitet Behälter für den Schrott entsprechend des Bedarfs des Gießers vor. Die Zusammenstellung der Gattierbehälter ist ein wichtiger Prozessschritt, nicht nur um die chemische Qualität sondern auch gute Schmelzbedingungen sicher zu stellen. Der Schrott wird so zugegeben, dass er entsprechend seiner Größe und Dichte schnell eine Schmelzebildung im Ofen bewirkt, wobei Seiten und Dach vor der Strahlung des Lichtbogens geschützt sein sollen. Andere Bedingungen sollen sicher stellen, dass Hohlräume im Schrott möglichst gering sind, weil ansonsten ein Elektrodenbruch eintreten kann. Zu beachten ist, dass sich große, schwere Schrottteile nicht direkt vor dem Brenner befinden, was zu einem Rückschlag des Lichtbogens führen würde.

Zu Beginn kann Kalkstein oder Kohlenstoff chargiert werden oder diese Stoffe werden in den Ofen während des Schmelzens eingegeben.

Der erste Schritt jeder Schmelzreise ist das Gattieren des Schrottes. Dach und Elektroden werden angehoben und zur Seite geschwenkt, um den Schrott mit einem Kran und einem Transportbehälter dem Ofen zuzugeben. Der Boden des Transportbehälters ist typischerweise so gestaltet, dass zwei Segmentteile weggezogen werden können und der Behälter dadurch am Boden geöffnet werden kann. Der Schrott fällt in den Schmelzofen und der Kran fährt den Schrottbehälter weg. Dach und Elektroden werden an ihren Platz über den Ofen zurückgefahren. Das Dach wird abgesenkt und dann werden die Elektroden abgesenkt, um einen Lichtbogen aufzubauen. Dies wird zu Beginn eines Schmelzyklus durchgeführt. Die Zahl der Gattierbehälter mit Schrott hängt primär vom Volumen des Schmelzofens und von der Schrottdichte ab. Die Schmelzanlagen in Gießereien mit Lichtbogenöfen haben Kapazitäten zwischen 1,5 und 6 t, die mit einer einzelnen Charge erreicht werden.

Die meisten der modernen Schmelzöfen sind so gebaut, dass ein Minimum an Stillstandszeiten auftritt. Dieses ist vorteilhaft, weil das Gattieren eine Zeit ist, in der der Ofen unproduktiv ist und nicht schmelzt. Eine Minimierung dieser Totzeiten führt dazu, die Produktivität derartiger Öfen zu maximieren.

## **Schmelzen**

Der Schmelzvorgang ist das Zentrale beim Schmelzen mit einem Lichtbogenofen. Lichtbogenöfen sind zu Einrichtungen mit hoher Effizienz und modernem Design entwickelt worden, um eine maximale Schmelzkapazität zu erreichen. Das Schmelzen wird durch Einsatz von Energie im Inneren des Ofens erreicht. Die Energie kann elektrischer oder chemischer Natur sein. Elektrische Energie wird über die Graphitelektroden eingesetzt und ist typischerweise der größere Beitrag beim Schmelzen. Anfänglich wird eine bestimmte Spannung angelegt bis die Elektroden den Schrott erreichen. Üblicherweise wird leichter Schrott oben auf das Einsatzmaterial gelegt, um den Vorgang zu beschleunigen. Durchschnittlich 15 % des Schrottes werden während dieses ersten Abschnittes geschmolzen. Nach ein paar Minuten dringen die Elektroden in den Schrott ein, so dass ein großer Lichtbogenofen (hohe Spannung) auftritt, ohne dass eine Gefährdung des Ofendaches durch Strahlung gegeben ist. Der große Lichtbogen maximiert den Übergang von Energie in den Schrott und ein Schmelzsee bildet sich im Ofen. Zu Beginn des Schmelzens ist der Lichtbogen stark wechselnd und instabil. Große Schwingungen sind beobachtet worden in Verbindung mit schnellen Bewegungen der Elektroden. Während die Ofenatmosphäre sich erhitzt, stabilisiert sich der Lichtbogenofen und der Schmelzsee wird weiter gebildet. Der Lichtbogen wird stabil und der Energieeinsatz steigt. Der Lichtbogen erreicht Temperaturen

von 3.500 °C. Während dieses Vorganges hängen die Gasemissionen vom chargierten Schrottyp ab und daraus resultierend auch die Dioxinbildung.

Chemische Energie wird mit Sauerstofflanzen zugegeben. Der Sauerstoff reagiert mit dem heißen Schrott, wobei sich große Wärmemengen bilden. Wenn sich im Ofen ein See aus Stahl gebildet hat, kann die Sauerstofflanze in das Bad eingetaucht werden. Der Sauerstoff reagiert mit mehreren Komponenten der Schmelze, hierzu gehören Aluminium, Silizium, Magnesium, Phosphor, Kohlenstoff und Eisen. Alle diese Reaktionen sind exotherm (sie produzieren Wärme) und unterstützen zusätzlich das Schmelzen des Schrottes. Die Metalloxide, die gebildet werden, gehen in die Schlacke. Die Reaktion von Sauerstoff mit Kohlenstoff im Bad führt zur Bildung von Kohlenmonoxid, das zum einen im Ofen selbst verbrennt – wenn genügend Sauerstoff anwesend ist – und/oder als Abgas über ein direktes Erfassungssystem den Ofen verlässt, wo es verbrennt und einem Abluftreinigungssystem zugeführt wird. Der Prozess hat eine hohe Emissionsrate an Gasen und Metalloxidpartikeln.

Wenn der Schrott genügend geschmolzen ist, wird eine zweite Charge zugegeben und der Gattierprozess wiederholt sich. Wenn die letzte Menge des festen Einsatzmaterials geschmolzen ist, sind die Ofenwände einer intensiven Strahlung durch den Lichtbogen ausgesetzt. Aus diesem Grund muss die Spannung verringert werden. Alternativ kann eine schaumige Schlacke gebildet werden, die schützend wirkt. Hierdurch wird zusätzlich eine größere Energiemenge zurückgehalten und dem Schmelzbad zugeführt, was zu einer höheren Schmelzleistung führt.

Wenn die letzte Menge des Einsatzmaterials vollständig geschmolzen ist, sind gleichmäßige Verhältnisse im Schmelzbad erreicht. An diesem Punkt wird die Badtemperatur gemessen und eine Probe genommen. Die Analyse der chemischen Zusammensetzung ermöglicht es dem Schmelzer, die Menge des bei der Raffination einzublasenden Sauerstoffes festzulegen. An diesem Punkt kann der Schmelzer außerdem Legierungselemente zusetzen. Die abschließende Menge wird nach der Raffination zugeetzt.

## **Raffination**

Die Raffination bei Lichtbogenöfen ist allgemein eingeführt und führt zu einer Verringerung der Menge an Phosphor, Schwefel, Aluminium, Silizium, Magnesium und Kohlenstoff. In früheren Zeiten wurden Wasserstoff oder Stickstoff als flüssige Gase eingesetzt. Üblicherweise wird die Raffination durchgeführt, wenn ein gleichmäßiges Bad erreicht ist. Die bei der Raffination auftretenden Reaktionen finden alle in Verbindung mit Sauerstoff statt. Sauerstoff wird mit einer Lanze am Ende der Schmelzreise zur Verringerung des Kohlenstoffgehaltes eingebracht. Die meisten chemischen Bestandteile, die während der Raffination verringert werden, haben eine höhere Affinität zu Sauerstoff als Kohlenstoff. Aus diesem Grund reagiert Sauerstoff bevorzugt mit diesen chemischen Elementen unter Bildung von Oxiden, welche dann auf der Schmelze schwimmen und die Schlacke bilden.

Phosphor und Schwefel treten im Schmelzofen typischerweise in höheren Konzentrationen auf als sie allgemein im Stahl zugelassen sind – aus diesem Grund müssen sie beseitigt werden. Unglücklicherweise sind die Bedingungen für die Beseitigung von Phosphor genau gegensätzlich zu denen für die Beseitigung von Schwefel. Aus diesem Grund können diese Stoffe in den Stahl zurück übergehen. Der Phosphorübergang in die Schlacke ist eine Funktion der Badtemperatur, der Schlackenbasizität und dem Gehalt an FeO in der Schlacke. Bei höheren Temperaturen oder geringerem FeO-Gehalt wird Phosphor aus der Schlacke zurück in das Schmelzbad übergehen.

Die Phosphorbeseitigung ist so früh wie möglich beim Erhitzen durchzuführen. Für die Phosphorreduzierung ist es sehr vorteilhaft, wenn Sauerstoff mit Lanzen ins Schmelzbad bei möglichst niedrigen

Temperaturen eingebracht wird. Früh eingebracht wird die Schlacke hohe Anteile an FeO enthalten. Eine hohe Schlackenbasizität (z. B. bei hohem Kalksteingehalt) ist ebenfalls für die Phosphorreduzierung vorteilhaft, allerdings muss auf die Sättigung der Schlacke mit Kalk geachtet werden. Dies führt zu einem Anstieg der Schlackenviskosität, was die Behandlung weniger effektiv werden lässt. Gelegentlich wird Flusspat zugesetzt, um die Schlacke flüssiger werden zu lassen. Spülungen mit Inertgas sind ebenfalls vorteilhaft, weil es eine Bewegung an der Grenzfläche zwischen Schlacke und Metall auslöst, was die chemischen Reaktionen unterstützt.

Wenn niedrige Phosphorgehalte für spezielle Stahlsorten gefordert sind, ist die Zugabe an Schrott entsprechend auszuwählen. Das Verhältnis von Phosphor in der Schlacke zu Phosphor im Schmelzbad beträgt zwischen 5 und 15. Üblicherweise wird der Phosphor um 20 bis 50 % verringert.

Schwefel ist typischerweise als Sulfid in der Schlacke gelöst. Das Verhältnis von Schwefel in der Schlacke zu Schwefel im Metall hängt vom Chemismus der Schlacke ab. Die Reduzierung von Schwefel im Lichtbogenofen ist schwierig insbesondere wenn moderne Verfahren eingesetzt werden, bei denen das Sauerstoffniveau in der Schmelze hoch ist. Generell beträgt das Verhältnis zwischen 3 und 5 beim Schmelzen im Lichtbogenofen. Bei manchen Prozessen wird es als effektiver angesehen, eine Entschwefelung während der reduzierenden Phase der Stahlherstellung durchzuführen. Diese Entschwefelung wird durchgeführt mittels Abstich (wo Kalziumaluminat in der Schlacke gebildet wird) und mittels Lanzeneinsatz. Unter reduzierenden Bedingungen mit niedrigem Sauerstoffgehalt ist die Verteilung des Schwefels im Verhältnis von 20 bis 100.

Eine Steuerung der Verhältnisse in der Schmelze bestimmt die Eigenschaften des herzustellenden Produktes. Üblicherweise zielt der Schmelzer auf niedrigere Gehalte in der Schmelze ab, als für das Endprodukt benötigt werden. Sauerstoff reagiert mit Aluminium, Silizium und Mangan und bildet Metalloxide, als Schlackenbestandteile. Diese metallischen Komponenten streben an, mit Sauerstoff zu reagieren. Sie reagieren außerdem mit FeO. Als Beispiel:  $Mn + FeO \Rightarrow MnO + Fe$ .

Mangan wird typischerweise auf 0,06 % im Bad abgesenkt. Die Reaktion von Kohlenstoff mit Sauerstoff im Bad unter Freisetzung von CO ist wichtig, weil sie eine weniger teure Energieform darstellt und für den Ablauf mehrerer Reaktionen während der Raffination von Bedeutung ist. In modernen Lichtbogenöfen führt die Verbindung von Sauerstoff mit Kohlenstoff zu einer Erhöhung des Wärmeeintrages um 30 und 40 %. Die Bildung von Kohlenmonoxid ist sehr wichtig für das Schäumen der Schlacke. In Verbindung mit einer basischen Schlacke werden CO-Blasen in der Schlacke aufgenommen und bilden einen Schaum. Es ermöglicht, den Ofen mit hohen Spannungen zu fahren, was zu einer erhöhten Leistung und zu einer gleichmäßigen Schmelze führt.

Wenn CO aus dem Schmelzbad freigesetzt ist, unterstützt es das Abziehen von Stickstoff und Wasserstoff aus dem Stahl. Die Stickstoffniveaus im Stahl sind typischerweise unter 50 ppm. Um niedrige Stickstoffgehalte zu erreichen, ist der Abstrich im Boden vorteilhaft, weil dies ein schneller Vorgang ist. Ein höherer Sauerstoffgehalt im Stahl ist vorteilhaft für niedrige Stickstoffgehalte.

Bei 1.600 °C beträgt die maximale Löslichkeit von Stickstoff in reinem Eisen 450 ppm. Typischerweise wird ein Stickstoffgehalt im Stahl von 80 bis 100 ppm erreicht.

Die Entkohlung ist ebenfalls vorteilhaft in Bezug auf die Beseitigung von Wasserstoff. Es hat sich gezeigt, dass für eine Entkohlung mit einer Rate von 1 % je Stunde der Wasserstoffgehalt im Stahl von 8 ppm auf 2 ppm verringert worden ist.

Am Ende der Raffination wird die Schmelztemperatur gemessen und eine Probe genommen. Wenn die Temperatur zu niedrig ist, wird der Energieeinsatz erhöht. Dies ist in modernen Schmelzbetrieben mit entsprechenden Temperatursteuerungen kein Problem.

Die Raffination ist ein Schritt mit einer höheren Emissionsrate an Gasen und Partikeln und darum wichtig und zu beachten bei der Auslegung des Abgassystems.

### Abschlacken

Abschlacken wird durchgeführt, um Verunreinigungen zu beseitigen. Während des Schmelzens, aufgrund der Raffination, werden einige unerwünschte Stoffe oxidiert und sind in die Schlacke übergegangen. Es ist vorteilhaft, das Abschlacken so früh wie möglich (z. B. weil die Badtemperatur niedrig ist) durchzuführen. Der Ofen fährt dabei zurück und Schlacke fließt aus dem Ofen durch die Schlackenöffnung. Das Abziehen der Schlacke vermindert die Möglichkeit, dass Phosphor zurückkehrt.

Während der Schlackenbildung kann Kohlenstoff in die Schlacke eingebracht werden, wo es FeO zu metallischem Eisen reduziert und die Bildung von Kohlenmonoxid unterstützt, welcher wirksam die Schaumbildung in der Schlacke fördert. Wenn dies nicht geschieht, kann Phosphor zurückwandern. Während der Schaumbildung kann die Schlacke aus der Schlackenöffnung ausfließen.

Die folgende **Tabelle 7** zeigt die typischen Zusammensetzungen für Schlacken aus Lichtbogenöfen.

Bestandteil	Quelle	Bereich der Zusammensetzung
CaO	Gattierung	40 - 60 %
SiO <sub>2</sub>	Oxidationsprodukt	5 - 15 %
FeO	Oxidationsprodukt	10 - 30 %
MgO	als Dolomit eingebracht	3 - 8 %
CaF <sub>2</sub>	als Schlackenbildner eingebracht	
MnO	Oxidationsprodukt	2 - 5%
S	adsorbiert an Stahl	
P	Oxidationsprodukt	

**Tafel 7: Zusammensetzung von Schlacken aus Lichtbogenöfen**

### Abstich

Wenn die Stahlzusammensetzung und die Temperatur erreicht sind, wird das Abstichloch geöffnet und der Stahl fließt in eine Pfanne, mit der sie im Prozess weitertransportiert wird. Auf Grundlage der Analyse der Schmelze und der zu erreichenden Stahlsorte werden beim Abstich Stoffe zugegeben. Oxidierende Stoffe können dem Stahl zugegeben werden, um den Sauerstoffgehalt vor den folgenden Prozessstufen zu vermindern. Typische Oxidationsmittel sind Aluminium oder Silizium in Form von Ferrosilizium oder Silizium-Mangan. Bei der Herstellung von unlegiertem Stahl ist das Ziel, eine geringe Schlackenmenge zu erreichen. Während des Abstiches wird eine abdeckende Schlacke gebildet. Bei

der Pfannenbehandlung ist eine Kalziumaluminatsschlacke gut geeignet für eine Einstellung des Schwefelgehaltes. Schlacke bildende Komponenten werden in der Pfanne zugegeben, so dass eine abdeckende Schlacke vor dem Übergang in die Pfanne gebildet wird. Weitere Schlacken bildende Materialien können der Pfanne zugegeben werden, wenn die Schlackenabdeckung unzureichend ist. Eine Abkühlung der Schmelze in der Pfanne kann durch Einblasen von Argon erreicht werden.

### **Ofenvorbereitung**

In diesem Zeitabschnitt nach dem Abstich bis zum nächsten Chargieren des Ofens werden Elektroden und das Dach zurück gezogen und die Feuerfestauskleidung des Ofens auf Beschädigungen überprüft. Falls notwendig, werden die Ofenbestandteile repariert. Bei Öfen mit Bodenabstich wird die Abstichöffnung mit Sand abgedichtet. In den meisten modernen Öfen wird zunehmend mit Wasserkühlung gearbeitet, was den Nachbehandlungsaufwand zwischen zwei Ofenreisen verringert. Regulär wird alle 2 bis 6 Wochen der Ofenboden zugänglich gemacht und es können Instandhaltungsarbeiten am Herd ausgeführt werden. Dies vermindert Stillstandszeit beim Lichtbogenofen und maximiert die Produktivität.

Die Ofenvorbereitung ist allgemein die längste Totzeit. Fortschritte haben dazu geführt, dass dieser Arbeitsschritt von 20 Minuten auf weniger als 5 Minuten vermindert worden ist.

### **Direktes Erfassungssystem**

Direkte Erfassungssysteme werden installiert, so dass der Ofenbetreiber besser feststellen kann, was innerhalb und außerhalb passiert. Seit den frühen Tagen der Stahlherstellung mit Lichtbogenofen ist das System erheblich weiterentwickelt worden und die meisten modernen Schmelzbetriebe mit Lichtbogenofen verwenden ein sogenanntes „viertes Loch“ zur direkten Absaugung (DES).

Die Bezeichnung „viertes Loch“ kommt von dem zusätzlichen Loch, das, neben denen für Elektroden, für die Abgaserfassung eingerichtet wird.

Aus folgenden Gründen sollte der Ofen hierüber verfügen:

1. Um eine ausreichend niedrige Schadstofffreisetzung sicher zu stellen;
2. außerordentlich hohe Emissionen im Schmelzbetrieb erschweren es dem Kranführer zu chargieren;
3. außerordentlich hohe Emissionen an der Elektrodenhalterung können zu Beschädigungen von Schläuchen, Kabeln, Elektrodenhaltern, Feuerfestmaterial und zu einem schnelleren Elektrodenverschleiß sowie einer Beschädigung der Kühlung etc. führen.
4. Emissionen am Oberteil des Ofens können zu einem Verziehen der ringförmigen Bauteile führen.
5. Außerordentliche hohe Emissionen von Kohlenmonoxid an der Haube können zu Explosionen im Rohrleitungssystem führen.
6. Außerordentliche hohe Staubbildung kann zu Schwierigkeiten bei den Elektroden führen.

Die meisten DES-Systeme enthalten wassergekühlte Rohre, eine Kühlung mit Spray oder sie können mit einem Gebläse ausgestattet sein.

### **Hauptinflussfaktoren auf die Bildung und Freisetzung von PCDD/PCDF**

Das primäre Erfassungssystem erfasst die Abluft direkt am Ofen und ist die erste Quelle für PCDD/PCDF Emissionen im Prozess. Für das effektive Abreinigen ist es notwendig, ein Trockenfilter einzusetzen. Emissionsfaktoren für Lichtbogenöfen zur Stahlherstellung in Europa zeigen Werte von

0,07 bis 9 ng I-TEQ/t. Die Bildung von PCDD/PCDF in elektrischen Lichtbogenöfen ist bis jetzt nicht vollständig verstanden, aber es gibt zwei Hauptbildungsmechanismen, die diskutiert werden:

- bestimmte organische Vorläuferstoffe (Chlorphenole) reagieren an der Oberfläche von Staubpartikeln bei Temperaturen über 300 °C. Diese Vorsubstanzen kommen in den Prozess über Schrottverunreinigungen wie Schmierstoffe oder Kühlstoffe, Farbe oder Kunststoffe. Es sind auch hohe Emissionen von PCDD und PCDFs in Müllverbrennungsanlagen gemessen worden, in denen Abfall verbrannt wurde, der Polyvinylchloride (PVC) enthielt.
- Eine DeNovo-Synthese kann auftreten ohne organische Vorläuferstoffe z. B. wenn Kohlenstoff, Sauerstoff und Metallchloride (z. B. Kupferchloride) vorhanden sind und die Temperaturen im Abgas um 250 bis 500 °C betragen. Kupferchloride wirken in diesem Fall als Katalysatoren. PCDDs und PCDFs sind bei Temperaturen unter 300 °C hochviskose Flüssigkeiten und können darum leicht an der Oberfläche von Staubpartikeln adsorbieren.

### PCDD/PCDF Emissionen beim Lichtbogenofenbetrieb

Bei den meisten der Schmelzbetriebe werden die Emissionen am Lichtbogenofen über das vierte Loch im Deckel (zweites Loch im Falle von DC-Öfen) abgesaugt. Der Rauch wird vor der Nachverbrennung von CO und unverbrannten organischen Bestandteilen mit Luft gemischt. Nach der Abkühlung werden diese Primärauche gemischt mit dem sogenannten Sekundärauch, der aus der Einhausung des Schmelzbetriebs kommt. Das gemischte Rohgas wird dann mit Gewebefiltern gereinigt.

