

Internationaler Vergleich von PCDD/F-Grenzwerten und Dioxinminderungstechniken



DIPLOMARBEIT

VERFASST VON: Isabell Schmidt

**Durchgeführt an der Montanuniversität Leoben
Institut für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes**

Begutachter: o.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Werner Kepplinger

Betreuer: Dipl.-Ing. Alfred Friedacher

Leoben, Mai 2002

„Ich erkläre an Eides statt, dass die vorliegende Diplomarbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmitteln nicht benutzt und die den benutzten Quellen, wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche erkenntlich gemacht habe“.

Unterschrift
Isabell Schmidt

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung.....	5
Abstract.....	6
1. Einleitung.....	7
2. Dioxine und Furane – eine Einführung.....	8
2.1. Struktur.....	8
2.2. Stoffeigenschaften.....	10
2.3. Toxizitätsäquivalente.....	11
2.4. Bildungsmechanismen der Dioxine und Furane.....	12
2.4.1. „Kalte“ Bildung der PCDD und PCDF.....	12
2.4.2. Thermische Bildung der Dioxine und Furane.....	13
2.5. Bildungs- und Emissionsquellen der Dioxine und Furane.....	15
2.5.1. Prozesse und Produkte der Chlorchemie als Quellen für Dioxine und Furane.....	17
2.5.2. Thermische Prozesse als Eintragsquellen für Dioxine und Furane.....	18
2.6. Vorkommen der Dioxine und Furane in der Umwelt.....	20
2.6.1. Boden.....	20
2.6.2. Wasser und Sediment.....	20
2.6.3. Luft.....	21
2.6.4. Pflanzen.....	21
2.6.5. Tiere.....	22
2.7. Toxikologische Eigenschaften der PCDD und PCDF.....	22
2.7.1. Toxizität beim Menschen.....	23
3. Vergleich internationaler Regelungen und Grenzwerte bezüglich PCDD und PCDF..	25
3.1. Luft.....	25
3.1.1. Europa.....	25
3.1.1.1.Österreich.....	25
3.1.1.2.Deutschland.....	28
3.1.1.3.Frankreich.....	30
3.1.1.4.Schweden.....	30
3.1.1.5.Norwegen.....	31
3.1.1.6.Regelungen der Europäischen Union.....	31

3.1.2. USA.....	32
3.1.3. Japan.....	32
3.1.4. BAT.....	33
3.1.5. Zusammenfassung der Richtwerte/Grenzwerte für Abfallverbrennungsanlagen...	34
3.1.6. Zusammenfassung der Richtwerte/Grenzwerte für die Eisen- und Stahlindustrie..	35
3.1.7. Zusammenfassung der Richtwerte/Grenzwerte in verschiedenen Ländern- Luft...	37
3.2. Boden.....	39
3.2.1. Europa.....	39
3.2.1.1. Österreich.....	39
3.2.1.2. Deutschland.....	39
3.2.1.3. Frankreich.....	40
3.2.1.4. Schweden.....	40
3.2.1.5. Norwegen.....	41
3.2.2. USA.....	41
3.2.3. Japan.....	41
3.2.4. Zusammenfassung der Richt/Grenzwerte in verschiedenen Ländern - Boden.....	42
3.3. Wasser.....	43
3.3.1. Europa.....	43
3.3.1.1. Österreich.....	43
3.3.1.2. Deutschland.....	43
3.3.1.3. Frankreich.....	44
3.3.1.4. Schweden.....	44
3.3.1.5. Norwegen.....	44
3.3.2. USA.....	44
3.3.3. Japan.....	45
3.3.4. Zusammenfassung der Richt/Grenzwerte in verschiedenen Ländern – Wasser.....	45
3.4. Abfallstoffe.....	46
4. Technische Emissionsminderungsmaßnahmen.....	47
4.1. Primärmaßnahmen.....	47
4.1.1. Einsatzstoffbezogene Primärmaßnahmen.....	47
4.1.2. Feuerungstechnische Maßnahmen.....	48
4.1.3. Kesseltechnische Maßnahmen.....	48
4.1.4. Inhibierung.....	48
4.1.5. Verhinderung der de-novo-Synthese.....	49

4.2. Sekundärmaßnahmen.....	49
4.2.1. Einsatz von Staubfiltern.....	49
4.2.2. Sprühabsorber.....	50
4.2.3. Abgaswaschverfahren.....	50
4.2.4. Adsorptionsverfahren mit Aktivkoks/-kohle oder Herdofenkoks.....	50
4.2.4.1.Festbett- bzw. Wanderbettreaktor.....	51
4.2.4.2.Flugstromverfahren.....	52
4.2.4.3.Zirkulierende Wirbelschicht.....	53
4.2.5. Einsatz von Oxidationsmitteln.....	54
4.2.5.1.Oxidationskatalysator.....	54
4.2.5.2.Oxidation mit Wasserstoffperoxid.....	54
4.2.6. Zusammenfassung der Sekundärminderungsmaßnahmen.....	55
4.3. Dioxinminderung in Industrieanlagen – ein internationaler Vergleich.....	56
4.3.1. Abfallverbrennungsanlagen.....	56
4.3.1.1.BAT.....	56
4.3.1.2.Eingesetzte Verfahren in Österreich.....	58
4.3.1.3.Eingesetzte Verfahren in Deutschland.....	63
4.3.1.4.Eingesetzte Verfahren in Frankreich.....	69
4.3.1.5.Eingesetzte Verfahren in Schweden.....	72
4.3.1.6.Eingesetzte Verfahren in Norwegen.....	74
4.3.1.7.Eingesetzte Verfahren in den USA.....	76
4.3.1.8.Eingesetzte Verfahren in Japan.....	79
4.3.1.9.Zusammenfassung der eingesetzten Dioxinminderungsmaßnahmen.....	82
4.3.2. Sinteranlagen.....	85
4.3.2.1.BAT.....	85
4.3.2.2.Eingesetzte Verfahren in Österreich.....	86
4.3.2.3.Eingesetzte Verfahren in Deutschland.....	88
4.3.2.4.Eingesetzte Verfahren in Frankreich.....	89
4.3.2.5.Eingesetzte Verfahren in Schweden und Norwegen.....	89
4.3.2.6.Entwicklung der PCDD/F-Emissionen in Westeuropa.....	90
4.3.2.7.Eingesetzte Verfahren in den USA.....	91
4.3.2.8.Eingesetzte Verfahren in Japan.....	92
4.3.2.9.Zusammenfassung der eingesetzten Dioxinminderungsmaßnahmen.....	94
4.3.3. Eisen- und Stahlindustrie – EAF.....	95

4.3.3.1.BAT.....	96
4.3.3.2.Eingesetzte Verfahren.....	96
4.3.3.3.Eingesetzte Verfahren in Deutschland.....	98
4.3.3.4.Eingesetzte Verfahren in Frankreich, Schweden, Norwegen.....	99
4.3.3.5.Eingesetzte Verfahren in USA.....	99
4.3.3.6.Eingesetzte Verfahren in Japan.....	99
4.3.3.7.Zusammenfassung der eingesetzten Dioxinminderungsmaßnahmen.....	100
4.3.4. Produktion von Sekundärkupfer.....	101
4.3.4.1. BAT.....	101
4.3.5. Sekundäraluminium.....	102
4.3.5.1. BAT.....	102
4.3.6. Holzfeuerungsanlagen.....	104
4.3.6.1. BAT.....	105
5. Zusammenfassung.....	106
5.1.Internationale Grenzwerte – ein Vergleich.....	107
5.1.1. Luft.....	107
5.1.2. Boden.....	110
5.1.3. Wasser.....	111
5.1.4. Abfallstoffe.....	112
5.2.Internationale Dioxinminderungsmaßnahmen – eine Gegenüberstellung.....	113
5.2.1. MVA.....	113
5.2.2. Sinteranlagen.....	117
5.2.3. EAF.....	119
6. Schlußfolgerung	120
7. Abbildungs- und Tabellenverzeichnis.....	121
8. Symbole und Abkürzungen.....	124
9. Literaturverzeichnis.....	125

KURZFASSUNG

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit folgenden Fragestellungen:

1. Welche **Grenz/Richtwerte für Dioxine (PCDD/F)** existieren in verschiedenen Industriestaaten?
2. Welche technischen **Emissionsminderungsmaßnahmen** für PCDD/F werden in den verschiedensten Industriebereichen eingesetzt?
3. Welche **Umweltpolitik** hinsichtlich Dioxine wird in den einzelnen Staaten/Industrien betrieben?

Der internationale Vergleich erfasste europäische Staaten, die USA und Japan, stellvertretend für den asiatischen Raum. Verglichen wurden Grenzwerte und eingesetzte Dioxinminderungsmaßnahmen für die Medien Luft, Wasser, Boden und Abfallstoffe mit Schwerpunkt auf Abfallverbrennungsanlagen (MVA) und Anlagen in der Eisen- und Stahlindustrie.

1. Hinsichtlich der Grenzwerte für Luft kann festgestellt werden, dass die verglichenen Staaten einen Grenzwert von 0,1 ng I-TEQ/Nm³ für beinahe alle Anlagen anstreben, bzw. schon gesetzlich festgelegt haben. Eine Ausnahme bilden die USA, die noch höhere Grenzwerte (auch bei MVAs) haben. Für die anderen Medien existieren in den meisten Ländern kaum Grenzwerte.
2. Die technischen Emissionsminderungsmaßnahmen für die Industriebereiche unterscheiden sich in den einzelnen Ländern kaum, beinahe überall werden die vorgeschlagenen Best Available Techniques entsprechend den Reference Documents, welche von der EU erstellt wurden, bereits teilweise angewandt und mit ihnen die geforderten Grenzwerte erreicht. Vor allem die MVA wenden bereits ausgereifte Techniken an und es besteht beinahe kein Emissionsminderungspotential mehr.
3. Die Dioxinproblematik ist in Europa und auch in Japan sehr aktuell, wobei Österreich und Deutschland eine Vorreiterrolle hinsichtlich Grenzwerte und umgesetzter technischer Emissionsminderungsverfahren spielen. In den USA wird das Thema Dioxine in der Eisen- und Stahlindustrie, im Gegensatz zu den MVA's, als nicht aktuell angesehen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass in den Industriestaaten kaum Unterschiede sowohl bei den Grenzwerten für PCDD/F als auch bei den technischen Dioxinemissionsminderungsmaßnahmen bestehen. Eine Ausnahme bilden die USA, die

sowohl höhere Grenzwerte haben, als auch die Dioxinminderungsmaßnahmen nicht in allen Bereichen einsetzen.

ABSTRACT

This work tries to give an answer to following questions:

1. What are **the emission limit values for dioxins (PCDD/F)** in different countries like?
2. What kind of **measurements** are taken to minimize dioxin emissions from different sources?
3. What **policy regarding dioxins** do different countries have?

The work compares emission limit values and measurements against dioxins in Europe, USA and Japan for air, soil, water and waste material with focus on Waste Incineration Plants and the Iron and Steel Industry.

1. It can be said that all countries try to reach an emission limit value for air of 0,1 ng I-TEQ/Nm³ for all plants. The most countries already have passed this value into law. (Apart the USA that have higher emission limit values.) There are hardly any emission limit values for water, soil or waste material.
2. The measurements to minimize dioxin emissions are nearly the same in all countries (except the USA) and as recommended in the Best Available Techniques Reference documents written by the EU.
3. The countries in Europe, especially Austria and Germany, but also Japan are aware of the problems caused by dioxins which can be seen in very stringent emission limit values. The Iron and Steel Industry in the USA is currently considering the dioxin problem as irrelevant.

It can be said that not only the emission limit values but also the measurements that are taken to minimize the PCDD/F emissions are nearly the same in all countries (except the USA) as well as in all industries.

1. Einleitung

Dioxine sind organische Schadstoffe anthropogenen Ursprungs, die vor allem bei thermischen Prozessen entstehen.

Aufgrund ihrer schädlichen Umweltwirkung sind die Länder bestrebt, ihre Dioxinemissionen zu minimieren indem Richt- oder Grenzwerte eingeführt werden. Um diese zu erreichen müssen von der Industrie prozesstechnische Maßnahmen, oder wenn diese nicht ausreichen technische Emissionsminderungsverfahren installiert werden.

Das Ziel dieser Diplomarbeit ist die Istzustandsaufnahme der Situation in den Industriestaaten, wobei die Emissionsgrenzwerte der verschiedener Länder dargestellt werden . Dabei werden die Medien Luft, Wasser und Boden, sowie die bei den Verfahren eventuell anfallenden Abfallstoffe (Filterstäube, Flugaschen) betrachtet. Der Schwerpunkt der Arbeit liegt auf den Abfallverbrennungsanlagen (MVAs) sowie auf Anlagen der Eisen- und Stahlindustrie. Der internationale Vergleich erfaßt europäische Staaten sowie Japan, stellvertretend für den asiatischen Raum, und die USA.

Darüber hinaus werden die technischen Verfahren der einzelnen Industriebereiche in den verschiedenen Ländern aufgezeigt. Diese werden miteinander und mit den in der BAT ((Best available techniques from the EUROPEAN COMMISSION; Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) – Best Available Techniques Reference Documents)) vorgeschlagenen Technologien verglichen.

Es soll festgestellt werden, ob es Unterschiede in den eingesetzten Verfahren der verschiedenen „Kulturen“ gibt und ob mit diesen Technologien die geforderten Grenzwerte erreicht werden können.

2. Dioxine und Furane – eine Einführung

2.1. Struktur



Abbildung 2-1: Struktur des PCDD und des PCDF

Bei den sogenannten „Dioxinen“ handelt es sich um polychlorierte Dibenzo-p-dioxine (PCDD) und Dibenzofurane (PCDF). Die Bezeichnung „Dioxine“ stammt aus der Nomenklatur für Heterocyclen nach dem Hantzsch-Widman-Patterson-System und bezeichnet ein ungesättigtes Sechsringsystem mit zwei Sauerstoffatomen. Es hat sich jedoch eingebürgert, die Bezeichnung „Substanzklasse vom Dioxintypus“ oder einfach „Dioxine“ auch für chemisch ähnliche Stoffe zu verwenden.[1]

PCDD/F gehören zur Klasse tricyclischer, chlorierter, aromatischer Ether, d.h. sauerstofferknüpfter Phenylringe. Insgesamt existierten 75 PCDD- und 135 PCDF-Einzelverbindungen, wobei die große Anzahl der PCDF aus dem Fehlen einer zweiten Symmetrieebene im Molekül resultiert.

Molekülcharakterisierend ist die

- Anzahl der Chloratome (Chlor-Homologe) sowie ihre
- Stellung zueinander (Isomere), welche durch eine systematische Bezifferung und Numerierung wiedergegeben wird. [2]

Die allgemeine Summenformel lautet für:

- Polyhalogenierte Dibenzo-p-dioxine (PCDD): $C_{12}H_{8-x}O_2[Hal]_x$ für $x = 1-8$

- Polyhalogenierte Dibenzofurane (PCDF): $C_{12}H_{8-x}O[Hal]_x$ für $x = 1-8$

Tabelle 2-1: Anzahl der PCDD-Chlorhomologen und 2,3,7,8-Stellungsisomeren

Chlorierungsgrad	Anzahl der Isomere	Anzahl 2,3,7,8-chlorsubstituierter Isomere
1	2	-
2	10	-
3	14	-
4	22	1
5	14	1
6	10	3
7	2	1
8	1	1
Summe	75	7

Tabelle 2-2: Anzahl der PCDF-Chlorhomologen und 2,3,7,8-Stellungsisomeren

Chlorierungsgrad	Anzahl der Isomere	Anzahl 2,3,7,8-chlorsubstituierter Isomere
1	4	-
2	16	-
3	28	-
4	38	1
5	28	2
6	16	4
7	4	2
8	1	1
Summe	135	10

Bekanntester Vertreter dieser Stoffgruppe ist das 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin (2,3,7,8-TCDD), das im Jahre 1976 durch einen Chemieunfall als sogenanntes „Seveso-Gift“ bekannt wurde. Diese Verbindung zeichnet sich durch eine außergewöhnlich hohe Toxizität aus.

Neben diesen rein chlorierten Isomeren gibt es auch die poly-bromierten Dibenzo-p-dioxine (PBDD) und Dibenzofurane (PBDF), sowie gemischt chloriert-bromierte Isomere.

Durch die gemischt halogenierten Komponenten erweitert sich die Zahl der möglichen Dioxin- und Furan-Isomere auf weit über 1000. [1]

2.2. Stoffeigenschaften

Die PCDD und PCDF liegen in reiner Form bei 25°C als farblose, kristalline Festkörper vor. Sie zeichnen sich durch eine hohe Lipophilie, eine entsprechend geringe Wasserlöslichkeit und einen geringen Dampfdruck aus. Dampfdruck und Wasserlöslichkeit nehmen mit zunehmendem Chlorierungsgrad ab, während die Lipophilie zunimmt. Die Verbindungen sind weitgehend inert gegen Säuren und Laugen, chemisch reaktionsträge und thermostabil bis zu Temperaturen von etwa 700°C.

Tabelle 2-3 : Physikalische Eigenschaften, beispielhaft für 2,3,7,8-Dibenzo-p-dioxin

Schmelzpunkt	305 °C
Siedepunkt	447°C
Wasserlöslichkeit	8 – 200 ng/L (25°C)
Dampfdruck	2.0*10 ⁻⁷ Pa

Hinsichtlich thermodynamischer Daten läßt sich feststellen, daß die Kongenere der PCDD gegenüber vergleichbar substituierten PCDF deutlich niedrigere Standard-Bildungsenthalpien (ΔH_f^0) besitzen. Dies stellt einen Hinweis auf ihre höhere thermodynamische Stabilität dar. Die ΔH_f^0 nehmen außerdem für PCDD und PCDF mit zunehmendem Chlorierungsgrad ab. Innerhalb der verschiedenen Chlorierungsgrade gehören die 2,3,7,8-substituierten Kongenere meist zu den Komponenten mit den geringsten Werten von ΔH_f^0 . Dies deutet auf ihre besonders hohe Stabilität hin. [3]

2.3. Toxizitätsäquivalente

Trotz ihrer ähnlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften zeigen PCDD/F aufgrund ihrer verschiedenen Chlorsubstitutionsmuster ein stark unterschiedliches toxisches Verhalten. Für den Menschen sind besonders diejenigen Kongenere von Relevanz, die in den Stellungen 2,3,7 und 8 chlorsubstituiert sind, da sie das größte toxische Potential besitzen.

Zur Abschätzung des Risikos, das von PCDD/F-Gemischen ausgeht, hat sich das Konzept der Toxizitätsäquivalente (I-TEQ) durchgesetzt. Dabei wird die Wirkungsstärke eines Kongeners in Relation zu der des 2,3,7,8-TCDD, dem toxischsten Vertreter dieser Substanzklasse, angegeben, dessen Toxizitätsäquivalenzfaktor (TEF) mit 1 festgelegt wurde. Durch Multiplikation der gemessenen Konzentrationen des jeweiligen Kongeners mit dem entsprechenden TEF und anschließender Addition der so gewichteten Konzentrationswerte ergibt sich diejenige Konzentration, von der die gleiche toxische Wirkung ausgehen würde, wie von 2,3,7,8-TCDD.[2]

Tabelle 2- 4: Toxizitätsäquivalenzfaktoren für PCDD/F nach NATO/CCMS [4]

2,3,7,8-Cl ₄ DD	1
1,2,3,7,8-Cl ₅ DD	0,5
1,2,3,4,7,8-Cl ₆ DD	0,1
1,2,3,6,7,8-Cl ₆ DD	0,1
1,2,3,7,8,9-Cl ₆ DD	0,1
1,2,3,4,6,7,8-Cl ₇ DD	0,01
OCDD/Cl ₈ DD	0,001
2,3,7,8-Cl ₄ DF	0,1
1,2,3,7,8-Cl ₅ DF	0,05
2,3,4,7,8-Cl ₅ DF	0,5
1,2,3,4,7,8-Cl ₆ DF	0,1
1,2,3,6,7,8-Cl ₆ DF	0,1
1,2,3,7,8,9-Cl ₆ DF	0,1

2,3,4,6,7,8-Cl ₆ DF	0,1
1,2,3,4,6,7,8-Cl ₇ DF	0,01
OCDF/Cl ₈ DF	0,001
andere Cl _{4,5,6,7} DD/F	0

2.4. Bildungsmechanismen der Dioxine und Furane

Dioxine und Furane finden keine praktische Verwendung, und werden deshalb, im Gegensatz zu anderen Chlororganika(z.B.: PCB, DDT) auch nie im technischen Maßstab hergestellt. Sie werden hauptsächlich als unerwünschte und manchmal auch unvermeidbare Verunreinigungen aufgrund ihrer hohen Bildungstendenz und Stabilität im Spurenbereich (µg/kg) bei einer Vielzahl industrieller und thermischer Prozesse gebildet.

Grundsätzlich kann man zwischen „kalter“ und thermischer Bildung der PCDD/F unterscheiden. [3]

2.4.1. „Kalte“ Bildung der PCDD und PCDF

Allgemein entstehen Dioxinen bei chemischen Prozessen folgender Art in der angegebenen Prioritätenfolge:

- Prozesse zur Herstellung von Chlorphenolen und Folgeprodukten
- Prozesse zur Herstellung von Chlorbenzolen
- Synthese aliphatischer Chlorverbindungen
- Prozesse mit chlorhaltigen Zwischenprodukten
- Prozesse mit anorganischer Chlor-Chemie
- Prozesse unter Verwendung chlorierter Katalysatoren und Solventien

Weiterhin nachgewiesen ist die Bildung von PCDD und PCDF beim Bleichen von Zellstoff und Papier im ng/kg-Bereich, sowie bei der Chlorung von Trinkwasser im pg/L-Bereich. Die Environmental Protection Agency (EPA) hat eine Liste derjenigen Stoffe zusammengestellt, bei deren technischen Herstellung mehr als 500 kg I-TEQ/a Dioxine gebildet werden können. Hervorgehoben seien

- Di-, Tri- und Pentachlorphenol (PCP)

- Polychlorierte Biphenyle (PCB)
- Hexachlorbenzol (HCB)
- Hexachlorophen
- Chlornaphtaline

Diese Stoffe können PCDD/F sowohl bei ihrer Herstellung bilden, als auch in den Endprodukten enthalten. [1]

Die Hauptbildungswege der „kalten“ Bildung unterteilen sich wie folgt: [3]

- **Bildung durch chemische Reaktionen bei niedrigen Temperaturen (< 300 °C)**

Eine solche Reaktion stellt zum Beispiel die Kondensation von ortho-halogensubstituierten Phenolen im alkalischen Medium dar. Technisch halogenierte Phenole können demzufolge beträchtliche Verunreinigungen an PCDD enthalten. (z.B. Pentachlorphenol als Fungizid)

- **Bildung durch photochemische Reaktionen**

Zu diesen Reaktionen zählen insbesondere Reaktionen mit Licht im UV-Wellenlängenbereich. Zur Bildung von PCDD kann es zum Beispiel durch:

- Photolyse von halogenierten ortho-Phenoxyphenolen oder durch
- Photolyse von Halogenphenolen und Alkaliphenolaten kommen.

PCDF werden z.B. durch :

- Photolyse von halogenierten Biphenylen oder durch
- Photolyse von Halogenbenzolen und Phenol gebildet.

- **Bildung durch industrielle Chlorierungs- und Bleichprozesse**

- Chlorbleichprozesse: z.B. Chlorierung der Grundkörper Dibenzo-p-dioxin und Dibenzofuran
- Chloralkali- Elektrolyse

2.4.2. Thermische Bildung der Dioxine und Furane

Nach heutigem Kenntnisstand ist bei jeder unvollständigen Verbrennung in Gegenwart von Chlorverbindungen mit der Bildung von PCDD/F zu rechnen. Die Bildungsmechanismen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Entstehung von PCDD/F aus verwandten chlorierten Vorläufersubstanzen (z.B. PCBs, PCPs) durch homogene Gasphasenreaktionen im Temperaturbereich von 300 bis 800 °C.
2. Bildung von PCDD/F aus nichtchloriertem organischen Material in Gegenwart einer Chlorquelle und einem geeigneten (Metall-)Katalysator in Stäuben bei Vorhandensein von Sauerstoff im Temperaturbereich von ca. 250 bis 550 °C (de-novo-Synthese) [5]

Die Bildung der Dioxine durch die **de-novo- Synthese** wird heute allgemein als der wichtigste Reaktionsweg der thermischen Bildung der PCDD/F gesehen. Sie ist durch eine bevorzugte Bildung thermodynamisch besonders stabiler Molekülanordnungen charakterisiert. Neben der Temperatur ist auch die Art und Menge des Precursors (Vorläufersubstanz) für das Reaktionsgeschehen prägend.

Der Aufbau der PCDD/F findet prinzipiell über Cyclisierungsreaktionen von halogenierten Grundbausteinen oder über zumeist heterogen-katalysierte Halogenierungsreaktionen der aromatischen Zwischen- und Endprodukte statt.

Bei Temperaturen unterhalb 350 °C waren die gebildeten PCDD eindeutig von den Ausgangsverbindungen bestimmt (Kondensationsreaktion), während bei höheren Temperaturen (440 °C) durch zusätzlich ablaufende Isomerisierungen oder durch zusätzliche radikalische Chlorierung die vollständige mögliche Kongenerenvielfalt der PCDD und PCDF erhalten wurde. Die 2,3,7,8-substituierten PCDD treten innerhalb der Homologengruppen in charakteristisch hohen Gehalten auf. [3]

Tabelle 2- 5: Einflußfaktoren bei der Bildung von PCDD/F bei Verbrennungsprozessen [6]

Einflußfaktor	bei Bildung über Precursors	bei Bildung über de-novo-Synthese
Reaktanten	aromatische Substanzen	makromolekulare C-Strukturen
Reaktionsweg	Gasphasenreaktion	Grenzfläche Gasphase/Partikeloberfläche (z.B. Flugasche)
Reaktionszeit	ca. 0-20 min	ca. 2-4 h
Reaktionsort	Nachbrennzone, Wärmetauscher	Wärmetauscher, Staubabscheidung, Abgaskanal
Temperaturbereich	300 – 800 °C	250 – 550 °C
Katalysator	-	Cu ⁺ , Cu ²⁺ , Fe ³⁺ , ...
Chlorquelle	anorg. und org. Cl-Verbindg.	anorg. und org. Cl-Verbindungen
Atmosphäre	O ₂ in Verbrennungsluft nicht erforderlich	O ₂ in Verbrennungsluft erforderlich ($\lambda > 1$), H ₂ O begünstigt PCDD/F Bldg

2.5. Bildungs- und Emissionsquellen der Dioxine und Furane

Dioxine und Furane können aus:

- **primären**
 - thermische Prozesse
 - chemische Prozesse oder
- **sekundären**
 - z.B. Remobilisierung aus Mülldeponien, aus kontaminierten Gebieten, ...

Quellen emittiert werden.

Damit eine vorliegende Dioxinbelastung einer der vielen möglichen Quellen zugeordnet werden kann, ist es notwendig, einen Mustervergleich zwischen verschiedenen Proben durchzuführen.

Dabei sollten folgende Beurteilungskriterien verwendet werden:

1. Verhältnisse der Gesamtsummen der PCDD/PCDF zueinander
2. Halogen-Homologenverteilung aller Halogenierungsgrade ($Hal_1 - Hal_k$) der PCDD/PCDF (Homologen-Profil)
3. Isomerenspezifische Verteilung der Kongenere aller Halogenierungsgrade (Isomeren-Muster)
4. Muster quellentypischer PCDD/PCDF-Kongenere für unterschiedliche Halogenierungsgrade (Indikator-Kongenere)
5. Muster der 2,3,7,8-substituierten Kongenere der PCDD/PCDF
6. Toxische Äquivalenzkonzentration (I-TEQ-Wert)

Das „Dioxinmuster“ einer Probe kann jedoch aus verschiedenen Einträgen primärer Emissionsquellen bestehen. Dies ist zum Beispiel bei quellfern genommenen Umweltproben

wie Böden, Sedimenten oder Luft der Fall, da sich hier die Beiträge verschiedener Quellen mit einer schon vorhandenen Hintergrundbelastung summieren können.[4]

Tabelle 2- 6: Primäre und sekundäre Emissionsquellen für PCDD/F [7]

PRIMÄRQUELLEN
Energieerzeugung und –umwandlung
Kraftwerke Blockheizwerke Raffinerieanlagen
Feuerungsanlagen
Gewerbliche und industrielle Feuerungsanlagen Hausbrand, Land- und Fortswirtschaft
Produktion
Metallindustrie
Sinteranlagen Erzeugung von Eisen und Stahl Gewinnung von Kupfer Gewinnung von Aluminium Gewinnung von Nichteisenmetallen Gießereien
Baustoffe
Herstellung von Zement und Brennen von Kalk Ziegel und Feinkeramik Glasherstellung Asphaltmischanlagen
Chemische Industrie
Chlorherstellung und anorganische Chlorverbindungen Herstellung von organischen Chlorverbindungen Pestizide Herstellung von persistenten chlororganischen Verbindungen Zellstoffbleiche Imprägnierung von Holz
Lebensmittel und pflanzliche Produkte
Räucheranlagen Trocknung von Grünfütter, Kaffeeröstereien
Abfallbehandlung und –entsorgung
Hausmüllverbrennung Sondermüllverbrennung Klärschlammverbrennung Verbrennung von Spitalsmüll und industriellen Abfällen – Pyrolyseanlagen Altölverbrennung Deponiegasverbrennung Abfackeln von Raffinerierestgasen und in der chemischen Industrie
Einäscherungsanlagen
Verkehr
Sonstige Primärquellen
Strohverbrennung Brände
SEKUNDÄRQUELLEN

Entweichen aus Deponiekörpern Anwendung von dioxinhaltigen Pestiziden Ausbringen von kontaminiertem Kompost und Klärschlamm

2.5.1. Prozesse und Produkte der Chlorchemie als Quellen für Dioxine und Furane

PCDD/PCDF können bei bestimmten Produktionsprozessen, an denen halogenorganische Verbindungen beteiligt sind, entstehen. Der Eintrag der PCDD/PCDF in die Umwelt kann vor allem über das Produkt und/oder über die Produktionsreststoffe erfolgen. In Folge wurden viele chemische Verfahren, bei denen Dioxine und Furane zum Beispiel als Verunreinigungen anfallen, modifiziert, eingestellt oder sogar verboten.

Insbesondere wurden folgende Prozesse identifiziert [5] :

- die Produktion von 2,4,5-Trichlorphenol und anderen Chlorphenolen
Anwendung z.B. als Fungizide, Herbizide, Insektizide, Mineralölzusatz
Als hauptsächliches Nebenprodukt entsteht bei diesem Prozess 2,3,7,8-TCDD
- die Produktion von Pentachlorphenol (PCP)
- die Produktion von polychlorierten Biphenylen (PCB)
PCBs waren regelmäßig mit PCDD/F verunreinigt; darüber hinaus sind Brände mit PCB-Beteiligung (Kondensatoren und Transformatoren) Furan- und Dioxinquellen.
- Zellstoff- und Papierherstellung
Als nicht unerhebliche Quelle wurde vor einigen Jahren die Chlorbleichung bei der Sulfatzellstoff- und Papierherstellung erkannt. Daraufhin wurde in den meisten Länder die Chlorbleiche verdrängt.(z.B. durch das Sauerstoffbleichverfahren unter Einsatz von H_2O_2)
- Flammschutzmittel für Kunststoffe
Polybromierte Diphenylether, Bromphenole und polybromierte Biphenyle, die als Flammschutzmittel für Kunststoffe verwendet werden, können aus dem

Herstellungsprozess polybromierte Dibenzofurane (PBDF) enthalten, die dann aus den Produkten freigesetzt werden können. Falls flammenschutzmittelhaltige Kunststoffe in Brand geraten, können sich hohe Bildungsraten von PBDF ergeben.

