

Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC)

**Reference Document on Best Available Techniques in the
Ferrous Metals Processing Industry**

December 2001

mit ausgewählten Kapiteln in deutscher Übersetzung

Umweltbundesamt
(German Federal Environmental Agency)
National Focal Point - IPPC
Postfach 33 00 22
D-14191 Berlin
Tel.: +49 (0)30 8903-0
Fax: + 49 (0)30 8903-3993
E-Mail: nfp-ippc@uba.de (Subject: NFP-IPPC)

Das Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit und die 16 Bundesländer haben eine Verwaltungsvereinbarung geschlossen, um gemeinsam eine auszugsweise Übersetzung der BVT-Merkblätter ins Deutsche zu organisieren und zu finanzieren, die im Rahmen des Informationsaustausches nach Artikel 16 Absatz 2 der Richtlinie 96/61/EG über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung (IVU-Richtlinie) (Sevilla-Prozess) erarbeitet werden. Die Vereinbarung ist am 10.1.2003 in Kraft getreten. Von den BVT-Merkblättern sollen die für die Genehmigungsbehörden wesentlichen Kapitel übersetzt werden. Auch Österreich unterstützt dieses Übersetzungsprojekt durch finanzielle Beiträge.

Als Nationale Koordinierungsstelle für die BVT-Arbeiten wurde das Umweltbundesamt (UBA) mit der Organisation und fachlichen Begleitung dieser Übersetzungsarbeiten beauftragt.

Die Kapitel des von der Europäischen Kommission veröffentlichten BVT-Merkblattes *Reference Document on Best Available Techniques in the Ferrous Metals Processing Industry*, in denen die Besten Verfügbaren Techniken beschrieben sind (Kapitel A 4, B 4 und C 4 (*Techniques to consider in the determination of BAT*), Kapitel A 5, B 5 und C 5 (BAT) sowie Kapitel D (*Techniques Common to several Sub-sectors*)), sind im Rahmen dieser Verwaltungsvereinbarung in Auftrag des Umweltbundesamtes übersetzt worden.

Die nicht übersetzten Kapitel liegen in diesem Dokument in der englischsprachigen Originalfassung vor. Diese englischsprachigen Teile des Dokumentes enthalten weitere Informationen (u.a. Emissionssituation der Branche, Technikbeschreibungen etc.), die nicht übersetzt worden sind. In Ausnahmefällen gibt es in der deutschen Übersetzung Verweise auf nicht übersetzten Textpassagen. Die deutsche Übersetzung sollte daher immer in Verbindung mit dem englischen Text verwendet werden.

Die Kapitel „Zusammenfassung“, „Vorwort“, „Umfang“ und „Schlussfolgerungen und Empfehlungen“ basieren auf den offiziellen Übersetzungen der Europäischen Kommission in einer zwischen Deutschland, Luxemburg und Österreich abgestimmten korrigierten Fassung.

Die Übersetzungen der weiteren Kapitel sind ebenfalls sorgfältig erstellt und fachlich durch das Umweltbundesamt und Fachleute der Bundesländer geprüft worden. Diese deutschen Übersetzungen stellen keine rechtsverbindliche Übersetzung des englischen Originaltextes dar. Bei Zweifelsfragen muss deshalb immer auf die von der Kommission veröffentlichte englischsprachige Version zurückgegriffen werden.

Dieses Dokument ist auf der Homepage des Umweltbundesamtes (www.umweltbundesamt.de) (Stichwort „Beste Verfügbare Technik“) abrufbar.

Durchführung der Übersetzung in die deutsche Sprache (ohne die von der Europäischen Kommission übersetzten Abschnitte):

Gabriele Klein

Gerstenkamp 1 b

D-22081 Hamburg

Tel.: +49-162-9891555

E-Mail: chicarubiagk@yahoo.com

ZUSAMMENFASSUNG

Das vorliegende Referenzdokument über die besten verfügbaren Techniken in der Stahlverarbeitung beruht auf einem Informationsaustausch entsprechend Artikel 16 Absatz 2 der Richtlinie 96/61/EG des Rates. Das Dokument ist im Zusammenhang mit dem Vorwort zu sehen, das die Zielsetzungen des Dokuments beschreibt und Hinweise zu seiner Verwendung gibt.

Dieses BREF-Dokument besteht aus 4 Teilen (A – D). Die Teile A bis C beinhalten die verschiedenen Sparten der Stahl verarbeitenden Branche: A: Warm- und Kaltumformung; B: Kontinuierliche Beschichtung; C: Stückverzinken. Diese Gliederung wurde wegen der unterschiedlichen Art und Größenordnung der unter dem Begriff Stahlverarbeitung zusammengefassten Aktivitäten gewählt.

Teil D behandelt keine Sparte, sondern umfasst die technischen Beschreibungen einer Reihe von Umweltschutzmaßnahmen, bei denen es sich um Techniken handelt, die bei der Bestimmung der BVT in mehr als einer Sparte zu berücksichtigen sind. Auf diese Weise wird die Wiederholung der technischen Beschreibungen in den drei „Kapiteln 4“ vermieden. Diese Beschreibungen sind stets im Zusammenhang mit den auf die Anwendung in einzelnen Sparten verweisenden spezifischeren Informationen zu sehen, die im jeweiligen Kapitel 4 dargelegt werden.

Teil A: Warm- und Kaltumformung

Der die Warm- und Kaltumformung betreffende Teil des Stahl verarbeitenden Sektors umfasst verschiedene Produktionsverfahren, beispielsweise das Warmwalzen, Kaltwalzen und Ziehen von Stahl. In verschiedenen Produktionsbereichen wird eine Vielzahl von Halbzeugen und Fertigerzeugnissen hergestellt. Dabei handelt es sich um warm- und kaltgewalzte Flacherzeugnisse, warmgewalzte Langerzeugnisse, gezogene Langerzeugnisse, Rohre und Drähte.

Warmwalzen

Beim Warmwalzen werden Größe, Form und mechanische Eigenschaften des Stahls durch wiederholtes Verdichten des heißen Metalls (Temperaturbereich von 1050 bis 1300° C) zwischen elektrisch angetriebenen Walzen verändert. Beim Warmwalzen kommen in Abhängigkeit der herzustellenden Stahlprodukte unterschiedliche Formen – Gussblöcke, Rohbrammen, Walzblöcke, Knüppel und Vorblöcke – zum Einsatz. Die durch Warmwalzen hergestellten Produkte werden gewöhnlich entsprechend ihrer Form in zwei Grundtypen eingeteilt: Flacherzeugnisse und Langerzeugnisse.

Im Jahr 1996 wurden in der EU insgesamt 127,8 Mio. Tonnen warmgewalzte Erzeugnisse produziert; davon entfielen 79,2 Mio. t (ca. 62%) auf Flacherzeugnisse [Stat97]. Deutschland ist mit 22,6 Mio. t der größte Hersteller von Flacherzeugnissen, gefolgt von Frankreich mit 10,7 Mio. t, Belgien mit 9,9 Mio. t, Italien mit 9,7 Mio. t und dem Vereinigten Königreich mit 8,6 Mio. t. Der überwiegende Teil der warmgewalzten Flacherzeugnisse ist Breitband.

Bei den verbleibenden 38 % der warmgewalzten Produkte handelt es sich um Langerzeugnisse, von denen 1996 etwa 48,5 Mio. t produziert wurden. Die zwei wichtigsten Herstellerländer sind hier Italien mit etwa 11,5 Mio. t und Deutschland mit 10,3 Mio. t; dahinter rangieren das Vereinigte Königreich (7 Mio. t) und Spanien (6,8 Mio. t). Der überwiegende Teil der Tonnage des Langerzeugnissektors entfällt auf die Produktion von Walzdraht, der etwa ein Drittel der Gesamtproduktion ausmacht, gefolgt von Bewehrungsstahl und warmgewalztem Stabstahl mit jeweils einem Viertel der Produktion.

Bei der Fertigung von Stahlrohren liegt die EU, die 1996 11,8 Mio. t herstellte (20,9 % der Weltproduktion), an der Spitze, gefolgt von Japan und den USA. Die europäische Stahlrohrfertigung weist einen außerordentlich hohen Konzentrationsgrad auf. Etwa 90 % der EU-Gesamtproduktion entfällt auf fünf Länder – Deutschland (3,2 Mio. t), Italien (3,2 Mio. t), Frankreich (1,4 Mio. t), das Vereinigte Königreich (1,3 Mio. t) und Spanien (0,9 Mio. t). In einigen Ländern kann ein einziges Unternehmen

50 % oder mehr der jeweiligen Gesamtproduktion erzeugen. Neben den großen integrierten Stahlrohrherstellern (die in erster Linie geschweißte Rohre produzieren) gibt es eine relativ große Zahl eigenständiger mittelständischer Betriebe. Einige Unternehmen, die gemessen an der Tonnage oftmals zu den kleineren Herstellern zählen, sind auf Märkten mit hoher Wertschöpfung tätig und fertigen in erster Linie Rohre in Sonderabmessungen und Sonderqualitäten nach bestimmten Kundenvorgaben.

Warmwalzwerke umfassen normalerweise die folgenden Prozessschritte: Putzen des Einsatzgutes (Flämmen, Schleifen); Erwärmen auf Walztemperatur; Entzundern; Walzen (Vorwalzen einschließlich Verringerung der Breite, Fertigwalzen auf die erforderlichen Maße und Eigenschaften) und Fertigbearbeitung (Besäumen, Längsteilen und Trennen). Je nach Erzeugnistyp und ihren konstruktiven Merkmalen werden sie in Block- und Brammenwalzwerke, Warmbandwalzwerke, Blechwalzwerke, Stab- und Drahtwalzwerke, Formstahl- und Profilstahlwalzwerke sowie Rohrwalzwerke eingeteilt.

Die wichtigsten umweltrelevanten Probleme des Warmwalzens sind die Emission von Luftschadstoffen, insbesondere von NO_x und SO_x ; der Energieverbrauch der Öfen; der bei der Produkthandhabung, beim Walzen oder der mechanischen Oberflächenbehandlung entstehende (mitgerissene) Staub; die Öl und Feststoffe enthaltenden Abwässer und die ölhaltigen Abfälle.

Die Branche meldete bei den NO_x -Emissionen der Nachwärm- und Vergütungsöfen Konzentrationen von 200 bis 700 mg/Nm^3 und spezifische Emissionen von 80 bis 360 g/t ; während andere Quellen bis zu 900 mg/Nm^3 und – bei Verbrennungsluftvorwärmung auf bis zu 1000 °C – selbst über 5000 mg/Nm^3 angaben. Die von den Öfen abgegebenen SO_2 -Emissionen sind vom eingesetzten Brennstoff abhängig; es wurden Werte von 0,6 bis 1700 mg/Nm^3 und 0,3 bis 600 g/t gemeldet. Die Energieverbrauchswerte für diese Öfen liegen zwischen 0,7 und 6,5 GJ/t ; der typische Bereich liegt bei 1 – 3 GJ/t .

Was die bei der Handhabung der Erzeugnisse, beim Walzen oder der mechanischen Oberflächenbehandlung entstehenden Staubemissionen betrifft, so wurden für die einzelnen Prozesse nur sehr wenige Daten vorgelegt. Folgende Konzentrationsbereiche wurden gemeldet:

- Flämmen: 5 – 115 mg/Nm^3
- Schleifen: < 30 – 100 mg/Nm^3
- Walzgerüste: 2 – 50 mg/Nm^3 and
- Bundtransport: etwa 50 mg/Nm^3 .

Bei den in das Wasser gelangenden Emissionen des Warmwalzprozesses handelt es sich in erster Linie um Öl und Feststoffe enthaltende Abwässer mit 5 bis 200 mg/l ungelöster Schwebstoffe und 0,2 – 10 mg/l Kohlenwasserstoffe. Die Menge der ölhaltigen, bei der Abwasseraufbereitung anfallenden Abfälle lag je nach Walzwerktyp bei 0,4 – 36 kg/t .

Weitere Einzelheiten sowie Emissions- und Verbrauchswerte für weitere Prozessstufen beim Warmwalzen entnehmen Sie bitte Kapitel A.3, wo die verfügbaren Daten zusammen mit erläuternden Angaben zur Nutzungsbeschränkung dargelegt werden.

In Tabelle 1 sind die maßgebenden BVT für die einzelnen Schritte und verschiedenen umweltrelevanten Probleme des Warmwalzprozesses zusammengefasst. Sämtliche Emissionszahlen sind Tagesdurchschnittswerte. Die Emission von Luftschadstoffen ist auf Normzustand (273 K, 101,3 kPa) und trockenes Abgas bezogen. Einleitungen in Gewässer sind als Tagesdurchschnittswert einer durchflussabhängigen 24-Stunden-Mischprobe für die tatsächliche Betriebszeit (bei Werken ohne Dreischicht-Betrieb) angegeben.

In der technischen Arbeitsgruppe (TWG) bestand über die in der Tabelle beschriebenen besten verfügbaren Techniken und die damit erzielbaren Emissions-/Verbrauchswerte Einigkeit, sofern nicht ausdrücklich auf “unterschiedliche Auffassungen” hingewiesen wird.

| Beste Verfügbare Techniken / Unterschiedliche Auffassungen über BVT | Mit BVT erzielbare Emissions- und Verbrauchswerte / Unterschiedliche Auffassungen über die Werte |
|--|---|
| Lagerung und Umschlag von Roh- und Hilfsstoffen | |
| <ul style="list-style-type: none"> • Auffangen von verschütteten und ausgetretenen Stoffen durch geeignete Maßnahmen, z.B. Sicherheitsgruben und Dränage | |
| <ul style="list-style-type: none"> • Abscheiden des Öls vom verunreinigten Wasser und Wiederverwendung des zurückgewonnenen Öls | |
| <ul style="list-style-type: none"> • Behandlung des abgeschiedenen Wassers in der Abwasserbehandlungsanlage | |
| Maschinelles Flämmen | |
| <ul style="list-style-type: none"> • Kapselung der Flämmanlage und Staubabscheidung durch Gewebefilter | Unterschiedliche Auffassungen zum Staubwert: < 5 mg/Nm ³ < 20 mg/Nm ³ |
| <ul style="list-style-type: none"> • Elektrostatische Filter, wenn Gewebefilter wegen eines zu hohen Feuchtegehaltes im Abgas nicht eingesetzt werden können | Unterschiedliche Auffassungen zum Staubwert: < 10 mg/Nm ³ 20 - 50 mg/Nm ³ |
| <ul style="list-style-type: none"> • Getrennte Erfassung von Zunder/Flämmspänen | |
| Schleifen | |
| <ul style="list-style-type: none"> • Kapselung beim maschinellen Schleifen und spezielle Kabinen mit Abzugshauben beim Schleifen von Hand und Staubabscheidung durch Gewebefilter | Unterschiedliche Auffassungen zum Staubwert: < 5 mg/Nm ³ < 20 mg/Nm ³ |
| Sämtliche Oberflächenbegradigungsprozesse | |
| <ul style="list-style-type: none"> • Aufbereitung und Wiederverwendung des bei Oberflächenbehandlungsprozessen anfallenden Abwassers (Abtrennen der Feststoffe) | |
| <ul style="list-style-type: none"> • Betriebsinterne oder externe Verwertung von Zunder, Schleifstaub und Staub | |
| Wärm- und Wärmebehandlungsöfen | |
| <ul style="list-style-type: none"> • Allgemeine Maßnahmen, beispielsweise in Bezug auf die Ofenkonstruktion oder Betrieb und Wartung, wie in Kapitel 4.1.3.1 beschrieben | |
| <ul style="list-style-type: none"> • Vermeiden von übermäßiger Luftzufuhr und Wärmeverlusten während der Beschickung durch entsprechende Bedienungsmaßnahmen (Tür nicht weiter als für die Beschickung unbedingt notwendig öffnen) oder durch Bauteile (Einbau dicht schließender mehrteiliger Türen) | |
| <ul style="list-style-type: none"> • Sorgfältige Auswahl des Brennstoffs und Anwendung der Ofenautomatisierung, z. B. Ofenführung zur Optimierung der Feuerungsbedingungen: <ul style="list-style-type: none"> - Erdgas - alle anderen Gase und Gasmische - Heizöl (< 1 % S) | SO ₂ -Werte: < 100 mg/Nm ³ < 400 mg/Nm ³ bis zu 1700 mg/Nm ³ |

Tabelle 1: Wesentliche Ergebnisse bezüglich BVT beim Warmwalzen und die damit erzielbaren Emissions-/Verbrauchswerte

| Beste Verfügbare Techniken / Unterschiedliche Auffassungen über BVT | Mit BVT erzielbare Emissions- und Verbrauchswerte/ Unterschiedliche Auffassungen über die Werte |
|--|--|
| Unterschiedliche Auffassungen: <ul style="list-style-type: none"> Begrenzung des Schwefelgehalts des Brennstoffs auf < 1 % ist BVT Senkung des S-Grenzwertes oder zusätzliche Maßnahmen zur SO₂-Minderung sind BVT | |
| <ul style="list-style-type: none"> Wärmerückgewinnung aus dem Abgas zum Vorwärmen des Einsatzmaterials Wärmerückgewinnung aus dem Abgas durch Regenerativ- oder Rekuperativbrennersysteme Wärmerückgewinnung aus dem Abgas durch Abhitzekeessel oder Siedekühlung (wenn Dampf benötigt wird) | Energieeinsparung von 25- 50 % und NO _x -Minderungspotentiale bis zu 50 % (je nach System) |
| <ul style="list-style-type: none"> NO_x-arme Brenner der zweiten Generation | NO _x : 250 - 400 mg/Nm ³ (3% O ₂) ohne Luftvorwärmung wurden gemeldet. Das NO _x -Minderungspotenzial beträgt etwa 65 % im Vergleich zu konventionellen Brennern |
| <ul style="list-style-type: none"> Begrenzung der Luft-Vorwärmtemperatur: Abwägung zwischen Energieeinsparung und NO_x-Emission: Die Vorteile des geringeren Energieverbrauchs und den geringeren SO₂, CO₂ und CO-Emissionen müssen gegen den Nachteil möglicherweise erhöhter NO_x-Emissionen abgewägt werden | |
| Unterschiedliche Auffassung: <ul style="list-style-type: none"> Selektive katalytische Reduktion (SCR) und selektive nichtkatalytische Reduktion (SNCR) sind BVT Informationen reichen nicht aus, um zu entscheiden, ob SCR/SNCR als BVT einzustufen sind oder nicht | Erreichte Werte ¹ : SCR: NO _x < 320 mg/Nm ³ SNCR: NO _x < 205 mg/Nm ³ , Ammoniakschlupf 5 mg/Nm ³ |
| <ul style="list-style-type: none"> Verringerung des Wärmeverlustes der Zwischenprodukte durch Minimierung der Lagerzeit und Isolierung der Brammen/ Walzblöcke (Wärmeschutzbox oder Thermodecken) in Abhängigkeit von der innerbetrieblichen Produktionsgestaltung. Änderung der Logistik und der Zwischenlagerung zur größtmöglichen Steigerung des Anteils des Wärmeinsatzes, der direkten Chargierung oder des direkten Walzens (Höchststrategie hängt von den Fertigungsprojekten und der Produktqualität ab). | |
| <ul style="list-style-type: none"> In Neuanlagen endmaßnahes Gießen und Gießen dünner Brammen, sofern das zu walzende Produkt mit dieser Technik hergestellt werden kann | |
| ¹ Dies sind Emissionswerte, die für eine bestehende SCR-Anlage (Hubbalkenofen) und eine bestehende SNCR-Anlage (Hubbalkenofen) gemeldet wurden. | |

Fortsetzung der Tabelle 1: Wesentliche Ergebnisse in Bezug auf BVT und damit erzielbare Emissions-/Verbrauchswerte beim Warmwalzen

| Beste Verfügbare Techniken / Unterschiedliche Auffassungen über BVT | Mit BVT erzielbare Emissions- und Verbrauchswerte/ Unterschiedliche Auffassungen über die Werte |
|---|--|
| Entzunderung | |
| <ul style="list-style-type: none"> • Materialverbrauchskontrolle zur Senkung des Wasser- und Energieverbrauchs | |
| Walzguttransport | |
| <ul style="list-style-type: none"> • Reduzierung des unerwünschten Energieverlustes durch Boxen und Wärmerückgewinnungsöfen für Bunde und Hitzeschilde für zu transportierende Brammen | |
| Fertigwalzstraße | |
| <ul style="list-style-type: none"> • Wassereindüsung mit anschließender Abwasseraufbereitung, bei der die Feststoffe (Eisenoxide) abgeschieden werden zur Verwertung des Eisenanteils | |
| <ul style="list-style-type: none"> • Absaugeinrichtungen mit Abluftbehandlung mittels Gewebefiltern und Verwertung des gesammelten Staubes | Unterschiedliche Auffassung über den Staubwert: < 5 mg/Nm ³ < 20 mg/Nm ³ |
| Egalisieren und Schweißen | |
| <ul style="list-style-type: none"> • Absaughauben und anschließende Staubabscheidung durch Gewebefilter | Unterschiedliche Auffassung über den Staubwert: < 5 mg/Nm ³ < 20 mg/Nm ³ |
| Kühlung (Maschinen etc.) | |
| <ul style="list-style-type: none"> • Getrennte Kühlwassersysteme in geschlossenen Kreisläufen | |
| Abwasserbehandlung / zunder- und ölhaltiges Prozesswasser | |
| <ul style="list-style-type: none"> • Nutzung geschlossener Kreisläufe mit einer Rückführungsrate von > 95 % | |
| <ul style="list-style-type: none"> • Emissionsminderung durch Nutzung einer geeigneten Kombination von Aufbereitungstechniken (werden im Einzelnen in den Kapiteln A.4.1.12.2 und D.10.1 beschrieben). | Schwebstoffe (SS): < 20 mg/l Öl: < 5 mg/l ⁽¹⁾ Fe: < 10 mg/l Cr _{tot} : < 0.2 mg/l ⁽²⁾ Ni: < 0.2 mg/l ⁽²⁾ Zn: < 2 mg/l |
| <ul style="list-style-type: none"> • Rückführung des in der Abwasserbehandlung gesammelten Walzzunders in den metallurgischen Prozess • Gesammelter ölhaltiger Abfall/Schlamm sollte im Hinblick auf die thermische Behandlung bzw. gefahrlose Entsorgung entwässert werden | |
| ¹ Ölmenge beruht auf Stichprobenmessungen | |
| ² 0.5 mg/l bei Anlagen, in denen rostfreier Stahl zum Einsatz kommt | |

Fortsetzung von Tabelle 1: Wesentliche Ergebnisse in Bezug auf BVT und damit erzielbare Emissions-/Verbrauchswerte beim Warmwalzen

| Beste verfügbare Techniken / Unterschiedliche Auffassungen über BVT | Mit BVT erzielbare Emissions- und Verbrauchswerte/ Unterschiedliche Auffassungen über die Werte |
|---|---|
| Verhinderung der Verunreinigung durch Kohlenwasserstoffe | |
| <ul style="list-style-type: none"> • Regelmäßige vorbeugende Kontrolle und Wartung von Dichtungselementen, Dichtungen, Pumpen und Rohrleitungen • Verwendung moderner Lager und Lagerdichtungen für Arbeits- und Reservewalzen, Einbau von Leckmeldern in den Schmierstoffleitungen (z.B. bei Hydrauliklagern) • Auffangen und Behandlung des Sickerwassers der verschiedenen Verbraucher (Hydraulikaggregate), Abscheidung und Verwendung der Ölfraktion, beispielsweise thermische Verwertung durch Eindüsen in den Hochofen. Weitere Behandlung des abgeschiedenen Abwassers entweder in der Abwasserbehandlungsanlage oder in Aufbereitungsanlagen mit Ultrafiltration oder Vakuumverdampfung | <p>Verringerung des Ölverbrauchs um 50-70 %.</p> |
| Walzendreherei | |
| <ul style="list-style-type: none"> • Nutzung wässriger Entfettungssysteme, soweit dies für den erforderlichen Reinheitsgrad aus technischer Sicht vertretbar ist • Falls organische Lösemittel verwendet werden müssen, sind nichtchlorierte Lösemittel zu bevorzugen • Erfassung des Schmierfetts, das von den Lagerzapfen der Walzen entfernt wird, und ordnungsgemäße Entsorgung, beispielsweise durch Verbrennen • Behandlung des Schleifschlammes durch Magnetabscheidung zur Rückgewinnung der Metallpartikel und deren Wiederverwendung bei der Stahlherstellung • Entsorgung der öl- und schmiermittelhaltigen Rückstände von Schleifscheiben, beispielsweise durch Verbrennen • Entsorgung der mineralischen Schleifscheibenrückstände bzw. abgenutzter Schleifscheiben auf Deponien • Behandlung von Kühlflüssigkeiten und Schneidemulsionen zwecks Trennung von Öl und Wasser. Ordnungsgemäße Entsorgung der ölhaltigen Rückstände, beispielsweise durch Verbrennen • Behandlung des beim Kühlen und Entfetten sowie bei der Emulsionstrennung anfallenden Abwassers in der Wasseraufbereitungsanlage des Warmwalzwerkes • Verwertung von Stahl- und Eisendrehspänen bei der Stahlherstellung | |

Fortsetzung von Tabelle 1: Wesentliche Ergebnisse in Bezug auf BVT und damit erzielbare Emissions-/Verbrauchswerte beim Warmwalzen

Kaltwalzen

Beim Kaltwalzen werden die Merkmale des warmgewalzten Bandes, d.h. Dicke, mechanische und technologische Eigenschaften, durch die zwischen den Walzen ohne vorherige Erwärmung des Einsatzgutes erfolgende Verdichtung verändert. Das Einsatzmaterial wird in Form von Coils von den Warmwalzwerken bezogen. Die Prozessschritte und die Reihenfolge der Verarbeitung in einem Kaltwalzwerk hängen von der Qualität des zu bearbeiteten Stahls ab. Bei **niedriglegiertem und legiertem Stahl (Kohlenstoffstahl)** kommen die folgenden Prozessschritte zum Einsatz: Beizen, Walzen zur Verringerung der Dicke; Glühen oder Wärmebehandlung zur Regenerierung der Kristallstruktur;

Dressierwalzen oder Nachwalzen des geglähten Bandes zur Vermittlung der gewünschten mechanischen Eigenschaften, Form und Oberflächenrauigkeit und Fertigbearbeitung.

Der Verfahrensweg für **hochlegierten Stahl (nicht rostender Edelstahl)** umfasst neben den für Kohlenstoffstahl genannten Prozessschritten noch weitere Schritte. Die wichtigsten Stufen sind: Glühen und Beizen des Warmbandes; Kaltwalzen; Fertigglühen und Beizen (oder Blankglühen); Nachwalzen und Fertigbearbeitung.

Bei kaltgewalzten Produkten handelt es sich in erster Linie um Bänder und Bleche (typische Dicke 0,16 – 3 mm) mit hoher Oberflächengüte und präzisen mechanischen Eigenschaften, die in hochwertigen Erzeugnissen zum Einsatz kommen.

Die Produktion von kaltgewalztem Band (Feinbleche und Grobbleche) belief sich im Jahr 1996 auf etwa 39,6 Mio. t [EUROFER CR]. Die wichtigsten Herstellerländer waren Deutschland mit etwa 10,6 Mio. t, Frankreich mit 6,3 Mio. t, Italien mit 4,3 Mio. t, das Vereinigte Königreich mit 4,0 Mio. t und Belgien mit 3,8 Mio. t.

Die Produktion von kaltgewalztem Schmalband, das durch Kaltwalzen von schmalen Warmband oder durch Längsteilen und Kaltwalzen von warmgewalztem Blech entsteht, betrug im Jahr 1994 etwa 8,3 Mio. t (2,7 Mio. kaltgewalztes Band und 5,5 Mio. Tonnen längsgeteiltes Band).

Die europäische Industrie, die kaltgewalztes Band herstellt, ist zugleich konzentriert und zersplittert. 50 % der Produktion entfällt auf die 10 größten Unternehmen, während sich weitere 140 Betriebe die übrigen 50 % teilen. Die Struktur des Sektors wird durch nationale Unterschiede in der Unternehmensgröße und im Konzentrationsgrad der Industrie geprägt. Die meisten Großunternehmen befinden sich in Deutschland, das mit etwa 57 % der EU-Produktion den Markt beherrscht (1,57 Mio. t im Jahr 1994). Die Mehrzahl der Betriebe kann jedoch als kleine oder mittlere Unternehmen eingestuft werden. [Bed95]

1994 produzierte Deutschland mit 1,9 Mio. t etwa 35 % des Gesamtaufkommens an längsgeteiltem Band; die nächsten Plätze belegten Italien und Frankreich, die jeweils 0,9 Mio. t herstellten.

Die wichtigsten umweltrelevanten Punkte beim Kaltwalzen sind säurehaltige Abfälle und Abwasser, Entfettungsmitteldampf, Säure- und Ölnebel, ölhaltige Abfälle und Abwässer; Staub, der beispielsweise beim Entzundern und Abcoilen entsteht; NO_x, das beim Beizen mit Mischsäure anfällt, und Verbrennungsabgase der Ofenfeuerung.

Die beim Kaltwalzen entweichenden sauren Luftschadstoffe können vor allem beim Beizen - und bei der Säureregeneration entstehen. Die Emissionen unterscheiden sich je nach dem eingesetzten Beizprozess, d.h. sie sind im Wesentlichen von der verwendeten Säure abhängig. Für Salzsäurebeizen wurden HCl-Emissionen mit Höchstwerten von 1 bis 145 mg/Nm³ (bis 16 g/t) gemeldet; wobei der von der Branche angegebene Bereich zwischen 10 und < 30 mg/Nm³ (~ 0,26 g/t) lag. Für Schwefelsäurebeizen wurden H₂SO₄-Emissionen von 1 – 2 mg/Nm³ und 0,05 – 0,1 g/t gemeldet.

Für das Mischsäurebeizen von rostfreiem Stahl wurden HF-Emissionen im Bereich von 0,2 – 17 mg/m³ (0,2 – 3,4 g/t) genannt. Neben den sauren Luftschadstoffen entsteht noch NO_x. Der gemeldete Streubereich reicht von 3 bis ~ 1000 mg/Nm³ (3 – 4000 g/t spezifische Emission), wobei die unteren Werte angezweifelt werden.

Für die auf die Handhabung von Stahl und das Entzundern zurückzuführenden Staubemissionen stehen nur wenige Angaben zur Verfügung. Der für die mechanische Entzunderung gemeldete Bereich liegt zwischen 10 – 20 g/t für spezifische Emissionen und zwischen < 1 – 25 mg/m³ für Emissionskonzentrationen.

Weitere Einzelheiten sowie die Emissions- und Verbrauchsdaten für weitere Schritte des Kaltwalzprozesses entnehmen Sie bitte Kapitel A.3, wo die verfügbaren Daten zusammen mit erläuternden Angaben aufgeführt sind.

In Tabelle 2 sind die wichtigsten Ergebnisse in Bezug auf die besten verfügbaren Techniken für die einzelnen Schritte und verschiedenen umweltrelevanten Probleme des Kaltwalzprozesses zusammengefasst. Sämtliche Emissionszahlen sind Tagesdurchschnittswerte. Die Emission von Luftschadstoffen ist auf den Normzustand (273 K, 101,3 kPa) und trockenes Abgas bezogen. Einleitungen in Gewässer sind als Tagesdurchschnittswert einer durchflussabhängigen 24-Stunden-Mischprobe für die tatsächliche Betriebszeit (bei Werken ohne Drei-Schicht-Betrieb) angegeben.

In der technischen Arbeitsgruppe (TWG) bestand über die in der Tabelle beschriebenen besten verfügbaren Techniken und die damit erzielbaren Emissions-/Verbrauchswerte Einigkeit, sofern nicht ausdrücklich auf "unterschiedliche Auffassungen" hingewiesen wird.

| Beste verfügbare Techniken / Unterschiedliche Auffassungen über BVT | Mit BVT erzielbare Emissions- und Verbrauchswerte/ Unterschiedliche Auffassungen über die Werte | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|--------------------------------|---------|--------------------|-----------------|--------|--------------------|-----------------|----------|--------------------|----|-----|--------------------|-----------------|--------|--------------------|-----------------|-----------|--------------------|
| Abwickeln | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <ul style="list-style-type: none"> Wasserschleier mit anschließender Abwasserbehandlung, bei der die Feststoffe abgetrennt und zur Verwertung des Eisenanteils gesammelt werden Absauganlagen mit Abluftbehandlung mittels Gewebefiltern und Verwertung des gesammelten Staubs | Unterschiedliche Auffassungen über den Staubwert: < 5 mg/Nm ³ < 20 mg/Nm ³ | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Beizen | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Allgemeine Maßnahmen zur Verringerung des Säureverbrauchs und des Anfalls von verbrauchter Säure, wie in Kapitel A.4.2.2.1. beschrieben, sollten so weit wie möglich angewandt werden, insbesondere folgende Techniken: <ul style="list-style-type: none"> Vermeidung der Stahlkorrosion durch geeignete(n) Lagerung, Transport, Kühlung usw. Mechanische Vorentzunderung zur Entlastung der Beizen Im Falle des Einsatzes der mechanische Vorentzunderung ist sie in einer geschlossenen Anlage mit Absaugsystem und Gewebefiltern durchzuführen. Einsatz des elektrolytischen Vorbeizens Einsatz moderner, optimierter Beizeinrichtungen (Spitzbeizen oder Beizen mit intensiver Badbewegung anstelle von Tauchbeizen) Filtration der Beizlösungen zur Verlängerung der Nutzungsdauer Einsatz von Ionenaustauschverfahren oder Elektrodialyse (für Mischsäure) oder eine andere Methode zur Rückgewinnung von freier Säure (wie in Kapitel D.6.9 beschrieben) zur Regenerierung des Beizbades im Teilstrom- | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| HCl-Beizen | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <ul style="list-style-type: none"> Verwertung verbrauchter HCl Beizen oder Regenerierung der verbrauchten HCl Beizen durch Sprüh-Röst- oder Wirbelschichtverfahren (oder ein äquivalentes Verfahren) unter Wiederverwertung (Verwertung oder Wiederverwendung) der regenerierten Säure; Luftwäscher, wie in Kapitel 4 für die Regenerationsanlage beschrieben; Wiederverwendung des als Nebenprodukt anfallenden Fe₂O₃ | <table border="0"> <tr><td>Staub</td><td>20 -50</td><td>mg/Nm³</td></tr> <tr><td>HCl</td><td>2 – 30</td><td>mg/Nm³</td></tr> <tr><td>SO₂</td><td>50 - 100</td><td>mg/Nm³</td></tr> <tr><td>CO</td><td>150</td><td>mg/Nm³</td></tr> <tr><td>CO₂</td><td>180000</td><td>mg/Nm³</td></tr> <tr><td>NO₂</td><td>300 – 370</td><td>mg/Nm³</td></tr> </table> | Staub | 20 -50 | mg/Nm ³ | HCl | 2 – 30 | mg/Nm ³ | SO ₂ | 50 - 100 | mg/Nm ³ | CO | 150 | mg/Nm ³ | CO ₂ | 180000 | mg/Nm ³ | NO ₂ | 300 – 370 | mg/Nm ³ |
| Staub | 20 -50 | mg/Nm ³ | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| HCl | 2 – 30 | mg/Nm ³ | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| SO ₂ | 50 - 100 | mg/Nm ³ | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| CO | 150 | mg/Nm ³ | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| CO ₂ | 180000 | mg/Nm ³ | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| NO ₂ | 300 – 370 | mg/Nm ³ | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <ul style="list-style-type: none"> Völlig gekapselte Ausrüstungen oder Ausrüstungen mit Abzugshauben und Abgas-Nassentstaubung | <table border="0"> <tr><td>Staub</td><td>10 – 20</td><td>mg/Nm³</td></tr> <tr><td>HCl</td><td>2 – 30</td><td>mg/Nm³</td></tr> </table> | Staub | 10 – 20 | mg/Nm ³ | HCl | 2 – 30 | mg/Nm ³ | | | | | | | | | | | | |
| Staub | 10 – 20 | mg/Nm ³ | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| HCl | 2 – 30 | mg/Nm ³ | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| H₂SO₄ -Beizen | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <ul style="list-style-type: none"> Rückgewinnung der ungebundenen Säure durch Kühl-Kristallisation; Luftwäscher für Rückgewinnungsanlage | <table border="0"> <tr><td>H₂SO₄</td><td>5 – 10</td><td>mg/Nm³</td></tr> <tr><td>SO₂</td><td>8 – 20</td><td>mg/Nm³</td></tr> </table> | H ₂ SO ₄ | 5 – 10 | mg/Nm ³ | SO ₂ | 8 – 20 | mg/Nm ³ | | | | | | | | | | | | |
| H ₂ SO ₄ | 5 – 10 | mg/Nm ³ | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| SO ₂ | 8 – 20 | mg/Nm ³ | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <ul style="list-style-type: none"> Völlig gekapselte Ausrüstungen oder Ausrüstungen mit Abzugshauben und Abgaswäsche | <table border="0"> <tr><td>H₂SO₄</td><td>1 – 2</td><td>mg/Nm³</td></tr> <tr><td>SO₂</td><td>8 – 20</td><td>mg/Nm³</td></tr> </table> | H ₂ SO ₄ | 1 – 2 | mg/Nm ³ | SO ₂ | 8 – 20 | mg/Nm ³ | | | | | | | | | | | | |
| H ₂ SO ₄ | 1 – 2 | mg/Nm ³ | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| SO ₂ | 8 – 20 | mg/Nm ³ | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Tabelle 2: Wesentliche Ergebnisse in Bezug auf BVT und damit erzielbare Emissions-/ Verbrauchswerte beim Kaltwalzen

| Beste verfügbare Techniken / Unterschiedliche Auffassungen über BVT | Mit BVT erzielbare Emissions- und Verbrauchswerte/ Unterschiedliche Auffassungen über die Werte |
|---|---|
| Mischsäurebeizen | |
| <ul style="list-style-type: none"> • Rückgewinnung der freien Säure (durch Ionenaustausch- oder Dialyseverfahren im Teilstrom-) • oder Säureregeneration - durch Sprüh-Röst- - oder Eindampfungsverfahren: | Staub < 10 mg/Nm ³ HF < 2 mg/Nm ³ NO ₂ < 200 mg/Nm ³ HF < 2 mg/Nm ³ NO ₂ < 100 mg/Nm ³ |
| <ul style="list-style-type: none"> • Gekapselte Ausrüstungen/Abzugshauben und Wäsche und zusätzlich: • Waschen mit H₂O₂, Harnstoff, usw. • oder Verhinderung der NO_x-Bildung durch Zusatz von H₂O₂ oder Harnstoff zum Beizbad • oder SCR | Oder alle: NO _x 200 - 650 mg/Nm ³ HF 2 - 7 mg/Nm ³ |
| <ul style="list-style-type: none"> • Alternative: Verwendung von salpetersäurefreien Beizbädern und einer gekapselten Anlage oder Nachrüstung der Anlage mit Abzugshauben und Wäschern | |
| Erwärmen der Säuren | |
| <ul style="list-style-type: none"> • Indirekte Erwärmung durch Wärmetauscher oder, falls für die Wärmetauscher Dampf erzeugt werden muss, durch Tauchbrenner • Kein Direkteinblasen von Dampf | |
| Abwasserminimierung | |
| <ul style="list-style-type: none"> • Kaskadenspülsysteme mit Wiederverwendung des Überlaufs (beispielsweise in Beiz- oder Entfettungsbädern) • Sorgfältige Einstellung und Kontrolle des 'Beizsäure-Regenerationssystems - von Spülwässern | |
| Abwasserbehandlung | |
| <ul style="list-style-type: none"> • In allen Fällen, in denen der Anfall von säurehaltigem Abwasser nicht verhindert werden kann ist eine Behandlung durch Neutralisation, Fällung und Flockung erforderlich. | SS: < 20 mg/l Öl: < 5 mg/l ¹ Fe: < 10 mg/l Cr _{tot} : < 0.2 mg/l ² Ni: < 0.2 mg/l ² Zn: < 2 mg/l |
| Emulsionssysteme | |
| <ul style="list-style-type: none"> • Vermeidung des Eintrags von Verunreinigungen durch regelmäßige Kontrolle von Dichtungen, Rohrleitungen und Verhinderung von Leckagen • Kontinuierliche Überwachung der Emulsionsqualität • Einsatz der Emulsionen in geschlossenen Kreisläufen einschließlich der Reinigung der Emulsion zwecks Verlängerung der Nutzungsdauer • Behandlung der verbrauchten Emulsionen beispielsweise durch Ultrafiltration oder elektrolytische Spaltung zur Abtrennung des Öls. | |
| ¹ Ölmenge beruht auf Stichprobenmessungen ² Bei rostfreiem Stahl < 0.5 mg/l | |

Fortsetzung von Table 2: Wesentliche Ergebnisse in Bezug auf BVT und damit erzielbare Emissions-/ Verbrauchswerte beim Kaltwalzen

| Beste verfügbare Techniken / Unterschiedliche Auffassungen über BVT | Mit BVT erzielbare Emissions- und Verbrauchswerte/ Unterschiedliche Auffassungen über die Werte |
|---|--|
| Walzen und Anlassen | |
| <ul style="list-style-type: none"> Absaugeinrichtung mit Abluftbehandlung durch Tropfenabscheider | Kohlenwasserstoffe: 5 – 15 mg/Nm ³ |
| Entfetten | |
| <ul style="list-style-type: none"> Reinigung in geschlossenen Kreisläufen unter Wiederverwendung der Entfettungsmittel. Geeignete Reinigungsmaßnahmen für verunreinigte Entfettungsbäder sind mechanische Verfahren z.B. die Membranfiltration, wie in Kapitel A.4. beschrieben. Behandlung der verbrauchten Entfettungsbäder durch elektrolytische Emulsionsspaltung oder Ultrafiltration zur Senkung des Ölgehalts; Wiederverwendung der abgetrennten Ölfraktion; Behandlung (Neutralisation usw.) der abgetrennten Wasserphase vor dem Ablassen Einrichtungen zur Erfassung und Reinigung von von Dämpfen aus der Entfettung. | |
| Glühöfen | |
| <ul style="list-style-type: none"> NO^x-arme Brenner für kontinuierlich arbeitende Öfen | NO _x 250–400 mg/Nm ³ ohne Luftvorwärmung, 3 % O ₂ . Reduzierung um bis zu 60 % bei NO _x (und 87 % bei CO) |
| <ul style="list-style-type: none"> Vorwärmen der Verbrennungsluft durch Regenerativ- oder Rekuperativbrenner oder Vorwärmen des Einsatzgutes durch Nutzung der Abgaswärme | |
| Fertigbearbeitung / Ölen | |
| <ul style="list-style-type: none"> Abzugshauben mit anschließenden Tröpfchenabscheidern und/oder Elektrofiltern oder Elektrostatisches Ölen | |
| Egalisieren und Schweißen | |
| <ul style="list-style-type: none"> Abzugshauben mit Staubabscheidung durch Gewebefilter | Unterschiedliche Auffassungen über den Staubwert: < 5 mg/Nm ³ < 20 mg/Nm ³ |
| Kühlen (Maschinen usw.) | |
| <ul style="list-style-type: none"> Gesonderte Kühlwassersysteme in geschlossenen Kreisläufen | |
| Walzendreherei | |
| Es gelten die für die Walzendreherei in Warmwalzwerken genannten BVT-Werte | |
| Metallische Nebenprodukte | |
| <ul style="list-style-type: none"> Erfassung des beim Schneiden anfallenden Schrotts sowie der Bandanfänge und -enden und deren Rückführung in den metallurgischen Prozess | |

Fortsetzung von Tabelle 2: Wesentliche Ergebnisse in Bezug auf BVT und damit erzielbare Emissions-/ Verbrauchswerte beim Kaltwalzen

Drahtziehen

Das Drahtziehen ist ein Prozess, bei dem Stangen/Draht durch ein formgebendes Ziehwerkzeug gezogen und dadurch im Querschnitt verringert wird. Das Einsatzgut ist normalerweise warmgewalzter Walzdraht mit einem Durchmesser zwischen 5,5 und 16 mm, der in Coils angeliefert wird. Ein typisches Drahtziehwerk umfasst folgende Verarbeitungslinien:

- Vorbehandlung des Walzdrahtes (mechanische Entzunderung, Beizen)
- Trocken- oder Nassziehen (normalerweise mehrere Ziehvorgänge mit immer kleineren Ziehwerkzeugen)
- Wärmebehandlung (kontinuierliches/diskontinuierliches Glühen, Ölhärten)
- Fertigbearbeitung

Die Europäische Union (EU) ist beim Drahtziehen führend in der Welt; auf den nächsten Plätzen folgen Japan und Nordamerika. Die EU produziert jährlich etwa 6 Mio. t Draht. Werden die verschiedenen Drahterzeugnisse wie Stacheldraht, Gitter, Zaunmaterial, Netze, Nägel usw. mit eingerechnet, erhöht sich die Produktion der Branche auf über 7 Mio. t pro Jahr. Die europäische Drahtindustrie ist durch eine Vielzahl von Spezialfirmen mittlerer Größe gekennzeichnet, doch entfällt das Gros der Produktion auf einige wenige Großunternehmen. Schätzungen zufolge erzeugen etwa 5 % der Unternehmen 70 % der Gesamtproduktionsmenge der Branche (und 25 % der Unternehmen erzeugen 90 %).

In den letzten 10 Jahren war bei den unabhängigen Drahtziehunternehmen eine verstärkte vertikale Integration zu verzeichnen. Etwa 6 % der europäischen Drahtproduzenten sind integrierte Unternehmen, auf die etwa 75 % der Gesamtproduktion von Stahldraht entfallen [C.E.T].

Deutschland ist mit 32 % (etwa 1,9 Mio. t) der europäischen Drahtproduktion der größte Produzent, gefolgt von Italien (etwa 22 %, 1,2 Mio. t), dem Vereinigten Königreich, den Benelux-Staaten (in erster Linie Belgien), Frankreich und Spanien.

(Anm. des Umweltbundesamtes: Zahl 1.09 Mio t im englischen BREF kann nicht stimmen. 32% von 6 Mio sind 1,9)

Die wichtigsten umweltrelevanten Aspekte des Drahtziehens sind Luftverunreinigungen durch Beizen, säurehaltige Abfälle und Abwässer; mitgerissener Seifenstaub (Trockenzug); verbrauchte Schmiermittel und Abwasser (Nasszug), Verbrennungsabgase und -emissionen aus den Ofenfeuerungen sowie bleihaltige Abfälle aus Bleibädern.

Für die durch Beizen verursachten Luftverschmutzungen wurden HCl-Konzentrationen von 0 - 30 mg/Nm³ gemeldet. Bleibäder kommen beim kontinuierlichen Glühen und Patentieren zum Einsatz. Dadurch entstehen bleihaltige Abfälle: 1 - 15 kg/t beim kontinuierlichen Glühen und 1 - 10 kg/t beim Patentieren. Die gemeldeten Bleiemissionswerte beim Patentieren liegen zwischen < 0.02 und 1 mg/Nm³, und die Pb-Konzentrationen im Abschreckwasserüberlauf betragen 2 - 20 mg/l.

Weitere Einzelheiten und die Emissions- und Verbrauchsdaten für weitere Bearbeitungsstufen beim Drahtziehen entnehmen Sie bitte Kapitel A.3, wo die verfügbaren Daten zusammen mit erläuternden Angaben aufgeführt sind.

In Tabelle 3 sind die wichtigsten Ergebnisse in Bezug auf BVT für die einzelnen Schritte und verschiedenen umweltrelevanten Probleme des Drahtziehens zusammengefasst. Sämtliche Emissionszahlen sind Tagesdurchschnittswerte. Die Emission von Luftschadstoffen ist auf den Normzustand (273 K, 101,3 kPa) und trockenes Abgas bezogen. Einleitungen in Gewässer sind als Tagesdurchschnittswert einer durchflussabhängigen 24-Stunden-Mischprobe für die tatsächliche Betriebszeit (bei Werken ohne Drei-Schicht-Betrieb) angegeben.