#### 3.3.2 Ergebnisse

Es sei daran erinnert, dass die dargestellten Erkenntnisse in dieser Schrift auf das Projekt DIOFUR zurückgehen. Die Situation bezüglich Emissionen an Lichtbogenöfen ist unter normalen Bedingungen wie folgt (**Tafel 8**):

**Tafel 8: Dioxinmissionen bei Lichtbogenöfen. Quelle: Projekt DIOFUR**

Ofentyp	ng I-TEQ/Nm <sup>3</sup> (EU -Zielgröße: <0.1)
Lichtbogenofen 1	0.0019÷0.0023
Lichtbogenofen 2	0.0020÷0.0370

Es ist festzustellen, dass die Emissionen Unterschiede zeigen - aber unterhalb des Zielwertes (0,1 ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup> in der „Verbrennungsrichtlinie“) liegen. Deshalb ist nach Untersuchung der Situation an einigen Lichtbogenöfen zu erkennen, dass sie keine potentiellen Dioxinquellen darstellen. Trotzdem stellen diese Ergebnisse nicht sicher, dass alle Lichtbogenöfen den Emissionsgrenzwert einhalten. Für diesen Fall sind in diesem Schriftstück gute Praktiken, Hinweise und Empfehlungen genannt, die es ermöglichen, diese Art von Schmelzöfen in Gießereien sicher zu betreiben. (siehe Teil 2: Blockdiagramm, Handlungshilfen und Checkliste)

## 4. Chemische Maßnahmen zur Unterdrückung einer Dioxinbildung

Das Einbringen von Substanzen, die die Dioxinbildung hemmen, in den Abluftstrom ermöglicht, den Grenzwert von 0,1 ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup> auf trockene Art und ohne außerordentlich hohe Investitionen, wie sie mit anderen Dioxinminderungstechniken verbunden sind, zu erreichen.

In der BREF-Ausarbeitung für Gießereien heißt es „Schwefel kann die Bildung von Dioxinen durch eine Verminderung an molekularem Chlor bewirken. Es ist gezeigt worden, dass die Verwendung von Kohle mit höherem Schwefelgehalt in größeren Verbrennungseinrichtungen zu geringeren Konzentrationen an Polychlordibenzodioxin und Polychlordibenzofuran geführt hat. Der Grad der Verringerung hängt ab von dem S/Cl-Verhältnis, mit einem kritischen Wert von 0,64. Eine weitere Erhöhung des Schwefelgehalts verringert nicht die Dioxin- und Furankonzentrationen. Dieser Effekt ist in Gießereien nicht beobachtet worden, aber er könnte untersucht werden.“

Einige Verfasser haben die hemmende Wirkung auf die Dioxinbildung durch die Zugabe von verschiedenen chemischen Verbindungen in Gase untersucht. Zusammenfassend können vier Klassen von Vermeidungssubstanzen unterschieden werden:

- Verbindungen, die Harnstoff enthalten
- Verbindungen, die Schwefel enthalten
- Verbindungen, die Stickstoff und Schwefel enthalten
- Metallische Oxide

Die relative Wirkung wird wie folgt gesehen (in abfallender Reihe): Verbindungen, die Stickstoff und Schwefel enthalten > Schwefelverbindungen > Stickstoffverbindungen > Metalle.

Es sind keine Untersuchungen bekannt, bei denen Dioxinmission vermeidende Substanzen bei Kupolöfen in Gießereien eingebracht worden sind.

### 4.1 Maßnahmen mit Harnstoff

Bei der Stahlherstellung ist eine Dioxinminderung installiert worden, bei der Harnstoff injiziert wird. Nach derzeitigem Wissen ist die Agglomeration eine Hauptursache für Dioxine.

Es ist wenig bekannt über den Mechanismus der Agglomeration, aber es hat sich gezeigt, dass eine Dioxinbildung prinzipiell stattfinden kann. Einer der ersten Anwendungen war bei CORUS (UK), wo berichtet worden ist, dass Zugabe von ein wenig Harnstoff zum Einsatzstoff die Dioxinbildung halbiert hat. Festzustellen ist, dass das Verfahren, bei dem dies angewendet worden ist, vollkommen anders als ein Kupolofenprozess in Gießereien ist.

Das Einbringen von Harnstoff ist vergleichsweise einfach und finanziell günstig, verglichen mit anderen möglichen Dioxinminderungsmaßnahmen. Harnstoff wird der Mischung zugegeben, die dann agglomeriert. Bei der chemischen Umsetzung wird Ammoniak frei, welches die Bildung von chlorierten organischen Verbindungen verhindert.

Der Harnstoff wird der Mischung in Form von Pellets aus einem Bunker mit ebenem Boden und mittels einer Förderschnecke zugegeben.

Um eine Zunahme von Staubemissionen zu vermeiden, muss das Einbringen von Harnstoff (ungefähr 0,04 % der Masse der Mischung) gesteuert werden, weil sich Ammoniumsalze bilden können. Mit dieser Einrichtung kann erwartet werden, die Dioxinmissionen um 50 % zu verringern und die Einhaltung einer maximalen Konzentration von 1 ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup> sicher zu stellen. Verschiedene Studien sind

im Labormaßstab durchgeführt worden, bei denen die Wirkung von Harnstoff beim Verbrennen von Haushaltsmüll bewertet worden ist.

Eingebracht mit dem Abfall direkt in den Ofen, zersetzte es sich schnell. In einer Pilotanlage ist die Bildung von PCDD/PCDF bei Einbringen von Harnstoff in die Abgase von Hausmüllverbrennungsanlagen an verschiedenen Stellen untersucht worden.

Trotz der großen Anzahl von Untersuchungen sind die Mechanismen dieser Maßnahmen mit Stickstoffverbindungen nach wie vor unbekannt.

## 4.2 Maßnahmen mit Schwefelverbindungen

Bearbeiter am Institut für Forschung und ökologische Chemie des GSF Centers in der Nähe von München haben einen Prozess entwickelt, bei dem Dioxine im Abgas von Verbrennungsanlagen deutlich verringert werden können. Sie haben eine Reduzierung von Dioxin um 99 % durch Zugabe nicht giftiger Schwefelverbindungen erreicht.

Bezogen auf die vorliegenden Veröffentlichungen ist der Vermeidungseffekt von Schwefel bei Verbrennungsanlagen auf folgenden zwei Wegen gegeben:

- durch die Bildung von Chlorwasserstoffsäure und von  $\text{SO}_3$  in der folgenden Reaktion:  
 $\text{Cl}_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2 \text{HCl} + \text{SO}_3$
- durch die Verringerung der katalytischen Wirkung von Kupfer in Aschen durch die Bildung von Kupfersulfat ( $\text{CuSO}_4$ ).

In Untersuchungen bei Hausmüllverbrennungsanlagen ist beobachtet worden, dass die Zugabe von Schwefelverbindungen (Kohle kann einen hohen Schwefelgehalt aufweisen) die Menge der PCDD/F-Emissionen vermindern kann. Es scheint so, dass die Zugabe von Schwefelverbindungen zum Brennstoff effektiver ist, als die Zugabe gasförmiger Schwefelverbindungen.

## 4.3 Maßnahmen mit basischen Adsorbieren

Der Effekt einer Unterdrückung der Dioxinbildung durch Verbindungen wie  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und  $\text{NaOH}$  ist bei der Stahlherstellung untersucht worden. Die Verringerung von Dioxin betrug 63 % bei einer Zugabe von 2 %  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ins Gas und 93 % bei 5 %  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ; eine ähnliche Größenordnung ist möglich mit  $\text{NaOH}$ .

## 4.4 Übertragung der Laborergebnisse auf Industrieanlagen

Eine große Anzahl von Untersuchungen ist durchgeführt worden in Laboratorien und unter Bedingungen, die nicht für industrielle Betriebe repräsentativ sind. Z. B. kann im Laboratorium die Flugasche mit Dioxinbildung verhindernden Stoffen behandelt werden. Bei einer industriellen Müllverbrennung ist eine größere Menge dieser Stoffe notwendig, um Probleme bei der Flugasche zu vermeiden. Übermäßiges Einbringen solcher Produkte kann giftig und/oder korrosiv sein oder zur Bildung anderer schädlicher Verbindungen führen [9]. Die Festlegung der Stelle für das Einblasen beim Einsetzen der Stoffe macht es sehr schwierig, die Ergebnisse der Laborexperimente auf Betriebsanlagen zu übertragen.

Die Übertragungen von Verunreinigung oder Sekundärreaktionen, die zu anderen, als Krebs verursachend eingestufte oder giftige Stoffe (Staub, Stickoxide etc.) führen könnten, sind möglich. Bisher gibt es sehr wenige Untersuchungen hierzu.

## 5. Sekundäre oder End-of-pipe-Maßnahmen zur Dioxinminderung

Wenn die Konzentrationen für Dioxin über dem Zielwert liegen, dann sollte das Abgassystem auf folgende Punkte überprüft werden:

- Temperaturprofil des Gases. Wenn dort eine lange Verweilzeit im Temperaturbereich von 450 bis 250 °C auftritt, sollten die Abkühlungsschritte in diesem Temperaturbereich von 450 bis 250 °C geändert werden.
- Staubablagerungen in den Rohren. Früher gebildete Dioxine können an Staub adsorbiert sein. Das Reinigen von Rohren beseitigt diese Dioxinquelle.
- Zu Überprüfen ist, ob eine bessere Staubabscheidung dazu führen kann, den Zielwert von 0,1 ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup> zu erreichen.

Wenn diese primären Maßnahmen nicht ausreichend sind, gibt es drei andere mögliche Wege zur Minderung von PCDD/DF:

- Die Verwendung besserer Filtermaterialien, die eine höhere Effizienz bei der Staubabscheidung aufweisen. Da Dioxine an Staub adsorbiert werden (Werte von über 99 % sind während des Projektes festgestellt worden, mit einem Minimum von 80 %) kann es möglich sein, auf diese Weise den Grenzwert von 0,1 ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup> zu erreichen.
- Das Einblasen von Adsorberstoffen (Aktivkohle, Braunkohle, Braunkohlenstaub, Zeolite) vor dem Filter
- Einrichtung einer Festbett-Adsorbereinrichtung hinter dem Trockenfilter.

Wichtig ist, den Brandschutz zu beachten, wenn kohlenstoffhaltige Adsorbien eingesetzt werden. Funkenflug darf nicht auftreten, aber noch wichtiger ist es zu vermeiden, dass sich adsorbierter Kohlenstaub im unteren Bereich des Filters ansammelt. In diesem abgelagerten Staub kann eine Zündung auf Grund exothermer Reaktionen einsetzen.

### 5.1 Techniken die schon in anderen Industriezweigen eingesetzt werden

In diesem Kapitel werden unterschiedliche Techniken beschrieben, die zur Verringerung von PCDD/PCDF eingesetzt werden. Primärmaßnahmen – die die Bildung von Dioxin verhindern – werden hier lediglich zusammengefasst wiedergegeben.

Primäre Techniken zur Vermeidung der Dioxinbildung sind eine bessere Verbrennung der organischen Bestandteile (Optimierung der Verbrennungsparameter) und die Abscheidung von Staub bei hohen Temperaturen aus dem Rohgas. Außerdem können chemische Inhibitoren zur Vermeidung einer PCDD/PCDF-Bildung in das Rohgas eingeblasen werden. Einige Beispiele für Inhibitoren sind Harnstoff, NH<sub>3</sub>, CaO, NaOH, KOH, S, Amine etc.

Die meisten Erfahrungen mit Abscheidungstechnologien für Dioxine stammen aus der Verbrennung von Hausmüll. Dies ist so, weil dort die gesetzgeberischen Anforderungen zusätzliche Maßnahmen zur Erreichung des Grenzwertes erforderlich machen. Folgende Techniken sind verfügbar zur Verringerung von Dioxinkonzentrationen auf einen Wert von 0,1 ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup>:

- Festbettadsorption von PCDD/PCDF, z. B. mit Aktivkohle, Braunkohle oder Koks.
- Einblasen von z. B. Kalk plus Aktivkohle, vor einem Trockenfilter
- Selektive katalytische Reduktion (SCR) bei Verwendung eines TiO<sub>2</sub>-DENOX-Katalysators

### 5.1.1 Techniken auf Basis von Adsorption

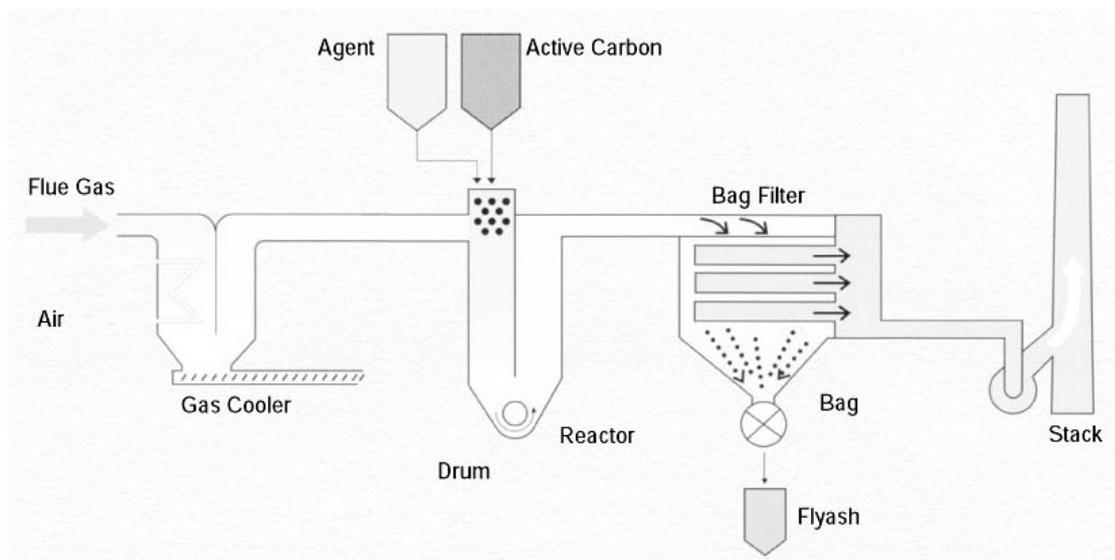
Aktivkohle ist weit verbreitet in Einrichtungen zur Luft- und Abwasserreinigung. Der Prozess, bei dem Aktivkohle chemische Substanzen aus der Luft abscheidet, wird Adsorption genannt. Es ist ein Abscheidungsprozess, bei dem chemische Verbindungen auf Grund chemischer oder physikalischer Anziehung an adsorbierende Partikel gebunden werden. Der Grund, weshalb Aktivkohle ein effektiver Adsorbent ist, geht auf die große Anzahl von Poren bei diesem Material zurück. Dies führt zu einer großen Oberfläche im Verhältnis zur Größe der Kohlenstoffpartikel. Das Verhältnis ist wie folgt: 1 Gramm weist 500 m<sup>2</sup> Oberfläche auf. Versuche im Pilotmaßstab zeigen, dass jedes Gramm Aktivkohle 105 bis 115 ng PCDD/DF adsorbiert. Die Oberfläche der Aktivkohle ist die entscheidende Einflussgröße auf die Adsorptionskapazität für PCDD/DF.

Filter mit Aktivkohle werden üblicherweise im Zusammenhang mit Öldampf, Geruch oder anderen Kohlenwasserstoffen in Druckluft und Abgas eingesetzt. Die am meisten üblichen Geräteauslegungen weisen ein 1-Stationen- oder 2-Stationenfilter, wo Aktivkohle in Filtermaterialien eingebettet ist, auf. Nachteile dieser Technologien sind die erhöhten Entsorgungskosten (PCDD/DF befindet sich nicht mehr in der Luft, sondern im festen Abfall) und der große Flächenbedarf (Behandlung und Lagerung).

Neben Aktivkohle können andere Adsorber genutzt werden. Diese anderen Adsorber sind Braunkohle, Aktivkoks, Torf und keramische Adsorber (z. B. AlSiO).

Eine klassische Einrichtung für Adsorbertechniken ist **ein Festbettssystem** als abschließende Stufe in der Rohgasreinigung. Die Temperatur des Rohgases an diesem Punkt beträgt typischerweise 130 bis 170 °C. Unterschiedliche Filtersysteme sind als erprobte Technologien auf dem Markt.

Neben dem Festbettssystem kann der Adsorber direkt in den Rohgasstrom eingeblasen werden. Dieses **Einblasen von Aktivkohlepulver** in den Rohgasstrom findet vor dem Filter statt. Der Anteil an einblasenem Kohlenstoff beträgt zwischen 50 und 200 mg/Nm<sup>3</sup>. Vorteile von diesem System sind die kompakte Bauweise, die hohe Effizienz und die leichte Integration in das Abluftsystem (**Abbildung 8**).



**Abbildung 8: Einblasen von Aktivkohle**

Das Abscheiden von Dioxinen aus dem Rohgas einer Müllverbrennungsanlage in Barcelona ist untersucht worden. Diese Untersuchung bewertet die verschiedenen Abluftreinigungsstrategien wie folgt: ESP, ESP + Adsorber + Trockenfilter und Adsorber + Trockenfilter + Aktivkohle. Wird lediglich ESP verwendet, so beträgt die PCDD-Konzentration im Rohgas zwischen 44 bis 111 ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup>. Mit einem halbtrockenen Wäscher wurden die Gehalte verringert auf 15 ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup>. Nach Einrichtung eines Filters wurde der Gehalt verringert auf 0,3 bis 0,4 ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup>. Der Grenzwert von < 0,1 ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup> wurde erreicht, wenn Aktivkohle (100 mg/Nm<sup>3</sup>) in den Luftstrom vor dem Filter eingeblasen wurde.

Ein spezielles System ist der Adiox-Prozess. Dieser basiert auf einem Material (Adiox), bei dem Kohlenstoffpartikel in einer Polymermatrix dispergiert sind. PCDD/PCDF werden am Polymer adsorbiert und wandern dann an die Oberfläche der Kohlenstoffpartikel. Hier werden sie irreversibel adsorbiert. Das Polymer wirkt wie eine selektive Barriere, die den Kohlenstofffilter vor anderen Verunreinigungen (z. B. Hg) schützt.

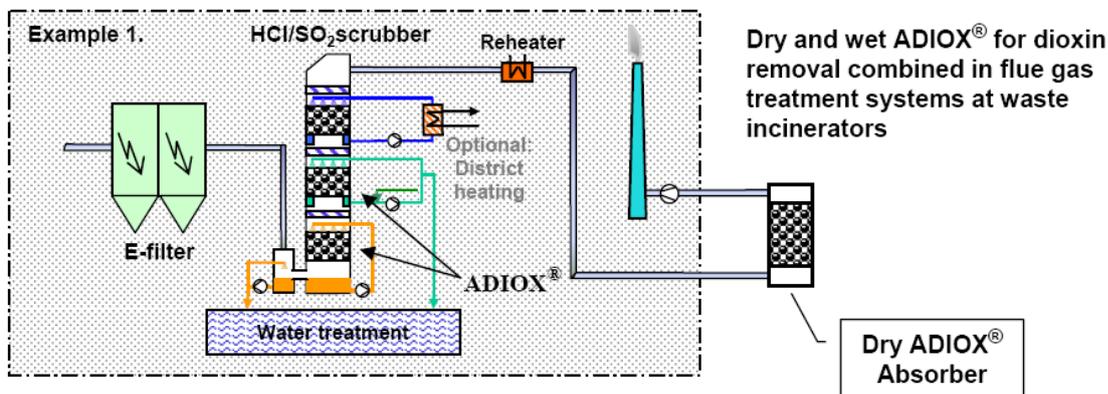


Abbildung 9: Adiox-Verfahren. Quelle: [www.gmab.se](http://www.gmab.se)

Adiox kann bei der Nassreinigung oder bei Trockenabsorbern (**Abbildung 9**) eingesetzt werden. Die Effizienz in Nasswäschern ist geringer auf Grund des Wasserfilms, der den Transport des PCDD/PCDF begrenzt. Der Trockenabsorber ist eingerichtet **hinter ESP**, Nasswäscher und Rekuperator (**vgl. Abbildung 9**). Typische Rohgaskonzentrationen sind 6 bis 10 ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup> vor Adiox. Am Schornstein ist die Konzentration im Gas < 0,1 ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup> trotz der Rohgaskonzentrationen, wie sie typisch bei Prozessbeginn sind.

Die folgende Tafel zeigt Unterschiede zwischen Nass- und Trocken-Adiox.

Tafel 9: Nass- und Trocken-Adioxsystem im Vergleich

	Nass	Trocken
Installation	in existierenden Wäschern	einfache Absorberkonstruktion
Operation	Zirkulation im Wäscher hält Material sauber	zwischenzeitliches Spülen
Wirkung	multifunktional (PCDD/PCDF, HCl, SO <sub>2</sub> , etc.)	effektiver, weniger Material bei gleicher Effizienz

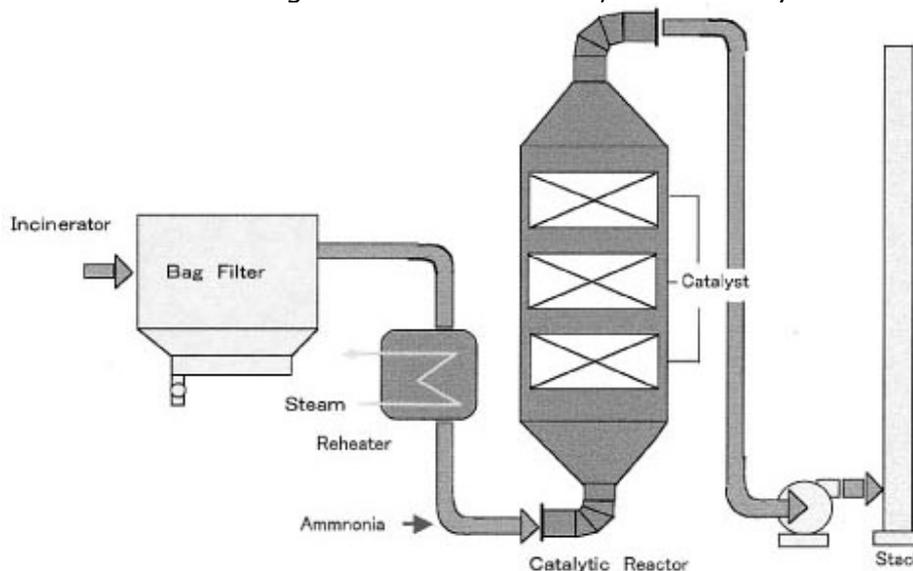
Die Betriebstemperaturen betragen 20 bis 40 °C oberhalb des Taupunktes (Trockenadsorber). Das Filter kann eingesetzt werden als zusätzliche nachgeschaltete Stufe, aber auch vor z. B. einer SCR (Selective Catalytic Reduction, erläutert im vorangegangenen Abschnitt) zur Dioxinabscheidung. Es kann die Konzentration an Dioxinen vermindern und langfristig auftretende Schwierigkeiten können bei Einsatz dieses Filters vermieden werden.