- Farbstoffherstellung
Farbstoffherstellung mit Einsatz von Chlorverbindungen als Hilfsstoffe: Phthalocyaninfarbstoffe und Bisazinfarbstoffe enthalten PCDD/PCDF. (bei letztgenannter Gruppe ist Chloranilin der Ausgangsstoff für die Synthese)
- Vinylchloridherstellung

2.5.2. Thermische Prozesse als Eintragsquellen für Dioxine und Furane

- Müllverbrennungsanlagen (MVAs)
 - Eintrag von Dioxinen und Furanen von außen durch den Müll in die Anlage
 - de-novo-Synthese in der NachverbrennungszoneDie Dioxin-Rückstände können gasförmige Emissionen sein (Rauchgase), oder feste Verbrennungsrückstände (Flugaschen aus Elektrofiltern, Schlacken)
- Energieerzeugung und –umwandlung
Dioxinemissionen aus mit fossilen Brennstoffen befeuerten kalorischen Kraftwerksanlagen können generell als gering angesehen werden. Grund dafür ist einerseits der geringe Chlorgehalt der Brennstoffe und andererseits der Überschuß an Schwefel gegenüber Chlor. (folgende Konkurrenzreaktion verbraucht das molekulare Chlor [3] :
$$\text{Cl}_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_3 + 2 \text{HCl}$$
$$\text{SO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{HSO}_3\text{Cl} \text{)}$$

- Primäre Metallerzeugung aus Erzen
 - Verhüttung von Nickel und Magnesium
Röstreduktionsverfahren: chlorhaltige Zuschläge, Kohle, 700-800°C;
Umwelteintrag der PCDD/F vor allem über das Abwasser

 - Verhüttung von Kupfer : „Kieselrot“
Röstlaugverfahren: Natriumchlorid, Bitumen als Verunreinigung im Kupferschiefer
450-600°C;
Kontamination mit PCDD und PCDF im Schlackenmaterial

- Sekundäre Metallerzeugung und Metallrückgewinnung
 - Stahlerzeugung
Verunreinigungen des eingesetzten Schrottes mit chlorhaltigen Materialien (PVC, Schneidöle);
PCDD/F im Flugstaub, Rauchgasen

 - Rückgewinnungsprozesse von Nichteisenmetallen
z.B. Aluminium, Kupfer, Zink;
halogenhaltige Beimengungen oder Zuschläge, PVC-Kabel;
Dioxine und Furane in der Flugasche, Rauchgasen

- Hausbrand, Land- und Forstwirtschaft
Die Kleinf Feuerungsanlagen, die mit Holz oder Kohle befeuert werden ergeben durch oftmals nicht optimale Verbrennungsbedingungen sowie teilweise auch durch den Einsatz von vorbehandeltem Holz und chlorhaltigen Abfällen insgesamt ein sehr hohes Dioxinsemissionspotential.[7]

- Verkehr
Für die de-novo-Synthese der Dioxine und Furane in Verbrennungsmotoren stellten die Kohlenwasserstoffe des Kraftstoffes die Kohlenstoffquelle dar, und die als Treibstoffzusätze verwendeten Scavenger 1,2-Dichlorethan und 1,2-Dibromethan die Halogenquelle.

Seit dem Verbot verbleiter, scavengerhaltiger Benzine nehmen die Dioxinemissionen ab.

- Andere Quellen
 - z.B. - Brände (anthropogenen oder natürlichen Ursprungs)
 - Krematorien

2.6. Vorkommen der Dioxine und Furane in der Umwelt

2.6.1. Boden

Aufgrund der schlechten Wasserlöslichkeit der PCDD/F kommt es im Boden zu einer starken Adsorption an organische Bodenbestandteile. Dies bewirkt auch eine geringe Mobilität der Dioxine, so daß der Großteil davon in den oberen Bodenschichten (0 – 10 cm) verbleibt und der Transport in tiefere Bodenschichten in der Regel sehr langsam erfolgt . Die Persistenz der Dioxine im Boden geht in den Bereich von Jahrzehnten [3].

Neueinträge an PCDD/F werden vor allem durch atmosphärische Deposition wie:

- Nasse Deposition (Auswaschen, Ausregnen)
- Trockene partikuläre Deposition (Fall out)
- Gas-Deposition

verursacht.

Aufgrund eintragsmindernder Maßnahmen (z.B. Frachtbeschränkungen) sind die Einträge durch Klärschlamm, Dünger oder Pflanzenschutzmittel in den modernen Industriestaaten nicht mehr von großer Bedeutung [8].

2.6.2. Wasser und Sediment

Wegen der geringen Wasserlöslichkeit von PCDD/F besteht eine starke Tendenz zur Geoakkumulation in Sedimenten und Böden [9].Gelangen PCDD/F in die Hydrosphäre (entweder durch Eintrag aus der Atmosphäre: nasse oder trockene Deposition, oder durch kontaminierte Abwässer industrieller oder häuslicher Einleiter) adsorbieren sie, aufgrund ihrer

hohen Lipophilie an den Schwebstoffen der Gewässer und gelangen schließlich in die Sedimente.

Diese sind wegen der dort bestehenden, vernachlässigbaren Tendenz zur Remobilisierung, Photolyse oder biotischen Abbau als potenzielle Senken für PCDD/F aufzufassen [3].

2.6.3. Luft

Der direkte Eintrag von Dioxinen und Furanen in die Atmosphäre erfolgt hauptsächlich aus thermischen Emissionsquellen (siehe Kapitel 2.5.). Sie können in der Luft sowohl partikelförmig (an Aerosolpartikel adsorbiert) oder gasförmig vorliegen. Dies ist vom Halogenierungsgrad, der Außentemperatur und der Partikeloberfläche abhängig.

Der Austragsprozeß aus der Atmosphäre ist von den Eigenschaften der Moleküle, ihrer physikalischen Form und dem Zustand der Troposphäre abhängig.

Wie schon in 2.6.1. beschrieben, gibt es folgende Austragswege:

- Nasse Deposition

Austrag sowohl gas- als auch partikelförmig vorliegender Komponenten

- Auswaschen: Austrag der in der Gasphase befindlichen Substanz nach Verteilung in wässrige Phase
- Ausregnen: Physikalische Entfernung eines Anteils der an Partikel adsorbierten Substanz durch Regewasser

- Trockene partikuläre Deposition

Sie beschreibt den Austrag partikulär gebundener Substanzen durch direktes Absetzen (Fall out)

- Gas-Deposition

Der nicht Partikel-gebundene Anteil unterliegt der Deposition in der Grenzschicht Atmosphäre/Oberfläche (Bewuchs oder Wasser) [3].

2.6.4. Pflanzen

Aufgrund der starken Bindung der Dioxine und Furane an die Bodenpartikel erfolgt die Aufnahme derselben über das Wurzelwerk nur in sehr geringem Maße. Der Haupteintragsweg besteht in der Aufnahme gasförmig oder partikel-gebunden vorliegender Dioxine aus der Atmosphäre und anschließender Anreicherung in lipophilen Kompartimenten der Pflanze [3].

2.6.5. Tiere

Die Dioxine werden hauptsächlich über die Nahrung aufgenommen. Im Gegensatz zu den 2,3,7,8-substituierten Dioxinen, die sich aufgrund ihrer hohen Lipophilie in tierischem Fettgewebe anreichern, werden die anders substituierten Kongenere deutlich schneller metabolisiert und somit rascher aus dem Organismus ausgeschieden.

Je höher die Stellung der Spezies innerhalb der Nahrungskette ist, desto höher ist auch der Gehalt an Dioxinen [3].

2.7. Toxikologische Eigenschaften der PCDD und PCDF

Die Dioxine und Furane besitzen einige Eigenschaften, aufgrund deren sie in toxikologischer Hinsicht besonders beachtet werden müssen:

- Sie sind aufgrund ihrer hohen Stabilität gegenüber chemischen und biologischen Abbaureaktionen sehr persistent.
- Ihre geringe Wasserlöslichkeit und gleichzeitige hohe Lipophilie führen zu einer hohen Biokonzentration in der Nahrungskette – bis zum Menschen
- Die 2,3,7,8-substituierten Kongenere besitzen eine hohe akute wie auch chronische Toxizität.

Die Belastung des Menschen erfolgt in der Regel nahezu ausschließlich über die Nahrung (ca. 95 % an der Gesamtaufnahme) Eine zusätzliche Belastung kann sowohl über berufliche Exposition als auch durch Kontamination über Unfälle erfolgen.

Die Aufnahme von Dioxinen in den Organismus ist über folgende Wege möglich [3] :

- Nahrung (oral)

Die mittlere tägliche Aufnahme in den Industriestaaten beträgt ca. 70 pg I-TEQ/Tag, das entspricht ca. 1 pg I-TEQ/kg Körpergewicht/Tag [10].

- Lunge (pulmonal)

Ungefähr 5 % der Gesamtaufnahme an PCDD/F erfolgt über die Lunge. Das entspricht ca. 2-6 pg I-TEQ/Mensch/Tag. Wenn die PCDD/F in partikelgebundener Form auf lungengängigen Partikeln vorhanden ist, ist die Aufnahme besonders gut möglich. Bei Rauchern kann die Aufnahme erhöht sein. (gebildete Menge PCDD/F je Zigarette: ca. 0,1 pg I-TEQ)

- Haut (perkutan)

Die Aufnahme durch die Haut spielt vor allem bei stark exponierten Personen eine Rolle. Ansonsten beträgt die perkutane Resorption nur ca. 1 % am Gesamtanteil der PCDD/F-Aufnahme.

Das Hauptzielorgan beim Menschen ist das Fettgewebe, wo das PCDD/F jedoch weitgehend inaktiv ist. Erst bei erneuter Freisetzung aus dem Fettgewebe ist mit toxischen Effekten zu rechnen.

Die biologische Halbwertszeit des 2,3,7,8-TCDD im Menschen beträgt 6 – 10 Jahre.

2.7.1. Toxizität beim Menschen

Die Toxizität kann in „akute“ und „chronische“ unterschieden werden, wobei die Symptome einer akuten Toxizität nach einer kurzzeitigen Exposition mit sehr hohen Dosen auftraten (untersucht vor allem nach Industrieunfällen), und eine länger andauernde Einwirkung geringer Dosen Symptome einer chronischen Toxizität nach sich zieht.

1. Akute Toxizität – Wirkung

- Chlorakne (Hauterkrankung besonders an Gesicht und Oberkörper)
- Stoffwechselstörungen (Schädigungen der Leber, Störungen im Magen-Darm-Trakt)
- Neurologische Störungen (Kopfschmerzen, Erbrechen, Depressionen, Schlafstörungen)
- Immuntoxische Effekte (Veränderungen der Schilddrüse, Beeinträchtigung der Immunfunktion)

2. Chronische Toxizität – Wirkung

- Karzinogene Wirkung (erhöhtes Auftreten verschiedener Krebsarten)
- Enzyminduzierende Wirkung
- Reproduktionstoxische Wirkung (Schädigungen von Embryonen und Feten)
- Beeinflussung des Hormonhaushaltes

3. Vergleich internationaler Regelungen und Grenzwerte bezüglich PCDD und PCDF

In allen Industriestaaten existieren Regelungen bezüglich der Dioxine und Furane, die folgende Punkte zum Ziel haben:

- wichtige Quellen der Dioxinbildung zu kontrollieren
- den sekundären Eintrag in andere Umweltmedien zu begrenzen
- die Exposition gegenüber Dioxinen und Furanen zu vermeiden oder zu vermindern.

Im Folgenden findet sich nun eine Darstellung der Regelwerke und Grenzwerte einzelner Industriestaaten in Europa, der USA und derer Japans, stellvertretend für den industrialisierten asiatischen Raum. Darüber hinaus erfolgt ein Vergleich mit den in der BAT (Best available techniques from the EUROPEAN COMMISSION; Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) – Best Available Techniques Reference Documents) vorgeschlagenen Technologien.

3.1. LUFT

3.1.1. Europa

3.1.1.1.Österreich

In Österreich liegen folgende gesetzliche Regelungen hinsichtlich der Überwachung von PCDD/F - Emissionen aus betrieblichen Anlagen vor:

- Dampfkesselrecht:

- Luftreinhaltegesetz für Kesselanlagen (LRG-K) – BGBl 1988/380 idF BGBl I 1998/158

- Luftreinhalteverordnung für Kesselanlagen (LRV-K) – BGBl 1989/19 idF BGBl II 1997/324

- Gewerberecht

- Begrenzung der Emissionen von luftverunreinigenden Stoffen aus Anlagen zur Erzeugung von Eisen und Stahl – BGBl 160/1997

- Begrenzung der Emissionen von luftverunreinigenden Stoffen aus Anlagen zum Sintern von Eisenerzen – BGBl 163/1997

- Erzeugung von Sekundärkupfer – Lokale Regelung (Anlage Brixlegg)

- Für Anlagen im Geltungsbereich des Luftreinhaltegesetzes für Kesselanlagen [11] wurde eine maximale Emissionskonzentration im Abgas von **0,1 ng I-TEQ/Nm³** festgelegt.

Der Grenzwert von 0,1 ng I-TEQ/Nm³ gilt für Dampfkesselanlagen in denen

⇒ Müll gemäß ÖNORM S 2000, hausmüllähnliche Abfälle sowie aufbereiteter Müll

⇒ Holz, Torf, Hackgut, Rinde oder Holzreste und

⇒ Altöl gemäß AWG [12] 1990

verfeuert werden.

Wesentliche Bestimmungen des Luftreinhaltegesetzes für Kesselanlagen hinsichtlich der PCDD/F sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 3-1: Bestimmungen des LRG-K 1988

	Einheit	Müllverbrennung	Holz, Torf	Altöl ¹⁾
Grenzwert ²⁾	[ng I-TEQ/Nm ³]	0,1	0,1 ⁴⁾	0,1
Bezugssauerstoff	[% O ₂]	11	5	3
Geltungsbereich	[MW BWL] ⁵⁾	---	> 10	> 10
Intervall der Überwachung		< 750 kg/h dreijährl. > 750 kg/h jährlich ³⁾	dreijährlich	< 2 MW dreijährl. > 2 MW jährlich

- 1) Altöl gemäß AWG 1990 [12]
- 2) Gilt für den stationären Betrieb, ist jedoch auch bei instationären Zuständen anzustreben. Die Angabe erfolgt bezogen auf 0 °C, 1.013 mbar nach Abzug des Feuchtegehaltes an Wasserdampf
- 3) Die Überprüfung erfolgt letztlich auf Anordnung der Behörde. Der Grenzwert von 750 kg/h entspricht einer BWL von 1,6 – 2,4 MW, je nach Zusammensetzung der Abfälle
- 4) Letztlich ist von der Behörde im Genehmigungsbescheid festzulegen, ob und wann Dioxinmessungen durchzuführen sind.
- 5) MW - Brennstoffwärmeleistung

Die Ermittlung der Emissionskonzentration erfolgt durch Einzelmessungen bei „jenem feuerungstechnisch stationären Betriebszustand ..., bei dem die höchsten Emissionswerte zu erwarten sind“ [LRG-K 1988, Anlage 2 Lit. 2 zu § 12].

Mit der Luftreinhalteverordnung für Kesselanlagen [13], die am 14. Januar 1989 in Kraft trat, wurden die gesetzlichen Bestimmungen präzisiert. Es wurde unter anderem bei den Dampfkesselanlagen der Müllverbrennung eine Kategorie von mittleren Anlagen mit einem Massenstrom von 750 bis 15.000 k/h eingeführt.

In einer weiteren Verordnung [14] wurden die zur Berechnung des Toxizitätsäquivalentes [2,3,7,8-TCDD-Äquivalent oder TE] erforderlichen Äquivalenzfaktoren festgelegt. Diese entsprechen jenen des als I-TEF bezeichneten Modells des NATO Committee on Challenges to Modern Society [15].

- Das Bundesgesetzblatt zur „Begrenzung der Emissionen von luftverunreinigenden Stoffen aus Anlagen zur Erzeugung von Eisen und Stahl“ [16] regelt die Emissionen der Eisen- und Stahlindustrie. Bis 2006 gilt dort ein Grenzwert von **0,25 ng I-TEQ/Nm³** und ab 2006 ein Emissionsgrenzwert von **0,1 ng I-TEQ/Nm³**. Für Altanlagen galt bis zum 31.12.2001 ein Grenzwert von 0,4 ng I-TEQ/Nm³. Für Neuanlagen galt bereits ab 1997 ein Grenzwert von 0,25 ng I-TEQ/Nm³ (BGBL II 1997 / 160).
- Emissionen aus Sinteranlagen werden durch das Bundesgesetzblatt „Begrenzung der Emissionen von luftverunreinigenden Stoffen aus Anlagen zum Sintern von Eisenerzen“ [17] geregelt. Der Emissionsgrenzwert für Dioxine beträgt hier **0,4 ng I-TEQ/Nm³**.

- Für die Anlage zur Erzeugung von Sekundärkupfer, der Anlage in Brixlegg, gilt eine lokale Regelung zur Emissionsbegrenzung. Es gilt für diese Anlage ein Grenzwert von **0,9 ng I-TEQ/Nm³**.
- Für die Aluminium- und Sekundärkupferindustrie gibt es keine allgemein gültigen Grenzwerte. Die Regelung erfolgt individuell.

Tabelle 3-2: Zusammenfassung der in Österreich geltenden Emissionsgrenzwerte hinsichtlich PCDD/F

	Grenzwert [ng I-TEQ/Nm³]	Geltungsbereich
Kesselanlagen	0,1	Siehe Tab. 3-1
Anlagen zur Eisen- und Stahlerzeugung	0,25 0,1	bis 2006 ab 2006
Sinteranlagen	0,4	
Anlagen zur Erzeugung von Sekundärkupfer	0,9	Lokale Regelung

3.1.1.2. Deutschland

In folgenden nationalen Vorschriften sind relevante Anforderungen zur Dioxinminderung oder Grenzwerte enthalten:

- Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA Luft, 1986) [18]
- 1. Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (1.BImSchV)[19]
- 17. Verordnung zur Durchführung d. Bundes-Immissionsschutzgesetzes (17.BImSchV) [20]
- 19. Verordnung zur Durchführung d. Bundes-Immissionsschutzgesetzes (19.BImSchV) [21]

- Altölverordnung [22]
- Klärschlammverordnung [23]
- weitere Richtlinien sind in den DIN-Normen festgelegt

TA Luft [18]: In Nr. 3.1.7 Abs. 7 ist ein generelles Dioxin-Minimierungsgebot festgelegt, das heißt, der Emissionsmassenstrom an persistenten und hochtoxischen Stoffen wie den Dioxinen und Furanen, ist unter Beachtung des Grundsatzes der Verhältnismäßigkeit soweit wie möglich zu begrenzen.

Anmerkung: Zur Zeit wird in Deutschland die TA Luft von 1986 novelliert. Es gibt zwar schon einen Kabinettsbeschluss vom 12. Dezember 2001 [18a], die neue TA Luft ist aber noch nicht in Kraft.

Die neue TA Luft sieht folgende Regelung vor:

- Dioxine und Furane, angegeben als Summenwert dürfen als Mindestanforderung den **Massenstrom im Abgas 0,25 µg I-TEQ/h** oder die **Massenkonzentration im Abgas 0,1 ng I-TEQ/m³** nicht überschreiten. (Gilt als Mindestanforderung für alle Anlagen)
- Für Eisenerz-Sinteranlagen gilt, dass für die Emissionen an Dioxinen und Furanen im Abgas die Massenkonzentration **0,1 ng I-TEQ/m³** anzustreben ist und die Massenkonzentration **0,4 ng I-TEQ/m³** nicht überschritten werden darf.

1.BImSchV[19]: Verbot von mit Holzschutzmitteln behandeltem, oder von mit halogenorganischen Verbindungen beschichtetem Holz als Brennstoff

17. BImSchV [20]: Erstmals wird mit dieser Verordnung eine bundeseinheitliche Emissionsbegrenzung für polychlorierte Dibenzodioxine und –furane festgelegt. Der §5 legt für Müllverbrennungsanlagen einen Emissionsgrenzwert von **0,1 ng I-TEQ/m³** fest. Für Altanlagen wurde eine Übergangsfrist bis zum 01. 12. 1996 eingeräumt, sodass der Grenzwert jetzt für Alt- sowie auch für Neuanlagen gültig ist.

19. BImSchV [21]: Diese sogenannte Scavenger-Verbotsverordnung bewirkt eine Dioxinminderung im Kraftstoffbereich durch ein Verbot des gewerbsmäßigen Zusatzes von Chlor- und Bromverbindungen zu den Kraftstoffen.

Die **Altölverordnung [22]** legt Grenzwerte fest, um eine Dioxin- und Furan-Bildung während der Aufarbeitung und eine weitere Verschleppung toxischer halogenorganischer Verbindungen zu unterbinden. So dürfen nach §3 Altöle nicht aufgearbeitet werden, wenn sie mehr als 20 mg PCB/kg oder mehr als 2 g Gesamthalogen/kg enthalten.

Für die Eisen- und Stahl Industrie gibt es keinen nationalen Grenzwert, die Regelung erfolgt individuell (z.B. für die ELPE Stahlwerke FERALPI oder die Badische Stahlwerke gilt bereits 0,1 ng I-TEQ/Nm³)

3.1.1.3. Frankreich

In Frankreich werden die Grenzwerte für die Emissionen von Dioxinen und Furanen generell individuell festgelegt (in arrêtés préfectoraux d'autorisation d'exploitoin [29]) Meistens wird ein Wert von **0,1 ng I-TEQ/Nm³** festgelegt.

Für **MVAs für gefährliche Abfälle** gilt ein Emissionsgrenzwert von **0,1 ng I-TEQ/Nm³** (festgelegt: Arrêté ministériel am 10.10.1996, veröffentlicht am 16.10.1996 in Journal Officiel)

Für **neue MVAs** (Hausmüll) gilt ebenso ein Grenzwert von **0,1 ng I-TEQ/Nm³** (Circulaire Lepage am 24.02.1997)

Für die **Eisen- und Stahlindustrie** konnten **keine nationalen Grenzwerte** gefunden werden.

3.1.1.4. Schweden

In Schweden gibt es derzeit **keine nationalen gesetzlichen Regelungen** bezüglich der Emissionen von Dioxinen und Furanen. Die geltenden Grenzwerte in den einzelnen Bereichen werden individuell festgelegt.[30]

Für die meisten **Abfallverbrennungsanlagen** gilt jedoch, wie in den meisten Industriestaaten der Grenzwert von **0,1 ng I-TEQ/Nm³**. [30]

Die Vorgaben der EU müssen auch in Schweden implementiert werden.

Für die Eisen- und Stahlindustrie gibt es keine gültigen Grenzwerte.

3.1.1.5. Norwegen

Auch in Norwegen gibt es **keine nationalen gesetzlichen Regelungen** für die Emissionen von Dioxinen und Furanen oder für Grenzwerte von PCDD/F in Böden, Wasser oder Abfallstoffen. Die Grenzwerte für einzelne Industriebereiche (bzw. Anlagen) werden auch in Norwegen individuell festgelegt.[31]

Für eine **Sekundäraluminieranlage** zum Beispiel gilt der Grenzwert von **0,3 ng I-TEQ/Nm³**.

Für **alte Müllverbrennungsanlagen** gilt ein Grenzwert von **2 ng I-TEQ/Nm³**, und für **neue MVAs** gilt der Grenzwert von **0,1 ng I-TEQ/Nm³** (wie in der EU-Richtlinie 2000/76/EC vorgeschlagen). [31] Obwohl Norwegen kein EU-Land ist, hält es sich freiwillig an die Vorgaben der EU.

Die Festlegung der Grenzwerte für die Eisen- und Stahlindustrie erfolgt individuell.

3.1.1.6.Regelungen der Europäischen Union

Neben den bestehenden nationalen Regelungen bezüglich der Emissionen von PCDD/F sind auf Ebene der EU weitgehende Bestrebungen zur Emissionsminderung im Gange. 1994 wurde **die EU-Richtlinie über die Verbrennung gefährlicher Abfälle [24]** verabschiedet. Hinsichtlich der Emissionen von PCDD/F wird ein Richtwert von **0,1 ng I-TEQ/Nm³**

festgelegt. Diese EU-Richtlinie über die Verbrennung gefährlicher Abfälle ist bis Ende 1996 in nationales Recht umzusetzen.

Die **EG-Richtlinie 2000/76/EG** vom 04.12.2000 über die **Verbrennung von Abfällen** sieht einen Emissionswert von **0,1 ng I-TEQ/Nm³** vor.[24a]

3.1.2. USA

In den Vereinigten Staaten werden die Grenzwerte von der Umweltbehörde EPA (Environmental Protection Agency) im Clean Air Act festgelegt. Für die **Eisen- und Stahlindustrie** (Electric Arc Furnances (EAF), Sinteranlagen) gibt es **keine gesetzlichen Regelungen**. Da die Müllverbrennungsanlagen den größten Beitrag zu den Dioxinmissionen liefern, werden deren Emissionen genau geregelt. In den „**Standards of Performance for New Stationary Sources and Emission Guidelines for Existing Sources: Commercial and Industrial Solid Waste Incineration Units**“ [34] werden zum Beispiel die Emissionen von MVAs mit **0,41 ng I-TEQ/dscm** (dscm: dry standard cubic meter = Nm³) festgelegt.

Für **große HMIW-Anlagen** (Hospital/Medical/Infectious/Waste Incinerators) beträgt der zu erreichende Grenzwert **1,76 ng I-TEQ/dscm** und für kleine **HMIW-Anlagen** **15 ng I-TEQ/dscm**.

Der Grenzwert für **Mobile Incinerators** beträgt **0,2 ng I-TEQ/dscm**.

Für neue **MVAs** gibt es einen Grenzwert von **0,2 ng I-TEQ/Nm³** und bei neue **MVAs** zur Verbrennung von **gefährlichen Abfällen** beträgt der Grenzwert **0,15 ng I-TEQ/Nm³**.

Außerdem gibt es in den USA noch eine Vielzahl von **bundesstaatlichen Regelungen**. Jeder Bundesstaat hat seine eigene Umweltbehörde und ist auch in einzelne Counties unterteilt. So gibt es alleine für den Bundesstaat Kalifornien 31 Distrikte, die für die Reinhaltung der Luft verantwortlich sind (Messungen, Kontrollen, Grenzwerte, usw.) Die Grenzwerte sind meist die von der EPA im Clean Air Act vorgeschlagenen Werte.

3.1.3. Japan

In Japan wurde 1999 eine gesetzliche Regelung [32] zur Reduktion der Dioxinmissionen in der Industrie eingeführt. Das „**Law Concerning Special Measures Against Dioxins**“ regelt vor allem die Emissionen in den Industriebereichen MVAs, Sinteranlagen und EAF's, da sie am meisten zur Dioxinproblematik in Japan beitragen.

Das Ziel der japanischen Regierung besteht darin, die gesamten nationalen Dioxinmissionen innerhalb von vier Jahren um 90 % gegenüber 1997 zu senken [33].

Tabelle 3-3: Specific facilities for emission gas and emission standards

(Unit: ng I-TEQ/Nm³)

Type of Specific Facilities	Scale of facilities (Capacity (C) of incineration)	Standards for new facility	Standards for existing facility	
			January,2001- November,2002	December 2002 -
Waste incinerator (hearth area is more than 0.5 m ² or capacity of incineration is more then 50 kg/h)	more than 4t/h	0,1	80	1
	2t/h – 4t/h	1		5
	below 2t/h	5		10
Electric steel making furnances		0,5	20	5
Sintering facilities for steel industry		0,1	2	1
Facilities for collecting zinc		1	40	10
Facilities for manufacturing Aluminium base alloy		1	20	5

3.1.4. Emissionswerte BAT (Best available techniques) [26]

Für Dioxine und Furane gibt es Vorschläge für Emissionswerte, die nach dem Stand der Technik festgelegt wurden.

Die folgenden Grenzwerte beziehen sich auf 11 % O₂ im Gasstrom:

- MVA (Kapazität > 3 t/h) 0,1 ng I-TEQ/Nm³
- MVA für medizinische Abfälle (Kapazität > 1 t/h) 0,5 ng I-TEQ/Nm³

- MVA für gefährliche Abfälle (Kapazität > 1 t/h) 0,2 ng I-TEQ/Nm³
- Eisen- und Stahl Industrie, EAF 0,1 ng I-TEQ/Nm³
- Sinteranlagen 0,4 ng I-TEQ/Nm³

3.1.5 .Zusammenfassung der Richtwerte/Grenzwerte für Abfallverbrennungsanlagen

Tabelle 3-4 :Grenzwerte für Abfallverbrennungsanlagen

Land	Emissionsgrenzwerte	Bemerkung
EUROPA		
EU	<ul style="list-style-type: none"> • 0,1 ng I-TEQ/Nm³ für MVAs • 0,1 ng I-TEQ/Nm³ für MVAs zur Verbrennung von gefährlichen Abfällen 	<p>Ab 2000. umzusetzen in nationales Recht</p> <p>umzusetzen in nationales Recht bis Ende 1996</p>
Österreich	<ul style="list-style-type: none"> • 0,1 ng I-TEQ/Nm³ 	Gültig für Alt- und Neuanlagen
Deutschland	<ul style="list-style-type: none"> • 0,1 ng I-TEQ/Nm³ 	Gültig für Alt- und Neuanlagen
Frankreich	<ul style="list-style-type: none"> • 0,1 ng I-TEQ/Nm³ für MVAs zur Verbrennung von gefährlichen Abfällen [27] • 0,1 ng I-TEQ/Nm³ für neue MVAs [28] 	
Schweden	<ul style="list-style-type: none"> • 0,1 ng I-TEQ/Nm³ für die meisten MVAs [30] • 0,1 ng I-TEQ/Nm³ laut EU 	Keine gesetzlichen Regelungen, individuelle Regelung
Norwegen	<ul style="list-style-type: none"> • 0,1 ng I-TEQ/Nm³ bei 11% O₂ für neue MVAs (wie in EU-Richtlinie 2000/76/EC vorgeschlagen) • 2 ng I-TEQ/Nm³ (11% O₂) für alte 	Keine gesetzlichen Regelungen, individuelle Regelung

	<p>MVAs</p> <ul style="list-style-type: none"> • 0,1 ng I-TEQ/Nm³ für MVAs zur Verbrennung von gefährlichen Abfällen [31] 	
JAPAN	<ul style="list-style-type: none"> • 0,1 – 5 ng I-TEQ/Nm³ für neue MVAs (je nach Kapazität) 	<p>Für bereits existierende Anlagen¹⁾</p> <ul style="list-style-type: none"> • 80/1-10 ng I-TEQ/Nm³ MVAs
USA	<ul style="list-style-type: none"> • 0,41 ng I-TEQ/dscm²⁾ für MVAs (Commercial and Industrial Solid Waste Incineration Units) • 0,2 ng I-TEQ/dscm für Mobile Verbrennungsanlagen (mobile incinerators) • 1,76 ng I-TEQ/dscm für Hospital/Medical/Infectious Waste Incinerators (HMIW) • 0,2 ng I-TEQ/Nm³ für neue MVAs • 0,15 ng I-TEQ/Nm³ für MVAs zur Verbrennung von gefährlichen Abfällen 	
BAT	<ul style="list-style-type: none"> • 0,1 ng I-TEQ/m³ (Kapazität > 3 t/h) • 0,5 ng I-TEQ/m³ für MVAs zur Verbrennung von medizinische Abfälle • 0,2 ng I-TEQ/m³ für MVAs zur Verbrennung von gefährliche Abfällen 	

1) Jänner 2001-November 2002/ab Dezember 2002

2) dscm: dry standard cubic metre; alle Grenzwerte für 7 % O

3.1.6. Zusammenfassung der Richtwerte/Grenzwerte für die Eisen- und Stahlindustrie

Tabelle 3-5: Grenzwerte für die Eisen- und Stahlindustrie

Land	Emissionsgrenzwerte	Bemerkung
EUROPA		
Österreich	<ul style="list-style-type: none"> • 0,25 / 0,1 ng I-TEQ/Nm³ für die Eisen- und Stahlindustrie 	(bis/ ab 2006)

	<ul style="list-style-type: none"> • 0,4 ng I-TEQ/Nm³ für Sinteranlagen 	
Deutschland	<ul style="list-style-type: none"> • Keine gesetzlichen Grenzwerte • 0,4 ng I-TEQ/Nm³ maximal, wobei • 0,1 ng I-TEQ/Nm³ anzustreben ist 	<p>In der TA-Luft ist ein generelles Dioxin-Minimierungsgebot festgelegt (der Emissionsmassenstrom ist soweit wie möglich zu begrenzen → Stand der Technik!)</p> <p>Laut Novelle der TA-Luft (ist noch nicht in Kraft)</p>
Frankreich	Keine gesetzlichen Grenzwerte	Grenzwerte werden lokal festgelegt ;meistens werden 0,1 ng I-TEQ/Nm³ vorgeschrieben [29]
Schweden	Keine gesetzlichen Grenzwerte	Emissionsgrenzwerte werden individuell festgelegt
Norwegen		Keine gesetzlichen Regelungen, individuelle Regelung
JAPAN	<ul style="list-style-type: none"> • 0,5 ng I-TEQ/Nm³ für neue EAF's • 0,1 ng I-TEQ/Nm³ für neue Sinteranlagen 	<p>Für bereits existierende Anlagen¹⁾</p> <ul style="list-style-type: none"> • 20/5 ng I-TEQ/Nm³ für EAF's • 2/1 ng I-TEQ/Nm³ für Sinteranlagen
USA	Keine gesetzlichen Grenzwerte	
BAT	<ul style="list-style-type: none"> • 0,4 ng I-TEQ/m³ für Sinteranlagen • 0,1 ng I-TEQ/m³ für die Eisen- und Stahlindustrie 	