In der technischen Arbeitsgruppe (TWG) bestand über die in der Tabelle beschriebenen besten verfügbaren Techniken und die damit erzielbaren Emissions-/Verbrauchswerte Einigkeit.

| Beste verfügbare Techniken | Mit BVT erzielbare Emissions- und Verbrauchswerte |
|---|---|
| Tauchbeizen | |
| <ul style="list-style-type: none"> • Genaue Überwachung der Badparameter: Temperatur und Konzentration • Fahrweise innerhalb der in Teil D/Kapitel D.6.1 'Fahrweise offener Beizbäder' genannten Grenzwerte • Bei Beizbädern mit starker Dampfemission, beispielsweise Bäder mit erwärmter oder konzentrierter HCl: Einbau von Seitenabsaugung und eventuell Abluftbehandlung sowohl für Neu- als auch Altanlagen | HCl 2 – 30 mg/Nm ³ |
| Beizen | |
| <ul style="list-style-type: none"> • Kaskadenbeizen (Kapazität >15 000 t Walzdraht pro Jahr) oder • Rückgewinnung der freien Säure und deren Wiederverwendung in der Beisanlage • Externe Regeneration der verbrauchten Säure • Verwertung der verbrauchten Säure als Sekundärrohstoff • Entzundern ohne Säure, beispielsweise durch Sandstrahlen, wenn die qualitativen Anforderungen dies zulassen • Gegenstrom-Kaskadenspülen | |
| Trockenzug | |
| <ul style="list-style-type: none"> • Kapselung der Ziehmaschine (und ggf. Anschluss an einen Filter oder eine ähnliche Vorrichtung); dies gilt für alle neuen Maschinen mit einer Ziehgeschwindigkeit ≥ 4 m/s | |
| Nasszug | |
| <ul style="list-style-type: none"> • Reinigung und erneute Nutzung des Ziehfetts • Behandlung der verbrauchten Emulsion zur Verringerung des Ölgehalts im Abwasser und/oder Verringerung des Abfallvolumens, beispielsweise durch chemische oder elektrolytische Emulsionsspaltung sowie Ultrafiltration • Behandlung der Abwasserfraktion | |
| Trocken- und Nasszug | |
| <ul style="list-style-type: none"> • Geschlossene Kühlwasserkreise • Verzicht auf Durchlauf-Kühlwassersysteme | |
| Diskontinuierliche Glühöfen, kontinuierliche Glühöfen für rostfreien Stahl und Öfen, die für Ölhärten und Anlassen eingesetzt werden | |
| <ul style="list-style-type: none"> • Verbrennen des zum Ausblasen genutzten Schutzgases | |
| Kontinuierliches Glühen und Patentieren von niedriggekohltem Draht | |
| <ul style="list-style-type: none"> • Gute betriebsinterne Maßnahmen, wie in Kapitel A.4.3.7 für das Bleibad beschrieben • Getrennte, vor Regen und Wind geschützte Lagerung Pb-haltiger Abfälle • Verwertung Pb-haltiger Abfälle in der Nichteisenmetallindustrie • Betrieb des Abschreckbades im geschlossenen Kreislauf | Pb < 5 mg/Nm ³ CO < 100 mg/Nm ³ TOC < 50 mg/Nm ³ |
| Ölhärten | |
| <ul style="list-style-type: none"> • Erfassung des Ölnebels der Abschreckbäder und ggf. Absaugung des Ölnebels | |

Tabelle 3: Wesentliche Ergebnisse in Bezug auf BVT und damit erzielbare Emissions-/Verbrauchswerte beim Drahtziehen

Teil B: Kontinuierliche Feuerbeschichtung

Beim Feuerbeschichten wird Stahlblech oder Stahldraht kontinuierlich durch geschmolzenes Metall geleitet. Dabei findet eine Legierungsreaktion zwischen den beiden Metallen statt, wodurch eine gute Verbindung zwischen Beschichtung und Trägermaterial erreicht wird.

Für Feuerbeschichtung geeignet sind Metalle mit niedrigen Schmelzpunkten, beispielsweise Aluminium, Blei, Zinn und Zink. Durch die geringe thermische Beanspruchung werden Strukturveränderungen des Stahls vermieden.

1997 betrug die Produktion der kontinuierlichen Feuerbeschichtungsanlagen in der EU 15 Mio. t. Zink ist der in der Feuerbeschichtung am häufigsten aufgebrachte Beschichtungswerkstoff. Beschichtungen mit Aluminium und insbesondere mit Blei-Zinn-Legierungen (s. Ternex) spielen nur eine untergeordnete Rolle.

| | |
|---------------------------|------|
| Verzinkter Stahl | 81 % |
| Feuerverzinkter Stahl | 4 % |
| Galfan | 4 % |
| Aluminiumbedampfter Stahl | 5 % |
| Aluzink | 5 % |
| Ternex | 1 % |

Im Allgemeinen umfassen die **kontinuierlichen Beschichtungsanlagen für Bleche** folgende Schritte:

- Oberflächenreinigung durch chemische und/oder thermische Behandlung
- Wärmebehandlung
- Eintauchen in ein Bad aus geschmolzenem Metall
- Nachbehandlung

Kontinuierliche Drahtverzinkungsanlagen umfassen folgende Prozessschritte:

- Beizen
- Behandlung mit Flussmittel
- Verzinken
- Nachbehandlung

Umweltrelevant sind in diesem Bereich hauptsächlich Säureemissionen in die Luft, und öl- und chromhaltige Abwässer sowie zinkhaltige Abfälle. Aus dem Betrieb der Öfen resultieren der Energieverbrauch sowie die entsprechenden Luftschadstoffe; der Öfen, ,
Detaillierte Emissions- und Verbrauchswerte entnehmen Sie bitte Kapitel B.3, wo die verfügbaren Daten zusammen mit erläuternden Angaben aufgeführt sind.

In Tabelle 4 sind die wesentlichen BVT-Merkmale für die einzelnen Prozessschritte sowie verschiedenen umweltrelevanten Anforderungen an Feuerbeschichtungsverfahren zusammengefasst. Sämtliche Emissionszahlen sind Tagesdurchschnittswerte. Die Emission von Luftschadstoffen ist auf vereinheitlichte Bedingungen von 273 K, 101,3 kPa und trockenes Gas bezogen. Einleitungen in Gewässer sind als Tagesdurchschnittswert einer durchflussabhängigen 24-Stunden-Mischprobe für die tatsächliche Betriebszeit (bei Anlagen ohne Drei-Schicht-Betrieb) angegeben.

In der technischen Arbeitsgruppe (TWG) bestand über die in der Tabelle beschriebenen besten verfügbaren Techniken und die damit erzielbaren Emissions-/Verbrauchswerte Einigkeit.

| Beste verfügbare Techniken | Mit BVT erzielbare Emissions- und Verbrauchswerte |
|---|--|
| Beizen | |
| <ul style="list-style-type: none"> • Siehe das Kapitel zu BVT im Teil A/Kaltwalzwerke | |
| Entfetten | |
| <ul style="list-style-type: none"> • Kaskadenentfettung • Aufbereitung und Rückführung der Entfettungslösung; Als geeignete Aufbereitungsmaßnahmen stehen mechanische Verfahren sowie die Membranfiltration, wie in Kapitel A.4 beschrieben, zur Verfügung. • Behandlung der verbrauchten Entfettungslösung durch elektrolytische Emulsionsspaltung oder Ultrafiltration zur Verringerung des Ölgehalts; Verwertung der abgetrennten Ölfraction (z.B. thermisch); Behandlung (Neutralisation usw.) der abgeschiedenen Wasserphase • Abgedeckte Behälter mit Abzug sowie Abluftreinigung mittels Wäscher oder Tröpfchenabscheider • Einsatz von Quetschwalzen zur Minimierung der Ausschleppung | |
| Vergütungsöfen | |
| <ul style="list-style-type: none"> • NO_x-arme Brenner • Luftvorwärmung durch Regenerativ- oder Rekuperativbrenner • Vorwärmen des Bandes • Dampferzeugung durch Nutzung der Wärme des Abgases | NO _x 250 - 400 mg/Nm ³ (3% O ₂) ohne Luftvorwärmung CO 100 - 200 mg/Nm ³ |
| Schmelztauchen | |
| <ul style="list-style-type: none"> • Getrennte Erfassung und Verwertung von zinkhaltigen Rückständen, Schlacken bzw. Hartzink in der Nichteisenmetallindustrie | |
| Wärmebehandlung nach Verzinken | |
| <ul style="list-style-type: none"> • NO_x-arme Brenner • Regenerativ- oder Rekuperativbrennersysteme. | NO _x 250-400 mg/Nm ³ (3% O ₂) ohne Luftvorwärmung |
| Ölen | |
| <ul style="list-style-type: none"> • Abdecken der Bandölmaschine oder • Elektrostatisches Ölen | |
| Phosphatierung und Passivierung/Chromatierung | |
| <ul style="list-style-type: none"> • Abdecken der Prozessbäder • Aufbereitung und Wiederverwendung der Phosphatierungslösung • Aufbereitung und Wiederverwendung der Passivierungslösung • Nutzung von Quetschwalzen • Auffangen der Dressier-/Nachwalzlösung und deren Behandlung in der Abwasserbehandlungsanlage | |
| Kühlen (Maschinen usw.) | |
| <ul style="list-style-type: none"> • Getrennte Kühlwassersysteme in geschlossenen Kreisläufen | |
| Abwasser | |
| <ul style="list-style-type: none"> • Abwasserbehandlung durch eine Kombination von Sedimentation, Filtration und/oder Flotation / Fällung / Flockung. Diese Verfahren sowie weitere Kombinationen einzelner Behandlungsverfahren mit gleicher Wirkung werden in Kapitel 4 Teil D beschrieben • Bei vorhandenen Durchlaufanlagen, die nur eine Zn-Konzentration von < 4 mg/l erreichen: Umstellung auf diskontinuierliche Behandlung | SS: < 20 mg/l Fe: < 10 mg/l Zn: < 2 mg/l Ni: < 0.2 mg/l Cr _{tot} : < 0.2 mg/l Pb: < 0.5 mg/l Sn: < 2 mg/l |

Tabelle 4: Wesentliche Ergebnisse in Bezug auf BVT und damit erzielbare Emissions-/Verbrauchswerte beim kontinuierlichen Feuerverzinken

Aluminiumbedampfen von Blech

Es gelten zumeist die gleichen BVT wie beim Feuerverzinken. Man benötigt jedoch keine Abwasserbehandlungsanlage, da nur Kühlwasser abgelassen wird.

BVT für Heizung:
 Gasfeuerung. Verbrennungsregelungssystem.

Aufbringen von Blei-Zinn-Überzügen auf Blech

| Beste verfügbare Techniken | Mit BVT erzielbare Emissions- und Verbrauchswerte |
|--|---|
| Beizen | |
| Gekapselter Beizbehälter und Führen der Abluft über einen Nassentstauber, Behandlung des Entstauber- und Beizbehälterabwassers | HCl < 30 mg/Nm ³ ⁽¹⁾ |
| Vernickeln | |
| • Gekapselter Prozess, Führen der Abluft über einen Nassentstauber | |
| Schmelztauchen | |
| • Luftbürsten zur Regelung der Beschichtungsdicke | |
| Passivierung | |
| • Spülfreies System, folglich kein Anfall von Spülwasser | |
| Ölen | |
| • Elektrostatische Ölmaschine | |
| Abwasser | |
| • Abwasserbehandlung durch Neutralisieren mit Natronlauge, Flockung/Ausfällen • Entwässerung des Filterkuchens; Deponierung | |
| ¹ Tagesdurchschnittswerte, vereinheitlichte Bedingungen von 273 K, 101.3 Pa und trockenes Gas | |

Tabelle 5: Wesentliche Ergebnisse in Bezug auf BVT und damit erzielbare Emissions- / Verbrauchswerte beim kontinuierlichen Aufbringen von Blei-Zinn-Überzügen auf Blechen

Beschichten von Draht

In Tabelle 6 sind die wesentlichen BVT-Merkmale für die einzelnen Prozessschritte sowie verschiedenen umweltrelevanten Anforderungen an die Drahtbeschichtung zusammengefasst. Sämtliche Emissionszahlen sind Tagesdurchschnittswerte. Die Emission von Luftschadstoffen ist auf vereinheitlichte Bedingungen von 273 K, 101,3 kPa und trockenes Gas bezogen. Einleitungen in Gewässer sind als Tagesdurchschnittswert einer durchflussabhängigen 24-Stunden-Mischprobe für die tatsächliche Betriebszeit (bei Anlagen ohne Drei-Schicht-Betrieb) angegeben.

In der technischen Arbeitsgruppe (TWG) bestand über die in der Tabelle beschriebenen besten verfügbaren Techniken und die damit erzielbaren Emissions-/Verbrauchswerte Einigkeit.

| Beste verfügbare Techniken | Mit BVT erzielbare Emissions- und Verbrauchswerte |
|---|--|
| Beizen | |
| <ul style="list-style-type: none"> • Gekapselte oder mit Abzugshauben versehene Anlagen und Abluftwäsche • Kaskadenbeizen bei Neuanlagen mit einer Kapazität von mehr als 15 000 t/Jahr pro Linie • Rückgewinnung der freien Säure • Externe Regeneration der verbrauchten Säure sämtlicher Anlagen • Verwertung der verbrauchten Säure als Sekundärrohstoff | HCl 2 - 30 mg/Nm ³ |
| Wasserverbrauch | |
| Kaskadenspülung, eventuell in Kombination mit anderen Methoden zur Minimierung des Wasserverbrauchs bei allen Neu- und Großanlagen (> 15 000 t/Jahr) | |
| Abwasser | |
| <ul style="list-style-type: none"> • Physikalisch-chemische Behandlung des Abwassers (Neutralisation, Fällung/Flockung, usw.) | SS: < 20 mg/l Fe: < 10 mg/l Zn: < 2 mg/l Ni: < 0.2 mg/l Cr _{tot} : < 0.2 mg/l Pb: < 0.5 mg/l Sn: < 2 mg/l |
| Behandlung mit Flussmittel | |
| <ul style="list-style-type: none"> • Sachgerechter Betriebsablauf, der insbesondere auf die Reduzierung des Eisenaustrags und die Wartung des Prozessbades ausgerichtet ist. • Betriebsinterne Regenerierung von Flussmittelbädern durch Entfernung des Eisens im Teilstromverfahren • Externe Aufbereitung und Wiederverwendung der verbrauchten Flussmittellösung | |
| Schmelztauchen | |
| <ul style="list-style-type: none"> • Sachgerechte betriebsorganisatorische Maßnahmen, wie in Kapitel B.4 beschrieben | Staub < 10 mg/Nm ³ Zink < 5 mg/Nm ³ |
| Zn-haltige Abfälle | |
| <ul style="list-style-type: none"> • Getrennte, vor Regen und Wind geschützte Lagerung und Wiederverwendung in der Nichteisenmetallindustrie | |
| Kühlwasser (nach dem Zinkbad) | |
| <ul style="list-style-type: none"> • Geschlossener Kreislauf oder Wiederverwendung dieses relativ reinen Wassers für andere Anwendungen | |

Tabelle 6: Wesentliche Ergebnisse in Bezug auf BVT und damit erzielbare Emissions-/Verbrauchswerte bei der Drahtbeschichtung

Teil C: Diskontinuierliches Feuerverzinken

Das Feuerverzinken ist ein Korrosionsschutzverfahren, bei dem Werkstücke aus Eisen- und Stahldurch Aufbringen eines Zinküberzuges gegen Korrosion geschützt werden. Das diskontinuierliche Verzinken von Einzelteilen wird als Stückverzinken bezeichnet, das überwiegend als Lohnverzinkung betrieben wird. Dabei werden die unterschiedlichsten Werkstücke für verschiedene Kunden behandelt. Beträchtliche Unterschiede können hinsichtlich der Größe, Menge und Art der Werkstücke bestehen. Der Begriff Stückverzinkung umfasst normalerweise nicht das Verzinken von Rohren in in speziellen halb- oder vollautomatischen Verzinkungsanlagen

Bei dem in Stückverzinkungsanlagen beschichteten Gut handelt es sich um Stahlerzeugnisse wie Nägel, Schrauben und andere Kleinteile; Gitterroste, Bauelemente, Baugruppen, Lichtmaste und vieles mehr. In einigen Fällen werden auch Rohre in diskontinuierlichen Beschichtungsanlagen verzinkt. Verzinkter Stahl wird überall dort eingesetzt, wo guter Korrosionsschutz und lange Lebensdauer erforderlich sind, insbesondere im Transportsektor, in der Baubranche, in der Landwirtschaft und der Energieübertragung.

Um den Kundenwünschen entsprechen zu können, operiert dieser Sektor mit kurzen Vorlaufzeiten und geringen Auftragsbeständen. Ein wichtiges Problem ist der Vertrieb, weswegen u sich die Anlagen in der Nähe von Absatzschwerpunkten befinden. Folglich umfasst die Branche eine relativ große Zahl von Anlagen (etwa 600 in ganz Europa), die vorwiegend regionale Märkte bedienen. So können die Transportkosten so gering wie möglich gehalten damit die Wirtschaftlichkeit gesteigert werden. Nur einige wenige "Nischen"-Unternehmen sind bereit, bestimmte Artikelgruppen über größere Entfernungen zu transportieren, um entweder ihre Spezialkenntnisse zu nutzen oder die Anlagenkapazität auszulasten. Die Möglichkeiten für diese spezialisierten Unternehmer sind begrenzt.

Im Jahr 1997 wurden etwa 5 Mio. t Stahl feuerverzinkt. Der größte Teil mit 1,4 Mio. t wurde in Deutschland produziert und zwar in 185 Verzinkungsanlagen (1997). Den zweiten Platz belegte Italien mit 0,8 Mio. t (74 Verzinkungsanlagen), gefolgt vom Vereinigten Königreich und Irland mit 0,7 Mio. t (88 Anlagen) und Frankreich mit 0,7 Mio. t (69 Anlagen).

Das diskontinuierliche Feuerverzinken umfasst gewöhnlich folgende Verfahrensschritte:

- Entfetten
- Beizen
- (Fluxen)
- Verzinken (Schmelztauchverfahren)
- Nachbehandlung

Eine Verzinkerei besteht im Wesentlichen aus einer Reihe von Behandlungs- oder Prozessbädern. Mit Brückenkränen wird der Stahl von einem Behälter zum nächsten transportiert und in die verschiedenen Bäder getaucht.

Die hauptsächlichen umweltrelevanten Probleme beim Stückverzinken sind Luftschadstoffe (HCl aus der Beize sowie Staub und gasförmige Verbindungen aus dem Verzinkungskessel), verbrauchte Prozesslösungen (Entfettungslösungen, Beizbäder und Flussmittelbäder), ölhaltige Abfälle (die beispielsweise bei der Reinigung der Entfettungsbäder anfallen) und zinkhaltige Abfälle (Filterstaub, Zinkasche und Hartzink).

Detaillierte Emissions- und Verbrauchswerte entnehmen Sie bitte Kapitel .3, wo die verfügbaren Daten zusammen mit erläuternden Angaben aufgeführt sind.

In Tabelle 7 sind die wesentlichen BVT-Merkmale für die einzelnen Prozessschritte sowie verschiedenen umweltrelevanten Anforderungen an Feuerbeschichtungsverfahren zusammengefasst. Sämtliche Emissionszahlen sind Tagesdurchschnittswerte. Die Emission von Luftschadstoffen ist auf vereinheitlichte Bedingungen von 273 K, 101,3 kPa und trockenes Gas bezogen. Einleitungen in

Gewässer sind als Tagesdurchschnittswert einer durchflussabhängigen 24-Stunden-Mischprobe für die tatsächliche Betriebszeit (für Anlagen ohne Drei-Schicht-Betrieb) angegeben.

In der technischen Arbeitsgruppe (TWG) bestand über die in der Tabelle beschriebenen besten verfügbaren Techniken und die damit erzielbaren Emissions-/Verbrauchswerte Einigkeit.

| Beste verfügbare Techniken | Mit BVT erzielbare Emissions- und Verbrauchswerte |
|--|---|
| Entfetten | |
| <ul style="list-style-type: none"> • Sofern die Werkstücke nicht völlig fettfrei sind, Einschaltung einer Entfettungsstufe • Optimale und effiziente Betriebweise des Bades, beispielsweise durch intensive Badbewegung • Aufbereitung und Rückführung der Entfettungslösungen (durch Abskimmen, Zentrifugieren usw.) zur Verlängerung der Nutzungsdauer sowie Verwertung des ölhaltigen Schlammes oder • 'Biologische Entfettung' mit In-situ-Reinigung (Entfernen von Fett und Öl aus der Entfettungsmittellösung) durch Bakterien | |
| Beizen + Entmetallisieren | |
| <ul style="list-style-type: none"> • Getrenntes Beizen und Entmetallisieren, wenn kein nachgeschalteter Verfahrensschritt für die Rückgewinnung der Wertstoffe aus den "gemischten" Beizen vor Ort installiert ist bzw. dafür kein externer Spezialbetrieb zur Verfügung steht • Externe Verwertung des verbrauchten Entmetallisierungsbades bzw. betriebsinterne, Aufarbeitung zu Flussmittel) <p>Im Fall gemeinsamer Beize- und Entmetallisierbäder:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Rückgewinnung der Wertstoffe aus den "Mischbeizen, beispielsweise Verwendung für die Produktion von Flussmittel, Rückgewinnung der Säure zur Wiederverwendung in der Verzinkungsbranche oder zur Herstellung anderer anorganischer Chemikalien | |
| HCl-Beizen | |
| <ul style="list-style-type: none"> • Genaue Überwachung der Badparameter: Temperatur und Konzentration • Fahrweise im Bereich der in Teil D/Kapitel D.6.1 'Fahrweise offener Beizbäder' genannten Grenzwerte • Falls erwärmte oder höherkonzentrierte HCl-Bäder genutzt werden, Einbau einer Absauganlage und Behandlung der Abluft (beispielsweise durch Waschen) • Besondere Aufmerksamkeit ist der tatsächlichen Beizwirkung des Bades und der Verwendung von Inhibitoren zur Vermeidung von Überbeizung zu schenken • Rückgewinnung der freien Säure aus der verbrauchten Beizlösung oder externe Regeneration der Beizlösung • Entfernen von Zn aus der Säure • Nutzung der verbrauchten Beizlösung zur Flussmittelproduktion • Verbrauchte Beizlösung nicht zur Neutralisation einsetzen • Verbrauchte Beizlösung nicht zur Emulsionsspaltung einsetzen | HCl 2 – 30 mg/Nm ³ |

Tabelle 7: Wesentliche Ergebnisse in Bezug auf BVT und damit erzielbare Emissions-/ Verbrauchswerte beim diskontinuierlichen Verzinken

| Beste verfügbare Techniken | Mit BVT erzielbare Emissions- und Verbrauchswerte |
|---|---|
| Spülen | |
| <ul style="list-style-type: none"> • Vor Eintauchen in die verschiedenen Vorbehandlungsbehälter Lösung jeweils gut abtropfen lassen • Nach Entfetten und Beizen jeweils spülen • Standspüle oder Spülkaskaden • Wiederverwendung des Spülwassers zum Auffüllen der Prozessbäder. Abwasserfreie Fahrweise (wenn in Ausnahmefällen Abwasser entsteht, ist Abwasserbehandlung erforderlich) | |
| Flussmittelbehandlung | |
| <ul style="list-style-type: none"> • Kontrolle der Badparameter und die Optimierung der Flussmittelmenge sind auch für die Minderung der Emissionen der nachfolgenden Verfahrensschritte wichtig • Flussmittelbäder sind betriebsintern oder extern zu regenerieren | |
| Schmelztauchen | |
| <ul style="list-style-type: none"> • Auffangen der beim Schmelztauchen entstehenden Emissionen durch Kapselung des Verzinkungskessels oder durch Randabsaugung sowie Verminderung der Staubemission durch Gewebefilter oder Nassabscheider • Betriebsinterne oder externe Wiederverwendung des Staubes beispielsweise zur Flussmittelherstellung. Bei der Rückgewinnung des Staubes sollte darauf geachtet werden, dass keine Dioxine, die bei Betriebsstörungen in geringer Konzentration entstehen können, angereichert werden. | Staub < 5 mg/Nm ³ |
| Zn-haltige Abfälle | |
| <ul style="list-style-type: none"> • Getrennte, vor Regen und Wind geschützte Lagerung und Wiederverwendung der enthaltenen Wertstoffe in der Nichteisenmetallindustrie oder anderen Branchen | |

Fortsetzung von Tabelle 7: Wesentliche Ergebnisse in Bezug auf BVT und damit erzielbare Emissions-/Verbrauchswerte beim diskontinuierlichen Verzinken

VORWORT

1. Status des Dokuments

Sofern nicht anders angegeben, beziehen sich alle Hinweise auf „die Richtlinie“ im vorliegenden Dokument auf die Richtlinie 96/61/EG des Rates über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung. Dieses Dokument ist Teil einer Reihe, in der die Ergebnisse eines Informationsaustauschs zwischen den EU-Mitgliedstaaten und der betroffenen Industrie über beste verfügbare Techniken (BVT), die damit verbundenen Überwachungsmaßnahmen und die Entwicklungen auf diesem Gebiet vorgestellt werden. Es wird von der Europäischen Kommission gemäß Artikel 16 Absatz 2 der Richtlinie veröffentlicht und muss daher gemäß Anhang IV der Richtlinie bei der Festlegung der „besten verfügbaren Techniken“ berücksichtigt werden.

2. In der Richtlinie über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung verankerte rechtliche Pflichten und Definition der BVT

Um dem Leser das Verständnis des Rechtsrahmens für die Erarbeitung des vorliegenden Dokuments zu erleichtern, werden im Vorwort die wichtigsten Bestimmungen der Richtlinie über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung beschrieben und eine Definition des Begriffs „beste verfügbare Techniken“ gegeben. Diese Beschreibung muss zwangsläufig unvollständig sein und dient ausschließlich Informationszwecken. Sie hat keine rechtlichen Konsequenzen und ändert oder präjudiziert in keiner Weise die Bestimmungen der Richtlinie.

Ziel der Richtlinie ist die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung durch die im Anhang I aufgeführten Tätigkeiten, damit insgesamt ein hohes Umweltschutzniveau erreicht wird. Die Rechtsgrundlage der Richtlinie bezieht sich auf den Umweltschutz. Bei ihrer Umsetzung sollten auch die anderen Ziele der Gemeinschaft wie die Wettbewerbsfähigkeit der europäischen Industrie berücksichtigt werden, sodass sie zu einer nachhaltigen Entwicklung beiträgt.

Im Einzelnen sieht sie ein Genehmigungsverfahren für bestimmte Kategorien industrieller Anlagen vor und verlangt sowohl von den Betreibern als auch von den Regulierungsbehörden und sonstigen Einrichtungen ein integriertes, ganzheitliches Betrachten des Umweltverschmutzungs- und Verbrauchspotentials der Anlage. Das Gesamtziel dieses integrierten Konzepts muss darin bestehen, das Management und die Kontrolle der industriellen Prozesse so zu verbessern, dass ein hohes Schutzniveau für die Umwelt insgesamt sichergestellt wird. Von zentraler Bedeutung für dieses Konzept ist das in Artikel 3 definierte allgemeine Prinzip, das die Betreiber auffordert, alle geeigneten Vorsorgemaßnahmen gegen Umweltverschmutzungen zu treffen, insbesondere durch den Einsatz der besten verfügbaren Techniken, mit deren Hilfe sie ihre Umweltleistung verbessern können.

Der Begriff „beste verfügbare Techniken“ wird in Artikel 2 Absatz 11 der Richtlinie definiert als „der effizienteste und fortschrittlichste Entwicklungsstand der Tätigkeiten und entsprechenden Betriebsmethoden, der spezielle Techniken als in Praxis geeignet erscheinen lässt, grundsätzlich als Grundlage für die Emissionsgrenzwerte zu dienen, um Emissionen in und Auswirkungen auf die gesamte Umwelt allgemein zu vermeiden oder, wenn dies nicht möglich ist, zu vermindern.“ Weiter heißt es in der Begriffsbestimmung in Artikel 2 Absatz 11:

„Techniken“ beinhalten sowohl die angewandte Technologie als auch die Art und Weise, wie die Anlage geplant, gebaut, gewartet, betrieben und stillgelegt wird.

Als „verfügbar“ werden jene Techniken bezeichnet, die in einem Maßstab entwickelt sind, der unter Berücksichtigung des Kosten/Nutzen-Verhältnisses die Anwendung unter in dem betreffenden industriellen Sektor wirtschaftlich und technisch vertretbaren Verhältnissen ermöglicht, gleich, ob diese Techniken innerhalb des betreffenden Mitgliedstaats verwendet oder hergestellt werden, sofern sie zu vertretbaren Bedingungen für den Betreiber zugänglich sind.

Als „beste“ gelten jene Techniken, die am wirksamsten zur Erreichung eines allgemein hohen Schutzniveaus für die Umwelt insgesamt sind.

Anhang IV der Richtlinie enthält eine Liste von „Punkten, die bei Festlegung der besten verfügbaren Techniken im Allgemeinen wie auch im Einzelfall zu berücksichtigen sind ... unter Berücksichtigung der sich aus einer Maßnahme ergebenden Kosten und ihres Nutzens sowie des Grundsatzes der Vorsorge und Vermeidung“. Diese Punkte schließen jene Informationen ein, die von der Kommission gemäß Artikel 16 Absatz 2 veröffentlicht werden.

Die für die Erteilung von Genehmigungen zuständigen Behörden haben bei der Festlegung der Genehmigungsauflagen die in Artikel 3 definierten allgemeinen Prinzipien zu berücksichtigen. Diese Genehmigungsauflagen müssen Emissionsgrenzwerte enthalten, die gegebenenfalls durch äquivalente Parameter oder technische Maßnahmen ergänzt bzw. ersetzt werden. Entsprechend Artikel 9 Absatz 4 der Richtlinie sind diese Emissionsgrenzwerte, äquivalenten Parameter und technischen Maßnahmen unbeschadet der Einhaltung der Umweltqualitätsnormen auf die besten verfügbaren Techniken zu stützen, ohne dass die Anwendung einer bestimmten Technik oder Technologie vorgeschrieben wird; hierbei sind die technische Beschaffenheit der betreffenden Anlage, ihr geografischer Standort und die jeweiligen örtlichen Umweltbedingungen zu berücksichtigen. In jedem Fall haben die Genehmigungsauflagen Vorkehrungen zur weitestgehenden Verminderung weiträumiger oder grenzüberschreitender Umweltverschmutzungen vorzusehen und ein hohes Schutzniveau für die Umwelt insgesamt zu sichern.

Gemäß Artikel 11 der Richtlinie haben die Mitgliedstaaten dafür zu sorgen, dass die zuständigen Behörden die Entwicklungen bei den besten verfügbaren Techniken verfolgen oder darüber informiert sind.

3. Zielsetzung des Dokuments

Entsprechend Artikel 16 Absatz 2 der Richtlinie hat die Kommission „einen Informationsaustausch zwischen den Mitgliedstaaten und der betroffenen Industrie über die besten verfügbaren Techniken, die damit verbundenen Überwachungsmaßnahmen und die Entwicklungen auf diesem Gebiet“ durchzuführen und die Ergebnisse des Informationsaustausches zu veröffentlichen.

Der Zweck des Informationsaustausches ist unter Erwägung 25 der Richtlinie erläutert, in der es heißt: „Die Entwicklung und der Austausch von Informationen auf Gemeinschaftsebene über die besten verfügbaren Techniken werden dazu beitragen, das Ungleichgewicht auf technologischer Ebene in der Gemeinschaft auszugleichen, die weltweite Verbreitung der in der Gemeinschaft festgesetzten Grenzwerte und der angewandten Techniken zu fördern und die Mitgliedstaaten bei der wirksamen Durchführung dieser Richtlinie zu unterstützen.“

Zur Unterstützung der unter Artikel 16 Absatz 2 vorgesehenen Maßnahmen hat die Kommission (GD Umwelt) ein Informationsaustauschforum (IEF) geschaffen, und mehrere technische Arbeitsgruppen wurden unter der Schirmherrschaft des IEF eingesetzt. Im Informationsaustauschforum und in den technischen Arbeitsgruppen sind, wie im Artikel 16 Absatz 2 verlangt, sowohl die Mitgliedstaaten als auch die Industrie vertreten.

Ziel dieser Reihe von Dokumenten ist es, den gemäß Artikel 16 Absatz 2 erforderlichen Informationsaustausch zu dokumentieren und der Genehmigungsbehörde Referenzinformationen zur Verfügung zu stellen, die von dieser bei der Festlegung der Genehmigungsauflagen zu berücksichtigen sind. Mit ihren Informationen über die besten verfügbaren Techniken sollen diese Dokumente als wertvolle Instrumente zur Verbesserung der Umweltleistung dienen.

4. Informationsquellen

Dieses Dokument enthält eine Zusammenfassung von Informationen aus verschiedenen Quellen, vor allem sachkundige Angaben der zur Unterstützung der Tätigkeit der Kommission geschaffenen Arbeitsgruppen, die durch die Dienststellen der Kommission geprüft wurden. Für alle Beiträge wird anerkennend gedankt.

5. Hinweise zum Verständnis und zur Benutzung dieses Dokuments

Die im vorliegenden Dokument enthaltenen Informationen sollen bei der Bestimmung der BVT in konkreten Fällen als Unterstützung dienen. Bei der Bestimmung der BVT und Festlegung der auf BVT gestützten Genehmigungsauflagen ist stets vom Gesamtziel, das heißt, einem insgesamt hohen Umweltschutzniveau, auszugehen.

Im folgenden Teil dieses Abschnitts wird beschrieben, welche Informationen in den einzelnen Abschnitten des Dokuments enthalten sind.

Die Kapitel 1 und 2 der Abschnitte A, B und C geben allgemeine Informationen über die Branche und über die in der Branche angewandten industriellen Verfahren.

Die Kapitel 3 enthalten Daten und Angaben zu den Emissions- und Verbrauchswerten in bestehenden Anlagen. Sie zeigen den Stand zum Zeitpunkt der Erarbeitung des Dokuments.

In den Kapiteln 4 werden Verfahren zur Emissionsverminderung und andere Methoden eingehend beschrieben, die als die wichtigsten für die Bestimmung der BVT sowohl allgemein als auch bei der Festlegung der auf BVT gestützten Genehmigungsauflagen betrachtet werden. Diese Information schließt die Verbrauchs- und Emissionswerte ein, die bei Einsatz des Verfahrens als erreichbar betrachtet werden, und Angaben zu den mit der jeweiligen Technik verbundenen Kosten und den medienübergreifenden Aspekten sowie zu ihrer Anwendbarkeit auf Anlagen, die der IVU-Genehmigung unterliegen, zum Beispiel neue, bestehende, große oder kleine Anlagen. Verfahren, die allgemein als veraltet gelten, finden keine Berücksichtigung.

In den Kapiteln 5 werden die Verfahren und Emissions- und Verbrauchswerte aufgeführt, die allgemein den Anforderungen an die besten verfügbaren Techniken entsprechen. Dabei geht es darum, allgemeine Angaben zu den Emissions- und Verbrauchswerten bereitzustellen, die bei der Festlegung der auf BVT gestützten Genehmigungsauflagen oder allgemein verbindlicher Vorschriften gemäß Artikel 9 Absatz 8 als geeignete Referenz gelten können. Jedoch muss darauf hingewiesen werden, dass es sich in diesem Dokument nicht um Vorschläge für Emissionsgrenzwerte handelt. Bei der Festlegung der jeweiligen Genehmigungsauflagen sind lokale standortspezifische Faktoren wie die technische Beschaffenheit der betreffenden Anlage, ihr geografischer Standort und die örtlichen Umweltbedingungen zu berücksichtigen. Ferner ist bei bestehenden Anlagen die wirtschaftliche und technische Vertretbarkeit möglicher Modernisierungen zu beachten. Allein die Zielsetzung der Sicherung eines hohen Umweltschutzniveaus insgesamt fordert nicht selten ein Abwägen der einzelnen Auswirkungen auf die Umwelt, und diese Abwägungen sind oftmals von lokalen Erwägungen beeinflusst.

Oggleich im vorliegenden Dokument der Versuch unternommen wurde, einige dieser Aspekte aufzugreifen, ist eine umfassende Behandlung in diesem Rahmen nicht möglich. Somit sind die in den Kapiteln 5 aufgeführten Verfahren und Zahlenwerte nicht unbedingt auf alle Anlagen anwendbar. Andererseits verlangt die Verpflichtung zur Sicherung eines hohen Umweltschutzniveaus einschließlich der weitestgehenden Verminderung der weiträumigen oder grenzüberschreitenden Umweltverschmutzung, dass Genehmigungsauflagen nicht aus rein lokalen Erwägungen festgesetzt werden. Somit ist die vollständige Berücksichtigung der im vorliegenden Dokument enthaltenen Informationen durch die Genehmigungsbehörden von größter Bedeutung.

Da sich die besten verfügbaren Techniken mit der Zeit weiter entwickeln, wird dieses Dokument ggf. überprüft und aktualisiert. Stellungnahmen und Vorschläge sind an das Europäische IPPC-Büro beim Institute for Prospective Technological Studies mit folgender Anschrift zu senden:

World Trade Center, Isla de la Cartuja s/n, E-41092 Sevilla – Spanien
Telefon: +34 95 4488 284 Fax: +34 95 4488 426
E-Mail: eippcb@jrc.es
Internet: <http://eippcb.jrc.es>

- Keine autorisierte Übersetzung -
(Übersetzung der Europäischen Kommission, vom Umweltbundesamt sprachlich überarbeitet)

UMFANG

Die Arbeiten zu diesem Dokument über die Verarbeitung von Stahl lehnen sich im Umfang eng an vorangegangene Untersuchungen zu –Eisen und Stahlerzeugung an, in denen die Eisen- und Stahlproduktion bis zum Stranggießen behandelt wird. Ausgehend von Gussblöcken, Rohbrammen, Vorblöcken und Knüppeln, bei denen es sich um durch Blockguss oder Strangguss gefertigtes Vormaterial handelt, werden die weiteren Herstellungsschritte wie Warmwalzen, Kaltwalzen und Ziehen, Feuerverzinken und damit in Zusammenhang stehende Vor- und Nachbehandlung der verarbeiteten Stahlprodukte behandelt.

In Abschnitt 2.3 a des Anhangs I zur Richtlinie 96/61/EG sind zwar nur Warmwalzwerke (> 20 t/h) ausdrücklich genannt, aber Kaltwalzwerke und damit verbundene Prozesse wie Beizen und Entfetten werden ebenfalls behandelt.

Abschnitt 2.3 c des Anhangs bezieht sich auf das Aufbringen von metallischen Schutzschichten auf Metalloberflächen mit Hilfe von schmelzflüssigen Bädern (>2 t/h). Dabei wird zwischen dem kontinuierlichen Feuerverzinken von Stahl und dem Feuerverzinken von Stahlteilen nicht unterschieden. Deswegen ist das Feuerverzinken von Einzelteilen, das als Stückverzinken bekannt ist, Teil der Untersuchung

Schmieden und Eisengießereien (Abschnitt 2.3 b und 2.4 von Anhang I) sind ebenso wenig Gegenstand dieser Untersuchung wie Galvanisieren und das Aufbringen organischer Beschichtungen auf Stahl.

Folgende Hauptarbeitsschritte der **kontinuierlichen Verarbeitung** werden behandelt:

- Wiedererwärmen und Wärmebehandlung von Einsatzstoffen wie Brammen, Vorblöcke, Knüppel und Gussblöcke.
- Oberflächenbehandlung und vorbereitende Prozesse: Flämmen, Schleifen, Entzundern, Entfetten, Beizen
- Formen von Stahl: Vorwalzen, Warmwalzen, Kaltwalzen, Ziehen.
- Verfahren, die spezielle Material- oder Produkteigenschaften ergeben: Glühen, Nachwalzen/Dressieren.
- Feuerverzinken und Fertigbearbeitung.

Im Hinblick auf das **diskontinuierliche Feuerverzinken** von Stahlteilen werden folgende Arbeitsschritte behandelt:

- Oberflächenvorbereitung der Stahlteile: Entfetten, Spülen, Beizen, Behandlung mit Flussmittel, Trocknen.
- Flüssigmetallbeschichtung.
- Nachbehandlung/Fertigbearbeitung: Abkühlen, Fetten.

Dieses BREF-Dokument umfasst 4 Teile (A – D). Die Teile A bis C behandeln die verschiedenen Sparten des Stahl verarbeitenden Sektors: A - Warm- und Kaltumformung; B - kontinuierliche Beschichtung; C – diskontinuierliches Verzinken. Diese Struktur wurde wegen der unterschiedlichen Art und Größenordnung der unter dem Begriff Stahlverarbeitung zusammengefassten Aktivitäten gewählt.

Teil D behandelt keine Sparte, sondern umfasst die technischen Beschreibungen einer Reihe von Umweltschutzmaßnahmen, bei denen es sich um Techniken handelt, die bei der Bestimmung der BVT in mehr als einer Sparte zu berücksichtigen sind. Auf diese Weise wird die Wiederholung der technischen Beschreibungen in den drei „Kapiteln 4“ vermieden. Diese Beschreibungen sind stets im Zusammenhang mit den spezifischeren Informationen zur Anwendung in einzelnen Sparten im jeweiligen Kapitel 4 zu sehen.

Best Available Technique Reference Document on Ferrous Metals Processing

| | |
|---|-----|
| Zusammenfassung..... | i |
| Vorwort..... | xxi |
| Umfang..... | xxv |
| A.1 General Information on Hot and Cold Forming..... | 1 |
| A.1.1 Hot Rolled Flat Products..... | 2 |
| A.1.2 Hot Rolled Long Products..... | 3 |
| A.1.3 Tubes..... | 4 |
| A.1.4 Cold Rolled Flat Products..... | 5 |
| A.1.5 Cold Drawn Long Products/ Bright Steel Bars..... | 8 |
| A.1.6 Wire..... | 8 |
| A.2 Applied Processes and Techniques in Hot and Cold Forming..... | 11 |
| A.2.1 Hot Rolling Mills..... | 11 |
| A.2.1.1 Process Overview..... | 11 |
| A.2.1.1.1 Blooming/Slabbing Mills..... | 13 |
| A.2.1.1.2 Hot Strip Mills..... | 13 |
| A.2.1.1.3 Plate Mills..... | 16 |
| A.2.1.1.4 Bar and Rod Mills..... | 17 |
| A.2.1.1.5 Structural/Section Mills..... | 19 |
| A.2.1.1.6 Tube Mill..... | 22 |
| A.2.1.2 Surface Rectification and Conditioning of Input..... | 25 |
| A.2.1.3 Reheating- and Heat Treatment Furnaces..... | 26 |
| A.2.1.3.1 Batch Furnaces..... | 26 |
| A.2.1.3.2 Continuous Furnaces..... | 27 |
| A.2.1.4 Descaling..... | 29 |
| A.2.1.5 Edging..... | 30 |
| A.2.1.6 Roughing..... | 30 |
| A.2.1.7 Strip Rolling/Finishing Train..... | 30 |
| A.2.1.8 Rod Rolling/Finishing Train..... | 30 |
| A.2.1.9 Plate Rolling..... | 31 |
| A.2.1.10 Transport of Roll Stock between Rolling Stands..... | 31 |
| A.2.1.11 Cooling Lines..... | 31 |
| A.2.1.12 Sheet and Plate Production..... | 32 |
| A.2.1.13 Plate Heat Treatment..... | 32 |
| A.2.1.14 Roll Shop..... | 33 |
| A.2.1.15 Water Circuits / Water Management in Hot Rolling Mills..... | 33 |
| A.2.1.16 Waste and By-product Management in Hot Rolling Mills..... | 36 |
| A.2.2 Cold Rolling Mills..... | 38 |
| A.2.2.1 Process Overview..... | 38 |
| A.2.2.2 Pickling of Low Alloy and Alloy HR Steel..... | 40 |
| A.2.2.3 Annealing (I) and Pickling (I) of High Alloy HR Steel..... | 41 |
| A.2.2.4 Cold Rolling of the Pickled Hot Rolled Strip..... | 43 |
| A.2.2.4.1 Low Alloy and Alloy Steel..... | 43 |
| A.2.2.4.2 High Alloy Steel..... | 44 |
| A.2.2.5 Annealing of Low Alloy and Alloy Steel..... | 45 |
| A.2.2.5.1 Batch Annealing..... | 45 |
| A.2.2.5.2 Continuous Annealing..... | 46 |
| A.2.2.6 Annealing (II) and Pickling (II) of High Alloy Steel..... | 47 |
| A.2.2.7 Tempering of Cold Rolled Strip..... | 48 |
| A.2.2.7.1 Low Alloy and Alloy Steel..... | 48 |
| A.2.2.7.2 High Alloy Steel..... | 48 |
| A.2.2.8 Finishing..... | 49 |
| A.2.2.9 Roll Shop..... | 49 |
| A.2.2.10 Water and Process Baths Management in Cold Rolling Mills..... | 50 |
| A.2.2.10.1 Emulsion System..... | 50 |
| A.2.2.10.2 Degreasing Solution System..... | 51 |
| A.2.2.10.3 Cooling Water Systems..... | 51 |
| A.2.2.10.4 Waste Water Treatment..... | 53 |
| A.2.2.11 Waste and By-product Management in Cold Rolling Mills..... | 53 |
| A.2.3 WIRE PLANTS..... | 54 |

| | | |
|-----------|---|-----|
| A.2.3.1 | Wire Drawing Process Overview | 54 |
| A.2.3.2 | Wire Rod Preparation | 55 |
| A.2.3.2.1 | Mechanical Descaling of Wire Rod | 56 |
| A.2.3.2.2 | Chemical Descaling (Pickling) of Wire Rod | 56 |
| A.2.3.2.3 | Application of Soap (Lubricant) Carrier | 56 |
| A.2.3.3 | Drawing | 57 |
| A.2.3.3.1 | Dry Drawing of Wire | 57 |
| A.2.3.4 | Heat Treatment of Wire | 57 |
| A.2.3.4.1 | Batch Annealing of Low Carbon Steel Wire | 57 |
| A.2.3.4.2 | Continuous (In-Line) Annealing of Low Carbon Steel Wire | 58 |
| A.2.3.4.3 | Continuous (In-Line) Annealing of Stainless Steel Wire | 58 |
| A.2.3.4.4 | Patenting | 58 |
| A.2.3.4.5 | Oil Hardening and Tempering (Oil Tempering) | 59 |
| A.2.3.4.6 | Stress-relieving | 59 |
| A.2.3.5 | In-line Pickling | 60 |
| A.3 | Present Consumption and Emission Levels for Hot and Cold Forming | 61 |
| A.3.1 | Hot Rolling Mills | 61 |
| A.3.1.1 | Mass Stream Overview | 61 |
| A.3.1.2 | Surface Rectification and Conditioning of Input | 62 |
| A.3.1.3 | Reheating and Heat Treatment Furnaces | 63 |
| A.3.1.4 | Descaling | 65 |
| A.3.1.5 | Hot Rolling | 67 |
| A.3.1.6 | Roll Shop | 67 |
| A.3.1.7 | Oil, Grease and Hydraulic Oil Flow | 67 |
| A.3.1.8 | Hot Rolling Mill Waste Water Treatment Plant | 69 |
| A.3.1.9 | Waste and Recycling | 70 |
| A.3.1.10 | Noise Issues in Hot Rolling | 71 |
| A.3.1.11 | Commissioning and Decommissioning | 71 |
| A.3.2 | Cold Rolling Mills | 73 |
| A.3.2.1 | Mass Stream Overview | 73 |
| A.3.2.2 | Pickling of Low Alloy, Alloy and High Alloy Steel | 74 |
| A.3.2.2.1 | Hydrochloric Acid Pickling Line and Regeneration Plant | 75 |
| A.3.2.2.2 | Sulphuric Acid Pickling Line and Regeneration Plant | 77 |
| A.3.2.2.3 | Mixed (HNO ₃ -HF) Acid Pickling Line and Acid Recovery | 79 |
| A.3.2.3 | Cold Rolling | 80 |
| A.3.2.3.1 | Low Alloy | 80 |
| A.3.2.3.2 | High Alloy/Reversing Mill | 82 |
| A.3.2.4 | Annealing of Low Alloy and Alloy Steel | 83 |
| A.3.2.4.1 | Batch Annealing | 83 |
| A.3.2.4.2 | Continuous Annealing | 84 |
| A.3.2.5 | Annealing and Pickling of High Alloy Steel | 85 |
| A.3.2.6 | Tempering (Low alloy/High Alloy) | 87 |
| A.3.2.7 | Finishing (Cutting, Inspection, Packing) | 87 |
| A.3.2.8 | Roll Shop | 88 |
| A.3.2.9 | Hydraulic Fluids and Lubricants Management | 88 |
| A.3.2.10 | Cold Rolling Mill Waste Water Treatment Plant | 89 |
| A.3.2.11 | Waste and Recycling | 91 |
| A.3.2.12 | Noise Issues in Cold Rolling | 91 |
| A.3.3 | Wire Plant | 93 |
| A.3.3.1 | Mass Stream Overview | 93 |
| A.3.3.2 | Wire Rod Preparation | 94 |
| A.3.3.2.1 | Mechanical Descaling of Wire Rod | 94 |
| A.3.3.2.2 | Chemical Descaling/Pickling of Wire Rod | 94 |
| A.3.3.2.3 | Application of Soap Carrier | 95 |
| A.3.3.3 | Drawing of Wire | 96 |
| A.3.3.3.1 | Dry Drawing | 96 |
| A.3.3.3.2 | Wet Drawing | 97 |
| A.3.3.4 | Heat Treatment of Wire | 99 |
| A.3.3.4.1 | Batch Annealing/Bell and Pot Furnaces | 99 |
| A.3.3.4.2 | Continuous Annealing/Molten Lead Bath | 99 |
| A.3.3.4.3 | Patenting | 100 |
| A.3.3.4.4 | Oil Hardening & Tempering | 101 |

