

# Verringerung der Dioxinmission bei Elektrostahlwerken

## *Reducing dioxin emissions in electric steel mills*

Charles Prüm, Charles Werner und Jürgen Wirling

Bei der Erzeugung von Stahl im Elektrolichtbogenofen entstehen abhängig von der Schrottqualität Dioxine und Furane, die eine weiter gehende Abgasreinigung erfordern. Auf Grund der Dimension der zu behandelnden Abgasströme von meist 1 Mio. m<sup>3</sup>/h und der Sensibilität dieses Industriezweiges auf Investitionen sind Abgasreinigungsverfahren erforderlich, die einen technisch wirksamen und gleichzeitig wirtschaftlich noch vertretbaren Umweltschutz ermöglichen. Die adsorptive Abgasreinigung mit Herdofenkoks (HOK) in einem Flugstromverfahren, der so genannten Flugstromtechnik, stellt eines der einfachsten und zugleich kostengünstigsten Reinigungsstufen dar. Der erfolgreiche Einsatz der HOK-Technologie an fünf europäischen Elektrostahlwerken zeigt, dass mit der verfahrensintegrierten Adsorption an HOK auch bei großen Abgasströmen eine sichere Schadstoffminderung unter der Dioxin- und Furankonzentration von 0,1 ngTE/m<sup>3</sup> zu realisieren ist.

*During the production of steel in electric arc furnaces, dioxins and furans are produced, depending on the scrap quality, which call for further waste gas cleaning. In view of the waste gas flow dimension to be treated (mostly 1 million m<sup>3</sup>/h) and this industrial sector's sensitivity to investments, waste gas cleaning processes are needed which permit technically efficient and still economically justified environmental protection. Adsorptive waste gas cleaning using Activated Lignite HOK in an entrained phase process, the so-called entrained-phase technology, constitutes one of the simplest and at the same time lowest-cost cleaning steps. Successful application of the HOK technology in five European electric steel mills has proven that process-integrated adsorption based on Activated Lignite HOK allows reliable pollutant reduction to dioxin and furan concentrations below 0.1 ngTE/m<sup>3</sup> to be achieved even for large waste gas flows.*

Mit einem Anteil von rd. 34 % bei der Weltstahlproduktion von 902 Mio. t im Jahr 2002 ist das Einschmelzen von Eisen und Stahlschrotten neben der klassischen Hochofen-Konverter-Methode eines der gebräuchlichsten Verfahren in der Stahl erzeugenden Industrie [1]. Mit einem weltweiten Stahlschrotteinsatz von 395 Mio. t wird der größte Teil des Schrottaufkommens im Elektrolichtbogenofen verarbeitet. Das Recycling von Schrott stellt hierbei neben dem Roheisen die zweitgrößte Rohstoffgrundlage dar. Aus der Anforderung, auch unter Umweltschutzgesichtspunkten in zunehmendem Maße auf durch die unumgängliche Anwesenheit von Restmengen an organischen Substanzen stärker verunreinigte Schrotte zurückgreifen zu müssen, resultiert eine Verschlechterung der Abgasqualität Altmetall verarbeitender Prozesse.

Der Dioxinmissionsminderung kommt hierbei eine besondere Bedeutung zu, zumal sich nicht unerhebliche Frachten bei Abgasvolumenströmen von zum Teil mehr als 1 Mio. m<sup>3</sup>/h ergeben können. Durch die thermische Behandlung der mit Farben, Ölen oder anderen organischen Bestandteilen beladenen Schrotte werden Dioxine und Furane freigesetzt bzw. in der Ab-

gasbehandlung gebildet, die mit der Ofenabsaugung in die Atmosphäre abgeführt werden. Umfangreiche Messprogramme haben ergeben, dass an Elektrolichtbogenöfen Emissionen von polychlorierten Dibenzop(dioxinen (PCDD) und Dibenzofuranen (PCDF) zwischen 0,02 und 9,2 ngTE/m<sup>3</sup> auftreten können [2; 3]. Die höchsten PCDD/F-Emissionen mit TE-Gehalten von bis zu 9,2 ngTE/m<sup>3</sup> wurden hierbei bei Elektrolichtbogenöfen mit Schrottvorwärmung vorgefunden. Durch die prozessbedingt vorliegende geringe Temperatur in der Schrottsäule werden die am Schrott anhaftenden organischen Bestandteile wie Öle und Fette lediglich abgedampft, aber nicht thermisch zerstört, woraus sich unter anderem die flüchtigen organischen Chlorkohlenwasserstoffverbindungen und die Vorläuferverbindungen für die Dioxine und Furane bilden.

Aus der Anforderung, den Eintrag von Dioxinen und Furanen in die Umwelt zu verringern, müssen effektive

Dipl.-Ing. Charles Prüm, Werksleiter, Werk Differdingen; Dipl.-Ing. Charles Werner, Leiter Umweltaufteilung, Profilarbed S.A./Arcelor, Luxemburg; Dipl.-Ing. Jürgen Wirling, Leiter Abgas- und Wasserreinigung, Rheinbraun Brennstoff GmbH, Köln.