1) Jänner 2001-November 2002/ab Dezember 2002

3.1.7. Zusammenfassung der Richt/Grenzwerte in verschiedenen Ländern – LUFT

Tabelle 3-6: Zusammenfassung aller Grenzwerte

Land	Emissionsgrenzwerte	Bemerkung
EUROPA		
EU	<ul style="list-style-type: none"> • 0,1 ng I-TEQ/Nm³ für MVAs zur Verbrennung von gefährlichen Abfällen • 0,1 ng I-TEQ/Nm³ für MVAs 	<p>Umzusetzen in nationales Recht bis Ende 1996</p> <p>Ab 2000 umzusetzen</p>
Österreich	<ul style="list-style-type: none"> • 0,1 ng I-TEQ/Nm³ für MVAs • 0,25 / 0,1 ng I-TEQ/Nm³ für die Eisen- und Stahlindustrie • 0,4 ng I-TEQ/Nm³ für Sinteranlagen • 0,9 ng I-TEQ/Nm³ für die Sekundärkupferproduktion 	<p>(bis / ab 2006)</p> <p>(lokale Regelung)</p>
Deutschland	<ul style="list-style-type: none"> • 0,1 ng I-TEQ/Nm³ für MVAs 	In der TA-Luft ist ein generelles Dioxin-Minimierungsgebot festgelegt (der Emissionsmassenstrom ist soweit wie möglich zu begrenzen → Stand der Technik!)
Frankreich	<ul style="list-style-type: none"> • 0,1 ng I-TEQ/Nm³ für MVAs zur Verbrennung von gefährlichen Abfällen [27] • 0,1 ng I-TEQ/Nm³ für neue MVAs [28] 	Andere Grenzwerte werden lokal festgelegt (in arrêtés préfectoraux d'autorisation d'exploitation), meistens werden 0,1 ng I-TEQ/Nm³ vorgeschrieben [29]
Schweden	Keine gesetzlichen Regelungen bezüglich Dioxine und Furane. Emissionsgrenzwerte werden individuell festgelegt.[30]	<ul style="list-style-type: none"> • 0,1 ng I-TEQ/Nm³ für die meisten MVAs [30] • 0,1 ng I-TEQ/Nm³ für MVAs laut EU-Richtlinie

Norwegen	<p>Keine gesetzlichen Regelungen bezüglich Dioxine und Furane. Emissionsgrenzwerte werden individuell festgelegt. Keine gesetzlichen Grenzwerte für Dioxine in Wasser, Abfällen und Böden. [31]</p>	<ul style="list-style-type: none"> • 0,3 ng I-TEQ/Nm³ für eine Sekundäraluminiumanlage • 0,1 ng I-TEQ/Nm³ bei 11% O₂ für neue MVAs (laut EU-Richtlinie 2000/76/EC) • 2 ng I-TEQ/Nm³ (11% O₂) für alte MVAs • 0,1 ng I-TEQ/Nm³ für MVAs zur Verbrennung von gefährlichen Abfällen [31]
JAPAN	<ul style="list-style-type: none"> • 0,1 – 5 ng I-TEQ/Nm³ für neue MVAs (je nach Kapazität) • 0,5 ng I-TEQ/Nm³ für neue EAF's • 0,1 ng I-TEQ/Nm³ für neue Sinteranlagen • 1 ng I-TEQ/Nm³ für neue Zink- und Aluminiumanlagen 	<p>Für bereits existierende Anlagen¹⁾</p> <ul style="list-style-type: none"> • 80/1-10 ng I-TEQ/Nm³ MVAs • 20/5 ng I-TEQ/Nm³ für EAF's • 2/1 ng I-TEQ/Nm³ für Sinteranlagen • 40 (20) /10 (5) ng I-TEQ/Nm³ für Zink (Aluminium)-anlagen
USA	<ul style="list-style-type: none"> • 0,41 ng I-TEQ/dscm²⁾ für MVAs (Commercial and Industrial Solid Waste Incineration Units) • 0,2 ng I-TEQ/dscm für Mobile Verbrennungsanlagen (mobile incinerators) • 1,76 ng I-TEQ/dscm für Hospital/Medical/Infectious Waste Incinerators (HMIW) • 0,15 ng I-TEQ/Nm³ für MVAs zur Verbrennung von gefährlichen Abfällen 	
BAT	<ul style="list-style-type: none"> • 0,1 ng I-TEQ/Nm³ für MVAs • 0,5 ng I-TEQ/Nm³ für MVAs zur Verbrennung von medizinischen Abfällen • 0,2 ng I-TEQ/Nm³dscm für MVAs 	

	<p>zur Verbrennung von gefährlichen Abfällen</p> <ul style="list-style-type: none"> • 0,4 ng I-TEQ/Nm³ für Sinteranlagen • 0,1 ng I-TEQ/Nm³ für die Eisen- und Stahlindustrie 	
--	---	--

1) Jänner 2001-November 2002/ab Dezember 2002

2) dscm: dry standard cubic metre; alle Grenzwerte für 7 % O₂

3.2. BODEN

3.2.1. Europa

3.2.1.1. Österreich [35]

- Um den Eintrag an Dioxinen und Furanen in den Boden zu verhindern gibt es einen Richtwert für eine maximale Konzentration von **50 ng I-TEQ/kg** für Düngemittel, Kulturböden oder Bodenzusatzstoffe.
- Zusätzlich müssen Produkte mit mehr als **20-50 ng I-TEQ/kg** mit dem Warnhinweis „Achtung beinhaltet Dioxine/Furane“ versehen werden. (Verboten für den Gebrauch auf Kinderspielplätzen)
- **Kulturböden** dürfen nicht mehr als **20 ng I-TEQ/kg** aufweisen.
- In Ober- und Niederösterreich schreibt eine Verordnung einen Grenzwert von **100 ng I-TEQ/kg** für Klärschlamm vor.

3.2.1.2. Deutschland [35]

- Aufgrund der unzureichenden Datenlage wurde bisher in der Bodenschutzverordnung (BBodSchV) kein Prüf- oder Maßnahmenwert festgelegt. Richtwerte zur Bodennutzung und Bodensanierung liegen von der **Bund/Länder –AG DIOXINE (1991)** vor:

Tabelle 3-7: Richtwerte zur Bodennutzung und –sanierung der Bund/Länder-AG DIOXINE (1991)

Richtwerte [ng I-TEQ/kg TS]	Maßnahmen
< 5	Zielgröße, uneingeschränkte Nutzung der Böden
5 – 40	Prüfaufträge und Handlungsempfehlungen für die landwirtschaftliche und gärtnerische Bodennutzung
> 40	Einschränkung auf bestimmte landwirtschaftliche und gärtnerische Bodennutzung – uneingeschränkte Nutzung bei minimalem Dioxintransfer
> 100	Maßnahmen zur Bodensanierung auf Kinderspielflächen
> 1000	Maßnahmen zur Bodensanierung in Siedlungsgebieten
> 10.000	Maßnahmen zur Bodensanierung unabhängig vom Standort

- Um den Eintrag von PCDD/F in den Boden über kontaminierten **Klärschlamm** zu reduzieren, wurde ein Grenzwert von **100 ng I-TEQ/kg Trockenmasse** für Klärschlamm als Düngemittel in der Land- oder Forstwirtschaft festgesetzt. (AbfKlärV 1992) Zusätzlich wird das Aufbringen des Klärschlammes auf 5 t Trockenmasse/ha einmal innerhalb von drei Jahren minimiert.[23]

3.2.1.3. Frankreich

Für Frankreich konnten keine Grenz/Richtwerte für Dioxine und Furane in Böden gefunden werden.

3.2.1.4. Schweden [35]

In Schweden gibt es keine gesetzlichen Grenzwerte für PCDD/F in Böden, jedoch Richtlinien:

- **10 ng I-TEQ/kg** Trockenmasse für **sensible** Arten der Bodennutzung
- **250 ng I-TEQ/kg** für **weniger sensible** Arten der Bodennutzung

3.2.1.5. Norwegen

Für Norwegen existieren keine Grenzwerte für PCDD/F in Böden. [31]

3.2.2. USA

Für die USA konnten keine Grenz/Richtwerte für PCDD/F in Böden gefunden werden.

3.2.3. Japan

Der Grenzwert für die Dioxin/Furan-Belastung des Bodens liegt in Japan bei **1000 ng I-TEQ/kg Trockenmasse**. [36]

3.2.4. Zusammenfassung der Richt/Grenzwerte in verschiedenen Ländern - BODEN

Tabelle 3-8: Zusammenfassung der Richt/Grenzwerte – BODEN

Land	Grenz/Richtwert
EUROPA	
Österreich	<ul style="list-style-type: none"> • 50 ng I-TEQ/kg TM in Dünger, • 20 – 50 ng I-TEQ/kg TM : Warnhinweis, Verbot für Spielplätze • 20 ng I-TEQ/kg TM für Kulturböden • 100 ng I-TEQ/kg TM für Klärschlamm in Ober- und Niederösterreich
Deutschland	<ul style="list-style-type: none"> • 100 ng I-TEQ/kg Trockenmasse für Klärschlamm • < 5 ng I-TEQ/kg TM : Zielgröße Boden • 5-40 ng I-TEQ/kg TM: Prüfaufträge, Handlungsempfehlungen • > 40 ng I-TEQ/kg TM: eingeschränkte landwirtschaftliche Nutzung • > 100 ng I-TEQ/kg TM: Bodensanierung auf Spielplätzen • >1000 ng I-TEQ/kg TM: Bodensanierung in Siedlungsgebieten • >10.000 ng I-TEQ/kg TM: Bodensanierung überall
Frankreich	Keine Werte vorhanden
Schweden	<ul style="list-style-type: none"> • 10 ng I-TEQ/kg für sensible Bodennutzung • 250 ng I-TEQ /kg für weniger sensible Bodennutzung
Norwegen	Keine Werte vorhanden

USA	Keine Werte vorhanden
JAPAN	<ul style="list-style-type: none"> • 1000 ng I-TEQ/kg Trockenmasse

3.3. WASSER

3.3.1. Europa

3.3.1.1. Österreich

Es gibt in Österreich keinen Grenzwert für PCDD/F in Wasser. Österreich ist aber verpflichtet, die in den Richtlinien der EU getroffenen Festlegungen in nationales Recht zu übernehmen. In der **Richtlinie 2000/76/EG** ist ein Grenzwert von **0,3 ng I-TEQ/l** festgelegt. Die Umsetzung der Vorgaben dieser Richtlinie in nationales Recht für den Abwasserbereich wird in der **Verordnung über die Begrenzung von Abwasseremissionen aus der Reinigung von Verbrennungsgas** (AEV Verbrennungsgas) erfolgen.

Ein Entwurf zur Novellierung der AEV Verbrennungsgas wurde bereits erarbeitet und befindet sich derzeit im Stadium der Vorverhandlungen mit den betroffenen Anlagenbetreibern. Sobald diese Verhandlungen abgeschlossen sind (voraussichtlich Herbst 2001) wird das allgemeine Begutachtungsverfahren eingeleitet. Mit dem Vorliegen eines fertigen Verordnungstextes ist bis Herbst 2002 zu rechnen. Nach Durchführung der Konsultations- und Einvernehmensprozedur kann die neue AEV voraussichtlich im Frühjahr 2003 kundgemacht werden.

3.3.1.2. Deutschland

Zur Zeit gibt es für den Gewässerbereich weder auf der Emissionsseite noch auf der Qualitätsseite Grenzwerte für Dioxine.

Allerdings muss die **EG-Richtlinie 2000/76/EG** vom 04.12.2000 [24a] über die Verbrennung von Abfällen (ABI. EG Nr. L 332, S. 91 ff vom 28.12.2000) auch in deutsches Abwasserrecht umgesetzt werden. Gemäß Anhang IV der o.a. Richtlinie ist abwasserseitig in Zukunft ein Emissionsgrenzwert von **0,3 ng I-TEQ/l** Dioxine und Furane, definiert als Summe der einzelnen, nach Anhang I der Richtlinie mit Äquivalenzfaktoren berechneten Dioxine und Furane, einzuhalten. Zur Zeit wird zur Umsetzung dieses Wertes über die Verabschiedung eines neuen Anhangs zur Abwasserverordnung beraten.

3.3.1.3. Frankreich

Für Frankreich konnten keine nationalen Grenz/Richtwerte für PCDD/F in Wasser gefunden werden.

Die **EG-Richtlinie 2000/76/EG** vom 04.12.2000 [24a] über die Verbrennung von Abfällen (ABI. EG Nr. L 332, S. 91 ff vom 28.12.2000) muss aber umgesetzt werden.

3.3.1.4. Schweden

In Schweden gibt es keine nationalen Grenz/Richtwerte für PCDD/F in Wasser

Die **EG-Richtlinie 2000/76/EG** vom 04.12.2000 [24a] über die Verbrennung von Abfällen (ABI. EG Nr. L 332, S. 91 ff vom 28.12.2000) muss aber umgesetzt werden.

3.3.1.5. Norwegen

Für Norwegen konnten keine nationalen Grenz/Richtwerte für PCDD/F in Wasser gefunden werden.

3.3.2. USA

Die Werte für PCDD/F in Trinkwasser richten sich nach einem 10^{-6} Risiko, bei Aufnahme eines kontaminierten Wassers Krebs zu bekommen. (d.h. ein Mensch von einer Million bekommt Krebs bei Aufnahme des kontaminierten Wassers)

- Der Grenzwert für Dioxine und Furane im Trinkwasser beträgt **$3 \cdot 10^{-8} \mu\text{g I-TEQ/l}$** . (EPA, **40 CFR-Chapter I – Part 141**; Maximum contaminant level to community and non-community water systems)
- Es existieren aber auch Regelungen der einzelnen Bundesstaaten hinsichtlich Wasser. Als Beispiel sei hier der Staat **Kalifornien** genannt, in dem ein Wert von **$1,3 \cdot 10^{-8} \mu\text{g I-TEQ/l}$** für das Trinkwasser gilt. (**40 CFR-Chapter I – Part 131**; § 131.38 Establishment of numeric criteria für priority toxic pollutants for the State of California)

3.3.3. Japan

Der Grenzwert für PCDD/F in Wasser beträgt nach dem „Law concerning special measures against dioxins“ [32] **1 pg I-TEQ/l**.

3.3.4. Zusammenfassung der Grenz/Richtwerte der verschiedenen Länder - WASSER

Tabelle 3-9: Zusammenfassung der Grenz/Richtwerte – WASSER

Land	Grenz/Richtwert
EUROPA	
EU	<ul style="list-style-type: none"> • 0,3 ng I-TEQ/l laut EG Richtlinie 2000/76/EG
Österreich	<ul style="list-style-type: none"> • Keine Grenz/Richtwerte festgelegt • 0,3 ng I-TEQ/l laut EG Richtlinie 2000/76/EG muss umgesetzt werden

Deutschland	<ul style="list-style-type: none"> • Keine Grenz/Richtwerte festgelegt • 0,3 ng I-TEQ/l laut EG Richtlinie 2000/76/EG muss umgesetzt werden
Frankreich	<ul style="list-style-type: none"> • 0,3 ng I-TEQ/l laut EG Richtlinie 2000/76/EG muss umgesetzt werden
Schweden	<ul style="list-style-type: none"> • 0,3 ng I-TEQ/l laut EG Richtlinie 2000/76/EG muss umgesetzt werden
Norwegen	Keine Werte vorhanden
USA	<ul style="list-style-type: none"> • $3 \cdot 10^{-8}$ µg I-TEQ/l in Trinkwasser (national) • $1,3 \cdot 10^{-8}$ µg I-TEQ /l in Trinkwasser (Kalifornien)
JAPAN	<ul style="list-style-type: none"> • 1 pg I-TEQ/l Wasser

3.4. ABFALLSTOFFE

Hinsichtlich Abfallstoffen (z.B. verunreinigte Filter, Flugaschen o.ä.) konnten **keine Grenzwerte** gefunden werden.

- In Müllverbrennungsanlagen werden die verunreinigten Filter wieder in der eigenen Anlage verbrannt, und so die vorhandenen PCDD/F zerstört.
- Kontaminierte Reststoffe werden auch verglast und so die PCDD/F immobilisiert.

4. Technische Emissionsminderungsmaßnahmen

Zur Erreichung der festgelegten Grenzwerte werden, je nach Industrie, verschiedene Techniken zur Dioxinminderung eingesetzt. Grundsätzlich kann zwischen

- **Primärmaßnahmen:** Maßnahmen die sowohl geeignet sind, Schadstoffe und Ausgangsstoffe, aus denen Schadstoffe gebildet werden, aus der Anlage fernzuhalten, als auch ein Entstehen der Schadstoffe während des Produktionsprozesses zu erschweren oder zu vermeiden, und
- **Sekundärmaßnahmen:** Installation technischer Einrichtungen zur Abscheidung der Schadstoffe aus den Stoffströmen

unterschieden werden.

4.1. Primärmaßnahmen

PCDD/F-Emissionen können grundsätzlich aus folgenden Gründen auftreten (s. Kapitel 2):

- PCDD/F werden der Anlage mit dem Einsatzmaterial oder mit Hilfsstoffen zugeführt und verlassen die Anlage wieder als Emission
- Vorläufersubstanzen wie Chlorbenzole, Chlorphenole oder PCBs dienen im Prozeß als Ausgangssubstanzen zur Bildung von PCDD/F
- PCDD/F werden im Prozeß durch die De-novo-Synthese gebildet

Die eingesetzten Primärmaßnahmen sollen dazu dienen, entweder die eingebrachten PCDD/F oder die Vorläufersubstanzen zu zerstören, sowie die PCDD/F-Bildung (vor allem die De-novo-Synthese) zu verhindern.

4.1.1. Einsatzstoffbezogene Primärmaßnahmen

Da die Anwesenheit von Chlor die Bildung von Dioxinen oder Furanen erst ermöglicht, sollte versucht werden, die Chlorfracht zu reduzieren. Dies kann einerseits durch

- Verzicht auf chlor- und bromhaltige Additive (z.B. Verzicht auf Zugabe von Hexachlorethan als Reinigungs- und Entgasungsmittel bei Aluminiumschmelzen) oder durch
- Ausschluß, Aussortierung oder Reduzierung von Chlor- oder bromhaltigen Einsatzstoffen (ist bei Abfallverbrennungsanlagen nicht anwendbar) erreicht werden.

4.1.2. Feuerungstechnische Maßnahmen

Um PCDD/F in Feuerungsanlagen zerstören zu können, müssen entsprechende Verbrennungsbedingungen eingestellt werden. Durch Variation der Parameter:

- Temperatur
- Verweilzeit
- O₂-Gehalt und
- Turbulenz

kann ein optimaler Ausbrand erreicht und somit eine Senkung der Emissionen an CO und C_{org} sowie des Unverbrannten in z.B. der Flugasche erzielt werden.

Die Senkung des Gesamtluftüberschusses, z.B. durch Verbrennung mit Sauerstoff angereicherter Luft, ist auch eine wichtige Maßnahme zur Emissionsreduzierung.

Durch eine Mindestverweilzeit von 2 s bei einer Verbrennungstemperatur von > 850°C und mindestens 6 Vol.-% O₂ bei gleichmäßiger Vermischung der Rauchgase (Stand der Technik) können mehr als 90 % der PCDD/F zersetzt werden.[26]

4.1.3. Kesseltechnische Maßnahmen

Kesseltechnische Maßnahmen zur PCDD/F-Minderung bei der Abfallverbrennung sollen Flugstaubablagerungen vor allem im kritischen Rauchgastemperaturbereich unterhalb von 450 °C vermeiden, um die bei der Dioxinbildung aktiven Staubmengen gering zu halten. Zur Vermeidung „kalter Ecken“ (das sind Strömungstoträume mit Gas-/Staubtemperaturen im

kritischen Bereich unter 450 °C) sind die Strömungsverhältnisse im Gasraum der Kessel sowie die Wärmetübertragungsverhältnisse vom Gas zum Wasser/Dampf zu optimieren [7].

4.1.4. Inhibierung

Bei der Inhibierung wird versucht, die PCDD/F-Bildung durch Zugabe von Chemikalien in den Kessel oder kurz nach dem Kessel zu stören, indem dadurch jene katalytischen Effekte verhindert werden, die zur Dioxinbildung führen. Der Inhibierung liegt die Theorie zugrunde, daß die meisten Dioxine und Furane erst nach der eigentlichen Verbrennung entstehen, wenn die Rauchgase abkühlen.

Als Chemikalien kommen zum Beispiel Schwefelverbindungen und Amine in Betracht, wobei die Inhibierung als Verfahren noch Probleme aufwirft, wie z. B. die Reste der Inhibitoren und deren eventuellen Reaktionen in den nachgeschalteten Abgasreinigungsanlagen.

4.1.5. Verhinderung der De-novo-Synthese

Die De-novo-Synthese setzt folgende Bedingungen voraus, damit die Dioxine bei der Abkühlung des Abgases neu gebildet werden können:

- Temperaturen von ca. 200 - 500°C (Optimum ~ 330°C)
- Chlor-, kohlenstoff- und sauerstoffhaltige Abgase
- Lange Verweilzeit im kritischen Temperaturbereich
- Katalytisch wirkende schwermetallhaltige Stäube

Die wirksamste Maßnahme zur Verhinderung der De-novo-Synthese besteht im schnellen Durchlaufen des kritischen Temperaturbereiches (z.B. durch Quenchen der Abgase). Weiter Maßnahmen können eine

- Reduzierung des Luftüberschusses oder eine
- Staubvorabscheidung zur Vermeidung katalytischer Stäube sein.

4.2. Sekundärmaßnahmen

Die entwickelten Verfahrenstechniken zur Dioxinminderung werden entweder als Einzelmaßnahme eingesetzt, oder in verschiedenen Kombinationen und Modifikationen hintereinandergeschaltet.

Die Sekundärmaßnahmen lassen sich zu drei Bereichen zusammenfassen:

- Verbesserung der Staubabscheidung

- Einsatz von Adsorbentien
- Oxidationsmaßnahmen

4.2.1. Einsatz von Staubfilter

Die Dioxine, die im Abgas gebildet werden, sind zu einem großen Anteil an den Staub gebunden. Bei der Staubabscheidung mit besonders wirksamen Gewebefiltern lassen sich vor allem bei Abgastemperaturen $< 150^{\circ}\text{C}$ die Dioxinkonzentrationen im Abgas verringern. Bei Einsatz von Gewebefiltern werden gegenüber Elektrofiltern hinsichtlich des Feinstaubes meist bessere Abscheideleistungen erzielt [5].

Der Nachteil besteht darin, daß Gewebefilter im hohen Temperaturbereich nur bedingt einsetzbar sind. Kunstfaser-Standardgewebe haben einen Einsatzbereich bis ca. 180°C , Teflontgewebe sind bis ca. 250°C einsetzbar. Die Glasfasergewebe, die höhere Temperaturen (350°C) erlauben würden, weisen jedoch keine ausreichende chemische Beständigkeit gegen aggressive Gase oder Wasserdampf auf [7].

4.2.2. Sprühabsorber

Bei Müllverbrennungsanlagen werden Sprühabsorber in Kombination mit darauffolgendem Elektro- oder Gewebefilter eingesetzt.. Das Absorptionsmittel (Aktivkohle oder HOK) wird im Sprühabsorber in feine Tröpfchen verteilt. Das Gas wird zuerst über die flüssige, und dann über die feste Phase absorbiert.

Mögliche Abscheidegrade: (in % I-TEQ)

- Einsatz eines Elektrofilters: 60%
- Einsatz eines Gewebefilters: 97%
- Zugabe von $500\text{mg Herdofenkoks}/\text{m}^3$: 90%

4.2.3. Abgaswaschverfahren

Aufgrund der geringen Wasserlöslichkeit der Dioxine und Furane kommt es bei diesem Verfahren nur zu einer Abscheidung partikelgebundener PCDD/F. Nach dem Wäscher passiert das Abgas einen Tröpfchenabscheider. Eine Zugabe von Aktivkoks zur Waschflüssigkeit kann die Abscheideleistung verbessern (siehe 4.2.2)

4.2.4. Adsorptionsverfahren mit Aktivkoks/-kohle oder Herdofenkoks

Der Einsatz von Aktivkoks/Herdofenkoks geschieht in Form von folgenden Reaktionsführungen:

- Festbett- bzw. Wanderbettreaktor

- Flugstromverfahren
- Zirkulierende Wirbelschicht

Alle Techniken weisen ein weites Spektrum an Einsatzmöglichkeiten auf. Darüber hinaus haben diese Verfahren den Vorteil, daß bei einem Aktivkoks/Herdofenkokseinsatz auch ein sehr breites Spektrum anderen Schadstoffen abgeschieden wird.(z.B. Schwermetalle wie Pb, Cd, Hg)

Als Alternative zu Adsorbentien auf Kohlenstoffbasis können auch Zeolithe (natürlich vorkommende oder synthetisch erzeugte kristalline Gerüstaluminosilikate) eingesetzt werden.

Sie besitzen folgende Vorteile:

- nicht brennbar (keine Anforderungen an den Brand- oder Explosionsschutz)
- geringe Wasseraufnahmekapazität (Abgase mit einer relativen Feuchte bis zu 90% können behandelt werden, ohne daß eine vorherige Taupunktabenkung erforderlich ist)

Die Auswahl des optimalen Adsorptionsmittel muß einzelfallspezifisch erfolgen.

4.2.4.1. Festbett- bzw. Wanderbettreaktor

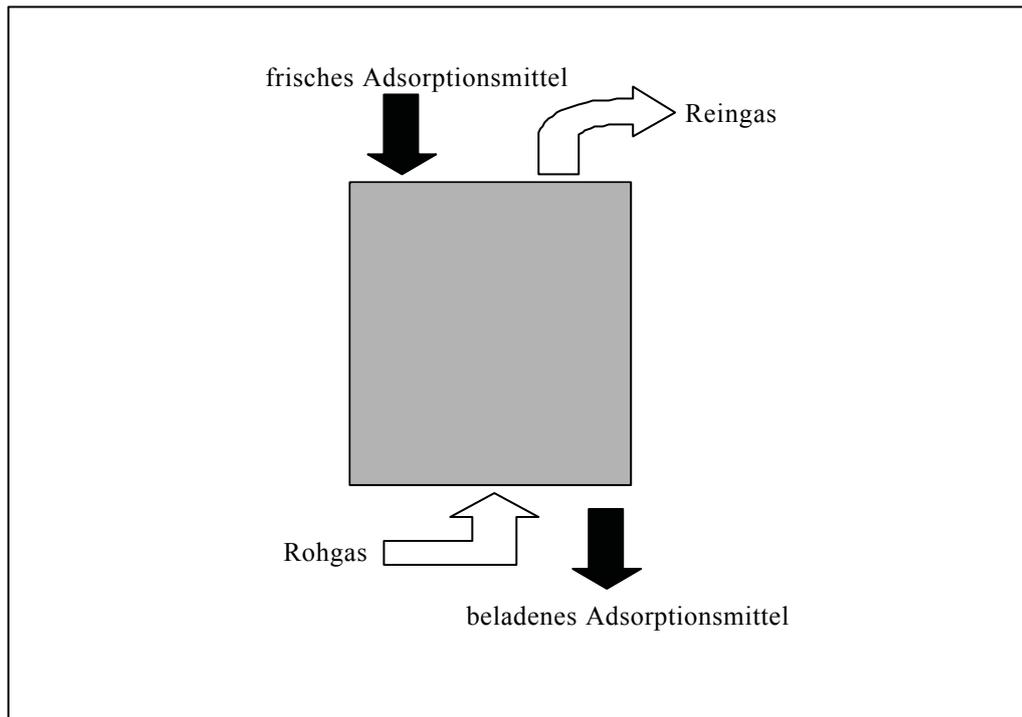


Abbildung 4-1: Schematischer Aufbau eines Aktivkoks-Festbettfilters

Durch das Festbettverfahren können im Abgas befindliche Schadstoffe weitestgehend abgeschieden werden. Die Abgase werden mit ca. 100 – 130 °C durch eine Aktivkoksschüttung geführt, die Schadstoffe werden zurückgehalten. Es können hier PCDD/F-Abscheideleistungen von mehr als 99,98 % erreicht werden.

Das Adsorbens wird entweder aus Steinkohle (Formataktivkoks FAK) in Pellet-Form, Korngröße > 4 mm oder aus Braunkohle (Herdofenkoks HOK), natürliche Körnung, Korngröße 1 –2,5 mm gewonnen.

Die Vorlage des Aktivkokes (A-Koks) erfolgt als Schüttung in einem Reaktor. Um einem Anstieg des Druckverlustes entgegenzuwirken, wird die Schüttung bewegt. Hiefür gibt es grundsätzlich zwei Reaktorprinzipien:

- Gegenstromverfahren: das Bett wird von unten nach oben durchströmt und erneuert, indem die Schüttung am Boden abgezogen und an der Reaktordecke nachgefüllt wird.
- Kreuzstromverfahren: die vertikale Kokswand wird vom Abgas quer durchströmt, das Bett wird auf gleiche Weise erneuert wie beim Gegenstromverfahren

Die Bewegung des Aktivkoksbettes erfolgt quasi-kontinuierlich (Wanderbettadsorber) oder diskontinuierlich (Festbettverfahren).

Da die Anströmgeschwindigkeit von 0,1 – 0,2 m/s gering ist, ist der Platzbedarf für die Reaktoren relativ hoch. Problematisch ist weiters die, aufgrund der schlechten Durchströmung, mögliche Bildung von Glimmnestern im Bett (sog. „hot-spots“), so daß eine ständige Überwachung der CO-Bildung erforderlich ist.

Die Entsorgung des beladenen Aktivkoks erfolgt (nach bis zu 4000 Betriebsstunden) meist über die Verbrennung, wobei die organischen Schadstoffe größtenteils zerstört werden und die anorganischen Schadstoffe (Schwermetalle) in der Abgasreinigung abgeschieden werden. Eine Regenerierung des Adsorptionsmittels wird in den meisten Fällen nicht durchgeführt.

4.2.4.1. Flugstromverfahren

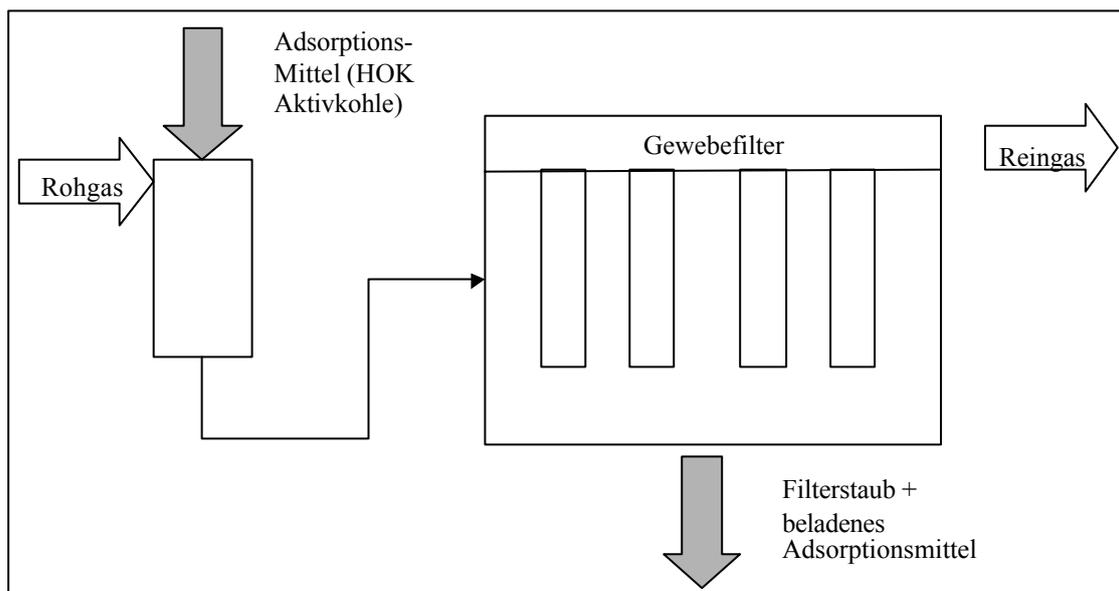


Abbildung 4-2: Gewebefilter mit Flugstrom-Reaktor

Beim Flugstromverfahren wird das Abgas (mit ca. 100 – 130 °C) in einem Reaktor mit feinkörnigem Adsorptionsmittel (Aktivkoks), gemischt mit Kalkstein oder Kalk, möglichst fein verteilt. Das Abgas wird mit dem zugegebenen Material zum nachgeschalteten Gewebefilter transportiert, wo sich das Adsorptionsmittel unter Bildung eines Filterkuchens an den Filterschläuchen abscheidet. PCDD/F wird im Flugstrom und in der Filterschicht adsorbiert. Es kommt zu Dioxin-Abscheidegraden von bis zu 99%.