### 5.1.2 Techniken die auf katalytischer Reduktion basieren

Eine Alternative zur Adsorption ist die Zersetzung von PCDD/DF. Diese kann durch eine katalytische Reaktion erreicht werden und zur Bildung von H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> und HCl führen. Je nach Katalysator kann die Zersetzung bei niedrigen Temperaturen (150 bis 300 °C) stattfinden.

Die Katalyse beruht auf dem Vorgang, der bei De-NO<sub>x</sub> eingesetzt wird. (z. B. TiO<sub>2</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Dies bedeutet, dass bei Zugabe von Ammoniak (**Abbildung 10**) auch De-NO<sub>x</sub> stattfindet. Wenn SO<sub>x</sub> im Rohgas anwesend ist, bedarf es einer höheren Temperatur (Temperatur > 300 °C), um die Bildung von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu vermeiden.

Staub ist aus dem Rohgas vorher abzuscheiden, um die Katalyse nicht zu behindern.



**Abbildung 10: Katalytischer Reaktor**

Diese Systeme sind kompakt und können leicht in bestehende Systeme eingebaut werden. Auch werden die Dioxine zersetzt, was bedeutet, dass keine sekundären Behandlungen oder Entsorgungen zu beachten sind. Typischer Wirkungsgrad ist > 90 % Dioxinzersetzung. Unterschiedliche Reaktorkonstruktionen sind auf dem Markt (z. B. TSK-Systeme). Das TSK Dioxine-Destruction-System enthält einen hochaktiven Katalysator und besteht aus einem speziellen Typen von Reaktor, genannt Lateral-Flow-Reaktor, auch LFR. Der sogenannte Lateral-Flow-Reaktor (LFR) ist ein System von Gaskanälen und Katalysatorplatten. Das Gas strömt an einer dünnen Katalysatorplatte vorbei. Die Tatsache, dass das Gas lediglich an einer Katalysatoroberfläche vorbeiströmt ist der Grund für die sehr geringen Druckdifferenzen, die bei diesem System möglich sind.

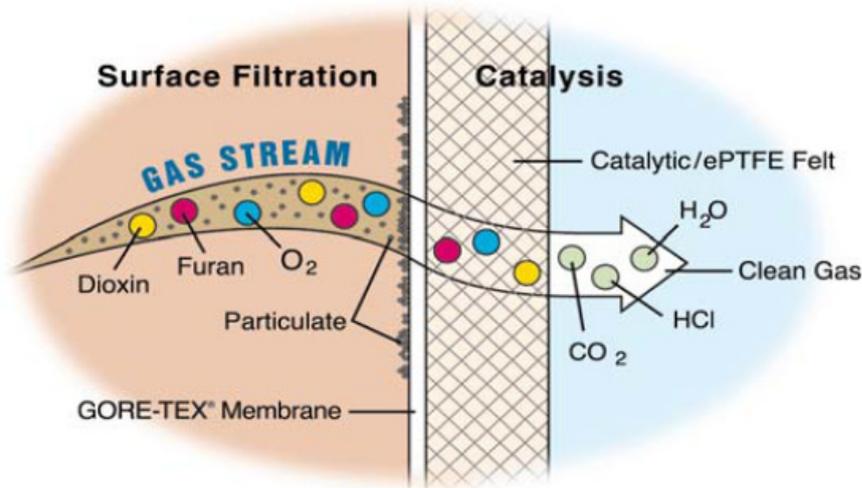
Beim Shell De-Dioxin System (SDDS) [18] wird ein Katalysator S-090 verwendet, der einen hohen Metallanteil aufweist - mit hoher Oberfläche und Porosität - und bei niedrigen Temperaturen wirksam

ist. Wenn das Rohgas an der Katalysatoroberfläche vorbeiströmt, werden die Dioxine an der Metalloberfläche oxidiert und zerstört.

Hohe Eingangskonzentrationen ( $100 \text{ ng I-TEQ/Nm}^3$ ) können verringert werden auf Konzentrationen  $< 0,1 \text{ ng I-TEQ/Nm}^3$ . Bei richtiger Auslegung der Katalysatoroberfläche ist die Druckdifferenz sehr gering. Falls notwendig, können mehrere Module in Reihe geschaltet werden, um den Grenzwert zu unterschreiten.

Ein Nachteil dieses Katalysators ist die Schädigung durch Katalysatorgifte im Rohgas. Bestandteile, die als Katalysatorgifte wirken, können sein: Schwermetalle, Schwefelverbindungen, Halogenverbindungen etc.

Katalytische Filter (Remedia) stellen eine Kombination von Filter und Katalysator dar. PCDD/DF werden zurückgehalten und zur gleichen Zeit zersetzt (**Abbildung 11**). Bei geeignetem Katalysator kann die Reaktion bei niedrigen Temperaturen (150 bis 250 °C) statt finden. Weniger kritischer Abfall ( $> 90 \%$  der Dioxine sind zerstört) führen zu geringeren Entsorgungskosten.



**Abbildung 11: Vergrößerung eines katalytischen Filters**

Filter können in bereits vorhandenen Filtereinrichtungen eingesetzt werden. Die Technologie wird weltweit eingesetzt und ist z. B. in Verbrennungsanlagen für Hausmüll sowie industrielle und medizinische Abfälle erprobt.

## 5.2 Techniken, die für Schmelzöfen in Gießereien vorgeschlagen werden

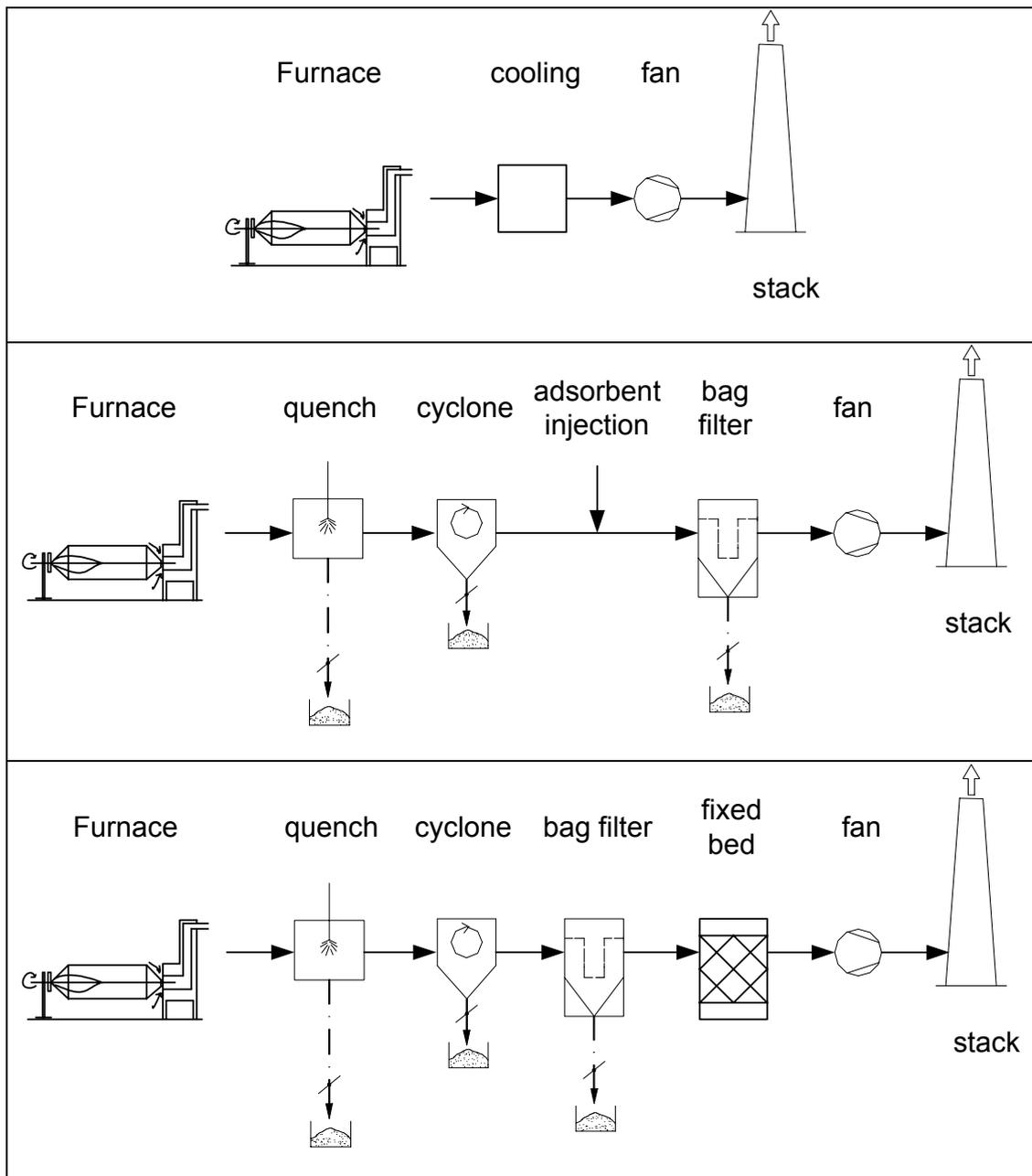
### 5.2.1 Gießereien mit Drehtrommelöfen

Die Abluft verlässt den Drehtrommelofen bei einer Temperatur von 1.300 bis 1.500 °C. Durch Verdünnung mit kühler Luft als erste Abkühlung folgt eine lange Röhre, ein Wärmetauscher oder ein Quenching-System mit eingesprütztem Wasser. Die Gase werden vor dem Trockenfilter unter 200 °C gekühlt. Die Staubabscheidung wird mit Zyklonen oder Trockenfiltern durchgeführt. Die Staubabscheidung ist nicht immer ein Bestandteil der Abluftbehandlung (**Abbildung 12**).

Zwischen Schmelzöfen und Abkühlung kann eine thermische Oxidation eingerichtet werden, um organische Partikel, TOC und das Risiko der Bildung von primären Dioxinen zu verringern. Auf Grund der hohen Temperaturen im Drehtrommelofen entstehen die meisten der Dioxine – wenn vorhanden – durch DeNovo-Synthese während der Abkühlung.

Drehtrommelöfen ohne Entstaubung verwenden kühlende Luft direkt nach dem Ofen zur Abkühlung des Abgases unter 250 °C. **Auf Grund der schnellen Abkühlung bei diesen Öfen gibt es kein Problem mit der DeNovo-Synthese von Dioxinen. Die Messungen zeigen, dass die Konzentrationen für Dioxine unter 0,1 ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup> liegen.**

An Drehtrommelöfen mit Trockenfiltern kann man sehen, dass Dioxine auftreten können (BREF-Gießereien). Dies aufgrund einer langsamen Abkühlung der Gase. Weil die Kosten für Trockenfilter vom Luftvolumen bestimmt werden, werden große Volumen mit Kühlluft nicht eingesetzt. Aus diesem Grund müssen andere Arten der Abkühlung eingesetzt werden. Falls diese Abkühlung nicht schnell genug ist, kann eine DeNovo-Synthese von Dioxinen auftreten.



**Abbildung 12: Oben: Übliche Installation ohne Entstaubungssystem; in der Mitte und unten: Alternativen, wenn End-of-pipe-Techniken benötigt werden.**

Eine der Gießereien, bei denen im Projekt DIOFUR Proben genommen worden sind, hat eine geringe Ofenkapazität, eine geringe Tagesproduktion und kein Entstaubungssystem. Allein mit der natürlichen Verdünnung am Ausgang des Ofens und des Kamins (vertikale Position und 8 m Länge) war es möglich die Temperatur des Abgases zu verringern (von 1.400 bis 1.600 °C auf 200 bis 250 °C). Die schnelle Abkühlung und der Einsatz von reinem Schrott führen zu Dioxinemissionsraten unter 0,1 ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup>.

Folglich ist bei Einrichtungen ohne Entstaubungssystem – falls eine schnelle Abkühlung gegeben ist – davon auszugehen, dass kein Risiko einer Dioxinrückbildung besteht.

Wenn Entstaubungssysteme im Abluftsystem eingesetzt werden, führt dies zu:

- Kombiniertes Luftkühlung (mit oder ohne Quenching oder Wärmetauscher) zur Abkühlung unter 250 °C;
- Zyklonabscheider, um Staubpartikel oder Funken abzuscheiden
- Trockenfilter

Der Zyklon kann eingerichtet werden zwischen der Stelle an der kalte Luft eingeblasen wird und dem Quenching, um bei hohen Temperaturen Staub abzuscheiden.

Falls Dioxine gebildet werden, gibt es drei Möglichkeiten: Besseres Filtermaterial, Einblasen eines Adsorbens oder Einsatz eines Festbettes.

Aufmerksamkeit ist dem Brandschutz zu widmen, falls kohlenstoffhaltige Adsorber eingesetzt werden. Bei Einrichtungen ohne Entstaubung werden die Dioxin-Gehalte wahrscheinlich den Grenzwert von 0,1 ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup> nicht überschreiten - im Wesentlichen aufgrund der schnellen Abkühlung mit Kühlluft. Bei Installationen mit Entstaubung hängen die Dioxin-Konzentrationen ab von der Abkühlung und der Effizienz der Entstaubung, da die meisten Dioxine am Staub adsorbiert sind.

In einigen Installationen haben Luftbewegungen am Filter eine Wirkung, die vergleichbar ist der einer natürlichen Belüftung. Dieser Verdünnungseffekt kann zu einer ausreichenden Kühlung und Vermeidung einer Dioxinbildung durch DeNovo-Synthese führen. Wenn dieser Effekt auftritt, kann lediglich ein Zyklon vor dem Filter ausreichend sein, um Partikel und Funken abzuscheiden. Um die Dioxinbildung vollständig zu vermeiden, sollte ein hoher Verdünnungsstrom vorhanden sein, was aber dazu führt, dass das Gasvolumen im Filter größer wird. Dies führt dazu, dass die Filtergröße zunimmt. Dies verursacht die wesentlichen Kosten bei der Auslegung von Abluftsystemen.

Während des Projektes DIOFUR wurde die Situation an zwei verschiedenen Drehtrommelöfen untersucht. Auf der einen Seite war eine Gießerei mit einem kleinen Ofen (3 t), niedriger Produktionsrate und keinem Staubabscheidungssystem. Auf der anderen Seite war eine Gießerei mit drei großen Öfen (2 x 24 t + 1 x 12 t), die gleichzeitig im Betrieb waren – mit hoher Produktionsleistung und Staubabscheidung mit Zyklon und Filter, aber ohne weitere Einrichtungen wie z. B. Wäscher.

An keinem der Tage, an denen Proben bei beiden Öfen genommen wurden, sind Emissionsraten oberhalb des Grenzwertes festgestellt worden. Tatsächlich waren in Simulationsmessungen die Emissionsraten immer noch unter dem Grenzwert für Dioxine, wenn man die Abscheidung am Staub (Zyklon und Trockenfilter) berücksichtigt; bei der Simulation wurden Zyklon und Filter nicht einbezogen. Falls Dioxinkonzentrationen oberhalb des Grenzwertes gemessen werden, ist das Abgassystem zu überprüfen auf: Temperaturprofil, Staubablagerung und ob eine bessere Staubabscheidung erreicht werden kann.

Wenn diese Maßnahmen nicht ausreichend sind, und wenn ein Trockenfilter schon vorhanden ist, erscheint das Einblasen von einem Adsorber der beste Weg zur Reduzierung von Dioxinmissionen zu sein. Für kleinere Installationen kann ein Festbettsystem kosteneffektiver sein. Auch bei diesem System ist im Besonderen ein effizientes Entstaubungssystem mit Trockenfilter notwendig.

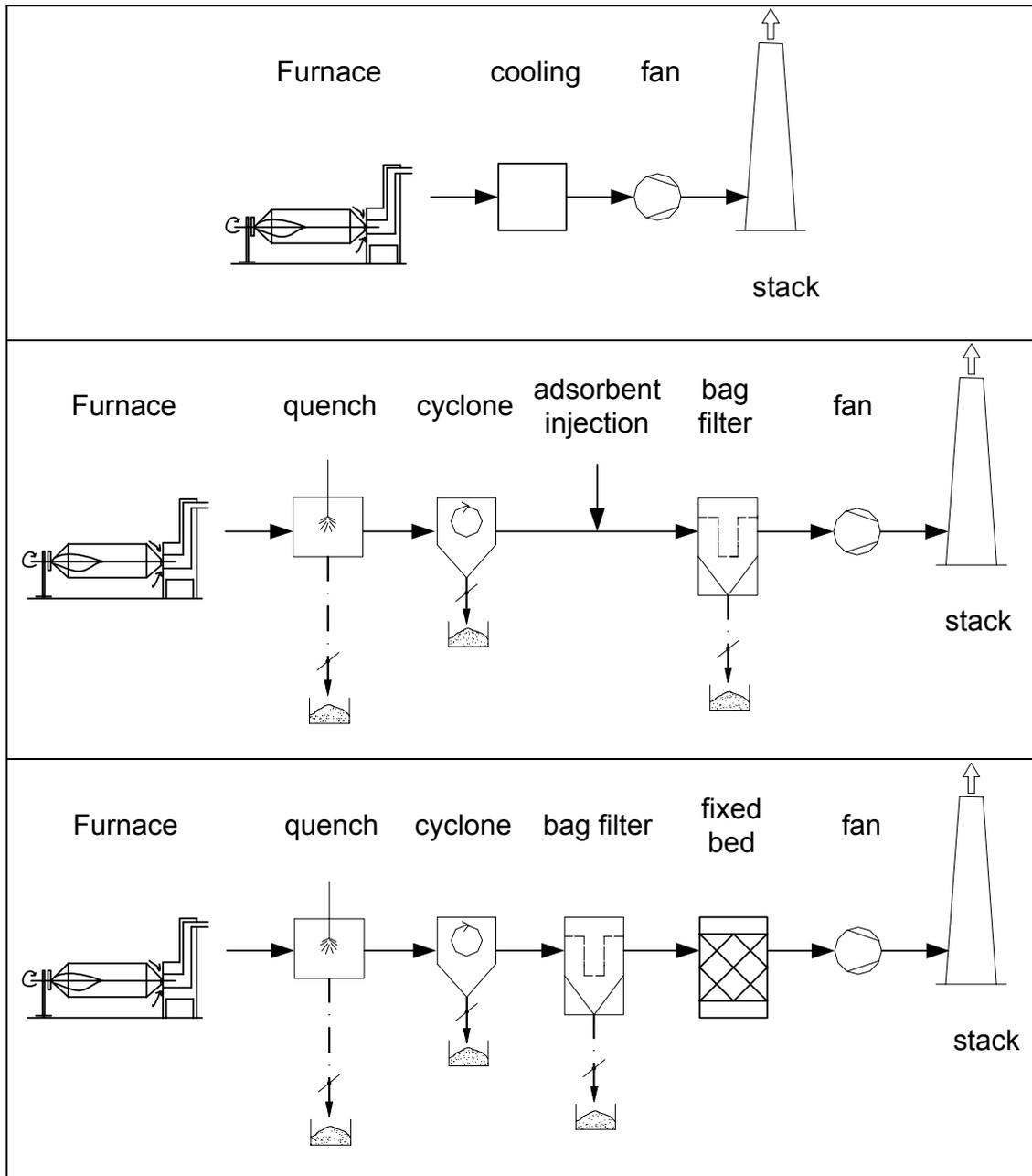
### 5.2.2 Gießereien mit Lichtbogenöfen

Ein Lichtbogenofen hat eine primäre Abgaserfassung am Ofen und eine sekundäre Abgaserfassung mittels Haube an Pfannen und am Beschickungssystem. Das primäre Abgas enthält am meisten Dioxine. Das primäre Abgas wird gekühlt mit Sekundärluft über eine lange Röhre, einen Wärmetauscher oder ein Quenching unter 200 °C vor dem Trockenfilter. Die Entstaubung findet mittels Trockenfilter statt. Bei einem Lichtbogenofen ist der Staub sehr fein, was bedeutet, dass hoch effiziente Staubfilter benötigt werden. Um diese Trockenfilter gegen Beschädigung durch Funken zu schützen, kann ein Zyklon vor den Trockenfilter installiert werden (**Abbildung 13**).

Zwischen dem Ofen und der Abkühlung kann eine thermische Oxidation eingerichtet sein, um organische Partikel und TOC zu vermindern und um das Risiko einer primären Dioxinbildung zu vermeiden. Die Auslegung und Größe der Nachverbrennung sind die entscheidenden Größen für eine vollständige Verbrennung (bei 900 °C) während allen Phasen des Schmelzens.

Wie es bei anderen Öfen auch der Fall ist, werden die meisten Dioxine nicht im Ofen sondern in den Abgasleitungen bei einer DeNovo-Synthese gebildet. **Messwerte zeigen, dass die Konzentrationen an Dioxinen bei Lichtbogenöfen deutlich unter 0,1 ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup>** liegen können. Wenn dies der Fall ist, müssen keine weiteren Maßnahmen ergriffen werden. Nichts desto weniger existiert ein Risiko von vorneherein, wenn der eingesetzte Schrott im Prozess nicht immer von gleicher Qualität ist. Beim Lichtbogenofen werden als Einsatzmaterial Bearbeitungsrückstände eingesetzt, welche mit Öl behaftet sind. Diese Art von Schrott kann nicht in Drehrohröfen oder Kupolöfen eingesetzt werden, weil es dann schwer wäre, eine gute Effizienz beim Schmelzen zu erreichen. Auch in Induktionsöfen wird diese Art von Schrott nicht eingesetzt - aufgrund eines Explosionsrisikos.