Minderungsmaßnahmen auf der Abgasseite installiert werden. Der Verminderung der PCDD/F-Emission kommt auch deshalb eine besondere Bedeutung zu, weil im Februar 1993 der EU-Ministerrat das Ziel vorgegeben hat, die Dioxinmission in der EU, bezogen auf das Referenzjahr 1985, bis zum Jahr 2005 um 90 % zu senken – wobei der Sektor Metallerzeugung eine der größten Dioxinquellen ist [4]. Unabhängig von dieser Zielvorgabe haben einige Länder in den letzten Jahren bereits Emissionsgrenzwerte für den Betrieb von Elektrostahlwerken erlassen, die meist strenger sind. Die Luxemburger Behörden waren weltweit die Ersten, die mit Wirkung zum 1. Januar 1997 einen Emissionsgrenzwert für die Dioxine und Furane von  $0,1 \text{ ngTE/m}^3$  erlassen haben [6].

Die Arcelor-Tochtergesellschaften Profilarbed und Ares, die in Luxemburg an verschiedenen Standorten mehrere Elektrolichtbogenöfen betreiben, waren damit als erste Betreiber von Elektrostahlwerken gezwungen, eine Minderungsmaßnahme zu installieren, durch die einerseits die Einhaltung des Grenzwertes sichergestellt ist und andererseits auch die Wirtschaftlichkeit des Stahlwerks beibehalten wird.

Für die besonderen Gegebenheiten dieses Industriezweiges wurde durch die RWE Power AG (ehemals Rheinbraun AG) gemeinsam mit der Ares im Jahr 1997 im Werk Schifflingen ein Flugstromadsorptionsverfahren entwickelt und zum Einsatz gebracht, das für diese Anwendung die wirksame Minderung der Dioxine und Furane durch das einfache Einblasen von Herdofenkoks (HOK) in den Abgasstrom vor dem Entstauber ermöglicht.

Auf Grund der im Elektrostahlwerk Schifflingen gemachten positiven Erfahrung bei der Dioxinminderung wurden im Jahr 2001 auch die beiden Elektrostahlwerke Esch-Belval und Differdingen auf die HOK-Technologie umgerüstet. Daneben haben sich die Stahlwerke Gerlafingen AG, Schweiz, und die ALZ, Genk/Belgien, entschlossen, die Dioxinminderung mittels der HOK-Technologie durchzuführen. Die Inbetriebnahme der Flugstromanlage im Stahlwerk Gerlafingen war 1998. Die Anlage im neu errichteten Stahlwerk ALZ, Genk, wurde im Jahr 2003 erfolgreich in Betrieb genommen.

Umfangreiche Messungen bestätigen, dass die HOK-Anlage hinsichtlich der Emissionsminderung den Anforderungen an eine innovative Umwelttechnik gerecht wird. Die Flugstromadsorption mit HOK wurde in die „Best Available Techniques Reference Document on the Production of Iron and Steel“ der Europäischen Gemeinschaft aufgenommen. Das Verfahren zählt damit in Europa zu den derzeit besten verfügbaren Techniken zur Minderung der Emissionen auf diesem Gebiet.

Im vorliegenden Beitrag wird neben einer allgemeinen Verfahrensbeschreibung die HOK-Technologie am Beispiel der Anwendung bei der Profilarbed im Werk Esch-Belval beschrieben. Daneben werden Fragen der Sicherheitstechnik behandelt.

## Verfahrenskonzept der PCDD/F-Minderung mit HOK

Für die Adsorption stehen verschiedene Verfahren, in erster Linie die aus der Abfallverbrennung bekannten Wanderbett- und Filterschichtverfahren, zur Auswahl. Neben der Anwendung in eigenständigen Adsorptionsapparaten wird der Einsatz von Sorbentien zunehmend in vorhandene Entstaubungsprozesse integriert [5; 9; 10]. Auf diese Weise lassen sich die Investitionskosten ohne wesentliche Einbußen bei der Abscheideleistung deutlich senken.

Umfangreiche Untersuchungen haben gezeigt, dass nur eine sehr kurze Kontaktzeit notwendig ist, um Dioxine und Furane an Herdofenkoks adsorbieren zu lassen. Auf diesem Prinzip baut das Flugstromadsorptionsverfahren auf, Bild 1.

Beim Flugstromverfahren wird das kohlenstoffhaltige Sorbens, meist Herdofenkoks HOK, staubförmig in den Rohgasstrom vor einer vorhandenen Entstaubungseinrichtung – in Bild 1 beispielhaft dargestellt als Tuchfilter und Elektrofilter – eingeblasen. Wichtig für die Erzielung einer optimalen Abscheideleistung ist hierbei das Vorliegen eines homogenen und gleichzeitig turbulenten Gemisches bereits an der Eindüsstelle, wo die erste Stufe der Schadstoffabscheidung erfolgt.

Wesentlicher Faktor für die Auswahl der Adsorbentien ist eine für die Aufnahme der Schadstoffmoleküle optimale Porenradialverteilung. Diese Eigenschaft weist Herdofenkoks auf, der weiterhin als Massensorbens gegenüber den meisten Aktivkohlen auf einem deutlich niedrigeren Preisniveau verfügbar ist. Bild 2 zeigt die Porenradialverteilung von HOK sowie von einer typischen Aktivkohle.