| | | |
|------------|---|-----|
| A.3.3.4.5 | Annealing of Stainless Steel Wire | 102 |
| A.3.3.4.6 | Stress Relieving | 102 |
| A.3.3.5 | Noise Issues in a Wire Plant..... | 102 |
| A.4 | Massnahmen, die bei der Festlegung von BVT für Warm- und Kaltumformung zu berücksichtigen sind..... | 105 |
| A.4.1 | WARMWALZWERK..... | 105 |
| A.4.1.1 | Lagerung und Umschlag von Roh- und Hilfsstoffen | 105 |
| A.4.1.2 | Beseitigung von Oberflächenfehlern und Vorbereitung des Einsatzmaterials | 105 |
| A.4.1.2.1 | Kapselung der Flämmanlage mit Reinigung der Abgase..... | 105 |
| A.4.1.2.2 | Kapselung der Schleifmaschinen mit Reinigung der Abgase | 107 |
| A.4.1.2.3 | Computergestützte Qualitätskontrolle (CAQC)..... | 109 |
| A.4.1.2.4 | Walzen von Brammen mit gewölbten Kanten | 110 |
| A.4.1.2.5 | Längsteilen von Brammen..... | 110 |
| A.4.1.3 | Wärm- und Wärmebehandlungsöfen | 111 |
| A.4.1.3.1 | Allgemeine Maßnahmen zur Steigerung der Energieeffizienz und für emissionsarmen Betrieb..... | 111 |
| A.4.1.3.2 | Ofenautomatisierung / Ofenregulierung | 113 |
| A.4.1.3.3 | Optimierte Gestaltung der Ofentür | 115 |
| A.4.1.3.4 | Regenerativbrennersystem..... | 115 |
| A.4.1.3.5 | Wärmetauscher und Rekuperativbrenner..... | 117 |
| A.4.1.3.6 | Oxyfuel Technologie | 118 |
| A.4.1.3.7 | NOx-arme Brenner | 118 |
| A.4.1.3.8 | Selektive katalytische Reduktion (SCR)..... | 120 |
| A.4.1.3.9 | Selektive nichtkatalytische Reduktion (SNCR)..... | 121 |
| A.4.1.3.10 | Externe Abgasrückführung (AGR)..... | 123 |
| A.4.1.3.11 | Abhitzekeessel..... | 124 |
| A.4.1.3.12 | Optimiertes Gleitschienen-Design zur Reduzierung von Kühlschatten..... | 125 |
| A.4.1.3.13 | Reduzierung der Energieverluste an Materialvorschub-einrichtungen | 126 |
| A.4.1.3.14 | Verdampfungskühlung für Ofengleitschienen | 127 |
| A.4.1.3.15 | Vorwärmvorrichtung für das Einsatzgut..... | 128 |
| A.4.1.3.16 | Wärmekonservierungskästen / Thermoabdeckung..... | 129 |
| A.4.1.3.17 | Heißeinsatz / Direktwalzen..... | 131 |
| A.4.1.3.18 | Endabmessungsnahes Gießen / Dünnbrammengießen | 134 |
| A.4.1.3.19 | Endabmessungsnahes Gießen/Vorprofil-Gießen (Beam Blank)..... | 138 |
| A.4.1.4 | Entzunderung | 138 |
| A.4.1.4.1 | Detektoren zur Positionsbestimmung des Walzgutes | 138 |
| A.4.1.4.2 | Verwendung von Hochdruck-Vorratstanks | 139 |
| A.4.1.5 | Stauchen /Kantenbearbeitung..... | 139 |
| A.4.1.5.1 | Automatische Breitenkontrolle mit Kurzhubkontrolle | 140 |
| A.4.1.6 | Vorstraße..... | 141 |
| A.4.1.6.1 | Prozessautomation | 141 |
| A.4.1.7 | Transport des vorgewalzten Materials zur Fertigstraße | 141 |
| A.4.1.7.1 | Coilbox | 141 |
| A.4.1.7.2 | Haspelofen | 142 |
| A.4.1.7.3 | Hitzeschilde an Schiebebühnen | 143 |
| A.4.1.7.4 | Erwärmen der Bandränder | 143 |
| A.4.1.8 | Walzen | 144 |
| A.4.1.8.1 | Schopfoptimierungssystem..... | 144 |
| A.4.1.8.2 | Schmiersystem der Arbeitswalzen..... | 145 |
| A.4.1.8.3 | (Beschleunigte) Bandkühlung zwischen den Gerüsten..... | 145 |
| A.4.1.8.4 | Bandzugkontrolle..... | 146 |
| A.4.1.8.5 | Bandprofil- und Planheitskontrolle..... | 146 |
| A.4.1.8.6 | Kühlung der Arbeitswalzen | 147 |
| A.4.1.8.7 | Automatisierung der Fertigwalzstraße (Prozess- und Basisautomation) | 148 |
| A.4.1.8.8 | Reduzierung der diffusen Emissionen/Entfernen von Oxidpartikeln | 148 |
| A.4.1.8.9 | Vermeidung von Verunreinigung mit Kohlenwasserstoffen | 150 |
| A.4.1.8.10 | Hydraulische Bandaufwickler mit Kontrollsystem..... | 150 |
| A.4.1.8.11 | Formkontrolliertes Walzen / Querschnittkontrolle | 151 |
| A.4.1.8.12 | Prozessgekoppelte Wärmebehandlung (beschleunigte Kühlung)..... | 151 |
| A.4.1.8.13 | Thermo-mechanisches Walzen | 152 |
| A.4.1.9 | Kühlstrecke | 152 |
| A.4.1.9.1 | Optimierte Wasserpumpen für Wasservorhänge | 152 |

| | | |
|------------|---|-----|
| A.4.1.10 | Nachgeschaltete Blechproduktion | 152 |
| A.4.1.10.1 | Staubabscheidung beim Egalisieren (Richten) | 152 |
| A.4.1.11 | Walzendreherei | 153 |
| A.4.1.11.1 | Gute Betriebspaxis in Walzendrehereien ('Good Operational Practice') | 153 |
| A.4.1.12 | Wasserbehandlung | 154 |
| A.4.1.12.1 | Reduzierung des Wasserverbrauchs und der Einleitungsmengen | 154 |
| A.4.1.12.2 | Behandlung von öl- und zunderhaltigem Prozesswasser | 155 |
| A.4.1.12.3 | Kühlwasserbehandlung | 160 |
| A.4.1.13 | Behandlung und Wiederverwertung von Abfällen/ Nebenprodukten | 160 |
| A.4.1.13.1 | Interne Wiederverwertung von trockenen oder entwässerten Oxiden | 160 |
| A.4.1.13.2 | Wiederverwertungstechnologien für ölhaltigen Walzzunder | 161 |
| A.4.2 | KALTWALZWERK | 163 |
| A.4.2.1 | Lagerung und Umschlag von Roh- und Hilfsstoffen | 163 |
| A.4.2.2 | Beizen | 163 |
| A.4.2.2.1 | Reduktion der Abwasservolumen und der Schadstoffbelastung | 163 |
| A.4.2.2.2 | Reduktion der Staubemissionen beim Abwickeln | 164 |
| A.4.2.2.3 | Mechanische Vorentzunderung | 164 |
| A.4.2.2.4 | Optimierte Spülpraktiken / Kaskadenspülung | 166 |
| A.4.2.2.5 | Beizen mit intensiver Badbewegung / Turbulenzbeizen | 166 |
| A.4.2.2.6 | Reinigung und Wiederverwendung von Beizflüssigkeiten | 167 |
| A.4.2.2.7 | Regenerierung von Salzsäure mittels Sprühröstverfahren | 168 |
| A.4.2.2.8 | Regenerierung von Salzsäure mittels Wirbelschichtverfahren | 170 |
| A.4.2.2.9 | Abwasserfreie Salzsäure-Bandbeizanlage | 170 |
| A.4.2.2.10 | Rückgewinnung von Schwefelsäure mittels Kühlkristallisation | 172 |
| A.4.2.2.11 | Regenerierung von Mischsäuren mittels Sprühröstverfahren | 173 |
| A.4.2.2.12 | Rückgewinnung von Mischsäure (HNO ₃ und HF) durch Ionenaustauschverfahren | 175 |
| A.4.2.2.13 | Rückgewinnung von Mischsäure (HNO ₃ und HF) durch Diffusionsdialyse | 175 |
| A.4.2.2.14 | Rückgewinnung von Mischsäure durch Eindampfverfahren | 176 |
| A.4.2.2.15 | Elektrolytisches Vorbeizen von hochlegierten Stählen | 177 |
| A.4.2.2.16 | Reinigung und Wiederverwendung von elektrolytischer Beizflüssigkeit | 178 |
| A.4.2.2.17 | Externe Wiederverwertung von verbrauchter Beizlösung | 178 |
| A.4.2.2.18 | Reduktion von Emissionen beim Beizen / geschlossene HCl- und H ₂ SO ₄ -Beiztanks mit Abgasreinigung | 179 |
| A.4.2.2.19 | Reduktion der Emissionen beim Beizen / geschlossene Mischsäurebeiztanks mit Abgasreinigung | 180 |
| A.4.2.2.20 | NO _x -Unterdrückung beim Beizen mit Mischsäure durch Zugabe von H ₂ O ₂ (oder Harnstoff) zum Beizbad | 181 |
| A.4.2.2.21 | Reduktion von NO _x aus Beizbädern durch selektive katalytische Reduktion | 182 |
| A.4.2.2.22 | Reduzierung von NO _x aus Beizbädern durch selektive nicht-katalytische Reduktion | 183 |
| A.4.2.2.23 | Salpetersäurefreies Beizen von rostfreiem Stahl | 183 |
| A.4.2.2.24 | Optimierter Walzölgebrauch für niedriglegierten Stahl und Kohlenstoffstahl | 183 |
| A.4.2.2.25 | Magnetische Pumpen (niedriglegierte Stähle und Kohlenstoffstahl) | 184 |
| A.4.2.2.26 | Erwärmung der Säure durch Wärmetauscher | 184 |
| A.4.2.2.27 | Erwärmung der Säure durch Tauchbrenner | 185 |
| A.4.2.2.28 | Behandlung von saurem Abwasser | 185 |
| A.4.2.3 | Walzen | 187 |
| A.4.2.3.1 | Kontinuierliches Walzen an Stelle von konventionellem diskontinuierlichem Walzen von niedriglegierten Stählen und Kohlenstoffstahl | 187 |
| A.4.2.3.2 | Beizanlage gekoppelt mit einem Tandemwalzwerk | 187 |
| A.4.2.3.3 | Optimierte Auswahl von Walzöl und Emulsionssystem | 188 |
| A.4.2.3.4 | Kontinuierliche Überwachung der Emulsionsqualität | 188 |
| A.4.2.3.5 | Vermeidung von Verunreinigungen | 189 |
| A.4.2.3.6 | Optimierter Emulsions-/Ölgebrauch | 189 |
| A.4.2.3.7 | Reinigung und Wiederverwendung von Emulsionen | 189 |
| A.4.2.3.8 | Behandlung von verbrauchten Emulsionen | 190 |
| A.4.2.3.9 | Absaugen von Öldämpfen und Abscheiden des Öls | 193 |
| A.4.2.3.10 | Kühlwasserkreisläufe / Spezielle Kühlwassersysteme | 194 |
| A.4.2.4 | Glühen | 195 |
| A.4.2.4.1 | Einsatz von Entfettungsbadkaskaden | 195 |

| | | |
|------------|---|-----|
| A.4.2.4.2 | Vorentfetten mit heißem Wasser | 195 |
| A.4.2.4.3 | Reinigung und Wiederverwendung von Entfettungsbädern | 195 |
| A.4.2.4.4 | Behandlung von verbrauchten Entfettungsbädern und von alkalischem Abwasser | 196 |
| A.4.2.4.5 | Absaugsysteme für Entfettungsanlagen | 197 |
| A.4.2.4.6 | Spezielle Kühlwassersysteme und Wiederverwendung des Wassers | 198 |
| A.4.2.4.7 | Haubenglühen unter 100 % Wasserstoff | 198 |
| A.4.2.4.8 | Kontinuierliches Glühen an Stelle von Haubenglühen | 198 |
| A.4.2.4.9 | Verbrennungsluftvorwärmung / Einsatz von Regenerativ- und Rekuperativbrennern in Glühöfen | 198 |
| A.4.2.4.10 | Reduktion von NO _x -Emission durch NO _x -arme Brenner | 199 |
| A.4.2.4.11 | Vorwärmen des Einsatzgutes | 200 |
| A.4.2.4.12 | Nutzung von Abwärme zum Erwärmen von Entfettungsbädern | 201 |
| A.4.2.5 | Anlassen | 201 |
| A.4.2.5.1 | Optimierung des Emulsionssystems | 201 |
| A.4.2.5.2 | Wechsel zu einem trockenen Dressierprozeß | 201 |
| A.4.2.5.3 | Reinigung der Dressieremulsion | 202 |
| A.4.2.5.4 | Reduktion von Öldämpfen und Staub | 202 |
| A.4.2.6 | Endbearbeitung | 203 |
| A.4.2.6.1 | Erfassen und Abscheiden der Ölnebel beim Einölen | 203 |
| A.4.2.6.2 | Elektrostatisches Einölen | 203 |
| A.4.2.6.3 | Optimiertes Sprühölen | 204 |
| A.4.2.6.4 | Staubreduzierung beim Egalisieren (Richten) und Schweißen | 204 |
| A.4.2.6.5 | Optimierte Endbearbeitung | 205 |
| A.4.2.7 | Walzendreherei | 205 |
| A.4.2.7.1 | Reinigung und Wiederverwendung von Schleifemulsionen | 205 |
| A.4.2.7.2 | Abgassystem (PRETEX/SBT) | 205 |
| A.4.2.7.3 | Reduktion und Recycling von Schrott | 205 |
| A.4.3 | DRAHTZIEHEREI | 206 |
| A.4.3.1 | Lagerung und Umschlag von Roh- und Hilfsstoffen | 206 |
| A.4.3.2 | Mechanisches Entzundern | 206 |
| A.4.3.2.1 | Externe Wiederverwertung von Zunder | 206 |
| A.4.3.3 | Chemisches Entzundern / Beizen von Walzdraht | 207 |
| A.4.3.3.1 | Optimaler Betriebsbereich für Salzsäurebeizen | 207 |
| A.4.3.3.2 | Absaugsysteme für Beizdämpfe | 207 |
| A.4.3.3.3 | Behandlung der Abluft von Beizbecken | 208 |
| A.4.3.3.4 | Beizkaskaden | 209 |
| A.4.3.3.5 | Minimierung der Badverschleppung beim Beizen | 209 |
| A.4.3.3.6 | Abtrennung und Wiederverwendung der freien Säure | 210 |
| A.4.3.3.7 | Regenerierung von verbrauchter Säure | 210 |
| A.4.3.3.8 | Verwertung von verbrauchter Säure als Sekundärrohstoff | 211 |
| A.4.3.3.9 | Minimieren des Spülwasserverbrauches durch Kaskadenspülung | 211 |
| A.4.3.4 | Strahlentzunderung: Trennung von Zunder und Strahlmittel | 212 |
| A.4.3.5 | Trockenziehen | 213 |
| A.4.3.5.1 | Reduktion der Emissionen von Ziehmaschinen/Behandlung der abgesaugten Luft | 213 |
| A.4.3.5.2 | Geschlossene Kühlwasserkreisläufe | 214 |
| A.4.3.6 | Nassziehen | 214 |
| A.4.3.6.1 | Geschlossene Kühlwasserkreisläufe | 214 |
| A.4.3.6.2 | Reinigung der Ziehmittel (Öl, Emulsionen) | 214 |
| A.4.3.6.3 | Behandlung von Ziehmittel-Abfällen: Öl und Ölemulsionen | 215 |
| A.4.3.6.4 | Behandlung von Ziehmittel-Abfällen: Seifenemulsionen | 215 |
| A.4.3.7 | Diskontinuierliches Glühen von Draht | 216 |
| A.4.3.7.1 | Verbrennen des ausgeblasenen Schutzgases | 216 |
| A.4.3.8 | Kontinuierliches Glühen von niedriggekohltem Draht | 216 |
| A.4.3.8.1 | Bleibad: gute Betriebsführung (‘Good Housekeeping’) | 216 |
| A.4.3.8.2 | Verwertung von bleihaltigen Abfällen | 217 |
| A.4.3.8.3 | Betrieb von Abschreckbädern und Behandlung von Abwasser aus Abschreckbädern von kontinuierlichen (inline) Glühöfen | 218 |
| A.4.3.9 | Kontinuierliche Glühöfen für Draht aus rostfreiem Stahl | 218 |
| A.4.3.9.1 | Verbrennen des ausgeblasene Schutzgases | 218 |
| A.4.3.10 | Patentieren/Perlitisieren | 218 |

| | | |
|------------|---|-----|
| A.4.3.10.1 | Optimierter Ofenbetrieb | 218 |
| A.4.3.10.2 | Bleibad: gute betriebsinterne Maßnahmen | 219 |
| A.4.3.10.3 | Verwertung von bleihaltigen Abfällen | 219 |
| A.4.3.10.4 | Betrieb von Abschreckbädern und Behandlung von Abwasser aus Abschreckbädern von Patentieranlagen | 219 |
| A.4.3.11 | Ölhärtung und Anlassen | 219 |
| A.4.3.11.1 | Verbrennen des ausgeblasene Schutzgases | 219 |
| A.4.3.11.2 | Absaugung von Öldämpfen aus Abschreckbädern und Abscheidung des Öls.... | 219 |
| A.4.3.12 | Wärmebehandlung von Draht (verschiedene Prozesse) | 220 |
| A.4.3.12.1 | Induktive Erwärmung des Drahtes | 220 |
| A.4.3.13 | Inline Beizen..... | 221 |
| A.5 | Beste Verfügbare Techniken für Warm- und Kaltumformung | 223 |
| A.5.1 | Warmwalzwerk | 224 |
| A.5.2 | Kaltwalzwerk | 229 |
| A.5.3 | Drahtzieherei | 234 |
| A.6 | Emerging Techniques for Hot and Cold Forming..... | 237 |
| A.6.1 | Hot Rolling Mill | 237 |
| A.6.1.1 | Scarfig and Grinding | 237 |
| A.6.1.2 | Reheating Furnace | 237 |
| A.6.1.2.1 | Flameless Burner..... | 237 |
| A.6.1.2.2 | Ultra Low-NOx Burner | 237 |
| A.6.1.2.3 | Water Injection..... | 237 |
| A.6.1.2.4 | Shell de-NOx Process | 238 |
| A.6.1.2.5 | Regenerative Active Coal Process | 238 |
| A.6.1.2.6 | Degussa H ₂ O ₂ Process..... | 238 |
| A.6.1.2.7 | Bio-de-NOx Process | 238 |
| A.6.1.3 | Descaling | 238 |
| A.6.1.3.1 | Rotor Descaling..... | 238 |
| A.6.1.4 | Hot Rolling and Water Treatment | 239 |
| A.6.1.4.1 | Endless Rolling | 239 |
| A.6.1.4.2 | Strip Casting Procedure..... | 240 |
| A.6.1.4.3 | By-product Recycling | 243 |
| A.6.2 | Cold Rolling Mill | 245 |
| A.6.2.1 | Pickling..... | 245 |
| A.6.2.1.1 | Hydro-abrasive Pre-descaling (Ishi Clean) | 245 |
| A.6.2.1.2 | Pre-descaling by Ferromagnetic Abrasive | 245 |
| A.6.3 | Wire Plant | 246 |
| A.7 | Abschiessende Bemerkungen | 247 |

List of figures

| | |
|--|-----|
| Figure A.1-1: Hot and Cold Formed Products covered by this BREF | 1 |
| Figure A.1-2: CR Strip production in 1994..... | 7 |
| Figure A.1-3: Slit strip production | 8 |
| Figure A.2-1: Overview of Hot Rolled Products..... | 12 |
| Figure A.2-2: Typical designs for Hot Strip Mills | 14 |
| Figure A.2-3: Typical STECKEL Mill configuration | 15 |
| Figure A.2-4: STECKEL Mill with coiling furnaces | 15 |
| Figure A.2-5: Planetary Mill (SENDZIMIR)..... | 16 |
| Figure A.2-6: Typical Plate Mill configuration..... | 17 |
| Figure A.2-7: Typical layout of a Wire Rod Mill | 18 |
| Figure A.2-8: Profiled rolls for sheet piling sections | 19 |
| Figure A.2-9: Universal stands for parallel flanged products..... | 20 |
| Figure A.2-10: Plant layout of a Heavy Section Mill..... | 20 |
| Figure A.2-11: Plant layout of a Heavy/Medium Section Mill for sheet piling | 21 |
| Figure A.2-12: Examples of beam blanks cross sections | 21 |
| Figure A.2-13: Mandrel mill | 22 |
| Figure A.2-14: Plug mill | 23 |
| Figure A.2-15: Flow sheet for continuous tube production..... | 24 |
| Figure A.2-16: Tube welding processes..... | 25 |
| Figure A.2-17: Pit furnace..... | 27 |
| Figure A.2-18: Pusher type furnace | 28 |
| Figure A.2-19: Walking beam furnace..... | 28 |
| Figure A.2-20: Typical design of rotary hearth furnace | 29 |
| Figure A.2-21: Roller arrangement of wire rod finishing section | 31 |
| Figure A.2-22: Different types of water cooling | 32 |
| Figure A.2-23: Example of a once through water system | 33 |
| Figure A.2-24: Example of semi-closed water circuit..... | 34 |
| Figure A.2-25: Example of closed circuit water system | 35 |
| Figure A.2-26: Water loops for hot strip rolling mill | 35 |
| Figure A.2-27: Use of water loops in a hot rolling mill | 36 |
| Figure A.2-28: Typical configurations of cold rolled strip mills..... | 39 |
| Figure A.2-29: Cold rolling process line with continuous annealing | 40 |
| Figure A.2-30: Schematic of a continuous pickling line | 41 |
| Figure A.2-31: Schematic of a hood-type annealing furnace | 46 |
| Figure A.2-32: Example of a continuous annealing furnace | 47 |
| Figure A.2-33: General emulsion flow..... | 50 |
| Figure A.2-34: Degreasing solution flow (continuous annealing line) | 51 |
| Figure A.2-35: Cooling water system for a cold mill..... | 52 |
| Figure A.2-36: Cooling water system for HCl-pickling and batch annealing | 52 |
| Figure A.2-37: Cooling water system for a continuous annealing line | 52 |
| Figure A.2-38: Production of low carbon galvanized wire | 54 |
| Figure A.2-39: Production of high carbon galvanized wire | 55 |
| Figure A.3-1: Input/output overview for hot rolling mills | 61 |
| Figure A.3-2: Sankey diagram for a typical reheat furnace as reported in [StTimes 6/93]..... | 64 |
| Figure A.3-3: Oily material balance of a typical steel mill as reported in [DFIU 96] | 68 |
| Figure A.3-4: Input/output overview for cold rolling mills..... | 73 |
| Figure A.3-5: Flow sheet for HCl pickling and acid regeneration | 75 |
| Figure A.3-6: Flow sheet for H ₂ SO ₄ pickling and regeneration | 77 |
| Figure A.3-7: Flow sheet for stainless steel pickling with HNO ₃ -HF acid (incl. recovery)..... | 79 |
| Bild A.4-1: Ablaufschema der Emissionsabscheidung bei Flämmanlagen (Beispiel mit Nasselektrofilter) | 106 |
| Bild A.4-2: Ablaufschema der Emissionsabscheidung bei Schleifanlagen | 108 |
| Bild A.4-3: Schematische Darstellung eines Abhitzeessels | 124 |
| Bild A.4-4: Typisches Schema einer Verdampfungskühlung für Ofengleitschienen..... | 127 |
| Bild A.4-5: Prinzip der Brammenvorwärmung mittels Abgas | 129 |
| Bild A.4-6: Änderung der Lagerung zur Erhöhung der Einsatztemperatur..... | 131 |
| Bild A.4-7: Materialfluss für Kalt- und Heißeinsatz | 132 |
| Bild A.4-8: Schema des CSP-Prozeß | 135 |
| Bild A.4-9: Schema des ISP-Prozeß..... | 135 |
| Bild A.4-10: Betrieb einer automatischen Breitenkontrolle | 140 |

| | |
|---|-----|
| Bild A.4-11: Haspelbox Anordnung..... | 142 |
| Bild A.4-12: Schopfoptimierungssystem..... | 144 |
| Bild A.4-13: Beispiel eines Wasserkreislaufes für ein Warmwalzwerk | 157 |
| Bild A.4-14: Behandlung von Rückspülwässern | 158 |
| Bild A.4-15: Unterschiedliche Beiztankvarianten | 167 |
| Bild A.4-16: Abhängigkeit der Spülwasserverwertung vom Eisengehalt..... | 171 |
| Bild A.4-17: Beispiel einer abwasserfreien HCl-Beize mit Säureregeneration | 172 |
| Bild A.4-18: Spaltsystem für verbrauchte Emulsion | 191 |
| Bild A.4-19: Fließbild für verbrauchte Entfettungslösung (Beispiel einer kontinuierlichen Glühlinie)..... | 196 |
| Figure A.6-1: Diagrammatic view of the endless hot strip rolling process..... | 239 |
| Figure A.6-2: Double-roller pilot plant..... | 240 |
| Figure A.6-3: Casting Pressing Rolling (CPR) pilot plant..... | 241 |

List of tables

| | |
|---|-----|
| Table A.1.1: Production of Flat Products in EU 15 in 1996 | 2 |
| Table A.1.2: Size distribution of Flat Product manufacturing facilities | 2 |
| Table A.1.3: Production of Long Products in EU 15 in 1996 | 3 |
| Table A.1.4: Size distribution of Long Product manufacturing facilities | 3 |
| Table A.1.5: Steel Tube production, number of plants and employees | 4 |
| Table A.1.6: Number and size of tube plants in 1994 | 5 |
| Table A.1.7: CR Sheet and Strip production in 1996 | 5 |
| Table A.1.8: Number and nominal capacity of CR Mills | 6 |
| Table A.1.9: Distribution and average company size of Cold Rolling Strip plants | 6 |
| Table A.1.10: Production of CR strip and slit strip | 7 |
| Table A.1.11: Wire drawing industry in the EU | 9 |
| Table A.2.1: Semi-finished product mills | 13 |
| Table A.3.1: Consumption and emission levels for surface preparation | 62 |
| Table A.3.2: Consumption and emission levels for reheating/heat treatment furnaces | 65 |
| Table A.3.3: Consumption and emission levels for descaling | 66 |
| Table A.3.4: Consumption and emission levels for hot rolling | 67 |
| Table A.3.5: Consumption and emission levels of the water treatment plant | 69 |
| Table A.3.6: Waste generated in hot rolling mills and utilisation rates | 70 |
| Table A.3.7: Consumption and emission levels for HCl pickling plants (incl. regeneration) | 76 |
| Table A.3.8: Consumption and emission levels for waste water treatment in HCl-pickling plants | 77 |
| Table A.3.9: Consumption and emission levels for H ₂ SO ₄ pickling plants (incl. regeneration) | 78 |
| Table A.3.10: Consumption and emission levels for waste water treatment in H ₂ SO ₄ pickling plants | 78 |
| Table A.3.11: Consumption and emission levels for mixed acid pickling and recovery | 80 |
| Table A.3.12: Consumption and emission levels from tandem mills with emulsion system | 81 |
| Table A.3.13: Consumption and emission levels from reversing mills | 82 |
| Table A.3.14: Consumption and emission levels from reversing mills | 82 |
| Table A.3.15: Consumption and emission levels from degreasing | 83 |
| Table A.3.16: Consumption and emission levels from batch annealing | 83 |
| Table A.3.17: Consumption and emission levels from continuous annealing | 84 |
| Table A.3.18: Consumption and emission levels of continuous annealing furnaces | 85 |
| Table A.3.19: Consumption and emission levels from Pickling and annealing of high alloy steel | 86 |
| Table A.3.20: Consumption and emission levels from tempering | 87 |
| Table A.3.21: Consumption and emission levels from finishing | 87 |
| Table A.3.22: Consumption and emission levels from the roll shop | 88 |
| Table A.3.23: Consumption and emission levels from hydraulic fluid and lubricant systems | 88 |
| Table A.3.24: Waste water discharge from cold rolling mills | 89 |
| Table A.3.25: Waste generated in cold rolling mills and utilisation rates | 91 |
| Table A.3.26: Input/Output balance for a wire mill | 93 |
| Table A.3.27: Consumption and emission levels for mechanical descaling | 94 |
| Table A.3.28: Consumption and emission levels for chemical descaling | 95 |
| Table A.3.29: Consumption and emission levels for the application of soap carrier | 96 |
| Table A.3.30: Consumption and emission levels for dry drawing | 96 |
| Table A.3.31: Consumption and emission levels for wet drawing | 97 |
| Table A.3.32: Consumption and emission levels for bell and pot furnaces | 99 |
| Table A.3.33: Consumption and emission levels for lead baths | 100 |
| Table A.3.34: Consumption and emission levels for in-line HCl pickling | 100 |
| Table A.3.35: Consumption and emission levels for patenting | 101 |
| Table A.3.36: Qualitative input / output balance for oil hardening | 101 |
| Table A.3.37: Qualitative input / output balance for annealing of stainless steel | 102 |
| Table A.3.38: Qualitative input / output balance for stress relieving | 102 |
| Tabelle A.4.1: Betriebsdaten und erzielbare Staubemissionswerte für Flämmanlagen | 107 |
| Tabelle A.4.2: Betriebsdaten und erzielbare Staubemissionswerte für Schleifmaschinen | 108 |
| Tabelle A.4.3: Vergleich der Flämmanteile mit/ohne CAQC | 109 |
| Tabelle A.4.4: Typische erreichbare Reduktionen und Kosten für Ofenautomatisierung | 114 |
| Tabelle A.4.5: Typische erreichbare Reduktionen und Kosten für Regenerativsysteme | 117 |
| Tabelle A.4.6: Typische erreichbare Reduktionen und Kosten für Rekuperatoren und Rekuperativbrenner | 117 |
| Tabelle A.4.7: Typische erreichbare Reduktionen und Kosten für NO _x -arme Brenner | 119 |
| Tabelle A.4.8: Typische erreichbare Reduktionen und Kosten für Abhitzeessel | 125 |
| Tabelle A.4.9: Typische erreichbare Reduktionen und Kosten für Verdunstungskühlung von Ofengleitschienen | 128 |

| | |
|--|-----|
| Tabelle A.4.10: Einfluss von Heißeinsatz auf Brennstoffverbrauch und Verweildauer | 133 |
| Tabelle A.4.11: Investitionskosten für Heißeinsatz | 134 |
| Tabelle A.4.12: Dünnbrammengießanlagen (im Juli 1995)..... | 136 |
| Tabelle A.4.13: Vergleich der Verbrauchsdaten von konventioneller Produktion und Dünnbrammenproduktion..... | 137 |
| Tabelle A.4.14: Erreichte Emissionswerte und Betriebsdaten für Oxidabscheidsysteme..... | 149 |
| Tabelle A.4.15: Typische Reduktion der diffusen Emissionen durch Wassersprühnebel | 149 |
| Tabelle A.4.16: Typische erreichbare Ablaufwerte für verschiedene Abwasserbehandlungssysteme | 154 |
| Tabelle A.4.17: Geschätzte Kosten für verschiedene Abwasserbehandlungssysteme..... | 155 |
| Tabelle A.4.18: Schadstoffkonzentration im Wasserkreislauf..... | 156 |
| Tabelle A.4.19: Ablaufkonzentrationen der Behandlung von Rückspülwässern..... | 158 |
| Tabelle A.4.20: Schadstoffreduktion bei verschiedenen Abwasserbehandlungen..... | 159 |
| Tabelle A.4.21: Mit Gewebefiltern erzielte Staubemissionswerte bei Strahlentzunderungsanlagen | 165 |
| Tabelle A.4.22: Verbrauchs- und Emissionswerte für HCl-Sprühröstung..... | 169 |
| Tabelle A.4.23: Luftemissionen aus der HCl-Sprühröstung..... | 169 |
| Tabelle A.4.24: Verbrauchs- und Emissionswerte für H ₂ SO ₄ -Vakuumkristallisation..... | 173 |
| Tabelle A.4.25: Luftemissionen aus der H ₂ SO ₄ -Vakuumkristallisation | 173 |
| Tabelle A.4.26: Verbrauchs- und Emissionswerte für Mischsäureregeneration mit Sprühröstung | 174 |
| Tabelle A.4.27: Verbrauchs-/Emissionswerte für Mischsäurerückgewinnung mit Ionentauscher | 175 |
| Tabelle A.4.28: Verbrauchs- und Emissionswerte für Mischsäurerückgewinnung mittels Eindampfung..... | 177 |
| Tabelle A.4.29: Mit Absorptionstürmen erzielte Emissionswerte für HCl-Beizen..... | 179 |
| Tabelle A.4.30: Mit Absorptionstürmen erzielte Emissionswerte für H ₂ SO ₄ -Beizen..... | 180 |
| Tabelle A.4.31: Geschätzte Kosten für Gegenstrom-Füllkörperwäscher..... | 180 |
| Tabelle A.4.32: Mittels H ₂ O ₂ Injektion erreichbare Emissionswerte | 182 |
| Tabelle A.4.33: Schadstoffkonzentrationen im Abwasser von HCl-Beizen und Regenerierungsanlagen..... | 186 |
| Tabelle A.4.34: Schadstoffkonzentrationen im Abwasser von HCl-Beizen und Regenerierungsanlagen..... | 186 |
| Tabelle A.4.35: Schadstoffkonzentrationen im Abwasser von H ₂ SO ₄ -Beizen und Regenerierungsanlagen | 186 |
| Tabelle A.4.36: Betriebsdaten für elektrolytische Emulsionsspaltung | 192 |
| Tabelle A.4.37: Erreichbare Emissionswerte für Emulsionsdampfabscheidung in Walzwerken | 193 |
| Tabelle A.4.38: Verbrauchs- und Emissionswerte für das Kühlwassersystem eines Tandemwalzwerkes | 194 |
| Tabelle A.4.39: Betriebs- und Abwasserdaten für Entfettungsbadreinigung mittels Ultrafiltration..... | 196 |
| Tabelle A.4.40: Betriebs- und Abwasserdaten für die Behandlung von basischem Abwasser..... | 197 |
| Tabelle A.4.41: Erreichbare Emissionswerte für NO _x -arme Brenner in Haubenglühöfen..... | 200 |
| Tabelle A.4.42: Erreichbare Emissionswerte für NO _x -arme Brenner in Durchlaufglühöfen | 200 |
| Tabelle A.4.43: Erreichbare Emissionswerte für Gewebe-Tröpfchenabscheider | 202 |
| Table A.6.1: Comparison of selected parameters of different casting technologies | 240 |
| Table A.6.2: Development projects in strip casting..... | 241 |

PART A
Hot and Cold Forming
(Rolling and Drawing of Steel)

A.1 GENERAL INFORMATION ON HOT AND COLD FORMING

The hot and cold forming part of the ferrous metal processing sector comprises different manufacturing methods, like hot rolling, cold rolling and drawing of steel. A great variety of semi-finished and finished products with different lines of production is manufactured.

Literature dealing with the ferrous metals sector uses different ways of splitting and structuring the sector and for delivering data. Some reports distinguish with regard to the forming process: hot - cold; or with regard to the shape of the final product: flat - long.

Others (e.g. NACE ¹) separate in groups: iron and steel production (including most of the hot and cold rolled products as well as continuous coated strip), manufacture of steel tubes and 'other first processing of steel' (cold drawing, cold rolling of narrow strip, wire drawing etc.).

To put together general information on the sector, statistical data (productivity, number/ size of plants, distribution etc.) and economic information is difficult as most of the available sources for data use different basis and different splitting of the sector, thus making it impossible to compare the given data.

To present the general information on the hot and cold forming sector in this BREF, an outline in accordance with the manufactured products; as is shown in Figure A.1-1, was chosen.

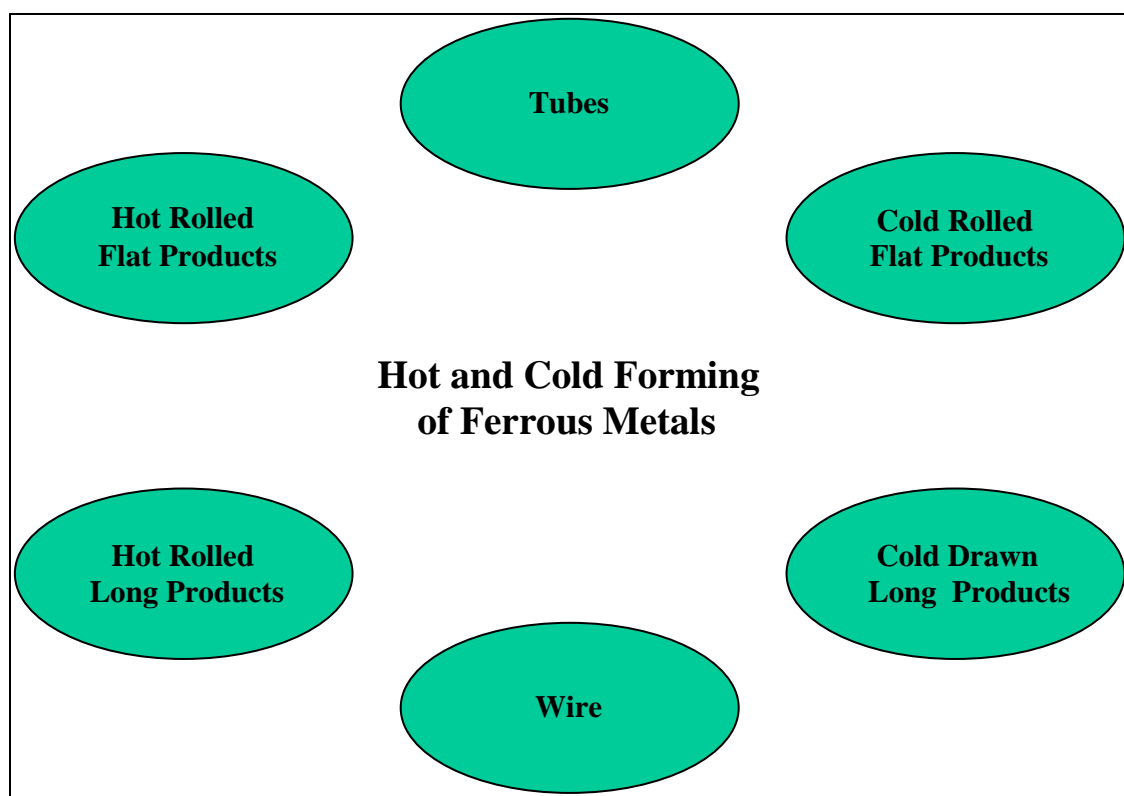


Figure A.1-1: Hot and Cold Formed Products covered by this BREF

¹ General industrial classification of economic activities within the European Community

A.1.1 Hot Rolled Flat Products

The total production of hot rolled (HR) products in the EU decreased from 131.7 million tonnes in 1994 [EGKS95] to 127.8 million tonnes in 1996 [Stat97]. Roughly, 62 % of these HR products fall into the category: flats with an annual production of 79.2 million tonnes. Table A.1.1 presents production data for individual flat products for each Member State in 1996.

| | HR Wide Flats [1000 t] | HR Narrow Strip [1000 t] | HR Wide Strip [1000 t] | HR Plate [1000 t] | Total HR Flat Products [1000 t] |
|--------------------|----------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|---|
| Austria | 0 | 0 | 2621 | 340 | 2961 |
| Belgium | 0 | 0 | 9350 | 566 | 9916 |
| Denmark | 0 | 0 | 0 | 388 | 388 |
| Finland | 0 | 0 | 1670 | 576 | 2246 |
| France | 1 | 0 | 9871 | 845 | 10717 |
| Germany | 103 | 623 | 19138 | 2748 | 22612 |
| Greece | 0 | 9 | 346 | 4 | 359 |
| Ireland | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Italy | 185 | 48 | 8061 | 1385 | 9679 |
| Luxembourg | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Netherlands | 0 | 0 | 4136 | 15 | 4151 |
| Portugal | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Sweden | 46 | 32 | 2832 | 569 | 3479 |
| Spain | 0 | 190 | 3385 | 575 | 4150 |
| UK | 88 | 145 | 7396 | 958 | 8587 |
| Total | 423 | 1047 | 68806 | 8969 | 79245 |

Reference year 1996

Table A.1.1: Production of Flat Products in EU 15 in 1996
[Stat97]

Regarding the total production of HR flats, Germany is the largest manufacturer with more than double the production of the follow-up producers (France, Belgium, Italy and UK). The vast majority of HR flat products is wide strip.

Beginning of 1993 74 production units for flats were in operation in EU 12. Number and size of these plants are given in Table A.1.2.

| | Total number of plants | Total average hourly technical capacity [t/h] | Number of plants with an average hourly technical capacity over 20t/h |
|-------------------------------------|-------------------------------|--|--|
| Narrow Strip Mills | 17 | 45 | 15 |
| Wide Strip Mills | 25 | 474 | 25 |
| Heavy and Medium Plate Mills | 32 | 109 | 23 |
| Sheet Mills | 7 | 12 | |
| Universal Flat Mill | 2 | 31 | |
| Re-rolling Mills for Hot Wide Strip | 8 | 677 | |

Table A.1.2: Size distribution of Flat Product manufacturing facilities
[EUROSTAT]

A.1.2 Hot Rolled Long Products

The remaining 38 % of HR products are categorized as long products. Production figures for all Members States are given in Table A.1.3.

| | Track Material [1000 t] | Heavy sections/ profiles [1000 t] | Reinforcing Steel Bars [1000 t] | Merchant Bars [1000 t] | Wire rod [1000 t] | HR Long Products [1000 t] |
|--------------------|----------------------------|---|---------------------------------------|------------------------------|----------------------|---------------------------------|
| Austria | 238 | 0 | 159 | 90 | 389 | 876 |
| Belgium | 0 | 61 | 8 | 174 | 805 | 1048 |
| Denmark | 0 | 0 | 58 | 158 | 0 | 216 |
| Finland | 1 | 0 | 91 | 210 | 294 | 596 |
| France | 255 | 303 | 923 | 1215 | 1766 | 4462 |
| Germany | 243 | 1914 | 1566 | 1287 | 5268 | 10278 |
| Greece | 0 | 0 | 635 | 56 | 197 | 888 |
| Ireland | 0 | 311 | 0 | 0 | 0 | 311 |
| Italy | 106 | 927 | 3725 | 3538 | 3270 | 11566 |
| Luxembourg | 55 | 1255 | 282 | 260 | 463 | 2315 |
| Netherlands | 0 | 0 | 453 | 0 | 152 | 605 |
| Portugal | 0 | 0 | 523 | 0 | 138 | 661 |
| Sweden | 48 | 17 | 128 | 587 | 107 | 887 |
| Spain | 64 | 1180 | 2315 | 1381 | 1883 | 6823 |
| UK | 211 | 1951 | 650 | 2071 | 2147 | 7030 |
| Total | 1221 | 7919 | 11516 | 11027 | 16879 | 48562 |

Table A.1.3: Production of Long Products in EU 15 in 1996
[Stat97]

The two major manufacturing countries are Italy and Germany followed by UK and Spain. The largest part of the long products sector in tonnage terms is the production of wire rod which stands for roughly a third of the total production followed by reinforcing bars and merchant bars with an approximate share of one quarter of the production each.

Table A.1.4 compiles the size distribution for the long product manufacturing facilities. In 1993 a total of 306 units were in operation.

| | | | | | | | | | |
|--|------|---------|---------|---------|---------|-----------|-----------|-------|-------|
| Hourly technical capacity (HTC) [t/h] | < 20 | 20 - 39 | 40 - 59 | 60 - 79 | 80 - 99 | 100 - 119 | 120 - 139 | >=140 | Total |
| Long Products* | 89 | 56 | 53 | 44 | 28 | 14 | 10 | 12 | 306 |
| Heavy Sections only | 3 | 2 | 5 | 4 | 3 | 6 | 1 | 3 | 27 |
| Wire Rod only | 4 | 7 | 7 | 8 | 5 | 3 | 2 | 3 | 39 |
| Wire rod + reinforcing bars in coils | 0 | 3 | 3 | 2 | 4 | 0 | 4 | 3 | 19 |
| HTC [t/h] | < 30 | 30 - 49 | 50 - 69 | 70 - 89 | >=90 | | | | Total |
| Heavy Sections + Merchant Bars | 3 | 2 | 4 | 3 | 1 | | | | 13 |
| HTC [t/h] | < 20 | 20 - 39 | 40 - 59 | 60 - 79 | 80 - 89 | >=90 | | | Total |
| Merchant Bars only | 55 | 12 | 12 | 7 | 2 | 1 | | | 89 |
| HTC [t/h] | < 20 | 20-39 | 40 - 59 | 60 - 79 | 80 - 99 | 100 - 149 | | | Total |
| Merchant Bars + Reinforcing Bars in length | 3 | 5 | 4 | 2 | 7 | 2 | | | 23 |

*except extrusion presses, forging machinery and sheet piling profiling lines.

Table A.1.4: Size distribution of Long Product manufacturing facilities
[EUROSTAT]

A.1.3 Tubes

With a production accounting for 20.9 % of the world's total production, the EU is the largest manufacturer of steel tubes followed by Japan and the U.S. The European steel tube industry has a highly concentrated structure. Five countries - Germany, Italy, France, United Kingdom and Spain - account for roughly 90 % of the total EU production. In some countries, a single company can account for 50 % or more of the national output. In addition to the major integrated steel tube manufacturers (mainly producing welded tubes), there are a relatively large number of small and medium-sized firms that are independent. Some manufacturers, often small in tonnage terms, operating in high value added markets, concentrate on the manufacture of special dimensions and grades of tubes according to particular customer specifications. At the end of 1994, there were 280 production units in the EU belonging to an estimated 245 enterprises. Of these, 67 were specialised in cold drawing of seamless or welded tubes. [Pan97]

Statistical information from the European Steel Tube Association -for 1994 and the EU 12 - refer to 252 production sites belonging to estimated 193 companies. [CEAM]

Steel tubes cover three product categories, which differ considerably in manufacturing process, raw materials, and investment requirements. These categories are classified as:

- Seamless tubes.
- Welded steel tubes of circular cross-section over 406.4 mm in outside diameter.
- Welded steel tubes of circular cross -section up to and including 406.4 mm in outside diameter together with welded steel tubes of non-circular cross-section of any perimeter.

It should be noted that sometimes tubes of different categories (e.g. seamless and welded tubes) and of different grade (e.g. commercial grade, high quality) are manufactured in the same mill.