Wenn Rückstände aus der Bearbeitung lediglich in Lichtbogenöfen eingesetzt werden können, dann ist ihr Einsatz bei dieser Art von Öfen nicht ungewöhnlich und es besteht ein erhöhtes Risiko bezüglich Dioxinmissionen. Jedoch zeigen die Ergebnisse aus dem Projekt DIOFUR, dass es möglich ist, die Emissionsraten unterhalb des Zielwertes zu halten.



**Abbildung 13: Oben: Abluftbehandlung mit Einblasen eines Adsorbenten; Unten: Behandlung mit einem Festbett.**

Niedrige Emissionen an Dioxinen können erreicht werden mit folgender Abluftbehandlung:

- Kühlluft oder Quenching (Wasser einsprühen) auf Temperaturen unter 250 °C
- Einsatz eines Zyklons zur Verringerung von Staub und Funken
- Trockenfilter

Falls Dioxine gebildet werden, gibt es drei Maßnahmen: Besseres Filtermaterial, Einblasen eines Adsorbens oder Einsatz eines Festbetts.

Bei Einsatz von kohlenstoffhaltigen Adsorbenten ist der Brandschutz zu beachten.

Lichtbogenöfen überschreiten typischerweise nicht den Grenzwert von 0,1 ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup>. Falls trotzdem hohe Konzentrationen an Dioxinen gemessen werden, so ist das Abgassystem auf Folgendes zu überprüfen: Temperaturprofil, Staubabscheidung und Kontrolle, ob eine bessere Staubabscheidung möglich ist.

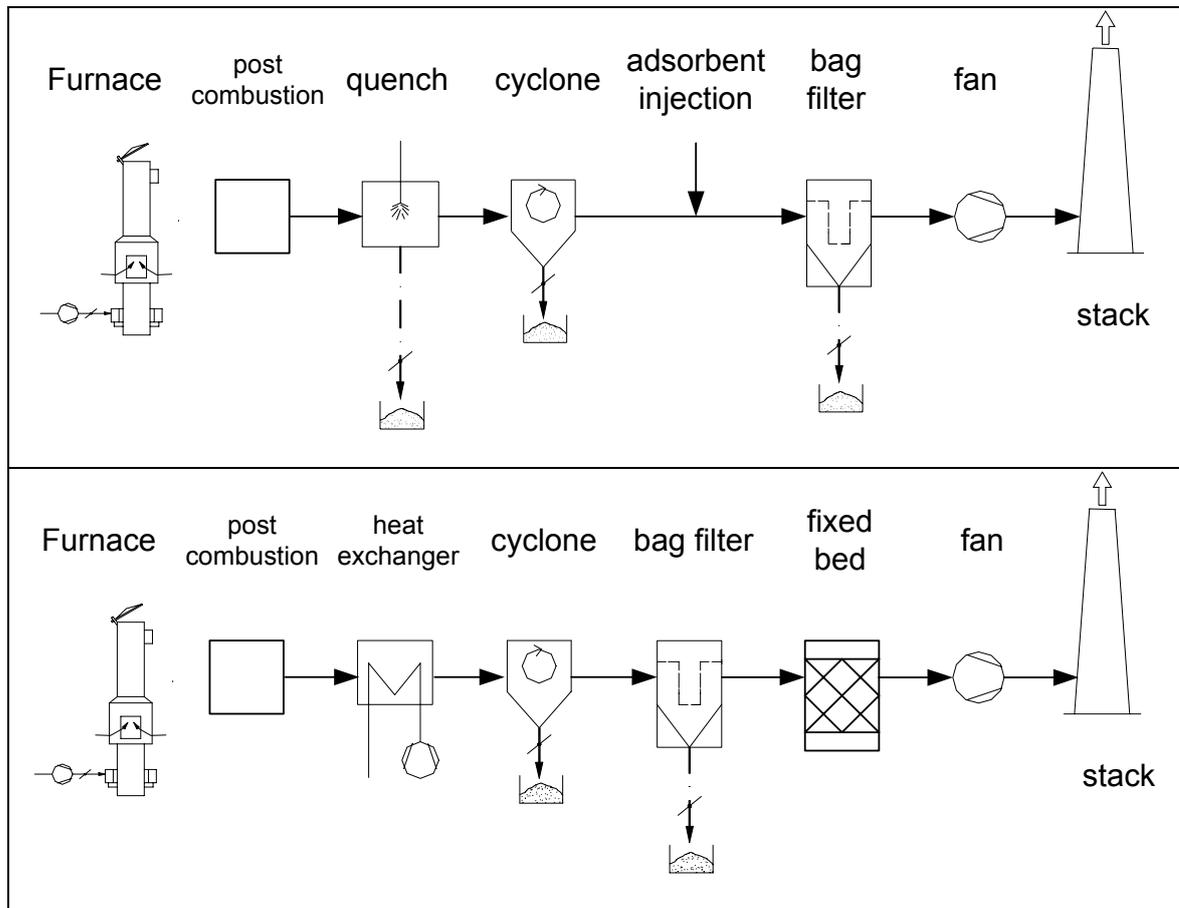
Auch hier scheint das Einblasen eines Adsorbers der beste Weg zu sein, um Dioxinmissionen bei großen Installationen mit bereits vorhandenem Trockenfilter zu reduzieren. Bei kleineren Einrichtungen kann ein Festbett kosteneffektiver sein. Auch bei diesem System ist eine effiziente Entstaubung mit Trockenfilter notwendig.

### *5.2.3 Gießereien mit Kaltwindkupolöfen*

Einige Kaltwindkupolöfen arbeiten mit einer Nachverbrennung, um eine Rückgewinnung der Wärme und um reineres Abgas zu erreichen. Die Nachverbrennung des Rohgases kann im Kupolofen oder in einer separaten Kammer stattfinden. Im ersten Fall wird Luft im oberen Teil des Kupolofens eingeblasen, so dass die Gase sich selbst entzünden (Nachverbrennung). Manchmal sind für die Nachverbrennung Brenner notwendig. CO und Reste von kalkhaltigem Material werden zu CO<sub>2</sub> und Wasser oxidiert. Auf Grund der Verbrennung steigt die Temperatur bis auf ungefähr 900 °C, was bedeutet, dass keine Dioxine mehr vorhanden sind. Dioxine können sich während des Abkühlens im Abgas bilden (DeNovo).

Wenn keine Nachverbrennung statt findet, können primär gebildete Dioxine im Abgas vorhanden sein.

Die Abgaswärme (Kaltwindkupolöfen mit Nachverbrennung) kann in einem Wärmetauscher zurück gewonnen werden. Alternativ kann die Gastemperatur durch Quenchen vermindert werden. Der Vorteil des Quenchens besteht darin, dass die Temperatur schnell abfällt, Chloride ausgewaschen werden und der Staubgehalt vermindert wird – dies alles trägt zur Verminderung des Risikos einer Dioxinbildung bei. Schließlich wird der Staub typischerweise mit einem Zyklon und einem anschließenden Trockenfilter abgeschieden.



**Abbildung 14: oben: Abluftbehandlung mit Eindüsen eines Adsorbens; unten: Behandlung mit einem Festbettfilter**

Wo sich Dioxine bilden, sind geeignete Maßnahmen zur Luftreinhaltung notwendig. Die meisten Kaltwindkuppelöfen haben eine Staubabscheidung, die aus Folgendem besteht:

- Luftkühlung oder Quenchen, um akzeptable Temperaturen vor dem Zyklon zu erreichen,
- Zyklone, um Grobstaub und Funken abzuscheiden,
- Trockenfilter.

Wenn Dioxine gebildet werden, gibt es drei Maßnahmen: Verbesserte Filtermaterialien, Einblasen von Adsorber oder Festbettfilter.

Zu beachten ist der Brandschutz - wenn kohlenstoffhaltige Adsorber eingesetzt werden.

In Kuppelöfen sind alle stofflichen Voraussetzungen für eine DeNovo-Synthese vorhanden. Üblicherweise werden Dioxine während des Abkühlens der Abgase gebildet. Wenn Quenchen zur Kühlung eingesetzt wird, wird das kritische Temperaturfenster von 450 °C bis 250 °C schnell durchlaufen. Auch werden Chloride und Staub ausgewaschen. Dies vermindert das Risiko einer DeNovo-Synthese.

Was macht man, wenn Dioxine vorhanden sind? Meistens ist schon ein Trockenfilter vorhanden, was das Einblasen von Adsorber zur am ehesten empfehlenswertesten Maßnahme zur Verminderung der Dioxinmissionen macht. Bei kleineren Einrichtungen könnte ein Festbettfilter kostengünstiger sein.

Auch bei diesem System ist eine effektive Staubabscheidung mittels eines Trockenfilters notwendig (**Abbildung 14**).

Wenn hohe Konzentrationen an Dioxinen gemessen werden, sollte das Abgasreinigungssystem auf folgende Aspekte überprüft werden: Temperaturprofile, Ablagerungen von Staub und, ob bessere Entstaubungssystem notwendig sind.

### Einfluss auf Wirtschaftlichkeit

Primäre Maßnahmen betreffen keine Investitionskosten.  
Betriebskosten beziehen sich auf

- Koks;
- Sauerstoff;
- metallisches Einsatzmaterial

Im Projekt DIOFUR sind verschiedene Kokssorten eingesetzt worden:

- Europäischer Koks;
- Chinesischer Koks;
- Koks mit 20 % Anthrazit.

In den letzten Jahren sind die Kokspreise sehr unterschiedlich gewesen. In 2008 erreichte der Preis das höchste Niveau jenseits von 500 € je Tonne. Vor einigen Jahren war chinesischer Koks etwa 20 % billiger als europäischer Koks. Heute müssen wir allerdings feststellen, dass es keinen relevanten Unterschied mehr gibt. Die Preise für alle Arten von Koks sind auf einem hohen Niveau.

In dem Projektabschnitt, in dem die Schmelzparameter verändert wurden, ist mehr Sauerstoff als üblich in den Heißwindkupolofen eingeblasen worden. Der Preis für Sauerstoff (inklusive Anlieferung, Lagerung etc.) beträgt etwa 100 € je Tonne oder 120 € je 1.000 Nm<sup>3</sup>. Die zusätzlich eingesetzten 300 Nm<sup>3</sup> Sauerstoff je Stunde erhöhten die Kosten um 36 € je Stunde. Umgerechnet sind dies etwa 2 € je Tonne Flüssigeisen. Eine vergleichsweise geringe Kostenerhöhung. Außerdem ist dabei zu berücksichtigen, dass die Schmelzleistung um 12 % erhöht wurde. Das Einblasen von Sauerstoff ist eine empfehlenswerte primäre Maßnahme.

Vergleichbar zu den Kokspreisen sind auch die Preise für metallische Einsatzmaterialien in 2008 sehr unterschiedlich gewesen. Im Sommer 2008 waren die Preise auf höchstem Niveau, so betrug der Preis für Schrott mehr als 500 € je Tonne. Unterschiedlich waren sowohl das Preisniveau als auch das Verhältnis der Preise der verschiedenen Arten von metallischen Rohstoffen zueinander. Generell kann festgestellt werden, dass die Preisunterschiede bis zu 20 % betragen: Gussbruch, Stahlschrott und im Besonderen Späne sind vergleichsweise preiswert, wogegen Roheisen und Blechpakete vergleichsweise teuer sind.

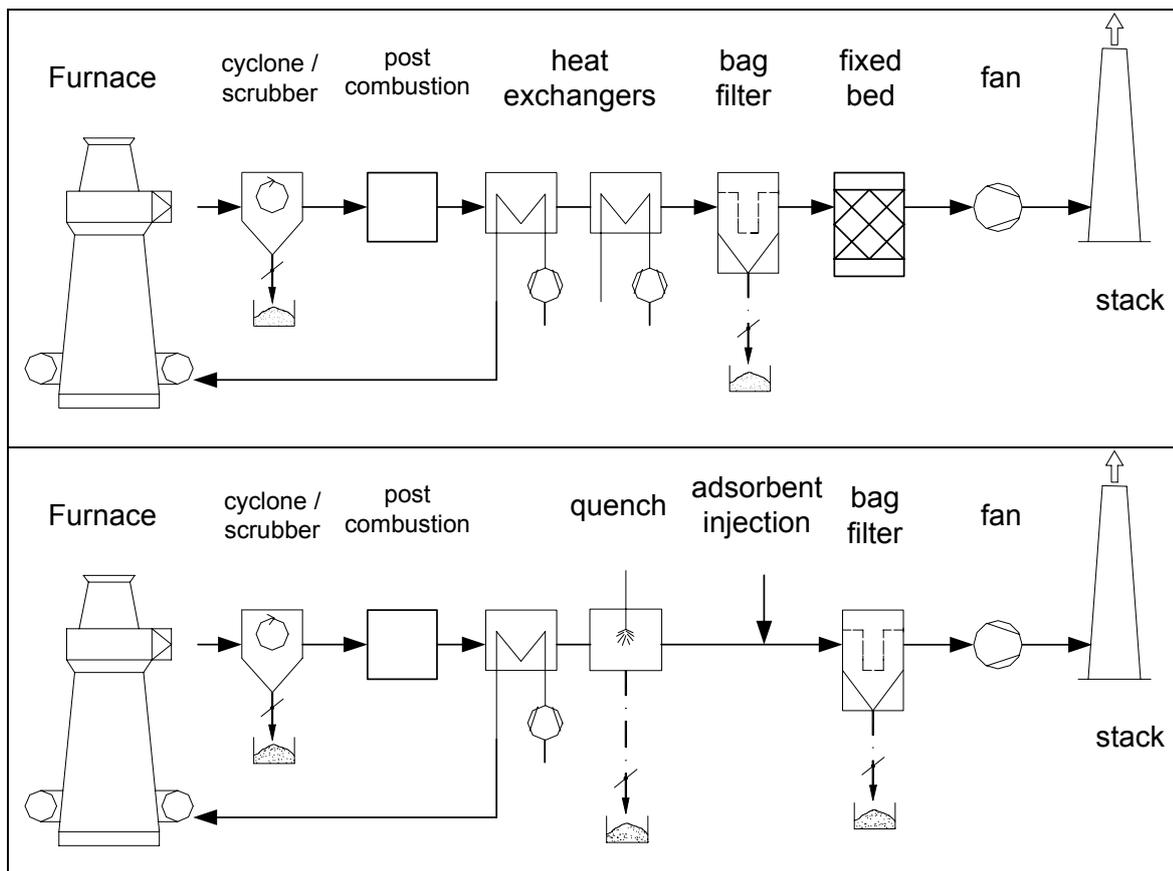
Davon ausgehend, dass die Einsatzmaterialien etwa 25 % der Produktionskosten betragen, führt ein Wechsel von preiswerterem zu teurerem Einsatzmaterial zu außerordentlich erhöhten Kosten in der Gießerei. Dies bedeutet, vereinfacht gesagt, dass bei Einsatz von teureren metallischen Einsatzmaterialien die Kosten derart erhöht werden, dass der Einfluss auf die Wirtschaftlichkeit nicht tragbar ist. Dies ist für eine Eisengießerei nicht annehmbar, im Besonderen kleine und mittelständische Unternehmen stehen im Wettbewerb zu Ländern mit niedrigeren Kosten, zum Beispiel in Ostasien. Es ist festzustellen, dass die durchschnittliche Umsatzrendite in der europäischen Gießereiindustrie, etwa 2 % beträgt.

Wenn entschieden wird, welche metallischen Einsatzmaterialien verwendet werden sollen, müssen metallurgische Gesichtspunkte und Preise des Rohmaterials ebenfalls berücksichtigt werden.

#### 5.2.4 Gießereien mit Heißwindkupolofen

Bei Heißwindkupolöfen ist eine Nachverbrennungskammer hinter dem Kupolofen installiert. In einigen Fällen werden die Abgase direkt in eine Nachverbrennungskammer geleitet. In anderen Fällen werden die Abgase vor der Verbrennung entstaubt. Eingesetzt werden nasse (Wäscher) oder trockene (Zyklone) Entstaubungssysteme. Werden Wäscher eingesetzt, so wird mehr Energie bei der Nachverbrennung notwendig.

Im Anschluss an die Nachverbrennung beträgt die Temperatur des Abgases ungefähr 900 °C und wird zurück gewonnen in einer ersten Stufe (rekuperative Wärme) und in einem zweiten Rekuperator oder ein Quenchen findet statt. Wenn vor dem Verbrennen eine nasse Entstaubung eingesetzt wird, ist das Risiko einer DeNovo-Synthese während des Abkühlens der Abgase deutlich vermindert. Dies führt dazu, dass die Abgase üblicherweise keine weitere Behandlung nach dem Abkühlen benötigen. Im anderen Fall muss das Abgas durch einen Trockenfilter geleitet werden und in anderen Fällen ist ein Zyklon zur Funkenabscheidung notwendig.



**Abbildung 15: oben: Behandlung mit einem Festbettfilter; unten: Behandlung mit Einblasen eines Adsorbers**

Üblicherweise besteht eine ablufttechnische Anlage bei Heißwindkupolöfen aus folgenden Teilen:

- Optional: Entstaubung (trocken oder nass) der Abgase vor der Nachverbrennung
- Nachverbrennung
- Wärmetauscher und optionales Quenchen
- Optional ein Zyklon für weitere Staubabscheidung und zur Verminderung eines Risikos von Funken, die in den Trockenfilter gelangen könnten
- Trockenfilter

Wenn zu erwarten ist, dass eine DeNovo-Synthese auftreten könnte, sind die folgenden Maßnahmen möglich (meistens aber nicht notwendig, um den angemessenen Standard zu erreichen): Besseres Filtermaterial, Einblasen von Adsorbentien oder Einsatz eines Festbettfilters.

Neben einigen Aspekten allgemeiner Art ist der Brandschutz besonders zu beachten (im Falle, dass kohlenstoffhaltige Adsorbentien eingesetzt werden).

Primär gebildete Dioxine werden bei der Nachverbrennung zerstört. Das Abgas verlässt die Nachverbrennungskammer bei 900 °C, was bedeutet, dass DeNovo-Synthese während der Abkühlung eintreten kann. Das Potential zur Dioxinbildung ist deutlich vermindert, wenn vor der Nachverbrennung Staub nass abgeschieden wird, weil die Katalysatoren beseitigt sind. Im anderen Fall werden üblicherweise Dioxine gebildet.

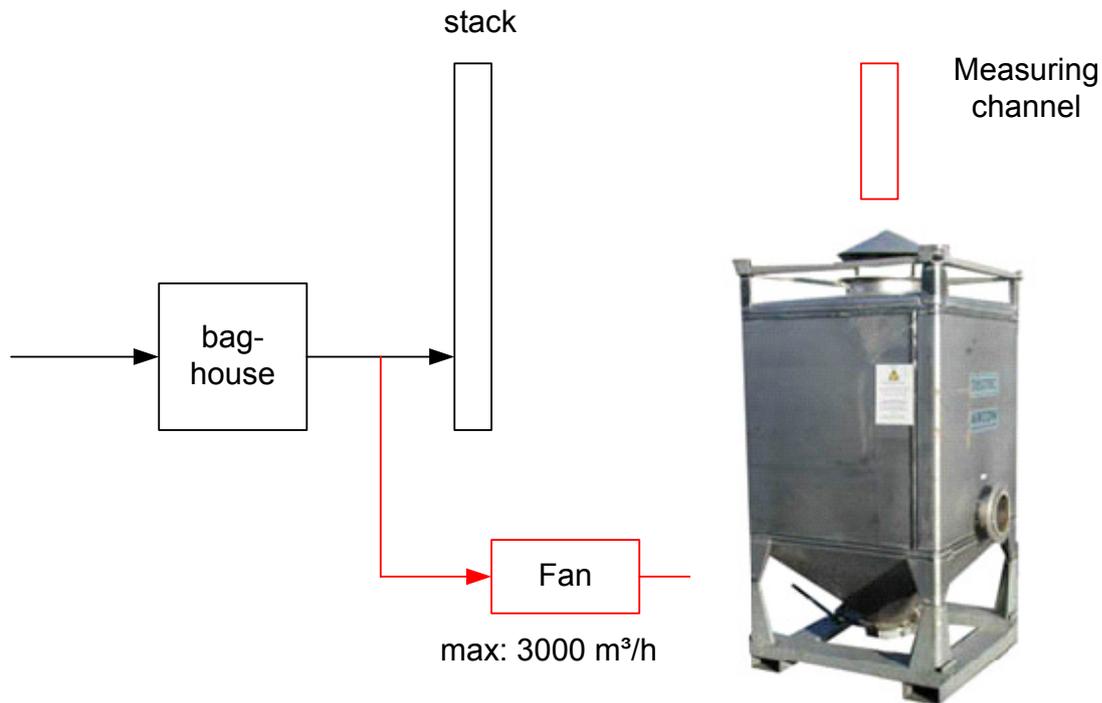
Der beste Weg Dioxinmissionen bei einem Heißwindkupolofen zu vermindern, scheint das Einblasen von Adsorbentien zu sein, wenn schon ein Trockenfilter vorhanden ist. Außerdem spricht das große Volumen der Abgase dafür, zur Adsorption das Einblasen gegenüber dem Festbettfilter zu bevorzugen (**Abbildung 15**).

Werden hohe Konzentrationen an Dioxinen häufiger gemessen, so sollte das Abluftreinigungssystem auf folgende Aspekte bzw. Maßnahmen überprüft werden: Temperaturprofile, Staubabscheidung und ob bessere Entstaubungsmaßnahmen eingesetzt werden können, wie sie im Kapitel 2.1 beschrieben sind. Bei Heißwindkupolöfen erscheint dies immer notwendig zu sein, um den Zielwert zu erreichen.

## 5.3 Versuche mit Festbettadsorption

### 5.3.1 Methodischer Ansatz

Im Projekt DIOFUR haben die Projektpartner die Effizienz eines Festbettfilters zur Adsorption (Aktivkohle oder Braunkohle) untersucht. Das Prinzip besteht darin, dass eine mobile Festbettfiltereinheit – AIRCON 2000 (**Abbildung 16**) – hinter dem Trockenfilter eingesetzt wird.



**Abbildung 16: Schema einer AIRCON-Einheit zur Abluftreinigung**

Die Pilotanlage ist begrenzt auf einen Gasstrom von maximal 3.000 m<sup>3</sup>/h. Deswegen wurde ein kleinerer Gasstrom vom großen Emissionsgasstrom abgezweigt. Es war zu Beginn bereits abzusehen, dass diese Abzweigung hinter dem Trockenfilter statt finden sollte. Bei dieser Prozessstufe werden Dioxine in der Gasphase oder adsorbiert an den Reststaub gefunden. Weil die Korngröße des Staubes hinter dem Filter klein und die Staubmenge begrenzt ist, ist eine Abscheidung nicht notwendig.

### 5.3.2 Anschluss der Versuchseinrichtung an die Schmelzöfen

Bei Festbettsystemen befindet sich der Adsorber in einem Gehäuse (**Abbildung 17**). Mittels Schläuchen und mittels Schnellverbindungselementen ist das Filter direkt in den Abgasstrom platziert worden. Auf Grund von Beschränkungen der Staubkonzentration (Staubkonzentration muss unter  $5 \text{ mg/Nm}^3$  sein) ist das Filter immer hinter einem Trockenfilter im Einsatz. Es wird empfohlen, eine kontinuierliche Staubmessung vor dem Festbettfilter zu installieren, um ein Zusetzen des Filters zu vermeiden. Wenn die Staubkonzentrationen zu hoch sind, sollte das Festbett umgangen werden. Maßnahmen, um das Festbettfilter zu optimieren, sind dann zu ergreifen.



**Abbildung 17: Beispiel für eine AIRCON-Einheit**

### 5.3.3 Adsorbermaterialien

In einem Festbettfiltersystem können verschiedenartige körnige Adsorber eingesetzt werden. Aufgrund der Einschränkungen bezüglich der Staubkonzentration bei Festbettfiltern, sollten diese immer hinter einem Trockenfilter eingesetzt werden. Dies bedeutet, dass die Abgastemperaturen beim Einsatz von organischen Adsorbenten, wie Aktivkohle, Braunkohle, Torf etc. nicht besonders eingeschränkt werden müssen. Im Projekt war das Festbettfilter mit PARADIOX 30-KBK gefüllt, dies ist ein auf Braunkohle basierender Adsorber, der eingesetzt wird, um Dioxine aus dem Abgas von Verbrennungsanlagen abzuscheiden.

### 5.3.4 Ergebnisse

Die Ergebnisse des Projektes haben gezeigt, dass die Einheit zur Abluftreinigung zufriedenstellend und gleichbleibend arbeitet. Der eingesetzte Adsorber bestimmt die Effektivität des Systems bei der Abreinigung von PCDD/F. Gestützt auf die Ergebnisse aus dem Projekt DIOFUR kann festgestellt werden, dass mit PARADIOX-KBK eine gute Effizienz bei der Abscheidung erreicht wird. Die folgenden Ergebnisse sind bei einer Messkampagne an einem Heißwindkupolofen erzielt worden; nachdem festgestellt wurde, dass PCDD/F bei dieser Art von Schmelzöfen anzutreffen sind (**Tafel 10**).

**Tafel 10: Ergebnisse bei Versuchen mit einer Festbetttechnologie**

Schmelzofen	Heißwindkupolofen	
Art der Maßnahme	Versuchsanlage; Festbett	
Datum	08/11/07	09/11/07
Konzentration am Kamin (ohne Behandlung) in ng I-TEQ/Nm <sup>3</sup>	0.1224	0.0866
Hinter der Versuchsanlage in ng I-TEQ/Nm <sup>3</sup>	>99,5	>99,5
Minderung in Prozent	576 Nm <sup>3</sup>	575 Nm <sup>3</sup>
Unterbrechungen	Nein	Ja
Eingeblassener Sauerstoff		
Wechsel der Kokssorte	Nein	Nein
Prozessunterbrechungen	Nein	Kein Betrieb in 3 von 6 Stunden
	In diesem Fall führt Anthrazit zu mehr ultrafeinen Staubpartikeln, welche, durch eine vorgeschaltete Maßnahme beladen mit Dioxinen, durch den Trockenfilter strömten.	

Während der Versuche wurde hinter dem Trockenfilter der Luftstrom geteilt und eine Festbetteinheit – AIRCON 2000 – eingesetzt. Die Versuchseinrichtung besteht aus Verbindungsrohren, einem Ventilator, Messeinrichtungen und dem AIRCON 2000 (Festbett mit Aktivkohle). Messungen der Dioxine wurden am Kamin vorgenommen (nicht geteilter Luftstrom) und hinter der Versuchseinrichtung, um die Dioxinemissionsrate mit oder ohne dieser End-of-pipe-Technik zu vergleichen.

Während der Versuche wurde 20 % des Koks durch Anthrazit ersetzt. Um längerfristige Effekte mit zu berücksichtigen, wurde der Kupolofen unter diesen Versuchsbedingungen über 10 Tage gefahren.

Gute wissenschaftliche Ergebnisse sind mit diesem End-of-pipe-System erreicht worden. Jedoch hat es eine Begrenzung. Es ist eine geringe Staubkonzentration notwendig, um das Zusetzen des Festbettes zu vermeiden. Bei einer Betriebsanlage müssen entsprechende Vorkehrungen getroffen werden. Mit Hilfe einer kontinuierlichen Staubmessung müsste ausgelöst werden, dass das Festbett automatisch umströmt wird, wenn hohe Staubkonzentrationen gemessen werden.

Gestützt auf diese Ergebnisse und berücksichtigend, dass diese Technologie in anderen Industriezweigen erfolgreich eingesetzt wird, kann folglich abgeleitet werden: **die Festbetttechnologie kann aus technologischer Sicht bei Gießereischmelzöfen eingesetzt werden, um mit den Dioxinemissionsraten unter dem Grenzwert zu liegen. Am meisten zu beachten, ist dabei das Trockenfilter. Die maximale Staubkonzentration vor dem Festbett ist auf 5 mg/Nm<sup>3</sup> begrenzt, um ein Zusetzen des Filters zu vermeiden.**

### 5.3.5 Zusätzliche positive Effekte bezüglich der Verminderung anderer Schadstoffe

Der Adsorbent (Aktivkohle oder Braunkohle) ist nicht selektiv, das bedeutet, dass neben PCDD/DF auch andere leichtflüchtige organische Verbindungen (PAHs), Gerüche, Schwermetalle etc. aus dem Abgas abgeschieden werden können. Dies hängt von der Art der Verbindungen, ihrer Konzentration und der Temperatur des Rohgases ab. Wenn die Temperatur des Rohgases am Filter unter 150 °C ist, werden nur chemische Verbindungen mit hohem Siedepunkt (z. B. PAHs) adsorbiert.

### 5.3.6 Wirtschaftliche Folgen

Für den Einsatz der Festbetttechnik ist eine Installation von zwei parallel geschalteten Filtern hinter dem Trockenfilter vorgeschlagen worden. Die Konstruktion besteht aus einer mobilen Filtereinheit mit Aktivkohlefilter vom Typ AIRCON®-H XL-I. Für die Wirtschaftlichkeitsrechnung ist ein Abluftstrom von 35.000 Nm<sup>3</sup>/h angesetzt worden, was der Situation beim Heisswindkupolofen im Projekt entspricht. Zu empfehlen ist eine Aktivkohle mit dem Lignite Koks PARADIOX 30-KBK. Diese mobilen Festbettfilter sind auch schon eingesetzt worden, um PCDD/PCDF, Quecksilber, Blei und andere Schwermetalle abzuscheiden.

In der Wirtschaftlichkeitsrechnung sind Rohre, Sicherheitsventile, Bypass-Einrichtungen nicht berücksichtigt.



**Abbildung 18: Beispiel für sechs parallel geschaltete AIRCON-Einheiten**

AIRCON® - Horizontal XL - Isoliert (Preise aus 2009)

- Mietkosten: 42.00 € je Filter und je Kalendertag
- Menge an Aktivkohle: durchschnittlich 8.000 kg bei einer Festbett-Dicke von 50 cm
- Anlieferung: 1.450 € je Filter (bezogen auf die Kosten für den Transport zwischen Gießerei und Deponie)
- Druckdifferenz ist berechnet worden für einen Filter AIRVON, mit einem 50 cm Festbett aus Aktivkohle mit einer Korngrößenverteilung vergleichbar mit PARADIOX 30-KBK und bei einer Luftmenge von 26.150 m<sup>3</sup>/h mit durchschnittlich 1.500 Pa.

PARADIOX 30-KBK

- Kosten: 935,00 € jeTonne (Wiederaufbereitung oder Beseitigung ist nicht enthalten)

Für eine Bewertung sind die folgenden Faktoren zu berücksichtigen:

- Die Haltbarkeit des Festbettmaterials. Diese hängt von verschiedenen Einflussgrößen ab (z. B. Metallgehalte im Rohgas) und ist derzeit schwierig anzugeben. In Versuchen ist der Zeitpunkt bis

zum „Durchbruch“ des Festbettes noch festzustellen. Grob kann man annehmen, dass es ein Jahr dauern wird, wobei es sehr stark von der Zusammensetzung der Rohgases abhängt.

- Kosten für eine zusätzliche Ausrüstung: Rohre, Sicherheitsventile etc.; der Betrag hängt ab von den Rohrleitungen und dem vorgesehenen Grad an Automatisierung. Grob werden diese Kosten abgeschätzt mit 40.000 bis 50.000 €.
- Die Kosten für die Behandlung und Entsorgung des gebrauchten Adsorbers; der gesättigte Adsorber wird nicht wieder aufbereitet. Kosten für die Behandlung/Entsorgung hängen hauptsächlich von der Konzentration an Quecksilber im Adsorber ab. Ein Anhaltspunkt für die Entsorgung ist der Betrag von 1.4 €/kg, wenn der Quecksilbergehalt < 1500 ppm Hg beträgt. Bei höheren Konzentrationen bis zu 5.000 ppm Hg, können die Entsorgungskosten ansteigen bis zu einem Bereich von 2,0 bis 2,5 €/kg.
- Die Kosten für Energie und Instandhaltung; um den Druck von ungefähr 2000 Pa zu überschreiten ist ein zusätzliches Gebläse zu installieren. Die Leistung dieses Gebläses wird angenommen mit 30 - 40 kW.

Möglicherweise: zusätzliche Kosten für ein neues Trockenfiltersystem, das dauerhaft einen Staubgehalt von  $\leq 5$  mg Staub/Nm<sup>3</sup> sicherstellt.

## 5.4 Versuche mit Einblasen von einem Adsorber

### 5.4.1 Methodischer Ansatz

Eine andere Möglichkeit Dioxine an Adsorbentien abzuscheiden, bieten Einblassignsysteme. Mit dem Projektpartner „Typhoon“ wurden Versuche durchgeführt, um die Effizienz beim Einblasen von Adsorbentien in das Rohgas zu untersuchen und zu bewerten. Bei diesem Prinzip wird ein Adsorber hinter dem Zyklon und unmittelbar vor dem Trockenfilter einblasen. Festgestellt worden ist, dass sich die meisten Dioxine am Adsorber im Filterkuchen finden und nicht etwa an den Rohrleitungen vor dem Trockenfilter. Außerdem ist vor dem Trockenfilter die Temperatur des Rohgases auf unter 180 °C verringert. Es hängt von der Menge des Staubes, die im Trockenfilter gesammelt wird ab, ob es sich lohnt die Adsorbentienmischung im Kreislauf zu fahren. Die Menge von Adsorbentien hängt vom jeweiligen Typ ab. Bei Adsorbentien auf Kohlenstaubbasis sind 50 – 200 mg/Nm<sup>3</sup> vorzusehen.

Das Einblassignsystem besteht aus einem Bunker oder Behälter, mit einer Förder- und Dosierschnecke, die die Menge des Adsorbentien ins Abgas regelt (**Abbildung 19**). In den meisten Fällen sind die Abgasleitungen auf dem Dach der Gießerei installiert. Das Dosiersystem wird auf dem Boden eingerichtet. Mit Hilfe eines kleinen Gebläses und abriebfesten Rohrleitungen wird der Adsorber aufs Dach gefördert und in das Rohgas eingebracht. Bei dem System sind keine komplizierten Einrichtungen auf dem Dach nötig und es ist leicht, die Behälter mit Adsorbentien auszuwechseln, wenn sie leer sind.



**Abb. 19: Einrichtung zum Einblasen von Adsorbentien: links: Silo und Förderschnecke; rechts: Förderschnecke und Einblassignsystem**

Aufmerksam sollte man sein, um ein Verstopfen des Adsorbentien durch hohe Luftfeuchtigkeit zu vermeiden. Dies kann vermieden werden, wenn sich der Big Bag innerhalb der Halle befindet oder ein

geschlossenes Silo verwendet wird. Dabei kann im Silo eine Brückenbildung stattfinden. Dies kann mittels eines Vibrationsgerätes an der Dosiereinheit vermieden werden.

Wenn organische Adsorbenten eingesetzt werden, müssen - je nach Art des organischen Adsorbenten - verschiedene Sicherheitsaspekte berücksichtigt werden. Einige organische Adsorbenten neigen stärker zur Entzündung als andere. Um Brandlöcher in der Anlage und den Rohrleitungen zu vermeiden, ist ein wirksamer Funkenabscheider zu installieren. Bei Einsatz von Aktivkohle ist der Einsatz eines Funkenabscheiders besonders wichtig. Vor allem müssen Staubansammlungen im Staubfilter vermieden werden, da wegen möglicher exothermer Reaktionen eine Brandgefahr entstehen würde.

Wenn die Einblastchnik verwendet wird, ist der Einsatz eines Staubfilters besonders wichtig. Diese Staubabscheidung muss sehr wirksam sein.

#### 5.4.2 Anpassung der Versuchsbedingungen an die Öfen

Wie oben beschrieben, besteht das Einblssystem aus Folgendem (**Abbildung 20**):

1. Einrichtung für Big Bags
2. Transportschnecke in Richtung zur volumetrischen Dosiereinrichtung
3. Volumetrische Dosiereinrichtung
4. Pneumatische Einblasvorrichtung
5. Steuerschrank



**Abbildung 20. Blick auf eine Installation zum Einblasen von Adsorbenten**

Anzupassen ist lediglich die Verbindung an die Abgasleitung in Richtung Trockenfilter. Die Stelle des Einblasens ist so auszuwählen, damit eine optimale Vermischung mit dem Rohgas eintritt. Um das Risiko eines Brandes zu vermeiden, sollte ein guter Funkenabscheider vor dem Trockenfilter installiert sein. Bei neuen Abluftbehandlungssystemen dürfte dies keine Schwierigkeit darstellen. Bei älteren Einrichtungen, die mit einem Einblassystem nachträglich ausgerüstet werden, ist hierauf besonders zu achten.

### 5.4.3 Adsorber

Auch bei der Einblasteknik stehen mehrere Arten von Adsorbentien zur Verfügung. In der Literatur beschrieben ist die Verwendung von organischen und anorganischen Adsorbentien zur Abscheidung von Dioxinen in verschiedenen Industriezweigen.

Unter den anorganischen Adsorbentien gibt es natürliche Zeolithe, das sind mikroporöse Minerale auf Basis von Aluminiumsilikaten. Im durchgeführten Projekt ist SIALSORB NM050 eingesetzt worden. Außerdem untersucht wurde das Produkt DIOXORB 866, ein anorganischer Adsorber auf Basis von Kalkstein und Ton.

Am meisten üblich als Adsorber sind Aktivkohle oder Braunkohle. Beide haben eine sehr große innere Oberfläche (etwa 500 m<sup>2</sup>/g) bei PARADIOX 70, was sie besonders gut für die Adsorption einsetzen lässt.

In der Literatur sind außerdem beschrieben Mischungen aus Zeolithen, Kohlenstoff und inerten Materialien für die Abscheidung von Dioxinen.

### 5.4.4 Ergebnisse

Im Projekt DIOFUR sind vier Adsorber beim Einsatz an Heißwindkuppelöfen untersucht worden. Zwei anorganische Adsorber - SIALSORB NM050 und DIOXORB 866 - sie zeigten schlechte Ergebnisse bei der Dioxinabscheidung. Dies war nicht zu erwarten, weil beide Produkte speziell für die Abscheidung von Dioxinen aus Rohgasen von Gießereien entwickelt worden sind und eingesetzt werden sollten. Aus den durchgeführten Untersuchungen ist als Ergebnis festzuhalten, dass die Adsorptionskapazität dieser Adsorbentien geringer ist als die von organischen. Sie mögen in bestimmten Fällen wirksam sein, im DIOFUR-Projekt war allerdings eine zufriedenstellende Dioxinabscheidung nicht festzustellen. Die Emissionen lagen oberhalb 0,1 ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup>.

Ebenfalls getestet wurden die organischen Adsorber PARADIOX 30 und 70 bei Heißwindkuppelöfen. Basierend auf den Ergebnissen der Festbettuntersuchungen ist PARADIOX 30 als effektiv bei der Dioxinabscheidung ermittelt worden. Allerdings sind aus Sicherheitsbedenken seitens der Gießerei keine weiteren Tests mit PARADIOX 30 als Einblasmaterial durchgeführt worden.

Während des Projektes ist PARADIOX 70 entwickelt worden. Es handelt sich um einen koks-basierten Adsorber mit hohem Aschegehalt, der einen Einsatz bei höheren Temperaturen ermöglicht, ohne Sicherheitsaspekte zu berühren. Bei Untersuchungen des Brennverhaltens bei 20 °C und 100 °C ist berichtet worden, dass ein kurzes Entzünden und schnelles Auslöschfest festgestellt worden ist; die Entzündungstemperatur lag bei 800 °C. Auch PARADIOX 70 glühte bis 450 °C nicht. Die Ergebnisse zeigten, dass bei Einsatz dieses Adsorbentien die Konzentration für PCDD/DF unterhalb des Wertes von 0,1 ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup> lag.

**Tafel 11: Ergebnisse der Tests bei Einblasen von Adsorbern.**

Schmelzofen	Heisswindkupofofen					
Art der Messung	PILOT ANLAGE: EINBLASEN VON ADSORBERN			PILOT ANLAGE: EINBLASEN VON ZEOLITH		
Datum	13/11/07	14/11/07	15/11/07	03/06/08	04/06/08	05/06/08
am Kamin in ng I-TEQ/Nm <sup>3</sup>	0,1099	0,0441	0,2081	3,451	5,26	1,069
Unterbrechungen	keine	keine	keine	nicht geplante	nicht geplante	ja
Einblasen von O <sub>2</sub>	500 Nm <sup>3</sup> /h	500 Nm <sup>3</sup> /h	500 Nm <sup>3</sup> /h			
Wechsel bei Koks	keiner			20% Anthrazit		
Prozessunterbrechungen	Nein	Nein	Nein	Möglicherweise? Gespeicherte Abgasdaten sind einzusehen		

Basierend auf den Ergebnissen der Untersuchungen mit Pilotanlagen **ist festzustellen, dass das Einblasen von Adsorbern auf dem Gießereisektor zuverlässig funktioniert. Die Auswahl eines geeigneten Adsorbers ist jedoch nicht eindeutig. Die Ergebnisse bezüglich organischer Adsorber weisen diese als besonders geeignet für die Dioxinabscheidung aus, Sicherheitsaspekte sind allerdings zu berücksichtigen. Aus diesem Grund können neue sichere organische Produkte mit hohem Aschegehalt die Lösung darstellen.**

Besondere Aufmerksamkeit ist einer effektiven Staubabscheidung mit einem Trockenfilter zu widmen. Der Wirkungsgrad des Trockenfilters bestimmt das Ergebnis der Dioxinabscheidung. Wenn PCDD/DF an Staub oder Adsorbern anhaften, müssen sie im Trockenfilter abgeschieden werden.

#### 5.4.5 Zusätzliche positive Effekte bezüglich der Verminderung anderer Schadstoffe

Dieselben Vorteile wie sie in Abschnitt 5.3.5 dargestellt sind, können erwartet werden, wenn kohlenstoffbasierte Adsorber eingesetzt werden.

#### 5.4.6 Wirtschaftliche Folgen

Die Kosten für die Einrichtung (beschrieben wie in Abschnitt 5.4.2; Preise aus 2009) werden auf 35.000 – 45.000 € geschätzt. Ohne Einrichtung für Big Bags, hierauf kann bei kleineren Gießereien verzichtet werden, betragen die geschätzten Kosten 25.000 – 35.000 €.

Nicht enthalten und zu Lasten der Gießereien gehen folgende Kosten:

- allgemeine Baumaßnahmen wie Fundament etc.
- Schutzausstattung (elektrische Messgeräte, Messfühler etc.)
- Zugriff auf einen Kran oder Aufzug
- Stromversorgung für elektrische Einrichtungen.

Für eine Bewertung müssen die folgenden Faktoren berücksichtigt werden:

- die Kosten bezüglich der oben genannten vier Punkte sind typischerweise: Die angegebenen Kosten können maximal um 100 % im Vergleich höher liegen: 30 % Kosten für die Installation, 10 % für Geräte und Regelung, 30 % für Rohre und 30 % Arbeitslohn.
- Die Kosten für die Behandlung und/oder die Entsorgung von Staub mit einem erhöhten Gehalt an Dioxin, PAHs, Schwermetallen etc.; dies wird ähnlich sein der derzeitigen Situation (ungefähr 200 - 270 €/Tonne). Zusätzliche Kosten werden verursacht und hängen von Gehalt an eingeblasenen Adsorbermaterialien ab.
- Die Kosten für Energie und Instandhaltung; die geschätzte Energie für die Anlage beträgt 3,5 bis 5,0 kW.
- Möglicherweise zusätzliche Kosten können für einen neuen Trockenfilter anfallen, damit dauerhaft ein Staubgehalt < 5 mg/Nm<sup>3</sup> sichergestellt ist.

Einzelheiten zeigt ein Vergleich zwischen einem Einblassystem und einem Festbettfilter am Beispiel der Gießerei FIDAY GESTION (**Tafel 12**).

**Tafel 12: Sekundärmaßnahmen zur Verminderung der Dioxinmissionen bei FIDAY GESTION**

BETRIEBLICHE KENNWERTE FÜR DEN HEISSWINDKUPOLOFEN BEI FIDAY GESTION		
T [°C] am Kamin	155 - 165	
T [°C] nach Wärmetauscher	225 - 250	
Staub [mg/Nm <sup>3</sup> ] am Kamin	<10	
Staub [mg/Nm <sup>3</sup> ] nach Wärmetauscher	>10	
PCDD/PCDF [ng I-TEQ/Nm <sup>3</sup> ] nach Wärmetauscher	>5	
PCDD/PCDF [ng I-TEQ/Nm <sup>3</sup> ] am Kamin	<5	
Strom [Nm <sup>3</sup> /h] am Kamin	35,000 - 40,000	~ 60,000 m <sup>3</sup> /h
Produktion [t guter Guss/Jahr]	45,000	
EINBLASEN VON PARADIOX 70 (BASIS - 8000 STUNDEN) - EURO		
Einblassystem + Rohre		50,000.00
PARADIOX 70 (150 mg/m <sup>3</sup> - 72 Tonnen/Jahr; 750 €/Tonne)		54,000.00
Deponiekosten (270 €/Tonne)		19,440.00
		<b>123,440.00</b>
<b>INVESTMENT</b> (Jahre für Amortisation = 5 => 10,000.00 €/Jahr)		<b>50,000.00</b>
<b>BETRIEBSKOSTEN</b> (ohne Energiekosten)		<b>73,440.00</b>
<b>Kosten: 1.85 €/t; 0.19 cent€/Kg</b>		
FESTBETT-FILTER MIT PARADIOX 30-KBK (Basis - 8000 Stunden) - EURO		
Aufbau und Transport		31,560.00
Rohre - Ventilatoren - Ventile (kalkuliert)		40,000.00
PARADIOX 30-KBK (16 Tonnen/Jahr, 935 €/t)		14,960.00
Deponiekosten (abhängig vom Hg-Gehalt <1500 ppm; Deponiekosten ~ 1.5 €/kg)		24,000.00
		<b>110,520.00</b>
<b>INVESTMENT</b> (Jahre für Amortisation = 5 => 8,000.00 €/year)		<b>40,000.00</b>
<b>BETRIEBSKOSTEN</b> (ohne Energiekosten)		<b>70,520.00</b>
<b>Kosten: 1.74 €/t; 0.17 cent€/Kg</b>		

Anschaffung eines Festbettfilters PARADIOX 30-KBK (Basis - 8000 Stunden) - EURO		
Anschaffung und Transport	80,650.00	
Rohre - Ventilatoren - Ventile (kalkuliert)	40,000.00	
PARADIOX 30-KBK (16 Tonnen/Jahr, 935€/t)	14,960.00	
Deponiekosten (abhängig vom Hg-Gehalt <1500ppm)	24,000.00	
Deponiekosten ~ 1.5 €/kg		
	<b>159,610.00</b>	
<b>INVESTMENT</b> (Jahre für Amortisation = 5 => 24,130.00 €/year)		<b>120,650.00</b>
<b>BETRIEBSKOSTEN</b> (ohne Energiekosten)		<b>38,960.00</b>

**Kosten: 1.40 €/t; 0.14 cent€/Kg**

Die Betriebskosten für das Material sind höher, wenn man eine Standzeit von einem Jahr annimmt.

ATEX-Zone: die Einheit ist außerhalb von diesen Zonen.

Der Verbrauch an Adsorbentien zum Dioxinabscheiden ist vernachlässigbar im Vergleich zu Staubkonzentration. Dies bedeutet, dass die Entsorgungskosten bzgl. des Filterstaubes nicht signifikant steigen werden. Kosten steigen hauptsächlich durch den eingesetzten Adsorber und den allgemeinen Anlagenbetrieb.

## 6. Literaturverzeichnis

- [1] EUROPEAN COMMISSION (2004) – Reference Document on Best Available Techniques in the Smitheries and Foundry Industry, 365 p. <http://eippcb.jrc.es>.
- [2] UNEP (2003). "Formation of PCDD and PCDF - an overview" Stockholm convention on persistent organic pollutants, expert group on BAT and BEP, Research Triangle Park (USA).
- [3] PANDELOVA M., LENOIR D., KETTRUP A., SCHRAMM K.W., 2005 – Primary measures for reduction of PCDD/F in co-combustion of lignite coal and waste: effect of various inhibitors. Environ. Sci. Technol., 39, 3345-3350.
- [4] LEBLANC O., PONS A., 2004 – Résultats d'études technico-économiques pour le traitement des dioxines dans la sidérurgie. Journées Techniques Nationales, Dioxines & Polluants Organiques Persistants. 10 – 11 mars. ADEME Ed.
- [5] SCHFIELD N., FISHER R., ANDERSON D.R., 2004 – Environmental challenges for the iron and steelmaking process. Ironmaking and Steelmaking, 31, 6, 428-431.
- [6] RUOKOJÄRVI P., ASAKAINEN A., RUUSKANEN J. 2001 - Urea as a PCDD/F inhibitor in municipal waste incineration. Air & Waste Management Association, 51, 422-431.
- [7] G.S.F., 2004 – Intelligent use of waste material reduces formation of dioxins. Vigie Environnement, 97, 32
- [8] VISEZ N., 2005 – Etude des processus hétérogène de formation et de destruction des dioxines. Dissertation, Univ. Lille; U.F.R. Chimie, n°3724.
- [9] HELL K., STIEGLITZ L., DINJUS E., SEGERS P., BUEKENS A., 2000 – Inhibition of PCDD/F "de novo" formation by addition of basic compounds to dust from metallurgical plants : experimental results and discussion of inhibition mechanisms. Organohalogen Compounds, 46, 252 – 256.
- [10] VITO (2001). "Beste Beschikbare Technieken voor de Gieterijen", Vito, ISBN 90 382 0312 8.
- [11] MAASKANT, O.L. (2001) The Shell System for NOx Removal and Dioxin Destruction from Incineration Flue Gas. 3rd International Symposium on Incineration and Flue Gas Treatment Technologies. 2-4 July, Brussels.
- [12] Remedia catalytic filters web page, [www.gore.com](http://www.gore.com)
- [13] WEBER, R., PLINKE, M. AND XU, Z. Dioxin destruction efficiency of catalytic filters evaluation in laboratory and comparison to field operation.
- [14] Database on Japanese advanced environmental equipment. [www.gec.jp/JSIM\\_DATA/index.html#AIR](http://www.gec.jp/JSIM_DATA/index.html#AIR)
- [15] Typhoon, [www.typhoon.be](http://www.typhoon.be)
- [16] Desotec, [www.desotec.be](http://www.desotec.be)

[17] JIN-SOO CHOI, JEONG-EUN OH AND YOON-SEOK CHANG. Reduction of PCDD/Fs emissions in the flue gas of full-scale incinerators with activated carbon injection-dust removal systems in Korea.

[18] LEMMENS, B., ELSLANDER, H., CEULEMANS, J., PEYS, K., VAN ROMPAEY, H. AND HUYBRECHTS, D. (2004) Gids luchtzuiveringstechnieken. Academia Press, Gent.



## Teil 2: Gute Praktiken Handbuch

### 1. Einführung

EINSATZ	SAND	ERDE	FARBE	ÖL	KUNSTSTOFF	ANDERE METALLE	KO (%)	LO (%)	DO (%)	IO (%)
Roheisen		x					0-10	0-10	40-60	0-10
Kreislaufmaterial	x						30-50	40-60	30-50	30-60
Gussbruch		x	x	x	x	x	10-30	0-30	10-20	0-20
Blechpakete						x	0-30	0-30	-*	40-60
Stahlschrott		x	x	x			10-30	20-40	0-20	0-20
Späne				x			0-10	0-10	-*	-*

\*: nicht üblich

KO: Kupolofen  
 LO: Lichtbogenofen  
 DO: Drehtrommelofen  
 IO: Induktionsschmelzofen

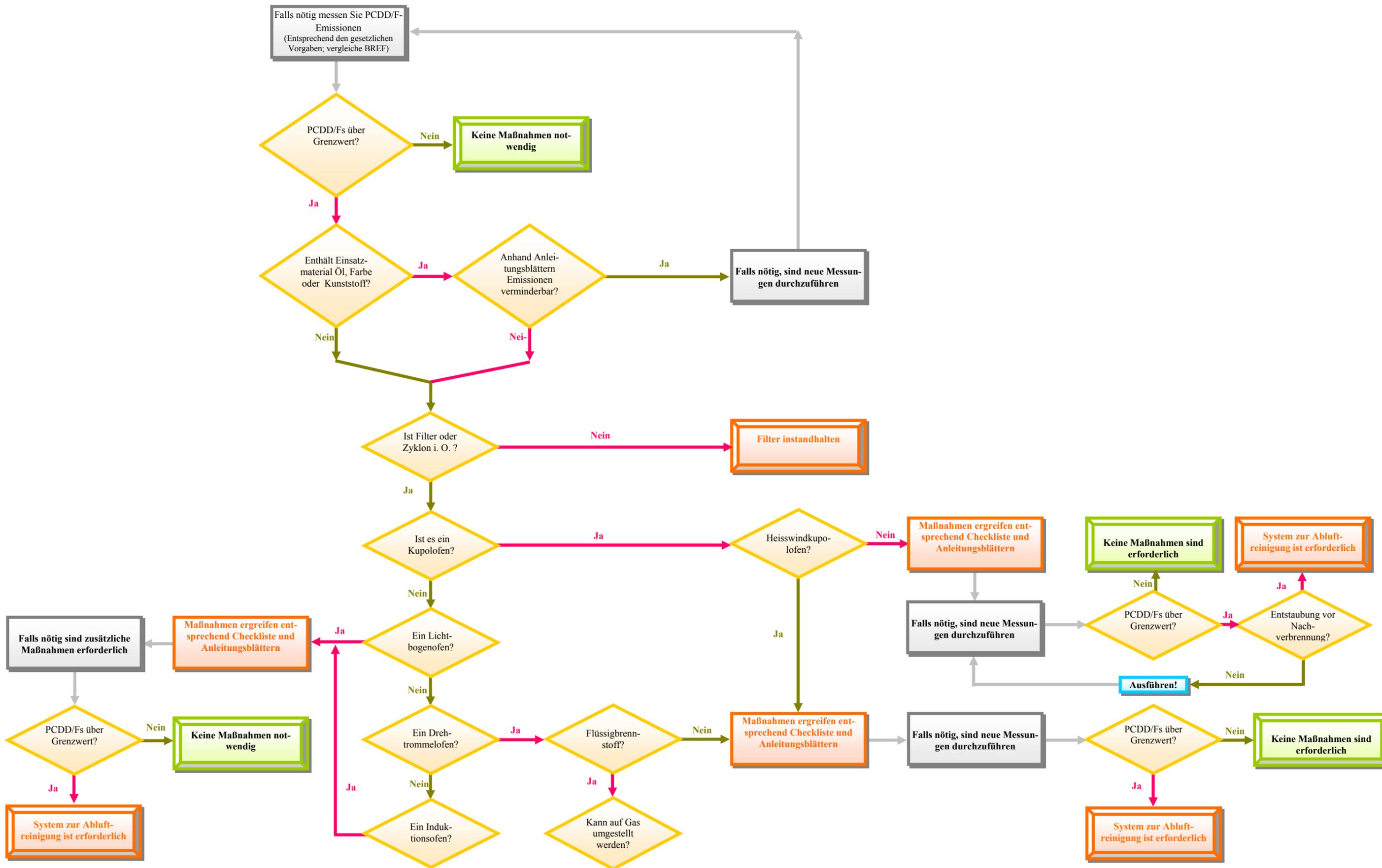
In der vorangegangenen Tabelle werden verschiedenartige Verunreinigungen beschrieben, die typischerweise bei den verschiedenen Arten von Einsatzstoffen auftreten können; außerdem werden Erfahrungswerte zur Gattierung für die verschiedenen Öfen gegeben. Aufgrund dieses Wissens, dass manche Verunreinigungen mehr zu beachten sind als andere, kann gefolgert werden, welche Art von Öfen eher höhere Dioxinmissionen aufweisen.

### 2. Blockdiagramm: ein Hilfsmittel, mit dem sich vorhersagen lässt, ob Maßnahmen zu ergreifen sind

Dieses Blockdiagramm unterstützt in Gießereien etwaige, zu ergreifende Maßnahmen zu beschreiben. Die Vorgehensweise ist einfach: abhängig von der Antwort auf die Fragen wird jede Gießerei individuell durch das Entscheidungsdiagramm geführt. Dieser Weg führt zu abschließenden Empfehlungen. Es gibt drei Möglichkeiten: keine Maßnahmen müssen ergriffen werden, ein Dioxinabscheidesystem oder etwaige andere Änderungen im Prozess (bei Zyklon, Trockenfilter...) sind notwendig.

Aus diesem Grund ermöglicht das folgende Diagramm im ersten Schritt festzustellen, wie anspruchsvoll die gestellten Aufgaben sind.

**BLOCK DIAGRAMM**



### **3. *Anleitungsblätter: Empfehlungen für den jeweiligen Ofen und die Einsatzmaterialien***

Für den zweiten Arbeitsschritt sind Anleitungsblätter zur Verminderung und/oder Vermeidung von Dioxinemissionen in Gießereien erarbeitet worden. Sie bilden eine Reihe von technischen Anleitungen, bei denen auf der einen Seite die in Gießereien üblichen Einsatzstoffe und auf der anderen Seite die Gießereischmelzöfen behandelt werden.

Jedes Anleitungsblatt besteht aus einem Teil, in dem charakteristische Merkmale beschrieben sind und einem anderen Teil mit Empfehlungen.

#### **3.1 Anleitungsblätter zum Einsatzstoff**

EINSATZSTOFFE: **ROHEISEN****KLASSIFIKATION DER EINSATZSTOFFE HINSICHTLICH DIOXINBILDUNG**Bereich (0-5): **5**

0=besonders gefährlich 5= sicher

**CHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG**

C	Si	Mn	P	S
3.5-4.5	0-3	0.1-1	<0.15	<0.1

Der Kohlenstoffgehalt ist vergleichsweise hoch, was eine Kohlenstoffquelle für die Dioxinbildung werden könnte.

**VERUNREINIGUNGEN**

Typischerweise liegen keine hohen Verunreinigungen vor. Es können Spuren einer Verunreinigung von Anstrichen, Erde oder verschiedenen Oxiden auftreten, je nach dem an welchen Orten das Rohmaterial vorher gelagert worden ist.

**AÜSSERE ERSCHEINUNG und REINHEITSGRAD**

Es wird typischerweise in Blöcken von 5 bis 20 kg geliefert.

**GRÖSSE (Schüttdichte)**

Es hat eine hohe Dichte, weil es ein kompaktes Material ist. Bei seiner äußeren Form ist es gut zu lagern, was einen größeren Lagerplatz als unbedingt notwendig, nicht erforderlich macht.

**PREIS**

Üblicherweise ist es ein vergleichsweise teures Einsatzmaterial, weil es Eisen der ersten Schmelze ist; es weist hohe Qualität auf.

**EFFIZIENZ**

Wegen seiner hohen Dichte hat es eine hohe Effizienz.

CHARAKTERISTISCHES

EMPFEHLUNGEN

**HANDHABUNG**

Eine spezielle Handhabungseinrichtung ist nicht notwendig, weil es mit einem Elektromagneten transportiert werden kann.

**WARNHINWEISE**

- ✓ Um Verunreinigungen zu vermeiden, sollte es an Stellen gelagert werden, die speziell für Roheisen eingerichtet sind. Bei diesen Gegebenheiten wird es allerdings auch nicht schnell verunreinigt.

**LIEFERANT**

Empfohlen wird, mit eingeführten Lieferanten zusammenzuarbeiten, die über eine ausreichende Rückverfolgbarkeit ihrer Stoffe und über geeignete Einrichtungen zur Vermeidung von Verschmutzungen durch andere Materialien, verfügen. Anders ausgedrückt, sollten Lieferanten das Material nicht mit Einsatzstoffen mischen, die zur Dioxinbildung beitragen können.

Dieses Anleitungsblatt ist Teil des Gute Praxisführers zur Vermeidung von Dioxinbildung in Eisengießereien – es ist für den allgemeinen öffentlichen Gebrauch. Dieser Praxisführer umfasst Hinweise, Empfehlungen und spezifische Angaben, um Schmelzprozesse in Eisengießereien so zu führen, dass eine Dioxinbildung vermindert wird. Alle Hinweise und Angaben in diesem Praxisführer stammen aus dem Projekt DIOFUR, das im Rahmen des Sechsten EU-Rahmenprogramms durchgeführt wurde.

EINSATZSTOFFE: **KREISLAUFMATERIAL**

CHARAKTERISTISCHES

## KLASSIFIKATION DER EINSATZSTOFFE HINSICHTLICH DIOXINBILDUNG

Bereich (0-5): 5



0=besonders gefährlich 5= sicher

## CHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG

Type	C	Si	Mn	P	S
Eisen	2.5-3.5	1.0-3.0	0.15-1.0	<0.15	<0.1
Stahl	0.1-0.3	0.2-0.3	0.4-0.6	<0.03	<0.02

Die Zusammensetzung des Kreislaufmaterials hängt vom Gießereiprozess ab; angegeben sind Durchschnittswerte. Es liegt ein vergleichsweise hoher Kohlenstoffgehalt vor.

## VERUNREINIGUNGEN

Es gibt zwei Arten:

- ✓ Kreislaufmaterial der Gießerei: Dieses Material, das die Gießerei nicht verlassen hat und darum höchstens Sand enthalten kann. **Wenn der Sand nicht ausreichend ausgebrannt ist, kann er organischen Kohlenstoff enthalten**, der eine Kohlenstoffquelle für die Dioxinbildung darstellt. Das meiste ist Gießsystem und interner Ausschuss.
- ✓ externes Kreislaufmaterial: es ist ein Material, das in sehr geringer Menge vom Kunden zurückkommt **und ggf. zuvor gestrichen oder verzinkt worden ist. Farben oder Kühlmittel können** eine Quelle bei der Dioxinbildung darstellen.

## ÄUSSERE ERSCHEINUNG und REINHEITSGRAD

Kann unterschiedlich sein und hängt von den jeweiligen Teilen, die in der Gießerei gegossen werden, ab.

## GRÖSSE (Schüttdichte)

Aufgrund einer sehr unterschiedlichen Geometrie ist **die Dichte niedrig**. Es wird nachdrücklich empfohlen, das Material zu zerbrechen und so die Dichte zu erhöhen.

## PREIS

**Kosten für diese Art des Einsatzmaterials werden typischerweise nicht erfasst. Die Qualität ist hoch.**

## EFFIZIENZ

Frei von Oxiden und Verunreinigungen - darum hohe Effizienz.

## HANDHABUNG

Wegen der unterschiedlichen Gestalt der verschiedenen Teile können die Handhabung und der Transport mit einem Elektromagneten schwierig werden. Dies kann verbessert werden durch Verringerung der Größe und Verdichtung durch vorheriges Brechen.

## WARNHINWEISE

- ✓ Der einzige Sicherheitshinweis besteht darin, auf einen hohen Anteil externen Ausschusses möglichst zu verzichten, um das Chlor-Niveau niedrig zu halten.

## LIEFERANT

Empfohlen wird, mit eingeführten Lieferanten zusammenzuarbeiten, die über eine ausreichende Rückverfolgbarkeit ihrer Stoffe und über geeignete Einrichtungen zur Vermeidung von Verschmutzungen durch andere Materialien, verfügen. Anders ausgedrückt, sollten Lieferanten das Material nicht mit Einsatzstoffen mischen, die zur Dioxinbildung beitragen können.

EMPFEHLUNGEN

Dieses Anleitungsblatt ist Teil des Gute Praxisführers zur Vermeidung von Dioxinbildung in Eisengießereien – es ist für den allgemeinen öffentlichen Gebrauch. Dieser Praxisführer umfasst Hinweise, Empfehlungen und spezifische Angaben, um Schmelzprozesse in Eisengießereien so zu führen, dass eine Dioxinbildung vermindert wird. Alle Hinweise und Angaben in diesem Praxisführer stammen aus dem Projekt DIOFUR, das im Rahmen des Sechsten EU-Rahmenprogramms durchgeführt wurde.



## EINSATZSTOFFE: GUSSBRUCH

### KLASSIFIKATION DER EINSATZSTOFFE HINSICHTLICH DIOXINBILDUNG

Bereich (0-5): 5



0=besonders gefährlich 5= sicher

### CHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG

C	Si	Mn	P	S
2.5-3.5	1.0-3.0	0.15-1.0	<0.15	<0.1

### VERUNREINIGUNGEN

Verunreinigungen hängen davon ab, wo das Material herkommt: Farben, Öl und Kunststoffe können eine potentielle Quelle für Chlor, andere Metalle oder Erde darstellen. Empfohlen wird, möglichst den saubersten Gussbruch einzukaufen.

### ÄUSSERE ERSCHEINUNG und REINHEITSGRAD

Kann je nach Herkunft sehr unterschiedlich aussehen.

### GRÖSSE (Schüttdichte)

Empfohlen wird Material mit der höchsten Dichte, weil dies mit einer hohen Effizienz verbunden ist. Die Größe hängt direkt vom eingesetzten Ofen ab.

### PREIS

Es handelt sich um Einsatzmaterial aus dem mittleren Preissegment. Der Preis hängt von der Reinheit ab.

### EFFIZIENZ

Hohe Effizienz in Abhängigkeit von der Qualität mittlere oder hohe Effizienz. Je nach Qualität kann die Effizienz mittel oder hoch sein.

CHARAKTERISTISCHES

### HANDHABUNG

Besondere Geräte zur Handhabung oder zum Transport sind nicht notwendig, weil das Material mit einem Elektromagneten bewegt werden kann.

### WARNHINWEISE

✓ Der Einsatz von sauberem Schrott vermeidet mögliche Dioxinquellen vor dem Schmelzprozess.

### LIEFERANT

Empfohlen wird, mit eingeführten Lieferanten zusammenzuarbeiten, die über eine ausreichende Rückverfolgbarkeit ihrer Stoffe und über geeignete Einrichtungen zur Vermeidung von Verschmutzungen durch andere Materialien, verfügen. Anders ausgedrückt, sollten Lieferanten das Material nicht mit Einsatzstoffen mischen, die zur Dioxinbildung beitragen können.

EMPFEHLUNGEN

Dieses Anleitungsblatt ist Teil des Gute Praxisführers zur Vermeidung von Dioxinbildung in Eisengießereien – es ist für den allgemeinen öffentlichen Gebrauch. Dieser Praxisführer umfasst Hinweise, Empfehlungen und spezifische Angaben, um Schmelzprozesse in Eisengießereien so zu führen, dass eine Dioxinbildung vermindert wird. Alle Hinweise und Angaben in diesem Praxisführer stammen aus dem Projekt DIOFUR, das im Rahmen des Sechsten EU-Rahmenprogramms durchgeführt wurde.



## EINSATZSTOFFE: BLECHPAKETE

### KLASSIFIKATION DER EINSATZSTOFFE HINSICHTLICH DIOXINBILDUNG

Bereich (0-5): 5



0=besonders gefährlich 5= sicher

### CHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG

C	Si	Mn	P	S
0.1-0.3	0.2-0.3	0.4-0.6	<0.03	<0.02

### VERUNREINIGUNGEN

Das Material hat typischerweise keinen hohen Gehalt an Verunreinigungen. Es kann etwas Öl vorhanden sein, aber in sehr geringen Mengen, weil die Bleche lediglich Öl aus dem Walzprozess aufweisen. Typischerweise ist keine Farbe vorhanden. Aufgrund geringen Gehaltes an Verunreinigungen in Kombination mit einem niedrigen Kohlenstoffgehalt gehört das Material zu denen mit geringem Risiko einer Dioxinbildung.

### ÄUSSERE ERSCHEINUNG und REINHEITSGRAD

Das Material muss trocken sein zur Vermeidung von Unfällen. Dies erfordert der Arbeitsschutz.

### GRÖSSE (Schüttdichte)

Verdichtetes Material mit gleichmäßiger Dichte. Die Größe ist weitgehend standardisiert.

### PREIS

Aufgrund seiner guten Qualität ist der Preis im mittleren bis hohen Bereich.

### EFFIZIENZ

Aufgrund seiner Dichte weist das Material eine gute Effizienz auf.

### HANDHABUNG

Ein besonderes Gerät zur Handhabung oder zum Transport ist nicht notwendig, weil das Material mit einem Elektromagneten bewegt werden kann.

### WARNHINWEISE

- ✓ Zur Vermeidung von Unfällen beim Schmelzen sollte das Material trocken sein.

### LIEFERANT

Empfohlen wird, mit eingeführten Lieferanten zusammenzuarbeiten, die über eine ausreichende Rückverfolgbarkeit ihrer Stoffe und über geeignete Einrichtungen zur Vermeidung von Verschmutzungen durch andere Materialien, verfügen. Anders ausgedrückt, sollten Lieferanten das Material nicht mit Einsatzstoffen mischen, die zur Dioxinbildung beitragen können.

Dieses Anleitungsblatt ist Teil des Gute Praxisführers zur Vermeidung von Dioxinbildung in Eisengießereien – es ist für den allgemeinen öffentlichen Gebrauch. Dieser Praxisführer umfasst Hinweise, Empfehlungen und spezifische Angaben, um Schmelzprozesse in Eisengießereien so zu führen, dass eine Dioxinbildung vermindert wird. Alle Hinweise und Angaben in diesem Praxisführer stammen aus dem Projekt DIOFUR, das im Rahmen des Sechsten EU-Rahmenprogramms durchgeführt wurde.

CHARAKTERISTISCHES

EMPFEHLUNGEN



## EINSATZSTOFFE: STAHLSCROTT

### KLASSIFIKATION DER EINSATZSTOFFE HINSICHTLICH DIOXINBILDUNG

Bereich (0-5): 5



0=besonders gefährlich 5= sicher

### CHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG

C	Si	Mn	P	S
0.1-0.3	0.2-0.3	0.4-0.6	<0.03	<0.02

### VERUNREINIGUNGEN

Üblicherweise können Farbreste vorhanden sein, weil das Material manchmal mit einem vor Rost schützenden Überzug versehen ist. Aus diesem Grund gibt es ein Risiko einer Dioxinbildung - aber mit einem geringen Potential.

### ÄUSSERE ERSCHEINUNG und REINHEITSGRAD

Das Material ist üblicherweise sauber, weil vorangegangene Stanzvorgänge unter Erwärmung durchgeführt wurden und somit etwaige Verunreinigungen verdampft sind.

### GRÖSSE (Schüttdichte)

Das Material ist verdichtet und weist eine gleichförmige Dichte auf. Die Größe des Materials hängt von seiner Herkunft ab.

### PREIS

Das Material hat einen mittleren Preis, so dass dieses Material mit seinem geringen Anteil in allen Arten von Öfen eingesetzt wird.

### EFFIZIENZ

Durchschnittliche Effizienz aufgrund seiner mittleren Dichte.

CHARAKTERISTISCHES

### HANDHABUNG

Eine spezielle Handhabungseinrichtung ist nicht notwendig, weil es mit einem Elektromagneten transportiert werden kann.

### WARNHINWEISE

- ✓ Es sind keine besonderen Vorkehrungen zu treffen. Falls es feucht angeliefert wird, kann es leicht getrocknet werden.

### LIEFERANT

Empfohlen wird, mit eingeführten Lieferanten zusammenzuarbeiten, die über eine ausreichende Rückverfolgbarkeit ihrer Stoffe und über geeignete Einrichtungen zur Vermeidung von Verschmutzungen durch andere Materialien, verfügen. Anders ausgedrückt, sollten Lieferanten das Material nicht mit Einsatzstoffen mischen, die zur Dioxinbildung beitragen können.

EMPFEHLUNGEN

Dieses Anleitungsblatt ist Teil des Gute Praxisführers zur Vermeidung von Dioxinbildung in Eisengießereien – es ist für den allgemeinen öffentlichen Gebrauch. Dieser Praxisführer umfasst Hinweise, Empfehlungen und spezifische Angaben, um Schmelzprozesse in Eisengießereien so zu führen, dass eine Dioxinbildung vermindert wird. Alle Hinweise und Angaben in diesem Praxisführer stammen aus dem Projekt DIOFUR, das im Rahmen des Sechsten EU-Rahmenprogramms durchgeführt wurde.



## EINSATZSTOFFE: SPÄNE

## KLASSIFIKATION DER EINSATZSTOFFE HINSICHTLICH DIOXINBILDUNG

Bereich (0-5): 5



5= sicher

0=besonders gefährlich

## CHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG

Type	C	Si	Mn	P	S
Eisen	2.5-3.5	1.0-3.0	0.15-1.0	<0.15	<0.1
Stahl	0.1-0.3	0.2-0.3	0.4-0.6	<0.03	<0.02

Üblicherweise das gleiche Material wie Kreislaufmaterial, es kann eine Kohlenstoffquelle für die Dioxinbildung darstellen.

## VERUNREINIGUNGEN

Die Späne fallen bei der Bearbeitung an und weisen einen hohen Anteil (bis zu 3%) Öl auf - Dies kann eine potentielle Chlorquelle für die Dioxinbildung darstellen. Es handelt sich um ein typisches Recycleprodukt, das in Gießereien mit eigener Bearbeitung eingesetzt wird.

## ÄUSSERE ERSCHEINUNG und REINHEITSGRAD

Öliges Erscheinungsbild aufgrund des hohen Ölgehaltes.

## GRÖSSE (Schüttdichte)

Im Besonderen Späne aus Gusseisen haben eine ausreichend hohe Dichte. Die Größe kann klein (Pellets) oder mittelgroß sein (Späne).

## PREIS

Ähnlich wie Kreislaufmaterial ein günstiger Rohstoff, weil er als Rückstand bei der Bearbeitung abfällt.

## EFFIZIENZ

Aufgrund seiner niedrigen Festigkeit ist die Effizienz niedrig.

## HANDHABUNG

Die Handhabung und der Transport von Spänen ist schwierig, weil das Material beim Transport auseinanderfällt.

## WARNHINWEISE

- ✓ Handhabung und Transport mit einem Elektromagneten ist schwierig, weil das Material sehr ölhaltig ist.
- ✓ Empfohlen:
  - ➔ bei eingekauften Spänen kann die Dichte erhöht werden.
  - ➔ Feinmaterial soll zur Größe von Spänen verdichtet werden.

## LIEFERANT

Empfohlen wird, mit eingeführten Lieferanten zusammenzuarbeiten, die über eine ausreichende Rückverfolgbarkeit ihrer Stoffe und über geeignete Einrichtungen zur Vermeidung von Verschmutzungen durch andere Materialien, verfügen. Anders ausgedrückt, sollten Lieferanten das Material nicht mit Einsatzstoffen mischen, die zur Dioxinbildung beitragen können.

CHARAKTERISTISCHES

EMPFEHLUNGEN

Dieses Anleitungsblatt ist Teil des Gute Praxisführers zur Vermeidung von Dioxinbildung in Eisengießereien – es ist für den allgemeinen öffentlichen Gebrauch. Dieser Praxisführer umfasst Hinweise, Empfehlungen und spezifische Angaben, um Schmelzprozesse in Eisengießereien so zu führen, dass eine Dioxinbildung vermindert wird. Alle Hinweise und Angaben in diesem Praxisführer stammen aus dem Projekt DIOFUR, das im Rahmen des Sechsten EU-Rahmenprogramms durchgeführt wurde.

## **3.2 Anleitungsblätter zu Öfen**



# SCHMELZOFEN: DREHTROMMELOFEN

## KLASSIFIKATION DER EINSATZSTOFFE HINSICHTLICH DIOXINBILDUNG

Bereich (0-5): 1



0=besonders gefährlich 5= sicher

### TYPISCHE EINSATZSTOFFE

Roheisen	Kreislaufm.	Gussbruch	Blechpakete	Stahlschrott	Späne
50%	40%	5%	-	5%	-

90% der Einsatzstoffe sind Roheisen oder Kreislaufmaterial, das zu keinem Risiko einer Dioxinbildung führt. Weitere Einzelheiten sind dem Anleitungsblatt für diese Rohstoffe zu entnehmen.

### DIOXIN EMISSION IM DREHTROMMELOFEN

Aufgrund der Besonderheiten dieser Öfen werden normalerweise saubere Einsatzstoffe eingesetzt, die nicht zu einer hohen Dioxinmissionsrate führen. Da Dioxine eine gewisse Leichtflüchtigkeit aufweisen, können sie als Gas oder partikelgebunden auftreten, was ein Abreinigungssystem notwendig macht, um den Emissionsgrenzwert einzuhalten. Ein größerer Schmelzofen mit einer höheren Produktionsrate führt nicht unmittelbar zu einer höheren Emissionsrate. Den größten Einfluss auf die Dioxinbildung, haben die Abgasführung und die Prozessgestaltung.

Gießereien	Dioxinmissionsrate ng I-TEQ/Nm <sup>3</sup>
ohne Abreinigungssystem	0.02 - 0.10
mit Abreinigungssystem	≈0.002

In BAT erwähnter Emissionsgrenzwert 0.1 ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup>

CHARAKTERISTISCHES

### DIOXIN ABREINIGUNGSSYSTEM

Entsprechend der Ausführungen des Gesetzgebers sind spezielle Maßnahmen zur Dioxinabreinigung nicht notwendig, weil niedrige Emissionsraten gemessen worden sind.

### GESTALTUNG DER ABGASFÜHRUNG

Es ist außerordentlich wichtig, dass die Abgasführung so gestaltet ist, dass eine Dioxinbildung durch De-Novo-Synthese vermieden wird. Sie tritt auf, wenn Gase den Temperaturbereich von 250 bis 450 °C bei geringer Abkühlungsrate erreichen. Jedoch ist es dort unmöglich eine Dioxinbildung zu vermeiden, wenn Wärmetauscher oder lange Rohrleitungen eingesetzt werden. In diesen Fällen muss eine spezielle Abfallbehandlung und ein spezielles Handling durchgeführt werden. Soweit möglich, ist ein Abluft-Quenching (schnelles Abkühlen) empfehlenswert.

### PRÜFUNG UND REGELUNG VON PROZESSGRÖßEN

- ✓ Stellen Sie sicher, dass Einsatzmaterial sauber ist.

EMPFEHLUNGEN

Dieses Anleitungsblatt ist Teil des Gute Praxisführers zur Vermeidung von Dioxinbildung in Eisengießereien – es ist für den allgemeinen öffentlichen Gebrauch. Dieser Praxisführer umfasst Hinweise, Empfehlungen und spezifische Angaben, um Schmelzprozesse in Eisengießereien so zu führen, dass eine Dioxinbildung vermindert wird. Alle Hinweise und Angaben in diesem Praxisführer stammen aus dem Projekt DIOFUR, das im Rahmen des Sechsten EU-Rahmenprogramms durchgeführt wurde.



## SCHMELZOFEN: KUPOLOFEN

### KLASSIFIKATION DER EINSATZSTOFFE HINSICHTLICH DIOXINBILDUNG

Bereich (0-5): 1



0=besonders gefährlich 5= sicher

### TYPISCHE EINSATZSTOFFE

Rohei- sen	Kreis- laufm.	Gussbruch	Blechpakete	Stahlschrott	Späne
15%	40%	15%	0%	20%	10%

Beim Gebrauch von Gussbruch und Spänen, die Öl oder Farbe enthalten, ist dies eine Quelle für Chlorid zur Dioxinbildung. Weitere Einzelheiten sind den Anleitungsblättern zu den einzelnen Einsatzstoffen zu entnehmen.

### DIOXIN EMISSION BEI KUPOLÖFEN

**Diese Art von Öfen weist ein höheres mögliches Risiko bezüglich der Dioxinbildung auf.** Hohe Anteile beim Einsatz von Spänen, Gussbruch oder Stahlschrott können Öl und Farbe einbringen, welche eine Hauptquelle für Chlorid bei der Dioxinbildung darstellen. Bei Kupolöfen kann eine Abgasreinigung, bei der Dioxine kondensiert und an Staubpartikel anhaftend abgeschieden werden, zu empfehlen sein. Ein größerer Ofen **mit höherer Kapazität führt nicht unbedingt zu einer höheren Emissionsrate.** Das Abgassystem und dessen Auslegung haben den größten Einfluss auf eine Dioxinbildung (wie den Empfehlungen im Folgenden zu entnehmen ist.

Gießereien	Dioxin-Emissionsrate ng I-TEQ/Nm <sup>3</sup>
<b>ohne</b> Abgasreinigung + keine Regelung der Prozessgrößen	4.0 - 7.0
<b>mit</b> Abgasreinigung + Regelung der Prozessgrößen	0.0010 - 0.5000
<b>mit</b> Abgasreinigung + Regelung der Prozessgrößen + <b>speziellem</b> Abreinigungssystem	0.0001 - 0.0600*

\*Erläuterungen befinden sich am Ende des Anleitungsblattes

**In BAT erwähnter Emissionsgrenzwert: 0.1 ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup>**

### DIOXIN ABREINIGUNGSSYSTEM

Um entsprechend der Gesetzgebung Emissionsraten unterhalb des Grenzwertes dauerhaft einzustellen, ist es im Besonderen bei Heisswindkupolöfen notwendig, ein Dioxinabscheidesystem einzurichten. Bei Heisswindkupolöfen ist zu untersuchen, ob es möglich ist, den Prozess und die Prozessparameter so zu steuern, dass eine befriedigende Abluftqualität gewährleistet ist.

### GESTALTUNG DER ABGASFÜHRUNG

Es ist außerordentlich wichtig, dass die Abgasführung so gestaltet ist, dass eine Dioxinbildung durch De-Novo-Synthese vermieden wird. Sie tritt auf, wenn Gase den Temperaturbereich von 250 bis 450 °C bei geringer Abkühlungsrate durchlaufen. Jedoch ist es dort unmöglich eine Vermeidung der Dioxinbildung zu erreichen, wenn Wärmetauscher oder lange Rohrleitungen eingesetzt werden. In diesen Fällen muss eine spezielle Abfallbehandlung und ein spezielles Handling durchgeführt werden. Soweit möglich, ist ein Abluft-Quenching (schnelles Abkühlen) empfehlenswert.

### PRÜFUNG UND REGELUNG VON PROZESSGRÖßEN

✓ Die hauptsächlich zu überprüfenden Prozessparameter sind: Der Einsatz von möglichst reinen Einsatzstoffen, einen möglichst gleichförmigen kontinuierlichen Prozess zu gewährleisten, eine ausreichend hohe Temperatur sicherzustellen, um ein Quenching zu ermöglichen. Es kann jedoch möglich sein, dass die Steuerung und Regelung dieser Prozessgrößen nicht ausreicht, um Emissionsraten unter dem Zielwert sicherzustellen. In diesen Fällen ist eine nachgeschaltete Lösung notwendig.

**Dieses Anleitungsblatt ist Teil des Gute Praxisführers zur Vermeidung von Dioxinbildung in Eisengießereien – es ist für den allgemeinen öffentlichen Gebrauch. Dieser Praxisführer umfasst Hinweise, Empfehlungen und spezifische Angaben, um Schmelzprozesse in Eisengießereien so zu führen, dass eine Dioxinbildung vermindert wird. Alle Hinweise und Angaben in diesem Praxisführer stammen aus dem Projekt DIOFUR, das im Rahmen des Sechsten EU-Rahmenprogramms durchgeführt wurde.**



## SCHMELZOFEN: INDUKTIONSOFEN

### KLASSIFIKATION DER EINSATZSTOFFE HINSICHTLICH DIOXINBILDUNG

Bereich (0-5): 1



0=besonders gefährlich 5= sicher

### TYPISCHE EINSATZSTOFFE

Roheisen	Kreislaufm.	Gussbruch	Blechkpakete	Stahlschrott	Späne
15%	50%	-	30%	5%	-

Aufgrund der begrenzten Möglichkeiten beim Legieren ist das Einsatzmaterial allgemein reines Material, das dem Ofen zugesetzt wird. Einzelheiten sind dem entsprechenden Anleitungsblatt für diese Einsatzstoffe zu entnehmen.

### DIOXIN EMISSION IM INDUKTIONSOFEN

Wegen des sauberen Einsatzmaterials setzt der Ofen keine Abgasströme mit hoher Temperatur frei, die in Röhren langsam abkühlen. Aus diesem Grund gibt es keine potentiellen Quellen für Chlor und eine De-Novo-Synthese findet üblicherweise nicht statt. In der BREF für Schmieden und Gießereien wird ausgeführt, dass Induktionsöfen ein niedrigeres Risiko für die Dioxinbildung aufweisen und aus diesem Grund sind aufgrund des DIOFUR Projektes keine Emissionsmessungen bei dieser Art von Schmelzöfen durchgeführt worden. Die folgende Tabelle enthält Angaben aus dem BREF für Gießereien:

	Dioxinemissionsraten ng I-TEQ/Nm <sup>3</sup>
Gießereien <b>MIT ABGASREINIGUNGSSYSTEM</b>	0.003 - 0.010

In BAT erwähnter Emissionsgrenzwert 0.1 ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup>

### DIOXIN ABREINIGUNGSSYSTEM

Entsprechend der Ausführungen des Gesetzgebers sind spezielle Maßnahmen zur Dioxinabreinigung nicht notwendig, weil niedrige Emissionsraten gemessen worden sind.

### GESTALTUNG DER ABGASFÜHRUNG

Bei dieser Art von Schmelzöfen entsteht kein Rohgas, das bei hoher Temperatur durch Rohre geleitet wird und das langsam abkühlt. Aus diesem Grund bildet sich in diesem Prozess kein Dioxin. Vermieden werden sollte, eine unübliche Gestaltung der Abgasführung mit langen Rohren und anderen Einflussgrößen, die eine langsame Abkühlung bewirken.

### PRÜFUNG UND REGELUNG VON PROZESSGRÖßEN

✓ Die Prozessparameter, wie sie an einem üblichen Arbeitstag gegeben sind, stellen sicher, dass die Emissionen unter dem Grenzwert sind.

Dieses Anleitungsblatt ist Teil des Gute Praxisführers zur Vermeidung von Dioxinbildung in Eisengießereien – es ist für den allgemeinen öffentlichen Gebrauch. Dieser Praxisführer umfasst Hinweise, Empfehlungen und spezifische Angaben, um Schmelzprozesse in Eisengießereien so zu führen, dass eine Dioxinbildung vermindert wird. Alle Hinweise und Angaben in diesem Praxisführer stammen aus dem Projekt DIOFUR, das im Rahmen des Sechsten EU-Rahmenprogramms durchgeführt wurde.

CHARAKTERISTISCHES

EMPFEHLUNGEN



# SCHMELZOFEN: LICHTBOGENOFEN

## KLASSIFIKATION DER EINSATZSTOFFE HINSICHTLICH DIOXINBILDUNG

Bereich (0-5): 1



## TYPISCHE EINSATZSTOFFE

Roheisen	Kreislaufm.	Gussbruch	Blechpakete	Stahlschrott	Späne
-	50%	10%	5%	20%	10%

Das Risiko für die Dioxinbildung hängt davon ab, in wie weit das Einsatzmaterial verunreinigt ist mit Öl, oder Farben - typischerweise können dies Gussbruch, Stahlschrott oder Späne sein. Jedoch stellen diese Art von Einsatzmaterial nur etwa 40% dar, so dass das Risiko niedriger ist als bei Kupolöfen.

## DIOXIN EMISSION IM LICHTBOGENOFEN

Diese Art von Schmelzöfen ist mit einer mittelhohen Dioxinemissionsrate verbunden. Da Dioxine eine gewisse Leichtflüchtigkeit aufweisen, können sie als Gas oder partikelgebunden auftreten, was ein Abreinigungssystem notwendig macht, um den Emissionsgrenzwert einzuhalten. Ein größerer Schmelzofen mit einer höheren Produktionsrate führt nicht unmittelbar zu einer höheren Emissionsrate. Den größten Einfluss auf die Dioxinbildung, haben die Abgasführung und die Prozessgestaltung.