Herdofenkoks (HOK) aus rheinischer Braunkohle unterscheidet sich sowohl in der Herstellung als auch in seinen Eigenschaften ganz wesentlich von den meisten Aktivkohlen. Die Kohlenstoffaktivierung der aus den Tagebauen der RWE Power AG in der Nähe von Köln gewonnenen Braunkohle erfolgt nach dem so genannten Herdofenverfahren [7], das dem Herdofenkoks auch zu seinem Markennamen „HOK“ verhilft. Der so erzeugte Aktivkoks weist die für den HOK charakteristische Porenstruktur, Bild 2, auf, woraus die hohe Abscheideeffizienz für eine Vielzahl von Schadstoffen resultiert [10]. Die beim HOK vorliegende günstige Porenstruktur mit einem hohen Anteil an Meso- und Makroporen (1 bis >50 nm) ermöglicht eine leichte Zugänglichkeit der inneren Oberfläche, die u. a. entscheidend für die Adsorption von großmolekularen Verbindungen, wie beispielsweise die der Dioxine und Furane, ist. Der bei vielen und meist teuren Aktivkohlen stärker ausgeprägte Mikro- und Submikroporenbereich (<1 nm) ist vielfach nicht oder nur eingeschränkt für diesen Anwendungsfall nutzbar. Begünstigt wird die Reinigungseffizienz von HOK durch das

hohe Porenvolumen von rd. 50 %. Hieraus ist leicht ersichtlich, dass die Kennzahl der spezifischen Oberfläche „BET“ nicht ausreicht, die Eignung eines Adsorbens in der Flugstromadsorption zu bewerten. Eine direkte Proportionalität zur Abscheideleistung kann, wie umfangreiche Betriebsergebnisse und Untersuchungen belegen, daraus nicht abgeleitet werden, da dynamische Einflüsse wie Stofftransport hierdurch nicht beschrieben werden [10; 11].

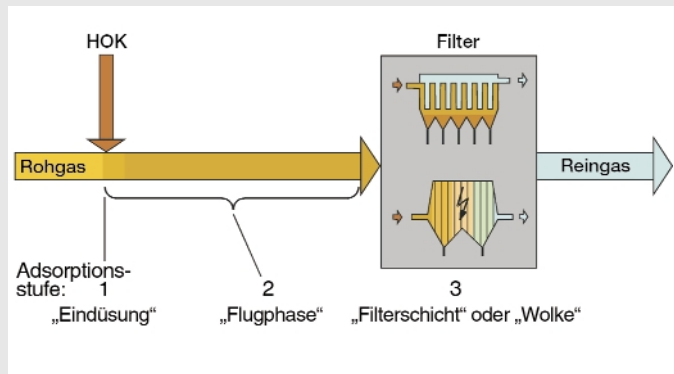
Bezüglich der äußeren Adsorptionskinetik ist neben der Turbulenz, durch die eine hohe Relativbewegung zwischen Sorbens und Molekül erreicht wird, die äußere Oberfläche bzw. der Aufmahlungsgrad des HOK von wesentlicher Bedeutung.

Bei den integrierten Adsorptionsverfahren erfolgt die Abscheidung des Sorbens gemeinsam mit dem Prozessstaub, Bild 3. Hieraus wird leicht ersichtlich, dass die Abscheideeffizienz wesentlich von der Kontaktwahrscheinlichkeit des Sorbens mit dem Schadstoffmolekül abhängt. Die Verteilung des Adsorbens im Abgasstrom ist hierbei von entscheidender Bedeutung und lässt sich durch den Aufmahlungsgrad, wie u. a. die an der Elektroofenanlage im Werk Schifflingen erzielten (und weiter unten aufgeführten) Ergebnisse zeigen, wesentlich verbessern.

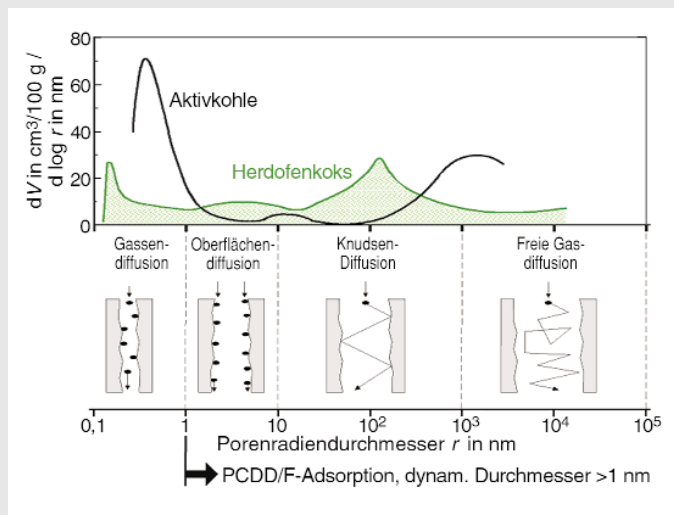
### Einsatz der HOK-Technologie bei der Profilarbed