Das Inertmaterial (Kalk, Kalkstein, mehr als 80%) dient zur Absorption der Wärme, die bei exothermen Reaktionen während des Adsorptionsprozesses entsteht und verhindert so ein Entzünden des kohlenstoffhaltigen Adsorptionsmittels.

Ein Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, daß aufgrund der relativ dünnen Filterschicht nur begrenzte Dioxinkonzentrationen abgeschieden werden können (max. ca. 10 – 20 ng I-TEQ/Nm³). Außerdem sollte die Betriebstemperatur bei Einsatz von Kalk/Aktivkoks – Gemischen 180°C nicht überschreiten.

4.2.4.2. Zirkulierende Wirbelschicht

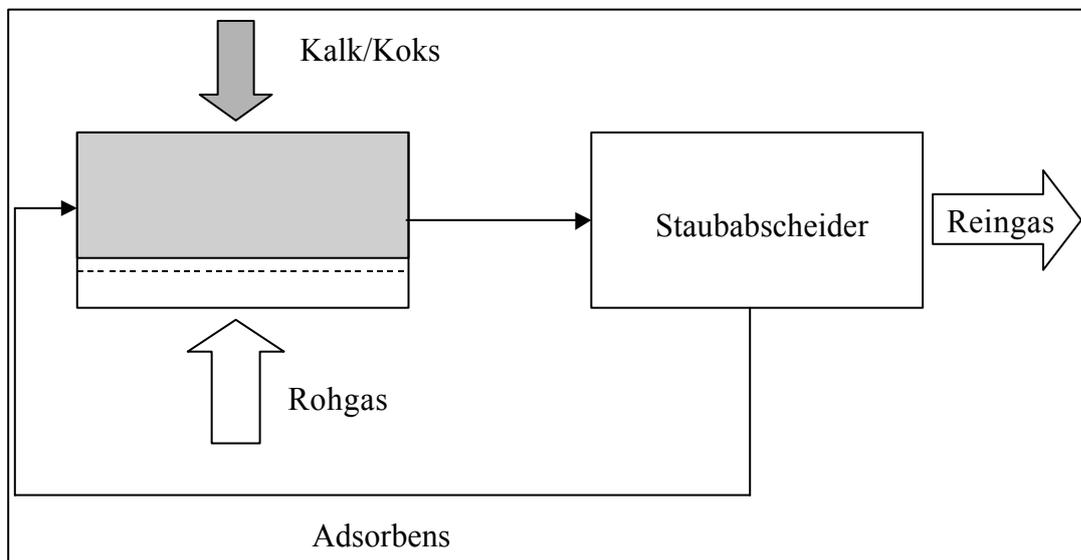


Abbildung 4-3: Schema - Zirkulierende Wirbelschicht

Die Zirkulierende Wirbelschicht kann verfahrenstechnisch zwischen dem Flugstromverfahren und dem Festbett-/Wanderbetterfahren eingeordnet werden. Das Rohgas strömt durch den Siebboden eines Reaktors und bildet dort mit dem Inertmaterial (Kalk oder Kalkstein) und dem Adsorptionsmittels (der Anteil kann höher als beim Flugstromverfahren sein) bei ca. 100–120 °C eine Wirbelschicht. Das Adsorbens wird durch einen Staubabscheider (Zyklon oder Gewebefilter) mit dem eventuell vorhandenen Prozessstaub aus dem Rauchgas abgeschieden und wieder der Wirbelschicht zugeführt. Durch das mehrfach im Kreise führen des Adsorbens wird dieses besser ausgenutzt, was einen wesentlichen verfahrenstechnischen Vorteil mit sich bringt.

4.2.5. Einsatz von Oxidationsmitteln

Die Zerstörung des Dioxins geschieht durch:

- Oxidationskatalysator (katalytische Oxidation)
- Katalysator und Eindüsung von Wasserstoffperoxyd

4.2.5.1.Oxidationskatalysator

Der Oxidationskatalysator stellt eine weitere Methode zur Zerstörung von Dioxinen und Furanen dar. Dabei wird ein SCR – Katalysator (TiO_2 -Katalysator), der bei der katalytischen NO_x - Abgasreinigung verwendet wird, zusätzlich als Katalysator zur Dioxinzerstörung verwendet (Temperaturbereich: 250 – 350 °C). Wichtig ist nur, daß alle Schwermetalle des Abgases vorher abgeschieden wurden, da diese als Katalysatorgift wirken und die katalytische Wirkung herabsetzen. Bei stark staubhaltigen Abgasen kann es zu einer Verstopfung des Reaktors, bzw. zu einer Versiegelung der aktiven Katalysatoroberfläche kommen, weshalb der Oxidationskatalysator im Anschluß an andere Reinigungsverfahren eingesetzt wird. Der Vorteil dieses Verfahrens liegt eindeutig darin, daß keine schwierig zu entsorgenden Rückstände im eigentlichen Sinn anfallen. Es entstehen nur Oxidationsprodukte wie CO_2 , H_2O und HCl in geringen Mengen.

Der Dioxinminderungsgrad liegt bei ca. 95%.

4.2.5.2.Oxidation mit Wasserstoffperoxyd

Diese Verfahren (DeDiox-Verfahren) wurde von der Firma Degussa entwickelt, und basiert darauf, daß Dioxine und Furane mit Wasserstoffperoxyd (H_2O_2) katalytisch oxidiert werden. Dabei wird das H_2O_2 in den heißen Abgasstrom eingedüst und in einer Mischstrecke gleichmäßig mit dem Abgas vermischt, wobei es verdampft. Das Gas durchläuft dann eine Katalysatorschüttung, in der der katalytische Abbau der Dioxine stattfindet. Die Dioxine werden zerstört, zu entsorgende Rückstände fallen auch bei diesem Verfahren nicht an. Es kommt zu Abscheidegraden von bis zu 98%.

4.2.6. Zusammenfassung der Sekundärminderungsmaßnahmen

Tabelle 4-1: Messergebnisse nach verschiedenen Abscheideverfahren und Kombinationen [8]

Abscheideverfahren	Ab-/Adsorbens	PCDD/F-Abscheidegrad
Staubfilter	Filterstaub	70 %
Wäscher	HOK	50 %
Sprühabsorber + Elektrofilter	Kalkmilch	60 %
Sprühabsorber + Elektrofilter	Kalkmilch + HOK (ca. 500mg HOK/m ³)	90 %
Zirkulierende Wirbelschicht	Zeolith	95 %
Oxidationskatalysator	NH ₃	95 – 98 %
H ₂ O ₂ - Oxidationsverfahren	H ₂ O ₂	95 – 99 %
Sprühabsorber + Gewebefilter	Kalkmilch + HOK (ca. 500mg HOK/m ³)	98 %
Flugstromverfahren + Gewebefilter	HOK (200 mg/m ³)	99 %
Zirkulierende Wirbelschicht	HOK (80 mg/m ³)	99,9 %
Festbett-/Wanderbettverfahren	Aktivkoks	99,99 %

4.3. Dioxinminderung in Industrieanlagen – ein internationaler Vergleich

Im folgenden werden die wichtigsten Techniken zur Absenkung der Dioxinmissionen in einzelnen Industriebereichen dargestellt. Soweit möglich werden Fallbeispiele aus der Praxis zur Veranschaulichung der Thematik verwendet. Sofern es länderspezifische Unterschiede in der Anwendung bestimmter PCDD/F-Minderungsmaßnahmen gibt, werden diese aufgezeigt und dokumentiert.

Bei den betrachteten Ländern handelt es sich um:

- Europa: - Österreich
 - Deutschland
 - Frankreich
 - Schweden
 - Norwegen
- Nordamerika: - USA
- Asien: - Japan

4.3.1. Abfallverbrennungsanlagen

4.3.1.1. Best available techniques – BAT [26a]

Eine moderne Abfallverbrennungsanlage weist insbesondere folgende Kennzeichen auf:

- Eine optimale Feuerungstechnik und Kesselgestaltung zur Vermeidung der Bildung der PCDD/F
- Eine Abgasreinigungsanlage zur Erreichung der geforderten Grenzwerte

Eine Optimierung der Einsatzstoffe ist bei Abfallverbrennungsanlagen (MVAs) nicht möglich. Effektiver ist es, die Feuerungstechnik, Kesselgestaltung und Abgasreinigung zu optimieren.

Feuerungstechnik/Kesselgestaltung- Primärmaßnahmen

- ausreichende Verweilzeit (2s) bei hoher Temperatur (~ 850 °C)
- Mindestsauerstoffgehalt von 6 Vol.-% O₂
- Turbulenz
- Vermeidung von Stömungstoträumen im Kessel im kritischen Temperaturbereich

- Vermeidung von Flugstaubablagerungen
- Vermeidung der De-novo-Synthese

Abgasreinigung – Sekundärmaßnahmen

- Festbett-/Wanderbettverfahren
- Flugstromverfahren
- Zirkulierende Wirbelschicht
- Oxidationskatalysator
- H₂O₂ – Oxidation (DeDiox – Verfahren)

Tabelle 4-2: Vergleichende Gegenüberstellung von Sekundärmaßnahmen bei MVAs [7]

	Festbettreaktor	Flugstromverfahren	Oxidationskatalysator
Abscheidepotential Dioxine	sehr hoch	hoch	hoch
Reststoffe	interne Verbrennung möglich	Entsorgung	keine
Abscheidung v. Säuren und Schwermetallen	sehr gut	gut	nein
Sicherheitstechnische Anforderungen	mittel	mittel	gering
Platzbedarf	mittel	mittel	gering
Betriebliche Gesichtspunkte	hoher Aufwand	geringe Anforderungen	Überhitzung bei CO- Eintrag möglich
Emissionen	sehr gute Abscheidg. aller Schadstoffe		
Technische Daten			
HOK Granulat	2 – 4 kg/t ¹⁾		
HOK Staub Kalkhydrat		0,4 - 0,7 kg/t 2 - 3,5 kg/t	
Katalysator			0,2 – 0,7 m ³ /a t
Strombedarf	8 – 12 kWh/t	7 – 10 kWh/t	3 – 5 kWh/t
Reststoffe	2 – 4 kg/t	2 – 3,5 kg/t	
Investitionen	200.000 - 400.000 €/(t/h)	70.000 - 200.000 €/(t/h)	70.000 – 100.000 €/(t/h)

Zur Dekontaminierung von mit Dioxinen belasteten Reststoffen (Flugaschen) gibt es folgende Verfahren:

- **Verglasungsverfahren**, in denen die organischen Schadstoffe durch Aufschmelzen des Reststoffes zerstört werden. Die noch vorhandenen Schwermetalle werden beim Erstarren eingebunden und immobilisiert
- **„Hagenmaier-Trommel**, zur thermisch – katalytischen Zersetzung von PCDD/F

4.3.1.2. Eingesetzte Verfahren in Österreich

Fallbeispiel I - MVA SPITTELAU

Bei der Müllverbrennungsanlage Spittelau handelt es sich um eine Anlage, in der Hausmüll, hausmüllähnliche Gewerbeabfälle und nicht – infektiöser Abfall aus dem medizinischen Bereich verbrannt werden. Die Abwärme wird in den Fernwärmeverbund der Stadt Wien eingespeist.

Die Verbrennung des Mülls erfolgt auf zwei parallelen Linien, die je 16 – 18 t Müll/h aufnehmen können mittels Rückschubrosten. Eine Brennkammertemperatur von 650 °C ist auch während des instabilen An- und Abfahrbetriebes durch Stützbrenner immer sichergestellt.

Pro Tonne Müll fallen ca. 270 kg Schlacke an, die gemeinsam mit dem Rostdurchfall in eine Abfallbehandlungsanlage gebracht wird, wo sie nach Zugabe von Wasser und Zement gemeinsam mit der Filterasche in die Ringschüttung einer Deponie eingebracht wird.

Weiters fällt Metallschrott in einer Menge von ca. 27 kg/Tonne Müll an, der der Verhüttung zugeführt wird.

Tabelle 4-3: Schlacke: Zusammenstellung der PCDD/F-Analysen

Schlacke	PCDD/PCDF- Konzentration	
	[ng I-TEQ / g _{tr}]	[ng I-TEQ / g _{tr}]
Einheit	[ng I-TEQ / g _{tr}]	[ng I-TEQ / g _{tr}]
Konzentrationsbereich	0,13 – 0,18	0,001 – 0,003
Mittelwert	0,146 ¹⁾	0,0024 ²⁾

1) Mittelwert aus 5 Bestimmungen zwischen 1992 und 1994

2) Mittelwert aus 7 Bestimmungen zwischen 1992 und 1996

Abgasreinigung:

Die Abgasreinigung erfolgt in mehreren Stufen. Zuerst durchströmen die Rauchgase (180 °C) einen Elektrofilter, in dem eine Staubabscheidung von ca. 8 g/Nm³ auf < 10 mg/Nm³ erfolgt. Pro Tonne Müll fallen ca. 24 kg Filter- und ca. 0,05 – 0,1 kg Kesselasche an. Einen Grenzwert für die PCDD/F- Konzentration des Filterstaubes gibt es in Österreich nicht. Dieser Abfall wird stichprobenartig zweimal pro Jahr hinsichtlich des PCDD/F – Gehaltes untersucht.

Tabelle 4-4: Filterstaub: Zusammenstellung der PCDD/F-Analysen

Filterstaub	PCDD/PCDF- Konzentration	
	[ng I-TEQ / g _{tr}]	[ng I-TEQ / g _{tr}]
Einheit		
Konzentrationsbereich	59,3 - 225	0,95 – 3,88
Mittelwert	139,1 ¹⁾	2,533 ²⁾

¹⁾ Mittelwert aus 5 Bestimmungen zwischen 1992 und 1994

²⁾ Mittelwert aus 7 Bestimmungen zwischen 1992 und 1996

Das entstaubte Rauchgas gelangt dann in die nachfolgende dreistufige nasse Rauchgasreinigung. Vor Eintritt in die **erste Waschstufe** wird das Rauchgas in einer Quenche auf 60 – 65 °C abgekühlt, um dann den ersten sauren Wäscher zu durchströmen, wo eine Abscheidung von Chlor- und Fluorwasserstoff sowie von Staub und Schwermetallen erfolgt. Der ph – Wert wird durch Zugabe von Kalkmilch bei ca. 1 konstant gehalten.

Nach einem Tropfenabscheider gelangen die Rauchgase in den **zweiten Wäscher**, einen Gegenstromwäscher der der Abscheidung von SO₂ dient (pH-Wert mittels NaOH auf 7 stabilisiert)

Nach einem weiteren Tropfenabscheider tritt das Rauchgas in einen elektrodynamischen **Venturi-Wäscher** ein, in dem die Feinstaubanteile statisch aufgeladen und dann abgetrennt werden. Das gesamte Wäscherabwasser wird dem ersten Wäscher zugeführt.

Die austrittsseitigen Staubgehalte liegen bei ca. 1 mg/Nm³.

Anschließend gelangt der Rauchgasstrom nach einem Trockner in die **SCR – DeNOx-Anlage**, wo Ammoniakdampf eingedüst wird und dieses Rauchgas/Ammoniakgemisch den Titandioxidkatalysator überströmt. Das Reingas wird in einem Wärmetauscher auf ca. 115 °C abgekühlt und wird über einen Kamin der freien Atmosphäre zugeführt.

In der MVA Spittelau werden in monatlichen Abständen Bestimmungen der PCDD/F – Emissionskonzentrationen im Reingas durchgeführt.

Tabelle 4-5: Abgas – Zusammenstellung der PCDD/F-Analysen

Abgas	Rohgas ¹⁾	Reingas ²⁾
Einheit	[ng I-TEQ / Nm ³]	[ng I-TEQ / Nm ³]
Konzentrationsbereich	0,64 – 4,1	0,012 – 0,079
Mittelwert	1,72 ³⁾	0,032 ⁴⁾

- 1) Rohgas: Abgas anströmseitig zur DeNOx – Anlage
- 2) Reingas: Abgas vor Eintritt in die freie Atmosphäre
- 3) Mittelwert aus 15 Bestimmungen zwischen 1993 und 1996
- 4) Mittelwert aus 43 Bestimmungen zwischen 1993 und 1996

Abwasserreinigung:

In der Abwasserreinigung (ARA) werden die anfallenden stark bzw. leicht sauren staubhaltigen Abwässer behandelt.

Das Abwasser des sauren Wäschers wird durch Kalkmilchzugabe alkalisiert, und die entstehenden Hydroxide werden nach Zugabe eines Komplexfällungsmittels (Fe-III-Chlorid) abgeschieden. Das so vorgereinigte Abwasser wird teilweise in die erste Stufe zurückgeführt, der Rest analog einer Feinreinigung unterzogen. Die Schlämme der beiden Fällungsstufen werden einer Kammerfilterpresse zugeführt, wobei der entstehende Filterkuchen in einem Salzstock endgelagert wird. Das Reinwasser wird in den Donaukanal eingeleitet.

Durchschnittlich fallen 1 kg Filterkuchen pro Tonne Müll an (Trockensubstanz ca.30%). Grenzwerte für Dioxine und Furane gibt es für diesen Abfall in Österreich nicht. Dieser Abfall wird stichprobenartig zweimal im Jahr hinsichtlich des PCDD/F-Gehaltes untersucht.

Tabelle 4-6: Filterkuchen: Zusammenstellung der PCDD/F-Analysen

Filterkuchen	PCDD/PCDF- Konzentration	
Einheit	[ng I-TEQ / g _{tr}]	[ng I-TEQ / g _{tr}]
Konzentrationsbereich	14,2 – 35,6	0,123 – 0,736
Mittelwert	24,2 ¹⁾	0,543 ²⁾

- 1) Mittelwert aus 5 Bestimmungen zwischen 1993 und 1996
- 2) Mittelwert aus 7 Bestimmungen zwischen 1993 und 1996

Die in den Donaukanal eingeleitete Abwassermenge beträgt ca. 15 m³/h. Einen Grenzwert hinsichtlich PCDD/F gibt es in Österreich nicht, jedoch wird das Wasser zweimal pro Jahr analysiert. Die in untenstehender Tabelle angeführten Werte beinhalten sowohl den gelösten, als auch den an Partikeln gebundenen PCDD/F – Anteil.

Tabelle 4-7: Reinwasser: Zusammenstellung der Analysen

Reinwasser	PCDD/PCDF- Konzentration	
Einheit	[ng I-TEQ / l]	[ng I-TEQ / l]
Konzentrationsbereich	0,152 – 1,32	0,002 – 0,03
Mittelwert	0,797 ¹⁾	0,045 ²⁾

1) Mittelwert aus 5 Bestimmungen zwischen 1993 und 1996

2) Mittelwert aus 7 Bestimmungen zwischen 1993 und 1996

Im Folgenden findet sich eine kurze Übersicht über einige andere österreichische Müllverbrennungsanlagen.

Die Dioxinminderung bei Abfallverbrennungsanlagen wird üblicherweise mit katalytischer Oxidation in Kombination mit katalytischen Entstickungsanlagen bzw. mit Adsorption an Aktivkohle in einem Festbett- oder Flugbettreaktor erreicht. Mit diesen Verfahren zur Emissionsminderung von Dioxinen ist die Einhaltung eines vorgeschriebenen Dioxingrenzwertes von unter 0,1 ng I-TEQ/Nm³ Stand der Technik.

Tabelle 4-8: Zusammenfassung einiger MVAs in Österreich

Emittenten- gruppe	Betrieb/ Anlage	Einsatz-, Brennstoffe	Feuerungsanlage /Prozessofen	Primäre Maßnahmen	Sekundäre Maßnahmen	PCDD/F Rohgas [ng I-TEQ/Nm ³]	PCDD/F- Reingas [ng I-TEQ/Nm ³]
Hausmüll- verbrennung	MVA Wels	Haus- und hausmüllähn- Gewerbemüll	E-Filter, SCR-DeNOx, Aktivkohlefilter, 2- stufiger Wäscher	Keine	Aktivkohle- filter	k. A.	0,009
	MVA Flötzersteig	Haus- u. Gewerbemüll	E-Filter, Wäscher, SCR-DeNOx Venturiwäscher	Keine	DeNOx	0,6 – 4,1	< 0,08
Sondermüll- verbrennung	EbS	Feste u. pastöse Abf., Alt-, Heizöl	E-Filter, SNCR, Aktiv- koksgegenstromfilter, Venturiwäscher	Keine	Aktivkohle- filter	7,6 – 12,1	< 0,02
Klärschlamm- verbrennung	EbS	Klärschlamm Altöl, Heizöl,	E-Filter, SNCR, Wäscher, Aktivkoks- gegenstromfilter	Keine	Aktivkohle- filter	0,09 – 0,2	< 0,01
Pyrolyseanlage	LKH Bruck/Mur	Intern anfall. Krankenhaus Abfälle	Quenche, alkalischer Wäscher, Aktivkohle- filter	Art der Feuerung	Aktivkohle- filter	5 - 6	< 0,02

4.3.1.3. Eingesetzte Verfahren in Deutschland

Zur Zeit werden in der Bundesrepublik Deutschland an 56 Standorten großtechnische Abfallverbrennungsanlagen mit Rostfeuerung betrieben. Zur Einhaltung der Emissionsgrenzwerte müssen die MVAs mit Rauchgasreinigungsanlagen ausgerüstet sein. Die einzelnen Anlagen unterscheiden sich in der Konstruktion des Rostes, der Feuerraumgeometrie oberhalb des Rostes, den Kesselbauarten und der Rauchgasreinigung, so daß es derzeit in Deutschland keine identisch aufgebauten Müllverbrennungsanlagen gibt [35].

Fallstudie I – MVA Bielefeld – Herford

1996 wurde die neue Rauchgasreinigungsanlage in Betrieb genommen wodurch, diese Anlage zu den modernsten in Deutschland zählt.

Die Rauchgasanlage besteht aus folgenden Stufen:

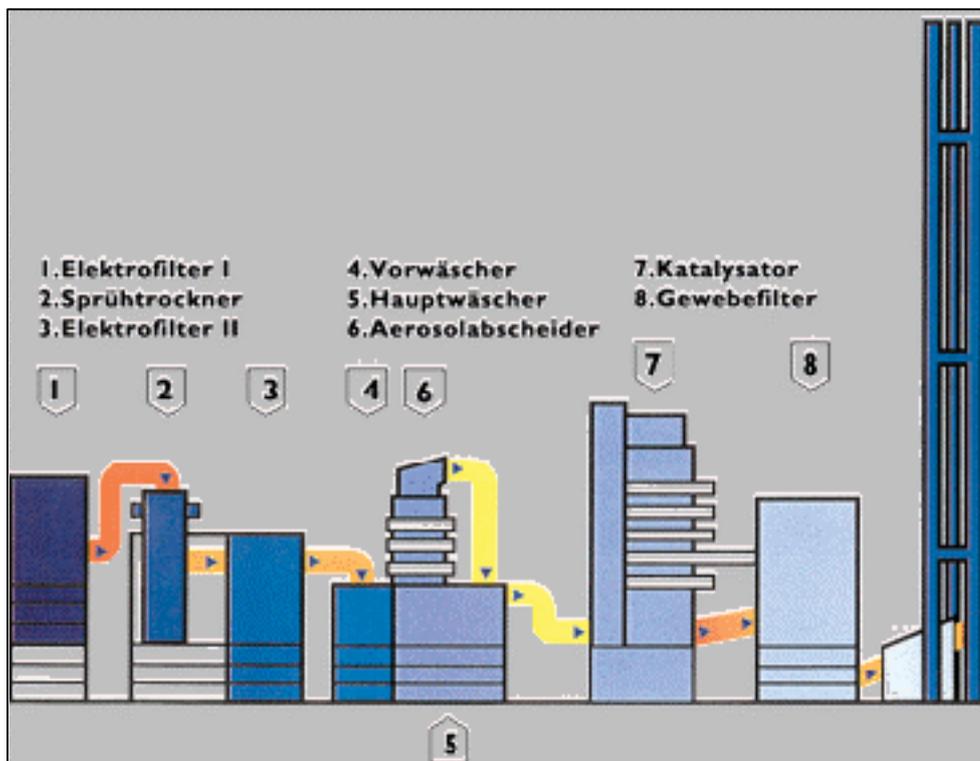


Abbildung 4-4: MVA Bielefeld - Herford : Rauchgasreinigungsanlage

1. Das Rauchgas verläßt die Müllkesselanlage mit einer Temperatur von ca. 230 °C und gelangt dann in den zweifeldrigen **Elektrofilter I**. Hier wird gezielt **Staub** aus dem Rauchgas abgeschieden.

2. Danach strömt das Rauchgas in den **Sprühtrockner** und verdampft dort mit seiner Wärmeenergie (ca. 230 °C) das verunreinigte Waschwasser aus dem Vor- und Hauptwäscher. Zurück bleiben feste Reaktionssalze, die als festes Reaktionsprodukt bezeichnet werden. Im Sprühtrockner werden alle Betriebswässer der MVA verdampft, so dass die Anlage abwasserfrei arbeitet.

3. Das auf ca. 175°C abgekühlte Rauchgas wird nun in den zweifeldrigen **Elektrofilter II** geführt, in dem **Reststäube** und die aus dem Sprühtrockner mitgerissenen **Reaktionssalze** abgeschieden werden.

4. Anschließend gelangt das Rauchgas in die **zweistufige Rauchgaswäsche**, bestehend aus Vor- und Hauptwäscher. Im Vorwäscher werden hauptsächlich **Chlor- und Fluorwasserstoff** sowie **Quecksilber** aus dem Rauchgas entfernt. Dem Prozeßwasser wird hier Kalkmilch als Zusatz beigefügt.

5. Im **Hauptwäscher** wird, unter Zusatz eines Schwermetallfällungsmittels, **Schwefeldioxid** aus dem Rauchgas abgeschieden. Durch die Zugabe des Schwermetallfällungsmittels werden die in der Waschflüssigkeit gelösten Schwermetalle in säure- und temperaturbeständige Verbindungen, wie z.B. Quecksilber überführt. Erst diese Quecksilberverbindungen lassen sich in den Sprühtrocknern der drei Verfahrenslinien der MVA eindampfen.

6. Nach der Wäsche wird in einem **Aerosolabscheider** eine Feinstwäsche und eine Wasserabscheidung an einem siebartigen Polypropylengewebe durchgeführt. Das Rauchgas hat nun eine Temperatur von ca. 65 °C.

7. Bevor das Rauchgas im Katalysator weiter gereinigt werden kann, wird es durch einen Abgasplattenwärmetauscher und einer weiteren Abgasvorwärmung auf die nötige Betriebstemperatur von 240 °C erwärmt. In dem dreilagigen **Katalysator** werden in der

ersten Lage zunächst die **Stickoxide** mit Hilfe von Ammoniakwasser in molekularen Stickstoff (Bestandteil der Luft) und Wasser umgewandelt.

In der zweiten und dritten Lage erfolgen die Zerstörung der **Dioxine und Furane** durch Oxidation und der Abbau anderer organischer Schadstoffe. Nachdem das Rauchgas die drei Lagen des Katalysators durchströmt hat, gelangt es in den Abgasplattenwärmetauscher und gibt dort seine Wärme an das in den Katalysator strömende Rauchgas ab.

8. Mit einer Temperatur von ca. 95 °C wird das Rauchgas dann zunächst in eine Mischkammer geleitet, in der es mit einem Adsorbens (Gemisch aus Kalk und Herdofenkoks) mittels Eindüsung gemischt wird. Dieses Gemisch adsorbiert Schadstoffspitzen, insbesondere **Schwermetalle** und letzte Reste an **Dioxinen und Furanen**. Abschließend durchströmt das Rauchgas den **Gewebefilter**, wo es über Verteilerkanäle auf acht Filterkammern gleichmäßig verteilt wird und diese von außen nach innen durchströmt.

Fallstudie II – **Müllheizkraftwerk Bamberg** [35]

Das Müllheizkraftwerk Bamberg (Inbetriebnahme: 1978) arbeitet mit drei Verbrennungslinien (Gegenschub-Umwälzroste), auf denen insgesamt 16,5 t/h verbrannt werden können.

Der Müll setzt sich wie folgt zusammen:

- 55 % Hausmüll
- 30 % Gewerbemüll
- 3 % Sperrmüll
- 10 % Klärschlamm

Jeder Verbrennungslinie ist eine Rauchgasreinigungsanlage zugeordnet. Diese besteht aus einem Elektrofilter, einem HCl- und einem SO₂- Wäscher, einer SCR-Anlage und einem Flugstromverfahren zur Abscheidung der PCDD/F.

Der Staub aus dem Elektrofilter und die Schlämme aus der Abwasserreinigung werden ohne Einsatz zusätzlicher Stoffe vermischt. Es entsteht ein Feststoff, der in einer obertägigen Sonderabfalldeponie abgelagert wird.

Fallstudie III – **Müll- und Klärschlammverbrennungsanlage Krefeld** [35]

Die MKVA Krefeld (Inbetriebnahme 1974) besitzt drei Verbrennungslinie, wobei sich für einen Kessel ein mittlerer Durchsatz von 14 t/h an Abfall und Klärschlamm-Trockensubstanz ergibt.

Der eingesetzte Müll besteht aus:

- 69 % Hausmüll
- 18 % Gewerbemüll
- 7 % Sperrmüll und
- 6 % Klärschlamm.

Aufgrund der Anforderungen durch die 17. BImSchV wurden neue Rauchgasreinigungsanlagen für die drei Kessel gebaut und seit Beginn 1995 in Betrieb genommen. Die Entstaubung direkt nach dem Kessel erfolgt in einem Gewebefilter, so daß zwischen dem Kessel und dem Gewebefilter eine Quenche zur Rauchgaskühlung erforderlich wurde. Anschließend werden in einem zweistufigen Wäschersystem HCl und SO₂ aus dem Rauchgas entfernt. In der folgenden Rauchgasreinigungsstufe werden NO und PCDD/F nach dem SCR-Verfahren bzw. oxidativ zerstört. Ein Flugstromverfahren bildet als sogenanntes Polizeifilter die letzte Stufe in den Rauchgasreinigungsanlagen.

Fallstudie IV – **Müllheizkraftwerk Mannheim** [35]

Nördlich von Mannheim betreiben die Energie- und Wasserwerke Rhein-Neckar AG (RHE) ein Heizkraftwerk. Neben drei Heizöl- und Erdgaskesseln sind drei Müllkesseln installiert. Die Verbrennungsleistung für den Müllkessel 1 beträgt ca.16 t/h, für die Müllkessel 2 und 3 10 t/h.

Die Rauchgase der drei Müllkessel werden in nur zwei Rauchreinigungsstraßen behandelt. Es ist also nicht an jedem Müllkessel eine Rauchreinigungsstraße angeschlossen.

Die beiden Rauchreinigungsanlagen sind aus folgenden Verfahrensstufen aufgebaut:

- Elektrofilter
- Sprühtrockner
- Elektrofilter (Wärmetauscher)
- Wäscher 1 für HCl und Schwermetalle
- Wäscher 2 für SO₂
- SCR-Anlage zur Entstickung
- Aktivkohlsfilter für PCDD/F

Im Sprühtrockner werden die in den Wäschern anfallenden Salzlösungen eingedampft. Das entstehende Rauchgasreinigungsprodukt wird deponiert.

Der beladene Aktivkoks wird in den Müllkesseln verbrannt.

Fallstudie V - **KOMBISORBON[®]** - Verfahren [36]

Ein Verfahren zur Rückhaltung der toxischen Gaskomponenten und damit zur sicheren Einhaltung der Grenzwerte stellt das Festbettverfahren KOMBISORBON[®] dar, bei dem nicht entzündliche Gemische aus kohlenstoffhaltigen Adsorbentien und anorganischem Inertmaterial zum Einsatz kommen.