About 26.4 % of the tubes produced are seamless tubes, of the remaining 73.6 % welded tubes about 18.9 % are of large diameter. The major part of the total steel tube sector is small diameter tubes with a share of 54.7 %. [CEAM]

Table A.1.5 shows the steel tube production and number of sites and number of employees for individual Member States.

| | Seamless Steel Tubes [1000 t] ¹ | Welded Steel Tubes [1000 t] ¹ | Total Steel Tubes [1000 t] ¹ | Number of Production sites ² | Number of Employees ² |
|--------------------|---|---|--|---|----------------------------------|
| Austria | 234 | 255 | 489 | N/A | N/A |
| Belgium | --- | 118 | 118 | 3 | 554 |
| Denmark | --- | 60 | 60 | 4 | 1100 |
| Finland | --- | 330 | 330 | N/A | N/A |
| France | 566 | 834 | 1400 | 32 | 8785 |
| Germany | 1295 | 1991 | 3286 | 65 | 22774 |
| Greece | N/A | N/A | N/A | 26 | 840 |
| Ireland | N/A | N/A | N/A | 1 | 45 |
| Italy | 711 | 2508 | 3219 | 49 | 9050 |
| Luxembourg | --- | 95 | 95 | N/A | N/A |
| Netherlands | --- | 393 | 393 | 5 | 775 |
| Portugal | --- | --- | --- | 2 | 380 |
| Sweden | 131 | 90 | 221 | N/A | N/A |
| Spain | 242 | 662 | 904 | 29 | 4200 |
| UK | 73 | 1215 | 1288 | 36 | 6325 |
| Total | 3252 | 8551 | 11803 | 252 | 54828 |

¹ reference year 1996

² reference year 1994

Table A.1.5: Steel Tube production, number of plants and employees
[CEAM]

As can be seen in Table A.1.6, welded steel tube producing plants are predominantly small and medium sized plants with only 22 out of 161 plants having more than 500 employees. With seamless tube producing plants this effect is not as obvious, as 13 out of 32 plants can be characterized as large plants.

| | Number of Companies | | | | Total |
|--|-------------------------------|------------------------|--------------|----------|-------|
| | Small Plants ($< 100^*$) | Medium (100 - 499*) | Large | | |
| | | | (500 - 999*) | (>1000*) | |
| Seamless tubes | 5 | 14 | 6 | 7 | 32 |
| Welded Steel Tubes: | 78 | 61 | 14 | 8 | 161 |
| Welded Tubes OD > 406.6mm | 6 | 17 | 2 | 2 | 27 |
| Welded Tubes OD \leq 406.4mm | 72 | 44 | 12 | 6 | 134 |
| Total | 83 | 75 | 20 | 15 | 193 |

*Number of Employees

Table A.1.6: Number and size of tube plants in 1994
[CEAM]

A.1.4 Cold Rolled Flat Products

The total production of cold rolled products in 1994 was 39.7 million tonnes in EU 15. Production of stainless and electrical sheet stood at 2.3 and 1.14 million tonnes respectively, representing 6.4 % and 3.2 % of the total. [EGKS95]

Cold rolled wide strip

Cold rolled sheets and plates production was 39.6 millions tonnes in 1996. [EUROFER CR] Table A.1.7 gives the production of cold rolled sheet and strip for individual Member States. The number and production capacity for different cold rolling mills in the EU is shown in Table A.1.8.

| | Production of Cold Rolled Sheet and Strip [1000 t] |
|--------------------|---|
| Austria | 1289 |
| Belgium | 3852 |
| Denmark | 0 |
| Finland | 890 |
| France | 6296 |
| Germany | 10615 |
| Greece | 380 |
| Ireland | 0 |
| Italy | 4271 |
| Luxembourg | 336 |
| Netherlands | 2088 |
| Portugal | 202 |
| Sweden | 1174 |
| Spain | 3093 |
| UK | 4026 |
| Total | 38512 |

Table A.1.7: CR Sheet and Strip production in 1996
[Stat97]

| | Number of Mills | Average Hourly Technical capacity [t/h] | Scheduled for Close-down after 1993 |
|--|------------------------|--|--|
| Wide Strip Tandem Mills | 44 | 138 | 2 |
| Wide Strip Reversing Quatro High Mills | 36 | 31 | -- |
| Wide Strip Multiple-Cylinder Cold Mills | 43 | 16 | -- |
| Skin Pass Mills | 91 | 63 | 4 |

Table A.1.8: Number and nominal capacity of CR Mills [EUROSTAT]

Cold rolled (narrow) strip

The number of companies declined from 166 in 1989 to 141 in 1995 with 61 plants in Germany, 22 in Italy, 16 in UK, 15 in Belgium/Luxembourg, 13 in France, 10 in Spain, 2 in Greece, 1 in Portugal and 1 in Netherlands. Production in the EU was 2.98 million t in 1994. [Pan97]

Cold rolled strip production can be divided into different production sectors: cold rolling narrow hot strip with a width of less than 500 mm (further referred to as CR strip) and cold rolling wide hot rolled sheet and subsequent slitting (further referred to as slit strip). Around two thirds of the total narrow strip requirement in the EU is produced by slitting wide sheet. [Bed95]

The cold rolled strip industry in the EU (15) is both concentrated and fragmented. The largest 10 companies account for 50 % of the production while another 140 companies account for the remaining 50 %. The structure of the sector is marked by national differences in company size and industry concentration. For example in France, small companies are producing specialist high value strip products whilst in Spain a significant number of larger companies is producing lower value strip. Most of the largest companies are situated in Germany, which is dominating the market with about 57 % of the EU (15) production (1.57 million tonnes in 1994). The majority of companies, however, can be classified as small or medium-sized enterprises. [Bed95]

The distribution and average size of companies in the EU is given in Table A.1.9.

| | Number of CR Strip Producers | Average Production per Company [1000 t] | Average Number of Employees |
|-----------------------|-------------------------------------|--|------------------------------------|
| Germany | 60 | 26 | 167 |
| Italy | 22 | 18 | 58 |
| UK | 16 | 13 | 73 |
| Spain | 10 | 18 | 80 |
| France | 13 | 7 | 80 |
| Rest of the EU | 30 | 11 | 70 |
| Total EU (15) | 151 | 18 | 109 |

Reference year 1994

Table A.1.9: Distribution and average company size of Cold Rolling Strip plants [Bed95]

The production of cold rolled strip in EU (15) for 1994 was estimated to be 2.77 million tonnes with

- 2.09 million tonne of non-alloy steel strips (C-content < 0.25 %)
- 0.46 million tonne of non-alloy steel strips (C-content > 0.25 %)
- 0.12 million tonnes of coated steel strip.
- 0.10 million tonnes of HSS and other alloy strips.

A breakdown of the total strip production (CR rolled strip and slit strip) by countries is given in Table A.1.10, Figure A.1-2 and Figure A.1-3.

| | CR Strip Production [1000 t] | Slit Strip Production [1000 t] | Total Strip production [1000 t] |
|--------------------|---------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| Germany | 1570 | 1950 | 3520 |
| Italy | 390 | 900 | 1290 |
| UK | 210 | 500 | 710 |
| Spain | 180 | 330 | 510 |
| France | 90 | 900 | 990 |
| Rest of EU: | 320 | 970 | 1290 |
| Sweden | 140 | | |
| Benelux | 100 | | |
| Greece | 30 | | |
| Portugal | 30 | | |
| Finland | 10 | | |
| Austria | 10 | | |
| Total | 2760 | 5550 | 8310 |

Reference year 1994

Table A.1.10: Production of CR strip and slit strip
[Bed95]

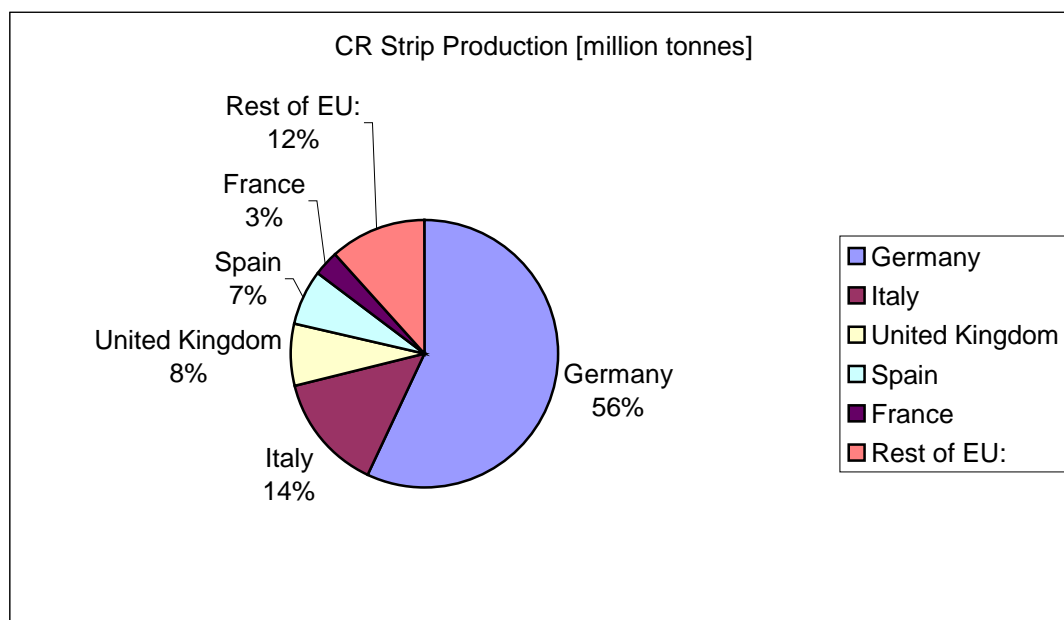


Figure A.1-2: CR Strip production in 1994
[Bed95]

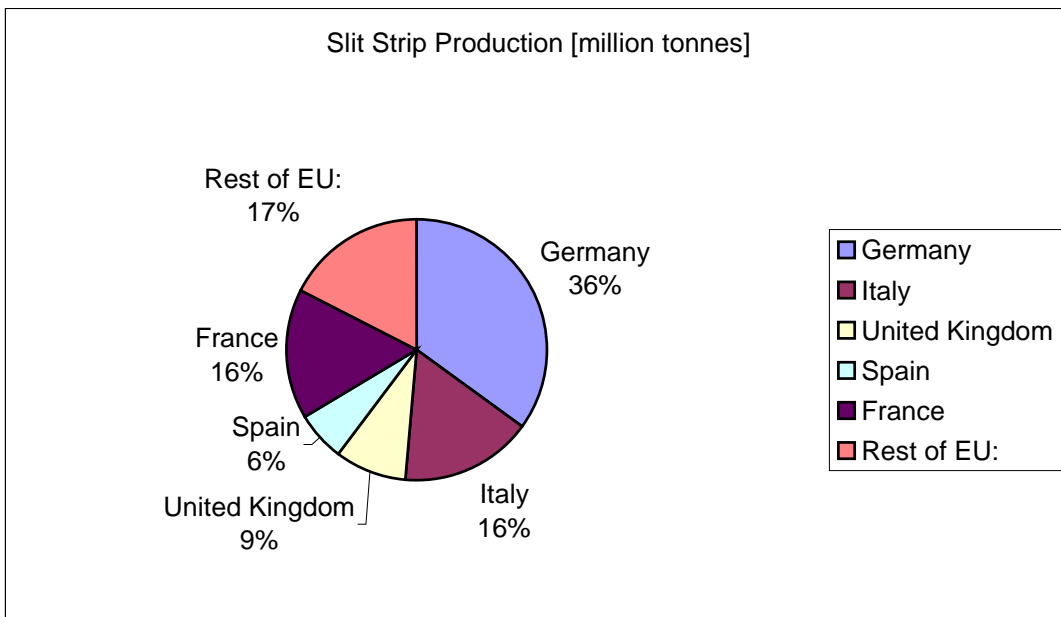


Figure A.1-3: Slit strip production
[Bed95]

A.1.5 Cold Drawn Long Products/ Bright Steel Bars

The production of bright steel bars in the EU was about 2.4 million tonnes in 1994. The number of companies declined from 154 in 1988 to 130 in 1995 with a number of 46 companies in Germany, 26 in Spain, 25 in Italy, 15 in United Kingdom, 14 in France, 2 in Portugal, 1 in Denmark and 1 in Belgium. Bright steel bars are used by industries such as the manufacture of motor vehicles, machinery, electrical goods and other industries, where high quality basic material is compulsory. [Pan97]

A.1.6 Wire

The European Union has the world largest wire drawing industry, followed by Japan and North America. It produces about 6 million tonnes of wire per year. Including the various wire products, like barbed wire, grill, fencing, netting, nails etc, the production of the sector reaches more than 7 million tonnes per year. The European wire drawing industry is characterised by a large number of medium sized, specialised companies with an average of 121 employees and an annual turnover of ECU 13.7 million per company. The industry's output, however, is dominated by a few large producers. It is estimated that about 5 % of the companies account for 70 % of the industry's output (25 % of the companies for 90 %).

Over the past 10 years, independent wire drawing companies have become increasingly vertically integrated. Downstream wire drawing and producing finished wire products have shown a high degree of integration, but also upstream there has been some integration between steel making and wire rod producing industries and wire drawing. Approximately 6 % of the wire drawers in Europe are integrated producers representing about 75 % of the total production of steel wire [C.E.T].

The largest producer of steel wire is Germany with 32 % of the wire production followed by Italy (approx. 22 %), UK, Benelux (mainly Belgium), France and Spain. Other Member States which have a small wire drawing industry are Sweden, Austria, Greece and Portugal. The

distribution of wire drawing installations in EU, size and number of plants for individual Member States is given in Table A.1.11.

| | Wire Production [1000 t] ¹ | Wire Products [1000 t] ¹ | Number of plants ² | Average number of employees per plant ² |
|-----------------|--|--|----------------------------------|---|
| Austria | 120 | 115 | 2 | N/A. |
| Benelux | 619 | 246 | 20 | 325 |
| Denmark | N/A. | N/A. | N/A. | N/A. |
| Finland | N/A. | N/A. | N/A. | N/A. |
| France | 406 | 102 | 36 | 136 |
| Germany | 1908 | 89 | 85 | 125 |
| Greece | 140 | 60 | 2 | N/A. |
| Ireland | N/A. | N/A. | N/A. | N/A. |
| Italy | 1250 | 300 | 74 | 58 |
| Portugal | 82 | 30 | 2 | N/A. |
| Sweden | 135 | 63 | 11 | 85 |
| Spain | 463 | 138 | 26 | N/A. |
| UK | 735 | 105 | 25 | 110 |
| Total | 5858 | 1248 | 283 | 121 |

¹ reference year 1996

² reference year 1994

**Table A.1.11: Wire drawing industry in the EU
[C.E.T.] [Euro-Strategy]**

A.2 APPLIED PROCESSES AND TECHNIQUES IN HOT AND COLD FORMING

Hot and cold forming activities covered in this BREF are hot rolling, cold rolling and drawing of steel.

A.2.1 Hot Rolling Mills

A.2.1.1 Process Overview

In hot rolling the size, shape and metallurgical properties of the steel slabs, blooms, billets or ingots are changed by repeatedly compressing the hot metal (temperature ranging from 1050 to 1300 C°) between electrically powered rollers. The steel **input** for hot rolling differs in form and shape, depending on the process route and on the product to be manufactured:

Cast ingots, predominantly with square cross section, are used for the manufacture of slabs and blooms on slabbing-/ blooming mills. Slabs and blooms are further processed to plates or strips on other rolling mills. Nowadays, the use of cast ingots and slabbing/blooming is decreasing as continuous casting has made this step obsolete. Approximately 93.7 percent (1995) of the crude steel produced in Europe is cast continuously into semi-finished products such as slabs, blooms or billets. Only a minor part is cast into discrete moulds to produce ingots for some special products (e.g. heavy plates).

Slabs (400 up to 2500 mm wide and 40 to 500 mm thick) are semi-finished, continuous cast products for the rolling of flat products.

Billets (of square or rectangular shape with cross sections of 2500 mm² to 14400 mm² (50 x 50 mm to 120 x 120 mm)) and **blooms** (of square or rectangular shape with cross sections of 14000 mm² up to approx. 100000 mm² (120 x 120 mm up to 250 x 400 mm)) are semi-finished continuous cast products used for the rolling of long products.

Beam blanks (with dimensions of 170 x 240 mm up to 500 x 1120 mm) are continuously cast to near net shape. Beam blanks are used for rolling of long products. [EUROFER HR]

Hot rolling mills usually comprise the following process steps:

- Conditioning of the input (scarfing, grinding).
- Heating to rolling temperature.
- Descaling.
- Rolling (roughing including width reduction, rolling to final dimension and properties).
- Finishing (trimming, slitting, cutting).

Products obtained from hot rolling are usually classified in two basic types according to their shape: flat and long products. Tubes, are also covered by the term 'long product' in this document.

Figure A.2-1 shows an overview of products manufactured for various purposes and applications.

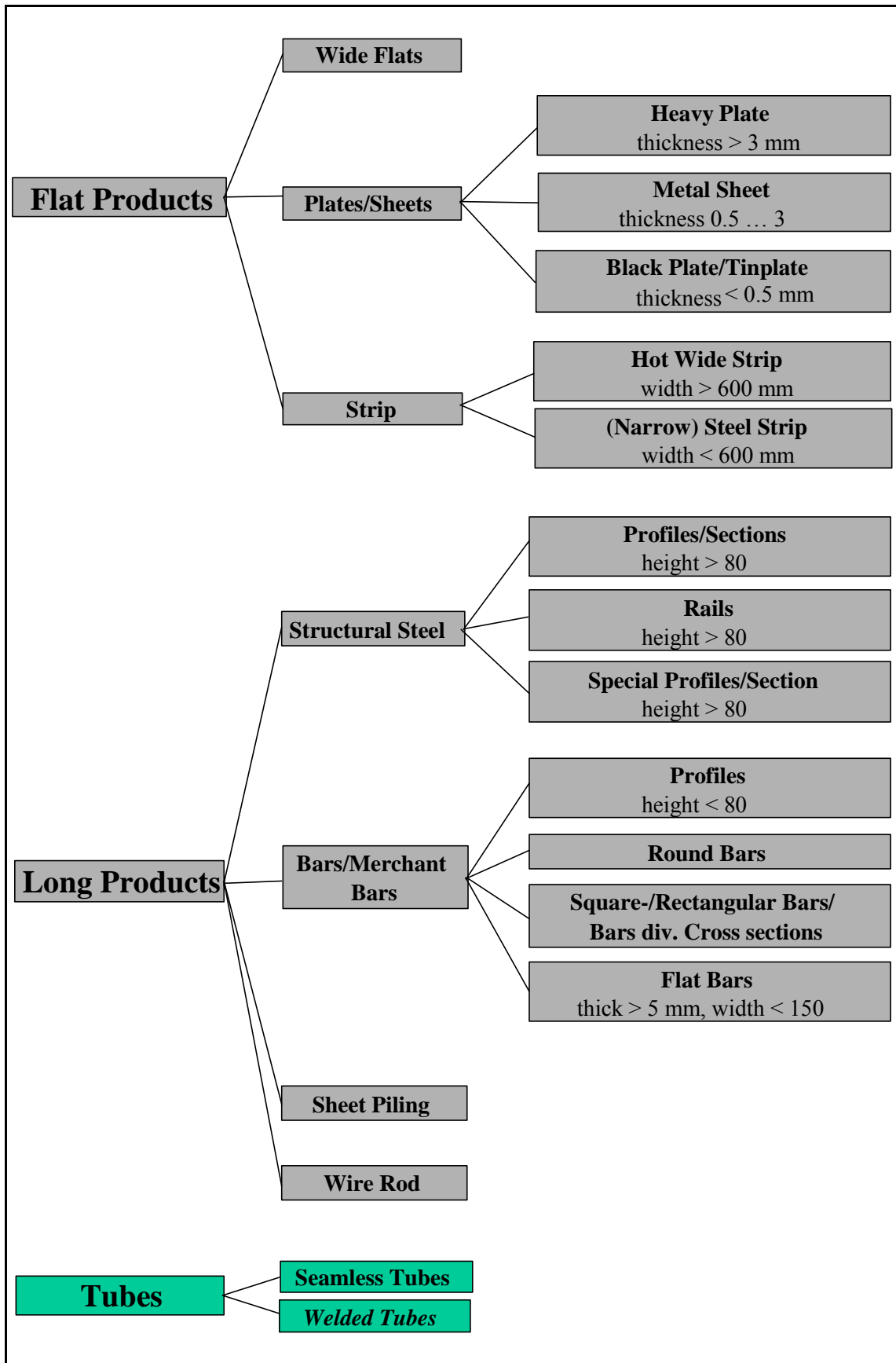


Figure A.2-1: Overview of Hot Rolled Products

Hot rolling mills are classified by the type of product that they produce and by their design features. The following chapters give an inside on the different mill layouts and manufacturing sequences. More detailed information on the individual processing steps, which are often similar in different mills, is given thereafter.

A.2.1.1.1 Blooming/Slabbing Mills

Blooming and slabbing mills are used to roll cast ingots into semi-finished products, like blooms and slabs, for further processing on other mills. The raw material is heated in soaking pits to ca. 1300 °C and subsequently formed on heavy two-high reversing stands in 15 - 30 rolling passes.

The material to be rolled is moved along roller tables, positioned with the aid of manipulators, and fed into the roll gap. The material is rotated repeatedly by 90 ° about its long axis during the series of passes.

The main difference between blooming and slabbing stands is the greater height of the stands used for rolling slabs. This is associated with the product characteristics, as slabbing mills are mainly used to roll flat semi-finished products they require a bigger lift height of the upper rolls.

Another rolling system is the universal slabbing stand. Working pairs of rolls are arranged horizontally and vertically in succession. The vertical rolls form the narrow sides.

The rolled semi-finished products are cropped with shears at both ends, and divided into ordered lengths. Surface defects of the product maybe removed by flame descaling (scarfing). [Ullmann's]

With the growth of continuously cast products, the number and importance of slabbing and blooming mills has decreased. From 1988 the number dropped by 18 to a total of 67 in 1993 (see Table A.2.1)

| | Number of Plants | Average capacity [t/h] |
|--------------------------------------|------------------|------------------------|
| Blooming Mills | 13 | 85 |
| Blooming and billeting | 8 | 84 |
| Blooming and slabbing | 13 | 187 |
| Blooming, slabbing, billeting | 6 | 109 |
| Slabbing (only) mills | 5 | 284 |
| Billeting (only) mills | 20 | 83 |
| Billeting and slabbing mills | 2 | 122 |
| Total | 67 | 122 |

Table A.2.1: Semi-finished product mills
[EUROSTAT]

A.2.1.1.2 Hot Strip Mills

For the production of hot strip, the heated slab - after descaling - passes the roughing mill, where it is reduced from a thickness of approx. 120 - 300 (500) mm to approx. 20 - 50 mm (transfer bar). Roughing can also include a reduction in width.

This roughing is done either in several passages through an individual rolling stand by repeated reversing, or in a continuous passage through several roughing stands. The designations of strip

mills (semi-continuous hot strip mill, 3/4 continuous hot strip mill and continuous hot strip mill, see Figure A.2-2) originate from this plant configuration.

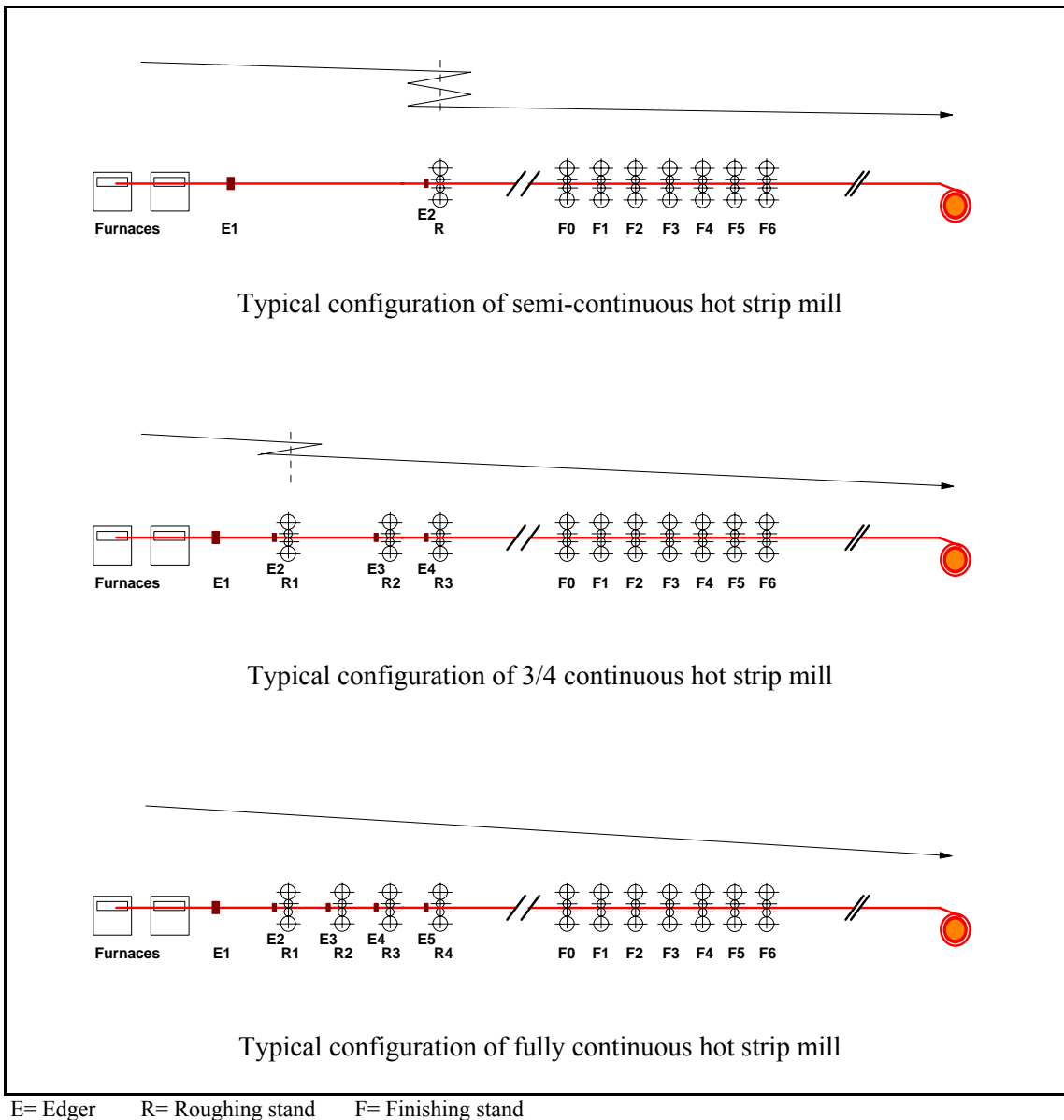


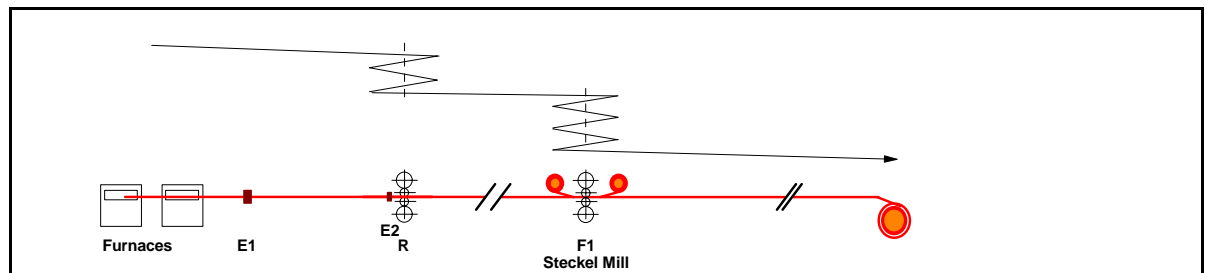
Figure A.2-2: Typical designs for Hot Strip Mills [EUROFER HR]

The material reduced to a transfer bar is directed to the finishing train via an intermediate roller table, which in some cases is combined with a so-called coil box. Before entering a train of rolling stands for thickness reduction to the final size (between 1.2 and approx. 20 mm) the transfer bar is cropped. Temperature controlled rolling in the finishing train, involving controlled strip cooling installed at the delivery roller table, provides the requested technological parameters (strength, toughness, etc.) of the hot strip. At the end of the rolling mill the finished product is wound up in a coil.

Hot strip, which is not foreseen for further processing in the cold mills is partly sold with rolled strip edges, but depending on the planned external use the strip has to be conditioned. This coil finishing includes side trimming, cutting to small bands on slitting lines and cutting into sheets. [EUROFER HR]

Steckel Mill

A special method of hot strip production is rolling in so-called STECKEL mills. Here the prematerial is usually processed into strip by reversing through a roughing stand and a finishing stand, in some cases even by reversing through one stand only.



E= Edger R= Roughing stand F= Finishing stand

Figure A.2-3: Typical STECKEL Mill configuration
[EUROFER HR]

To keep the heat losses during the rather long forming process within reasonable limits and to handle the relatively long strip more easily, heated coiling devices referred to as STECKEL coilers are attached on both sides of the rolling stand (finishing stand), where the rolled stock is temporarily stored.

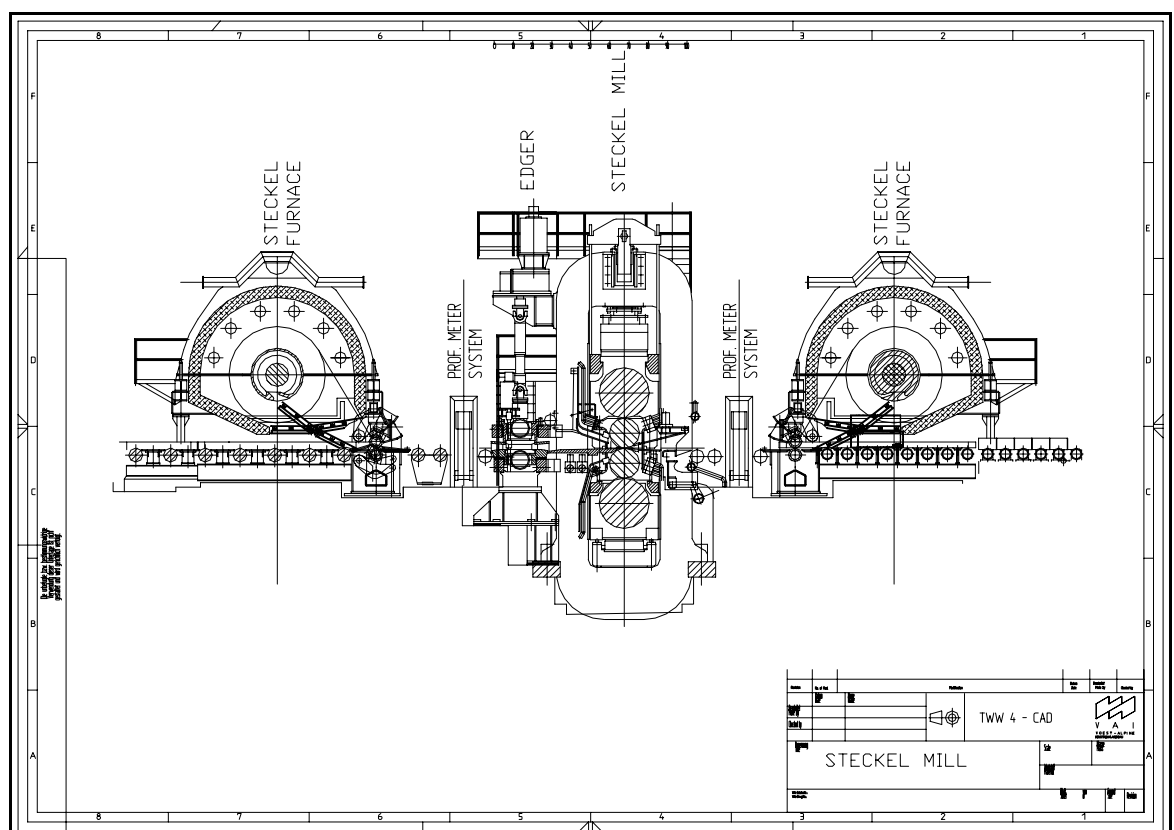


Figure A.2-4: STECKEL Mill with coiling furnaces
[EUROFER HR]

Sendzimir Planetary mill

Mills of this type are characterised by the use of rotating backup rolls which drive the work rolls so that the surface of the latter move in a direction opposite to that of the workpiece. The work rolls are held in cages, which rotate around the backup rolls in a synchronised manner. To facilitate the use of thicker ingoing material (slabs) planetary mills may be assisted by attached eccentric presses.

Special kinds of planetary mills are the single planetary mill - only the bottom roll set is designed as planetary type and either a rotating top roll or fixed die is arranged above passline - and the 'Krupp-Platzer' planetary mill where intermediate rolls are arranged between the work rolls and backup roll. [EUROFER HR]

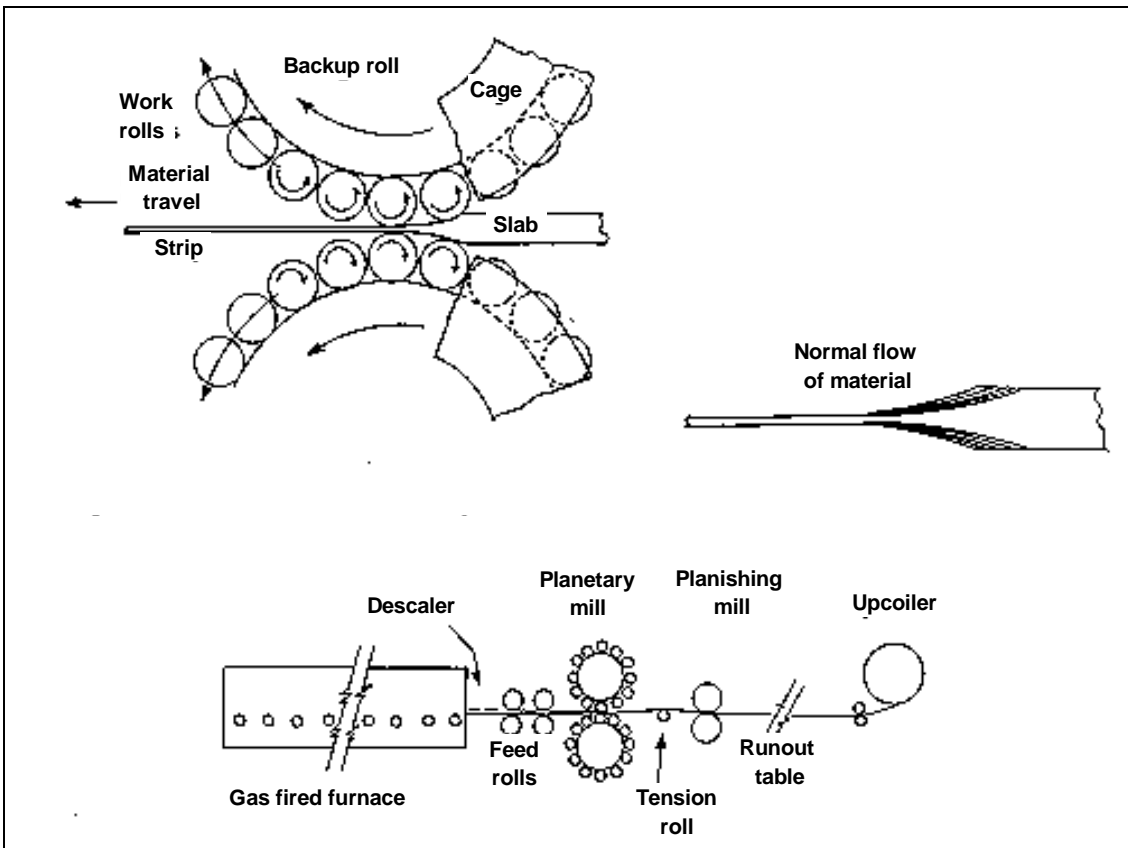


Figure A.2-5: Planetary Mill (SENDZIMIR)
[EUROFER HR]

A.2.1.1.3 Plate Mills

Production of heavy plates (thickness between 5.0 and 380 mm, width up to 5.2 m) is done by reversing operation at one mill stand or in tandem operation.

After rolling, the plates are placed on a cooling bed (cross transfer) and cooled to room temperature and/or temperatures down to max. 500°C for further processing. [EUROFER HR]

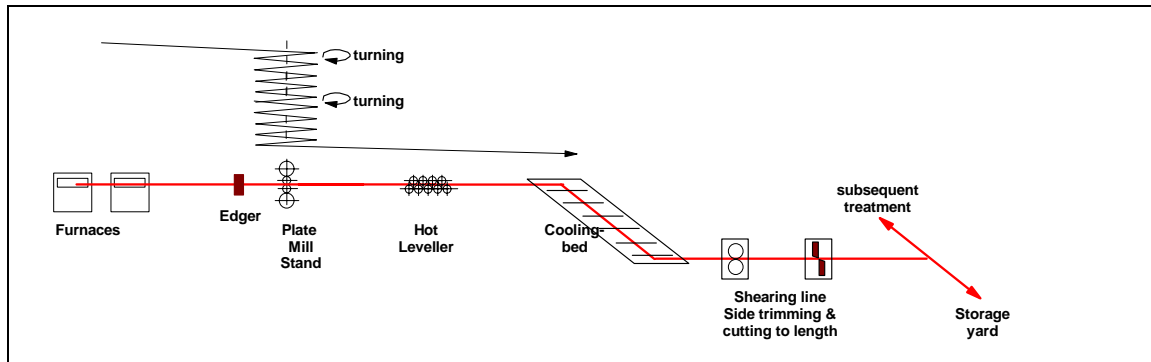


Figure A.2-6: Typical Plate Mill configuration
[EUROFER HR]

In special cases the rolled product is heat treated by water cooling systems (e.g. water curtains) immediately after hot rolling. Hot and/or cold levellers are arranged in front or behind the cooling bed to straighten the plates.

After the cooling process on the cooling bed, secondary treatment of the sheets is performed in the finishing shops (shearing, side trimming cutting to length). A part of the production is subjected to a subsequent heat treatment prior to shipment. Such treatments include annealing, spheroidise annealing, stress relieving, normalising, quenching and tempering.

Clads

Special products such as multi-layer plates (clads) require a separate preparation and rolling technique (mainly a two-heat rolling operation). In such products, a corrosion-resistant surface material is permanently bonded to lower-cost, possibly stronger, carbon steel.

The first step involves the fabrication of ‘sandwiches’ which consist of plates of the cladding and the backing materials with thickness in the exact proportion to produce the required plate size with the percentage of metals ordered. The assembly is then rolled to the desired gauge, width and length, with the two materials becoming permanently bonded because of the high rolling pressure.

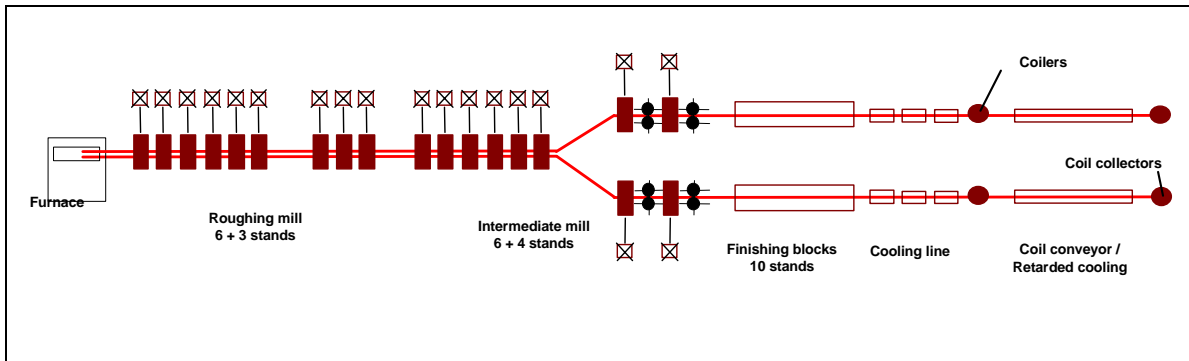
In the rolling operation, drafts are usually limited and the finishing temperatures are carefully controlled. In some cases the sandwiches are rolled in a first stage into slabs, cut to required sizes and in a second heat, final rolled either on hot strip mills or on the plate mill. Sometimes heat treatments are required to produce the desired corrosion resistance and physical properties, the resultant scale being removed by sand- or shot blasting. [EUROFER HR]

A.2.1.1.4 Bar and Rod Mills

Bars and rods (wire rods) constitute hot rolled products of relatively small cross sections produced in coiled or straight form. For the rolling operation profiled rolls are in use to give the steel its desired final shape.

Wire rods

Wire rods generally have circular cross sections with a diameter of 5 to 14 mm. Larger cross sections and different section shapes such as oval, square, hexagonal, octagonal etc. Can also be rolled on wire rod mills with adequately shaped rollers. Hot rolled wire rod is mainly used for further processing by cold drawing or cold rolling.



Note: Example of a 2 strand, 30 stand wire rod mill with Stelmor controlled cooling

Figure A.2-7: Typical layout of a Wire Rod Mill
[EUROFER HR]

The billets fed into rod mills are heated to hot rolling temperature in pusher or walking beam furnaces. A descaling system is installed between the furnace exit and the first rolling stand.

Rod mills are continuous mills with roughing, intermediate and finishing sections. The rolling stands are 2-high and their number is generally in excess of 25, depending on the cross section of the billets feeding the mill (80 to 155 mm). Roughing and intermediate sections may be multi-strand (up to 4 strands), while finishing sections are always single stranded.

Crop shears are installed between the different sections of the mill and are used to provide a clean cut for improved introduction into the following roll stand. Crop shears are also used to cut the bar engaged into the rolling process in case of an incident downstream in the mill.

In-line heat treatment of the wire rod is performed with water cooling ramps located between the final rolling stands and the coilers, followed by air cooling of the coils laid on conveyor belts. Controlled air-flow gives the wire rod the desired micro-structure for further processing (STELMOR[®] cooling). [EUROFER HR]

Bars

Hot rolled bars include basically two types of steel products, **merchant steels** or engineering steels with round, square, rectangular, hexagonal, octagonal, L-shaped, [-shaped, I-shaped cross sections smaller than 1600 mm² and **concrete reinforcing bars** (re-bars) with round cross sections, 6 to 40 mm diameter, mostly with ribs on their surface.

Bar rolling mills are similar to the first sections of wire rod rolling mills. They have generally single strand 2-high mills with roughing, intermediate and finishing groups followed by shears that cut the hot rolled product to long bars, which are then conveyed to a cooling bed. High capacity mills are all continuous with alternating horizontal and vertical stands, while the front groups of lower capacity mills are of the 'open' type.

After cooling the bars are cut to commercial lengths and may be straightened at a cold straightening machine.

Re-bars are often heat-treated in-line by intensive water-cooling to obtain high tensile strength (TEMPCORE[®] process). A different way for increasing the tensile strength of re-bars is a mechanical treatment after cooling: The bars are deformed by torsion beyond their yield strength until the desired tensile strength is obtained. [EUROFER HR]

Cold Drawing of Steel Bars

Cold drawing concerns the manufacture of steel bars or sections by cold drawing, grinding or peeling of hot rolled steel bars into so called 'bright steel bars', having form and characteristics required by the users. Cold finishing during cold drawing operations hardens and increases the tensile strength of the steel, while at the same time reducing the ductility, which may require an annealing treatment of the product after drawing. Bright steel bars are mainly of circular, square, rectangular or hexagonal cross-section, but all kinds of cross-sections can be produced according to demand. Products are non-alloy steel bars, alloy steel bars of different grades including high-speed steel and other tool steel and shapes and sections of different steel grades. [Pan97]

Bright steel bars are used by industries such as the manufacture of motor vehicles, machinery, electrical goods and other industries, where high quality basic material is compulsory.

A.2.1.1.5 Structural/Section Mills

As most other types of mills, section rolling mills are divided into roughing, intermediate and finishing stands, preceded by a descaling machine installed between the reheating furnace and the roughing mill.

Roughing stands are generally reversing, 2-high stands. The rolls have several sets of profiles, which are used in sequence. The upper roll can be moved vertically in order to progressively reduce the gap between the rolls and thus to reduce the passing section.

Cropping shears or hot saws are generally installed between the different sections of the mills and are used to provide a clean cut bar end to facilitate the introduction into the following rolling stand.

On leaving the finishing stand or train, the bars are divided to cooling bed length or to commercial length by saws. After cooling on the cooling bed, the bars are straightened on mechanical or hydraulic straightening machines and cut to length by saws as required. [EUROFER HR]

To yield the different profile shapes required for sections/structurals, either duo-stands with 2 grooved rolls or 'universal' stands with 2 horizontal and 2 vertical rolls are used as shown in Figure A.2-8 and Figure A.2-9.

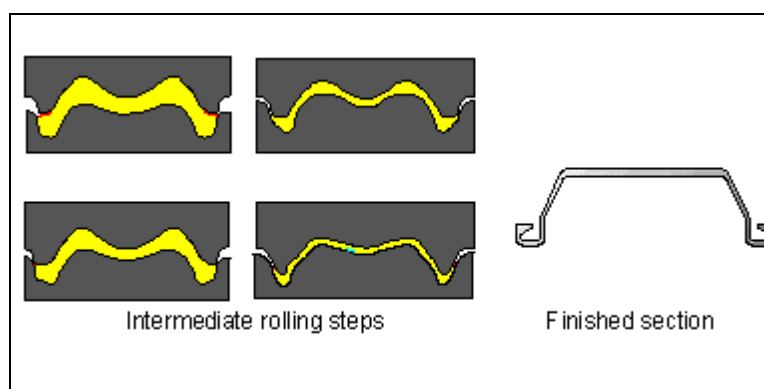


Figure A.2-8: Profiled rolls for sheet piling sections
[EUROFER HR]

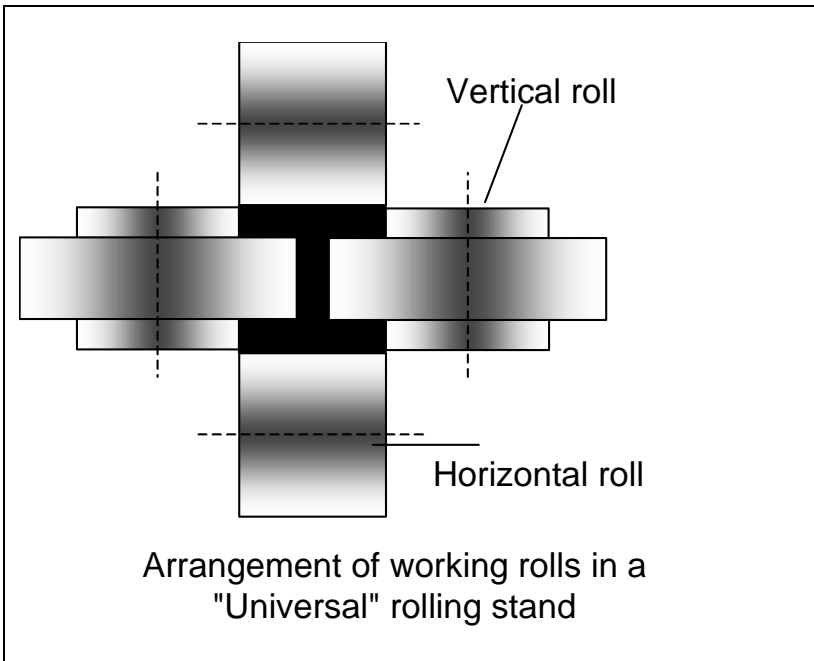


Figure A.2-9: Universal stands for parallel flanged products
[EUROFER HR]

Geometry control is of utmost importance in section rolling since rather tight tolerances are common for hot rolled sections. Measuring devices applying sophisticated techniques including laser beam technology and radioactive sources are of common use.

The designs of section mills vary greatly according to the manufacturing programme. Figure A.2-10 shows the layout of a heavy section mill with universal stands, specialised in parallel flange H and I beams. It includes in-line heat treatment (QST - Quenching and Self-Tempering) to obtain an optimal micro-structure for high strength and high ductility applications.

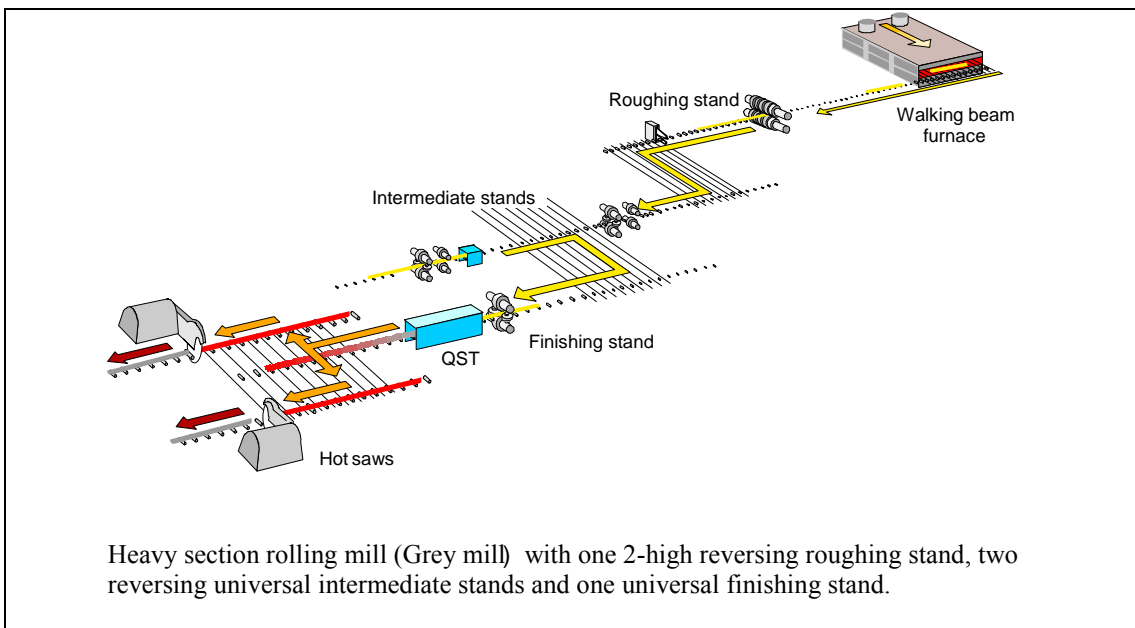


Figure A.2-10: Plant layout of a Heavy Section Mill
[EUROFER HR]

Figure A.2-11 shows the layout of a heavy/medium section mill specialised in the rolling of sheet piling sections. The intermediate stands are of the 'open' type with one common drive. The 2-high finishing stand can be exchanged by a universal stand for the production of parallel flanged products.