Am Beispiel des Elektrostahlwerks im Werk Esch-Belval wird nachfolgend die HOK-Technologie näher beschrieben. Im Gegensatz zu der zuerst ausgerüsteten Schmelzanlage im Werk Schifflingen verfügt die Elektrolichtbogenofenanlage im Werk Esch-Belval über eine Quenchstufe, mit der bereits eine Minderung der Dioxinemission erreicht wird. Die bei der Dioxinminderung erzielten Ergebnisse reichten allerdings nicht aus, die von der luxemburgischen Umweltbehörde für den Betrieb der Schmelzanlage vorgegebene Grenzkonzentration von  $0,1 \text{ ngTE/m}^3$  sicher einzuhalten. Aus diesem Grund hat man sich 2001 entschlossen, neben der Elektroofenanlage im Werk Schifflingen auch die Anlage im Werk Esch-Belval sowie die Anlage im Werk Differdingen auf die Flugstromadsorption an HOK umzurüsten.

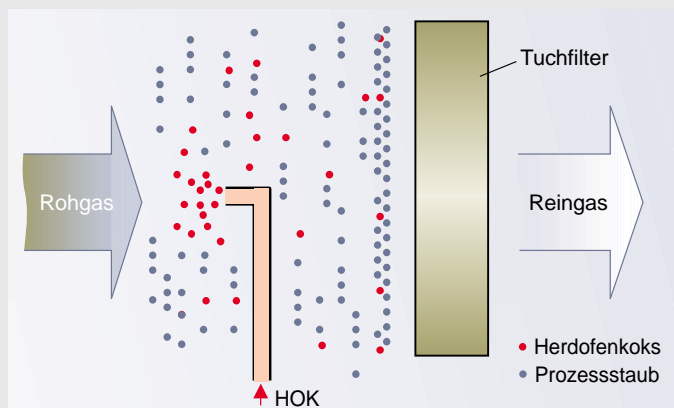
Im Werk Esch-Belval betreibt die Profilarbed einen Elektrolichtbogenofen mit einem Abstichgewicht von 155 t. Der prinzipielle Aufbau der Elektroofenanlage mit der nachträglich zur Dioxinminderung installierten Flugstromadsorptionseinrichtung ist in Bild 4 wiedergegeben. Die beim Schmelzprozess anfallenden Abgase werden unmittelbar am Absaugkrümmer des Elektroofens abgesaugt und nach einer Nachverbrennung über wassergekühlte Rohrleitungen einem Verdampfungskühler zugeführt. Nach der Kühlung der Abgase auf ca.  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  werden im Abgas enthaltene Grobpartikel in einem Axialdrallabscheider, dem so ge-



1  
Flugstromadsorptionsverfahren  
Entrained-phase adsorption process



2  
Porenradienverteilung und Stofftransport  
Pore radii distribution and mass transport



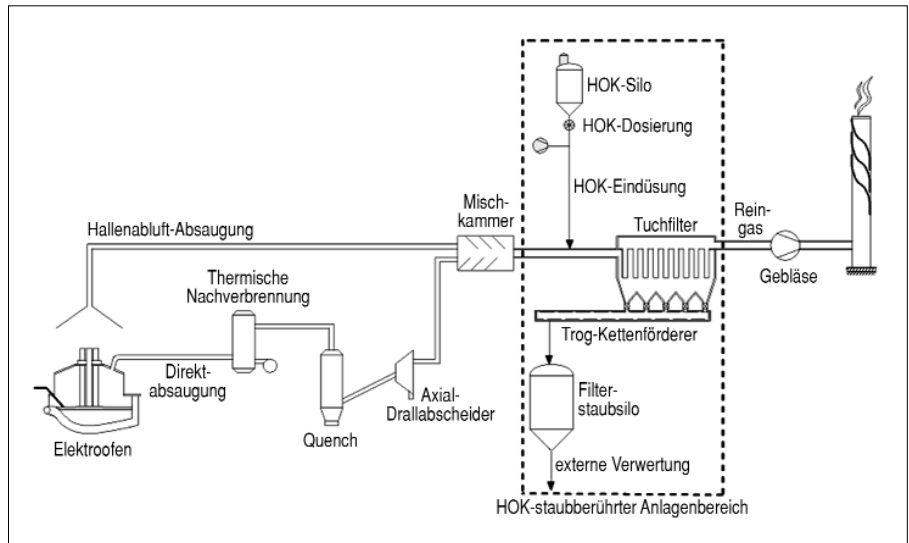
3  
Schadstoffabscheidung im Filterschichtverfahren  
Pollutant separation in the filter-bed process

nannten Funkenabscheider, aus dem Abgas abgeschieden. Anschließend werden die von mitgerissenen Funken und Grobpartikeln befreiten Ofenabgase der Gasmischkammer zugeführt, wo sie mit der Hallenabluft vermischt werden. Im nachgeschalteten Gewebefilter erfolgt die Entstaubung des 80 bis 100 °C heißen Abgasstromes von insgesamt ca. 1,2 Mio. m<sup>3</sup>/h. Der im Tuchfilter anfallende Filterstaub wird kontinuierlich ausgetragen, in einem Filterstaubsilo zwischengelagert und einer externen Rohstoffverwertung zugeführt.