Durch das Mischen der Aktivkohle mit dem Inertmaterial vulkanischen Ursprungs (30 : 70 bis 70 : 30) kommt es zu einer Vereinzelung der Aktivkohlekörner. Dadurch werden zwei Effekte erreicht:

- es wird verhindert, daß sich ein Hot Spot ausbreiten kann
- der Versottung durch Schwefelsäurebildung wird vorgebeugt (selbst bei hohen Schwefelsäurebelastungen der Aktivkohle von bis zu 100 % wird ein Verkleben und Verbacken der Körner verhindert und so eine einwandfreie Durchströmung der Schicht gewährleistet)

Das KOMBISORBON[®] - Verfahren wird sowohl für die Nachrüstung bestehender Anlagen als auch für Neuanlagen eingesetzt. Dabei handelt es sich um einen stehenden, mit Adsorbens gefüllten Festbettadsorber, der eine oder mehrere vertikale Schichten festgelegter Dicke enthält, die nacheinander horizontal durchströmt werden.

Die Standzeiten einer Adsorbensfüllung liegt in Abhängigkeit von den Schadstoffkonzentrationen zwischen 1 und 3 Jahren.

Die Dioxingehalte im Rohgas von typischerweise bis zu 20 ng I-TEQ/Nm³ können auf unter 0,1 ng I-TEQ/Nm³ reduziert werden.

Anwendung findet das KOMBISORBON[®] - Verfahren in Klärschlamm- oder Rückstandsverbrennungsanlagen.

Die erste großtechnische Realisierung des Verfahrens fand 1994 in einer Anlage zur Verbrennung von Klärschlamm in den Niederlanden statt. Die bei den offiziellen Emissionsmessungen ermittelten PCDD/F Konzentrationen lagen zwischen 0,008 und 0,03 ng I-TEQ/Nm³, im Mittel bei 0,01 ng I-TEQ/Nm³.

Weitere Referenzanlagen (Beispiele):

- Dow Deutschland Inc. – Werk Stade (D) - Industrielle Reststoffverbrennung
- Reststoffverwertungsanlage Schkopau (D) - Industrielle Reststoffverbrennung
- KSVA Hüls – Werk Marl(D) - Kommunale Klärschlammverbrennung
- Hydro Polymers Stenungsund (S) - Industrielle Reststoffverbrennung
- Dow Chemicals Freeport, Texas (USA) - Industrielle Reststoffverbrennung
- KSVA Dordrecht (NL) - Kommunale Klärschlammverbrennung

4.3.1.4. Eingesetzte Verfahren in Frankreich

Fallstudie I – THIDE Environnement [37]

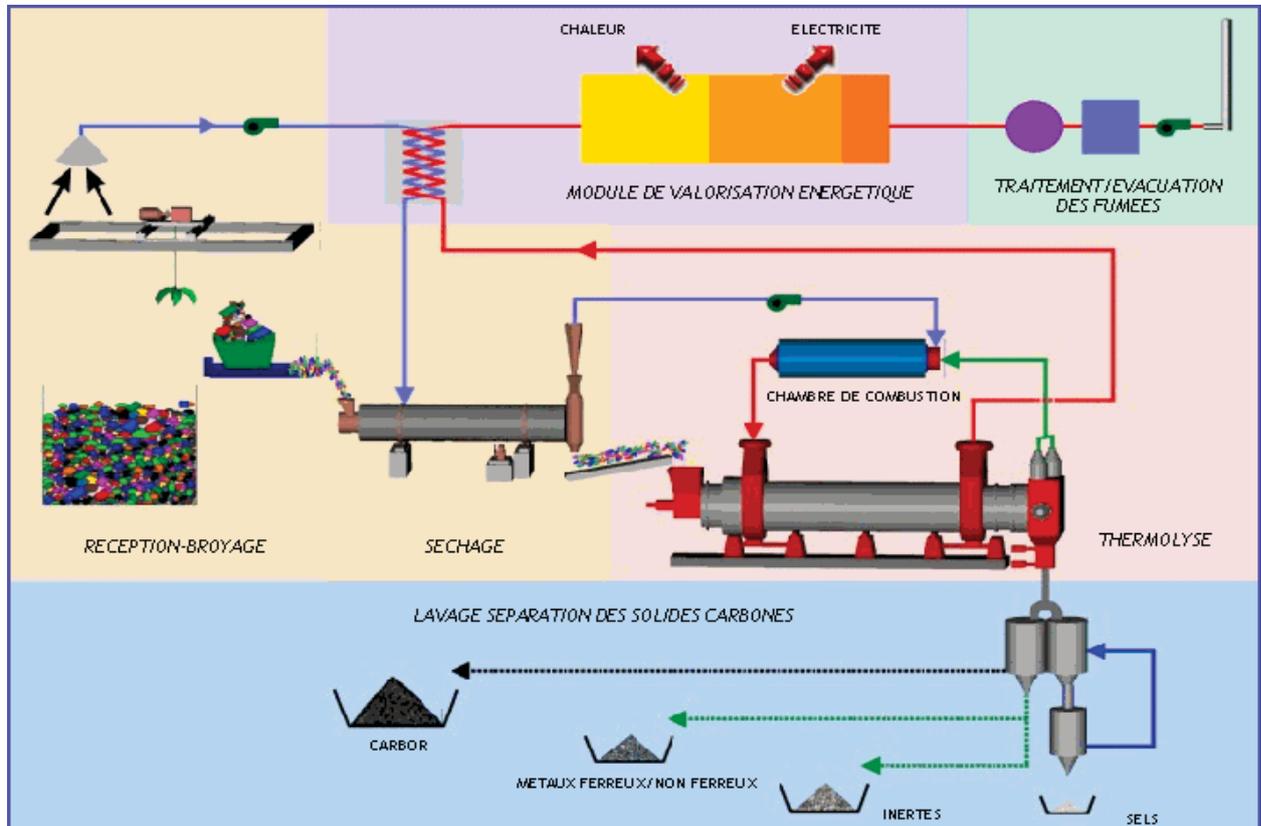


Abbildung 4-5: THIDE Environnement - Thermolyseanlage

In der Thermolyseanlage Thide werden 2 bis 4 t/h an gefährlichen Abfällen (z.B.: infektiöse Abfälle) behandelt.

Die Thermolyse läuft bei 500 °C ab. Das Rauchgas wird durch die Einspritzung von **Aktivkohle** und durch einen nachgeschalteten **Filter** von den Schadstoffen gereinigt. So kann erreicht werden, dass die PCDD/F – Emissionen weit unter dem geforderten Emissionslimit liegen.

Fallstudie II – **VINCI Environnement** [38]

VINCI Environnement [38], ein Unternehmen der VINCI Gruppe ist auf Abfallbehandlungstechnologien und Technologien zur Luftreinhaltung spezialisiert. Ihre SPEIC Company entwickelt Systeme und Ausrüstungen zur Abgasreinigung sowohl für den industriellen Sektor als auch für Abfallverbrennungsanlagen.

Bezüglich PCDD/F wurde das patentierte **CONDENSAIR** System [38] entwickelt und auch in vielen französischen MVAs eingesetzt (Pontmain, Annecy, Besancon, Bellegarde,...)[38]. Mit diesem Verfahren können Emissionswerte von unter 0,1 ng I-TEQ/Nm³ erreicht werden.

Bei dem Verfahren werden die Abgase unter ihren Taupunkt gekühlt. Entweder durch eine Serie von Kondensations-Wärmetauschern (indirekt) oder durch ein „condensation scrubber re-circulation water cooling system“ (direkt). Saure Gase (HCl, HF), Dioxine und Schwermetalle werden durch das kondensierte Wasser absorbiert oder, in einigen Fällen, direkt kondensiert (Hg). Der Staub wird schon vorher abgeschieden.

Die Abgaswärme wird durch einen Wärmetauscher wiedergewonnen und deren Energie für den letzten Behandlungsschritt verwendet. So können die Dioxinmissionen minimiert werden.

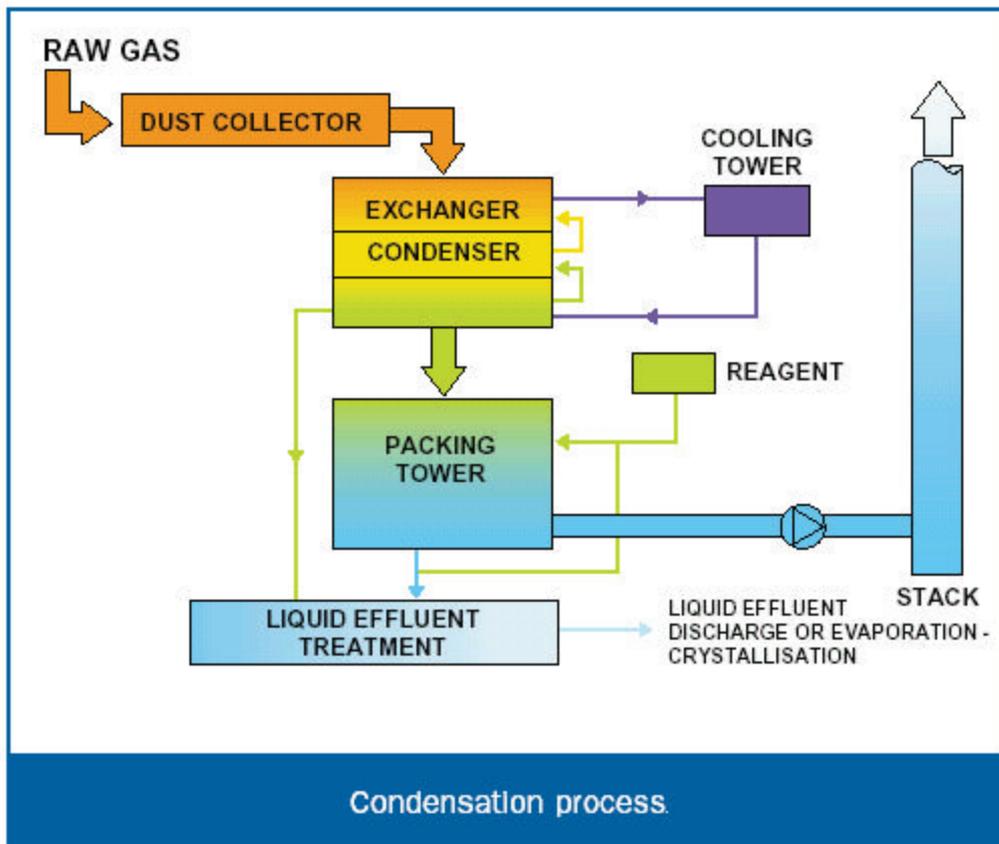


Abbildung 4-6: SPEIC - Condensation System

Für spezifische Adsorptionsprozesse wurden zusätzliche Verfahren (Adsorptionsverfahren, bei dem im Gegenstrom zum Filtersystem Aktivkohle injiziert wird) entwickelt, um die Erreichung der Emissionsgrenzwerte für Dioxine und Furane zu gewährleisten.

4.3.1.5. Eingesetzte Verfahren in Schweden

In Schweden gibt es zur Zeit 22 Anlagen zur Verbrennung von Haushaltsabfällen.

Seit Mitte der achtziger Jahre auf die Dioxinproblematik aufmerksam geworden war, konnte man die Dioxinmissionen um 98 % reduzieren.

1998 emittierten alle Anlagen gemeinsam ungefähr 2 g I-TEQ Dioxin. Der möglicherweise von der EU eingeführte Richtwert von 0,1 ng I-TEQ/Nm³ wurde 1999 schon von mehr als der Hälfte der Schwedischen MVA für Haushaltsabfälle unterschritten [41]

Fallstudie I – Dava CHP Plant [40]

Die Dava CHP Anlage der Umea Energie AB ist eine der energie-effizientesten Anlagen, die Müll und Holzabfälle als Brennstoff verwenden. Im März 2000 wurde der erste Abfall in der Anlage verbrannt und seit September 2000 arbeitet diese MVA voll.

Aufgrund der neuen Rauchgasreinigungsanlage ist es möglich, die Dioxinmission innerhalb des vom „Umea Regional Environmental Court“ Limits zu halten. (Summe der Dioxinmissionen Dava-Anlage und Alidhem-Anlage: 0,53 ng I-TEQ/Nm³)

Tabelle 4-9: Technische Daten der Dava CHP-Anlage, Umea Energie AB, Sweden

Technische Daten	
Brennstoff	Haushalts- und Gewerbeabfälle Holzabfälle
Abfallvolumen	140.000 t/Jahr
Energiegehalt des Abfalls (Durchschnitt)	2,8 – 3,3 MWh/t
Volumen des Abfallbunkers	6.500 m ³
Kapazität der Verbrennungsanlage	20 t/h
Energie-Output	65 MW (oder 420 GWh/Jahr)
Effizienz	99,5 %

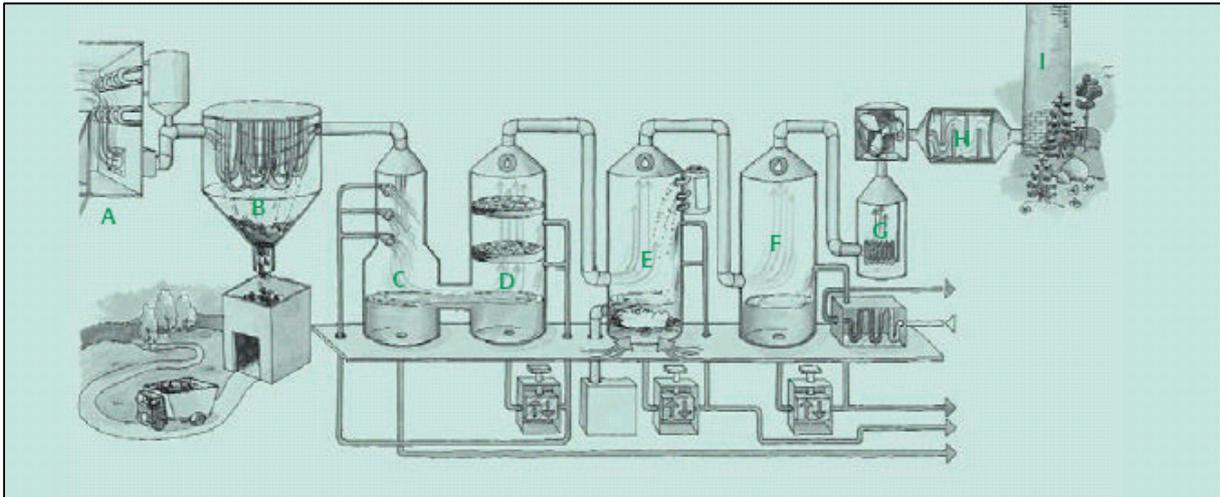


Abbildung 4-7 : Rauchgasreinigungsanlage der DAVA CHP-Anlage, Schweden

In der Dava CHP-Anlage werden 150.000 m³/h Abgas produziert mit einem durchschnittlichen Sauerstoffgehalt von 7 % und einem Wassergehalt von ca. 18 %. Die Reinigung dieses Abgases beginnt beim **Boiler (A)**, wo gereinigtes Rauchgas gemeinsam mit Ammoniak verwendet wird, um die Emissionen verschiedener Schadstoffe zu minimieren.

Die nächste Stufe besteht aus einem **Röhrenfilter (B)**, den das heiße Abgas (150 °C) durchströmt. In das Rauchgas wird Aktivkohle injiziert. Der anfallende Staub und die beladene Aktivkohle verbleiben im Filter und werden in einem Silo gesammelt.

In der Quenche (**C**) wird mittels kaltem Wasser das Gas auf 55 °C gekühlt.

Der **saure Wäscher (D)** reinigt das Abgas von korrosivem HCl und der nächste **Wäscher (E)** führt den enthaltenen Schwefel mittels einer chemischen Reaktion mit einer Kalklösung in CaSO₄ über. Der Gips wird zentrifugiert und deponiert.

Die nächste Reinigungsstufe ist ein **Kondensationswäscher (F)**, in dem das Gas auf weniger als 30 °C gekühlt wird. Das verwendete Kühlwasser wird gereinigt und in den Umea Fluss eingeleitet.

Schließlich wird das Reingas in einem **Erhitzer (G)** auf ca. 65 °C erwärmt um das Austreten des Reingases aus dem 100 m hohen **Kamin (I)** zu ermöglichen. Ein **Geräuschdämpfer (H)** verhindert eine Lärmbelästigung.

Fallbeispiel II – **Renova AB** [42]

1999 wurde bei dieser MVA eine neue Filteranlage in Betrieb genommen. Vor den Filtern wird Aktivkohle und Kalk eingedüst.

Mit diesem Prozeß wurden im Jahr 2001 durchschnittliche Dioxinmissionen von 0,017 ng I-TEQ/Nm³ erzielt.

4.3.1.6. Eingesetzte Verfahren in Norwegen [43]

In Norwegen werden 20 % des Abfalls verbrannt. Gegenwärtig gibt es 5 große Abfallverbrennungsanlagen für Hausmüll und hausmüllähnliche Anlagen mit einer Kapazität von mehr als 5 t/h. Weiters existieren 3 kleine and mittlere MVAs und 3 MVAs für Krankenhausabfälle.

Die Verbrennungsrückstände (Filterstaub, Schlacke) werden auf Sondermülldeponien abgelagert.

Fallstudie I – **ENERGOS ASA** [44]

Die Energoss-Anlage verbrennt 18 – 35.000 t Müll/Jahr, wobei es sich bei dem eingesetzten Müll um Industrie- und Haushaltsabfälle handelt. Energoss setzt Technologien ein, die die Bildung von Dioxinen während der Verbrennung mittels Prozeß- und Temperaturkontrolle verhindern soll. Zusätzlich wird Aktivkohle in das Rauchgas eingedüst und das Rauchgas mit Filteranlagen von dennoch gebildeten PCDD/F gereinigt. So kann erreicht werden, daß die Emissionswerte für Dioxine unterhalb der geforderten 0,1 ng I-TEQ/Nm³ liegen [44].

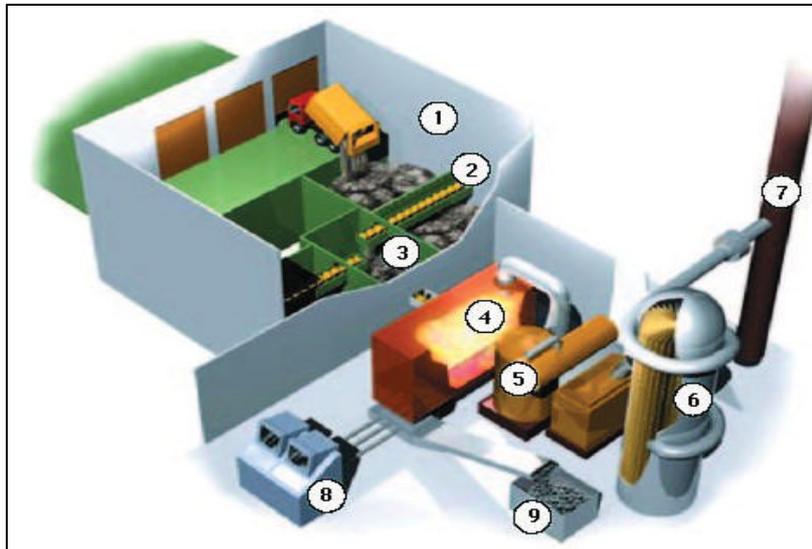


Abbildung 4-8: Schema des ENERGOS-VerbrennungsOfens

- (1) Silo für den angelieferten Abfall
- (2) / (3) Transport des Brenngutes in die Vorkammer
- (4) Kontrollierte Verbrennung in Primär- und Sekundärkammer
- (5) Dampferzeugung
- (6) Zusatz von Aktivkohle und Kalk – Rauchgasreinigung
- (7) Kamin
- (8) Steuer-, Regelungs- und Überwachungseinheit
- (9) Aschesammelbehälter

4.3.1.7. Eingesetzte Verfahren in den USA

In den USA existieren 158 MVA für gefährliche Abfälle (HWI : Hazardous Waste Incinerators), 41 Zementherstellungsanlagen, die gefährliche Abfälle verbrennen (CK: Cement Kilns), ca. 2300 MVA für medizinische Abfälle (MWI: Medical Waste Incinerators) und ca. 100 MVA für Haushalts/Gewerbeabfälle (MWC: Municipal Waste Combustors)[45].

Tabelle 4- 10 : Schätzung der Emissionen aus US-MVAs [45]

MVA Typ	Schätzung 1997
HWI	14,9 g I-TEQ/year
CK	61,7 g I-TEQ/year
MWC	215 g I-TEQ/year
MWI	323 g I-TEQ/year
Summe	614,6 g I-TEQ/year

Als Dioxinminderungsverfahren werden Rauchgasreinigungsverfahren mit:

- Quenchen
- Aktivkohle (Festbett/Flugbettverfahren)

am öftesten verwendet [45]. Dies ist vor allem bei älteren Anlagen der Fall. Bei neuen Anlagen werden innovative Verfahren eingesetzt, mit denen sogar Emissionswerte für Dioxine von unter 0,1 ng I-TEQ/Nm³ erreicht werden können.

Fallbeispiel I – Wheelabrator [46]

Wheelabrator ist ein Betreiber von Müllverbrennungsanlagen in den USA. Neben Maßnahmen wie der Einstellung guter Verbrennungsbedingungen (Temperaturen von 1100-1400 °C, kontrollierte Luftzufuhr) wurden bis zum Jahre 2000 alle Anlagen mit einem neuen Rauchgasreinigungsverfahren ausgestattet. Diese bestehen aus:

- SNCR
- Spray-Dryer-Absorber
- Aktivkohle-Eindüsung
- Filtersysteme (Gewebe/E-Filter)

Mit diesen Techniken ist es möglich, Dioxinmissionen von weniger als 0,1 ng I-TEQ/Nm³ zu erreichen.

Fallbeispiel II – **BECO Engineering** [47]

Mit dem „**Alka/Sorb combination dry/wet scrubbing process**“ werden Rauchgase von Müllverbrennungsanlagen für medizinische und gefährliche Abfälle gereinigt. Mit diesem Verfahren können Werte unterhalb von 0,1 ng I-TEQ/Nm³ erreicht werden. Der Prozeß verwendet ein „Diox-Blok-Sorbent“ um organische Vorläufersubstanzen aus dem Gas abzutrennen, bevor sie von der Flugasche oder von Eisenoxiden adsorbiert werden können, um Dioxine zu bilden. Durch dieses Verfahren wird die De-novo-Synthese der Dioxine unterbunden. Allenfalls doch gebildete PCDD/F werden mittels Wäscher aus dem Gas abgetrennt.

Fallbeispiel III - **REMEDIA™ Catalytic Filter System** [48]

Das REMEDIA™ Catalytic Filter System wurde von W.L. Gore & Associates, Inc. (Gore) entwickelt. Dabei handelt es sich um ein System, das PCDD/F katalytisch zerstört und gleichzeitig Staub mittels Membran-Filtration aus dem Gasstrom abtrennt. Die Effizienz der Zerstörung liegt zwischen 99 und 99,95 %, und so können Werte von weit unter 0,1 ng I-TEQ/Nm³ erreicht werden.

Das REMEDIA™ Catalytic Filter System besteht aus einer speziellen GORE-TEX® - Membran, an der die Staubpartikel abgetrennt werden und gleichzeitig die Dioxine und Furane katalytisch zerstört werden.

Das System arbeitet bei einer Temperatur von 180 – 250 °C, das gebildete HCl ist für die Gesamtemission nicht signifikant.

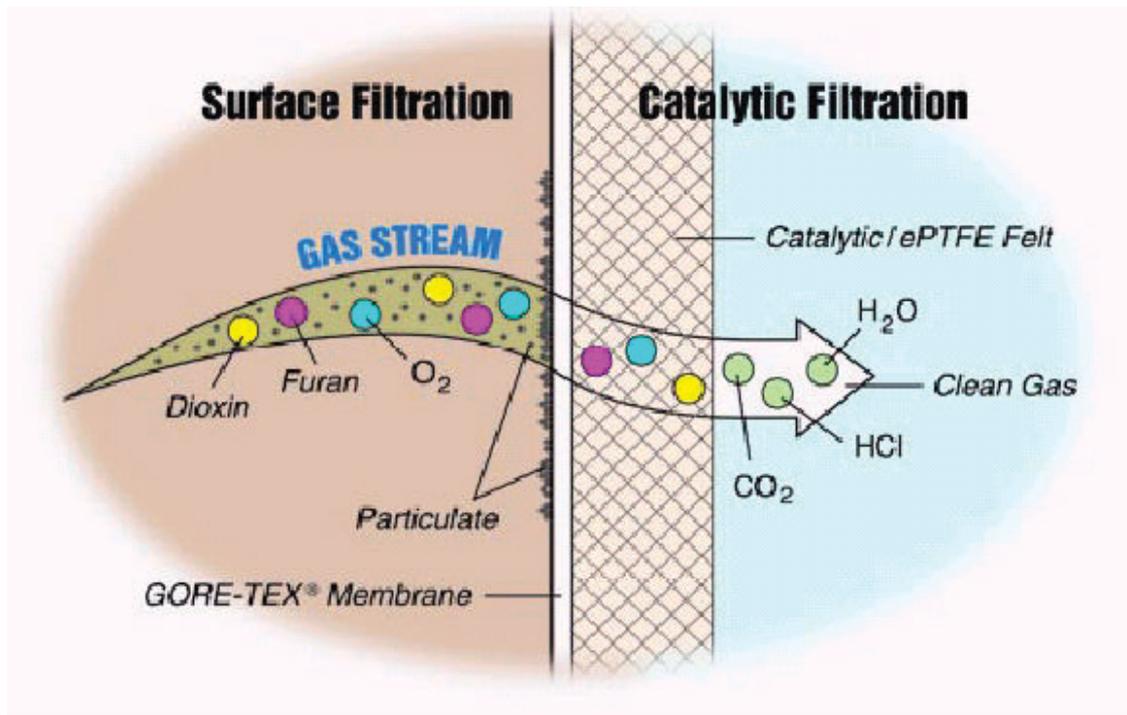


Figure 1. Schematic Diagram of the REMEDIA D/F Catalytic Filter System.

Abbildung 4-9 : Schematische Darstellung des REMEDIA Catalytic Filter System

Das System ist seit 1996 im industriellen Einsatz, hauptsächlich in Abfallverbrennungsanlagen.

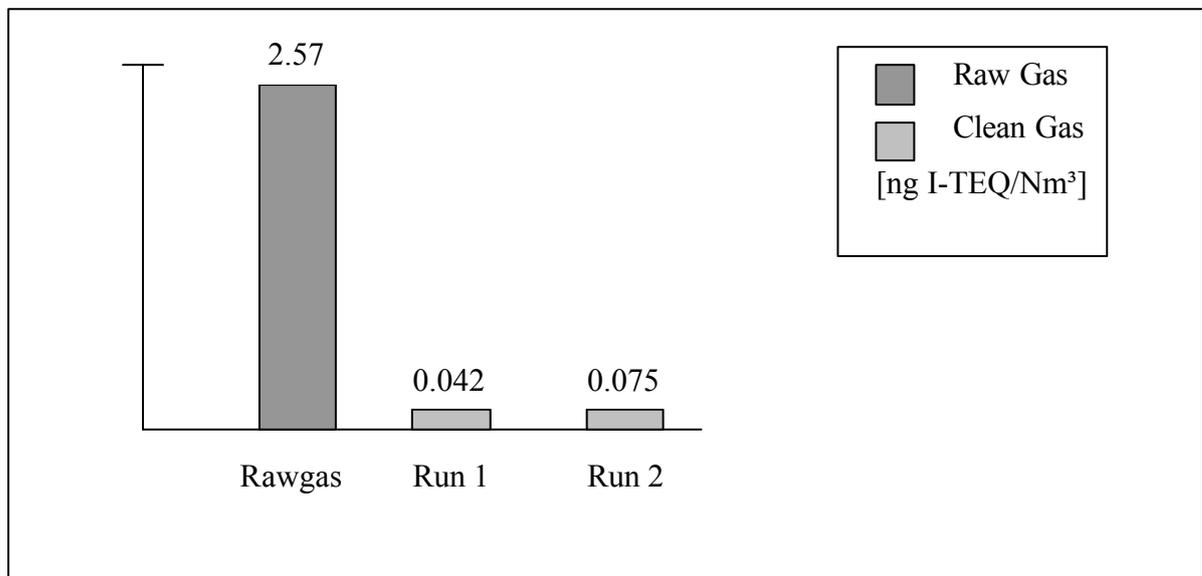


Abbildung 4-10: PCDD/F Concentration [ng I-TEQ/Nm³], Baltimore Medical Waste Incinerator

Abbildung 11 zeigt Messergebnisse des Baltimore Medical Waste Incinerators, bei dem das REMEDIA™ Catalytic Filter System verwendet wird.

4.3.1.8. Eingesetzte Verfahren in Japan

Fallbeispiel I – **Toyohashi Production Center**, Mitsubishi Rayon [49]

Im September 2000 war die Installation einer neuen **Verbrennungsanlage für Industrielle Abfälle** abgeschlossen. Die Anlage wurde so errichtet, um alle Anforderungen des „Law Concerning Special Measures against Dioxins“ zu erfüllen. Pro Tag können in dieser Einrichtung bis zu vier Tonnen Abfall behandelt werden. Eine Abgasbehandlungsanlage verhindert die Dioxinemissionen, wobei diese viel geringer sind als bei herkömmlichen Methoden, da der Abfall vergast und bei hohen Temperaturen verbrannt wird.

Fallbeispiel II- **Kawasaki-Steel Corporation** [50]

1999 wurde bei Chiba Works eine Abfall Vergasungs- und Schmelzanlage entwickelt (**Kawatetsu Thermoselect waste gasification and melting plant**) und im März 2000 von der Japan Waste Management Association zertifiziert, um Haushaltsabfälle zu behandeln.