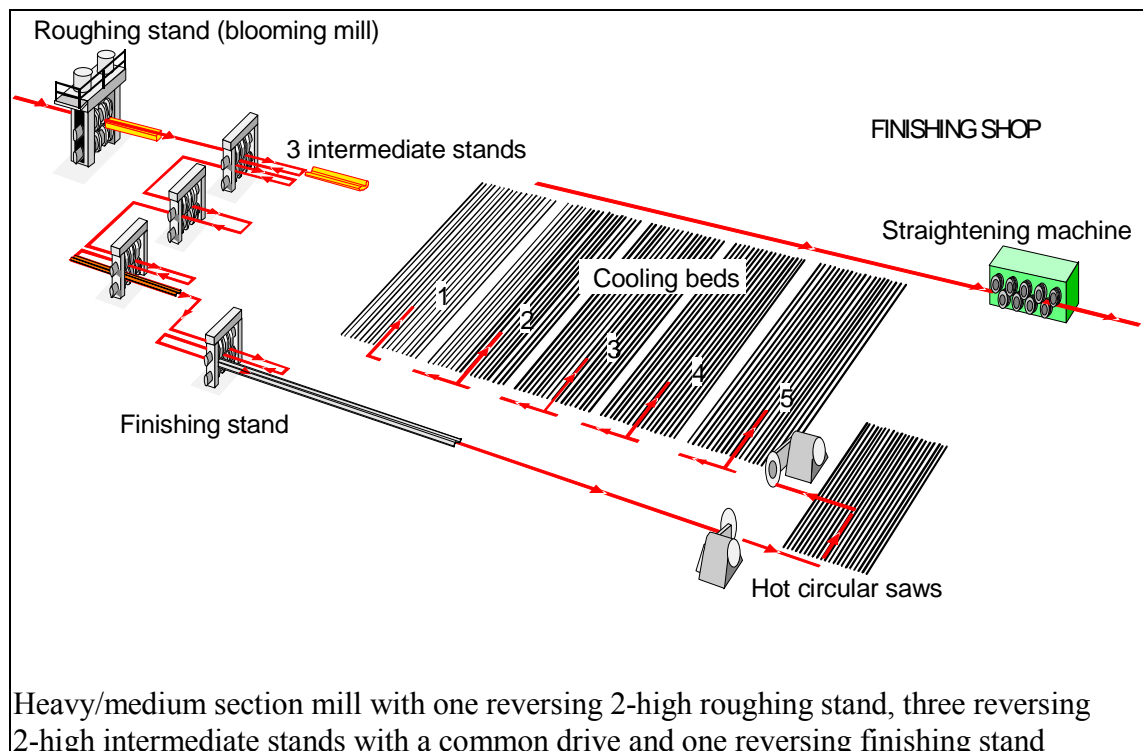


Figure A.2-11: Plant layout of a Heavy/Medium Section Mill for sheet piling
[EUROFER HR]

Section mills increasingly use near-net-shape, continuously cast semis called beam blanks (see Figure A.2-12) to increase productivity and decrease energy input.

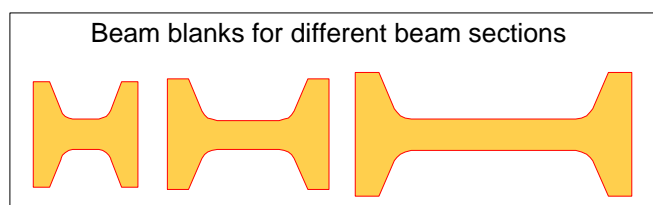


Figure A.2-12: Examples of beam blanks cross sections
[EUROFER HR]

If the production rhythm and the manufacturing programme allow, hot charging of continuously cast semis - from the casting machine run-out area to the reheating furnace of the rolling mill - is more and more applied. Considerable savings in energy consumption may be achieved, but this depends on the proximity of the rolling mill to the continuous casting plant.

A.2.1.1.6 Tube Mill

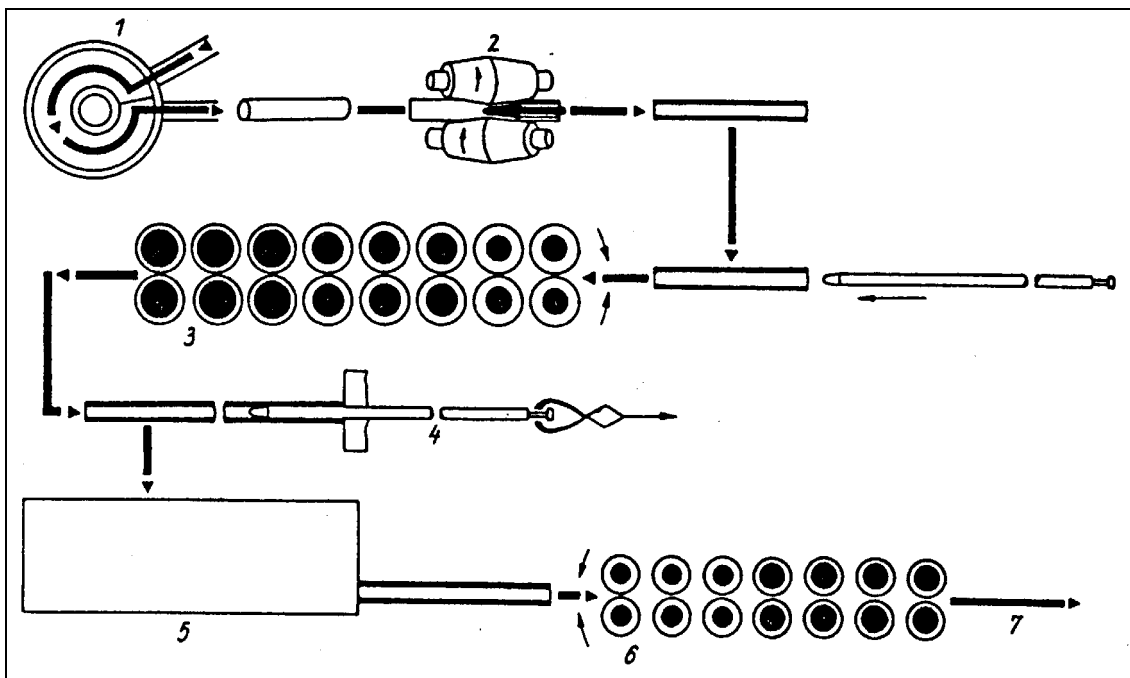
Seamless tube

Seamless tube production consists basically of the following manufacturing steps:

- Heating of the input.
- Piercing (press-piercing or oblique rolling).
- Elongation/Stretching.
- Final Rolling.
- Heat Treatment.

The most important types of plants used today are mandrel mills, plug mills, push bench mills and pilger mills. Figure A.2-13 and Figure A.2-14 show some typical tube mill designs.

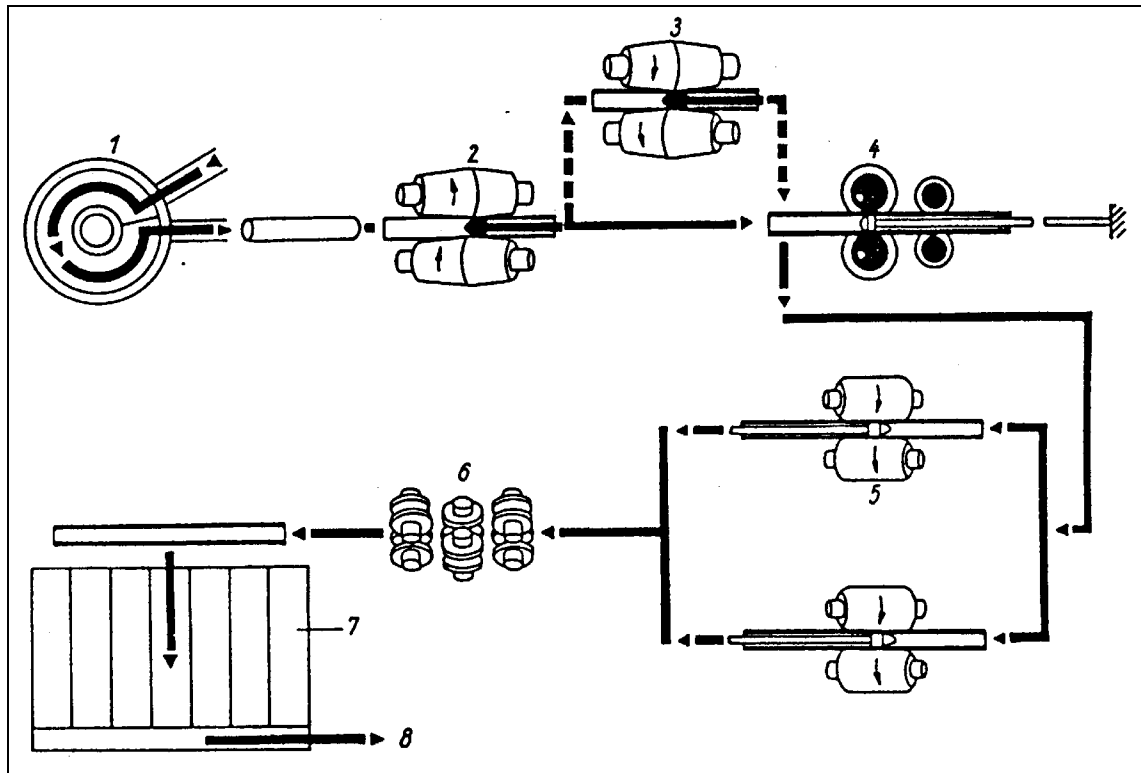
Raw material for the production of unalloyed and medium-alloy steel tubes are continuously cast round billets or blooms, although sometimes billets with square cross sections are used. The raw material for high-chrome steel tubes are mainly round bars, rolled from cast billets. The input is heated to rolling temperature in rotary hearth furnaces fired with natural gas or oil. Then a hollow billet (ingot) is produced by piercing. The most important hole-piercing process uses inclined rollers. The hole is produced by two inclined rolls rotating in the same direction, so that the ingot is rolled with a screw motion over a piercer plug to form a hollow bloom. The piercer plug is fixed to a freely rotating rod supported by a thrust bearing on the exit side.



- 1 Rotary hearth furnace
- 2 Cross-rolling piercer
- 3 Mandrel mill (offset 45°)
- 4 Stripper

- 5 Re-heating furnace
- 6 Stretch-reducing mill (off-set 60 °)
- 7 To cooling bed and finishing lines

Figure A.2-13: Mandrel mill
[Tech Metal]



1 Rotary hearth furnace
 2 Cross rolling piercer
 3 Cross-rolling elongator
 4 Plug mill

5 Reeler
 6 Sizing mill
 7 Cooling bed
 8 To finishing shop

Figure A.2-14: Plug mill
 [Tech Metal]

Longitudinal rolling, transverse rolling, or presses are used for the elongating stage. The most important one is the continuous tube rolling process, as it is one of the most efficient and productive processes.

Several rolling stands are used simultaneously, usually 6 -8 two-high stands per group, at an angle of 90° to each other. The reduction of the wall thickness takes place between the rolls and a cylindrical lubricated mandrel.

Rolling to the finished size is carried out without an inner mandrel in sizing mills or stretch-reducing mills. Sizing mills have 2 - 10 stands, and can have two or three rolls per stand. As the circumference is reduced, the wall thickness is increased. In stretch reducing mills, which normally have three rolls per stand, and up to 30 stands, an increase of wall thickness is avoided, as tensile forces are applied between the stands during the process.

Tubes for undemanding applications can be shipped immediately after rolling. For more exacting quality requirements, especially good toughness properties, separate heat treatment is usually carried out after rolling. This can include normalising and tempering.

Welded tubes

Welded tubes are produced from cold rolled or hot rolled steel strip; hot rolled wide strip; or thick plate. In principal the production sequence comprises bending of the strip or plate to an open tube and closing the gap by welding. Figure A.1-1 shows a schematic of continuous tube production (Fretz-Moon process).

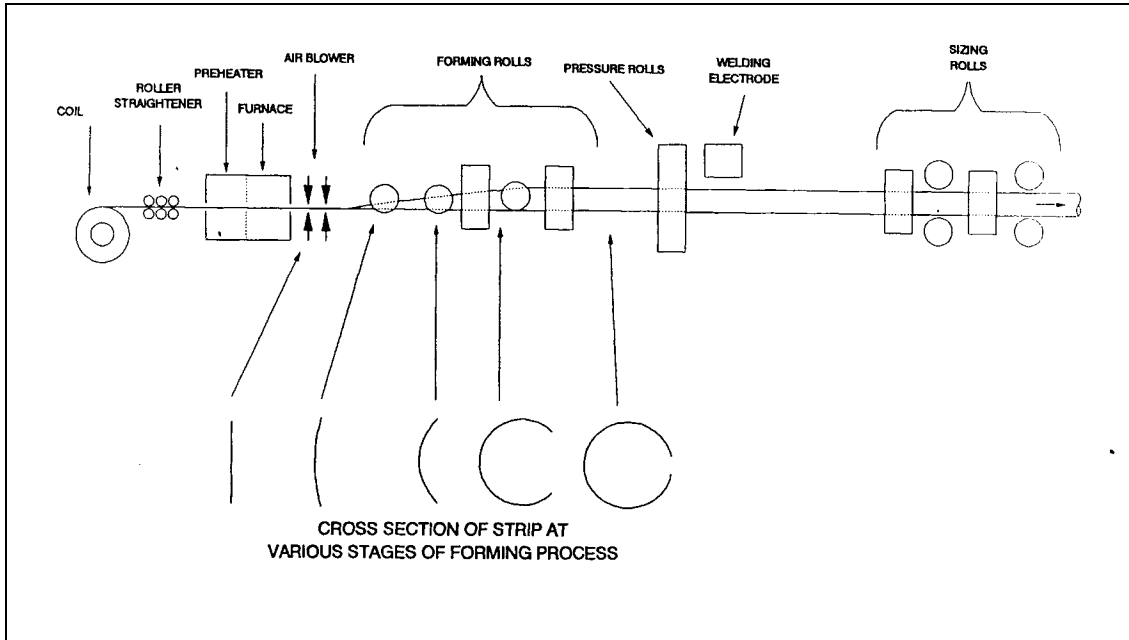
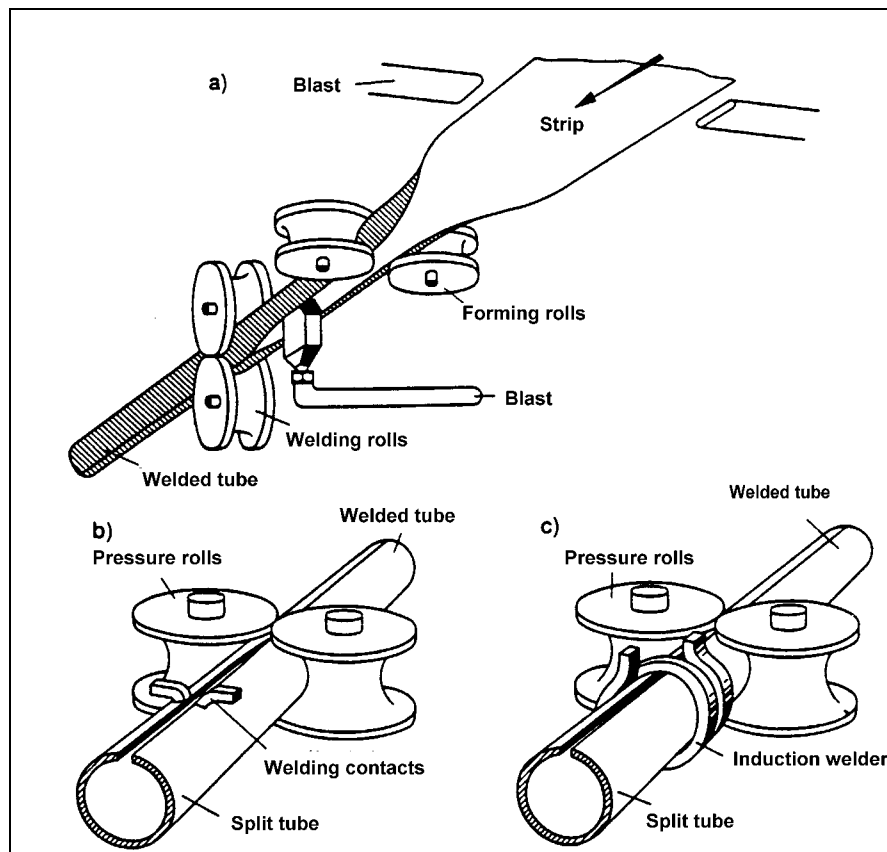


Figure A.2-15: Flow sheet for continuous tube production [HMIP]

In the Fretz-Moon process (pressure welding) coils of hot-rolled strip are heated to a high temperature in a tunnel furnace. The edges of the strip are heated to welding temperature by additional burners. The strip is formed into a tube with a longitudinal gap. A two-roll compression device at 90 ° then reduces the gap and presses the edges together so they become welded.

The semi-finished tube passes without further heating through a stretching mill, where the dimensions are reduced as required. A flying saw cuts the continuous tube into lengths, which are then cooled on a cooling bed.

Alternative welding processes are **resistance pressure welding**, in which the required welding heat is generated by high-frequency alternating current, conduction or induction. The properties of the welded seams can be improved, either by continuous heat treatment or by separate heat treatment of the individual tube. **Fusion Welding** is mainly used to produce steel pipes with large diameters (> 457.2 mm). Figure A.2-16 shows the main tube welding processes.



a Fretz-Moon welding process
 b High-frequency conductive welding
 c High-frequency inductive welding

Figure A.2-16: Tube welding processes
 [EUROFER HR]

A.2.1.2 Surface Rectification and Conditioning of Input

Slabs, blooms and billets can have surface defects, like cracks, folds or seams. Surface preparation of rolling stock is necessary to ensure flawless surfaces of the rolled product. Surface defects of semi-finished products, can also be removed by the following processes.

Scarfig

Scarfig removes surface defects of carbon steel grades by an oxy-fuel flame. The flame is used to rapidly melt and oxidise the steel surface while a separate supply of high pressure oxygen to the cutter propels the slag product from the surface. Scarfig is either done by hand (for small lot sizes) or by machine.

The scale from machine scarfig is washed from the steel surface by high pressure water and led to a water pit where the scale is removed by crane. The water is treated and recirculated. From manual scarfig operation scrap collection is carried out by means of magnets.

Dust emissions from scarfig operation are collected and, usually, abated by electrostatic precipitators (wet or dry).

Grinding

For stainless steels and special steel grades, thermal removal of the surface defects is not possible. Therefore defects have to be eliminated by grinding. The grinding process is either

carried out manually or by machines. Manual grinding is performed by use of hand held power tools, in some cases booths equipped with fume extraction to bag filter units. Grinding machines are equipped with a roller table on which the work piece is supported and on which it can be moved. The grinding wheel is mounted on a carriage that permits it to be moved back and forth over the work piece. The unit is positioned in an enclosure, which collects the dust generated during grinding and ducts it to a bag filter before discharge to atmosphere.

Cutting to-size slabs

In some cases the slabs have to be cut to the appropriate size. Wedge-type slabs, which result from adjustment of the width in the continuous casting plant (mould adjustment) and from change of the lot size, have to be conditioned by torch cutting to obtain the desired geometrical shape.

A.2.1.3 Reheating- and Heat Treatment Furnaces

For hot rolling the steel input has to be heated to appropriate rolling temperature between 1050 and 1300 °C and a uniform temperature distribution has to be ensured.

Depending on the charge material and the hot rolling process, reheating is done in different types of furnaces such as pit furnaces, pusher type furnaces, walking beam furnaces, rotary hearth furnaces or others. These furnaces are fired directly, usually by oil, natural gas or plant gases such as COG and BFG. Depending on the heating media, different waste gas emissions will occur (mainly SO₂ and NO_x).

A.2.1.3.1 Batch Furnaces

Batch type furnaces are often used for speciality steels and forgings. A typical example of the batch type furnace is the **soaking pit**, used to reheat ingots, slabs and other feedstock. It consists of refractory lined chambers in which the input is placed vertically (ingots) or horizontally (slabs). A moveable cover allows the input to be charged and removed for rolling. Cast ingots can be charged immediately after stripping to conserve energy. The typical soaking pit capacity is 50 to 170 tonnes with a thermal input of 9.5 MW (Th) and a heating rate of 10.7 t/h.

Soaking pits are no longer in widespread use as more and more steel is continuously cast, a process, which often bypasses the soaking pits. An example of the soaking pit furnace is shown in Figure A.2-17. [EUROFER HR]

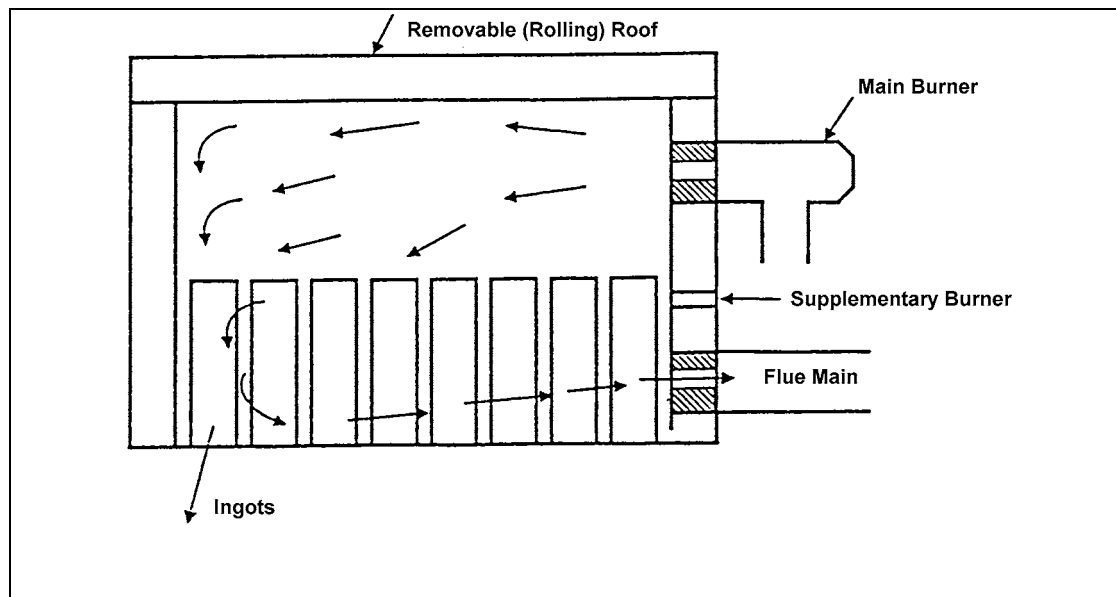


Figure A.2-17: Pit furnace
[ETSU-NP-54]

Another type of the batch furnace is the bogie hearth furnace. The stock is carried into the furnace chamber on a bogie. The furnace chamber is closed by means of a door and the stock is heated. When the targeted temperature is reached, the door is opened, the bogie with the stock is removed and the slab or casting is taken away for further use. [EUROFER HR]

A.2.1.3.2 Continuous Furnaces

Larger furnaces are usually fed continuously. The stock is pushed through the furnace by the following stock (**pusher type furnace**) or is moved through by walking beams (**walking beam furnaces**), a walking hearth or on/between rollers.

Examples of the larger size (> 20 MW_{Th}) furnaces - the pusher and walking beam furnaces – are shown in Figure A.2-18 and Figure A.2-19. The largest currently in operation are walking beam furnaces of approx. 125 MW (Th) and pusher furnaces of 200 MW (Th). [EUROFER HR]

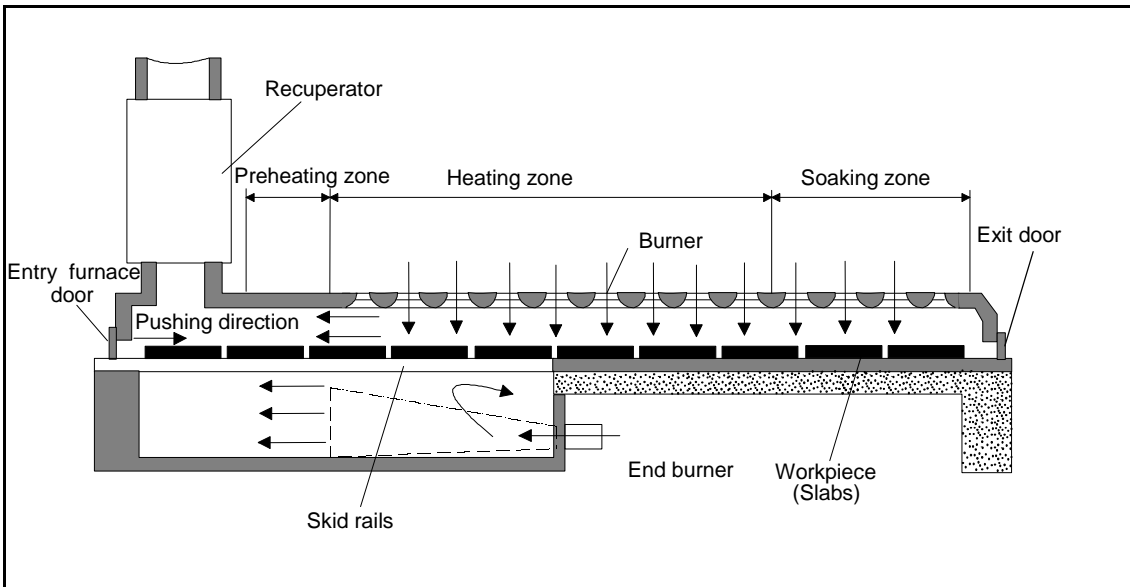


Figure A.2-18: Pusher type furnace
[DFIU98]

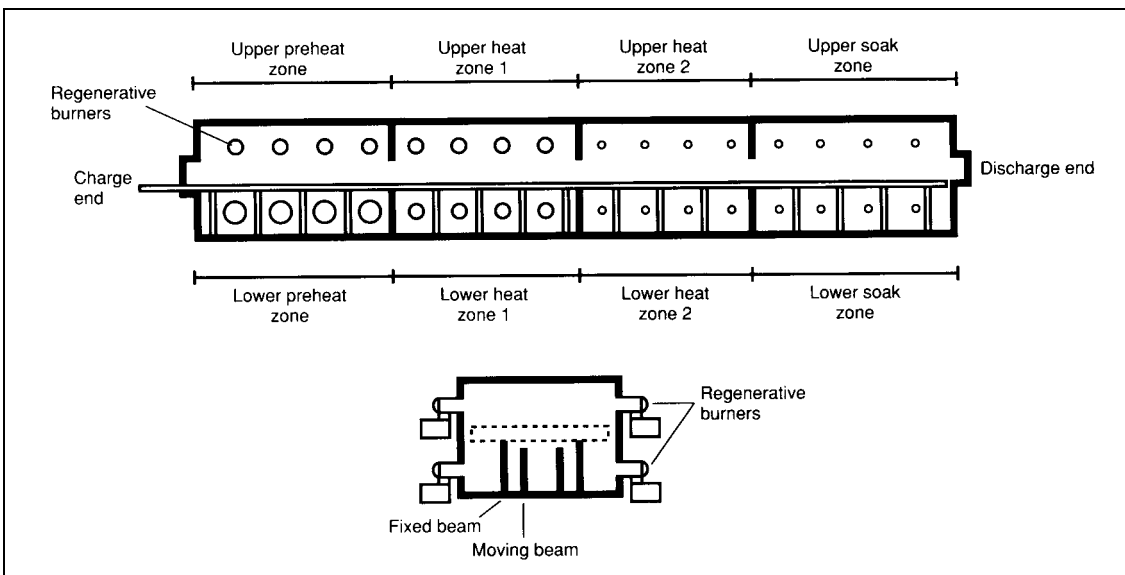


Figure A.2-19: Walking beam furnace
[ETSU-G77]

In a **rotary hearth furnace** (see Figure A.2-20) the charge material is placed onto a rotary hearth. During the furnace campaign (hearth is rotating) the material is heated and, after completion of a rotation, discharged.

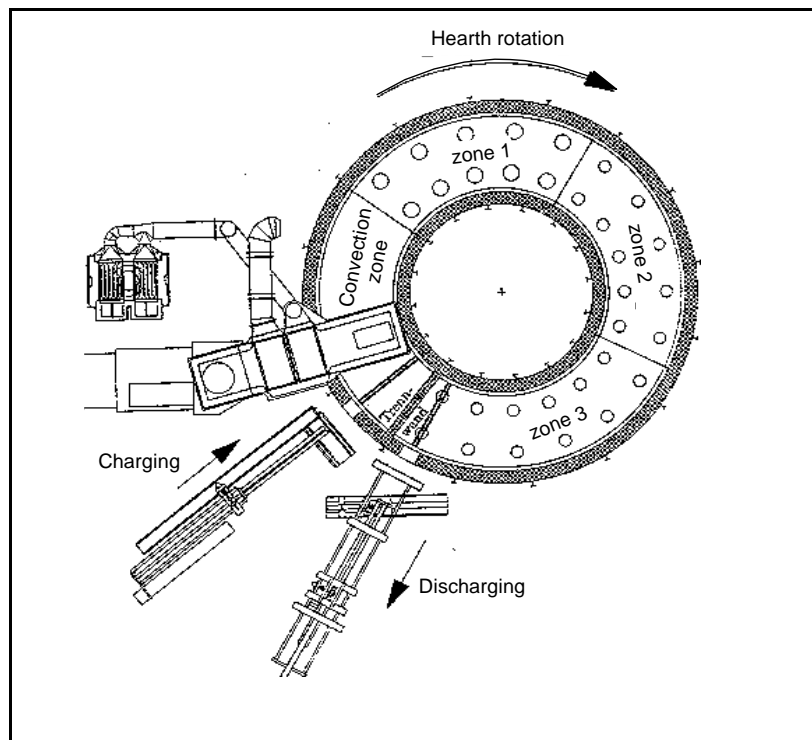


Figure A.2-20: Typical design of rotary hearth furnace
[EUROFER HR]

A.2.1.4 Descaling

Prior to rolling adherent scale, which forms during reheating must be removed, in order to avoid a contamination of the stock surface by scale impressed by the rolls (so-called 'rolled in matter').

Mechanical descaling, where the adherent scale is mechanically broken in a light pass (mostly in two-high stands) and then sprayed off or mechanically removed (brushing), is rarely applied any more. Today, a common method of descaling is breaking and spraying off the scale by means of high-pressure water. Power water with pressures of 120 to 250 bar (exceptionally 600 bar) is applied via flat jet nozzles onto the material surface. For the cleaning effect, the impact pressure (i.e. the pressure determined by the distance of the descaling nozzles to the rolling stock) is more important than the system pressure. The following techniques are applied throughout the whole rolling process:

- Primary descaling in so-called high pressure descalers installed before the entry into the roughing train and equipped with 1 or 2 pairs, some times adjustable, descaling headers.
- Mill stand descaling by means of descaling headers arranged above and below the plate passage on both sides of reversing stand and on the entry side in case of continuous stands.
- Descaler at entry of the finishing train for removing secondary scale, i.e. the scale formed on the rough strip at the conveying roller table of the roughing train and finishing train.
- Pairs of mill stand descaling sprays at the entry of the first stand of the finishing train.
[EUROFER HR].

In case of production lines for long products the descaling headers are either designed as spray rings or as combination of vertical and horizontal headers, sometimes adjustable to material cross section, for proper descaling of all material surfaces. [EUROFER HR]

A.2.1.5 Edging

Edging is usually applied in the manufacture of strip and plate. The slabs produced in the continuous casting plant are supplied in certain defined, stepped dimensions of widths. The width has to be reduced to the specified dimension of the rolled strip, with a trimming allowance as narrow as possible (scrap minimization and yield improvement). In most cases, this width reduction is performed on so-called edgers (vertical rolling stands) - recently even in slab presses - which are installed in front of the roughing unit. The accuracy of the width reduction and optimum adherence to the rectangular shape effect the amount of scrap arising from cropping (head and tail end) in the rolling mill and in the finishing shops (trimming).

A.2.1.6 Roughing

Roughing depicts the first bulk reduction done on the incoming hot roll stock for the production of strip, rod and sections. Generally, the roughing train consists of one or more horizontal stands for thickness reduction, including edgers (vertical stands) situated in front of the stand for width adjustment. Reversing roughing mills are sometimes equipped with edgers on both ends of the mill stand [EUROFER HR]

A.2.1.7 Strip Rolling/Finishing Train

In general, the finishing mill consists of a number of rolling stands positioned after one another. The stands have staggered roll gaps so that the thickness reduction to the requested final thickness is done in one pass of the transfer bar. The number of stands depends on the grade and material thickness of the input (slabs) as well as on the thickness range of the finished strip.

Crop shears arranged in front of the finishing stands serve to cut the ends of the rough strip, which may have the form of a tongue or fishtail. This ensures safe entry into the finishing train and avoids damage to the rolls as well as generation of scrap.

In most cases, an additional descaling device (descaling sprays) as described above is installed between crop shears and finishing train. Sometimes there is also an additional vertical stand, which is mainly used for strip guidance, but occasionally for minor width adjustments as well.

Coilers

Hot strips with length up to 2 km and even more are wound up on so named down (sometimes up-) coilers at the end of the rolling mill by speeds up to 20 m/s and more. The hot band is guided around an expandable mandrel by special arranged wrapper rollers. After approx. 3 - 4 windings the wrapper rollers are lifted and the band is coiled onto the expanded mandrel. After the coiling operation is finished, the mandrel is collapsed and the hot coil is transported to a strapping station by means of a coil car. [EUROFER HR]

A.2.1.8 Rod Rolling/Finishing Train

The finishing train of rod mills usually consists of rolling blocks with up to 10 sets of alternating horizontal and vertical roller pairs as shown in Figure A.2-21.

Rolling speeds of more than 100 m/s are achieved at the final stages. The material used for the roughing and intermediate rolls is generally hardened steel or cast iron while the finishing rolls are made of carbide, a particularly wear resistant material. The typical calibration used for wire rod mills is a sequence of alternating round and oval calibres.

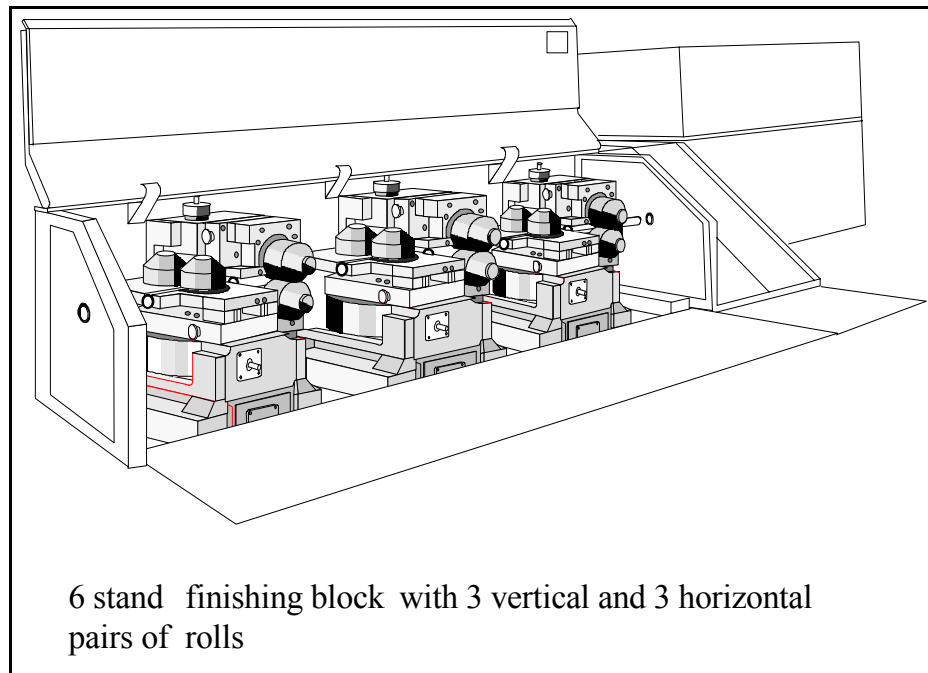


Figure A.2-21: Roller arrangement of wire rod finishing section [EUROFER HR]

A.2.1.9 Plate Rolling

Plate rolling by reversing operation is similar to roughing in strip production. The slabs are formed into plates in the so-called multi-stage rolling operations, where the slabs are stretched, turned by 90° by means of conical rollers on a special roller table, spread, turned again and rolled to the requested thickness.

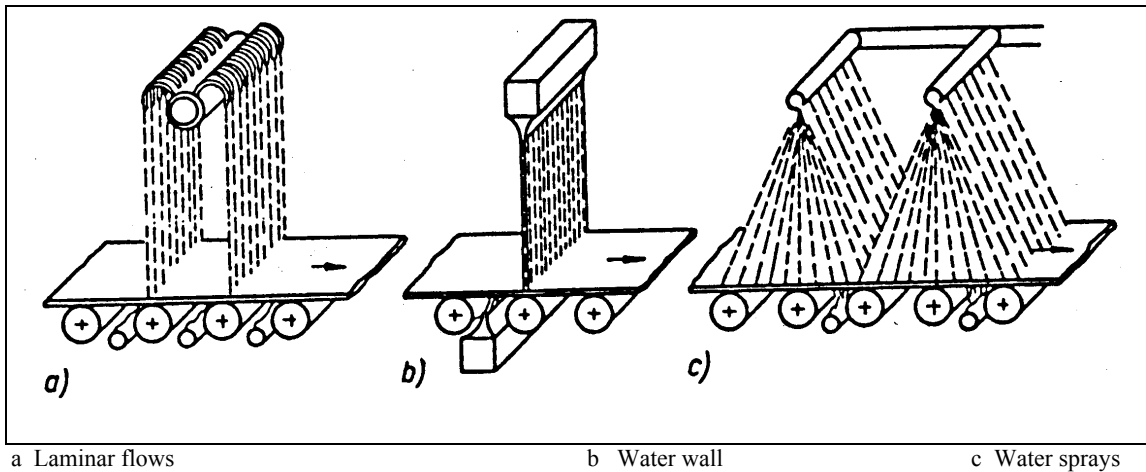
A.2.1.10 Transport of Roll Stock between Rolling Stands

Usually, roller tables arranged along the entire strip rolling train are used as a means of transport for the rolling stock. These roller tables consist of individual metallic hollow and/or solid rollers with single drive or group drive by means of an electromotor and gear, if necessary.

In special cases, for example later modernisation of a rolling mill including increase of the weight of single products or installation of additional equipment, the distance between roughing stand and finishing stand is no longer sufficient to de-couple the two processes. So-called coil boxes - developed by STELCO, Steel Company of Canada Ltd. - are then inserted as intermediate storing devices. [EUROFER HR]

A.2.1.11 Cooling Lines

In connection with an appropriate temperature control within the finishing trains, the cooling line provides the desired mechano-technological parameters to the material. The steel is rapidly cooled using either water sprays, water walls or laminar flows (see Figure A.2-22).



a Laminar flows

b Water wall

c Water sprays

Figure A.2-22: Different types of water cooling
[Tech Metal]

Widest spread nowadays is the use of laminar flow cooling on run out tables. Usually, the spray headers (arranged on top and bottom of the passline) are grouped into sections, sometimes of different water flow volume. Each section and/or each header is individually controllable so that desired cooling temperature may be realised. Cooling lines and the individual sprays are computer controlled, whereas the spray headers are switched on and off in accordance to complex mathematical-empirical models, supported by peripheral temperature measurements. [EUROFER HR]

A.2.1.12 Sheet and Plate Production

For sheet production the hot produced coils are decoiled by means of uncoiling reels and supplied to a shearing line which is equipped with levellers to straighten the strip. The rolled sheets with desired length are piled and stored in the storage yard. [EUROFER HR]

Plate production is carried out on shearing lines following the rolling process. The plates are trimmed on both sides, cropped and cut to desired length. Cutting to size for special blanks is done by CNC-cutting equipment (torch-, plasma- or laser beam-cutting units). The internal quality of plates may be determined by ultrasonic techniques. Automatically working devices may be installed on the shearing line run out table.

Finishing operations are computer controlled in the most installations. Consideration is also being given to the in-line quenching and heat-treatment of plates following the last rolling pass as a means of conserving energy. [EUROFER HR]

A.2.1.13 Plate Heat Treatment

Finished plates are partly subject to heat treatment. In **annealing** steel is heated to a subcritical temperature to relieve stresses. For **normalising** steel is heated above its critical temperature and air-cooled. The purpose is to refine grain sizes and to obtain a carbide distribution, which will dissolve more readily, austenite. **Quenching**, **tempering** and other methods may also be applied.

Several different types of furnaces are used for these purposes, such as walking beam type, roller hearth or car bottom furnaces. The heating and combustion system of such furnaces are

comparable with the systems related to stock re-heating. All usually available heating media may be used for firing the treatment furnaces. [EUROFER HR]

A.2.1.14 Roll Shop

The workrolls as well as the back-up rolls for both finishing and roughing mills are conditioned according to well-defined specifications, depending on the product to be rolled. Conditioning of the rolls is performed at the roll shop where typical machine shop techniques are applied, such as machining and grinding. [EUROFER HR]

A roll shop generally includes the following:

- Cooling area where work rolls are cooled either in open air or by water sprinkling.
- Preparation area where the shocks are dismantled and set-up (In some cases the roll shop machines allow reconditioning of rolls without prior dismantling).
- Cleaning area where the rolls to be reconditioned are cleaned from deposits and lubricants, (The cleaning techniques include steam cleaning, application of alkali degreasing solutions, application of organic solvents).
- Typical machine shop equipment including lathes and grinding machines which have individual cooling system where the cooling liquid is continuously processed in order to separate turnings and grinding sludge [EUROFER HR].

A.2.1.15 Water Circuits / Water Management in Hot Rolling Mills

Throughout the hot rolling process and linked process steps water is used for cooling and for technological reasons. Electric motors, re-heating furnaces, control rooms and power systems, instruments and process control are usually cooled indirectly. The steel, rolls, saws, cropped ends, coilers and hot run out tables are cooled directly. Water is also used for scale breaking, flushing scale and for scale transport. Wherever the water is in contact with the rolled material (process water) and rolling equipment it will be contaminated with scale and oil.

The simplest water feeding system applied is an **open system** (once-through system) as shown in Figure A.2-23. The water is taken from natural resources (river, lake or ground water), flows through the various consumers of the hot mill and is released again to the watercourse.

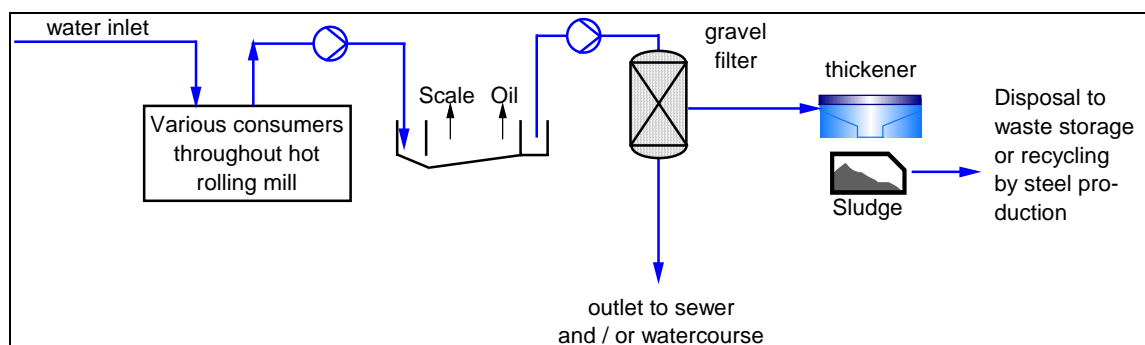


Figure A.2-23: Example of a once through water system [EUROFER HR]

The polluted cooling and process waters are collected and treated prior to discharge. First treatment stage is a sedimentation basin in which solids, mainly iron oxides, are allowed to settle at the bottom of the basin.

The sedimented solids are discharged via appropriate devices (scraper, screw, etc.) and, in the case of integrated steel plants, returned to the production process via the hot metal route. The oil pollutants floating on the surface are removed by means of suitable skimming devices and are discharged to the respective collecting basins.

The pre-cleaned overflow is supplied via pipes to the filter batteries whose number, size and capacity are designed in conformity with the water volume. In most cases these filters are gravel filters, i.e. the overflowing water is cleaned by passing through gravel beds.

The pollutants in the gravel filters must be removed by back-washing in order to maintain the function and separation efficiency of the filters. The purified waste water from the filters is discharged into the sewage system and/or lakes and rivers.

The sludge-bearing waters (mostly containing iron oxide) from the filter batteries are separated in a thickener. The overflow is recirculated to the cleaning circuit system. The high-quality feed material contained in the sludge is further dewatered and disposed off or returned to the steel production process, provided the appropriate technical equipment is available.

In order to reduce or avoid waste water discharge from hot rolling operations semi-closed - and closed circuits are implemented.

In **semi-closed circuits**, as shown in Figure A.2-24, the water is treated and partly reused depending on the temperature. The water treatment devices are the same as for open systems, but the filtered waste water is not directly disposed off. Instead it is conveyed into a filter water basin and mixed with cold fresh water, if necessary. Depending on the temperature of the mixed water, the filtered water is returned to the different consumers in the hot rolling mill and only the overflow is discharged. Accordingly, the volume of the circulating water depends on the seasons and the geographical situation.

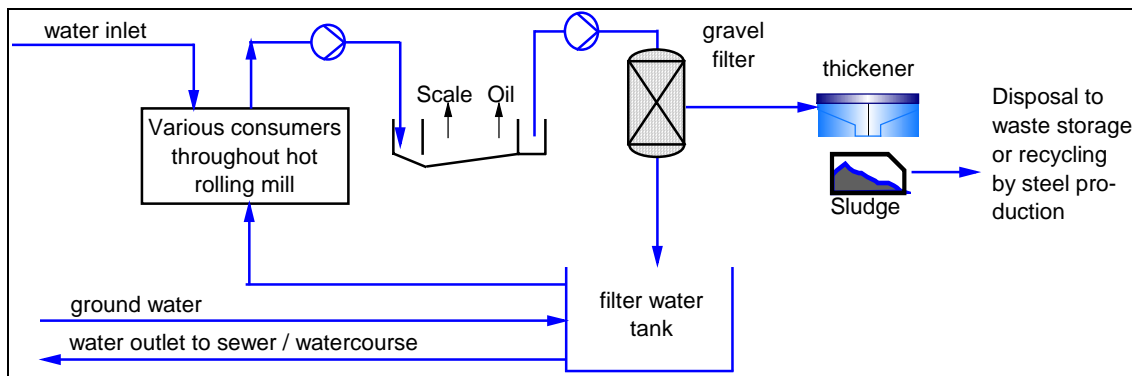


Figure A.2-24: Example of semi-closed water circuit
[EUROFER HR]

With application of **closed water circuits** (see Figure A.2-25) the purified water is not discharged, but re-cooled in cooling towers or heat exchangers to required temperature and is reused in the rolling process. For plants using cooling towers, water consumption is restricted to additional water (approx. 3 - 5 %) needed to make up for evaporation and for blow down losses. When heat exchangers are used, large re-circulating volumes of re-cooling water are required.