Gießereien	Dioxinemissionsrate ng I-TEQ/Nm <sup>3</sup>
ohne Reinigungssystem	0.035 - 0.800
mit Reinigungssystem	0.002 - 0.040

In BAT erwähnter Emissionsgrenzwert 0.1 ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup>

CHARAKTERISTISCHES

## DIOXIN ABREINIGUNGSSYSTEM

Entsprechend der Ausführungen des Gesetzgebers sind spezielle Maßnahmen zur Dioxinabreinigung nicht notwendig, weil niedrige Emissionsraten gemessen worden sind.

## GESTALTUNG DER ABGASFÜHRUNG

Es ist außerordentlich wichtig, dass die Abgasführung so gestaltet ist, dass eine Dioxinbildung durch De-Novo-Synthese vermieden wird. Sie tritt auf, wenn Gase den Temperaturbereich von 250 bis 450 °C bei geringer Abkühlungsrate erreichen. Jedoch ist es dort unmöglich zu erreichen, wenn Wärmetauscher oder lange Rohrleitungen eingesetzt werden. In diesen Fällen muss eine spezielle Abfallbehandlung und ein spezielles Handling durchgeführt werden. Soweit möglich, ist ein Abluft-Quenching (schnelles Abkühlen) empfehlenswert.

## PROCESS PARAMETERS CONTROL

✓ Stellen Sie sicher, dass Einsatzmaterial sauber ist. Wenn im Lichtbogenofen Eisen geschmolzen worden wird, sind die Empfehlungen die gleichen wie bei einem Induktionsofen.

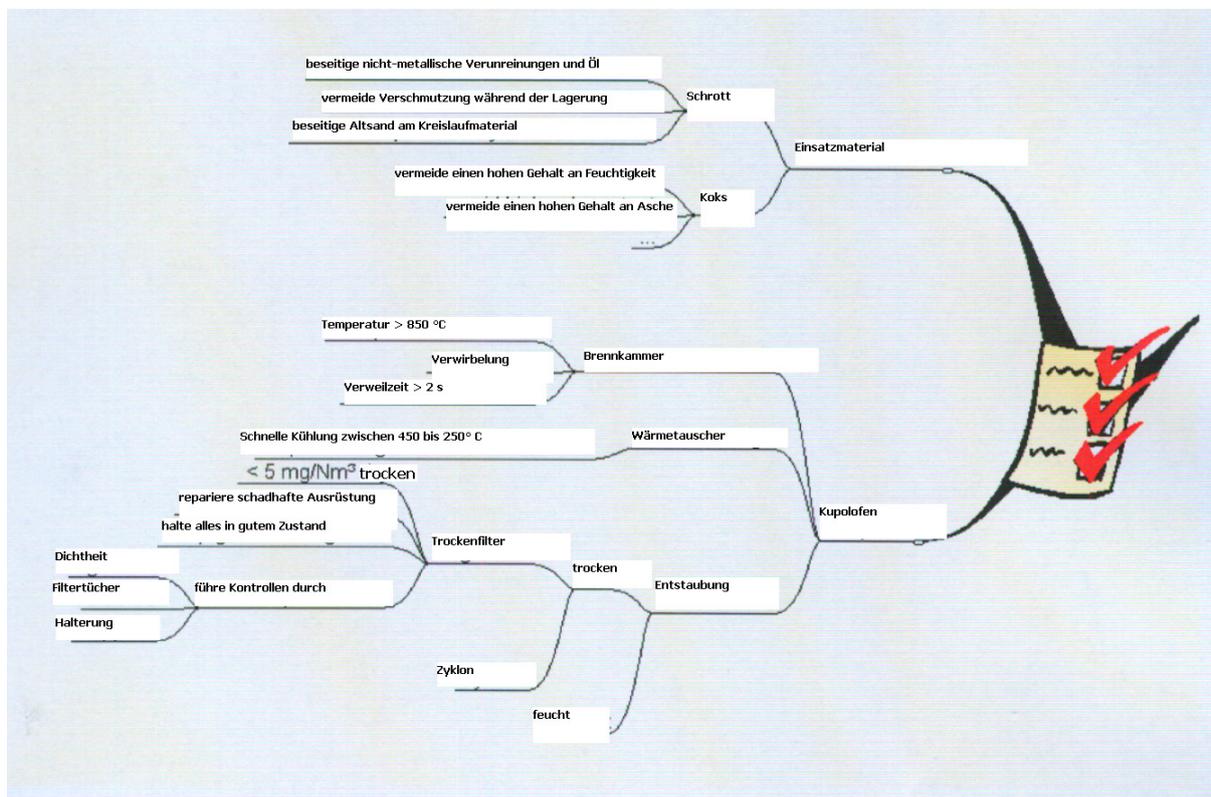
EMPFEHLUNGEN

Dieses Anleitungsblatt ist Teil des Gute Praxisführers zur Vermeidung von Dioxinbildung in Eisengießereien – es ist für den allgemeinen öffentlichen Gebrauch. Dieser Praxisführer umfasst Hinweise, Empfehlungen und spezifische Angaben, um Schmelzprozesse in Eisengießereien so zu führen, dass eine Dioxinbildung vermindert wird. Alle Hinweise und Angaben in diesem Praxisführer stammen aus dem Projekt DIOFUR, das im Rahmen des Sechsten EU-Rahmenprogramms durchgeführt wurde.

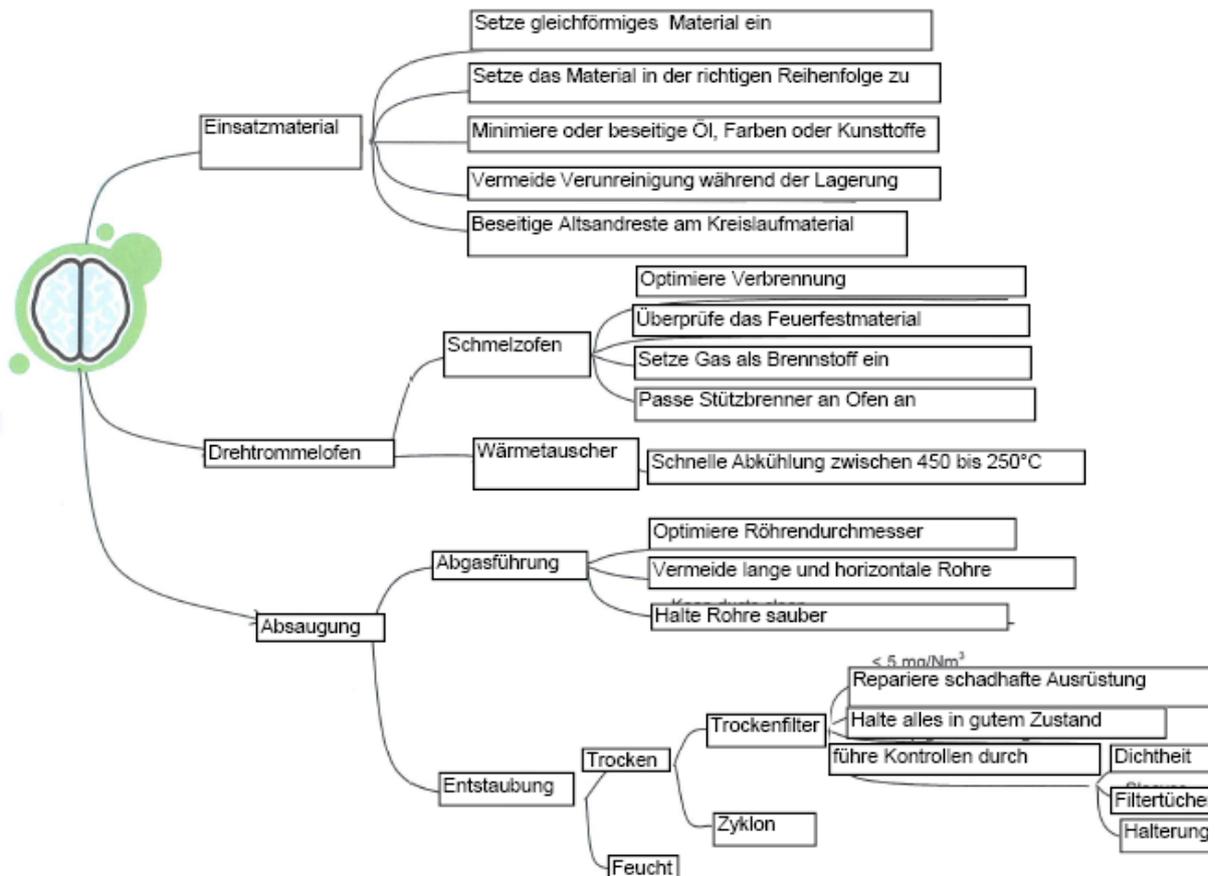
## 4. Mindmap: Zum Konzentrieren auf die wichtigsten Aspekte

Dieses Werkzeug unterstützt Vertreter von Gießereien, um sich auf die wichtigsten Aspekte zur Erreichung niedriger Dioxinmissionen zu konzentrieren.

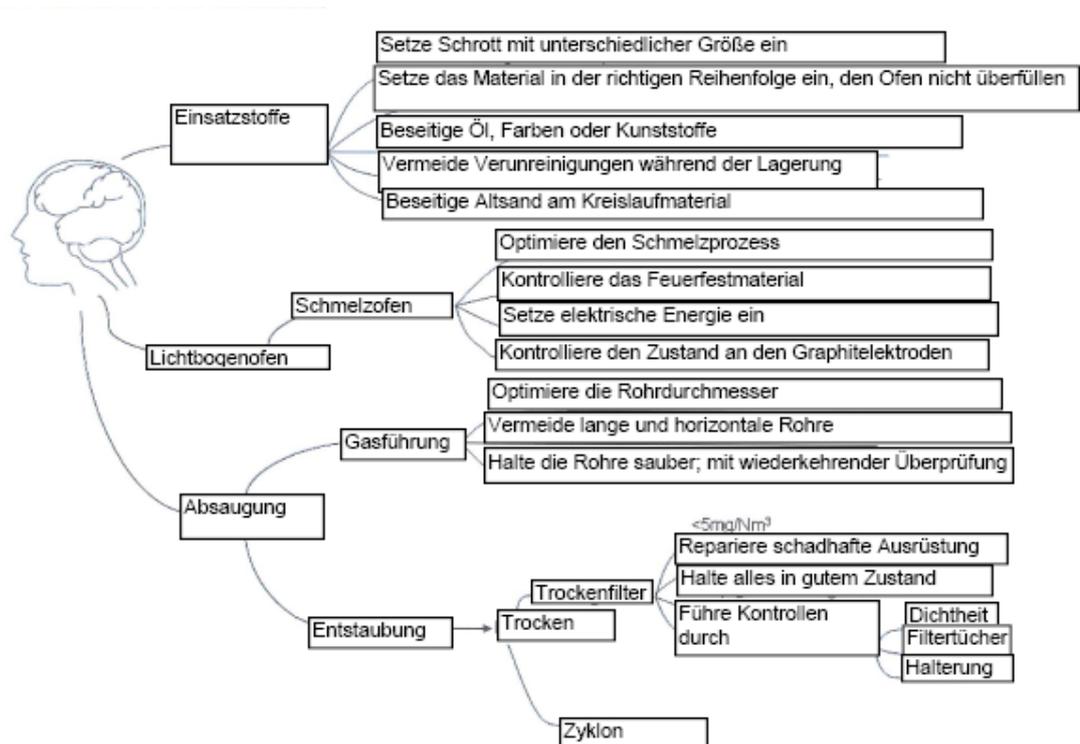
### 4.1 Kupolöfen



## 4.2 Drehtrommelöfen



## 4.3 Lichtbogenöfen



## 5. **Checkliste: Konzept mit Checkliste zur Verwendung vor der Produktion**

Die Checkliste ist eine Reihe von einzelnen Punkten, die zu überprüfen und zu dokumentieren sind bzw. die man berücksichtigen sollte. In diesem Fall ist dieses Werkzeug ein Hilfsmittel, den Gießereiprozess kritisch zu überprüfen. Prüft der Gießereifachmann Punkt für Punkt, so kann er feststellen, was den Empfehlungen nicht entspricht. Nach Durchführung des Checks ist es einfach, die zuvor markierten Prozessgrößen zu ändern. Aus diesem Grund hat dieses Werkzeug den Nutzen, Gießereifachleute bei der Erkennung von Problemen, Wirkungen vor Beginn der Fertigung zu unterstützen.

Checkliste für einen guten Schmelzbetrieb und die Minimierung von Dioxin bei Kupolöfen

### Teil 1: Gültig für alle Öfen

#### Die Überprüfung des Einsatzmaterials bei allen Schmelzöfen

##### Lagerplatz

- Ist das Einsatzmaterial sauber angeliefert worden? Es ist gut, wenn sauberes Material von Lieferanten angeliefert wird.
- Lagern Sie das Material immer am gleichen Platz? Es ist wichtig, sauberes Material nicht mit Resten von Öl, Farben etc., das von vorherigem verschmutzten Material herrührt zu verunreinigen.
- Sind die Lagerplätze sauber, werden Sie regelmäßig gesäubert?

##### Kreislaufmaterial

- Ist es frei von anhaftendem Sand mit Binderrückständen?

##### Schrott (Stahl oder Eisen)

- Sind Sie frei von Öl, Schmierfett, Kunststoff, Holz oder Farben?
- Wenn Sie ölig, schmierig etc. sind, kann ein Reinigungsprozess durchgeführt werden?

##### Roheisen

- Sind die Lagerplätze sauber? Werden Sie regelmäßig gesäubert?
- Wenn nicht, können Sie gesäubert werden?

##### Späne aus der Bearbeitung

- Sind sie frei von Öl? (Sie sind nicht üblich bei Induktionsöfen)

##### Koks für Kupolöfen

- Ist er trocken? Vermeiden Sie zu feuchten Koks.
- Ist der Aschegehalt niedrig genug? Er sollte so niedrig wie möglich sein.
- Ist die Feinfraktion beim Koks niedrig? Sie sollte so niedrig wie möglich sein.

- Ist der Brechungsindex niedrig genug? Ein guter MICUM Index ist notwendig.

#### Flüssiger oder gasförmige Brennstoffe für Drehtrommelöfen oder Nachverbrennungen

- Ist es ein Flüssigbrennstoff? Der Einsatz eines gasförmigen Brennstoffes kann interessant werden, um die Dioxinbildung zu verringern.

## Überprüfung der Auslegung und der Einrichtungen der Abgasführung

### Abgasführung

- Sind alle Rohrdurchmesser optimiert bzw. minimiert?
- Sind lange und horizontale Rohre weitestgehend vermieden, so dass dies nicht zu Langzeiteffekten führt?
- Halten Sie die Rohre sauber?
- Wenn nicht, ist es möglich Sie zu reinigen?

### Abgasbehandlung

- Haben Sie eine Nachverbrennung?
- Haben Sie eine Trockenentstaubung vor der Nachverbrennung oder dem Kamin?
- Setzen Sie Wasserspray oder Luft/Luftwärmetauscher ein

### Nachverbrennung

- Beseitigen Sie CO? CO ist eine Verbindung, die zu Dioxinen führen kann.
- Benötigen Sie die Installation eines Brenners? Installieren Sie ihn, wenn es notwendig ist, minimieren Sie seinen Einsatz wegen des Energieeinsatzes und das er keine zusätzliche Dioxinquelle wird.
- Kühlen Sie die Gase vor dem Trockenfilter, auch um Brand zu vermeiden.

### Kühlungssystem 1: Quenching durch eingesprühtes Wasser

- Sprühen Sie ständig Wasser ein und erreichen geringe Temperaturen im Abgas?
- Ist der Abkühlungsvorgang bis 100°C schnell genug? Notwendig ist ein schneller Durchgang durch das Temperaturfenster 250 bis 450°C, um eine De-Novo-Synthese zu vermeiden und damit eine Dioxinrückbildung.
- Haben Sie Ablagerungen oder Anhaftungen beseitigt? Es ist nötig, diese zu beseitigen (Schlamm einschließlich, um Langzeiteffekte zu vermeiden.)

### Kühlungssystem 2: Wärmetauscher am Kamin

- Kühlen Sie die Gase vor der Staubabscheidung? Kühlen Sie sie schnell genug ab?
- Halten Sie den Wärmetauscher sauber? Beseitigen Sie Ablagerungen oder Schlamm?
- Halten Sie die Rohre sauber?
- Wenn nicht, ist es möglich, sie zu reinigen.

### Entstaubung 1: Trockenentstauber

- Ist der Zyklon effektiv? Ein effektiver Zyklon ist notwendig, um die groben nicht ab-

gebrannten Staubpartikel zu begrenzen und um Brände zu vermeiden.

- Haben Sie einen Trockenfilter? Haben Sie eine effektive Abreinigung?
- Sind die Filter so ausgelegt, dass sie auch bei Prozessspitzen den Staub abscheiden können - ausgelegt bezüglich der Menge des Luftstroms, Temperatur, Staubbela-dung etc.?
- Folgen Sie strikt den Empfehlungen der Lieferanten beim Betrieb?
- Überprüfen Sie die Ausrüstung regelmäßig? Im Falle von Fehlern, reparieren Sie un- verzüglich?
- Erfüllen Sie die niedrigsten Anforderungen bezüglich Staubemissionen (<5 mg/Nm<sup>3</sup>), die in der Gießerei BREF angegeben sind?

#### Entstaubung 2: Nassentstaubung

- Ist sie effizient genug für den Schmelzprozess? Sie sind im Allgemeinen weniger effi- zient und machen eher Schwierigkeiten als Trockenentstaubungssysteme.

#### Instandhaltung der Ausrüstung

- Haben Sie eine präventive Instandhaltung?
- Halten Sie die Ausrüstung in einem guten Zustand?

#### Schulung

- Sind die Mitarbeiter über die Risiken, die mit einer Dioxinbildung und Emission ver- bunden sind, informiert?
- Sind die Bedienteute bezüglich der Vermeidung von Dioxinemissionen geschult? (Zu- friedenstellender Schmelzbetrieb, Überprüfung der Abgasbehandlung etc.)

#### Überwachung

- Überwachen Sie diese Vorgänge?
- Haben Sie Überwachungsvorgänge in Übereinstimmung mit den Empfehlungen in den Anleitungsblättern?

#### Abfallmanagement

- Lagern Sie den abgeschiedenen Staub richtig? Big bags und geschlossene Container vermeiden Emissionen (Auswaschungen) durch Regenwasser und vermeiden diffuse Quellen.
- Untersuchen Sie regelmäßig den Dioxingehalt im abgeschiedenen Staub?
- Im Falle von Dioxinen behandeln Sie den abgeschiedenen Staub als Sonderabfall?

## Teil 2: Überprüfungen speziell nach Art des Schmelzofens

---

### Überprüfungen von Kupolöfen

#### Einsatzmaterial

- Ist es gleichförmig?
- Hat es seine gute Verteilung?

#### Wärmeeffizienz

- Würde Sauerstoffeinblasen die Energieeffizienz verbessern? Es könnte zur Optimierung interessant sein, Sauerstoff einzublasen.
- Gibt es eine zweite Düsenreihe?

#### Fertigungsablauf

- Versuchen Sie, Unterbrechungen des Schmelzvorgangs zu minimieren, ebenso unverbrannte Gase, Langzeiteffekte
- Läuft der Schmelzbetrieb normal?
- Werden Luftverluste entlang der Prozesskette vermieden?

### Überprüfung eines Drehtrommelofens

#### Einsatzmaterial

- Ist das Einsatzmaterial gleichförmig? Gleichförmiges Einsatzmaterial erleichtert das Schmelzen, führt zu Einsparungen von Brennstoff und Zeit.

#### Wärmeeffizienz

- Wird das Einsatzmaterial in der richtigen Reihenfolge zugesetzt? Die richtige Reihenfolge beim Einsatz erhöht die Wärmeeffizienz.
- Ist die Verbrennung optimiert: Brennstoff oder Erdgas: Luft oder O<sub>2</sub>?
- Verfügen Sie über einen Sauerstoffbrenner?
- Ist der Brenner auf den Schmelzofen während des Schmelzens richtig abgestimmt? Kleinere Abweichungen führen zu höherem Brennstoffverbrauch und verringern die Effizienz.

#### Ofenstandhaltung

- Wird das Feuerfestmaterial überprüft, speziell in der Absaugungszone? Eine nicht überprüfte Abnutzung führt zu einer höheren Staubbildung, der Dioxin enthalten kann.

## Überprüfung bei Lichtbogenöfen

### Einsatzmaterial

- Ist das Einsatzmaterial gleichförmig? Gleichförmiges Einsatzmaterial verbessert den Schmelzvorgang, spart Brennstoff und Zeit. Unbedingt empfohlen ist das Mischen von Stücken unterschiedlicher Größe im Einsatzmaterial.

### Wärmeeffizienz

- Setzen Sie das Einsatzmaterial in der richtigen Reihenfolge zu? Die richtige Reihenfolge erhöht die Wärmeeffizienz.
- Verfügen Sie über einen Sauerstoffbrenner? Dies ist notwendig, wenn Sie zusätzliche Wärme beim Schmelzen benötigen.

### Ofeninstandhaltung

- Wird das Feuerfestmaterial auf Verschleiß überprüft, im Besonderen an der Absaugungszone? Unkontrollierter Abrieb verlässt die Anlage mit Staub und anderen entstandenen Verunreinigungen.
- Verfügen Sie über ein indirektes Abgassystem? Wenn ja, überprüfen Sie während des Schmelzens die Haube und die Rohre, die zur Entstaubung gehören auf Undichtigkeit.
- Haben Sie die Graphitelektroden vor dem Schmelzen überprüft? Elektroden im schlechten Zustand führen zu zusätzlichem Energieeinsatz und möglicherweise zur Dioxinbildung.