Aus Sicht der Dioxinelimination ist dieses Verfahren hoch entwickelt. Die Dioxinemissionen im Reingas betragen 0,00009 ng I-TEQ/Nm³. Das entspricht ca. 1/1000 des geforderten Standards

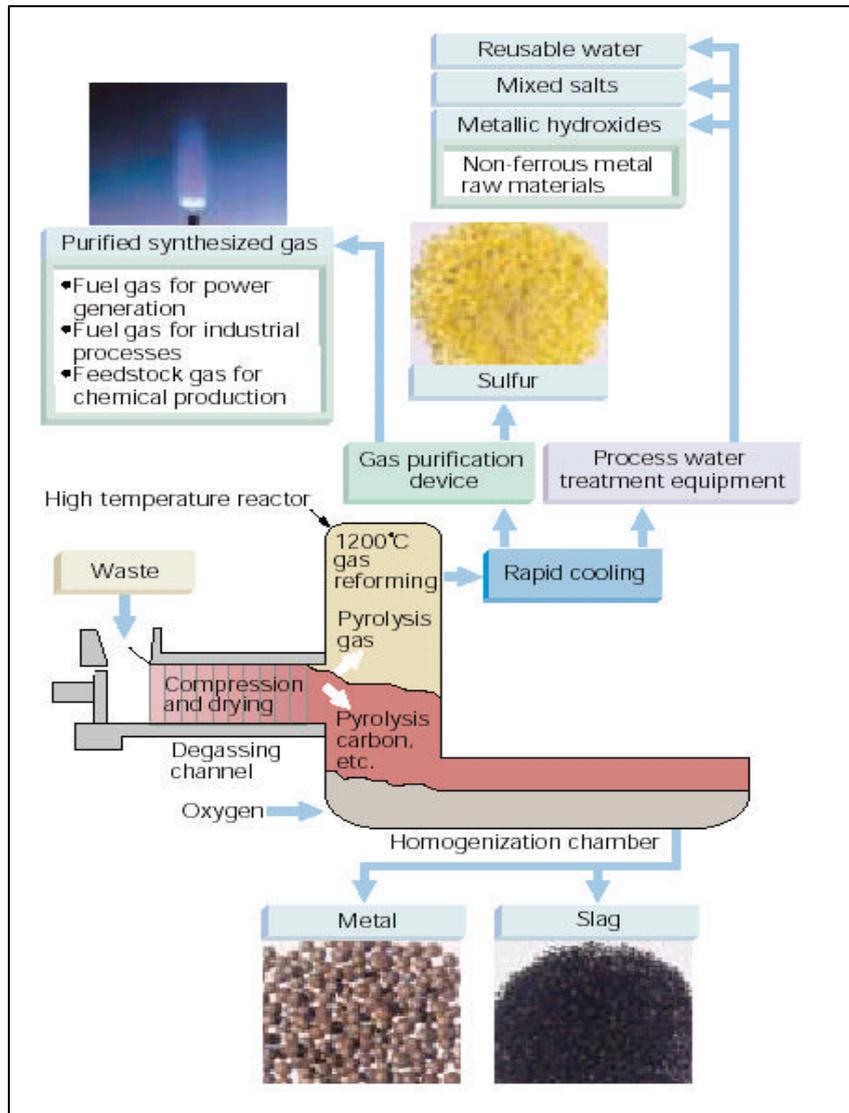


Abbildung 4-11: Kawatetsu Thermoselect System - Kawasaki-Steel Corporation

Fallbeispiel III – **Nippon Steel Corporation** [51]

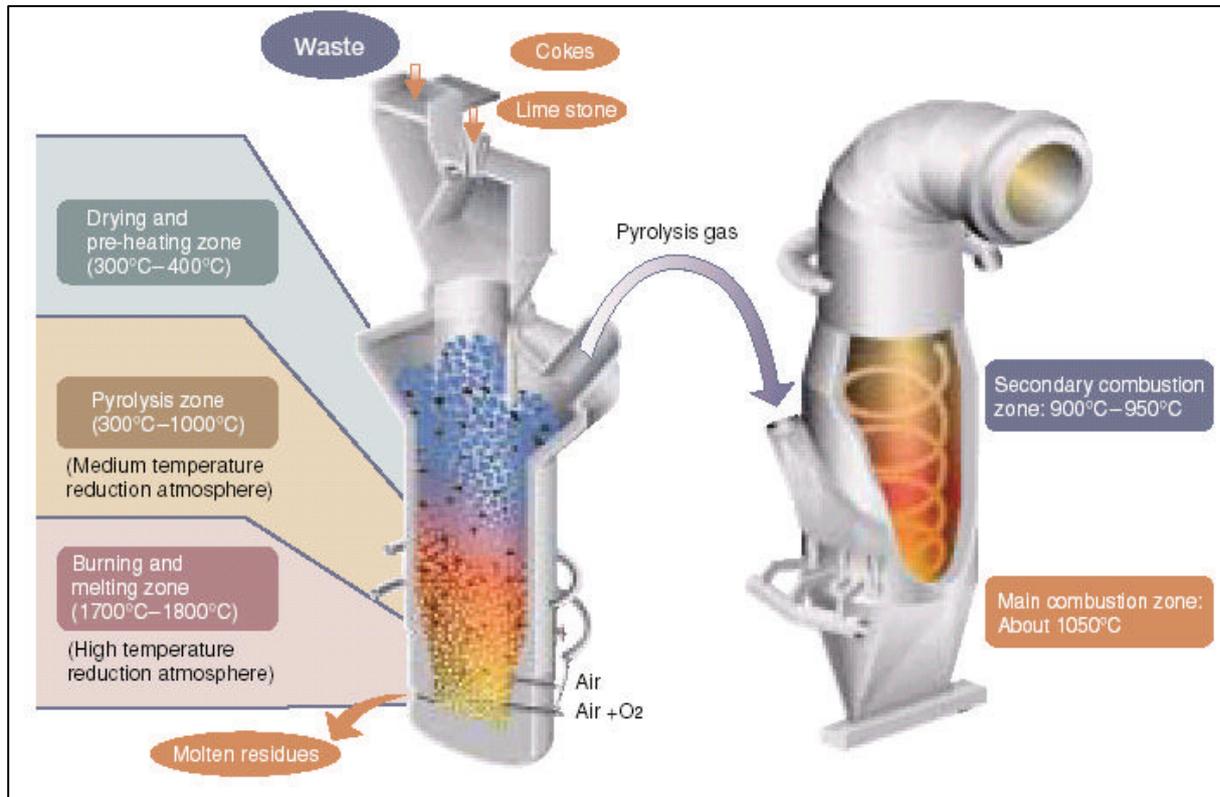


Abbildung 4-12: Direct waste melting and recycling system, Nippon-Steel Corporation

Das „**direct waste melting and recycling system**“ wird eingesetzt, um verschiedenste Materialien bei Temperaturen von über 1700°C zusammen zu schmelzen. Die geschmolzenen Endprodukte (Schlacke und Metall) werden als Konstruktionsprodukte wiederverwendet, die gewonnene Energie wird zu Heizungszwecken genutzt.

Aufgrund der hohen Temperatur werden die Dioxinemissionen, stark reduziert.

4.3.1.9. Zusammenfassung der eingesetzten Dioxinminderungsverfahren

Tabelle 4-11: Zusammenfassung der eingesetzten Verfahren - MVA

Land	Eingesetzte Verfahren
BAT	<ul style="list-style-type: none"> • Adsorption an Aktivkohle • Oxidationskatalysator • H₂O₂ – Oxidation ⇒ 0,1 ng I-TEQ/Nm ³
Österreich	
MVA Spittelau	<ul style="list-style-type: none"> • E-Filter • Quenche • Venturiwäscher • SCR-DeNox ⇒ 0,032 ng I-TEQ/Nm ³
Deutschland	
MVA Bielefeld- Herford	<ul style="list-style-type: none"> • E-Filter I • Sprühtrockner • E-Filter II • 2-stufige Rauchgaswäsche • Aerosolabscheider • Katalysator • Gewebefilter ⇒ < 0,1 ng I-TEQ/Nm ³
Müllheizkraftwerk Bamberg	<ul style="list-style-type: none"> • E-Filter • Flugstromverfahren ⇒ < 0,1 ng I-TEQ/Nm ³

MVA Krefeld	<ul style="list-style-type: none"> • Quenche • Gewebefilter • SCR • Flugstromverfahren <p>⇒ < 0,1 ng I-TEQ/Nm³</p>
MVA Mannheim	<ul style="list-style-type: none"> • E-Filter I • Sprühtrockner • E-Filter II • AktivkoksfILTER <p>⇒ < 0,1 ng I-TEQ/Nm³</p>
Kombisorbon [®] Verfahren	<ul style="list-style-type: none"> • Festbettadsorber gefüllt mit Aktivkohle und Inertmaterial <p>⇒ < 0,1 ng I-TEQ/Nm³</p>
Frankreich	
Thide Environnement	<ul style="list-style-type: none"> • Eindüsung von Aktivkohle • Filtersystem <p>⇒ < 0,1 ng I-TEQ/Nm³</p>
Vinci Environnement	<ul style="list-style-type: none"> • Condensair System (Absorption der PCDD/F durch kondensiertes Wasser) <p>⇒ < 0,1 ng I-TEQ/Nm³</p>
Schweden	
Dava CHP Plant	<ul style="list-style-type: none"> • Eindüsung von Aktivkohle • Quenche • Kondensationswäscher
Renova AB	<ul style="list-style-type: none"> • Eindüsung von Kalk und Aktivkoks • Filter <p>⇒ 0,017 ng I-TEQ/Nm³</p>
Norwegen	
Energos ASA	<ul style="list-style-type: none"> • Prozess- und Temperaturkontrolle • Eindüsung von Aktivkohle • Filter <p>⇒ < 0,1 ng I-TEQ/Nm³</p>

USA	
Wheelabrator	<ul style="list-style-type: none"> • SNCR • Spray Dry Absorber • Aktivkohle-Eindüsung • Filtersysteme <p>⇒ < 0,1 ng I-TEQ/Nm³</p>
BECO Engineering	<ul style="list-style-type: none"> • Abtrennung org. Vorläufersubstanzen (Diox-Blok-System) • Wäscher <p>⇒ < 0,1 ng I-TEQ/Nm³</p>
Remedia TM Catalytic Filter System	<ul style="list-style-type: none"> • Katalytische Oxidation • Membranfiltration <p>⇒ 0,042 ng I-TEQ/Nm³</p>
Japan	
Kawasaki Steel Corp.	<ul style="list-style-type: none"> • Thermostelect System <p>⇒ 0,00009 ng I-TEQ/Nm³</p>
Nipponsteel	<ul style="list-style-type: none"> • Direct waste melting and recycling system

4.3.2. Sinteranlagen

Sinteranlagen sind in integrierten Hüttenwerken ein wesentlicher Bestandteil bei der Herstellung von Einsatzstoffen für den Hochofen. Erst durch die vorherige Aufbereitung in einer Sinteranlage können auch feinkörnige Eisenträger wirtschaftlich verhüttet werden.

Unter Sintern versteht man das oberflächliche Zusammenschmelzen und Stückigmachen der Feinerzkörner. Hierzu werden die Feinstoffe mit Koksgruß als Brennstoff vermischt, auf einen umlaufenden Rost (Sinterband) gegeben und von oben mit Hilfe eines Öl- oder Gasbrenners gezündet. Von unten wird über Saugkästen Luft durch die Sintermischung gesaugt, so daß der in der Mischung enthaltene Kohlenstoff verbrennen kann und die für das Agglomerieren der Erze notwendige Wärmemenge erzeugt wird [25].

4.3.2.1. BAT [26b]

Die Dioxinbildung wird durch die beim Sintern herrschenden Bedingungen begünstigt:

- Partikelgebundener organischer Kohlenstoff
- Hoher Rest- O₂- Gehalt
- Hohe Temperatur
- Vorhandensein von Chlor (Eintrag über den natürlichen Chloridgehalt der Einsatzstoffe Koksgruß und Eisenerz oder durch chlorhaltige Rücklaufmaterialien wie z. B. Filterstäube, Schlämme aus der Abwasserbehandlung oder Zunder)

Messungen bei Sinteranlagen der Eisen- und Stahlindustrie ergaben durchschnittliche Emissionswerte von 0,4 – 4 ng I-TEQ/m³. Bei einer Anlage ohne jegliche Minderungsmaßnahme wurden sogar Werte von bis zu 43 ng I-TEQ/m³ gemessen [26]. Aufgrund der hohen Abgasvolumenströme (0,5 – 1 Million Nm³/h) und der dadurch hohen Emissionsfrachten stellen Sinteranlagen wichtige Dioxinquellen dar.

Zur Minderung der Dioxinmissionen werden von der UN/ECE primäre und sekundäre Maßnahmen nach dem Stand der Technik vorgeschlagen:

- Verzicht auf die Verwertung von Gichtstaub und ölhältige Walzzunder (Reduktionen um 40%)
- Abgasrezirkulation (Reduktion der emittierten Abgasmenge um bis zu 50 %)

- Zyklone und Elektrofilter zur Staubabscheidung
- Einbau von Gewebefiltern mit Kalk/Aktivkoksgemisch-Konditionierung
- Einsatz von Feinstaubwäscher (PCDD/F Konzentrationen unter 0,4 ng I-TEQ/Nm³ sind erreichbar)

4.3.2.2. Eingesetzte Verfahren in Österreich

Fallbeispiel I - VOEST ALPINE STAHL LINZ

Um die beim Sinterprozess anfallenden Feinstäube im submikronen Bereich, die auch für den Hauptteil der Dioxinfracht verantwortlich sind, effizient abscheiden zu können, wurde von der VAI (VOEST-ALPINE Industrieanlagen GmbH) in Zusammenarbeit mit der VOEST-ALPINE Stahl Linz GmbH das AIRFINE[®]-Verfahren entwickelt.

Das Anlagenkonzept des AIRFINE[®]-Verfahrens sieht im wesentlichen folgende Schritte vor:

- Abkühlung und Sättigung der Abgase mit Wasserdampf im Quench
- Feinstaubabscheidung im Feinwäscher
- Aufbereitung der anfallenden Abwässer

Der Feinwäscher ist als Düsenwäscher mit einer großen Anzahl von pneumatischen Zweistoffdüsen (Druckluft/Wasser) ausgerüstet, die einen Strahl von sehr feinen Wassertropfen erzeugen, die aufgrund ihrer hohen Geschwindigkeit den feinen Staub effizient abscheiden. Durch die Abkühlung des Abgases im Quench und die zusätzliche Unterkühlung im Düsenstrahl des Feinwäschers erfolgt eine Kondensation und verbesserte Adsorption von flüchtigen Kohlenwasserstoffen (und auch Dioxinen und Furanen) an den Staubpartikeln.

Als Washwasser wird Nutzwasser verwendet, das sich mit dem abgeschiedenen und suspendierten Staub anreichert und in der Anlage rezirkuliert wird. Tropfenabscheiderpakete verhindern einen Tropfenaustrag aus dem Wäschersystem. Nach einer Wiederaufheizung wird das Abgas über ein Druckerhöhungsgebläse zum Kamin geleitet.

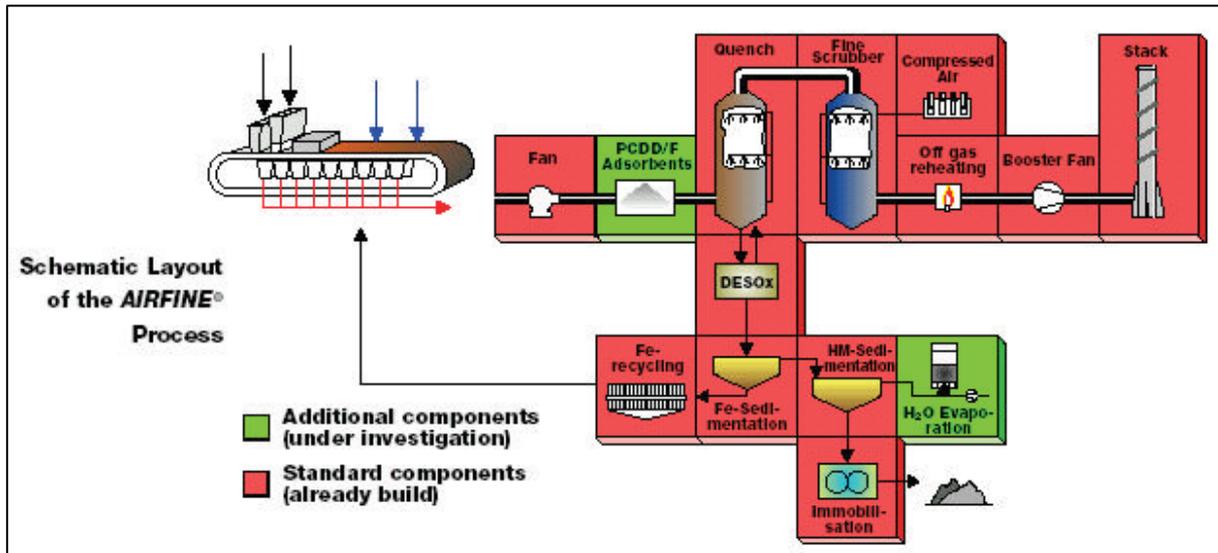


Abbildung 4-13: Schema des AIRFINE® Verfahrens

Abwasseraufbereitung:

Das Abwasser aus der Quenche und dem Feinwäscher wird in der Abwasseraufbereitungsanlage in mehreren Stufen gereinigt:

1.Stufe: Eisenoxid- und kohlehaltiges Material wird abgetrennt und in den Sinterprozess rückgeführt (mehr als 90 % des Staubes wird wiedereingesetzt). Darunter befindet sich auch der Großteil der mitabgeschiedenen Dioxine, die anschließend beim Sintervorgang thermisch zerstört werden.

2.Stufe: Nach Zusatz von Additiven und Flockungsmitteln werden gegebenenfalls Schwermetalle abgeschieden. In dieser Fraktion befinden sich die restlichen im Abwasser verbliebenen Dioxine. Der schwermetallhaltige Filterkuchen wird immobilisiert, wobei die Schadstoffe in eine unlösliche Matrix eingebunden werden und nicht mehr eluierbar sind.

99 % des Abwassers werden intern im Kreis geführt. Im gereinigten und zur Kläranlage ausgeschleusten Abwasser liegt die Dioxinkonzentration bei $\sim 200 \text{ pg I-TEQ/Nm}^3$.

Abscheideleistung

Bei Abgasmengen von 500.000 – 1.000.000 Nm³/h liegt die Eintrittskonzentration bei Dioxinen und Furanen bei etwa 2 – 3 ng I-TEQ/Nm³.

Die Reingaskonzentration an Dioxinen hängt einerseits von den Einsatzstoffen ab, andererseits lässt sich der Abscheidegrad des AIRFINE[®] - Wäschers durch Menge und Druck der zur Zerstäubung eingesetzten Druckluft steuern.

Tabelle 4-12: Emissionsreduktion durch das AIRFINE[®]-Verfahren [7]

Parameter	Konzentration	Abscheidegrad
Staub	< 50 mg/Nm ³	80-90 %
PCDD/F	0,2 – 0,4 ng I-TEQ/Nm ³	80-90 %
HCl/HF	< 2 mg/Nm ³	ca. 90 %
Schwermetalle	< TA-Luft	ca. 90 %
SO ₂		5-10 %
SO ₂ (mit DeSO _x)	< 100 mg/Nm ³	80-90%

4.3.2.3. Eingesetzte Verfahren in Deutschland

Fallbeispiel I – Thyssen Krupp Stahl AG [52]

Unter Federführung der Thyssen Krupp Stahl AG haben sich beinahe alle deutschen Sinteranlagenbetreiber - mit Ausnahme eines Unternehmens – zu einer Arbeitsgemeinschaft zusammengeschlossen, um einen Emissionswert von weniger als 0,1 ng I-TEQ/Nm³ im Abgas zu erreichen.

Am Sinterband 2 der Sinteranlage Schwelgern wurde eine Versuchsanlage installiert. 1998 begann die erste Erprobungsstufe, die zweite startete im November desselben Jahres. Erste Messungen ergaben eine sehr deutliche Verringerung der Dioxin-Konzentration.

- Bei einer Anlage in Deutschland können Dioxinemissionswerte von 1 ng I-TEQ/Nm³ durch den Einsatz eines modernen E-Filters erzielt werden [53].
- Eine Sinteranlage in Bremen teilt das Rauchgas in parallele Ströme. Jedem dieser Ströme wird ein Adsorbens injiziert und daraufhin wird das Rauchgas gefiltert [53].
- Eine weitere Sinteranlage hat eine Prototyp-Anlage eingebaut. Zuerst wird Aktivkohle eingedüst, dann erfolgt die Behandlung in einem katalytischen Reaktor.

4.3.2.4. Eingesetzte Verfahren in Frankreich

In Frankreich gibt es sechs Sinteranlagen, die gemeinsam 93 g I-TEQ/Jahr emittieren [53]. Informationen über eingesetzte Dioxinminderungsmaßnahmen waren nicht verfügbar.

4.3.2.5. Schweden und Norwegen

Es gibt weder in Schweden noch in Norwegen Sinteranlagen.

4.3.2.6. Entwicklung der PCDD/F-Emissionen in Westeuropa

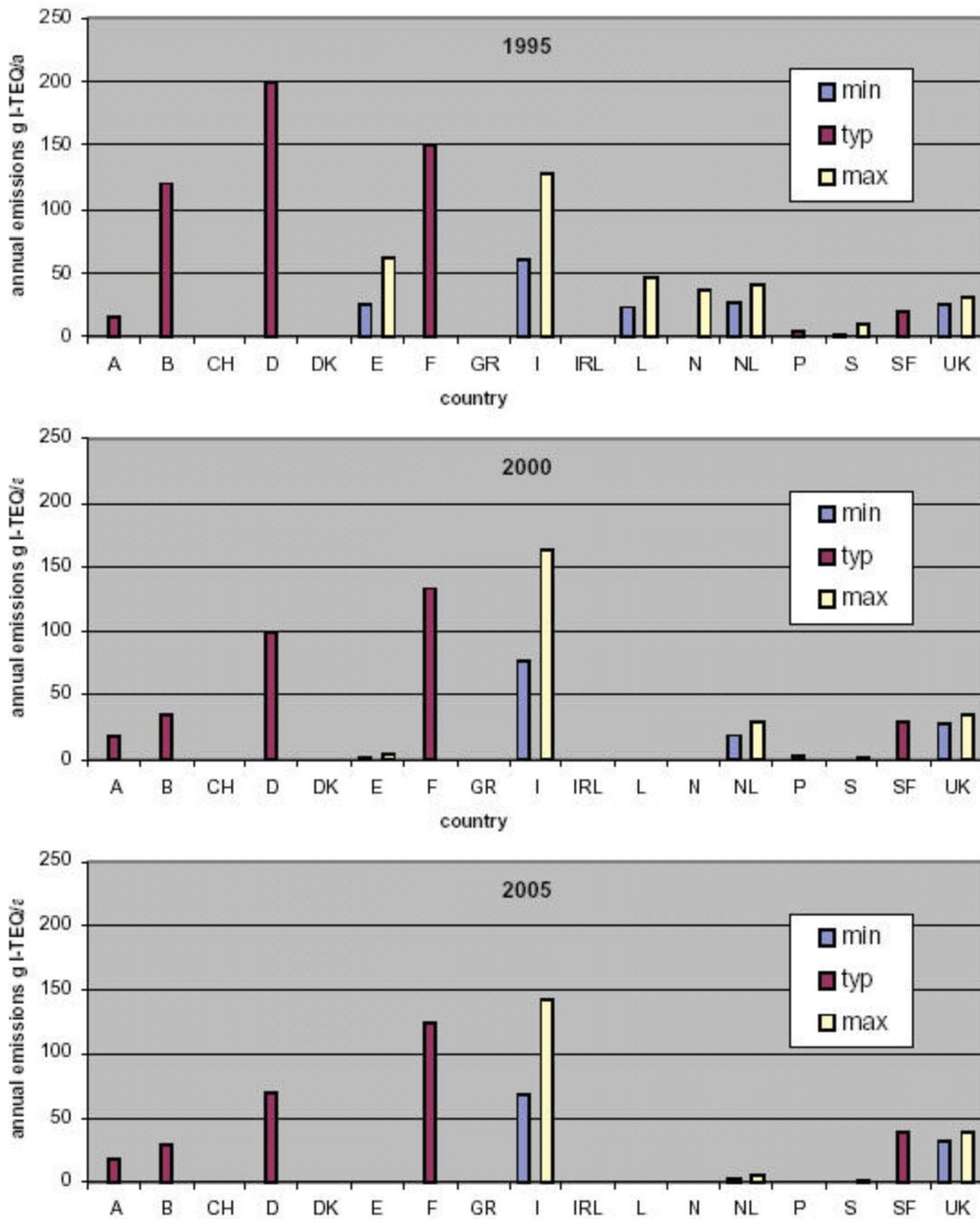


Abbildung 4-14: Trend der PCDD/F Emissionen von Westeuropäischen Sinteranlagen [53]

Der österreichische Sinteranlagenbetreiber (VOEST) hat durch das eingesetzte Airfine[®] - Verfahren schon das Minimum an Dioxinemissionen erreicht. Die Anlagenbetreiber in Deutschland werden durch neue Verfahren das Emissionspotential senken können, während die PCDD/F-Emissionen in Frankreich über die nächsten Jahre konstant bleiben werden [53].

4.3.2.7. Eingesetzte Verfahren in den USA

Die Dioxinproblematik ist bei den us-amerikanischen Sinteranlagenbetreibern nicht aktuell. Dementsprechend schwierig ist es auch Informationen über eingesetzte Technologien zu bekommen.

Die Informationspolitik hinsichtlich Umweltbelangen ist allgemein bei der amerikanischen Eisen- und Stahlindustrie sehr restriktiv.

Fallstudie I – US STEEL [54]

USS besitzt nur eine Sinteranlage in Gary, Indiana. Laut Angaben des Vice President, Environmental Affairs [54] gehen 99,1 % des gebildeten Dioxins in den Filterstaub und nur 0,9 % werden in die Atmosphäre emittiert. (Genauere Angaben waren nicht zu erfahren)

Es gibt jetzt Bestrebungen, den Anteil an ölverunreinigten Einsatzstoffen (Rückständen) für die Sinteranlage zu verringern und so einen geringeren Dioxinanteil zu erzielen. (Der Öl-Anteil ist jetzt schon geringer als gefordert)

Fallstudie II – Bethlehem Steel [55]

Laut eigenen Angaben gehört die Sinteranlage von Bethlehem Steel in Burns Harbor zu den saubersten Anlagen der Vereinigten Staaten. Es werden jährlich nur 1,6 g I-TEQ an Dioxinen emittiert. (29 g I-TEQ/Jahr werden von allen neun existierenden Sinteranlagen emittiert – EPA Schätzung 1998)

Bethlehem Steel sieht sich nicht als relevante Quelle für Dioxine.

Informationen über Dioxin – Emissionsminderungsmaßnahmen gibt es nicht.

4.3.2.8. Eingesetzte Verfahren in Japan

Die Japanische Iron and Steel Federation entwickelte 1998 aufgrund des „Law Concerning Special Measures Against Dioxins“ freiwillige Maßnahmen um die Dioxinmissionen bei Sinteranlagen zu verringern. Das Ziel besteht darin, bis 2002 die Dioxinmissionen um 30 % gegenüber 1997 zu reduzieren [51].

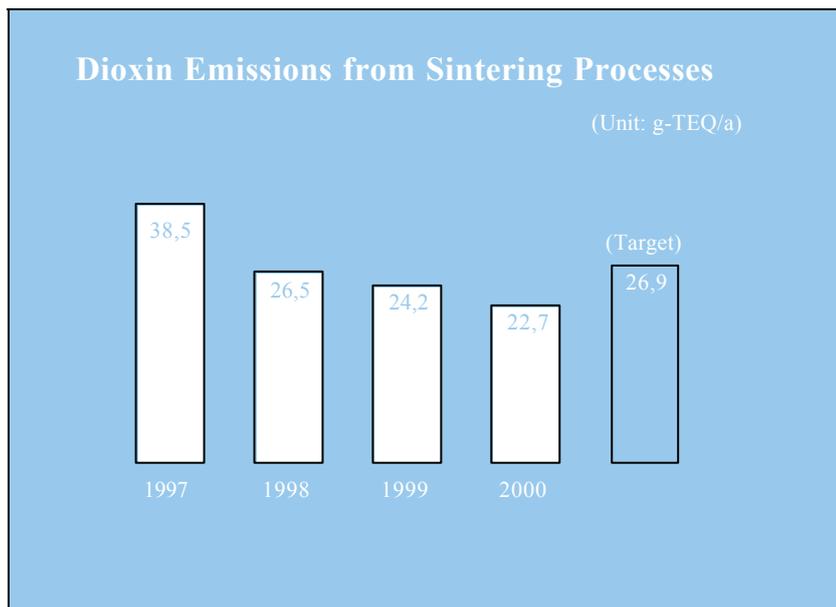


Abbildung 4-15: Dioxin Emissionen von Sinterprozessen in Japan [51]

Fallbeispiel I – Kawasaki-Steel Corporation [50]

Aufgrund der Gesetzgebung, die im Jänner 2000 in Kraft trat, wurden Aktivitäten gesetzt, um die vorgeschriebenen Grenzwerte zu erreichen. Neben der Sinteranlage sind bei Kawasaki-Steel auch noch der EAF und Verbrennungseinrichtungen betroffen.

Hinsichtlich dieser Anlagen werden schon jetzt die für Dezember 2002 geforderten Grenzwerte erreicht.

Bei der Sinteranlage wurde ein „Sintering machine exhaust gas de-S/de-N equipment“ eingerichtet, mit dem auch die Dioxinmissionen im Reingas vermindert werden können.

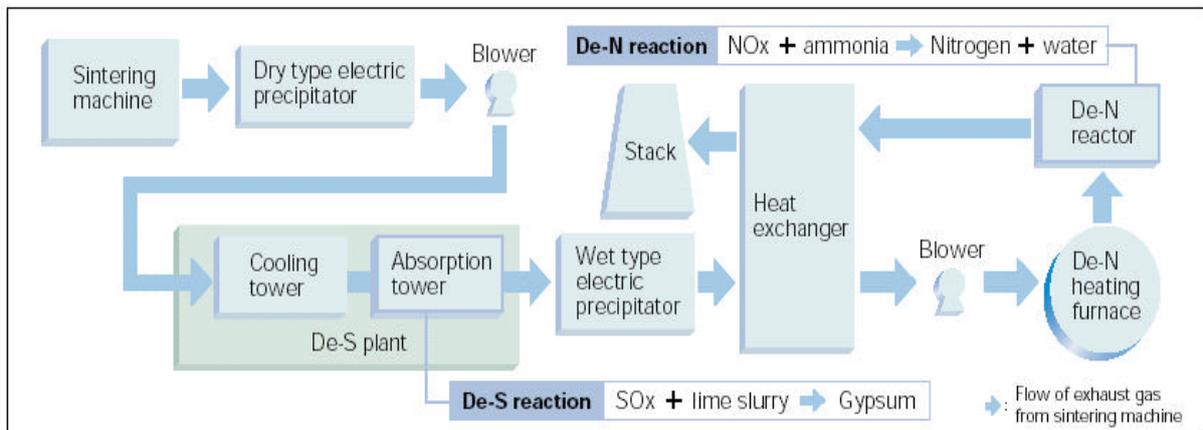


Abbildung 4-16: Abgasbehandlungsverfahren bei Sinteranlage No. 4, Kawasaki-Steel Corporation

Kobe Steel betreibt auch eine Sinteranlage mit Dioxinminderungsmaßnahmen. Dadurch war es möglich den Dioxinemissionswert auf **0,22 ng I-TEQ/Nm³** zu senken. (Grenzwert laut Gesetz: 2 ng I-TEQ/Nm³) [56].

4.3.2.9. Zusammenfassung der eingesetzten Dioxinminderungsverfahren

Tabelle 4-13: Zusammenfassung der eingesetzten Verfahren - Sinteranlagen

Land	Eingesetzte Verfahren
BAT	<ul style="list-style-type: none"> • Zyklone • E- /oder Gewebefilter • Eindüsung von Aktivkoks /Kalk • Abgasrezirkulation • Verzicht auf Verwertung von Walzzunder und Gichtstaub • Feinstaubwäscher (AIRFINE®-Verfahren) <p>⇒ 0,4 ng I-TEQ/Nm³</p>
Österreich	
VOEST Alpine StahlAG	<p>AIRFINE®-Verfahren</p> <ul style="list-style-type: none"> • Quenche • Feinwäscher <p>⇒ 0,2 – 0,4 ng I-TEQ/Nm³</p>
Deutschland	
	<ul style="list-style-type: none"> • E-Filter <p>⇒ 1 ng I-TEQ/Nm³</p>
Sinteranlage in Bremen	<ul style="list-style-type: none"> • Rauchgassplitting • Eindüsung von Adsorbentien • Rauchgasfilter <p>⇒ Keine Angabe</p>
Frankreich	
	<ul style="list-style-type: none"> • Keine Angaben
Schweden	
	<ul style="list-style-type: none"> • Keine Sinteranlagen
Norwegen	
	<ul style="list-style-type: none"> • Keine Sinteranlagen

USA	
US Steel	<ul style="list-style-type: none"> • Verringerung an ölverunreinigten Einsatzstoffen ⇒ Keine Angaben
Bethlehem Steel	Keine Angaben
Japan	
Kawasaki Steel Corp.	<ul style="list-style-type: none"> • E-Filter • Quenche ⇒ 1 ng I-TEQ/Nm ³
Kobe Steel	<ul style="list-style-type: none"> • keine Angabe ⇒ 0,22 ng I-TEQ/Nm ³

4.3.3. Eisen- und Stahl Industrie – EAF (Electric Arc Furnances)

Die derzeit hauptsächlich angewandten Rohstahlherstellungsverfahren sind das Blasestahlverfahren und das Elektrostahlverfahren. Weltweit geht der Trend in der Stahlerzeugung aber in Richtung der Elektrostahlherstellung über den Elektrolichtbogenofen, der sowohl mit 100% Schrotteinsatz, als auch mit beliebigsten Mischungen aus Schrott, Roheisen und Eisenschwamm betrieben werden kann, was bei anderen Verfahren nicht möglich ist.

Gründe für die Ausweitung der Elektrostahlerzeugung liegen einerseits im billigem Ausgangsmaterial Schrott - durch seine gute Verfügbarkeit in den meisten Regionen der Welt, niedrigeren Investitionskosten und der Notwendigkeit zum „Schrottreycling“ - als auch in einer außerordentlichen Steigerung der Leistungsfähigkeit der Elektrolichtbogenöfen.

Dies führt daher zu einer sehr hohen Wirtschaftlichkeit von E-Öfen Stahlwerken - den sogenannten „Mini Mills“.

Bei der Herstellung und Weiterverarbeitung von Eisen und Stahl werden die verschiedensten Ofen-Technologien verwendet, wobei sich im Hinblick auf die Dioxinmissionen die Technologien mit Schrottvorwärmung als besonders problematisch herausgestellt haben. Aufgrund dieser Schrottvorwärmung (z.B. bei Fingerschachtöfen) erreichen die Abgase im kritischen Temperaturbereich zu lange Verweilzeiten, was zu einem erheblichen Emissionspotential für PCDD/F führt.

Bei konventionelle EAF treten Probleme hinsichtlich der De-novo-Synthese auf.

4.3.3.1. BAT [26a]

Zur Emissionsminderung werden Verfahren eingeführt, die die De-novo-Synthese verhindern sollen :

- ausreichende Nachverbrennung
- schnelles Abkühlen durch Quenchen

Außerdem sind den EAF's

- Elektro- oder Gewebefilter zur Staubabscheidung nachgeschaltet, eventuell um eine
- Trockenadsorptionsanlage erweitert.

Mit diesen von der UN/ECE vorgeschlagenen Maßnahmen nach dem Stand der Technik sind Emissionswert von 0,1 bis 0,5 ng I-TEQ/Nm³ zu erreichen.

4.3.3.2. Eingesetzte Verfahren

Fallbeispiel I – VAI: EAF Off Gas System

Der VOEST Alpine Industrieanlagenbau (VAI) entwickelte ein Verfahren zur Dioxinminimierung bei EAF. Um die entstandenen PCDD/F zu zerstören, und eine De-novo-Synthese zu verhindern, wird zuerst eine

- **Thermische Abgasbehandlung mit anschließender Wasser-Quenche** (Sprühkühler mit Zweistoffdüsen – Wasser mit Druckluft, Stickstoff oder Dampf) und anschließend eine
- **Flugstromadsorption** eingesetzt (Aktivkohle, HOK)

Mit diesem Verfahren können Emissionswerte von weniger als 0,1 ng I-TEQ/Nm³ erreicht werden.

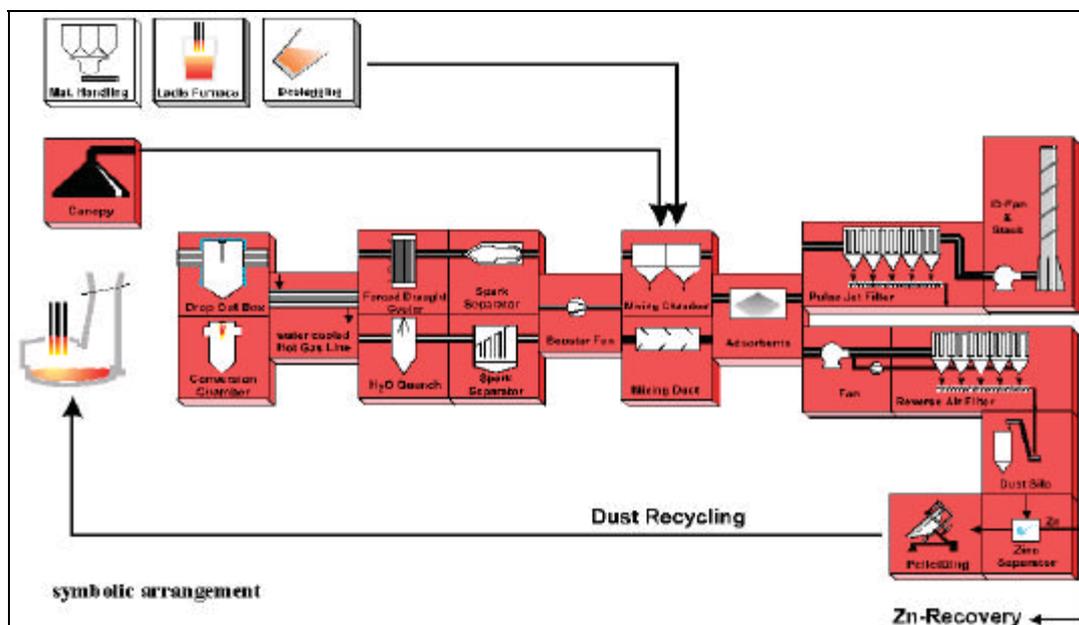


Abbildung 4-17: EAF Off Gas System

4.3.3.3. Eingesetzte Verfahren in Deutschland

Fallbeispiel I – **Salzgitter AG** [57]

Das Stahlwerk Peine, ein Produktionsbereich der Salzgitter AG nahm 1995 einen Gleichstrom-Lichtbogenofen mit einer Kapazität von 1,1 Mio t Rohstahl pro Jahr in Betrieb. Der Dioxingrenzwert für den Elektro-Ofen im Werk Peine beträgt 0,1 ng I-TEQ/Nm³.

Zur Minimierung des Schadstoffgehaltes im Abgas wird ein prozessintegriertes Abgasreinigungsverfahren genutzt, das im wesentlichen aus einer Kombination von Primärmaßnahmen (Nachbrennkammer und Luftquenche) sowie Sekundärmaßnahmen (hochwirksame Gewebefilter) besteht. In der Nachbrennkammer erfolgt die Verbrennung der im Abgas des Gleichstrom-Lichtbogenofens enthaltenen brennbaren Bestandteile, um die bereits gebildeten Dioxine und Furane bei einer Temperatur von ca. 1200 °C zu cracken. Mittels einer Luftquenche werden die erhitzten Abgase sehr schnell auf Temperaturen von 60-80 °C abgekühlt und der für die De-novo-Synthese kritische Temperaturbereich rasch durchfahren. Zur nachgeschalteten Behandlung der staubhaltigen Abgase werden Gewebefilter eingesetzt.

Durch dieses Verfahren ist es möglich, einen PCDD/F-Emissionswert von unter 0,1 ng I-TEQ/Nm³ einzuhalten.

Fallbeispiel II – **BADISCHE STAHLWERKE GmbH** [58]

Bei den im Elektro-Lichtbogenofen und in der anschließenden Nachverbrennungskammer auftretenden Temperaturen bis zu 1650 °C werden Dioxine und Furane, die beim Schmelzprozess durch Verunreinigungen im Schrott entstehen, wieder zerstört. Durch Eindüsen eines Wasser-Luftgemisches und damit schockartige Abkühlung der Gase wird dafür gesorgt, dass sich die Dioxine und Furane nicht neu bilden können.

Neben der Direktabsaugung ist auch eine leistungsfähige und betriebssichere Entstaubungsanlage für die Minimierung der Emissionen ausschlaggebend.

Seit der Inbetriebnahme im Jahr 1990 wurde die Anlage ständig optimiert und somit konnten die PCDD/F-Werte im Reingas stetig reduziert werden.

Für die Anlage besteht ein Grenzwert von 0,1 ng I-TEQ/Nm³ (laut Genehmigung vom 21.08.1998). Emissionsmessungen am 01.03.2001 ergaben Werte von

- **0,052 ng I-TEQ/Nm³** (Filterhaus 1 – 1,2 Mio. Nm³/h)
- **0,031 ng I-TEQ/Nm³** (Filterhaus 2 – 0,6 Mio. Nm³/h)

4.3.3.4.Schweden, Norwegen, Frankreich

Für diese Länder konnten keine Informationen hinsichtlich EAF erlangt werden.

4.3.3.5.Eingesetzte Verfahren in USA

Über eingesetzte Verfahren in den Vereinigten Staaten waren keine Informationen zu bekommen. Einerseits ist die Informationspolitik der betroffenen Stahlindustrie sehr restriktiv, andererseits sehen sich die betroffenen Anlagen nicht als Ursache des Dioxinproblems in den USA.

4.3.3.6.Eingesetzte Verfahren in Japan

Bei der **Nippon Steel Corporation** in Japan werden den EAF's (Electric Arc Furnances) „Trombone gas cooler“ (Abgas-Kühl-Vorrichtung) und Kunstharz- bzw. Gewebefilter nachgeschaltet, um die Dioxinmissionen zu minimieren [51].

Bei **Daido Steel** (Denki Seiko Electric Furnance Steel) [51a] wird zur Dioxinminderung Aktivkohle in das Abgas injiziert, und dann das Abgas mit Filtern gereinigt. Es können dabei Werte von weniger als **0,01 ng I-TEQ/Nm³** erreicht werden.

4.3.3.7. Zusammenfassung der eingesetzten Dioxinminderungsverfahren

Tabelle 4-14: Zusammenfassung der eingesetzten Verfahren - EAF

Land	Eingesetzte Verfahren
BAT	<ul style="list-style-type: none"> • Quenche • E-/Gewebefilter • Trockenadsorptionsanlage ⇒ 0,1 – 0,5 ng I-TEQ/Nm ³
Österreich	
	Keine Angaben
Deutschland	
Salzgitter AG	<ul style="list-style-type: none"> • Quenche • Gewebefilter ⇒ < 0,1 ng I-TEQ/Nm ³
Badische Stahlwerke GmbH	<ul style="list-style-type: none"> • Quenche • Entstaubungsanlage ⇒ 0,031 – 0,052 ng I-TEQ/Nm ³
Frankreich	
	Keine Angaben
Schweden	
	Keine Angaben
Norwegen	
	Keine Angaben
USA	
	Keine Angaben
Japan	
Daido Steel	<ul style="list-style-type: none"> • Aktivkohle und Filtersystem
Nipponsteel	<ul style="list-style-type: none"> • Trombone Gas Cooler • Gewebefilter ⇒ Keine Angaben

4.3.4. Produktion von Sekundärkupfer

Aufgrund der unterschiedlichen Einsatzmaterialien, die in verschiedenen Aggregaten und Prozessen verwendet werden, gibt es bei den Anlagen zur Produktion von Sekundärkupfer auch eine große Bandbreite an PCDD/F-Emissionswerten. So liegen die Werte vor der Rohgasreinigung zwischen 1,5 und 29 ng I-TEQ/Nm³ PCDD/F und die Emissionswerte für das Reingas reichen von wenigen Picogramm bis 2 ng I-TEQ/Nm³ [26].

Das Aufschmelzen der Einsatzmaterialien (darunter auch Kupferschrotte) erfolgt in Schachtofen, Trommelöfen oder Induktionsöfen mittels Öl, Erdgas oder elektrischem Strom. Hinsichtlich der Dioxinemissionen sind vor allem die Schachtofen relevant.

4.3.4.1.BAT [26c]

Wegen der unterschiedlichen Einsatzmaterialien und Verfahren einzelner Anlagen gibt es auch verschiedenste Möglichkeiten, die Dioxinemissionen zu reduzieren. Generell können aber folgende Maßnahmen zur PCDD/F Reduktion eingesetzt werden (Vorschlag der UN/ECE nach dem Stand der Technik):

- Vorsortierung des eingesetzten Schrottes
- Vorbehandlung des Schrottes (zum Beispiel die Entfernung der Kunststoff bzw. PVC Ummantelung bei Kabelschrott mittels mechanischer Methoden)
- Quenchen des heißen Rohgases, um die Verweilzeit in der kritischen Temperaturregion des Abgassystems zu reduzieren
- Verwendung von mit Sauerstoff angereicherter Luft oder Einblasen von Sauerstoff in den Schachtofen, um einerseits eine vollständige Verbrennung zu erreichen und andererseits den Abgasvolumenstrom zu reduzieren.
- Adsorption mittels eines Festbett/Wanderbettreaktors oder mittels Flugstromverfahren unter Einsatz von Aktivkoks
- Katalytische Oxidation

4.3.5. Sekundäraluminium

Bei der Sekundäraluminiumerzeugung werden Anlagen zum Aufbereiten, Schmelzen und Raffinieren von aluminiumhaltigen Materialien wie Schrott, Späne und Krätze betrieben.

- Aufbereitungsanlagen: Dabei handelt es sich um Mahl- und Klassieranlagen für Krätze, Trocknungsanlagen für mit Ölen, Schmier- oder Schneidmitteln behaftete Späne und Entlackungsanlagen für Schrott (Shredderschrott)
- Schmelzanlagen: Die typischen Schmelztemperaturen liegen bei 700 – 750 °C, verwendet werden entweder Trommelöfen oder Herdschmelzöfen. Beim Chargieren werden die Brenner abgeschaltet, wobei bei den dann herrschenden Bedingungen eine Zerstörung halogenorganischer Verbindungen nicht mehr gewährleistet ist. In Drehtrommelöfen wird unter einer Salzdecke umgeschmolzen, wobei sich im Salz ein Großteil der eingebrachten Verunreinigungen sammelt und verschlackt. In Herdschmelzöfen werden sortenreine Verbindungen nach einer Schrottvorwärmung (bis 400 °C) salzarm eingeschmolzen.
- Raffiniert, legiert und warmgehalten wird in Konvertern, wobei die Legierungselemente (z.B.. Kupfer, Magnesium, Mangan, Zink) zugegeben werden und mit Stickstoff raffiniert wird.

Aufgrund der Prozeßführung und der Einsatzstoffe treten Emissionen saurer Gase sowie Dioxine und Furane auf. Die Abgase der Schmelzöfen können insbesondere gasförmige anorganische Chlor- und Fluorverbindungen enthalten (HCl, HF), die Konverterabgase zusätzlich noch Chlorgas. Außerdem können je nach Einsatzmaterial noch chlororganische Stoffe durch Anhaftungen von Farben, Lacken, Ölen oder Fetten enthalten sein, die bei unvollständiger Verbrennung zu einer Bildung von Dioxinen und Furanen führen können.

Die PCDD/F-Emissionswerte liegen für die Sekundäraluminiumindustrie zwischen ca. 0,1 – 14 ng I-TEQ/Nm³, abhängig vom verwendeten Schmelzaggreat, Einsatzmaterialien, Raffinationsmethode und Abgasreinigungstechniken.

4.3.5.1.BAT [26c]

Folgende Maßnahmen zur Verminderung der Dioxinmissionen werden von der UN/ECE nach dem Stand der Technik vorgeschlagen:

1. Primärmaßnahmen:

- Wassereindüsung in das Abgas (um den kritischen Temperaturbereich von 350 – 250 °C rasch zu durchfahren)
- Vermeidung von Staubablagerungen im Abgaskanal
- Verbesserte Vorbehandlung von Aluminium-Shredderschrotten durch Schwimm-Senk-Trennverfahren und Klassieren durch Wirbelstromscheider
- Verzicht auf Hexachlorethan (soll entsprechend dem Beschluss der Ministertreffen der Oslo- und Paris-Kommissionen vom 21./22. September 1992 seit 31.12.1996 in allen nicht integrierten Aluminiumgießereien umgesetzt sein; es ist vorgesehen die Verwendung von Hexachlorethan in der Aluminiumindustrie überhaupt zu verbieten)
- Die Schmelzbehandlung bei Aluminium ist nach dem Stand der Technik durchzuführen, z.B. mit einem Stickstoff-Chlor-Gemisch 9:1 bis 8:2, Gaseintragsgeräten zur Feindispersierung und Stickstoff-Vor- und Nachspülung sowie Vakuumentgasung

2. Sekundärmaßnahmen

- Trockensorptionsverfahren (Kalkeindüsung + Gewebefilter) mit zusätzlichem Eindüsen von Aktivkoksstaub
- Bei vorhandenen Nasswäschern zur Abscheidung saurer Schadgase kann zur Dioxinminderung Aktivkohle zudosiert werden.
- Verwendung oberflächenbeschichteter Filtermedien, Veränderung des Sorptionsmittels (Menge, Aktivkoksanteil) und mehrstufige Abscheidung

Der Einsatz von Gewebefilteranlagen unter Zugabe von Kalkhydrat und kohlenstoffhaltigen Adsorptionsmitteln führt zu PCDD/F-Abscheidegraden von mehr als 99 % und Emissionskonzentrationen von 0,1 ng I-TEQ/Nm³ können erreicht werden. Die Verwendung einer zweistufigen Abgasreinigung durch Reihenschaltung von Gewebefiltern führt dabei zu einer nochmaligen Verbesserung der Abscheideleistung, da sich in der zweiten Stufe kaum noch Staub aus dem Prozeß befindet und der Filterkuchen somit fast ausschließlich aus Adsorbens besteht.

Die Dioxin-/Furangehalte von Filterstäuben liegen in einem Bereich von 1000 bis 10.000 ng I-TEQ/kg.

4.3.6. Holzfeuerungsanlagen

Bei den Holzfeuerungsanlagen handelt es sich um Anlagen in denen zur Energieerzeugung stückiges Holz, zu Pellets gepreßte Holzspäne (Sägemehl), Rinden oder Reste von Spanplatten und anderen Holzwerkstoffen eingesetzt werden.

Die Feuerungsarten sind sehr vielfältig, z.B.:

- Wirbelschichtfeuerung
- Schrägrostfeuerung
- Unterschubfeuerung
- stehende Zyklonfeuerung, ...

Die Hauptursache für die Dioxinbildung in diesen Anlagen können einerseits schlechte Feuerungsbedingungen, andererseits der Eintrag von mit chlororganischen Stoffen behandeltem Holz sein.

Der Chlorgehalt von naturbelassenem Holz beträgt in der Regel zwischen 0,001 und 0,01 Gew.-%, bei Rinde liegt er im Bereich von ca. 0,01 – 0,02 Gew.-%. Spanplatten weisen in Abhängigkeit von der Bindemittelzusammensetzung Chlorgehalte von bis zu 0,2 Gew.-% auf. Dementsprechend unterschiedlich können auch die auftretenden PCDD/F- Emissionswerte sein.

Tabelle 4-15 : Emissionskonzentrationen für verschiedene Einsatzstoffe

Brennstoff	Emissionskonzentration [ng I-TEQ/m³]	Emissionsfaktor [ng I-TEQ/kg]	Emissionsfaktor [ng I-TEQ/GJ]
Naturbelassenes Holz	0,02 – 0,10	0,23 – 1,3	12 – 70
Holzspäne von natur- Belassenem Holz	0,07 – 0,21	0,79 – 2,6	43 – 140
Spanplatten	0,02 – 0,08	0,29 – 0,9	16 – 50
Städt. Holzabfälle	2,7 – 14,4	26 – 173	1400 – 9400

Erhöhte Dioxingehalte können auftreten, wenn die Einsatzstoffe relativ hohe Chlorgehalte aufweisen und/oder schlechte Ausbrandbedingungen vorliegen. Ein deutlicher Hinweis auf eine ungünstige Verbrennung ergibt sich aus hohen CO-Konzentrationen im Abgas.

4.3.6.1. BAT [26]

Emissionsmindernde Maßnahmen (Vorschlag der UN/ECE nach dem Stand der Technik) beziehen sich auf die

- eingesetzten Brennstoffe (Vermeidung von behandeltem oder beschichtetem Holz), auf
- die Verbesserung des Ausbrandes und auf eine
- effektive Staubabscheidung

Tabelle 4- 16: Beispiele verschiedener Holzfeuerungsanlagen [5]

Anlage	Einsatzstoffe	PCDD/F-Gehalt Reingas [ng I- TEQ/m ³]	Abgasbehandlung
Stehende Zyklonfeuerung	Spanplattenreste, Massivholzspäne	0,003 – 0,006	Abgasrückführung, E-Filter, Kalkzugabe
Zykloneinblasfeuerung	naturbelassenes Holz	0,004 – 0,007	E- Filter
Hackschnitzelfeuerung	Rinde	0,0153	Zyklon
Wirbelschichtfeuerungs- anlagen	PVC-beschichtete Holzreststoffe	0,0014	CaCO ₃ in Wirbelsch. Gewebefilter Herdofenkoksreaktor
Unterschubfeuerung	behandelte Holzreste	5,8	Gewebefilter
Kombinierte Rost-/ Staubfeuerung	Gemisch naturbel. Holz/Spanplatten	0,145 – 0,162	E-Filter

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass bei Einsatz von naturbelassenem Holz in Anlagen mit gutem Ausbrand und wirksamer Staubabscheidung ein PCDD/F- Emissionswert von 0,1 ng I-TEQ/m³ erreichbar ist.

5. Zusammenfassung

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass das Thema „Dioxine“ in beinahe allen Industriestaaten als sehr aktuell angesehen wird. Die europäischen Länder (vor allem Österreich und Deutschland) und Japan zeichnen sich durch strenge Grenzwerte für Dioxinmissionen in die Luft für alle Industriebereiche aus. Jedoch sind auch hier aufgrund unzureichender Datenlage noch kaum Grenzwerte für PCDD/F in anderen Medien (Boden, Wasser, Abfallstoffe) zu finden.

In den USA wird die Dioxinproblematik beinahe nur auf die Abfallverbrennungsanlagen zurückgeführt, was sich dadurch zeigt, dass es für diese zwar Grenzwerte gibt (die jedoch über den westeuropäischen und den japanischen liegen und die durch spezielle Dioxinminderungsmaßnahmen auch erreicht werden), jedoch die anderen Bereiche (z.B. die Eisen- und Stahlindustrie) keine aktuelle Notwendigkeit für spezielle Dioxinminderungsmaßnahmen sehen. Zusätzlich ist es hier sehr schwer, Informationen bezüglich Umweltpolitik (vor allem aber bezüglich Dioxine) zu bekommen.

Dazu kommt noch, dass es zwar oft nationale Regelungen gibt, jedoch auch noch bundesstaatliche, wobei die einzelnen Bundesstaaten wiederum in viele Bezirke eingeteilt sind. Es ist deshalb sehr schwierig, Informationen über geltende Regelungen zu bekommen. (Allein der Bundesstaat Kalifornien ist zum Beispiel in 31 Regionen eingeteilt, die selbstverantwortlich für die Luftreinhaltung sind.)

Die angewandten technischen Emissionsminderungsmaßnahmen unterscheiden sich in den einzelnen Industriebereichen kaum, da die in der Best Available Techniques (entsprechend den Reference Documents welche von der EU erstellt werden) vorgeschlagenen Technologien überall eingesetzt werden. Vor allem die in MVAs verwendeten Techniken sind schon so ausgereift, dass es hier derzeit kaum noch ein Dioxinminderungspotential gibt.

5.1. Internationale Grenzwerte – ein Vergleich

5.1.1. LUFT

Die Grenzwerte für Dioxine in der Luft sind in allen Ländern sehr ähnlich. Für alle Industriebereiche wird ein Grenzwert von 0,1 ng I-TEQ/Nm³ angestrebt, wobei es für Altanlagen noch Übergangsregelungen gibt. Die einzige Ausnahme bilden die USA, die nur für die MVAs Grenzwerte haben, und selbst diese höher sind als die der restlichen Industriestaaten.

Die Grenzwerte für die Eisen- und Stahlindustrie (EAF und Sinteranlagen) sind noch höher, da auch die eingesetzten Dioxinminderungsmaßnahmen noch nicht so ausgereift sind, wie z.B. bei den MVAs bzw. die Installation dieser Technologien für viele Stahlwerke wirtschaftlich nicht möglich ist.

Tabelle 5-1: Zusammenfassung internationaler Grenzwerte –LUFT-MVAs

Land	Emissionsgrenzwerte	Bemerkung
EUROPA		
EU	<ul style="list-style-type: none"> • 0,1 ng I-TEQ/Nm³ für MVAs • 0,1 ng I-TEQ/Nm³ für MVAs zur Verbrennung von gefährlichen Abfällen 	<p>Ab 2000. Umzusetzen in nationales Recht</p> <p>Umzusetzen in nationales Recht bis Ende 1996</p>
Österreich	<ul style="list-style-type: none"> • 0,1 ng I-TEQ/Nm³ 	Gültig für Alt- und Neuanlagen
Deutschland	<ul style="list-style-type: none"> • 0,1 ng I-TEQ/Nm³ 	Gültig für Alt- und Neuanlagen
Frankreich	<ul style="list-style-type: none"> • 0,1 ng I-TEQ/Nm³ für MVAs zur Verbrennung von gefährlichen Abfällen [27] • 0,1 ng I-TEQ/Nm³ für neue MVAs [28] 	
Schweden	<ul style="list-style-type: none"> • 0,1 ng I-TEQ/Nm³ für die meisten MVAs [30] 	Keine gesetzlichen Regelungen, individuelle Regelung
Norwegen	<ul style="list-style-type: none"> • 0,1 ng I-TEQ/Nm³ bei 11% O₂ für neue MVAs (wie in EU-Richtlinie 2000/76/EC vorgeschlagen) 	Keine gesetzlichen Regelungen, individuelle Regelung

	<ul style="list-style-type: none"> • 2 ng I-TEQ/Nm³ (11% O₂) für alte MVAs • 0,1 ng I-TEQ/Nm³ für MVAs zur Verbrennung von gefährlichen Abfällen [31] 	
JAPAN	<ul style="list-style-type: none"> • 0,1 – 5 ng I-TEQ/Nm³ für neue MVAs (je nach Kapazität) 	Für bereits existierende Anlagen ¹⁾ <ul style="list-style-type: none"> • 80/1-10 ng I-TEQ/Nm³ MVAs
USA	<ul style="list-style-type: none"> • 0,41 ng I-TEQ/dscm²⁾ für MVAs (Commercial and Industrial Solid Waste Incineration Units) • 0,2 ng I-TEQ/dscm für Mobile Verbrennungsanlagen (mobile incinerators) • 1,76 ng I-TEQ/dscm für Hospital/Medical/Infectious Waste Incinerators (HMIW) • 0,2 ng I-TEQ/Nm³ für neue MVAs • 0,15 ng I-TEQ/Nm³ für MVAs zur Verbrennung von gefährlichen Abfällen 	
BAT	<ul style="list-style-type: none"> • 0,1 ng I-TEQ/Nm³ (Kapazität > 3 t/h) • 0,5 ng I-TEQ/Nm³ für MVAs zur Verbrennung von medizinische Abfälle • 0,2 ng I-TEQ/Nm³ für MVAs zur Verbrennung von gefährliche Abfällen 	

1) Jänner 2001-November 2002/ab Dezember 2002

2) dscm: dry standard cubic metre (= Nm³); alle Grenzwerte für 7 % O

Tabelle 5-2: Zusammenfassung internationaler Grenzwerte – LUFT – Eisen- und Stahlindustrie

Land	Emissionsgrenzwerte	Bemerkung
EUROPA		
Österreich	<ul style="list-style-type: none"> • 0,25 / 0,1 ng I-TEQ/Nm³ für die Eisen- und Stahlindustrie • 0,4 ng I-TEQ/Nm³ für Sinteranlagen 	(bis/ ab 2006)
Deutschland	<ul style="list-style-type: none"> • Keine gesetzlichen Grenzwerte • 0,4 ng I-TEQ/Nm³ maximal, wobei • 0,1 ng I-TEQ/Nm³ anzustreben ist 	<p>In der TA-Luft ist ein generelles Dioxin-Minimierungsgebot festgelegt (der Emissionsmassenstrom ist soweit wie möglich zu begrenzen → Stand der Technik!)</p> <p>Laut Novelle der TA-Luft (ist noch nicht in Kraft)</p>
Frankreich	Keine gesetzlichen Grenzwerte	Grenzwerte werden lokal festgelegt ;meistens werden 0,1 ng I-TEQ/Nm³ vorgeschrieben [29]
Schweden	Keine gesetzlichen Grenzwerte	Emissionsgrenzwerte werden individuell festgelegt
Norwegen		Keine gesetzlichen Regelungen, individuelle Regelung
JAPAN	<ul style="list-style-type: none"> • 0,5 ng I-TEQ/Nm³ für neue EAF's • 0,1 ng I-TEQ/Nm³ für neue Sinteranlagen 	<p>Für bereits existierende Anlagen¹⁾</p> <ul style="list-style-type: none"> • 20/5 ng I-TEQ/Nm³ für EAF's • 2/1 ng I-TEQ/Nm³ für Sinteranlagen
USA	Keine gesetzlichen Grenzwerte	
BAT	<ul style="list-style-type: none"> • 0,4 ng I-TEQ/m³ für Sinteranlagen • 0,1 ng I-TEQ/m³ für die Eisen- und Stahlindustrie 	

1)Jänner 2001-November 2002/ab Dezember 2002

5.1.2. BODEN

Für das Medium Boden gibt es beinahe keine Grenzwerte. Einige Länder haben jedoch Richtwerte (z.B. Deutschland) und einen dazugehörigen Maßnahmenkatalog bei Überschreitung dieser.

Das Hauptaugenmerk bei PCDD/F in Böden liegt bei Klärschlämmen, da diese Dioxine enthalten können, die durch das Aufbringen des Schlammes auf landwirtschaftlich genutzte Fläche wieder in den Nahrungskreislauf kommen können.

Tabelle 5-3: Zusammenfassung internationaler Richt/Grenzwerte – BODEN

Land	Grenz/Richtwert BODEN
EUROPA	
Österreich	<ul style="list-style-type: none"> • 50 ng I-TEQ/kg TM in Dünger, • 20 – 50 ng I-TEQ/kg TM : Warnhinweis, Verbot für Spielplätze • 20 ng I-TEQ/kg TM für Kulturböden • 100 ng I-TEQ/kg TM für Klärschlamm in Ober- und Niederösterreich
Deutschland	<ul style="list-style-type: none"> • 100 ng I-TEQ/kg Trockenmasse für Klärschlamm • < 5 ng I-TEQ/kg TM : Zielgröße Boden • 5-40 ng I-TEQ/kg TM: Prüfaufträge, Handlungsempfehlungen • > 40 ng I-TEQ/kg TM: eingeschränkte landwirtschaftliche Nutzung • > 100 ng I-TEQ/kg TM: Bodensanierung auf Spielplätzen • >1000 ng I-TEQ/kg TM: Bodensanierung in Siedlungsgebieten • >10.000 ng I-TEQ/kg TM: Bodensanierung überall
Frankreich	Keine Werte vorhanden
Schweden	<ul style="list-style-type: none"> • 10 ng I-TEQ/kg für sensible Bodennutzung • 250 ng I-TEQ /kg für weniger sensible Bodennutzung
Norwegen	Keine Werte vorhanden
USA	Keine Werte vorhanden
JAPAN	<ul style="list-style-type: none"> • 1000 pg TEQ/g Trockenmasse

5.1.3. WASSER

Da die PCDD/F beinahe wasserunlöslich sind, sind auch kaum Grenzwerte in den verschiedenen Ländern zu finden.

Die Grenzwerte in den USA für Trinkwasser richten sich nach einem 10^{-6} Risiko bei Aufnahme von PCDD/F-verunreinigtem Wassers Krebs zu bekommen. (Das bedeutet, dass ein Mensch von einer Million bei Aufnahme des Wassers Krebs bekommt)

Tabelle 5-4: Zusammenfassung internationaler Grenz/Richtwerte – WASSER

Land	Grenz/Richtwert
EUROPA	
EU	<ul style="list-style-type: none"> • 0,3 ng I-TEQ/l laut EG Richtlinie 2000/76/EG
Österreich	<ul style="list-style-type: none"> • Keine Grenz/Richtwerte festgelegt • 0,3 ng I-TEQ/l laut EG Richtlinie 2000/76/EG muss umgesetzt werden
Deutschland	<ul style="list-style-type: none"> • Keine Grenz/Richtwerte festgelegt • 0,3 ng I-TEQ/l (EG Richtlinie 2000/76/EG) muss umgesetzt werden
Frankreich	<ul style="list-style-type: none"> • 0,3 ng I-TEQ/l (EG Richtlinie 2000/76/EG) muss umgesetzt werden
Schweden	<ul style="list-style-type: none"> • 0,3 ng I-TEQ/l (EG Richtlinie 2000/76/EG) muss umgesetzt werden
Norwegen	Keine Werte vorhanden
USA	<ul style="list-style-type: none"> • $3 \cdot 10^{-8}$ µg I-TEQ /l in Trinkwasser (national) • $1,3 \cdot 10^{-8}$ µg I-TEQ /l in Trinkwasser (Kalifornien)
JAPAN	<ul style="list-style-type: none"> • 1 pg I-TEQ/l Wasser

5.1.4. ABFALLSTOFFE

Für Abfallstoffe (Flugaschen, Filterstäube, kontaminierte Reststoffe) konnten keine Grenz/Richtwerte gefunden werden.

Die anfallenden Stoffe werden meist deponiert. In gewissen Bereichen werden die Abfallstoffe thermisch behandelt (z.B. Zugabe bei MVAs). Bei einem geringen Teil der Abfallstoffe werden die Dioxine durch spezielle Verfahren immobilisiert (Verglasungsverfahren).

5.2. Internationale Dioxinminderungsmaßnahmen – eine Gegenüberstellung

5.2.1. MVA

Tabelle 5-5: Dioxinminderungsmaßnahmen bei MVA

Land	Eingesetzte Verfahren
BAT	<ul style="list-style-type: none"> • Adsorption an Aktivkohle • Oxidationskatalysator • H₂O₂ – Oxidation ⇒ 0,1 ng I-TEQ/Nm ³
Österreich	
MVA Spittelau	<ul style="list-style-type: none"> • E-Filter • Quenche • Venturiwäscher • SCR-DeNox ⇒ 0,032 ng I-TEQ/Nm ³
Deutschland	
MVA Bielefeld-Herford	<ul style="list-style-type: none"> • E-Filter I • Sprühtrockner • E-Filter II • 2-stufige Rauchgaswäsche • Aerosolabscheider • Katalysator • Gewebefilter ⇒ < 0,1 ng I-TEQ/Nm ³
Müllheizkraftwerk Bamberg	<ul style="list-style-type: none"> • E-Filter • Flugstromverfahren ⇒ < 0,1 ng I-TEQ/Nm ³

MVA Krefeld	<ul style="list-style-type: none"> • Quenche • Gewebefilter • SCR • Flugstromverfahren <p>⇒ < 0,1 ng I-TEQ/Nm³</p>
MVA Mannheim	<ul style="list-style-type: none"> • E-Filter I • Sprühtrockner • E-Filter II • AktivkoksfILTER <p>⇒ < 0,1 ng I-TEQ/Nm³</p>
Kombisorbon [®] Verfahren	<ul style="list-style-type: none"> • Festbettadsorber gefüllt mit Aktivkohle und Inertmaterial <p>⇒ < 0,1 ng I-TEQ/Nm³</p>
Frankreich	
Thide Environnement	<ul style="list-style-type: none"> • Eindüsung von Aktivkohle • Filtersystem <p>⇒ < 0,1 ng I-TEQ/Nm³</p>
Vinci Environnement	<ul style="list-style-type: none"> • Condensair System (Absorption der PCDD/F durch kondensiertes Wasser) <p>⇒ < 0,1 ng I-TEQ/Nm³</p>
Schweden	
Dava CHP Plant	<ul style="list-style-type: none"> • Eindüsung von Aktivkohle • Quenche • Kondensationswäscher
Renova AB	<ul style="list-style-type: none"> • Eindüsung von Kalk und Aktivkoks • Filter <p>⇒ 0,017 ng I-TEQ/Nm³</p>
Norwegen	
Energos ASA	<ul style="list-style-type: none"> • Prozess- und Temperaturkontrolle • Eindüsung von Aktivkohle • Filter <p>⇒ < 0,1 ng I-TEQ/Nm³</p>

USA	
Wheelabrator	<ul style="list-style-type: none"> • SNCR • Spray Dry Absorber • Aktivkohle-Eindüsung • Filtersysteme <p>⇒ < 0,1 ng I-TEQ/Nm³</p>
BECO Engineering	<ul style="list-style-type: none"> • Abtrennung org. Vorläufersubstanzen (Diox-Blok-System) • Wäscher <p>⇒ < 0,1 ng I-TEQ/Nm³</p>
Remedia TM Catalytic Filter System	<ul style="list-style-type: none"> • Katalytische Oxidation • Membranfiltration <p>⇒ 0,042 ng I-TEQ/Nm³</p>
Japan	
Kawasaki Steel Corp.	<ul style="list-style-type: none"> • Thermoselect System <p>⇒ 0,00009 ng I-TEQ/Nm³</p>
Nipponsteel	<ul style="list-style-type: none"> • Direct waste melting and recycling system
	<ul style="list-style-type: none"> •

Die Abfallverbrennung war das erste Gebiet, auf dem die Dioxinproblematik deutlich wurde. Aus diesem Grund sind die in den Müllverbrennungsanlagen eingesetzten Verfahren die am Besten untersucht. Dort wurden auch die ersten Maßnahmen gesetzt, um die Emissionen von PCDD/F zu mindern.

International gesehen gibt es bei den eingesetzten Verfahren keine großen Unterschiede. Bei bestehenden Anlagen wurde meist die Rauchgasreinigung verbessert (z.B. Aktivkohle), um so die geforderten Grenzwerte zu erreichen. Neue Anlagen setzen innovative Technologien ein, um die Dioxinmissionen zu mindern.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass es bei den MVA international keine gravierenden Unterschiede bei den Verfahren zur Dioxinminderung gibt.

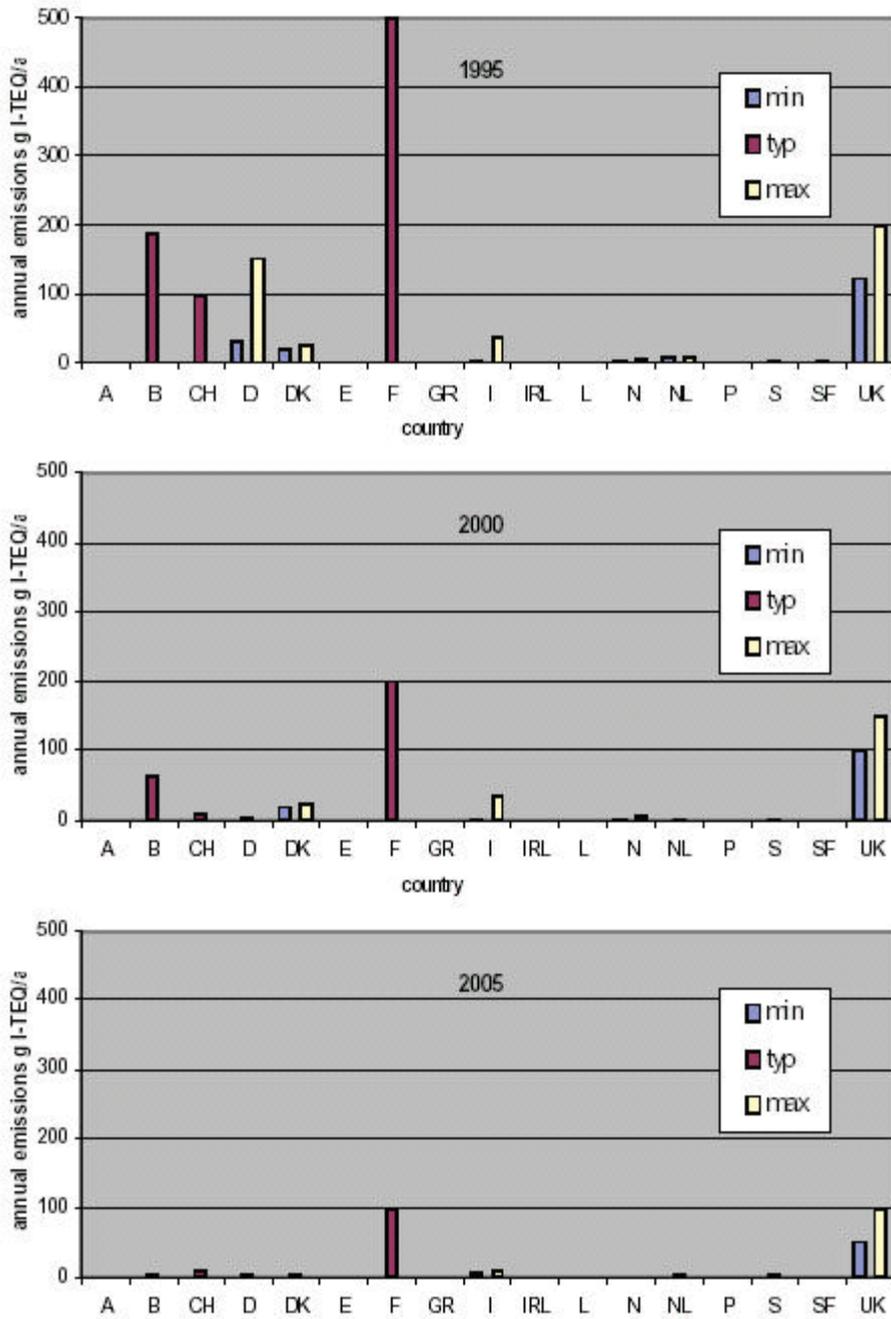


Abbildung 5-1: Trend der PCDD/F-Emissionen bei MVA in Westeuropa [53]

Aus der Abbildung ist ersichtlich, dass es mittels der eingesetzten Dioxinminderungsmaßnahmen in allen westeuropäischen Ländern möglich ist/sein wird, das Emissionspotential an PCDD/F erheblich zu senken, und die Abfallverbrennung hinsichtlich der Dioxinproblematik als beinahe unbedeutend einzustufen.

5.2.2. Sinteranlagen

Tabelle 5-6: Dioxinminderungsmaßnahmen bei Sinteranlagen

Land	Eingesetzte Verfahren
BAT	<ul style="list-style-type: none"> • Zyklone • E- /oder Gewebefilter • Eindüsung von Aktivkoks /Kalk ⇒ 0,4 ng I-TEQ/Nm ³
Österreich	
VOEST Alpine StahlAG	AIRFINE [®] -Verfahren <ul style="list-style-type: none"> • Quenche • Feinwäscher ⇒ 0,2 – 0,4 ng I-TEQ/Nm ³
Deutschland	
	<ul style="list-style-type: none"> • E-Filter ⇒ 1 ng I-TEQ/Nm ³
Sinteranlage in Bremen	<ul style="list-style-type: none"> • Rauchgassplitting • Eindüsung von Adsorbentien • Rauchgasfilter ⇒ Keine Angabe
Frankreich	
	<ul style="list-style-type: none"> • Keine Angaben
Schweden	
	<ul style="list-style-type: none"> • Keine Sinteranlagen
Norwegen	
	<ul style="list-style-type: none"> • Keine Sinteranlagen
USA	
US Steel	<ul style="list-style-type: none"> • Verringerung an ölverunreinigten Einsatzstoffen ⇒ Keine Angaben
Bethlehem Steel	Keine Angaben

Japan	
Kawasaki Steel Corp.	<ul style="list-style-type: none"> • E-Filter • Quenche <p>⇒ 1 ng I-TEQ/Nm³</p>
Kobe Steel	<ul style="list-style-type: none"> • keine Angabe <p>⇒ 0,22 ng I-TEQ/Nm³</p>

Die Dioxinproblematik bei den Sinteranlagen wird in den unterschiedlichen Ländern sehr verschieden gehandhabt.

Während in **Europa** Österreich und Deutschland (ebenso wie Großbritannien) die Vorreiterrolle spielen, sind über eingesetzte Dioxinminderungsmaßnahmen in Frankreich keine Informationen verfügbar. Norwegen und Schweden besitzen keine Sinteranlagen (mehr).

In den **USA** ist hinsichtlich Dioxinmissionen beinahe nichts zu erfahren. Die US-amerikanischen Sinteranlagenbetreiber sehen sich durch die Dioxinproblematik nicht betroffen, ebenso wenig wird über eingesetzte Dioxinminderungsmaßnahmen informiert.

Anders hingegen in **Japan**, wo die Sinteranlagenbetreiber sich sehr wohl der Problematik bewusst sind, und auch über eingesetzte Verfahren informieren.

5.2.3. EAF

Tabelle 5-7: Dioxinminderungsmaßnahmen - EAF

Land	Eingesetzte Verfahren
BAT	<ul style="list-style-type: none"> • Quenche • E-/Gewebefilter • Trockenadsorptionsanlage ⇒ 0,1 ng I-TEQ/Nm ³
Österreich	
	Keine Angaben
Deutschland	
Salzgitter AG	<ul style="list-style-type: none"> • Quenche • Gewebefilter ⇒ < 0,1 ng I-TEQ/Nm ³
Badische Stahlwerke GmbH	<ul style="list-style-type: none"> • Quenche • Entstaubungsanlage ⇒ 0,031 – 0,052 ng I-TEQ/Nm ³
Frankreich	
	Keine Angaben
Schweden	
	Keine Angaben
Norwegen	
	Keine EAF
USA	
	Keine Angaben
Japan	
Daido Steel	<ul style="list-style-type: none"> • Aktivkohle und Filter ⇒ < 0,01 ng I-TEQ/Nm ³
Nipponsteel	<ul style="list-style-type: none"> • Trombone Gas Cooler • Gewebefilter ⇒ Keine Angaben

Hinsichtlich der Dioxinminderungsmaßnahmen bei Elektroöfen (EAF) kann festgestellt werden, dass es kaum Informationen über eingesetzte Verfahren gibt. Lediglich deutsche EAF-Betreiber stellen anhand ihrer Umweltberichte Informationen zur Dioxinproblematik und zum Umgang mit dieser bereit.

Vor allem die us-amerikanischen Stahlwerke sehen sich nicht für die Dioxinproblematik verantwortlich. Außerdem ist die Informationspolitik in Bezug auf Dioxine sehr restriktiv. Hier besteht sicherlich noch Handlungsbedarf hinsichtlich eingesetzter Verfahren.

6. Schlussfolgerung

Abschließend kann festgestellt werden, dass es hinsichtlich der Grenzwerte für PCDD/F in der Luft für die Industriestaaten den gleichen Trend gibt. Es wird von beinahe allen Ländern ein Grenzwert von 0,1 ng I-TEQ/Nm³ angestrebt, wobei es für gewisse Bereiche (z. B. Eisen- und Stahlindustrie: Sinteranlagen) noch höhere Emissionsgrenzwerte gibt. Eine Ausnahme bilden die USA, die nur für MVAs Grenzwerte haben, und selbst diese noch höher sind als die westeuropäischen oder japanischen Grenzwerte. Für andere Bereiche gibt es in den USA gar keine gesetzlichen Grenzwerte.

Für die anderen Medien (Boden, Wasser, Abfallstoffe) gibt es beinahe keine Werte, was darauf zurückzuführen ist, dass die Datenlage momentan noch unzureichend ist.

Die eingesetzten Technologien zur Dioxinminimierung sind in den einzelnen Industriebereichen auch sehr ähnlich, wobei die in der Best Available Techniques (entsprechend den Reference Documents, welche von der EU erstellt werden) vorgeschlagenen Maßnahmen / Technologien beinahe überall Anwendung finden.

Vor allem die Dioxinminderungsmaßnahmen in den Abfallverbrennungsanlagen sind schon sehr ausgereift, sodass es hier beinahe kaum PCDD/F-Minimierungspotential mehr gibt. Verbesserungspotential hinsichtlich der eingesetzten Technologien liegt sicherlich noch in der Eisen- und Stahlindustrie (Sinteranlagen, EAF), was wirtschaftlich jedoch oft nicht möglich ist.

Die Dioxinproblematik ist vor allem in Westeuropa und Japan sehr aktuell was sich in gesetzlichen Grenzwerten und eingesetzten Technologien auswirkt. In den USA wird die Problematik der PCDD/F hauptsächlich den Abfallverbrennungsanlagen zugeordnet, die auch Grenzwerte (jedoch über dem westeuropäisches Niveau) und fortschrittliche Technologien haben. Die Eisen- und Stahlindustrie hingegen sieht sich von diesem Problem nicht betroffen.

7. Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

ABBILDUNG 2-1: STRUKTUR DES PCDD UND DES PCDF	8
ABBILDUNG 4-1: SCHEMATISCHER AUFBAU EINES AKTIVKOKS-FESTBETTFILTERS	51
ABBILDUNG 4-2: GEWEBEFILTER MIT FLUGSTROM-REAKTOR	52
ABBILDUNG 4-3: SCHEMA - ZIRKULIERENDE WIRBELSCHICHT	53
ABBILDUNG 4-4: MVA BIELEFELD - HERFORD : RAUCHGASREINIGUNGSANLAGE	63
ABBILDUNG 4-5: THIDE ENVIRONNEMENT - THERMOLYSEANLAGE.....	69
ABBILDUNG 4-6: SPEIC - CONDENSATION SYSTEM.....	71
ABBILDUNG 4-7 : RAUCHGASREINIGUNGSANLAGE DER DAVA CHP-ANLAGE, SCHWEDEN	73
ABBILDUNG 4-8: SCHEMA DES ENERGOS-VERBRENNUNGSOFENS.....	75
ABBILDUNG 4-9 : SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES REMEDIA SYSTEM.....	78
ABBILDUNG 4-10: PCDD/F CONCENTRATION [NG TEQ/NM ³] , BALTIMORE MEDICAL WASTE INCINERATOR.....	78
ABBILDUNG 4-11: KAWATETSU THERMOSELECT SYSTEM - KAWASAKI-STEEL CORPORATION	80
ABBILDUNG 4-12: DIRECT WASTE MELTING AND REYCLING SYSTEM, NIPPON-STEEL CORPORATION	81
ABBILDUNG 4-13: SCHEMA DES AIRFINE [®] VERFAHRENS.....	87
ABBILDUNG 4-14: TREND DER PCDD/F EMISSIONEN VON WESTEUROPÄISCHEN SINTERANLAGEN [53]	90
ABBILDUNG 4-15: DIOXIN EMISSIONEN VON SINTERPROZESSEN IN JAPAN [51].....	92
ABBILDUNG 4-16: ABGASBEHANDLUNGSVERFAHREN BEI SINTERANLAGE NO. 4, CHIBA WORKS, KAWASAKI-STEEL CORPORATION	93
ABBILDUNG 4-17: EAF OFF GAS SYSTEM.....	97
ABBILDUNG 5-1: TREND DER PCDD/F-EMISSIONEN BEI MVA IN WESTEUROPA [53]	116

TABELLE 2-1: ANZAHL DER PCDD-CHLORHOMOLOGEN UND 2,3,7,8-STELLUNGSISOMEREN.....	9
TABELLE 2-2: ANZAHL DER PCDF-CHLORHOMOLOGEN UND 2,3,7,8-STELLUNGSISOMEREN	9
TABELLE 2-3: PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN FÜR 2,3,7,8-DIBENZO-P-DIOXIN.....	10
TABELLE 2-4: TOXIZITÄTSÄQUIVALENZFAKTOREN FÜR PCDD/F NACH NATO/CCMS [4].....	11
TABELLE 2-5: EINFLUßFAKTOREN BEI DER BILDUNG VON PCDD/F BEI VERBRENNUNGSPROZESSEN [6]	14
TABELLE 2-6: PRIMÄRE UND SEKUNDÄRE EMISSIONSQUELLEN FÜR PCDD/F [7]	16
TABELLE 3-1: BESTIMMUNGEN DES LRG-K 1988	26
TABELLE 3-2: ZUSAMMENFASSUNG DER IN ÖSTERREICH GELTENDEN EMISSIONSGRENZWERTE HINSICHTLICH PCDD/F	28
TABELLE 3-3: SPECIFIC FACILITIES FOR EMISSION GAS AND EMISSION STANDARDS.....	33
TABELLE 3-4 :GRENZWERTE FÜR ABFALLVERBRENNUNGSANLAGEN	34
TABELLE 3-5: GRENZWERTE FÜR DIE EISEN- UND STAHLINDUSTRIE.....	35
TABELLE 3-6: ZUSAMMENFASSUNG ALLER GRENZWERTE - LUFT	37
TABELLE 3-7: RICHTWERTE ZUR BODENNUTZUNG- UND SANIERUNG DER BUND/LÄNDER-AG DIOXINE (1991).....	40
TABELLE 3-8: ZUSAMMENFASSUNG DER RICHT/GRENZWERTE - BODEN.....	42
TABELLE 3-9: ZUSAMMENFASSUNG DER RICHT/GRENZWERTE - WASSER.....	45
TABELLE 4-1: MEßERGEBNISSE NACH VERSCHIEDENEN ABSCHIEDEVERFAHREN UND KOMBINATIONEN [8].....	55
TABELLE 4-2: VERGLEICHENDE GEGENÜBERSTELLUNG VON SEKUNDÄRMAßNAHMEN BEI MVAS [7].....	57
TABELLE 4-3: SCHLACKE: ZUSAMMENSTELLUNG DER ANALYSEN.....	58
TABELLE 4-4: FILTERSTAUB: ZUSAMMENSTELLUNG DER ANALYSEN	59
TABELLE 4-5: ABGAS: ZUSAMMENSTELLUNG DER ANALYSEN.....	60
TABELLE 4-6: FILTERKUCHEN: ZUSAMMENSTELLUNG DER ANALYSEN	60
TABELLE 4-7: REINWASSER: ZUSAMMENSTELLUNG DER ANALYSEN	61
TABELLE 4-8: ZUSAMMENFASSUNG EINIGER MVAS IN ÖSTERREICH	62
TABELLE 4-9 : TECHNISCHE DATEN DER DAVA CHP-ANLAGE, UMEA ENERGIE AB, SWEDEN	72
TABELLE 4-10 : SCHÄTZUNG DER EMISSIONEN AUS US-MVAS [45]	76
TABELLE 4-11: ZUSAMMENFASSUNG DER EINGESETZTEN VERFAHREN - MVA.....	82
TABELLE 4-12: EMISSIONSREDUKTION DURCH DAS AIRFINE® -VERFAHREN [7].....	88
TABELLE 4-13: ZUSAMMENFASSUNG DER EINGESETZTEN VERFAHREN - SINTERANLAGEN.....	94

TABELLE 4-14: ZUSAMMENFASSUNG DER EINGESETZTEN VERFAHREN - EAF.....	100
TABELLE 4-15 : EMISSIONSKONZENTRATIONEN FÜR VERSCHIEDENE EINSATZSTOFFE	104
TABELLE 4-16: BEISPIELE VERSCHIEDENER HOLZFEUERUNGSANLAGEN [5]	105
TABELLE 5-1: ZUSAMMENFASSUNG INTERNATIONALER GRENZWERTE - LUFT-MVA.....	107
TABELLE 5-2: ZUSAMMENFASSUNG INTERNATIONALER GRENZWERTE - LUFT - EISEN-UND STAHLINDUSTRIE.....	109
TABELLE 5-3: ZUSAMMENFASSUNG INTERNATIONALER GRENZWERTE - BODEN.....	110
TABELLE 5-4: ZUSAMMENFASSUNG INTERNATIONALER GRENZWERTE - WASSER.....	111
TABELLE 5-5: DIOXINMINDERUNGSMABNAHMEN BEI MVA.....	113
TABELLE 5-6: DIOXINMINDERUNGSMABNAHMEN BEI SINTERANLAGEN.....	117
TABELLE 5-7: DIOXINMINDERUNGSMABNAHMEN - EAF.....	119

8. Symbole und Abkürzungen

AEV	Abwasser-Emissions-Verordnung
BAT	Best available techniques
dscm	dry standard cubic meter
EAF	Electric Arc Furnance
EPA	Environmental Protection Agency
HCB	Hexachlorbenzol
HOK	Herdofenkoks
I-TEF	Internationaler Toxizitätsäquivalenzfaktor
I-TEQ	Internationaler Toxizitätsäquivalent
MVA	Müllverbrennungsanlage
MW	Megawatt
PBDD	Polybromierte Dibenzodioxine
PBDF	Polybromierte Dibenzofurane
PCB	Polychlorierte Biphenyle
PCDD	Polychlorierte Dibenzodioxine
PCDF	Polychlorierte Dibenzofurane
PCP	Polychlorierte Phenole
PVC	Polyvinylchlorid
TA-Luft	Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft
TEF	Toxizitätsäquivalenzfaktor
TEQ	Toxizitätsäquivalent
TM	Trockenmasse
TS	Trockenmasse

9. Literaturverzeichnis

- [1] <http://www.free.de/WiLa/derik/Dioxine.Teil1.html>
- [2] <http://www.hygiene.ruhr-uni-bochum.de/hygiene/dioxin/dioxin-information.html>
- [3] Ballschmiter, K; Bacher, R. : Dioxine- Chemie, Analytik, Vorkommen, Umweltverhalten und Toxikologie der halogenierten Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1996
- [4] Verordnung über Verbrennungsanlagen für Abfälle und ähnliche brennbare Stoffe – 17. BImSchV, Bonn, 23. Nov. 1990
- [5] Erarbeitung von Anforderungen zur Emissionsbegrenzung von Dioxinen und Furanen; Bericht der Arbeitsgruppe des Unterausschusses Luft/Technik des Länderausschusses Für Immissionsschutz; Berlin, September 1994
- [6] Giegrich, J., A. Detzel, H. Fehrenbach, B. Franke, M. Lell, A. Patyk: PCDD/F and PAH in Germany – Emission Balance and Reduction Measures. IFEU-Report 1997, im Auftrag des UBA Berlin
- [7] Umweltbundesamt GmbH: In Österreich eingesetzte Verfahren zur Dioxinminderung Monographien Band 116, Wien, 2000
- [8] Oehme, M. (Hrsg.); Handbuch Dioxine – Quellen, Analytik, Vorkommen Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg/Berlin, 1998
- [9] Terytze, K.; Ricking, M.; Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine, -furane (PCDD/F) und Analoga in datierten aquatischen Sedimenten und terrestrischen Böden; Texte 42/95 Umweltbundesamt; Berlin; 1995
- [10] Fürst, P. ; Wilmers, K.; PCDD/F intake by humans between 1989 and 1995. Organohalogen Compd. 33 ; 1997
- [11] LRG-K 1989; 380. Bundesgesetz vom 23. Juni 1988 zur Begrenzung der von Dampfkesselanlagen ausgehenden Luftverunreinigungen
- [12] Abfallwirtschaftsgesetz/1990: 325. Bundesgesetz vom 6. Juni 1990 über die Vermeidung und Behandlung von Abfällen
- [13] LRV-K 1989; 19. Verordnung des Bundesministers für wirtschaftliche Angelegenheiten vom 29. Dezember 1988 über die Begrenzung der von Dampfkesselanlagen ausgehenden Luftverunreinigungen
- [14] 134. Verordnung: Änderung der Luftreinhalteverordnung für Kesselanlagen 1989
- [15] NATO/CCMS Report Nr. 178 (1988)
- [16] BGBL. II 1997/160

- [17] BGBl. II 1997/163
- [18] Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft – TA Luft) vom 27.02.1986, GMBL. 95, C. Heymanns-Verlag, Bonn
- [18a] Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft – TA Luft) Kabinettsbeschuß vom 12. Dezember 2001
- [19] Erste Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über Kleinf Feuerungsanlagen – 1. BImSchV) vom 15. 07. 1988 (BGBl. I)
- [20] Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes- Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über Verbrennungsanlagen für Abfälle und ähnlich brennbare Stoffe – 17. BImSchV) vom 23. 11. 1990, BGBl. I, Bundesanzeiger Verlagsgesellschaft Bonn, zuletzt geändert durch Artikel 8 des Gesetzes vom 03. Mai 2000 (BGBl. I S. 633)
- [21] Neunzehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes- Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über Chlor- und Bromverbindungen als Kraftstoffzusatz – 19. BImSchV) vom 17. 01. 1992, BGBl. I, 75.Bundesanzeiger Verlagsges.,Bonn
- [22] Altölverordnung vom 27. 10. 1987, BGBl I, 2335, Bundesanzeiger Verlagsges., Bonn
- [23] Klärschlamm-Verordnung (AbfKlärV) vom 15. 04. 1992, BGBl I, 912, Bundesanzeiger Verlagsgesellschaft, Bonn
- [24] Richtlinie des Rates vom 16. 12. 1994 über die Verbrennung gefährlicher Abfälle (94/67/EG), Abl. EG Nr. L 365/34 vom 31. 12. 1994
- [24a] EG-Richtlinie 2000/76/EG vom 04.12.2000 über die Verbrennung von Abfällen
- [25] Weiss, W: Minderung der PCDD/F – Emissionen an einer Erzsinteranlage; VDI-Berichte 1298, pp. 269; 1996
- [26] Protocol to the 1979 Convention on long-range transboundary air pollution on persistent organic pollutants; Annex V, UN/ECE 2000;
- [26a] Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) Draft Reference Document on Best Available Techniques for Large Combustion Plants; Draft dated March 2001
- [26b] EUROPEAN COMMISSION; Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) – Best Available Techniques Reference Document on the Production of Iron and Steel”, March 2000, European IPPC Bureau.
- [26c] Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) Reference Document on Best Available Techniques in the Non Ferrous Metals Industries; May 2000

- [27] Arrêté ministériel vom 10.10.1996, veröffentlicht am 16.10.1996 im Journal Officiel
- [28] Circulaire Lepage , 24.02.1997
- [29] Informationen von Gerard Chaumaine, Industry Air Engery Department, ADEME/ANGERS, Frankreich; am 18.12.2001
- [30] Informationen von Niklas Johansson, Swedish Environmental Protection Agency, Environmental Assessment Dpt., Stockholm; am 10.10. 2001
- [31] Informationen von Christel Benestad, Senior Advisor, Norwegian Pollution Control Authority (SFT), Oslo; am 17. 09. 2001; Article: Waste Incineration No. August 1995 – TA1235; SFT
- [32] Law Concerning Special Measures against Dioxins (Law No. 105 of 1999; Promulgated on July 16, 1999); December 1999, Japan
- [33] Basic Guidelines of Japan for the Promotion of Measures against Dioxins (decided on March 30,1999. Revised on September 28, 1999), published by Ministries and Agencies that are Members of the Ministerial Council on Dioxin Policy Japan
- [34] Standards of Performance for New Stationary Sources and Emission Guidelines for Existing Sources: Commercial and industrial Solid Waste Incineration Units; EPA; 40 CFR Part 60 [AD-FRL-6939-9], RIN 2060-AF91, March 27, 2001
- [35] Dioxin and Furan Inventories; National and Regional Emissions of PCDD/F; UNEP Chemicals, UNEP; May 1999
- [36] Macroscopic Behaviors of Dioxins in the Iron Ore Sintering Plants;KASAI, E; ISIJ International ,Vol. 41 (2001), No. 1, pp 86-92
- [35] Stoffstromanalyse zur abwasserfreien und abwassererzeugenden Verfahrenskonzeption von „nassen“ Rauchgasreinigungssystemen; Achternbosch,M. Richters, U.; Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Technische Chemie, Wissenschaftliche Berichte FZKA 5773; 1996
- [36] Entfernung von Dioxinen und Quecksilber mittels Festbettverfahren unter Einsatz von nicht-entzündlichen Adsorbentien; Fell, J. ; Klose,M. Donau Carbon GmbH & Co KG – Lurgi Aktivkohle; Donau Chemie
- [37] THIDE Environnement, Voisins le Bretonneux, Frankreich
- [38] Informationen von Benoît Brunot, VINCI Environnement, Rueil Malmaison Frankreich
- [39] VINCI Environnement presentation for APC products
- [40] „The new energy-efficient Dava CHP Plant, Sweden“; Blomquist-Bergman, G.; Umea Energi AB, Sweden
- [41] Waste Report 2000; RVF- The Swedish Association of Waste Management; 2000

- [42] Informationen von Hans Wettergren, Development Manager, Renova AB Göteborg, Scheden; 12.02.2002
- [43] Informationen: ENERGOS ASA, Stavanger, Norwegen
- [44] Energos Environmental Note 12, 2000; Stavanger, Norwegen
- [45] „National Dioxin Emissions Estimates from Waste Combustors“ Rigo, H.G.; Cudahy, J.J; International Conference on incineration and thermal treatment technologies; Oakland, California, USA; 12-16 May 1997
- [46] Informationen von Mr. Hampton; Wheelabrator; USA ; 08.02.2002
- [47] Pollution Engineering, Fall 1999, Beco Engineering Co., Oakmont, Pa.; USA
- [48] „Catalytic Destruction of PCDD/F“ Remedia™ - Catalytic Filter System; W.L. Gore & Associates, Inc.; Elkton; USA
- [49] Mitsubishi Rayon, Environmental & Safety Protection Developments, Fiscalreport 2000
- [50] Environmental Report 2000, Kawasaki-Steel Corporation
- [51] Environmental Report 2001, Nippon Steel Corporation
- [51a] Daido Steel, Denki Seiko Electric Furnance Steel, Vol. 70, No. 2, April 1999 Onaka Kazumori et. al.,
- [52] Umweltbericht, Thyssen Krupp Stahl AG
- [53] The European Dioxin Emission Inventory, Stage II, Volume 1, Executive Summary; Quass, U.; Fermann, M.; Bröker, G.; December 2000
- [54] Information von Charles G. Carson, III, Ph. D.; Vice President, Environmental Affairs United States Steel Corporation; Pittsburgh, USA
- [55] Bethlehem Steel Corporation, „CEC Study Faulty – Sinter Emissions No Factor in Study“ , 19. December 2000g
- [56] Environmental Report 2001, Kobe Steel, LTD.
- [57] „Verminderung des Schadstoffgehaltes insbesondere an PCDD/PCDF in den Abgasen eines Elektrostahlwerkes“; Salzgitter AG; Salzgitter; Dezember 2000
- [58] Umwelterklärung 2001, Badische Stahlwerke GmbH, Kehl