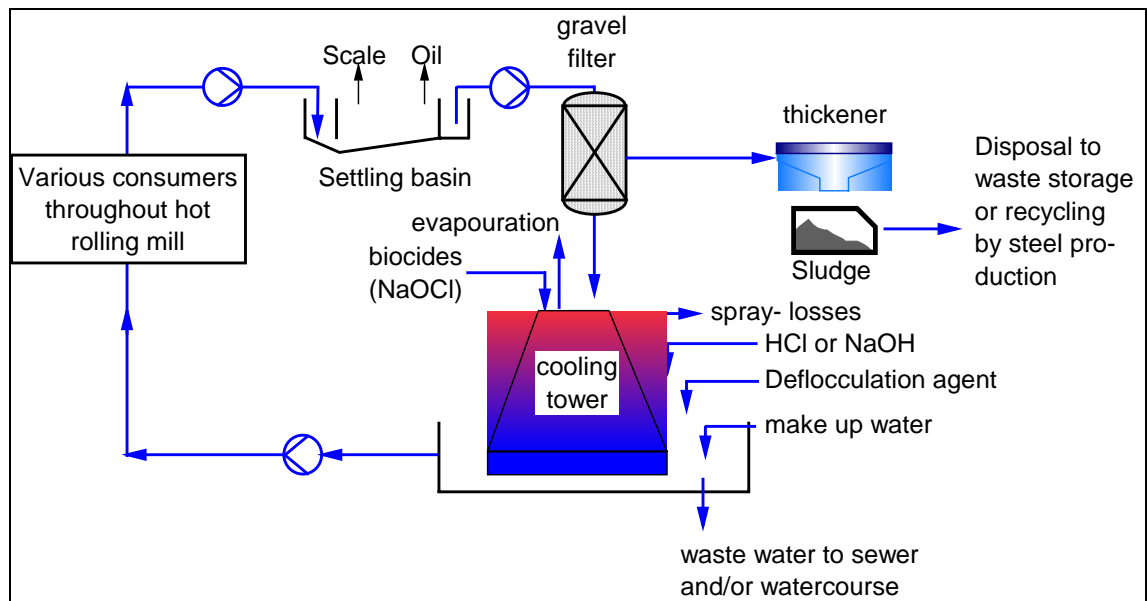
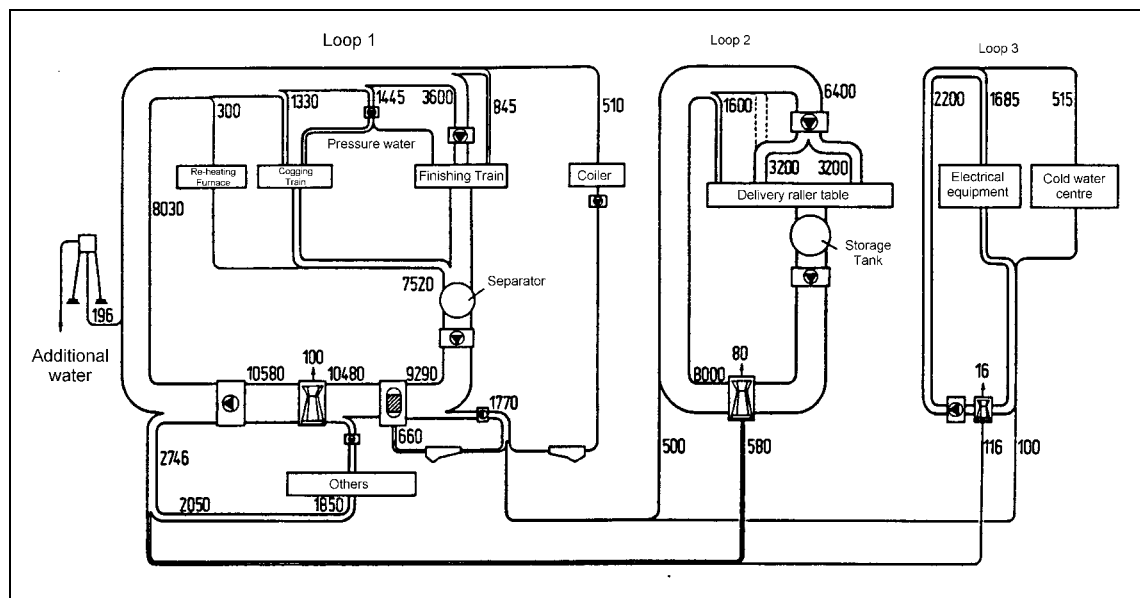


Figure A.2-25: Example of closed circuit water system [EUROFER HR]

Water feeding- and treatment systems in hot rolling mills are usually very complex, with several, partly interconnected water loops and multiple-stage use of water. In some cases the hot rolling mill water circuit is coupled with water feeding systems of other iron and steel production units, as for example continuous casting. Reasons for this connection are the similarity of the waste water contents and the proximity of the installations.



Notes: 1) Figures given represent water flow in m^3/h
 2) Mill capacity: 270000 t per month

Figure A.2-26: Water loops for hot strip rolling mill [StuE-96-7]

Figure A.2-26 shows the water circuit of a hot wide strip mill where 3 water loops are established. Loop 1, with 8030 m³/h, comprises the cogging stand, finishing train and re-heating furnace; loop 2 (8000 m³/h) delivery roller table and loop 3 (2200 m³/h) mainly the electrical equipment. The Loops are connected in a way that water input for loop 2 and 3 is supplied by the clean waterside of loop 1. Process water of loop 2 and 3 is sent to the treatment facilities of loop 1 and also blow-down water can be discharged to loop 1.

Figure A.2-27 shows another example of a water management system for hot wide strip mill. The loops established in this case are for furnace- and engine cooling, for roller stands and for laminar strip- and roller table cooling.

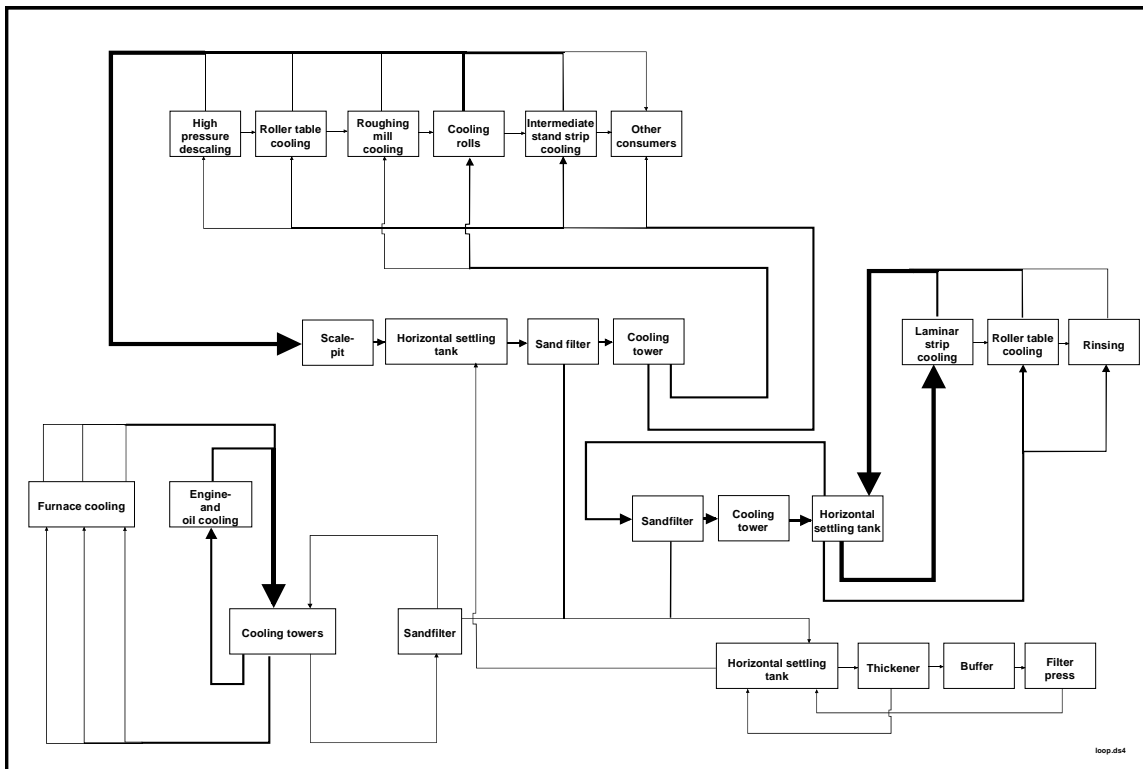


Figure A.2-27: Use of water loops in a hot rolling mill [DFIU98]

The prevention of effluents by using water in loops or in multiple stages is a well-known and wide spread practice within the steel industry. Hot rolling mills offer a high potential for reduction in water consumption and waste water discharge, because of the large quantities of water needed.

A.2.1.16 Waste and By-product Management in Hot Rolling Mills

Apart from waste water, hot rolling operations generate different kinds of solid and liquid by-products and waste.

- Metallic waste and by-products.
- Scarfing scale/swarf.
- Dusts from scarfing and rolling.
- Mill scale (oil free and oily).
- Water treatment and mill scale sludge.
- Grinding sludge (roll shop).
- Oil and greases.

Metallic by-products/waste, like scrap, downgrades, crop ends, etc. arising from hot rolling, is usually rather clean and is easily recycled into metallurgical processes (e.g. BOF).

Oilfree **scale** and low oil-content (< 1 %) scale, is fed back directly to the metallurgical process, usually via the sinter plant. Oily, ferrous sludges with up to 80 % FeO_n content, like **oily mill scale** and **grinding sludges**, obtained from water treatment plants have to be conditioned before internal recycling.

Scale is also sold for external use (e.g. to cement manufacturers) or it is supplied to an external company for treatment (usually thermal treatment to burn the oil content). Thermal treatment plants can yield a product with an iron-content of about 60 - 70 %. If the thermal treatment plant is fed with oily mill-scale of about 4.5 % no additional energy supply is required.

Oxide dusts from air cleaning devices, for example from bag filters for oxide removal at the mill stands, are recyclable to the steel production (e.g. sinter plant) without risks.

Oil and grease, separated and collected at various stages, are energy sources and can be utilized as secondary fuels, for example by injection into the blast furnace or in the coke making process. Dewatering might be a precondition. Alternatively, these materials can be used at the coke ovens to increase coal bulk density prior to carbonisation. [EUROFER HR], [Com2 HR]

Spent emulsion from the roll shop or other consumers can be split into components: oil and water. The separated oil can be thermally utilized or recycled externally. [Com2 HR]

A.2.2 Cold Rolling Mills

A.2.2.1 Process Overview

In cold rolling the properties of hot rolled strip products, e.g. thickness, mechanical and technological characteristics, are changed by compression between rollers without previous heating of the input. The input is obtained in form of coils from hot rolling mills.

The processing steps and the sequence of processing in a cold rolling mill depends on the quality of the steel treated. **Low alloy and alloy steel (carbon steels)** processing usually follows the order: pickling, rolling, annealing, temper rolling/skin pass rolling and finishing.

The process route for **high alloy steel (stainless steel)** requires an initial annealing step prior to pickling due to the hardness of the steel quality and, further more, several additional annealing and/or pickling steps during rolling may be necessary.

Cold rolled products are mainly strips and sheets (thickness typically 0.16 - 3 mm) with high quality surface finish and precise metallurgical properties for use in high specification products.

Cold Rolling Mills (CR Strip Mills)

Typical layouts for cold rolling mills are shown in (Figure A.2-28), the plants usually comprise:

- **Continuous pickling line**, where the oxide layer formed during the hot rolling is removed by pickling with sulphuric, hydrochloric or a mixture of nitric and hydrofluoric acid. A stretcher leveller or an in-line skin-pass may be used to improve the shape of the strip and provide mechanical breaking of the oxide layer.
- **Cold rolling mill** generally consisting of a 4-stand or a 5-stand four-high tandem mill or of a four-high reversing mill. Cold rolling reduces the initial thickness of the hot rolled strip by typically 50 to 80 %.
- **Annealing facilities** to restore the ductility of the steel strip that is lost as the result of work hardening during the cold rolling.
- **Temper mills** to give the annealed material the required mechanical properties (prevents the formation of Lüders lines during drawing). The material is subject to a slight skin pass rolling typically on a four-high skin pass mill. The roughness of the work rolls of the mill is transferred to the strip by the roll pressure.
- **Inspection and finishing lines**, here coils with different length may be welded together to meet the required weight or may be slit to required width. Also coils are cut into sheets with required length and width. At the same time defective sections of strip can be discarded.
- **Packaging lines for coils or sheets** according to the destination and/or the means of transport.
- **Roll shop**, where the work rolls and the backup rolls for the cold rolling mill and the temper mill are prepared.

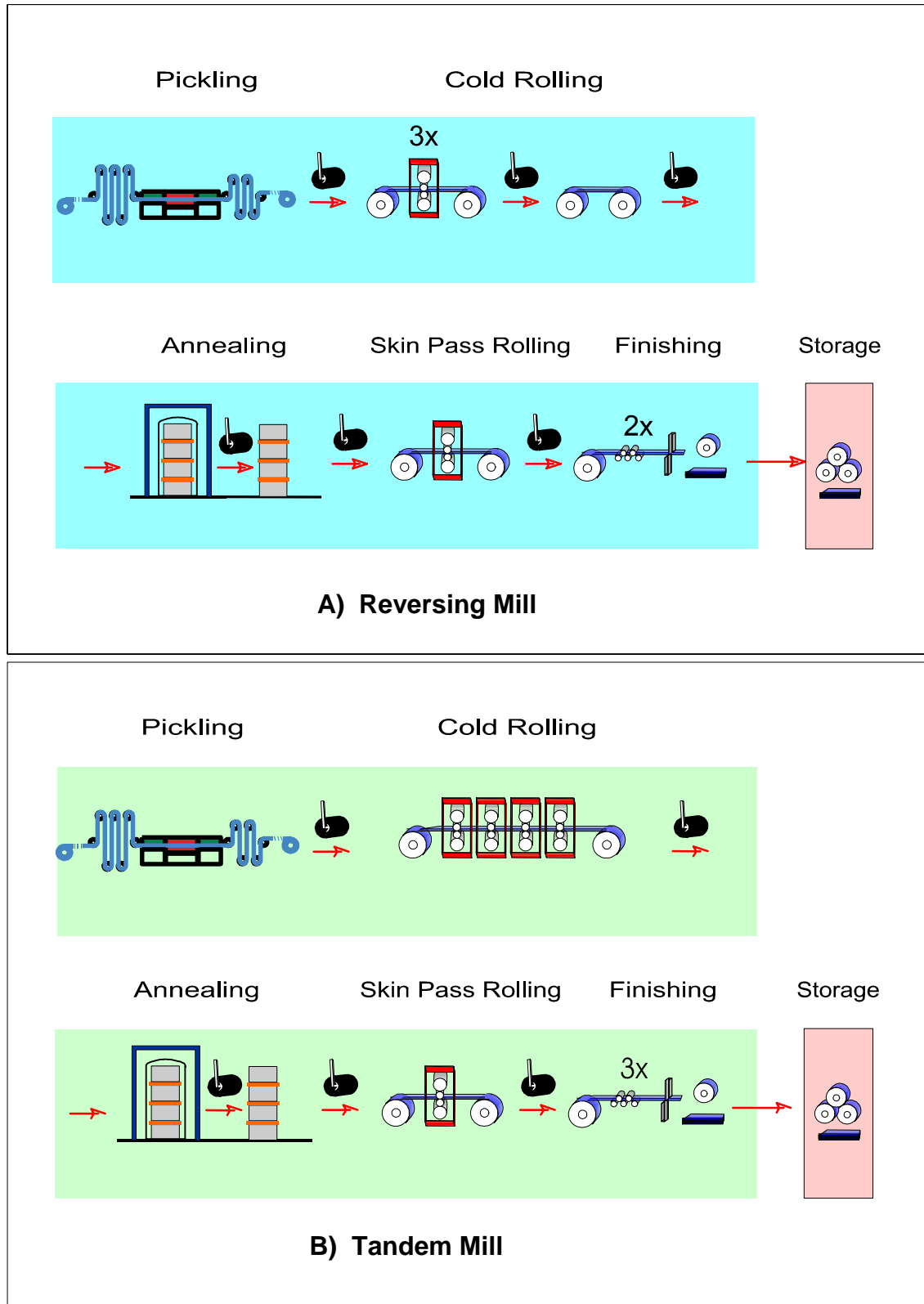


Figure A.2-28: Typical configurations of cold rolled strip mills
[EUROFER CR]

For electrical steel sheet production the mill design is quite similar to those described above. The rolling mill usually comprises a four-high reversing mill stand, which is enlarged to rolling and alternative skin pass rolling operation (rough pass up to 7 % deformation). For higher Si-contents, flash butt welding of head and tail of the coils to an endless strip has to be replaced by ‘agraphing’ the ends of the coils.

Technical trends and developments in cold rolled strip production, driven by increasing market demands and competition from alternative materials, aim at increasing the efficiency and the output of plants by minimizing the processing time and the consumption of materials and energy. Simultaneously the environmental impacts of the facilities are reduced. Figure A.2-29 shows as an example a modified plant concept which shortens the process time for annealing and the following operations from 3- 7 days (2 –3 days when hydrogen is used) to approximately 10 minutes. [EUROFER CR], [Com VDMA]

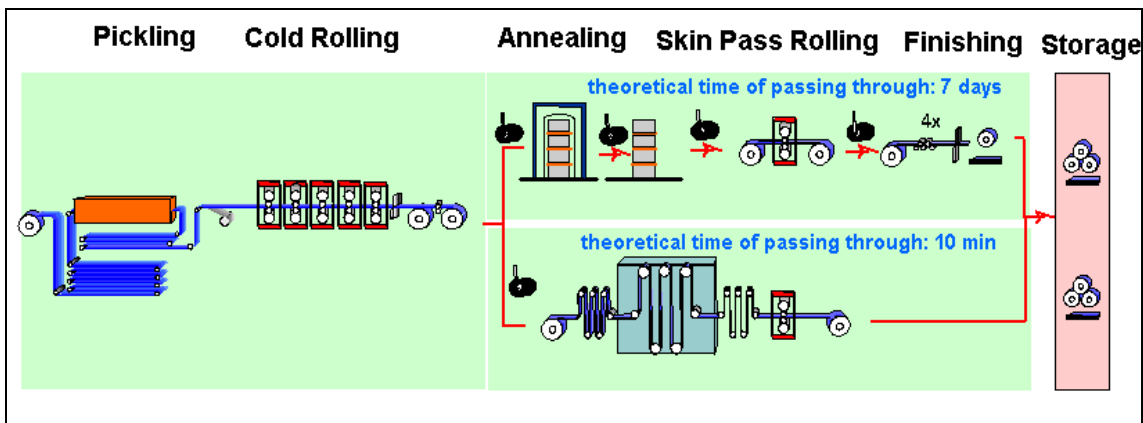


Figure A.2-29: Cold rolling process line with continuous annealing [EUROFER CR]

A.2.2.2 Pickling of Low Alloy and Alloy HR Steel

The entire surface of the hot rolled coil is covered with a thin layer of scale containing oxides, which must be removed prior to cold rolling. This is done by pickling with hydrochloric acid or sulphuric acid, at temperatures typically ranging from 75 °C to 95 °C.

Once the strip or sheet is pickled, it must be thoroughly rinsed with de-mineralised (or equal quality) water and subsequently dried. Oiling is done either with rolling oil or anticorrosive oil. [EUROFER CR]

Pickling lines

Pickling can be done as a batch (usually for bars, rods or tubes), semi-batch or as a continuous process and can also involve a number of stages using several acid baths. The following process description refers to continuous pickling lines on which steel is pickled in coiled shape. Each of the pickling steps described below can also be performed as an individual batch process.

A typical pickling plant may incorporate:

- Anticoil break equipment on the decoiler to avoid the occurrence of flow lines (Lüders' lines) on the entering hot rolled coil.
- Welding of the hot rolled coils to continuous strip to ensure defined constant pickling times.
- Straightening equipment prior to the entry of the hot rolled strip into the pickling tanks. The flatness of the hot rolled strip is increased by straightening, and the capacity for pickling is improved by the scale breaking effect of straightening.
- Chemical pickling zone; deep tank or shallow tank (turbulent) pickling equipment.
- Rinsing zones to remove remaining acid on the strip surface.
- Trimming of the strip to obtain cut edges and exact widths.
- Inspection of the strip for dimensional tolerances, surface defects and residues.
- Oiling of the strip (Note this may not be required in a combined pickling and rolling line).

The pickling is carried out in totally enclosed equipment or tanks fitted with hoods. In both cases the units are under continuous extraction to remove any fumes generated.

Modern pickling plant design comprises pickling tanks equipped with external pumps. Instead of simply passing the steel strip continuously through an acid bath, the acid is pumped via a circulation system through nozzles mounted in the bath itself. The turbulence resulting from this promotes the pickling reactions. [EUROFER CR]

Large continuous pickling lines can have capacities of up to 2.4 million t/a. Figure A.2-30 shows the operational steps in continuous pickling lines. [DFIU98]

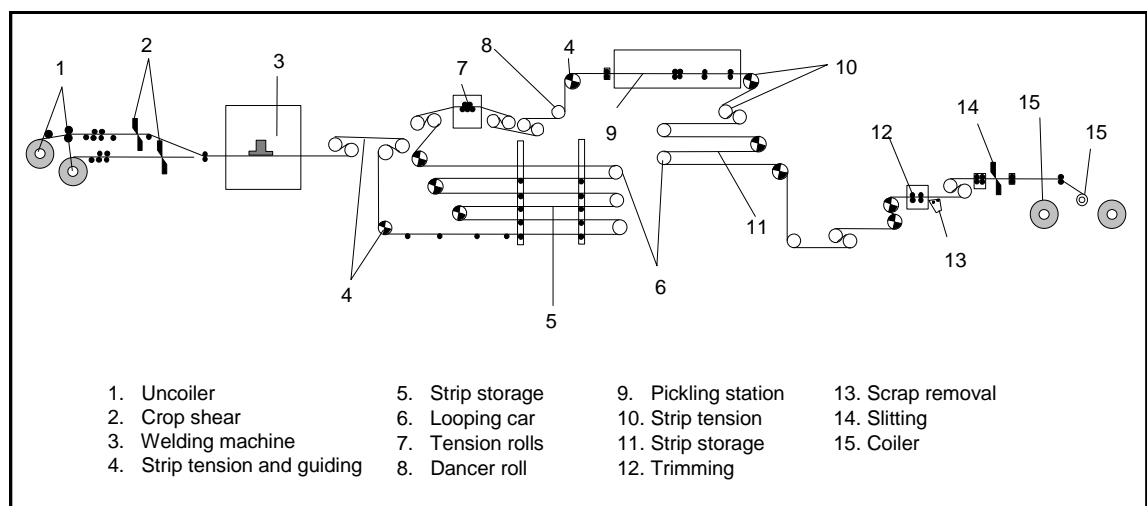


Figure A.2-30: Schematic of a continuous pickling line
[DFIU98]

A.2.2.3 Annealing (I) and Pickling (I) of High Alloy HR Steel

The coils of stainless steel strip produced by hot rolling are known as 'hot band' coils. Due to the presence of an oxide scale and chromium depleted layer formed during the hot rolling the steel must also be descaled / pickled prior to cold rolling. In addition, the greater hardness of the steel compared with carbon steels necessitates an initial annealing (I). The annealing process has three components, heating to annealing temperature, temperature equalisation and cooling. Both continuous and batch annealing processes may be used. [EUROFER CR]

Annealing

Ferritic grades are generally annealed as tightly wound coils in a **batch heat treatment** facility. Such installations may be used for the full heating, temperature equalisation and cooling cycles. One or more coils are placed on the furnace base and covered to form a closed furnace chamber. Heating may be achieved via gas firing or electrical heating. An inert protective atmosphere (nitrogen/hydrogen) is required for metallurgical reasons. Ferritic steels are generally annealed at steel temperatures of up to 800°C. [EUROFER CR]

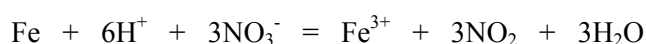
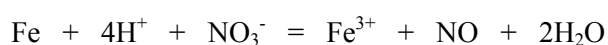
For **continuous annealing of austenitic steels** the steel coil is unwound and passed through one or more heat treatment furnaces. These furnaces typically consist of a refractory (or other form of insulation) lined steel structure and are usually directly fired by gaseous fuels. An oxidizing atmosphere is needed to form a scale, which is rich in oxygen to allow a better pickling. The waste gases are exhausted via flues under natural or forced draft. Strip temperatures typically up to 1100°C are necessary for annealing austenitic steels. The steel strip then passes through the cooling section and may be cooled using gas jets, air, water sprays or water quenching. Continuous annealing is generally combined with a descaling/pickling plant as described above to form a continuous annealing and pickling line. [EUROFER CR]

Descaling and Pickling

After annealing the steel is descaled to produce a steel surface suitable for cold rolling. Mechanical descaling such as shot blasting or scale breaking may be used prior to chemical pickling to remove the heavy scale burden. However, careful control of such mechanical processes is necessary to minimize damage to the strip surface, which could affect the final product quality.

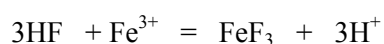
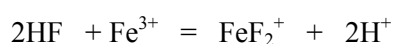
Final scale removal including the removal of the chromium depleted layer beneath the scale is generally done by pickling in a mixture of nitric and hydrofluoric acids at temperatures of up to 70°C. The acid concentrations employed depend on the material being processed but are normally in the range 10 - 18 % nitric acid and 1 - 5 % hydrofluoric acid.

The chemical reactions that take place during the pickling of stainless steels are complex and involve the removal of the adherent scale layer by the combined action of the acids used. The dominating chemical reaction during pickling is the dissolution of metals by the nitric acid. As a by-product of these reactions both nitrogen monoxide and nitrogen dioxide are formed. The reactions shown below are for the dominant metal iron but similar reactions also occur for the alloy elements present in the stainless steel such as nickel and chromium.



The NO_x generated is partially soluble in the acid but once the limit of solubility is reached the NO_x fumes transfer to the gaseous phase and are released from the pickling tanks. The rate of formation of NO_x increases with increasing temperature.

The metal ions formed in the dissolution reactions then react with the hydrofluoric acid leading to the formation of metal complexes.



The combination of these two sets of reactions results in the consumption of both nitric and hydrofluoric acids. To maintain the optimum conditions for descaling regular additions of fresh

acid are made as required. The iron fluoride complexes produced in the dissolution reactions have a limited solubility and if the concentration of iron is allowed to reach 5 % (40 g/l) then precipitation of iron fluoride will commence. This precipitation causes the formation of large quantities of a hard crystalline sludge.

Pickling line design is usually the same as for pickling of low alloy steels. Except, that on exit from the last pickling tank the steel strip is rinsed with water to remove traces of acid, dried, but no application of oil is necessary because of the corrosion resistance of the steel. [EUROFER CR]

A.2.2.4 Cold Rolling of the Pickled Hot Rolled Strip

A.2.2.4.1 Low Alloy and Alloy Steel

In cold rolling the pickled hot rolled bars, sheets or strips are passed through sets of rolls on reversing mills or on continuous in-line mills. Low carbon steels which are less hard, are generally rolled in multi-stand tandem mills due to a higher capacity of these mills. They consist of a series of four or six-high stands. The strip enters the first stand and undergoes an initial thickness reduction, further reductions are achieved in each subsequent stand until the final gauge is attained.

For low carbon strip generally an emulsion of 0.5 to 4 % (10 – 20 % for direct application) of oil in water is necessary for

- Lubrication.
- Cooling of the strip, work and back-up rolls.
- Removal of Fe-particles.

In the rolling process the wide strip is mainly deformed in a longitudinal direction, with transverse deformation being practically negligible. The thickness reduction of the material is obtained by the influence of the rolling forces and the strip tensions (forward and back) applied. The cold forming process leads to a corresponding hardening of the material. Exact mass flow control (control of rolling force and/or position), assisted by laser control of the strip speed and tension, may be used. Additional automatic control loops for flatness (roll bending, zone cooling, etc.) are used to obtain the required flatness of the strip. The roughness texture of the strip surface is applied in the last stand of the tandem mill.

For optimum strip surface cleanliness it is important to avoid contamination of the tandem emulsion by the hydraulic oil, by the Morgoil oil, by grease or by the cooling water (used to cool the emulsion). Precautions taken to avoid any contamination may include:

- Continuous monitoring of oil levels.
- Monitoring of the oil concentration.
- Regular control of hydraulic equipment and bearings.
- Monitoring of emulsion parameters such as temperature, pH value, saponification index, acid value, conductivity.
- Filtering of the tandem emulsion (using techniques such as magnetic filters, paper filters, precoat filters).

To clean the strip and remove any remaining soap or oil, it may be subjected to chemical and/or electrochemical degreasing. For this purpose, cleaning zones are installed on the entry side of the downstream processing plants such as hot dip galvanising plants or continuous annealing plants. [EUROFER CR]

Conventional discontinuous rolling

The pickled hot rolled strip is fed into the cold rolling mill coil by coil. This results in a variation in the strip thickness corresponding to the geometrical conditions of the line at the strip ends during threading and at the exit of the coil end.

To produce 'mill clean sheet', often a thin emulsion with a maximum concentration of 1 % can be used on the last stands of the tandem mill. The emulsion is usually applied via spray nozzles onto the rolls and the strip. Sometimes higher concentrations are used in direct application systems.

Discontinuous rolling offers a high degree of process flexibility to account for variations in product mix. The technique is preferable for certain steel qualities. [EUROFER CR]

Continuous Rolling

To achieve the narrowest possible thickness tolerances, maximum output and optimum productivity figures, a shallow tank turbulence pickling plant can be coupled with a tandem mill, which is enlarged by one stand. Usually an accumulator and a welding machine before a tandem has the same good results and a bigger increased capacity. The use of a welding machine and the accumulator allows coils to be joint and the strip to be fed to the mill continuously.

On a tandem line, the entering pickled hot rolled strip is reduced to the desired final thickness on a single pass through the line. Owing to the installation of several separate emulsion systems, a special emulsion can be applied in the last stand to increase the cleaning effect. For this purpose, either a detergent or a thin emulsion (1 % oil content) can be used.

Continuous rolling can allow good control of the strip thickness for coil ends and of surface quality. This can have a beneficial effect on material yield. In addition it allows oil consumption to be optimised. [EUROFER CR]

A.2.2.4.2 High Alloy Steel

After the initial annealing and pickling the steel is generally rolled to the required thickness on reversing cluster mills for a number of passes until the desired dimensions are achieved or until work hardening necessitates further annealing.

The process of cold reduction generates heat, part of which is transferred to the rolling oil which is sprayed onto the steel and rolls for cooling as well as lubrication. This heat is subsequently dissipated through heat exchangers to cooling water systems.

Mineral oils are generally used as rolling oil and close control of the oil cleanliness is necessary for optimum performance. This may be achieved using oil filtration circuits, which incorporate media element filters or powder pre-coat filter systems. Although the use of mineral oils predominates, emulsion cooling systems similar to those used for carbon steels may be employed. In such cases additional precautions must be taken to control oil cleanliness in order to avoid strip marking.

Collection hoods are fitted to the mill and operate under continuous extraction to remove oil mist that is generated. [EUROFER CR]

A.2.2.5 Annealing of Low Alloy and Alloy Steel

The basic stages of the annealing process comprise:

- Heating to annealing temperature (above 650 °C).
- Holding at annealing temperature.
- Cooling.

This annealing process may be carried out in batch furnaces or continuous furnaces. The annealing cycle has a significant influence on the mechanical properties and, consequently, on the formability of the steel strip. The main parameter controlling the annealing cycle is the temperature profile. It varies, depending on whether the annealing is carried out in a continuous or batch furnace, and depending on the required strength or hardness of the product. The annealing cycle depends on a number of parameters including the actual material analysis, the reduction realised during cold rolling, the required mechanical properties and the required surface cleanliness, the type of protective gas, etc.

Continuous annealing and batch annealing are considered to be complementary processes and not fully interchangeable. Production related issues are integral to the selection of the annealing technique.

A.2.2.5.1 Batch Annealing

Degreasing /Cleaning by means of alkali

Prior to the annealing process the strip may be cleaned (degreased) to produce a cleaner surface. The cleaning serves to remove oil residues from the steel surface. The process is similar to that used for acid pickling except for the chemicals that are used. The most frequently used cleaning agents are phosphates, alkaline silicates, caustic soda and soda ash. Electrolytic cleaning and brushes are also used in some cases to remove iron fines from the strip surface.

The steel sheet is unwound from the coil and passed through cleaning tanks, which may be stirred to improve the cleaning effect. Subsequently, the steel is rinsed with water and recoiled. The degreasing solution can be regenerated and recycled.

Annealing

The cold rolled coiled strip is stacked in a hood furnace for annealing (see Figure A.2-31). The combustion chamber (space between heating and protecting hood) is heated by oil or gas burners. Heat passes through the protective hood into where the steel coils are stacked. A circulating fan provides as uniform temperature distribution as possible. The atmosphere in conventional plants is usually HNX gas (a nitrogen-hydrogen mixture with a hydrogen content close to the flammability limit). The atmosphere can also be 100 % H₂ as in parts of the working cycle of high convection furnaces.

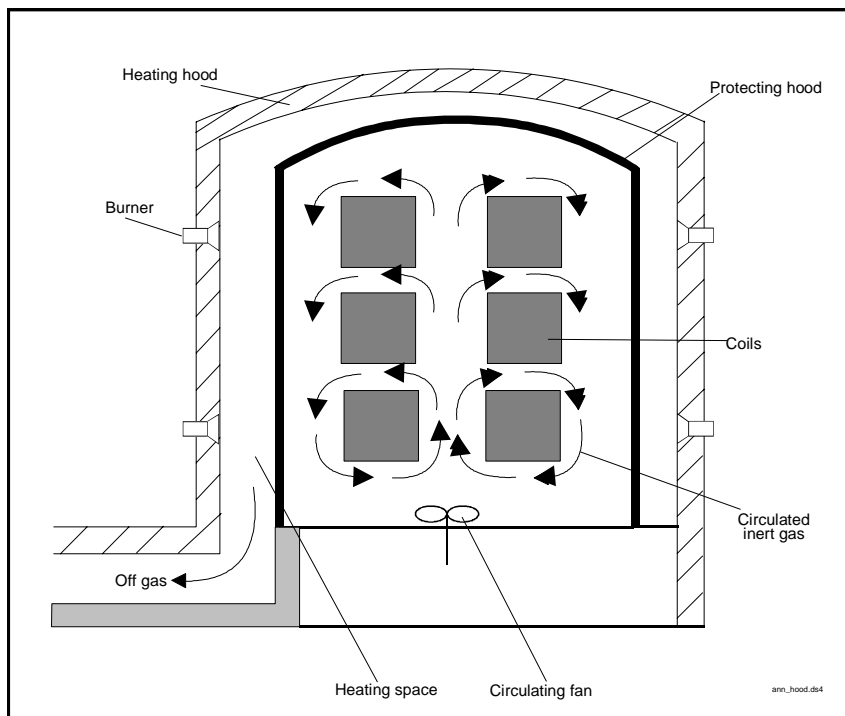


Figure A.2-31: Schematic of a hood-type annealing furnace [DFIU98]

The heat passes into the coils through their outer edges, so that these areas are always hotter than the inner windings, especially during heating up. The heat treatment causes the organic residues of the emulsion to partly burn off; partly a distillation process takes place. Products of the reactions taking place are CO/CO_2 , H_2 , FeOx and CH_4 . The strip is heated to recrystallisation temperature, and annealed at about 700°C resulting in complete recrystallisation of the cold rolled steel. For cooling the coils, the heating hood is removed. The cooling effect can be enhanced by spraying water on the protecting hood; by covering it with a cooling bell and blowing air on it or by using a cooling by-pass system which cools the protective atmosphere under the protective hood. The time necessary for annealing depends on the annealing temperature and the weight of the charge and can take 2 to 7 days.

Annealing in this type of furnace is very slow and also the cooling rate is not suitable for certain steel grades. Therefore an annealing process in a 100 % hydrogen atmosphere was developed yielding in shorter annealing times and more rapid cooling.

A.2.2.5.2 Continuous Annealing

For continuous annealing the coils are welded together on the entry side of the plant and subjected to the following process steps:

- Alkaline/electrolytic cleaning of the strips.
- Heating and holding at the required annealing temperature.
- Cooling (slow jet cooling, high gas jet cooling (using cooling rates up to 150°C/s , hot water quench (HOWAQ), overaging, roll cooling, final cooling, misting jet cooling).

The continuous annealing is carried out by passing the steel strip through a multi-zone heating furnace with heating chamber, annealing chamber, cooling zone, tempering zone and a second cooling zone. The steel is heated to a range between 650°C and 830°C and then cooled by gas jets, gas-water sprays, contact rolls or water quenching, depending on the desired metallurgical

properties. These furnaces are usually fired by gas (direct or indirect) or electrically heated. The steel can be protected by an inert gas atmosphere or a reducing gas atmosphere in parts of the furnace. The principle operational steps for continuous annealing are shown in Figure A.2-32.

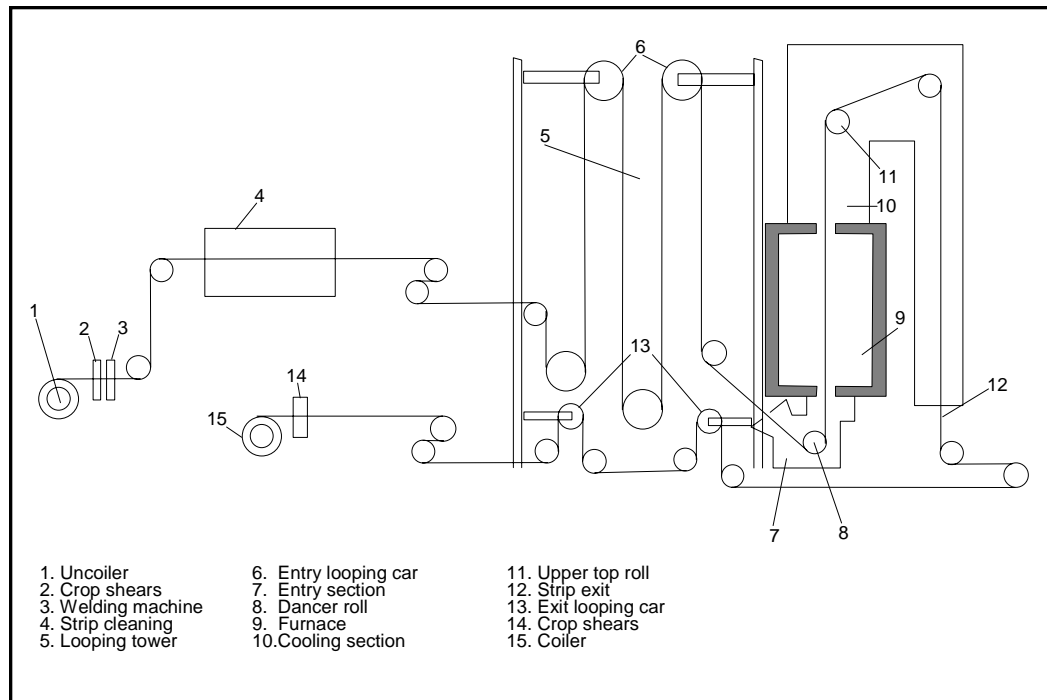


Figure A.2-32: Example of a continuous annealing furnace
[DFIU98]

Continuous annealing gives a shorter processing time (about 10 minutes), less intermediate storage, uniform mechanical properties and a superior surface cleanliness. Continuous annealing is more appropriate for the production of higher strength steels. The layout of the furnace facilitates energy recovery from the exhaust gas.

A.2.2.6 Annealing (II) and Pickling (II) of High Alloy Steel

Degreasing

Prior to the final annealing process, degreasing of the strip may be required to remove any contaminants from the steel surface. This can be achieved using an alkali based cleaning systems, which may be incorporated in the entry section of continuous annealing lines.

The steel coil is unwound and passed through a series of tanks containing the cleaning solutions. Agitation of the solution is usually incorporated to enhance the cleaning. Afterwards the strip is rinsed with water. De-mineralised water can be used for the final rinsing step. [EUROFER CR]

Annealing

The process route for final annealing and pickling is dictated by the surface finish required. Examples of this are EN standard finish '2R' which requires a bright annealing treatment and surface finish '2B' which requires annealing and pickling.

Bright annealing is generally conducted in an electrically heated or gas fired furnace with a protective inert atmosphere of nitrogen and/or hydrogen. Both batch annealing and continuous

annealing may be used. Degreasing of the steel surface is required to prevent surface discolouration.

Material with a '2B' surface finish is generally processed on continuous annealing and pickling lines. The furnace design and operation is generally similar to that for the annealing of hot band material described above. The steel is unwound and passed through one or more furnaces, which are usually gas fired. Annealing takes place in an oxygen rich atmosphere. This is necessary to ensure that the scale generated in the furnace is of a composition that is readily removable by the downstream chemical pickling processes.

Pickling

Unlike the descaling of hot band material described above, mechanical descaling techniques cannot be employed to assist in the removal of this scale due to the surface damage which would result for the final cold rolled strip. Therefore only chemical pickling is applied. This is done in the same manner as described above for hot band pickling.

Scale of high alloy steel, due to the presence of oxides of alloying elements, cannot always be removed in just a single acid descaling step. Additional treatment or pre-treatment processes may be necessary. These may include scale removal by an initial electrolytic descaling process (using e.g. sodium sulfate) installed prior to the mixed acid section. Generally these facilities operate with neutral salts or acids as the electrolyte. It is appropriate to consider the electrolytic process as a pre-pickling system as satisfactory descaling cannot be achieved with this section alone. However the length of mixed acid section required (and hence the acid consumption and environmental impacts) is considerably reduced. Furthermore the combination of electrolytic and mixed acid can provide an improved surface finish. [EUROFER CR], [Com2 CR]

A.2.2.7 Tempering of Cold Rolled Strip

A.2.2.7.1 Low Alloy and Alloy Steel

After annealing the surface finish and mechanical properties of the steel are modified in line with the customer requirements. This is done by temper rolling which consists of subjecting the strip to a light rolling pass with a thickness reduction between 0.3 and 2 %. Before tempering the strip temperature must be less than 50 °C.

Temper rolling is carried out in the temper mill which comprises typically one or two four-high stands, although two-high or six-high stands are also possible. For tin plate production two four high stands is common. The rolls for these stands have an extremely precise surface finish in order to control the final roughness of the strip in line with the end use of the finished product. Tempering also improves strip flatness.

To avoid residues from the rolling process remaining on the strip cleaning agents, (a wet temper rolling agent), can be used during tempering. The rolls may also be brushed with mechanical polishing equipment and an associated extraction system. [EUROFER CR]

A.2.2.7.2 High Alloy Steel

Similar to the process route for carbon steels temper rolling or skin pass rolling is completed in order to attain the desired surface finish on the steel. This cold rolling treatment, comprising a minimal reduction in gauge (up to 2 %) is generally performed dry without application of oil for cooling. The temper mill usually comprises a single two or four high stand with precision ground rolls.

A.2.2.8 Finishing

Finishing comprises slitting into coils of different width strip and transversal shearing to obtain sheet. Additional steps such as straightening, sampling, oiling and marking are also completed. In general the techniques used are similar for both low alloy and high alloy steels, however oiling is not required for stainless steels.

The finishing process comprises the following operations:

- Dimensional control (width, thickness and length).
- Inspection for surface defects and their removal.
- Sampling to determine the mechanical and technological properties, the strip roughness structure and the content of residue of particles from roll wear and carbon on the strip surface (statistical sampling).
- Trimming the coils to exact width.
- Straightening the strips to optimum flatness.
- Oiling the strips with electrostatic oiling machines or with oiling machines equipped with sprays or rolls oiling machines (anticorrosive oils or prelubes).
- Marking the finished products with coil number, production date, etc.
- Welding of different smaller coils to bigger coils.

In the finishing shops the coil weights used for maximising productivity are cut into the coil weights ordered by the customers. Defective coil parts are eliminated or if necessary, the material is subjected to additional treatment for removal of the defects. This can include additional annealing, temper rolling or straightening. [EUROFER CR]

Strip grinding

Grinding of the steel surface may be used to generate a uniform surface quality as well as rectifying defects. The strip is usually decoiled on dedicated process lines, sprayed with oil and ground with belts of varying surface roughness. Mineral oil is generally used for this process and filtration circuits employed to separate the swarf generated during grinding. [EUROFER CR]

Packing

The material, now in its final form, is usually packed ready for despatch to the customer. The packaging is designed to ensure that no damage occurs either during storage or transport to the end user. Control measures also have to be taken to prevent damage from mechanical and climatic sources. In addition the lifting and transport equipment in the production plant should also be designed and operated to minimize damage to the steel. After finishing, packing of the individual items ordered by the customers is done. The packing materials used includes: steel bands, paper, plastic, wood, seaworthy packing, special packing. [EUROFER CR]

A.2.2.9 Roll Shop

The activities generally consist of the dismantling of the chocks, the grinding of the rolls, the texturing of the work rolls and the reassembling of the rolls.

To satisfy the required strip tolerances and surface standards the rolls must be regularly reground. During this grinding operation the rolls are usually cooled and lubricated with a grinding emulsion. The spent emulsion can be recirculated and filtered, but partial replacement is required periodically. In addition, used oil and grinding sludge are produced which require disposal.

The principal roll texturing systems used include:

- SBT (Shot Blast Texturing): This is a mechanical application of the texture onto the roll using grit blasting.
- EDT (Electron Discharge Texturing): The work rolls are textured by spark generation in an oil bath.
- EBT (Electron Beam Texturing): In this system the roll is placed in a vacuum chamber and the texture is applied by means of an electron beam gun.
- Laser Tex (Laser Texturing): The roll is textured to predetermined roughness by Laser gun.
- Pretex (Premium Texturing): The roll is textured by a rough electrolytical chromium plating. The chromium plating process is fully enclosed and fitted with an exhaust gas system using a wet scrubber. The whole process operates without an effluent discharge, because of the evaporative losses [EUROFER CR].

A.2.2.10 Water and Process Baths Management in Cold Rolling Mills

Water is used in cold rolling mills to clean the surface of rolling stock, for preparation of pickling and degreasing baths, for rinsing and for cooling. Pickling and related processes (rinsing, gas cleaning operations, acid regeneration) cause acidic waste water streams. In case that degreasing is part of the processing also alkaline waste water arises.

For cooling and lubrication water/oil emulsions are used in the rolling sections, which gives rise to oil and suspended solid loaded waste water streams. Generally, emulsion and degreasing solutions are recycled to the process in closed loops. Water used for indirect cooling is also operated in closed loop circuits. (Classifications and definitions for water circuits are in analogy to those used in hot rolling, refer to Chapter A.2.1.15)

A.2.2.10.1 Emulsion System

In cold rolling mills normally emulsion cycles, as shown in Figure A.2-33 are installed. To maintain these loops the circulated liquids have to be treated and conditioned by emulsion settling and cooling. Measures to maintain the quality of the emulsion and to extend the lifetime are described in Chapter 4.

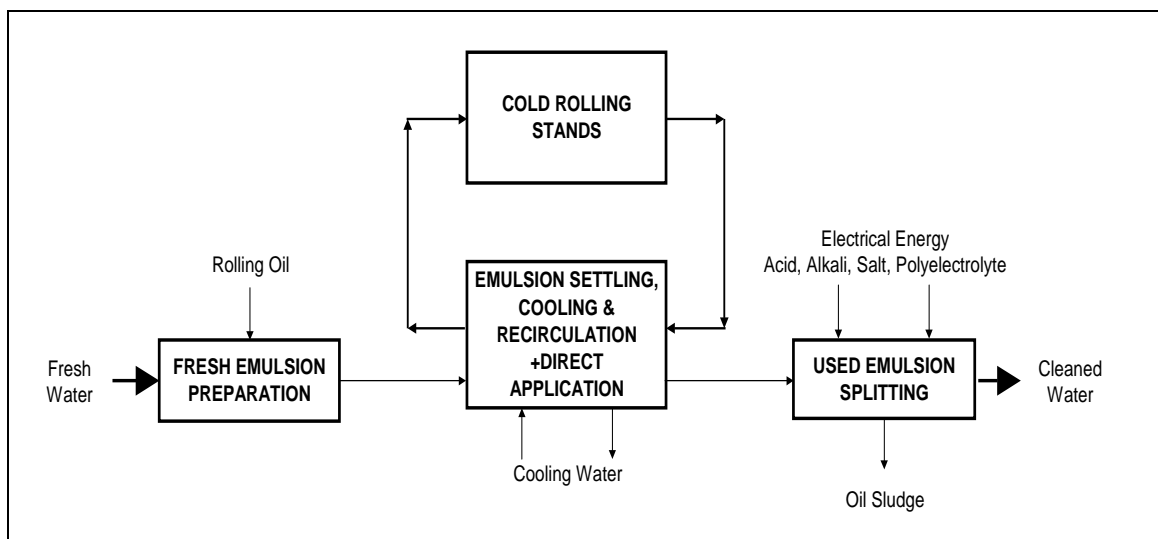


Figure A.2-33: General emulsion flow [EUROFER CR]

A.2.2.10.2 Degreasing Solution System

In degreasing solutions systems (see Figure A.2-34) the re-circulation of the solution is enabled by removing oil and other contamination, e.g. by magnetic filtering or ultrafiltration. Cleaning measures are described in Chapter 4.

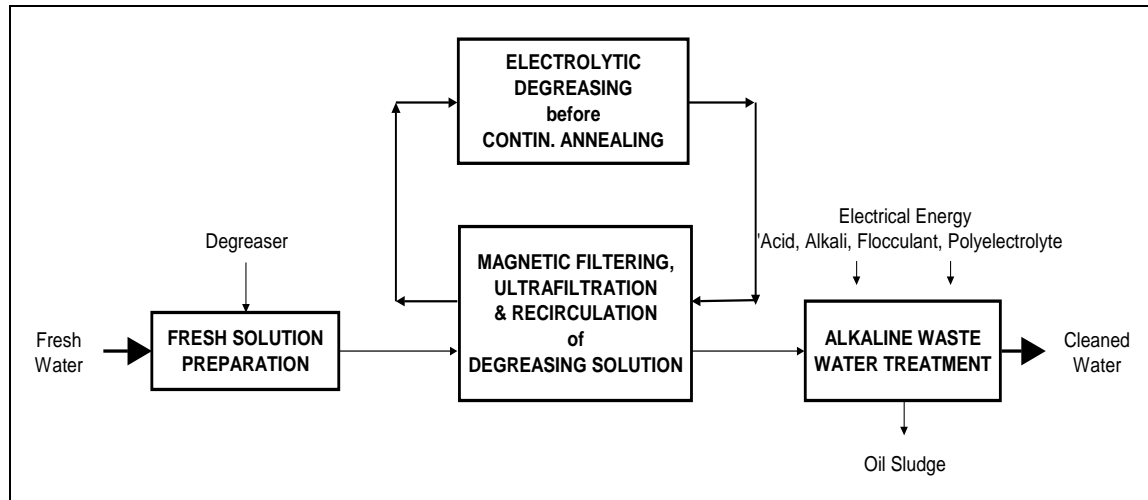


Figure A.2-34: Degreasing solution flow (continuous annealing line)
[EUROFER CR]

A.2.2.10.3 Cooling Water Systems

In cold rolling mills, cooling water is required to dissipate excessive heat from the rolling process (rolling energy) and from the annealing furnaces (heating energy). The rolling energy is mainly transferred via the emulsion and/or the emulsion cooler and partly via the lubricant and hydraulic cooler to the cooling water. The main cooling water consumers are:

- Emulsion cooling for tandem line.
- Skin pass mill stand installed downstream to batch annealing plant.
- Continuous annealing plant with skin pass mill stand.
- Cooling of transformers and motors.
- Oil lubrication facilities.

The thermally loaded cooling water is recooled with industrial water in plate heat exchangers, if adequate water supplies are available, or by evaporation in cooling towers. Recooling in heat exchangers offers the advantage that considerable amounts of chemicals for cooling water (such as corrosion inhibitors, hardness stabilisers, dispersants and biocides) can be saved and are not discharged into the sewage system. The cooling water circuits are treated with corrosion inhibitors, but discharge of a partial flow with a high salt content is not necessary with these closed circuits. For cooling tower circuits, in contrast, regular discharge of partial flows to a sewage system is required to counteract salt concentration resulting from evaporation. Moreover, the formation of water vapour (industrial snow), associated with cooling towers and sometimes a problem in some areas in Europe, is avoided.

In principle both the use of recooling and evaporative cooling towers are viable system for use and the choice of system will depend on location and other site specific issues. In some countries taxes are levied on abstraction and discharging water which can affect the choice of system used. [Com2 CR]

Figure A.2-35, Figure A.2-36 and Figure A.2-37 show examples of cooling water cycles.

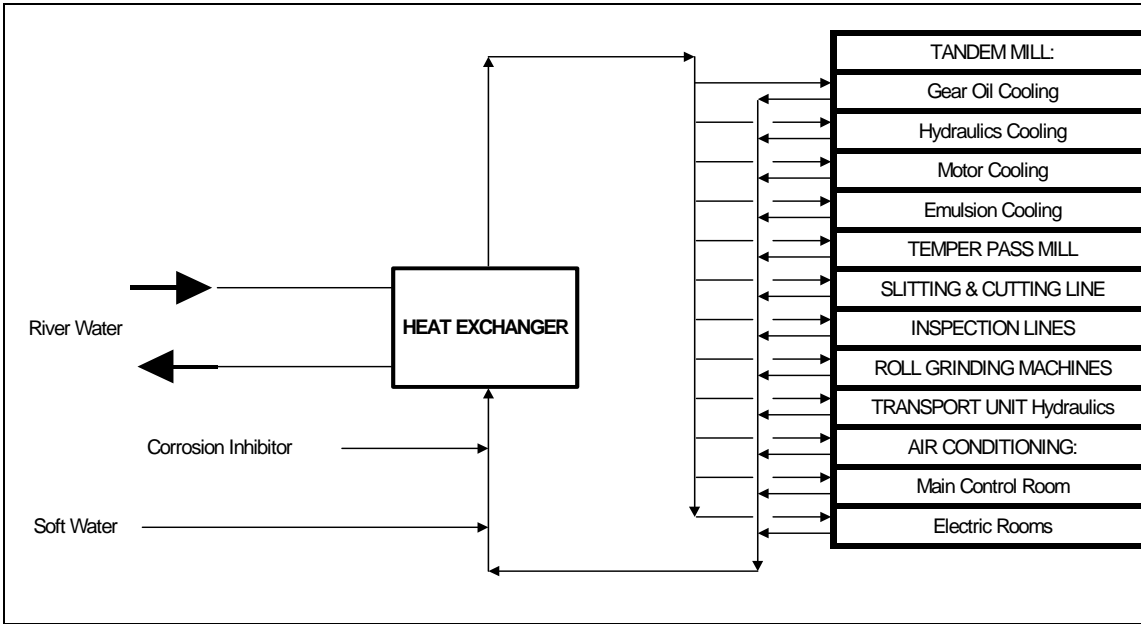


Figure A.2-35: Cooling water system for a cold mill [EUROFER CR]

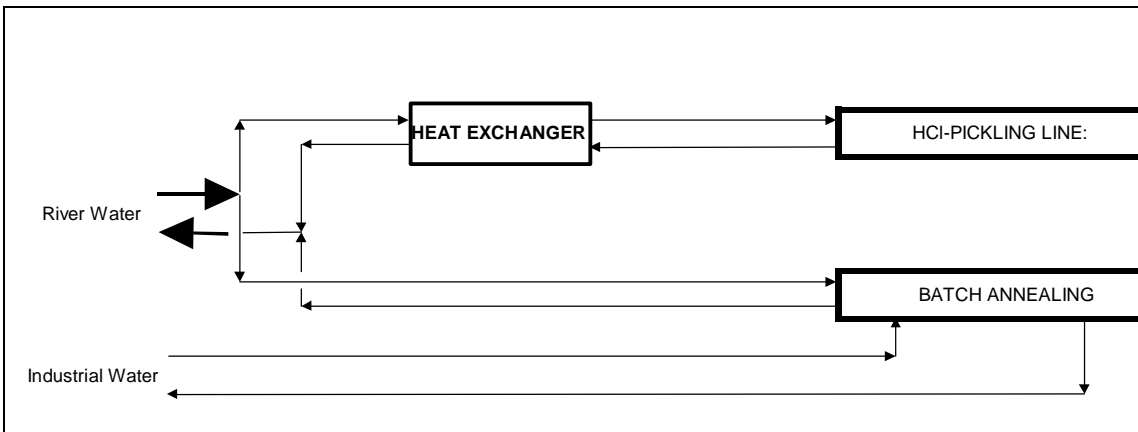


Figure A.2-36: Cooling water system for HCl-pickling and batch annealing [EUROFER CR]

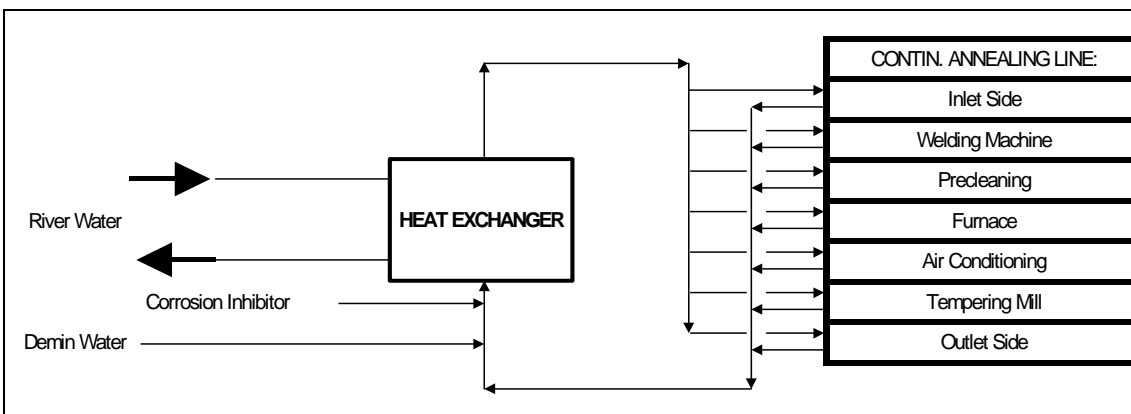


Figure A.2-37: Cooling water system for a continuous annealing line [EUROFER CR]

A.2.2.10.4 Waste Water Treatment

Waste water from cold rolling operations, which cannot be regenerated or used elsewhere in the production line, has to be treated prior to discharge.

Acidic waste water from rinsing or acid regeneration is usually treated by neutralisation with agents, such as calcium hydroxide or sodium hydroxide. The dissolved metal ions are precipitated as hydroxides and then separated by sedimentation techniques including clarification or filtration. Flocculants are sometimes used to assist the process. The sludge is de-watered, e.g. by filter presses, to reduce the final volume of sludge.

Where electrolytic chemical pre-pickling processes are used additional effluent treatment steps may be required. Typically these can incorporate chromium (VI) reduction processes using sodium bisulphite or iron (II) compounds.

Alkaline waste water streams may be neutralised using HCl, filtered and then discharged.

Spent coolants/lubricants (emulsions) are treated by emulsion breaking, either done thermal, chemical, mechanical or physical, followed by a separation of water and oily phase

A.2.2.11 Waste and By-product Management in Cold Rolling Mills

Cold rolling gives rise to solid residues, such as scrap (cleaning rags, cleaning paper), sludges from the waste water treatment plants, remainder of packing material and dust.

Scrap is recycled in the works for steel production. The **oil-containing sludges** from the waste water treatment plants may be used in blast furnaces.

Acid regeneration sludges can be recycled in steel plants (EAF and blast furnace) or given to external recycling firms for the production of iron oxides.

The **iron sulphate-heptahydrate** from the sulphuric acid regeneration plant can be used:

- For the production of complex iron-cyan salts.
- As flocculation agents in waste water treatment plants.
- For the production of gas adsorption mass.
- As chemical amelioration agent.
- For the production of iron oxide pigments, and
- For the production of sulphuric acid [Com D].

The **iron oxide** from the hydrochloride acid regeneration can be used in several industries as high quality input, e.g.:

- As input for the production of ferromagnetic materials.
- As input for the production of iron powder, or
- As input for the production of construction material, pigments, glass and ceramics [Com D].

Sludges from oil recovery are externally used, either by incineration or for oil recuperation in specially dedicated plants.

Only a small part of the **sludges from waste water treatment** is internally recycled, the vast majority of is landfilled.

Oily wastes (oil, emulsion, greases) arising are internally or externally used by incineration.

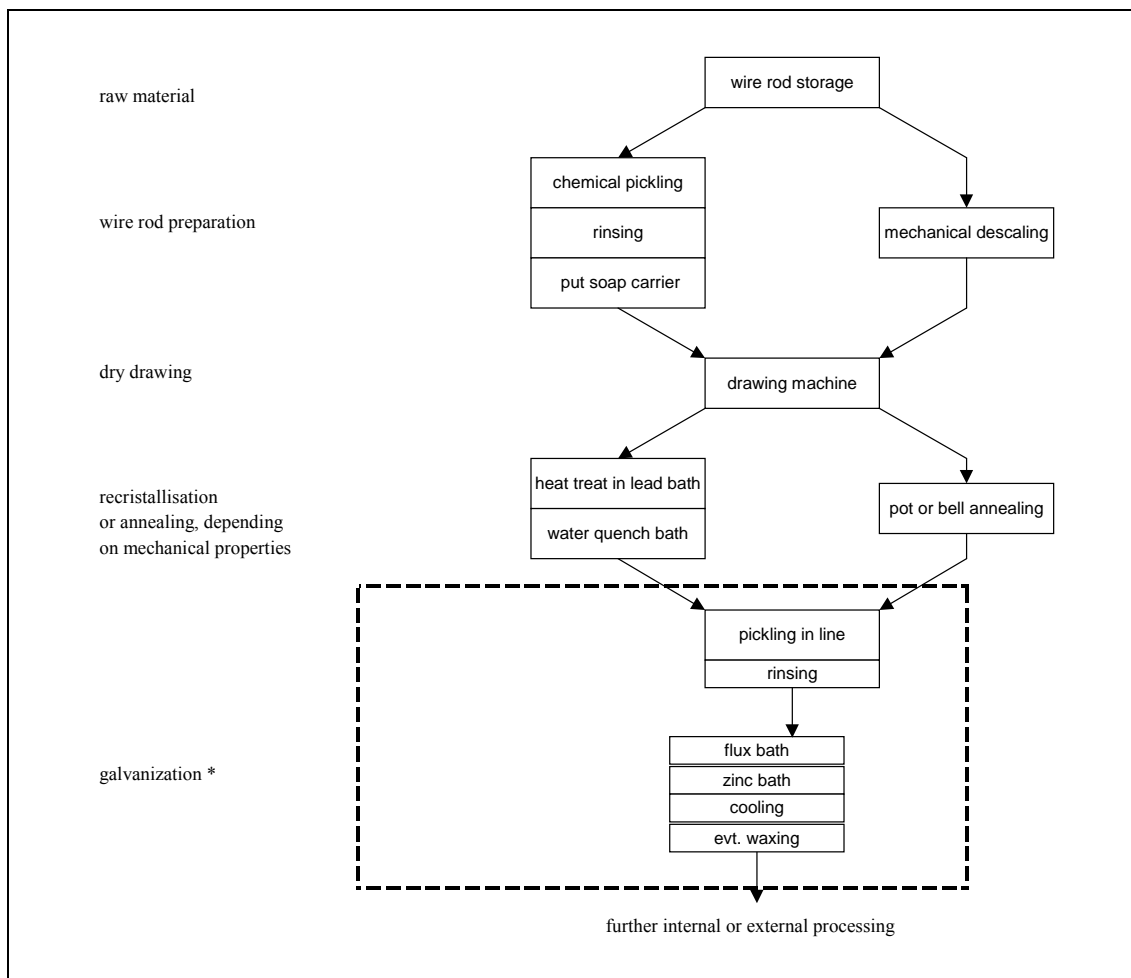
A.2.3 WIRE PLANTS

A.2.3.1 Wire Drawing Process Overview

Wire drawing is a process in which wire rods/wires are reduced in size by drawing them through cone-shaped openings of a smaller cross section, so called dies. The input usually is wire rod of diameters ranging from 5.5 to 16 mm obtained from hot rolling mills in form of coils. A typical wire drawing process line comprises the following steps:

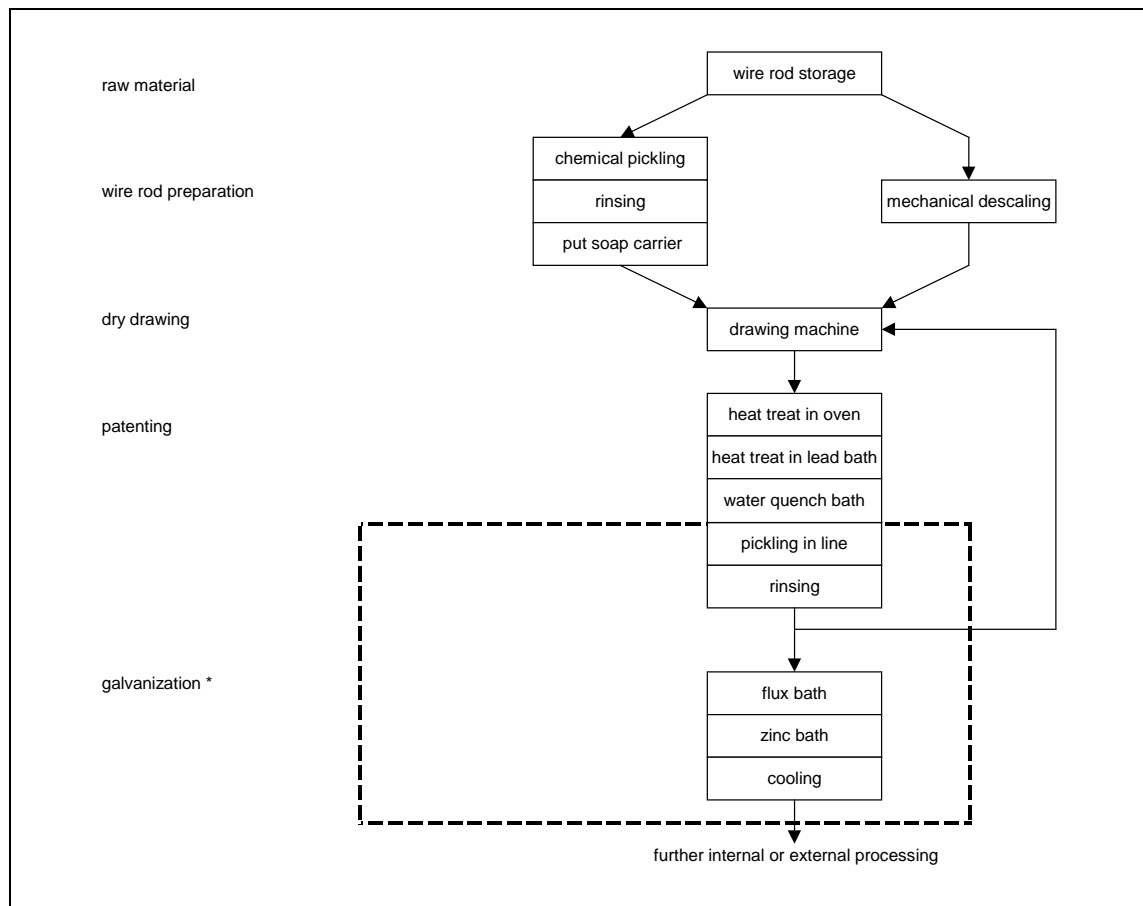
- Pre-treatment of the wire rod (mechanical descaling, pickling).
- Dry or wet drawing (usually several drafts with decreasing die sizes).
- Heat treatment (continuous-/discontinuous annealing, patenting, oil hardening).
- Finishing.

Wire is manufactured in different grades of steel: low carbon steel with carbon content of up to 0.25 %, high carbon steel with a carbon content of over 0.25 %, stainless and other alloy steel. Non-alloy steel wire can be uncoated or coated with zinc, copper, brass, tin, nickel, chrome, plastic or varnish. Wire is sent in coil form to further processing, like coating and manufacturing of finished products (e.g. cable, mesh, barbed wire, wire fencing, grill, springs, nails). [Bekaert94], [Pan97]



* galvanization is dealt with in Part B of this BREF

Figure A.2-38: Production of low carbon galvanized wire [Bekaert98]



* galvanization is dealt with in Part B of this BREF

Figure A.2-39: Production of high carbon galvanized wire [Bekaert98]

Because of the huge variety of wire products, many different processing schemes exist, dictated by wire diameter and required mechanical and other quality specifications. The process schemes shown in Figure A.2-38 and Figure A.2-39 cover the majority of galvanized wire that is produced in Europe (and worldwide). A fraction is sold as such; a fraction is processed further by wet drawing or by processes that fall out of the scope of the BREF, such as welding, electroplating, weaving, cabling, bunching, painting, plastic coating, cutting to length, etc.

A.2.3.2 Wire Rod Preparation

Air-cooling after rolling produces an iron oxide-layer (scale) on the wire rod surface. This layer is very hard, brittle and not deformable and must therefore be removed before any further processing can take place. In most cases, this is done by the wire industry. For stainless steel however, this is typically done by the steel mill.

Two techniques for descaling wire rods are applied: mechanical descaling and chemical pickling. Some categories of end products can only be produced from mechanically descaled wire at a reduced drawing speed (needing more drawing machine capacity, meaning higher investment costs). The decision on the descaling technique is therefore done by each individual plant, based on product qualities and economical considerations.

A.2.3.2.1 Mechanical Descaling of Wire Rod

In the most common mechanical descaling method applied: wire bending, the wire is bent to cause the brittle scale to peel off. Other descaling techniques, like sanding, brushing or shot blasting, are used as a finishing step after wire bending to remove loose scale or are used as stand-alone techniques.

Batch shot blasting is a common technique for mechanical descaling of heavy diameter wire rod (e.g. used for cold heading applications). However mechanical descaling is generally done in a continuous way.

Depending on the finish of the wire rod and the quality requirements of the product, descaling by reverse bending is completed or possibly replaced by an abrasive method such as sanding, brushing, shot blasting or stream descaling. By combining reverse bending with one of these auxiliary methods, complete removal of the oxide layer can be achieved, reaching a similar surface cleanliness as with chemical pickling. [Com2 BG]

Compared to chemical pickling of wire rod, mechanical descaling has the advantage that one production step is eliminated as the descaling unit is normally coupled directly to the drawing machine. On the other hand, it is difficult to obtain the same level of drawability with mechanical descaling. [CET-BAT]

A.2.3.2.2 Chemical Descaling (Pickling) of Wire Rod

In chemical descaling the mill scale is removed by dissolving in acid. Acids used are:

- Sulphuric or hydrochloric acid for low carbon wire.
- Hydrochloric acid for high carbon wire.

Pickling is mostly done in a batch process. Each roll of wire rod is immersed in the acid bath. The acid slowly dissolves the oxide layer by transforming it into iron chlorides or sulphates. When pickling in HCl an H₂-inhibitor is used to suppress the reaction: $2 \text{HCl} + \text{Fe} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2$ and reduce the unwanted loss of iron.

After pickling the wire rod coils are rinsed in water. This is usually done in cascade rinsing (e.g. rinsing 3 times) to yield maximum rinsing efficiency and minimum water consumption. [Bekaert94], [Bekaert98]

A.2.3.2.3 Application of Soap (Lubricant) Carrier

In some cases, soap carrier is applied to enhance the adhesion of the lubricant to the wire. A wide range of soap carriers is available. Selection is made on economical basis and on required properties in downstream processes. Traditional soap carriers include lime, borax and Zn-phosphate. Modern soap carriers are typically mixtures of soluble salts, e.g. sodium and potassium sulphate, chloride, borax, phosphate or silicate. They are adapted to a particular soap and a particular drawing situation.

Soap carrier is applied before drawing by dipping the wire in a watery soap carrier solution. This can be done in a batch process, usually associated with chemical descaling, or continuous in association with mechanical descaling.

A.2.3.3 Drawing

A.2.3.3.1 Dry Drawing of Wire

Dry drawing is typically used to draw wire rod (> 5.5 mm) to a product diameter of 1 - 2 mm and some times even lower. The diameter of wire is reduced by passing it through a series of dies with diminishing diameter. Before entering the dies, the wire is passed through a dry lubricant. In most cases, soap-based lubricants are used with the soap formulation depending on choice of fats from which the soap is produced, choice of fillers or choice of additives. In exceptional cases (e.g. special steels, wire with special metal coatings) other lubricants like pastes or oils can be used.

The drawing operation heats both (wire and drawing die) through friction of the wire. Cooling is done indirectly, by cooling the capstans in contact with the wire with water.

Wet Drawing of Wire

Wet drawing is typically used to draw wire with an intermediate product diameter of 1 - 2 mm to final diameter. The wire is also passed through a series of dies with diminishing diameter, but wire, dies and capstans are immersed in a lubricant liquid that provides lubrication and cooling. Typically, soap or oil emulsions (for some applications plain oil) are used. The heat resulting from drawing operation is taken up by the lubricant, which is cooled indirectly with water.

A.2.3.4 Heat Treatment of Wire

Heat treatment of wire has different goals. Therefore different types of heat treatment are available depending on the type of steel (low carbon / high carbon / stainless) and the final use (desired ductility and strength). Heat treatment also thermally removes soap and lubricant residues.

A considerable percentage of the output of the wire industry does not need any heat-treatment. The heavy deformation of the metal crystal structure caused by drawing is mostly a positive property, as it increases the hardness and the strength of the wire in the axial direction.

A.2.3.4.1 Batch Annealing of Low Carbon Steel Wire

Drawing profoundly deforms the shape of the metal crystals of the wire. Annealing is one of the different methods to re-obtain a suited crystal shape. Batch annealing, typically used for low carbon steel wire to obtain a very soft and ductile end product, is done in bell or pot furnaces.

Batch annealing is done by putting coils of drawn wire in chambers (called "pots" or "bells"), filled with a protective gas. The protective gas is either neutral or reducing. The most common protective gasses are nitrogen, hydrogen, nitrogen/hydrogen mixtures and partly oxidized natural gas (or similar fuel). The chambers are heated from outside, typically by gas or fuel. The warming up from room to peak temperature (roughly 700 °C) takes several hours; also cooling down again takes several hours. In order to keep an over-pressure in the "pots" or "bells", a fraction of the protective gas is continuously purged.

In some cases, the wire is oiled immediately after annealing.

A.2.3.4.2 Continuous (In-Line) Annealing of Low Carbon Steel Wire

Continuous annealing or strand-annealing has a similar goal as batch annealing: restore a suited crystal texture to the steel in the wire after drawing. But the desired crystal shape and metal properties are different from those that are desired when batch-annealing is applied. Continuous annealing is a typical heat treatment method for low carbon products.

Strand-annealing is a fast continuous process. The wire is heated up to the recrystallisation temperature (500 - 700 °C), is kept at this temperature for a few seconds, and is cooled down again by quenching in a water bath.

A typical line is equipped for 15 - 50 wires and is characterised by a particular $v \times d$ (wire speed \times wire diameter). This means that wires of different diameters can be processed together at the same line, but the higher the diameter of a wire, the lower its speed. Modern lines have a $v \times d$ of 100 - 200 m/min \times mm (in other words, a 1 mm wire is processed at speeds of 100 - 200 m/min). For specialities, lines with a few or only one wire and/or operating at a lower $v \times d$, are used. Strand-annealing is often combined in one production line with other unit processes e.g. with hot-dip coating.

Commonly the wire is heated by passing through a molten lead bath. A fast heat-up is essential for strand-annealing. Due to a very high heat transfer coefficient of lead (3000 W/m².K) equilibrium between wire and lead-bath temperature is reached after a few seconds. Other methods such as an oven or inductive heating are alternatives, only in some niches e.g. one-wire lines, lines operating at low speed or lines designed to run with only one diameter at a time.

After the heat-treatment, the wire is generally quenched in water. This can be followed by in-line pickling with warm or cold HCl to remove oxides which also partly dissolves the potentially dragged lead. Other acids or electrolytically assisted pickling can be used as well. Pickling is followed by a rinsing cascade. At some plants, pickling is done as the first operation of the next process step. Often pickling is omitted after heat treatment under protective atmosphere.

A.2.3.4.3 Continuous (In-Line) Annealing of Stainless Steel Wire

Stainless and high alloyed steel wire is continuously annealed to obtain suited metal crystal properties for (further) drawing operations. For stainless steel, the heat-treatment is done under a protective gas atmosphere. If no protective atmosphere would be used, the stainless steel wire would be oxidized; removal of these oxides would require pickling with special acids such as HNO₃, HNO₃/HF,... (cfr. production of stainless steel strip). The temperature profile used, varies with the type -content of Ni, Cr or other alloying elements- of stainless steel that is processed (700 – 1100 °C).

The wire is passed through tubes or a muffle, under a protective gas. The purge of protective gas is similar to what is described for batch-annealing. The first part of the tubes or muffle is placed in an oven (indirect heating of the wire); the second part is cooled indirectly, e.g. by cooling with water. The heating can be done by electricity (resistance heating, inductive heating) or by combustion. [CET-BAT]

A.2.3.4.4 Patenting

Patenting is a heat-treatment method typically used for high-carbon and alloyed steel products to create a special crystal structure, which allows easy further deformation. In contrast to

annealing where iron and iron/carbon compounds tend to be separated, patenting yields a structure where the carbon is homogeneously distributed in the iron.

Patenting is done by heating the wire to 850 - 1000 °C, then cooling fast to 450 - 600 °C and keeping the wire for a while at this temperature, and finally quenching in water. Patenting is usually done continuously and often combined with other unit processes, e.g. hot dip coating.

Heating to 850 - 1000 °C is done in an oven where the wire is in contact with the combustion gases. Intermediate cooling and keeping at 450 - 600 °C is done in a lead bath. For small lines designed for specialities (e.g. fine diameters or mono-wire lines) other heating methods such as heating under protective gas atmosphere and electric ovens can be used. For the patenting of thick diameters, sometimes a molten salt bath is used.

In the fuel fired oven, a slight substoichiometric mixture is used in the burners. In this way, all O₂ is excluded from the oven atmosphere, in order to minimize the formation of iron oxides at the wire surface. Excessive formation of iron oxide leads to high losses of wire material and to excessive consumption of pickling acid, and leads to excessive dragout of lead.

Final cooling is done by quenching in a water bath followed by the same procedure as in continuous annealing.

A.2.3.4.5 Oil Hardening and Tempering (Oil Tempering)

Oil hardening and tempering creates a special crystal structure in the steel with a high percentage of martensite, resulting in increased hardness and wear resistance combined with good toughness. First, the wire is heated to 850 – 1000 °C, followed by rapid cooling.

Heating is typically done under protective atmosphere using electricity (radiation, inductive heating) or combustion. The purge of protective gas is similar to what is described for batch-annealing. Quenching is traditionally done in oil, but also other quenching media can be used such as water or water with additions. (Note: although it is not unusual to quench in other media than oil, the normal way of referring to this process step is still oil-hardening).

Oil-hardening is always followed by a tempering or stress-relieving step, in order to remove the stresses caused by the extremely fast cooling. This is done by heating the wire again to 300 - 500 °C. Typically a normal oven is used, with electrical heating or direct heating with a typical combustion gas, but also inductive heating can be used.

A.2.3.4.6 Stress-relieving

The goal of stress-relieving is to remove internal stresses in the wire caused by a previous processing steps, without changing the shape and structure of the steel crystal. The internal stresses can be caused by deformation (mechanical stresses) or by fast cooling (thermal stresses). Stress-relieving as a stand-alone heat-treatment step is a typical process step for the production of PC-strand (wire for prestressed concrete).

Stress-relieving can be done at various temperatures (200 - 500 °C), dependent on the desired characteristics of the final product. Typically a normal oven is used, with electrical heating or direct heating with a typical combustion gas, but also inductive heating can be used. After stress-relieving, the wire is cooled relatively slowly in air or water. [CET-BAT]

A.2.3.5 In-line Pickling

In-line pickling is a typical operation after heat-treatment and/or before hot-dip coating of wire. It is used to clean the wire and to remove metal oxides. The wire is passed continuously through one or more acid baths. The most common acid is HCl, but other acids can be used. The pickling takes place in a very short time (a few seconds), therefore the acid is often heated and/or used in concentrated form. After pickling the wire is rinsed in water.

Finishing of wire includes the application of metallic or non-metallic coatings. Galvanizing of wire is covered in Part B of this BREF. In-line pickling will also be dealt with in detail in Part B of the BREF.

A.3 PRESENT CONSUMPTION AND EMISSION LEVELS FOR HOT AND COLD FORMING

A.3.1 Hot Rolling Mills

A.3.1.1 Mass Stream Overview

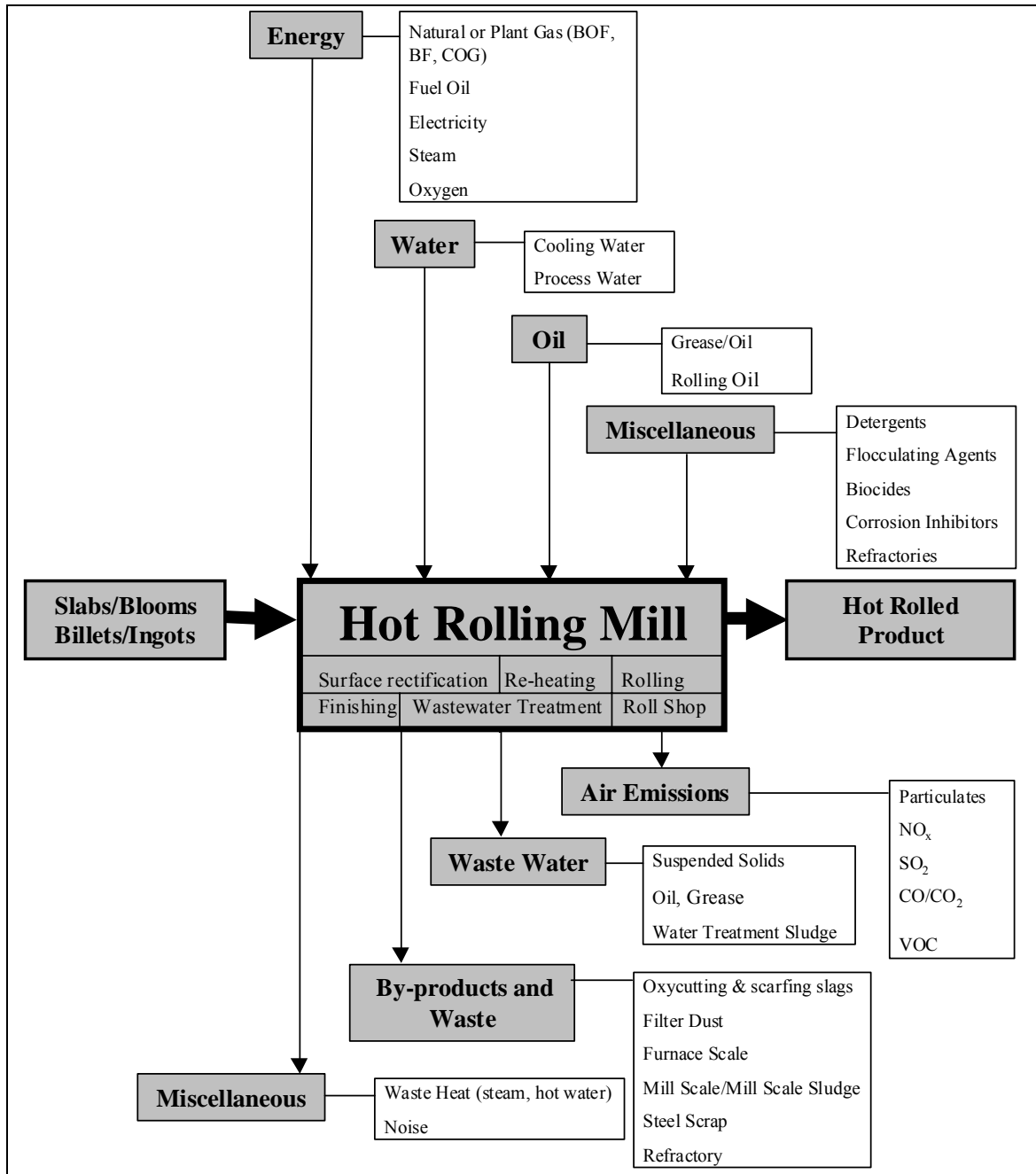


Figure A.3-1: Input/output overview for hot rolling mills

The subsequent chapters present specific input and consumption data, as well as specific output and emission data for individual operational steps associated with the manufacture of hot rolled products.

A.3.1.2 Surface Rectification and Conditioning of Input

The consumption of fuel (natural gas, liquefied petroleum or plant gases) and oxygen for scarfing depends on the dimensions of the rolling stock. Variations of 20 % in consumption and emissions are possible when the e.g. thickness of a slab is increased from 200 mm to 250 mm. Typical consumption for automatic scarfing of billets was reported as 5 m³ oxygen/t and 25 MJ (propane)/t steel processed. No data available on water consumption for scarfing or on the amount of waste water, which is generally discharged to the rolling mill or continuous casting water treatment plant and is reused in the mill water system. [EUROFER HR]

During scarfing wet, corrosive fumes with high proportions of sub-micron particles (size range from 0.5 to 250 microns) are generated. Samples of this fume, taken at the electrostatic precipitator inlet, showed concentrations of 60 mg /m³ for CO, 35 mg /m³ for NOx and a range of 230 - 3000 mg /m³ for dust. [HMIP]

| Scarfig: | | |
|---|---|---|
| Input / Consumption Level | | |
| Energy | | n.a. |
| Oxygen | | n.a. |
| Water | | n.a. |
| Output / Emission Level | | |
| | Specific Emission | Concentration |
| Dust ¹ | 1 - 80 ² g/t | 5 - 115 ³ mg/m ³ |
| Filter dust | 1.5 - 3.25 ² kg/t | |
| | NOx ⁷ | n.a. |
| | CO ⁷ | n.a. |
| Scale | n.a. | approx. 35 mg/m ³ |
| Waste water | no discharge, reused in mill water system | approx. 60 mg/m ³ |
| Grinding: | | |
| Input / Consumption Level | | |
| Energy | | no representative data available |
| Water | | no representative data available |
| Output / Emission Level | | |
| | Specific Emission | Concentration |
| Dust: ⁴ | | |
| mild steel | | < 30 - 100 ^{5,6} mg/m ³ |
| stainless steel | n.a. | < 50 ⁵ mg/m ³ |
| Swarf | n.a. | |
| Noise | n.a. | |
| Scarfig, grinding and shot blasting: | | |
| Scale (dry material) | < 0.2 - 35 ² kg/t | |
| ¹ Dust emitted in cleaned waste gas ² Source of data: [EC Study] ³ Resulting range from the sources [SIDMAR], [CITEPA] and [EUROFER HR] ⁴ [CITEPA] reports 1 - 10 mg/m ³ without distinction of mild and stainless steel ⁵ Source of data [EUROFER HR] ⁶ Examples, abatement: fabric filter, V= 2.5 and 7 Nm ³ /s ⁷ [Com HR] | | |

Table A.3.1: Consumption and emission levels for surface preparation

The dust generated by scarfing contains mainly iron oxides with some trace alloying elements present in steel. Dust emission factors vary significantly, depending on whether scarfing is done automatic (30 - 60 g/t) or manual (3 g/t). [CITEPA]

Samples of the composition of emitted dust from scarfing show the following metal contents: Cr 0.5 - 10 g/kg, Ni 1 - 5 g/kg, Mn 5 - 20 g/kg, Pb 1.7 - 2.3 g/kg, Cu 7.5 - 8.6 g/kg. [EC Study]

For dust collected from grinding and shot blasting of stainless steel following contents were found: Cr 3 - 100 g/kg, Ni 6 - 20 g/kg, Mn 4 - 10 g/kg. [EC Study]

A.3.1.3 Reheating and Heat Treatment Furnaces

Energy consumption

Integrated steel plants try to valorise as much as possible the gases arising within the works for internal use. Hence blast furnace gas, coke oven gas, BOF gas, natural gas and a lot of different combinations of these gases (so-called mixed gases) are used in continuous furnaces. The energy consumption of the furnaces depends on several parameters such as:

- The furnace design (pusher-type, walking beam, etc.).
- Throughput and shift patterns (operating time) [Com UK].
- The designed length of the recuperation zone in the furnace.
- The burner design.
- The use of recuperators or of a regenerating system.
- The production capacity of the furnace.
- The heating zone arrangement.
- The charging temperature of the stock.
- The heating and discharging temperature.
- The accuracy of the thermal regulation, and.
- The degree of insulation of the furnace [EUROFER HR].

Figure A.3-2 shows the energy balance of a typical reheating furnace in form of a sankey diagram, only half of the energy input is heat to reheat the steel.

Dust (particulates)

Because of the nature of the fuel used (BFG previously dedusted, NG no dust) dust emissions are low. Some data reported show an average of 13 g dust/ tonne rolled steel and a median of 8 g/t. The highest emission values correspond to the use of fuel oil. [EUROFER HR], [EC Study]

NO_x

The NO_x emission level depends mostly on the type of the fuel and on the burner type and design, e.g. ceiling burners emit less NO_x than front or lateral burners. The use of recuperators or of a regenerative system increases the thermal efficiency of the furnace, but can lead also to a higher NO_x concentration (up to 3500 mg/Nm³). In some countries a higher NO_x level is allowed for higher air preheat temperatures. In **conventional burners**, high flame temperatures result in high NO_x emission levels. Typical value for the NO_x level is 500 mg/Nm³ (natural gas, 3 % O₂, combustion air at ambient temperature). The preheating of the combustion air (with recuperative or regenerative systems) can increase the NO_x level exponentially. [EUROFER HR]

SO₂

The SO₂ emission level depends on the S-content in the available fuel. Reported SO₂ emissions in dependence on fuel type show a difference in the SO₂ emission levels between natural gas, works arising gas and fuel oil. Average values are 9.7 g SO₂/t for natural gas, 452 g SO₂/t for

plant gas (mixed coke oven and blast furnace gas) and 803 g SO₂/t for fuel oil. [EUROFER HR], [EC Study]

Scale

The amount of scale generated in the reheating furnaces depends on discharge temperature, material, combustion air regulation, type of fuel, furnace type and throughput time. A clear differentiation between furnace- and mill scale is difficult as the reheated material is descaled in the mill area and both types of scale are collected together. The typical range for furnace scale is 0.07 to 15 kg/t. [EUROFER HR], [Com I], [Com2 HR]

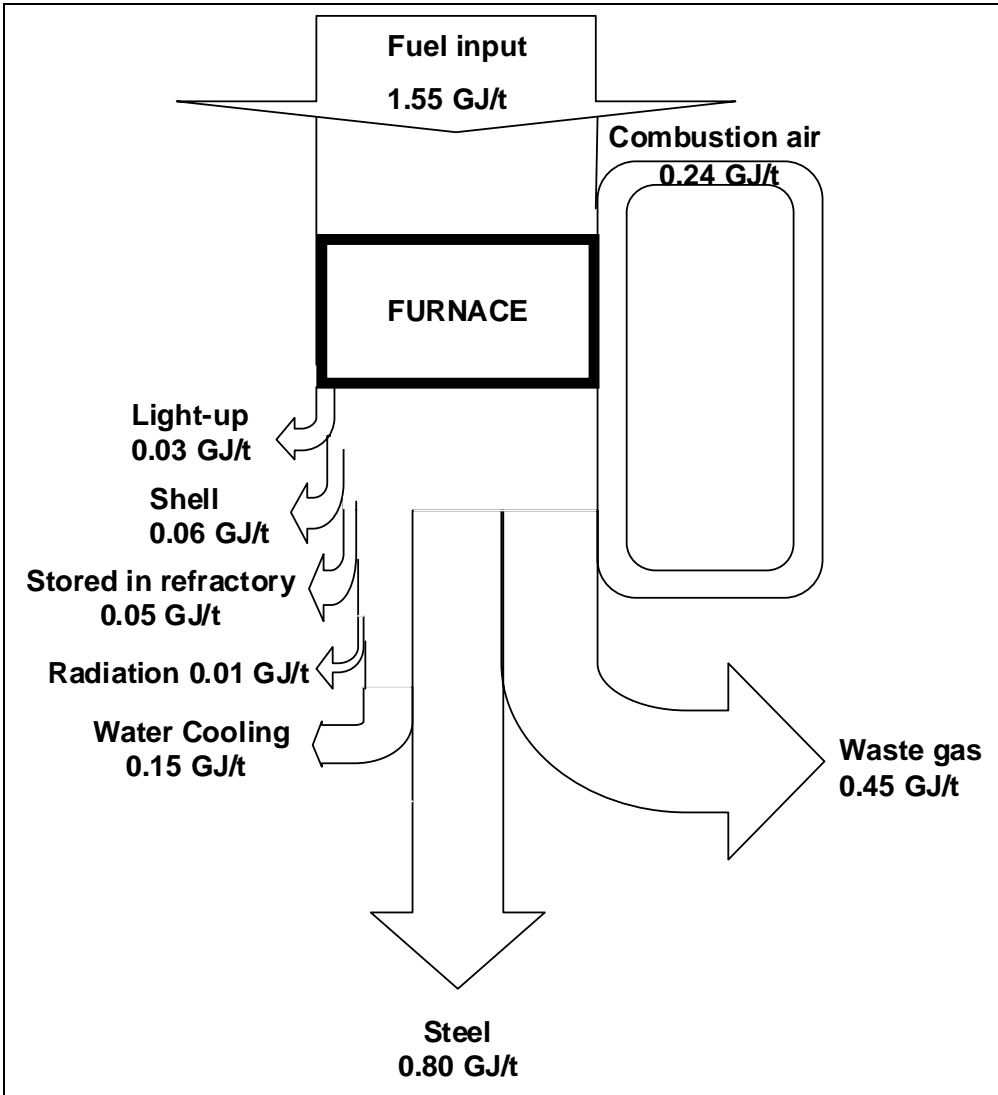


Figure A.3-2: Sankey diagram for a typical reheat furnace as reported in [StTimes 6/93]

| Input / Consumption Level | | |
|---|------------------------------------|---|
| Energy: | 1.1 - 2.2 ^{6,10} GJ/t | |
| Cooling water (for components of the re-heating furnace) | closed loop recycled completely | |
| Output / Emission Level | | |
| | Specific Emission | Concentration |
| Dust ¹ | 1 - 10 ^{6,8} g/t | 4 - 20 ⁶ mg/Nm ³ |
| NOx ^{2,3} | 80 - 360 ⁶ g/t | 200 - 700 ⁶ mg/Nm ³ |
| Conventional burners | 2 - 600 ⁴ g/t | 250 ¹¹ - 900 ⁵ mg/Nm ³ |
| Low-NOx burner | 150 - 500 ⁴ g/t | |
| Regenerative burner | 1000 - 4000 ⁴ g/t | |
| SO₂ ³ | 0.3 - 600 ^{6,9} g/t | 0.6 - 1300 ⁶ mg/Nm ³ 400 - 800 ⁵ mg/Nm ³ |
| CO | 5 - 850 ^{5,7} g/t | 100 - 170 ⁵ mg/Nm ³ |
| Hydrocarbon (for BFG + NG firing) | 0 - 5 ^{5,7} g/t | |
| Furnace scale | | |
| Reversing, 4-high-Mills | 0.5 - 18 ⁴ kg/t | |
| Hot Strip Mills | 0.1 - 11 ⁴ kg/t | |
| Blooming/Billet/ Heavy Section Mills | 0.5 - 47 ⁴ kg/t | |
| Light/Medium Bar and Section Mills | 1 - 30 ⁴ kg/t | |
| Wire Rod Mills | 0.3 - 20 ⁴ kg/t | |
| Waste refractory | | |
| ¹ [CITEPA] reports 200 - 1400 g of dust/t for continuous and 100 g/t for soaking pits with fuel oil firing, cautionary note: may not be representative. ² [EC Study] reports an average of 383 g/t for low-NOx burners, 1690 g/t for regenerative burners and 228 g/t for conventional burners. ³ [CITEPA] reports 5 - 10 g/t for a mixture of blast furnace gas and natural gas, cautionary note: may not be representative. ⁴ Source of data [EC Study] ⁵ Reference [CITEPA] ⁶ Source of data [EUROFER HR] ⁷ Cautionary note: may not be representative ⁸ [DFIU98] reports 0.2 - 30 g/t ⁹ [DFIU98] reports 0.02 - 900 g/t ¹⁰ [ETSU-G76] reports typical energy consumption 2.0 – 3.0 GJ/t, scattering from 0.7 – 6.5 GJ/t ¹¹ [Input-HR-1] ¹² [Vercaemst 30.3] reported 2.2 – 63 mg/Nm ³ | | |

Table A.3.2: Consumption and emission levels for reheating/heat treatment furnaces

A.3.1.4 Descaling

Waste

Mill scale from descaling operations, after the reheating furnace and in-between rolling passes, consists mainly of iron oxides, like FeO and Fe₃O₄. The exact composition varies, depending on the steel grade rolled and the rolling process, but the iron content is usually about 70 % (on an

oil and moisture free basis). Chemical analysis of mill scales show an average hydrocarbon content of 4.6 % with a scattering range of 0.5 - 8.7 %. High hydrocarbon content may limit recycling. [EC Study] Reported compositions of mill scale sludge show ranges of 25 – 65 % for solids, 30 – 60 % water and 2 – 15 % for oil. [STuE-114-1]

Due to the use of lubrication oil and grease during rolling, mill scale is contaminated. Oil contents depend on process operation, technical equipment and, especially, on the quality of maintenance. Another factor influencing the oil content of mill scale is particle size. The very fine particle portion of mill scale (referred to as mill scale sludge) consists of particles smaller than 63 μm , which tend to adsorb oil. [DFIU98]

The typical range of scale generated is reported as 12.7 - 16 kg/t for oil-free scale and 1.9 - 3.5 kg/t for oily scale. [EUROFER HR]

Waste water

The process water used for descaling directly after the furnace is usually oil-free. The process water used for descaling within the hot rolling section mostly contains oil due to losses and due to the contact with the rolling equipment. The two waste water streams are usually mixed, resulting in one oil containing, scale loaded waste water stream. The coarse share of the scale load can be removed in settling tanks and, due to relatively low oil contents, be recycled to the metallurgical process.

| Input / Consumption Level | | |
|---|----------------------------|--|
| Water: | | |
| Cogging train | n.a. m ³ /t | 0.1 - 0.12 ¹ m ³ /s |
| before finishing train | n.a. m ³ /t | 0.05 - 0.06 ¹ m ³ /s |
| after finishing train | n.a. m ³ /t | 0.03 - 0.04 ¹ m ³ /s |
| Energy | n.a. | |
| Output / Emission Level | | |
| | Specific Emission | Concentration |
| Waste water | n.a. m ³ /t | |
| Containing scale and oil | n.a. | |
| Oil free scale³: | | |
| Reversing, 4-high-Mills | 1.6 - 23 ² kg/t | |
| Hot Strip Mills | 10 - 20 ² kg/t | |
| Blooming/Billet/Heavy Profile Mills | 9 - 38 ² kg/t | |
| Light/Medium Bar and Section Mills | 3 - 60 ² kg/t | |
| Wire Rod Mills | 5 - 20 ² kg/t | |
| Oily scale³: | | |
| Reversing, 4-high-Mills | 1 - 36 ² kg/t | |
| Hot Strip Mills | 2.7 - 30 ² kg/t | |
| Blooming/Billet Mills | 0.4 - 28 ² kg/t | |
| Light/Medium Bar and Section Mills | 0.5 - 20 ² kg/t | |
| Wire Rod Mills | 0 - 20 ² kg/t | |
| ¹ Source [DFIU98] | | |
| ² Source [EC Study] | | |
| ³ Austria reported: Coarse scale 20 – 30 kg/t for flat products, 5 – 10 kg/t for long products, scale sludge (fine scale) from finishing group 3 – 15 kg/t [Com A] | | |

Table A.3.3: Consumption and emission levels for descaling

A.3.1.5 Hot Rolling

The **energy** demand for the motor-driven rolls depends on the degree of deformation, temperature of the work piece and material hardness. Energy is used in form of electricity.

Water consumption and water discharge depend on how the water flow is designed (water management). Water discharge close to 0 m³/t can be achieved by closed circuits. Semi-closed circuits have discharge rates of typically up to 11 m³/t maximum, whereas open systems (once-through) will lead typically to 11 - 22 m³/t.

Emissions to air are dust, originating from the mill stands and for strip products from coil handling lines. Fugitive oil emissions originate from the mill stands (work roll lubrication). The quantity of dust emissions from hot rolling depends largely on the rolling speed and the product surface area.

| Input / Consumption Level | | |
|--|---|--|
| Rolling and lubrication oil | | |
| Water | 1 - 15.5 ^{2,3} | m ³ /t |
| Energy: Deformation energy | 72 - 140 ^{2,4} | kWh/t |
| Output / Emission Level | | |
| | Specific Emission | Concentration |
| Particulates (oxides, dust) Mill stands: Coil handling lines | 2 - 40 ¹ g/t | 2 - 50 ² mg/m ³ ≈ 50 ² mg/m ³ |
| Filter dust (collected from rolling stands) | 100 - 7 600 ¹ g/t | |
| Fugitive oil emissions ⁵ | negligible | |
| Waste water: (containing suspended solids, oil...) Sludge from waste water treatment | 0.8 - 15.3 ² m ³ /t | |
| Metallic by-products: Crops, rolling rejections, cuttings, etc. | 70 - 150 ⁶ kg/t | |
| ¹ Source of data [EC Study] ² Source of data [EUROFER HR] ³ [EC Study] reports up to 22 m ³ /t ⁴ Upper end of range reported by [Com I] ⁵ Generated inside the mill bay, remarkable in near vicinity of emission source only and from that not significant for releases to air [EUROFER HR] ⁶ Source [Com A] | | |

Table A.3.4: Consumption and emission levels for hot rolling

A.3.1.6 Roll Shop

→ No data available.

A.3.1.7 Oil, Grease and Hydraulic Oil Flow

Oil and greases used for lubrication and hydraulic oil result in oil-bearing waste water and waste. Large parts of the oil/grease input are carried out of the system by the product, by mill scale, by the waste water or by emission to air. An estimated 300 g/t flat products and an estimated 100 - 800 g/t long products is emitted as hydrocarbon to air due to evaporation, e.g.

when in contact with the hot metal surface. Figure A.3-3 shows an example of oil and grease flow in a steel mill. [DFIU 96]

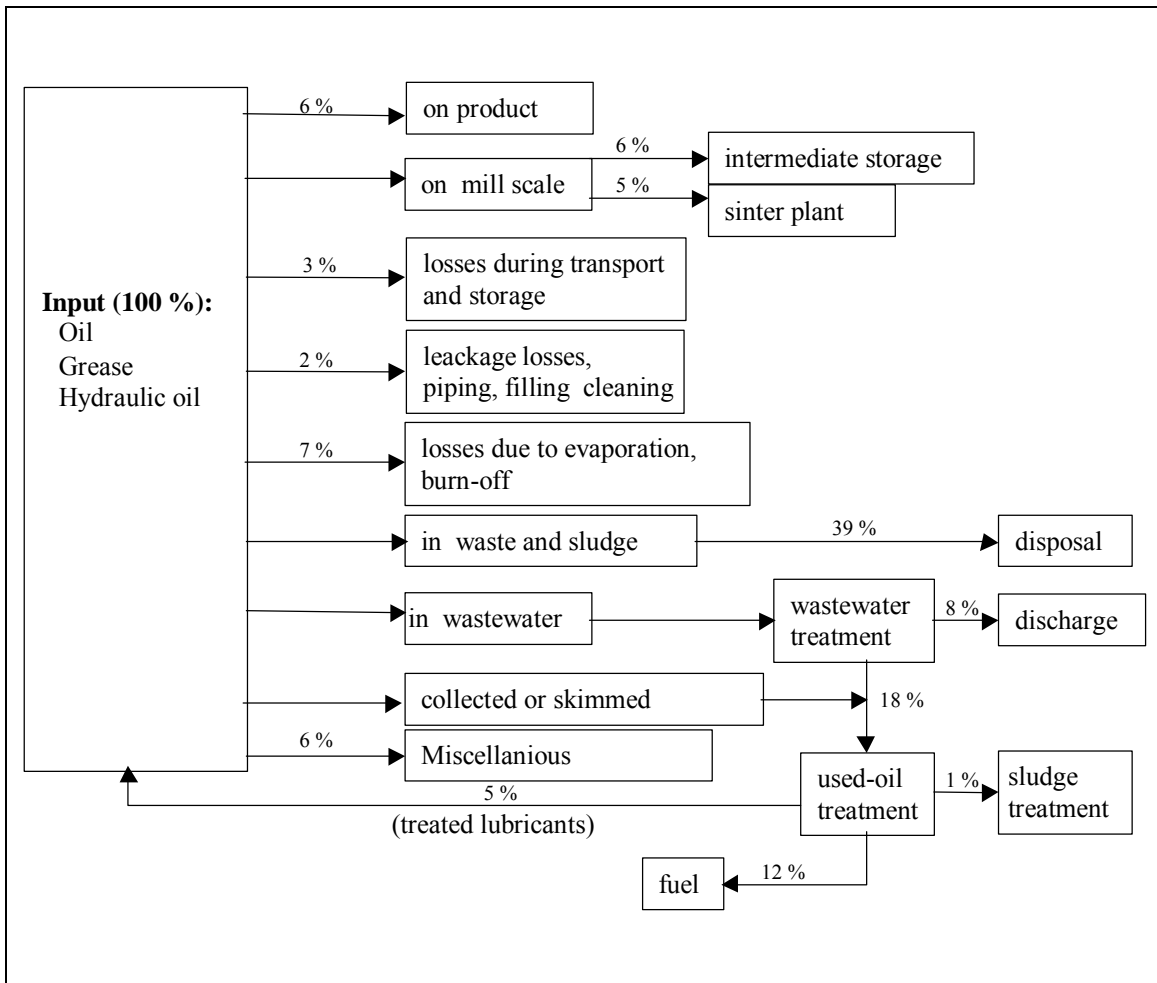


Figure A.3-3: Oily material balance of a typical steel mill as reported in [DFIU 96]

A.3.1.8 Hot Rolling Mill Waste Water Treatment Plant

Kind and amount of input depends mainly on the design of the water treatment plant and water treatment measures applied, e.g. application of flocculate agents or acids. Quality of water input and the specific water consumption also have an influence.

Waste water from scale removal and flume flushing contains, apart from coarse scale, suspended solids and emulsified oil. Large amounts of water are used for roll and material cooling, which also contain oil and suspended solids. The solid concentrations range from 120 to 2000 mg/l (others report 50 to 1000 mg/l [DFIU98]); oil contents from 10 to 200 mg/l depending on the mill type. [EC Haskoning]

The amount of water discharged from hot rolling mills is reported to range from 0 to 22 m³/t including once-through cooling units. When once-through cooling units are excluded, the maximum specific water discharge is up to 11 m³/t. Once-through cooling systems do not correspond with 'state of the art'.

| Input / Consumption Level | | |
|--|----------------------------|----------------------------------|
| Processwater | | |
| Flocculating agents | | |
| Others | | |
| Output / Emission Level | | |
| | Specific Emission | Concentration |
| Discharged water: | | |
| Total suspended solids (TSS) | 20 - 1065 ¹ g/t | 5 - 100 ^{1,3} mg/l |
| Chemical oxygen demand (COD) | 22 - 65 ^{1,5} g/t | 18 - 43 ^{1,4} mg/l |
| Hydrocarbon content | 1 - 3 ¹ g/t | 0.2 - 10 ¹ mg/l |
| Cu | | 0.009 - 0.26 ^{2,6} mg/l |
| Zn | | 0.004 - 0.35 ² mg/l |
| Cd | | < 0.05 ⁶ mg/l |
| Al | | 0.04 - 0.14 ² mg/l |
| Pb | | < 0.1 ^{2,6} mg/l |
| Cr | | < 0.18 ⁶ mg/l |
| Cr⁶⁺ | | 0.01 mg/l |
| Mn | | 0.04 - 0.26 ² mg/l |
| Fe | | 0.3 - 2.0 ² mg/l |
| Ni | | 0.01 - 2.0 ^{2,6} mg/l |
| Hg | | < 0.01 mg/l |
| Free chlorine | | 0.1 - 0.5 ² mg/l |
| Other parameters: | | |
| pH-value | 7 - 8.5 ¹ | |
| Temperature | 11 - 30 °C ¹ | |
| Water treatment sludge | | |
| ¹ Source of data [EUROFER HR] ² Source of data [HMIP] ³ [EC Study] reports an extreme of figure of 200 mg/l ⁴ [EC Study] reports normal range up to 80 mg/l, with two extreme figures: 200 and 450 mg/l ⁵ [EC Study] reported data are as high as 300, 800 g/t and more ⁶ Source of data [EC Study] | | |

Table A.3.5: Consumption and emission levels of the water treatment plant

A.3.1.9 Waste and Recycling

In addition to the information on waste generation for the individual sub-process, Table A.3.6 presents an overview of the waste generated in total by hot rolling operations and of the utilisation potentials. The reference base of the hot rolling mill as a whole was chosen, because a clear distinction of waste sources and attribution of waste amounts to individual processing steps is impossible in a number of cases.

| Kind of waste or by-product/Source | Average Specific Mass [kg/t] | Reported Waste ¹ [t] (steel production) ² | Utilization | Percentage ² |
|--|------------------------------|---|---|-------------------------------------|
| Scale (from scarfing, grinding, shot blasting) | 3.5 | 77900 (22 Mt) | Recycle in-plant Externally used ⁴ Landfill | 95.9 3.4 0.7 |
| Re-heating furnace scale | 4 | 128000 (44.7 Mt) | Recycle in-plant Externally used ⁴ Externally used ⁵ Sold ⁵ Landfill | 37.6 13.4 9.7 29.0 10.3 |
| Oil-free millscale | 14.1 | 517000 (36.8 Mt) | Recycle in-plant Externally used ⁴ Externally used ⁵ Sold ⁵ Landfill | 74.8 3.6 15.1 2.9 3.6 |
| Oily millscale | 11.2 | 692800 (61.7 Mt) | Recycle in-plant Externally used ⁴ Externally used ⁵ Sold ⁵ Landfill | 81.6 1.6 1.5 9.7 5.6 |
| Dust and sludges from air cleaning devices, Flat products | 0.23 | 2363 (10.2 Mt) | Recycle in-plant Externally used ⁵ Landfill | 94.8 0.8 4.4 |
| Dust and sludges from air cleaning devices, Long products | 0.71 | 2492 (3.5 Mt) | Recycle in-plant Externally used ⁴ Landfill | 16.8 24.5 58.7 |
| Waste water treatment sludges | 3.4 | 161000 (11 Mt) | Recycle in-plant Externally used ⁶ Sold ⁵ Landfill | 7.7 25.3 7.6 59.4 |
| Dismantled refractories | 0.5 | 21900 (46 Mt) | Recycle Externally used ⁷ Sold ⁵ Landfill | 6.0 7.7 13.8 72.5 |
| Note: data based on [EC Study]; figures given on dry weight-basis ¹ Submitted as an answer to a questionnaire activity of the EU. ² Steel production of the companies that provided information on utilisation. ³ Percentage refers to reported mass/ answered questionnaires. ⁴ Reported by non-integrated plants, recycling in other steel making plants ⁵ No indication on further use ⁶ About a quarter is being recycled in other steel plants ⁷ Principally in refractory plants | | | | |

Table A.3.6: Waste generated in hot rolling mills and utilisation rates

A.3.1.10 Noise Issues in Hot Rolling

Excessive noise from hot rolling is primarily an internal occupational health issue, with precautions normally taken to protect employees where it is not practicable to prevent or reduce the noise at source. In some instances, depending on the location of the process (for example close to a residential area) and the noise characteristics (intermittent, impact and/or high frequency noise is more often a source of complaint than continuous low frequency noise) there can be cause for concern off-site, although this depends on the background noise level and other noise sources nearby.

The most significant sources of noise in the hot rolling process are associated with product handling. Other sources, such as high pressure descaling, reheat furnace induced draft fans and hot/cold sawing can also be significant. The main issues with product handling are associated with impact noise from large diameter pipes and movement of heavy plates, for example. Section mill cooling banks can also be a source of high levels of noise as products are moved during cooling. High pressure descaling (in some cases greater than 250 bar) is another intermittent noise source. Reheat furnace induced draught fans operate continuously but can be variable speed and therefore will cause noise of varying frequency and noise level. Long products, such as sections or rail, are cut to length, on or off line, by either hot or cold saws. High frequency noise is generated by the cutting action/friction. This can be both intermittent and high frequency. The absolute noise levels (in decibel) are equipment/plant specific but can be in excess of 85 dBA.

In terms of product handling, the main method for reducing noise is to devise operating procedures to minimize the amount of contact between products and material handling equipment such as cooling bank skids. Most other sources of noise are normally within buildings and the noise level is moderated to an acceptable level. In the event of specific local problems, additional measures such as local enclosure and/or building insulation may be required, but these can be extremely expensive and are not normally considered to be necessary.

A.3.1.11 Commissioning and Decommissioning

The environmental effects of commissioning or the decommissioning in hot rolling mills are generally not important. Some facilities are available (e.g. N₂ purge in reheat furnaces) to assure safety during commissioning or decommissioning or to permit the installations to be maintained.

A.3.2 Cold Rolling Mills

A.3.2.1 Mass Stream Overview

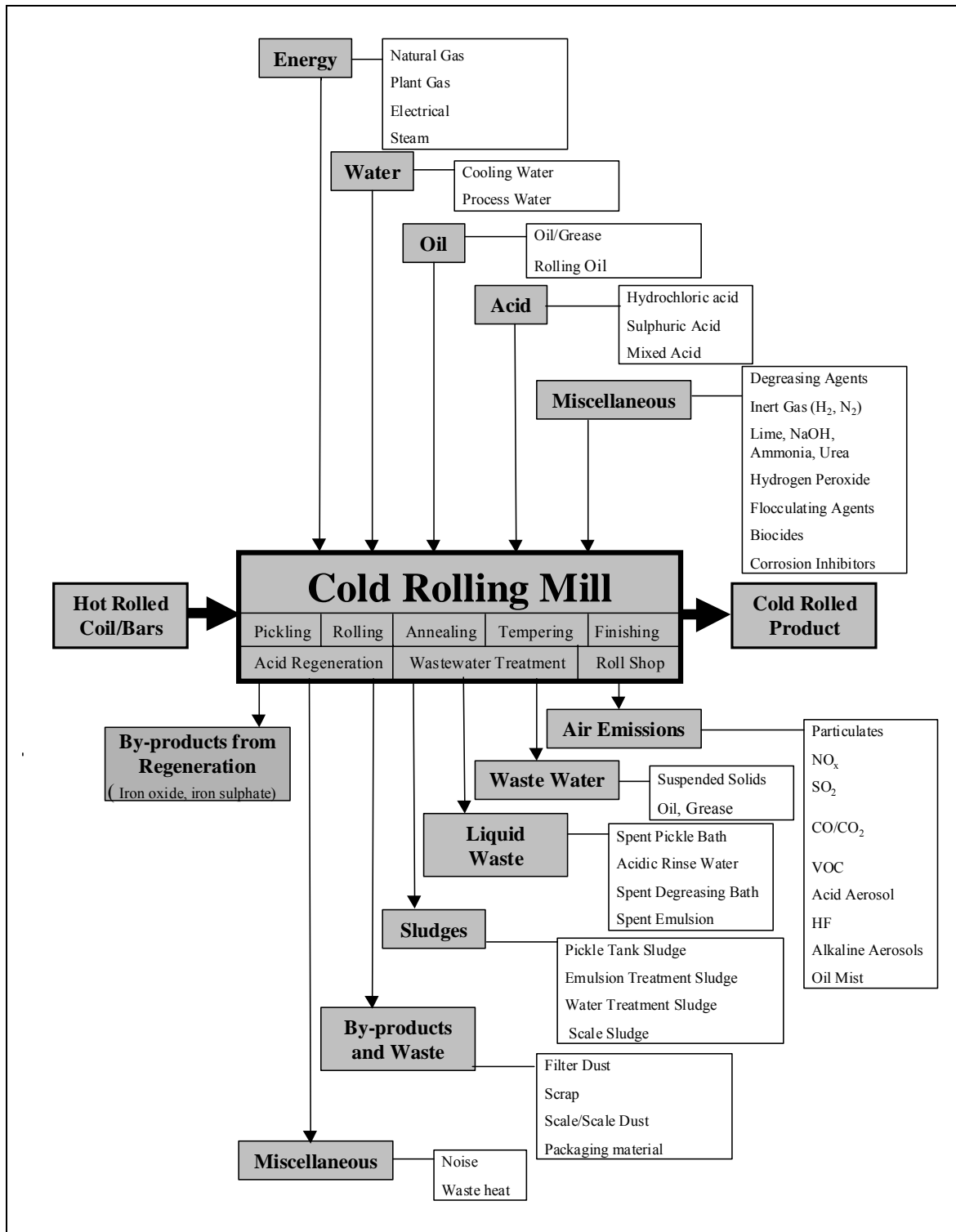


Figure A.3-4: Input/output overview for cold rolling mills

The subsequent chapters present specific input and consumption data, as well as specific output and emission data for individual operational steps associated with cold rolling activities.

A.3.2.2 Pickling of Low Alloy, Alloy and High Alloy Steel

Hydrochloric, sulphuric and, for stainless steel, a mixture of nitric and hydrofluoric acid are used as pickling agents. Acid consumption varies obviously depending on whether acid is regenerated or not. It also depends on the specific surface area pickled and the thickness of the oxide layer. [EUROFER CR]

Consumption of anticorrosive oil depends on the percentage of oiled products, on the type of oiling machine used (electrostatic oiling or spraying nozzles) and on the oil weight required by the customer. [EUROFER CR]

Energy is required in form of steam for heating the pickling bath, as electrical energy for drives, pumps etc. and as caloric energy (natural gas or LPG) for the regeneration process (HCl). Some plants do not regenerate the acid or subcontract the regeneration, which in both cases can result in lower energy consumption. However for these plants all the fresh acid has to be heated to working temperature. [EUROFER CR]

Additionally, for high alloy steel processing, shot (for the shot blast machine) is needed for hot band mechanical descaling. For NO_x reduction measures either hydrogen peroxide is needed to be added to the pickling bath to suppress the formation of NO_x during pickling or ammonia or urea is required for SCR installations. [EUROFER CR]

Water is used for rinsing after pickling and to prepare the pickling baths. Three kinds of process water are created during pickling. These comprise water used for rinsing, spent pickle baths and others (like water from the fume absorbers of the pickling tank exhaust system and flushing water from plant cleaning). The main volume of waste water derives from rinsing, whereas the main load of contamination comes from the continuous or batch exchange of pickle baths. [EUROFER CR]

A primary aim should be to reduce waste water volume and minimize contaminant loading of the waste streams by optimisation of the pickling process. The waste water volume can be reduced by acid regeneration and recycling. Some plants sell spent pickle acid for external use, e.g. in water treatment. Acidic waste water, e.g. from the rinsing section or the fume scrubbers, which cannot be used in other processes of the installation have to be treated/neutralised prior to release. Neutralisation, however, requires the use of additional chemicals, like lime, NaOH or polyelectrolyte.

Scrap, scale dusts and pickle tank sludge arise during pickling operations. From acid regeneration 0.05 to 15 kg sludges (ref. dry material) per tonne of steel arise, with an average of 4.2 kg/t. The sludges have an iron content of 55 - 66 % and, in case of stainless steel processing, 5 - 10 % Cr and 3 - 5 % Ni. [EC Study]

By-products generated by acid regeneration are iron oxides or iron sulphate. The average iron oxide yield from regeneration is 5.5 kg/t. The Fe₂O₃ content of the by-products is usually > 99 % with low concentrations of other metals, such as Al < 0.1 %; Pb, Cu < 0.03 %; Cr, Ni < 0.02 % and Zn < 0.01 %. Chloride contents range from 0.1 to 0.2 %.

Iron sulphate production ranges from 2.5 to 25 kg/t with an average of 17 kg/t. Less than 0.1 % of the production is reported to be landfilled as the product can be sold to external usage, including water treatment and chemical industries. [EC Study]

Emissions to air generated by pickling depend partly on the acid used for pickling. They are:

- Acid-fumes from the pickling tanks (HCl, H₂SO₄), emitted from the outlet chimney of the pickling tank fume exhaust absorber and from the exhaust gas chimney of the acid regeneration plant.
- In case of mixed acid pickling: NO_x, HF.

- Dust, NO_x, SO_x, H₂SO₄, HCl from the regeneration plant.
- Gaseous emissions from storage facilities [EUROFER CR].

When pre-descaling is applied for stainless steel grades is carried out by electrolytic pickling with sodium sulfate, chromium containing waste waters and wastes (sludges) may arise.

Many modern pickling lines are operated in association with regeneration plants. Therefore some of the consumption and emission data presented for the individual pickling processes in the following chapters include the regeneration process. A distinction was made where possible. Detailed consumption and emission data for the regeneration plant and the exhaust gas cleaning from pickling tanks are given in the corresponding chapters for techniques to be considered in determination of Best Available Techniques.

A.3.2.2.1 Hydrochloric Acid Pickling Line and Regeneration Plant

Regeneration of the pickle liquor is done on- or off site. Figure A.3-5 shows the material flow for a HCl pickling line in conjunction with acid regeneration.

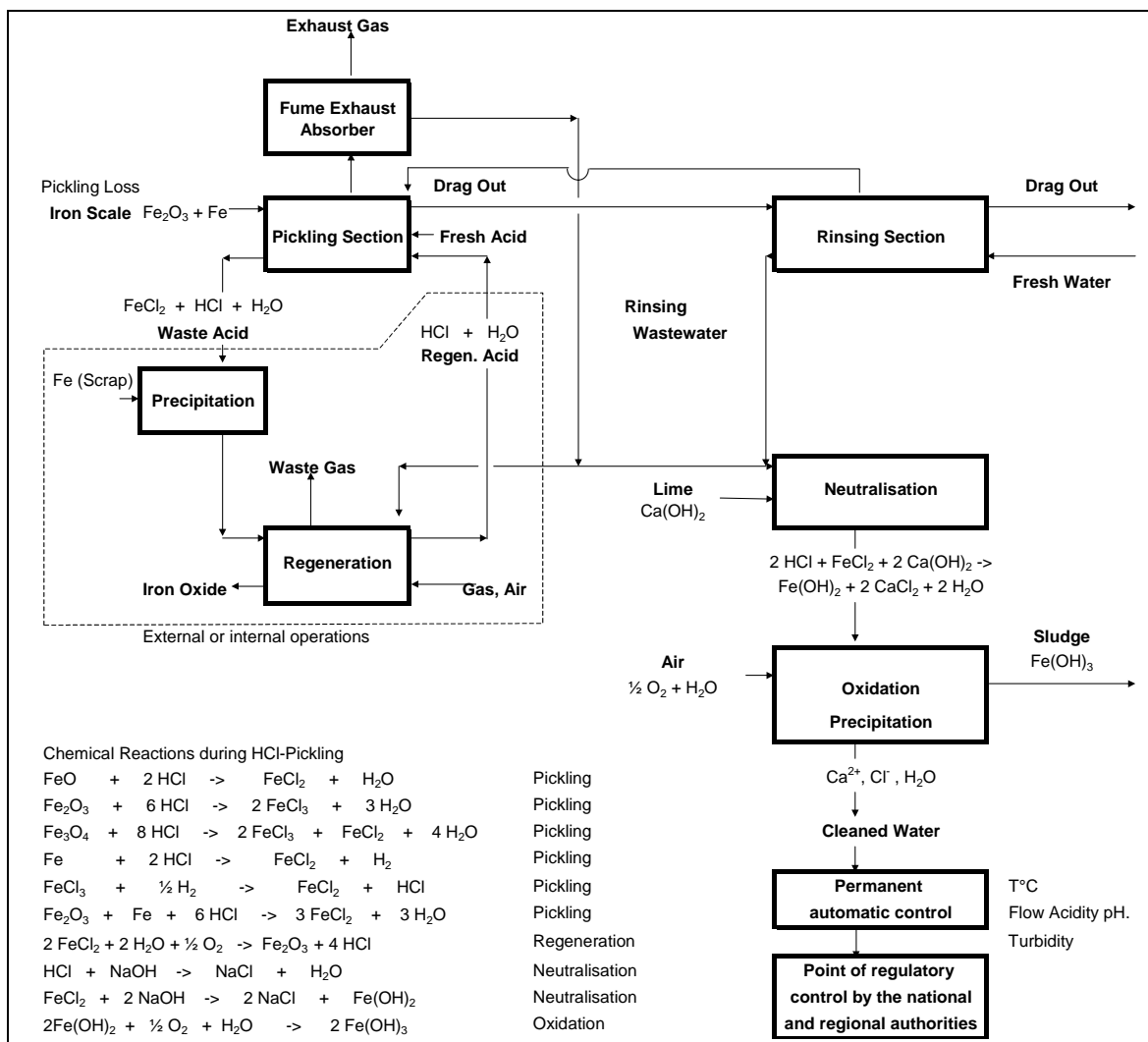


Figure A.3-5: Flow sheet for HCl pickling and acid regeneration [EUROFER CR]

| Input / Consumption Level | | | |
|--|--------------------------|------------------------|---------------------------------|
| Hot rolled strip | | 1.01 - 1.05 | t/t |
| Pickling agent: | | | |
| HCl (33 %) with regeneration | | 0.7 - 0.9 ¹ | kg/t |
| HCl (33 %) without regeneration | | 12 - 17.5 | kg/t |
| Anticorrosive oils | | 0.1 - 0.2 | kg/t |
| Energy: Steam for bath heating | | 0.03 - 0.07 | GJ/t |
| Electrical energy | | 0.015 - 0.08 | GJ/t |
| Caloric energy | | 0.04 - 0.1 | GJ/t |
| Industrial + demineralised water | | 0.02 - 0.13 | m ³ /t |
| Cooling water | | 0.5 - 0.8 | m ³ /t |
| Output / Emission Level | | | |
| | | Specific Emission | Concentration |
| Waste gas | | 35 - 100 | m ³ /t |
| Waste air | | 50 - 400 | m ³ /t |
| Exhaust gas from acid regeneration (Dust, SO ₂ , NO _x , CO/CO ₂ , HCl, Cl) | | 24 - 38 | m ³ /t |
| Exhaust gas from pickling tanks | | 25 - 400 | m ³ /t |
| | Dust ² | n.a. | < 5 - 20 mg/m ³ |
| | HCl ³ | 0.258 | g/t 1 - 30 mg/m ³ |
| HCl (20 %) recycled | | 23 - 40 | kg/t |
| Waste water ⁴ Spent pickle liquor | | 0.025 - 0.07 | m ³ /t |
| Sludge cake | | 0.043 - 1.2 | kg/t |
| Pickling tank sludge | | | |
| Oil contaminated waste | | | |
| Iron oxide (Fe₂O₃) | | 4 - 12 ⁵ | kg/t |
| Scale dust(collected by dedusting system) | | | |
| Strip head/tail scrap | | 30 | kg/t |
| Notes: Source of data [EUROFER CR]; Production: 300000 - 2500000 t/a | | | |
| ¹ Germany reported fresh HCl consumption as low as 0.01 kg/t for closed circuit pickling line [Com D] | | | |
| ² [EUROFER CR] reports 10 – 20 mg/Nm ³ , [Corus 31.8] reports < 5 mg/Nm ³ . | | | |
| ³ [EUROFER CR] reports emission levels of 10 – 20 mg/m ³ , [EC Study] 1 - 145 mg/m ³ and 2 - 16 g/t and [EPA-453] achieved levels of 2.7 – 3.5 mg/m ³ , [EUROFER 6.9] reports upper level of 30 mg/Nm ³ when including continuous measurements. | | | |
| ⁴ In some cases no acid regeneration, but free acid reduction with scrap, FeCl ₂ (used bath): 19.4 kg/t is sold for external use | | | |
| ⁵ Source: [EC Study] | | | |

Table A.3.7: Consumption and emission levels for HCl pickling plants (incl. regeneration)

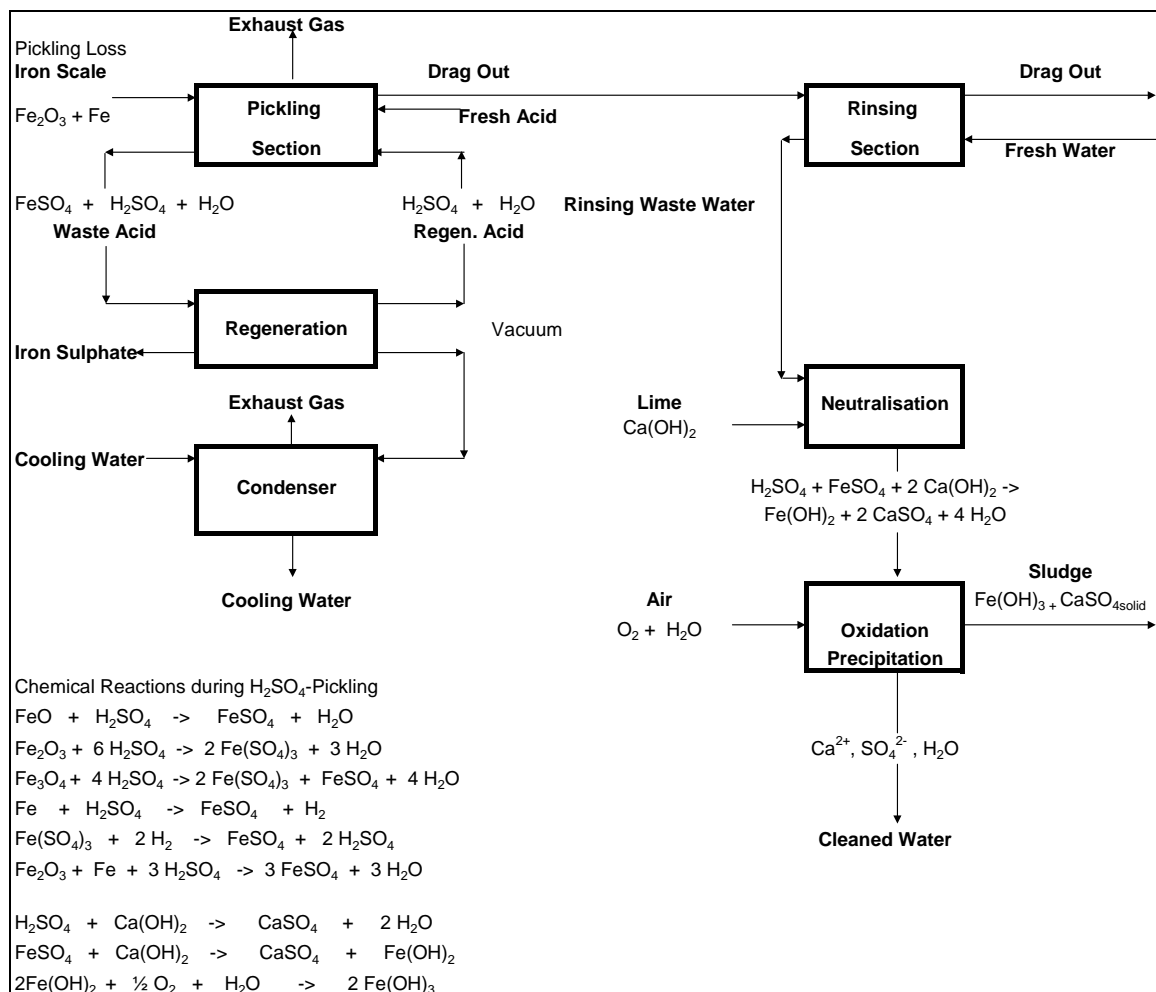
The acid rinsing water from the pickling plant can be used as wash water for gas scrubbers and as process water in the regeneration plant. In case acidic water is not or partially not reused as process water, it is neutralised with lime or NaOH in the neutralisation plant prior to discharge. The sludge is de-watered in filter presses and then disposed of. Input and output of neutralisation, sedimentation and filtration, as well as the concentration of pollutants discharged are given in Table A.3.8.

Although acidic waste water from gas scrubbing and other acidic waste water are often neutralised and the sludge is being disposed of, there are processes which allow a recycling of these waste water streams. For hydrochloric acid pickling the possibility of a virtually waste water free operation was reported. [Com D]

| Input / Consumption Level | |
|---|--------------------------------|
| Raw Waste water | 0.025 - 0.07 m ³ /t |
| Ca(OH) ₂ (95 %) | 0.272 - 0.525 kg/t |
| Polyelectrolyte | 0.22 g/t |
| Air | 0.259 kg/t |
| Energy (electrical) | 1 MJ/t |
| Output / Emission Level | |
| Specific Emission | |
| Sludge Cake | 0.043 - 1.2 kg/t |
| Waste water | 0.025 - 0.07 m ³ /t |
| | Suspended solids 2.86 g/t |
| | Fe total 0.114 g/t |
| Note: source of data [EUROFER CR] | |
| ¹ Reduction rate based on mass flow of constituent | |

Table A.3.8: Consumption and emission levels for waste water treatment in HCl-pickling plants

A.3.2.2 Sulphuric Acid Pickling Line and Regeneration Plant

Figure A.3-6: Flow sheet for H₂SO₄ pickling and regeneration [EUROFER CR]

Regeneration of the pickle liquor is done on- or off site. Figure A.3-6 shows the material flow for a H₂SO₄ pickling line with acid regeneration.

| Input / Consumption Level | | |
|--|--------------------------------|--------------------------|
| Hot rolled strip | 1.03 - 1.06 | t/t |
| Pickling agent: 96 % sulphuric acid | 7 - 10 | kg/t |
| Cooling water | 3.84 | m ³ /t |
| Anticorrosive oils ¹ | 0.15 - 0.3 | kg/t |
| Energy: | | |
| caloric/steam for bath heating | 0.05 - 0.1 | GJ/t |
| electrical energy for drives | 0.02 - 0.05 | GJ/t |
| Output / Emission Level | | |
| | Specific Emission | Concentration |
| FeSO ₄ -heptahydrate (from regeneration) | 26 - 30 | kg/t |
| Recycled acid (H ₂ SO ₄ 20 %) | 0 - 10 | kg/t |
| Waste gas | 100 - 150 | m ³ /t |
| Exhaust gas from pickling tanks | 50 - 110 | m ³ /t |
| | H ₂ SO ₄ | 0.05 - 0.1 g/t |
| | SO ₂ | 0.4 - 1 g/t |
| | | 1 - 2 mg/m ³ |
| | | 8 - 20 mg/m ³ |
| Exhaust gas from acid regeneration (SO ₂ , H ₂ SO ₄) | 70 - 90 | m ³ /t |
| Waste water | 0.2 - 0.5 | m ³ /t |
| Oil contaminated waste | 4 - 8 E - 5 | m ³ /t |
| Sludge cake ³ | 0.06 - 0.2 | kg/t |
| Scale dust (collected by dedusting system) | | |
| Scrap (from trimming and head/tail ends of coil) | 37 - 45 | kg/t |
| Note: Source of data [EUROFER CR]; Production: 900000 - 1500000 t/a | | |
| ¹ sometimes rolling oil | | |
| ² waste = dust + sludge | | |

Table A.3.9: Consumption and emission levels for H₂SO₄ pickling plants (incl. regeneration)

In case that cooling water from the condenser (acid regeneration) and acidic rinsing water from the pickling plant have to be discharged, they are generally neutralised with lime or NaOH. The sludge is dewatered in filter presses and disposed of. Input and output of neutralisation, sedimentation and filtration, as well as the concentration of pollutants discharged are given in Table A.3.10.

| Input / Consumption Level | | |
|---|-------------------|-------------------|
| Raw Waste water | 0.315 | m ³ /t |
| Ca(OH) ₂ | | kg/t |
| Polyelectrolyte | | g/t |
| Air | | kg/t |
| Energy (electrical) | 1 | MJ/t |
| Output / Emission Level | | |
| | Specific Emission | |
| Sludge cake | | kg/t |
| Waste water: | 0.315 | m ³ /t |
| Suspended solids | 16 - 20 | g/t |
| Fe total | 0.3 - 0.5 | g/t |
| Note: Source of data [EUROFER CR] | | |
| ¹ Reduction rate based on mass flow of constituent | | |

Table A.3.10: Consumption and emission levels for waste water treatment in H₂SO₄ pickling plants

A.3.2.2.3 Mixed (HNO₃-HF) Acid Pickling Line and Acid Recovery

Figure A.3-7 shows the material flow for a mixed acid pickling in conjunction with acid recovery.

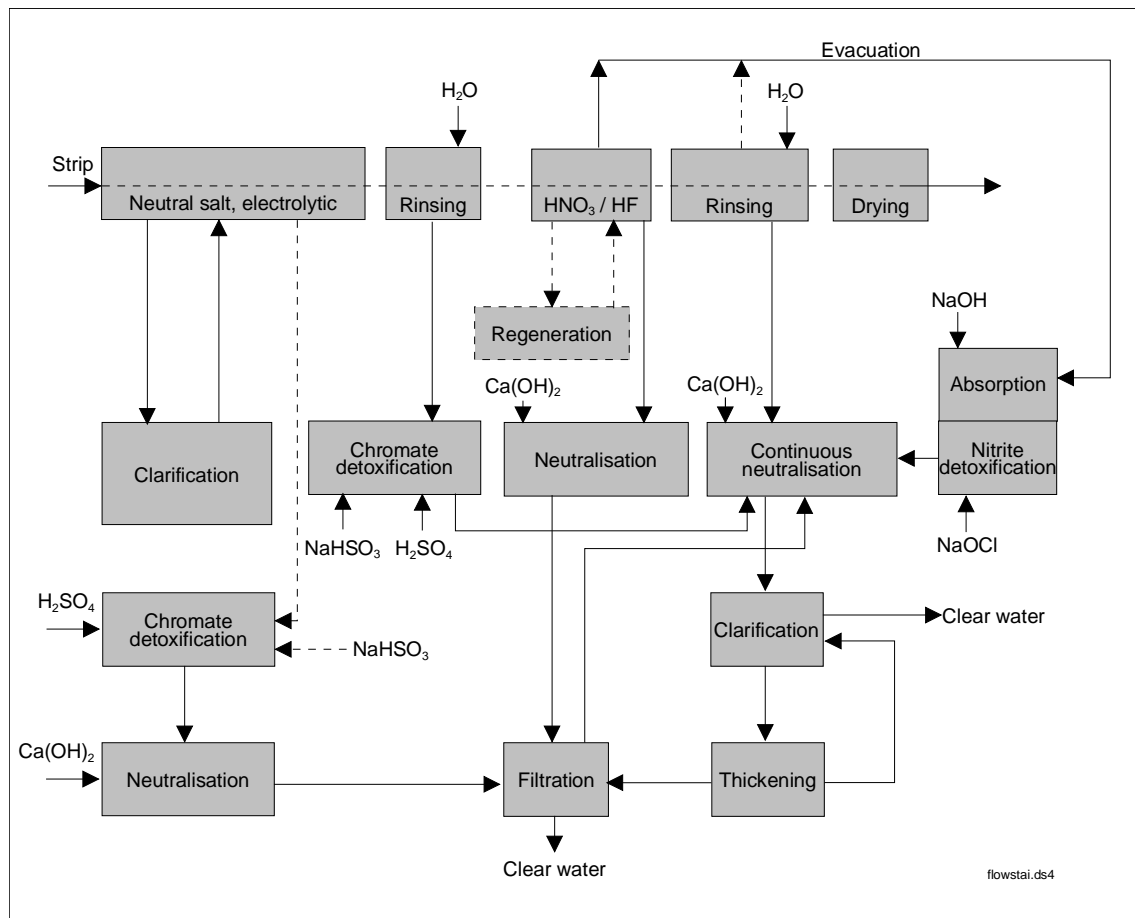


Figure A.3-7: Flow sheet for stainless steel pickling with HNO₃-HF acid (incl. recovery) [DFIU98]

| Input / Consumption Level | | | | |
|--|-----------------|-------------------|-------------------|--|
| Annealed strip | | | | |
| Shot ¹ | | 1.5 - 3 | kg/t | |
| Nitric acid (HNO ₃ 70 %) | | 3 - 10 | kg/t | |
| Hydrofluoric acid (HF 70 %) | | 2.5 - 7.5 | kg/t | |
| Hydrogen peroxide (H ₂ O ₂ 35 %) | | 3 - 10 | kg/t | |
| Water | | | | |
| Energy: steam (acid heating) | | 0.1 - 0.3 | GJ/t | |
| Output / Emission Level | | | | |
| | | Specific Emission | | Concentration |
| Metal oxide and /or scale particles, shot fragments | | | | |
| Exhaust gas from mechanical descaling | | 350 - 450 | m ³ /t | |
| Dust | | 10 - 20 | g/t | < 1 – 25 ² mg/Nm ³ |
| Scale | | | | |
| Spent pickle bath/ mixed acid | | | | |
| Sludge | | | | |
| Acid treatment sludge | | | | |
| Exhaust gas from pickle plant: ^a | | | | |
| | HF | 0.2 - 3.4 | g/t | 0.2 – 17 ³ mg/m ³ |
| | NO _x | 3 - 4000 | g/t | 3 - (~1000) mg/m ³ |
| | SO ₂ | 1 | g/t | 1 - 10 mg/m ³ |
| Waste water ⁴ | | 1.0 - 9.0 | m ³ /t | |
| Water from neutralisation (metals, suspended solids) | | | | |
| Gaseous emissions from storage | | | | |
| Note: source of data [EUROFER CR], except a: [EC Study] | | | | |
| ¹ Shot blasting is only used for hot band (pickling I) | | | | |
| ² 15 – 25 mg/Nm ³ source [EUROFER CR]; < 1 – 4.5 mg/Nm ³ source [FIN 28.3] | | | | |
| ³ reported range from [EUROFER CR] 350 – 600 mg/Nm ³ with application of hydrogen peroxide injection and pickling tank fume exhaust absorber | | | | |
| ⁴ Discharged to effluent treatment | | | | |

Table A.3.11: Consumption and emission levels for mixed acid pickling and recovery

A.3.2.3 Cold Rolling

A.3.2.3.1 Low Alloy

Tandem Mill

Rolling oil (including additives as required) and demineralised water or equivalent water are used to prepare the rolling emulsion. Basic oils are usually naphthenic and paraffinic mineral oil fractions or vegetable fatty oils. To create a oil-in-water emulsion, anionic and nonionic emulsifier are added. The oil concentration in the emulsion can range from 1 to 25 %. To reduce friction and wear mineral oils are substituted by synthetic products, containing additional corrosion inhibitors, anti-foam agents and agents to prevent biological degradation Usual cooling/lubricant consumption is between 1800 and 3000 m³/h.

Energy is required in mill stands, emulsion-, hydraulics- and oil management for drives, fans, pumps etc.. The consumption of electrical energy is related to the steel grade rolled, the total reduction and the final gauge of the cold rolled product. Additionally, energy in form of steam

maybe needed for heating of the emulsion (if required). Oil consumption depends on the average final gauge of the cold rolled product.

Cold rolling activities result in the generation waste water which is treated in emulsion splitting plants. Effluents may contain oil and suspended solids. Oil and oil sludge from emulsion splitting plants or exhaust air absorber from mill stand are generated. Also particulate emissions can occur (roll wear or iron dust), which are collected by de-dusting systems.

| Input / Consumption Level | | |
|--|--------------------------------------|---|
| Pickled steel strip | 1.002 - 1.032 | t/t |
| Cooling water | 5 - 6.5 (0.5) ² | m ³ /t m ³ /t |
| (River water, soft water, NaOH, inhibitor) for cooling water system | | |
| Industrial + demineralised water | 0.014 - 0.04 | m ³ /t |
| Rolling oil¹ | 0.3 - 2.0 | kg/t |
| Other oils (hydraulic, Morgoil...) | | |
| Energy: | | |
| Steam | 0.01 - 0.03 | GJ/t |
| Electrical | 0.2 - 0.3 | GJ/t |
| Caloric | 0.001 - 0.036 | GJ/t |
| Output / Emission Level | | |
| | Specific Emission | Concentration |
| Cooling water | 5 - 6.5 (0.5) ² | m ³ /t m ³ /t |
| Waste water | 0.003 - 0.015 | m ³ /t |
| Waste air | 1800 - 2000 | m ³ /t |
| Emissions to air: | | |
| Dust | 96 | g/t |
| Hydrocarbons | 7 | g/t |
| Oil^a | 0.6 - (~ 150) ³ Ø 19.7 | g/t g/t |
| | | 10 - 50 5 - 20 0.1 - 15 (34) ⁴ mg/m ³ mg/m ³ mg/m ³ |
| Oil contaminated waste (disposed) | 0.2 | g/t |
| Emulsion (internally recycled) | 5000 - 13200 | kg/t |
| Sludge cake | 0.9 - 1.5 | kg/t |
| Note: Source of data [EUROFER CR], except: a [EC Study]; Production: 1600000 - 3100000 t/a | | |
| ¹ Consumption of rolling oil in the pickling line is also considered | | |
| ² Circulating water | | |
| ³ from diagram [EC Study] | | |
| ⁴ one extreme figure | | |

Table A.3.12: Consumption and emission levels from tandem mills with emulsion system

Reversing Mill

| Input / Consumption Level | | |
|---|-------------------|-------------------------------|
| Pickled steel strip | 1.002 | t/t |
| Cooling water | 3.2 - 3.5 | m ³ /t |
| Industrial + demineralised water | 0.02 - 0.06 | m ³ /t |
| Rolling Oil | 0.1 - 0.11 | kg/t |
| Energy: | | |
| Electrical | 240 - 245 | MJ/t |
| Caloric | 0.023 - 0.024 | MJ/t |
| Output / Emission Level | | |
| | Specific Emission | Concentration |
| Waste air | 180 - 850 | m ³ /t |
| Emissions to air | HC | 8.4 - 10.1 g/t |
| | Oil ^a | 0.4 - (~150) ¹ g/t |
| | | ∅ 10.8 g/t |
| Waste water | 0.06 - 0.07 | m ³ /t |
| Sludge cake (disposed) | 1.9 - 2.0 | kg/t |
| Emulsion (internal recycling) | 8.5 - 9.0 | m ³ /t |
| Scrap, off-cuts, etc | | |
| Note: Source of data [EUROFER CR], except a [EC Study]; Production: 250000 - 550000 t/a | | |
| ¹ from diagram [EC Study] | | |

Table A.3.13: Consumption and emission levels from reversing mills

A.3.2.3.2 High Alloy/Reversing Mill

As rolling oil usually mineral oil including additives is used. Energy is used on mill stands and oil circuits for drives, fans, pumps etc. From cleaning operations oil contaminated filter media (debris from roll wear, dust and steel strip) is generated. The oil from exhaust filtration system is recovered. [EUROFER CR]

| Input / Consumption Level | | |
|--|-------------------|-----------------------------|
| Stainless annealed strip | 1.01 - 1.03 | t/t |
| Cooling water (recirculating) | 20 - 35 | m ³ /t |
| Oil (mineral) | 1.5 - 6.0 | l/t |
| Oil filtration media | 1 - 2 | kg/t |
| Energy: electrical | 0.6 - 0.8 | GJ/t |
| Output / Emission Level | | |
| | