



Emissionsminderung und Abfallvermeidung in einer Umschmelzanlage für Sekundäraluminium

1. Einführung

Die Herstellung von Aluminium durch Einschmelzen von aluminiumhaltigen Sekundärrohstoffen (Aluminiumschrott) zeigt, wie im Sinne einer nachhaltigen industriellen Entwicklung (Sustainable Development) natürliche Ressourcen durch Verwertung von nicht mehr gebrauchsfähigen Produkten geschont werden können. So ist bei der Erzeugung von Sekundäraluminium aus Aluminiumschrott nur ca. 10% der für die Primäraluminiumerzeugung erforderlichen Energie aufzuwenden. Außerdem kann der für die Primäraluminiumerzeugung eingesetzte, in der Natur vorkommende Rohstoff Bauxit geschont werden. Auf diese Weise können kostengünstige und hochwertige Aluminiumgußlegierungen hergestellt werden, die vorwiegend in der Automobil- und Elektroindustrie oder im Maschinenbau Abnehmer finden.

Die Erzeugung von Sekundäraluminium erfolgt in Aluminium-Umschmelzwerken häufig in Drehtrommelöfen unter einer Salzabdeckung. Eingeschmolzen werden Rohstoffe aus Fabrikationsabfällen aluminiumverarbeitender Betriebe (sog. Neuschrott), Schrotte aus dem Handel (sog. Altschrott) sowie Krätzen und Schlacken z.B. aus Gießereien. Die auf dem Markt erhältlichen Neu- und Altschrotte sind, je nach Herkunft und vorausgehender Nutzung, in unterschiedlichen Anteilen mit Kunststoffen, Lacken, (Alt-) Ölen, Fetten oder Schneidmitteln verunreinigt. Die Zurückführung der Aluminiumschrotte in den Wertstoffkreislauf durch Einschmelzen ist deshalb mit der Freisetzung von luftverunreinigenden Stoffen, wie Staub, gasförmigen anorganischen Chlor- und Fluorverbindungen, Kohlenmonoxid, Stickstoffoxiden und polychlorierten Dibenzodioxinen und -furanen (PCDD/F) verbunden. Der Emissionsminderung in Aluminium-Umschmelzwerken kommt deshalb besondere Bedeutung zu; besonderes Augenmerk richtet sich hierbei wegen deren Toxizität, Persistenz und Akkumulierbarkeit auf die Dioxine und Furane.

Die Freisetzung der PCDD/F und anderer Luftschadstoffe über den Luftpfad kann grundsätzlich durch geeignete primär- und insbesondere sekundärseitige emissionsmindernde Maßnahmen weitgehend minimiert werden. In einem bayerischen Sekundäraluminium-Umschmelzwerk wurde bereits 1992 mit Mitteln des Umweltbundesamtes und des Freistaates Bayern ein Pilotvorhaben zur Minderung der PCDD/F-Emissionen durchgeführt, das vom Bayerischen Landesamt für Umweltschutz (LfU) fachlich begleitet wurde. Die Ergebnisse des Pilotvorhabens zeigten, daß insbesondere durch die Zugabe eines Additivs (Gemisch aus Kalkhydrat und Aktivkoks) in den Abgaskanal der anzustrebende Emissionszielwert¹ für Dioxine und Furane von 0,1 ng TE/m³ deutlich unterschritten werden kann. Gleichzeitig wurde festgestellt, daß im Hinblick auf die Reduzierung der additivbedingten Filterstäube (Abfallvermeidung) eine Optimierung der eingesetzten Additivmengen erforderlich ist. Mit Mitteln des Bayerischen Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen (StMLU) wurde deshalb ein Untersuchungsprogramm mit dem Ziel durchgeführt, die Mindestadditivmenge zu ermitteln, mit der eine sichere Unterschreitung des PCDD/F-Emissionszielwertes sowie der festgelegten Emissionsbegrenzungen langfristig sichergestellt werden kann. Im folgenden wird über die Ergebnisse des Untersuchungsprogramms berichtet.

2. Verfahrensbeschreibung

Das Einschmelzen des Altaluminiums erfolgt bei der Fa. FMW in zwei mit Heizöl EL/Sauerstoff-Brennern beheizten Drehtrommelöfen unter einer Salzdecke, die sich i.w. aus Natrium- und Kaliumchloridsalzen zusammensetzt. Das in den Drehtrommelöfen geschmolzene Aluminium wird in einen Konverter überführt und dort legiert und ggf. raffiniert. Die Abgase der beiden Drehtrommelöfen und des Converters werden einer Abgasreinigungsanlage zugeführt, die im Rahmen des in 1992 durchgeführten Pilotvorhabens mit folgenden Komponenten ausgeführt wurde:

- Branntkalkdosierung
- Abgaskühler
- Gewebefilter I mit Filterstaubausschleusung
- Kalkhydrat/Aktivkoks-Dosierung (Additiv-Dosierung)
- Gewebefilter II mit Deagglomeration und Additivrückführung

¹ Siehe Ergebnisprotokoll der 43. Umweltministerkonferenz vom 24./25. November 1994 in Chemnitz

Die Branntkalkdosierung erfolgt aus Korrosionsschutzgründen zur Abscheidung der sauren Abgasbestandteile bereits vor dem Abgaskühler und blieb unverändert. Zur Entfernung der PCDD/F wurde neu ein Kalkhydrat/Aktivkoks-Gemisch (Aktivkoksanteil ca. 10%) zugegeben. Dazu wurde die bestehende einstufige Gewebefilteranlage (Gewebefilter I) um ein nachgeschaltetes zweites Gewebefilter (Gewebefilter II) erweitert. Die Additividosierung erfolgt vor dem nachgeschaltetem Gewebefilter II; um eine möglichst vollständige Ausnutzung des Additivs zu erreichen, wurde die Abgasreinigung so ausgeführt, daß das im Gewebefilter II abgeschiedene, noch unvollständig beladene Additiv in einem integrierten Kugelrotor deagglomert und anschließend vollständig vor das Gewebefilter I in den Rohgasstrom zurückgeführt wird. Die im Gewebefilter I abgeschiedenen Filterstäube werden vollständig aus dem Prozeß ausgeschleust und können bei der Erzeugung von Stahl verwertet werden. Ein Verfahrensschema der gesamten Anlage zeigt die Abbildung. Die technischen Daten der Abgasreinigung sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

Abb. : Verfahrensschema

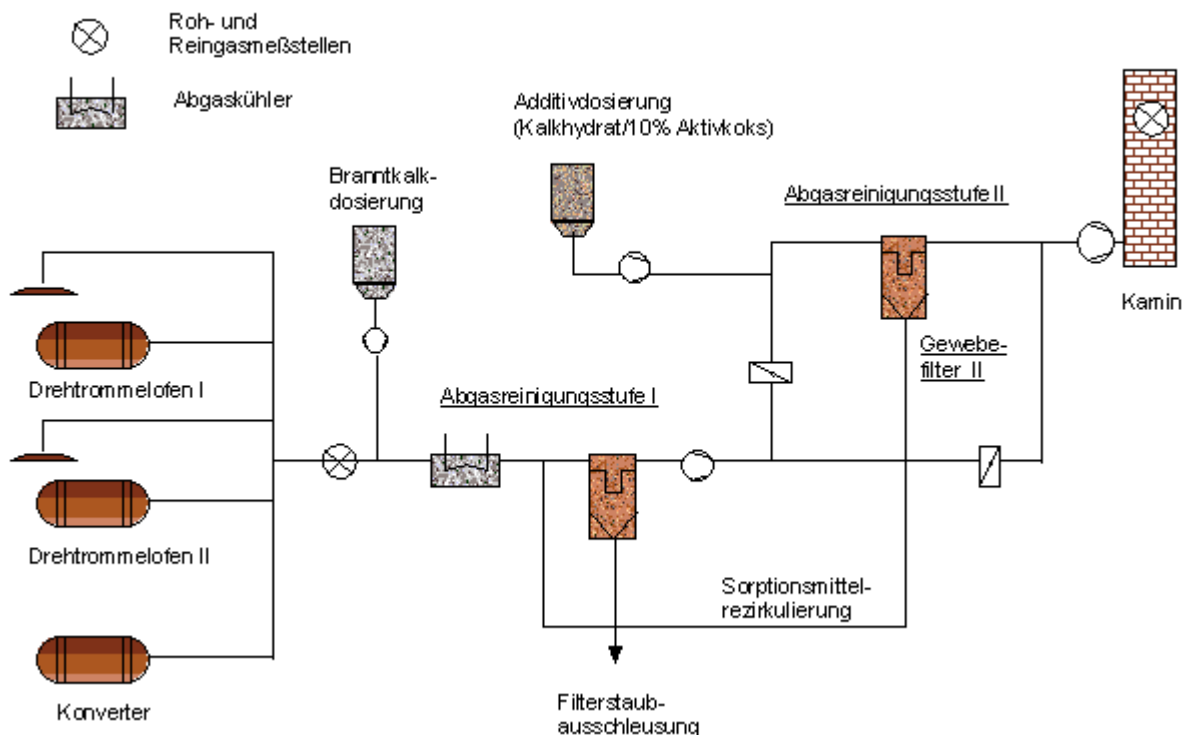


Tabelle 1: Technische Daten der Abgasreinigungsanlage

Gewebefilter	Gewebefilter I	Gewebefilter II
Anzahl Filterkammern:	4,5	3,5
Filterflächenbelastung:	0,8 m ³ /m ² min (bei Betriebsbedingungen)	1,0 m ³ /m ² min (bei Betriebsbedingungen)
Typ:	Schlauchfilter, 772 Stück, Polyesterfadefilz	Schlauchfilter, 582 Stück, Polyesterfadefilz
Abreinigung:	pneumatisch	pneumatisch
Besonderheiten:	-	Kugelrotor für die Filterstaubdeagglomeration
Reingasstaubgehalt:	< 20 mg/m ³	< 20 mg/m ³
Additivdosierung		
pneumatisch (aus Vorratssilos mit Austragsschnecken über ein Gebläse in die Austragsleitung)		
Förderleistung:	jeweils max. 1500 m ³ /h	

Mit der umgerüsteten Abgasreinigungsanlage konnten die PCDD/F-Emissionen der Umschmelzanlage erstmals auf einen Wert < 0,1 ng TE/m³ reduziert werden; dabei wurde der angestrebte Zielwert für PCDD/F mit der vom Hersteller des Additivs berechneten Additivmenge (25 kg/h) sowie mit einer demgegenüber reduzierten Additivmenge (20 kg/h) deutlich unterschritten (Tabelle 2). Ebenso wurden die für die Umschmelzanlage festgelegte Emissionsbegrenzungen deutlich unterschritten.

Tabelle 2: Ergebnisse der PCDD/F-Emissionsmessungen vor dem Untersuchungsprogramm

Sorptionsmittelmenge	Parameter	Rohgas (ng TE/m ³)	Reingas (ng TE/m ³)
Gewebefilter I : 5 kg/h Branntkalk	c (ng TE/m ³)	14,3 / 6,8 / 20,3	0,003 / 0,003 / 0,007
Gewebefilter II: 25 kg/h Additiv (1,5-1,6 g/m _n ³)	Q (µg TE/m ³)	104 / 47,5 / 150	0,114 / 0,043 / 0,054
Gewebefilter I: 5 kg/h Branntkalk	c (ng TE/m ³)	15,8 / 71,2 / 15,5	0,001 / 0,001 / 0,002
Gewebefilter II: 20 kg/h Additiv (1,2 g/m _n ³)	Q (µg TE/m ³)	125 / 551 / 121	0,024 / 0,014 / 0,037

3. Durchführung des Untersuchungsprogramms

Das Untersuchungsprogramm wurde in zwei Teilen mit jeweils umfangreichen Emissionsmessungen im Roh- und Reingas (zeitgleich) sowie Feststoffuntersuchungen (Filterstaub- und Stoffanalysen) durchgeführt. Den Umfang der Messungen zeigt die Tabelle 3. Auf die Ermittlung von Schwermetallen und SO₂ wurde verzichtet, da bei den bisher durchgeführten Messungen keine relevanten Emissionen festgestellt wurden. Im ersten Teil des Untersuchungsprogramms (Meßreihe A) wurde die Frisch-Additiv-Menge zunächst auf 16 kg/h (spezifische Additivmenge 1 g/m_n³) reduziert. Nach Auswertung der Ergebnissen der Meßreihe A sollten im zweiten Teil des Untersuchungsprogrammes (Meßreihe B) Messungen mit einer optimierten Frischadditivmenge durchgeführt werden. Mit der Durchführung der Messungen wurde ein nach §§ 26, 28 BImSchG zugelassenes Meßinstitut beauftragt. Die im Rahmen der Emissionsmessungen durchzuführenden Analysen für PCDD/F und PCB erfolgten durch das LfU.

Tabelle 3: Umfang der Emissionsmessungen, Filterstaub- und Stoffanalysen

Meßkomponenten	Rohgasmessung*	Reingasmessung*	Anzahl der Messungen	Probenahmedauer	Meßverfahren
Einzelkomponenten					
- PCDD/F	X	X	3	2,5 h	VDI 3499 Bl. 3
- dampf- oder gasförmige anorganische Chlorverbindungen, angegeben als HCl	X	X	6	0,5 h	VDI 3480 Bl. 1
- dampf- oder gasförmige anorganische Fluorverbindungen, angegeben als HF	X	X	6	0,5 h	VDI 2470 Bl. 1
- Staub		X	4	0,5 h	VDI 2066 Bl. 2
Kontinuierliche Messungen					
- Kohlenmonoxid	X	X	-	jeweils über die gesamte Ofenreise	VDI 2459 Bl. 6
- Gesamt-C	X	X	-		VDI 3481 Bl. 1 u. 3
- NO _x		X	-		VDI 2456 Bl. 6
Feststoffuntersuchungen je Meßreihe					
<ul style="list-style-type: none"> - Analyse des Gesamt-Chlorgehaltes und des PCB-Gehaltes einer repräsentativen Mischprobe der eingesetzten feuchten Aluminiumspäne - Ermittlung des PCDD/F-Gehaltes einer repräsentativen Filterstaub-Mischprobe 					

*Rohgas- und Reingasmessungen zeitgleich

Um die Vergleichbarkeit der Meßergebnisse sicherzustellen sowie die Betriebsweise der Umschmelzanlage bei möglichst maximalen Emissionen zu erreichen, wurde in beiden Meßreihen versucht, möglichst identische Schrottchargen (siehe Tabelle 4) mit hohem Verunreinigungsgrad (Kunststoff, Lack-, Öl- oder Fettanhaftungen) bei maximaler Schmelzleistung der Anlage einzusetzen. Die Schrottbeschaffung und der Schrotteinsatz wurde vom Betreiber entsprechend koordiniert.

Tabelle 4: Eingesetzte Schrotte

Aluminiumschrotte	Charakterisierung
Aluminiumspäne, getrocknet	Feuchte < 4%
Krätzen/Mischkrätzen	aus Gießereien
Aluminium, stückig	verunreinigt mit Folien, Lacken, z.B. Bleche
Aluminium-Blöcke Alfin	vorlegiert, nicht verunreinigt
Aluminium-Bleckpakete	in Paketen verpreßt, verunreinigt mit Lacken, Folien, Ölen
Aluminium-Shredder	verunreinigt, mit Kupferlitzen, Keramik, Gummi, Platinen
Angüsse	
Slippen	
Kupfer/Aluminiumringe	

4. Ergebnisse

Die Ergebnisse der Meßreihe A mit einer Zugabe von 5 kg/h Branntkalk vor dem Gewebefilter I und 16 kg/h Additiv vor dem Gewebefilter II sind in der Tabelle 5 als Mittelwerte der Halbstundenmittelwerte zusammenfassend angegeben. Zusätzlich enthält die Tabelle die jeweils ermittelten Maximalwerte in Klammern. Bei den Dioxinen und Furanen sind in der Tabelle die Ergebnisse der jeweiligen Einzelmessungen dargestellt. Die tatsächlich zugegebenen Additivmenge wurde durch Auslitern überprüft.

Tabelle 5: Ergebnisse der Meßreihe A

Sorptionsmittel- bzw. Additivmenge: 5 kg/h Branntkalk vor Gewebefilter I 16 kg/h Kalkhydrat/Aktivkoks (Aktivkoksanteil 10%) vor Gewebefilter II			
	Parameter	Rohgas	Reingas
a) diskontinuierlich ermittelte Parameter	<u>PCDD/F</u> c (ng TE/m ³) Q (µg/h)	16,6 / 30,3 / 10,7 125,8 / 231,5 / 79,5	0,015 / 0,008 / 0,007 0,24 / 0,13 / 0,11
	<u>HCl</u> c (mg/m ³) Q (g/h)	168 (246) 1272 (1840)	5,2 (8,8) 84,7 (144)
	<u>HF</u> c (mg/m ³) Q (g/h)	18,8 (40,9) 142 (312)	< 0,023 < 0,37
	<u>Staub</u> c (mg/m ³) Q (kg/h)	- -	1,5 (2,5) 0,02 (0,04)
b) kontinuierlich ermittelte Parameter	<u>Stickstoffoxide als NO₂</u> c (mg/m ³) Q (kg/h)	- -	171 (250) 2,76 (4,12)
	<u>Gesamt-C</u> c (mg/m ³) Q (kg/h)	19,5 (129,9) 0,15 (0,99)	4,2 (23,9) 0,13 (1,57)
	<u>CO</u> c (mg/m ³) Q (kg/h)	218 (1078) 1,65 (8,17)	132,5 (558) 2,07 (9,09)
c) Abgasparameter/ Prozeßdaten	Abgasvolumen, trocken (m _n ³ /h)	7.570	16.250
	Abgastemperatur (°C)	275 - 304	66 -79
	Sauerstoffgehalt (Vol %)	18,1 (20,1)	19,8 (20,7)
	Schmelzleistung - Alaluminium - Produkt	12,84 t/Ofenreise 11,0 t/Ofenreise	
d) Feststoffuntersuchungen	<ul style="list-style-type: none"> - PCDD/F-Gehalt der Filterstäube: 4599 ng TE/kg (bezogen auf die Trockensubstanz) - PCB-Gehalt Aluminiumspäne: 15,8 mg/kg - Chlor-Gehalt Aluminiumspäne: 12 mg/kg 		

Die Ergebnisse der Meßreihe A zeigten, daß im Vergleich zu den bisher vorliegenden Messungen keine signifikante Verschlechterung der Abscheidegrade bei HCl und den PCDD festzustellen ist (siehe auch Tabelle 7). Im zweiten Abschnitt des Untersuchungsprogramms wurde deshalb bei einer unveränderten Branntkalkzugabe von 5 kg/h die Additivzugabe auf 12 kg/h reduziert. Die Ergebnisse der Emissionsmessungen und Analysen der Meßreihe B sind in der Tabelle 6 zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 6: Ergebnisse der Meßreihe B

Sorptionsmittel- bzw. Additivmenge: 5 kg/h Branntkalk vor Gewebefilter I 12 kg/h Kalkydrat/Aktivkoks (Aktivkoksanteil 10%) vor Gewebefilter II			
	Parameter	Rohgas	Reingas
a) diskontinuierlich ermittelte Parameter	<u>PCDD/F</u> c (ng TE/m ³) Q (µg/h)	39,3 / 37,4 / 89,8 285 / 272 / 635	0,086 / 0,016 / 0,018 1,42 / 0,26 / 0,29
	<u>HCl</u> c (mg/m ³) Q (g/h)	266 (488) 1961 (3621)	2,6 (4,0) 42 (64)
	<u>HF</u> c (mg/m ³) Q (g/h)	8,6 (15,2) 62 (113)	< 0,23 < 3,7
	<u>Staub</u> c (mg/m ³) Q (kg/h)	- -	1,1 (2,1) 0,02 (0,03)
b) kontinuierlich ermittelte Parameter	<u>Stickstoffoxide als NO₂</u> c (mg/m ³) Q (kg/h)	- -	90,1 (139) 1,44 (2,2)
	<u>Gesamt-C</u> c (mg/m ³) Q (kg/h)	31,6 (99,8) 0,23 (0,74)	6,1 (39,9) 0,1 (0,68)
	<u>CO</u> c (mg/m ³) Q (kg/h)	196 (1175) 1,41 (8,69)	16 (60) 0,26 (0,95)
c) Abgasparameter/ Prozeßdaten	Abgasvolumen, trocken (m _n ³ /h)	7.216	15.956
	Abgastemperatur (°C)	215 - 370	45 -70
	Sauerstoffgehalt (Vol %)	17,1 (14,9 – 19,9)	19,2 (18,5 – 20,5)
	Schmelzleistung - Alaluminium - Produkt	12,70 t/Ofenreise 10,7 t/Ofenreise	
d) Feststoffuntersuchungen	<ul style="list-style-type: none"> - PCDD/F-Gehalt der Filterstäube: 9106 ng TE/kg (bezogen auf die Trockensubstanz) - PCB-Gehalt Aluminiumspäne: 35,8 mg/kg - Chlor-Gehalt Aluminiumspäne: 1398 mg/kg 		

Der Vergleich der Ergebnisse der beiden Meßreihen ergibt folgendes:

- Trotz der Bemühungen des Betreibers weitgehend identische Schrottchargen einzusetzen, zeigten sich bei den Stoffanalysen der eingesetzten Aluminiumspäne (Anteil am eingesetzten Schrott ca. 15%) in der Meßreihe B erheblich höhere PCB- (Faktor 2) und Chlorgehalte (Faktor 100). Die in der Meßreihe B rohgasseitig festgestellten erheblich höheren Dioxin/Furan- und HCl-Massenströme sowie die erheblich höhere PCDD/F-Beladung der Filterstäube ist deshalb wahrscheinlich mit der nicht gleichmäßigen Verunreinigung der Einsatzstoffe zu begründen.
- Die Unterschreitung des PCDD/F-Emissionszielwertes von 0,1 ng TE/ m³ ist auch bei einer deutlich reduzierten Additivzugabe von 12 kg/h sichergestellt. Für die PCDD/F wurden durchweg sehr hohe Abscheidegrade von i.d.R. 99,9 % ermittelt (siehe Tabelle 8).
- Die festgelegten Emissionsbegrenzungen für dampf- oder gasförmige anorganischen Chlorverbindungen, angegeben als Chlorwasserstoff, für Fluor und seine dampf- oder gasförmigen Verbindungen, angegeben als Fluorwasserstoff sowie für organische Stoffe, angegeben als Gesamt-C, wurden in allen Fällen deutlich unterschritten.
- Durch die stufenweise Reduzierung der Additivzugabe konnte keine signifikante Verschlechterung der Abscheidegrade für HCl und PCDD/F festgestellt werden. Dies gilt um so mehr im Hinblick auf die vergleichsweise hohe PCDD/F-Rohgasbeladung in der Meßreihe B.

Tabelle 7: Erzielte Abscheidegrade

Messung vom	15.12.1993	17.12.1993	25.10.1995	18.01.1996
Branntkalkmenge	5 kg/h	5 kg/h	5 kg/h	5 kg/h
Additiveinsatz - Menge - spezifische Menge	25 kg/h 1,5 - 1,6 g/m _n ³	20 kg/h 1,2 g/m _n ³	16 kg/h 1,0 g/m _n ³	12 kg/h 0,75 g/m _n ³
Abscheidegrade	Messung			
- PCDD/F	I II III 99,8 99,9 99,9	I II III 99,8 99,9 99,9	I II III 99,8 99,9 99,9	I II III 99,8 99,9 99,9
- HCl	96,4	97,9	93,3	97,1

5. Festlegung der Mindestsorptionismittelmenge

Die erforderliche Mindestsorptionismittelmenge wurde wie folgt ermittelt:

Der theoretische (stöchiometrische) Sorptionsmittelbedarf (S_{th}) zur Abscheidung der sauren Abgasbestandteile HCl und HF durch Kalkhydrat berechnet sich nach der VDI-Richtlinie 3928, Abgasreinigung durch Chemisorption, nach der Formel

$$S_{th} = \sum S_{th,i} = V \sum c_{i(Roh)} (z_i/z_s)(M_s/M_i)$$

mit:

V: Abgasvolumenstrom

z_i/z_s : Verhältnis der stöchiometrischen Faktoren von Sorptionsmittel zu abzuscheidender Komponente

M_s/M_i : Verhältnis der molaren Massen von abzuscheidender Komponente zu Sorptionsmittel

zu insgesamt ca. 17 kg/h. Die Berechnung wurde im Sinne einer Maximalabschätzung mit einer rohgasseitigen Abgasmenge von 8000 m_n³/h und den maximal gemessenen Rohgaskonzentrationen der Komponenten HCl (490 mg/m³) und HF (41 mg/m³) abzüglich der jeweils festgelegten Emissionsbegrenzung durchgeführt. Da mit dem gewählten zweistufigen Abgasreinigungskonzept mit Additivrückführung offensichtlich eine gute Ausnutzung des Additivs sichergestellt ist, ist nur ein geringer Additivüberschuß erforderlich, so daß bei der Fa. FMW die folgenden Mindestsorptionismittelmengen festgeschrieben wurden:

- Branntkalkdosierung vor dem Abgaskühler: 5 kg/h
- Additivdosierung vor dem Gewebefilter II: 14 kg/h (Aktivkoksanteil 10%).

Dies entspricht einer insgesamt zugeführten Kalkhydratmenge von 17,6 kg/h und einer spezifischen Additivmenge von 0,9 g/m_n³ Abgas.

6. Zusammenfassung

Die Ergebnisse des Untersuchungsprogramms zeigten, daß mit einer gegenüber den ursprünglich festgelegten Mindestadditivmengen deutlich reduzierten Additivzugabe (Gemisch aus Kalkhydrat und 10 Gew. % Aktivkoks) die Unterschreitung des in der 43. UMK formulierten Zielwertes für PCDD/F von 0,1 ng TE/m³ sowie der sonst festgelegten Emissionsbegrenzungen sichergestellt werden kann. Mit Hilfe der Ergebnisse des Untersuchungsprogramms konnte die Additivmenge von 20 kg/h auf 14 kg/h reduziert werden. Damit werden bei 200 Produktionstagen/Jahr die als besonders überwachungsbedürftige Abfälle eingestuften Filterstäube um eine Menge von 12 t jährlich reduziert.

Der niedrige Additivbedarf ist auf einen guten Ausnutzungsgrad des Additivs zurückzuführen, der insbesondere durch die

- Additivrückführung und Additivdeagglomeration in der zweistufig ausgeführten Gewebefilteranlage
- sowie die guten Reaktionsbedingungen für die Sorptionsvorgänge im Abgaskanal (z.B. Temperatur, Abgasfeuchte, Verwirbelung des Additivs)

erklärt werden kann. Besonders hervorzuheben ist in diesem Zusammenhang auch die hohe Abscheideleistung der zweistufigen Gewebefilteranlage, mit der im Untersuchungsprogramm Reingasstaubgehalte deutlich unter 10 mg/m³ (max. 4 mg/m³) erzielt wurden. Damit ist erfahrungsgemäß auch eine wirksame PCDD/F-Abscheidung sichergestellt.