Die Zugabe des Adsorptionsmittels erfolgt direkt in den Rohgasmischstrom vor Gewebefilter, wodurch bereits im staubbeladenen Rohgas eine Minderung der gasförmigen Schadstoffe erzielt wird. Die Abscheidung des beladenen Herdofenkokes erfolgt gemeinsam mit dem Filterstaub im Gewebefilter.



5  
Gesamtansicht der HOK-Dosiereinrichtung  
Overall view of the HOK dosing system



4  
Entstaubungsanlage im Elektrostahlwerk Esch-Belval  
Dust separation system at the Esch-Belval electric steel mill

### Verfahrenstechnik der HOK-Anlage

Sowohl aus verfahrenstechnischer Sicht als auch aus sicherheitstechnischer Sicht ist eine homogene Verteilung des HOK im staubbeladenen Abgas anzustreben. Um eine Entmischung des HOK im Abgasstrom zu verhindern, wurde die Position der Eindüsung in unmittelbarer Nähe des Filtereintritts, Bild 5, gewählt. Zur innigen Vermischung und gleichmäßigen Verteilung des HOK über den Querschnitt der Abgasleitung wird der HOK an mehreren Einblasstellen, die über den Umfang der Abgasleitung symmetrisch verteilt angeordnet sind, in den Gasstrom eingetragen. Die Einblaslanzen sind jeweils axial entgegen der Strömungsrichtung ausgerichtet, wodurch eine bessere Verteilung des Koksstaubes über den Kanalquerschnitt erzielt wird. Durch das Vorliegen eines homogenen und gleichzeitig turbulenten Gemisches werden darüber hinaus die Bedingungen für die Schadstoffabscheidung verbessert [5; 9; 10].

Die Anlieferung des HOK erfolgt in einem Silo-Lkw, der den HOK pneumatisch in ein geschlossenes 90-m<sup>3</sup>-Lagersilo, Bild 5, umschlägt. Hieraus wird je nach Bedarf ein Dosierbehälter befüllt, aus dem wiederum kontinuierlich die gewünschte Sorbensmenge gravimetrisch dosiert in die Förderleitung eingetragen wird.

### Sicherheitskonzept

Herdofenkoks ist auf Grund seines reaktionsträgen Verhaltens auch bei hohen Abgastemperaturen sicher einsetzbar. Voraussetzung hierfür ist, wie bei allen kohlenstoffhaltigen Sorbentien, die Einhaltung von Sicherheitsanforderungen zur Vermeidung von Brand- und Explosionsgefahren.

Bezogen auf den jeweiligen Anwendungsfall kann der Brand- und Explosionsschutz beim Einsatz von

HOK durch unterschiedliche Maßnahmen realisiert werden. Aus diesem Grund ist es erforderlich, jede Anlage, an der eine Eindüsung von Aktivkoksen/-kohlen zu installieren ist, hinsichtlich der konstruktiven und betriebsbedingten Gegebenheit in der Gesamtheit zu betrachten und die Sicherheitsmaßnahmen speziell darauf abzustimmen. Im Folgenden werden über allgemein gültige Aussagen zur Sicherheitstechnik hinaus Maßnahmen speziell für den Einsatz von HOK zur Abgasreinigung bei Elektrostahlwerken aufgezeigt.

Auf Grund der bei Elektroöfenanlagen vorliegenden Verfahrenstechnik wird der Brand- und Explosionschutz durch Kombination vorbeugender Maßnahmen, wie Inertisierung des HOK durch den Filterstaub, Ausschluss von wirksamen Zündquellen durch z. B. Funkeneintrag und Selbstentzündungsvorgängen des Filterstaubes sowie Begrenzung des HOK-Anteils im Filterstaub erreicht. Ein wesentlicher Punkt ist hierbei die Bewertung des Entzündungsverhaltens des Filterstaubes in Mischung mit kohlenstoffhaltigen Sorbentien, woraus in Einzelfällen eine Begrenzung des Kohlenstoffanteils erforderlich sein kann.

Bei der Verwendung von kohlenstoffhaltigen Sorbentien besteht bei der Anwendung in Abgasen grundsätzlich die Problematik der Entzündungsneigung, beschreibbar in unterschiedlichsten physikalischen Kennzahlen (vgl. VDI-Richtlinie 2263). Bei der trockenen Abgasreinigung im Flugstromverfahren ist man bislang davon ausgegangen, dass der Brandschutz mit einfachen Maßnahmen zu realisieren ist, ohne eine deutliche Einschränkung bei der Sorbenszugabe in Kauf nehmen zu müssen. So wurde angenommen, dass eine Mischung aus kohlenstoffhaltigen Sorbentien mit den in Abgasen metallurgischer Prozesse enthaltenen nicht brennbaren Stäuben eine Feststoffmischung ergibt, die weniger entzündlich ist als das reine Kohlenstoffprodukt für sich betrachtet. Hierbei hat sich allerdings herausgestellt, dass, abhängig von der Art und der Zusammensetzung des Prozessstaubes, eine Mischung aus katalytisch wirksamen Prozessstäuben und Aktivkohlen/-koksen eine höhere Entzündungsneigung aufweisen kann. Um derartige Gefährdungen auszuschließen, ist die Dosiermenge entsprechend den Sicherheitsanforderungen an den Betrieb der Filteranlage begrenzt.

Anlage	Gasdurchsatz · 1000 m <sup>3</sup> (STP)/h	HOK-Zugabe kg/h	Reingas ngTE/m <sup>3</sup>
<b>Ares</b>			
Werk Schifflingen	ca. 750	ohne	0,178 - 1,44
	ca. 750	100 <sup>1)</sup>	0,085 - 0,226 (Ø 0,144)
	ca. 750	35 <sup>2)</sup>	0,003 - 0,008 (Ø 0,006)
	ca. 750	25 <sup>2)</sup>	0,023 - 0,092 (Ø 0,047)
<b>Profilarbed</b>			
Werk Esch-Belval	ca. 850	ohne	0,072 - 0,722 (Ø 0,314)
	ca. 850	40 <sup>2)</sup>	0,007 - 0,032 (Ø 0,021)
Werk Differdingen	ca. 770	ohne	0,040 - 0,714 (Ø 0,336)
	ca. 770	50 <sup>2)</sup>	0,005 - 0,075 (Ø 0,025)
<b>Stahl Gerlafingen AG</b>	690	ohne	< 2,0
	690	15 <sup>2)</sup>	< 0,05
<b>Ugine-ALZ Genk</b>	ca. 840	20 <sup>2)</sup>	0,002 - 0,007

<sup>1)</sup> Einsatz HOK Standard (63 µm), <sup>2)</sup> Einsatz HOK Super (24 µm)

Dieser Sachverhalt konnte von RWE Power in Zusammenarbeit mit den luxemburgischen Stahlwerken für den HOK-Einsatz so weit geklärt werden, dass durch ein angepasstes Verfahrenskonzept derartige Betriebsstörungen mit HOK sicher ausgeschlossen werden. In Verbindung mit dem Ausschluss des Eintrags von wirksamen Zündquellen wird mit der reduzierten Entzündungsneigung des HOK/Prozessstaubgemisches eine zusätzlich und damit redundante Maßnahme zur Realisierung des Brandschutzes erreicht.

Wirksame Zündquellen im Hinblick auf die Brandgefahr können z. B. mit dem Abgas in das Filterhaus eingetragene Funken mit hohem Energiegehalt sein. Ein Problem, das für viele Anlagen oft auch deshalb relevant ist, weil mit dem Funkeneintrag Löcher in das Tuchfilter gebrannt werden, die zwangsläufig zu höheren Staubemissionen führen. Zur Vermeidung von unzulässigen Staubemissionsüberschreitungen sowie zur Vermeidung von Brandgefahr bei Einsatz der Flugstromadsorption ist oft der Einsatz von Funkenabscheidern unumgänglich.

Der Ausschluss von Selbstentzündungsreaktionen des Filterstaubes wird durch die konsequente Vermeidung großvolumetrischer Ablagerungen im Heißgas führenden Anlagenbereich sichergestellt.

Unter den v. g. Bedingungen, die mit relativ einfachen Mitteln erreichbar sind, ist ein jederzeit sicherer Betrieb von Flugstromadsorbern möglich. Dies wird durch die positiven Betriebserfahrungen bestätigt.

### PCDD/F-Minderung bei Einsatz von HOK

Bei umfangreich durchgeführten Messprogrammen wurden im Abgasstrom der Elektrolichtbogenöfen von Ares und Profilarbed Dioxin- und Furanemissionen von bis 1,44 ngTE/m<sup>3</sup> gemessen, und in der Fachliteratur sind sogar Werte bis 9,2 ngTE/m<sup>3</sup> dokumentiert [2; 3]. Die Höhe der PCDD/F-Emission wird hierbei durch

**6**  
PCDD/F-Minderung bei Zugabe von HOK (Auszug)  
PCDD/F reduction as a result of HOK addition (excerpt)

## Literatur

- [1] Jahrbuch Stahl 2004, Verlag Stahleisen GmbH, Stahlinstitut VDEh, Wirtschaftsvereinigung Stahl, Düsseldorf, 2004.
- [2] Erarbeitung von Anforderungen zur Emissionsbegrenzung für Dioxine und Furane, Bericht der Arbeitsgruppe des Unterausschusses Luft/Technik des Länderausschusses für Immissionschutz, April 1993.
- [3] Pütz, R.: Dioxinproblematik bei metallurgischen Prozessen der Stahlindustrie, Aachen, 1996 (Dr.-Ing.-Diss.).
- [4] Phillip, J. A.: Verringerung der Dioxinmission an Sinteranlagen, UBA-Abschlussbericht 50441-5/217, Dez. 2002.
- [5] Kersting, K.; Wirling, J.; Esser-Schmittmann, W.; Lenz, U.: stahl u. eisen 117 (1997) Nr. 11, S. 49/55 u. 150.
- [6] Werner, C.: Maitrise des émissions de micropolluants organiques au four électrique, La Revue de Métallurgie, ATS-JSI 1998.
- [7] Braunkohlenkoks – Herstellung und Einsatzmöglichkeiten, Informationsschrift der Rheinbraun Brennstoff GmbH.
- [8] Modolo, G.; Brodda, B.-G.; Dix, S.; Linse, G.: Erdöl Erdgas Kohle (1994) Nr. 4, S. 174/78.
- [9] Wirling, J.; Lang, H.-J.: Korrespondenz Abwasser, (1999) Nr. 1, S. 77/82.
- [10] Wirling, J. et al.: Implementation of process-integrated waste gas cleaning using activated lignite, AWMA, Kansas City, März 2001.
- [11] European Coal and Steel Community: Production and application of special coke for environmental purposes, Abschlussbericht ECSC 7220/PR-067.

die jeweilige Anlagentechnik sowie durch die Einsatzstoffe beeinflusst, Bild 6.

Die im Reingas mit Dosieraten von unter 30 mg/m<sup>3</sup> erzielbaren geringen PCDD/F-Emissionen verdeutlichen die hohe Adsorptionswirkung von HOK zur Abscheidung der im Abgas enthaltenen polychlorierten Dibenzo(p)dioxine (PCDD) und Dibenzofurane (PCDF). Selbst mit sehr geringen HOK-Dosiermengen können beachtliche Abscheidegrade mit Reingaswerten deutlich unter 0,1 ngTE/m<sup>3</sup> erzielt werden.

Der Vergleich der an der Schmelzofenanlage Schifflingen mit zwei verschiedenen HOK-Sorten im Reingas gemessenen PCDD/F-Konzentrationen zeigt den bereits einleitend angesprochenen Einfluss des Aufmahlungsgrades auf die Abscheideeffizienz. Gegenüber der Standardqualität mit einem mittleren Korndurchmesser von 63 µm konnte der Reingaswert bei reduzierter Dosiermenge mit dem hochfein aufgemahlten „HOK Super“ mehr als halbiert werden. Die Dosierate liegt bei lediglich 35 bzw. 25 mg/m<sup>3</sup>. Eine weitere Reduzierung dürfte – wie verschiedene Untersuchungen zeigten – vermutlich ohne erhebliche Einbußen der Reinigungsleistung nicht möglich sein. Hierbei ist zu bedenken, dass bei einer HOK-Dosierate von 30 mg/m<sup>3</sup> zwar theoretisch für die PCDD/F-Aufnahme mit der Sorbensmenge eine ausreichende Beladekapazität zur Verfügung steht, das HOK-Volumen jedoch nur ein Bruchteil des zu reinigenden Gasvolumens beträgt und somit die Kontaktwahrscheinlichkeit zwischen Schadstoffmolekül und Sorbensoberfläche die Abscheidung bestimmt, Bild 3.

Hinsichtlich der Einhaltung der PCDD/F-Grenzkonzentration bleibt anzumerken, dass neben der wirksamen adsorptiven Abscheidung der gasförmig vorliegenden Dioxine und Furane an HOK die sichere Abscheidung der partikelgebundenen Dioxine und Furane eine wesentliche Voraussetzung für die PCDD/F-Minderung ist. Die einwandfreie Funktion des Entstaubungsaggregates und das Vorliegen niedrigerer Staubemissionen sind eine grundsätzliche Voraussetzung für den erfolgreichen Einsatz der integrierten Flugstromadsorption, da bereits geringe Staubausträge zu einem Anstieg der PCDD/F-Gesamtemission führen.

### Verwertung des Filterstaubes

Der zudosierte HOK, der zusammen mit dem Filterstaub im Gewebefilter anfällt, bedingt einen Anstieg der Kohlenstoffkonzentration im aufzubereitenden Staub um in der Regel nicht mehr als 3 % Massenanteil. Die bei den Elektrostahlwerken praktizierte externe Aufbereitung mit Rückgewinnung der Wertstoffe wird hierdurch nicht beeinträchtigt, soweit das nachgeschaltete Aufbereitungsverfahren der Filterstäube auf Kohlenstoffmetallurgie basiert (wie z. B. das Wälzverfahren). Untersuchungen des Instituts für chemi-

sche Technologie des Forschungszentrums Jülich zeigen, dass die an HOK adsorbierten organischen Schadstoffe wie PCDD/F durch die hohen Bindungskräfte irreversibel an die HOK-Matrix gebunden sind und bei der thermischen Behandlung sicher zerstört bzw. katalytisch zersetzt werden [8].

### Betriebsverhalten

Die Inbetriebnahme der ersten an einem Elektroschmelzofen installierten Flugstromadsorptionsanlage war 1997 im Stahlwerk Schifflingen. Nachdem die ersten Messergebnisse zeigten, dass mit dem Standardprodukt Herdofenkoksstaub (HOK 63 µm) hinsichtlich der PCDD/F-Emission nur Gehalte knapp unter 0,1 ngTE/m<sup>3</sup> zu erzielen sind, wurde eine erhöhte Dosierate von ca. 150 mg/m<sup>3</sup> eingestellt. Hierbei kam es jedoch zu Glimmbrandschäden an den Filterschläuchen und an Staubablagerungen im Filtergehäuse. Die Ursache für diese Ereignisse konnte in der Reaktivität der Prozessfilterstäube gefunden werden, die in Mischung mit dem eingetragenen Kohlenstoff zu einer höheren Entzündungsneigung der Filterstaubmischung führen. Ausgelöst wurden die Glimmbrände möglicherweise durch aus der Direktabsaugung des Elektroofens mitgerissene Funken bzw. durch Selbstentzündungsreaktionen von größeren Staubansammlungen in den Austragstrichtern der Filteranlage. Durch den Wechsel der Sorbensart auf den hochfein aufgemahlten „HOK Super“, der durch die größere äußere Oberfläche eine geringe Dosierate erlaubt, konnten die Störungen bei verbesserter PCDD/F-Abscheidung behoben werden.

Folgende Erkenntnisse, die bei der Integration der Flugstromadsorption in Elektrostahlwerken grundsätzlich zu berücksichtigen sind, konnten aus diesen anfänglichen Störungen gewonnen werden:

- Durch die bei Elektroofenschmelzanlagen katalytisch wirksamen Filterstäube kann es bei erhöhten Abgastemperaturen und Funkenflug zur Entzündung der Filterstaubmischung und zu Schäden an den Filtertüchern kommen. Daher ist der Kohlenstoffanteil in der Filterstaubmischung begrenzt.
- Zur Vermeidung des Eintritts von glimmenden Partikeln in das Gewebefilter ist dem Gewebefilter ein Funkenabscheider vorzuschalten, der sicherstellt, dass der Abgasstrom technisch funkenfrei ist. In Verbindung mit der verringerten Entzündungsneigung durch die Begrenzung des Kohlenstoffanteils in der Filterstaubmischung ist damit eine zusätzliche Sicherheit zur Vermeidung von Glimmbränden gegeben. Des Weiteren wird hierdurch sichergestellt, dass durch Funkenflug verursachte Glimmbrandlöcher in den Filtertüchern nicht zu einem unzulässigen Staubaustritt in die Atmosphäre führen.
- Der Filterstaubaustrag bei den Austragstrichtern muss kontinuierlich erfolgen, d. h., großvolumetrische Staubansammlungen im Filterbereich sind

zu vermeiden. Deshalb wurden Füllstandssonden montiert, die unzulässige Staubsammlungen frühzeitig detektieren.

Nachdem die an der Elektroofenanlage im Werk Schiffingen hinsichtlich Anlagentechnik und -betrieb gewonnenen Erkenntnisse konsequent in die Praxis umgesetzt wurden und seitdem keine nennenswerten Betriebsstörungen mehr aufgetreten sind, kann festgestellt werden, dass sich die HOK-Technologie als zuverlässige und wartungsarme Technologie zur Minderung der PCDD/F-Emission in Elektrostahlwerken bewährt hat. Die vorliegenden Betriebserfahrungen mit den bisher gebauten fünf Anlagen sind durchweg positiv.

### Fazit

Mit dem Ziel einer weiter gehenden PCDD/F-Minderung entschloss sich die Ares S. A. 1997, in ihrem Elektrostahlwerk in Schiffingen, Luxemburg, erstmals eine adsorptive Flugstromanlage mit Herdofenkoks (HOK) nachzurüsten. Die Abgasreinigungsstufe wurde in die vorhandene Entstaubung integriert. Vor allem die Sicherheitstechnik und der Eintrag von HOK in große Abgasströme stellten dabei verfahrenstechnisches Neuland dar, womit die Profilarbed eine Vorreiterrolle

hatte. Insgesamt wird die Flugstromadsorption an HOK heute in fünf europäischen Elektrostahlwerken erfolgreich praktiziert. Aus den über mehrere Jahre gemachten Betriebserfahrungen lässt sich feststellen, dass sich die umgesetzte Verfahrens- und Sicherheitstechnik bewährt hat. Die verfahrensintegrierte Flugstromadsorption an HOK hat sich als ein technisch sicheres und gleichzeitig kostengünstiges Verfahren zur Minderung der PCDD/F-Emission bei Elektrostahlwerken herausgestellt. Der für die Dioxine und Furane vorliegende Grenzwert von  $0,1 \text{ ngTE/m}^3$  wird sicher unterschritten.

Mit der HOK-Technologie bietet sich für den Betrieb von E-Ofen-Anlagen auch die normalerweise wegen stärkerer Schadstofffreisetzung nicht praktizierte Fahrweise mit Schrottvorwärmung an, die auf Grund der besseren Wärmenutzung beim Schmelzprozess höhere Wirkungsgrade ermöglicht.

Mit Herdofenkoks als preiswertes Massensorbens in Verbindung mit der jahrzehntelangen Erfahrung von der RWE Power AG im Einsatz von Herdofenkoks im Umweltbereich liegt eine ganzheitliche und kostengünstige Lösung für die Realisierung eines innovativen Umweltschutzes in der Eisen- und Stahlindustrie vor. (S 31170)

*juergen.wirling@rwe.com*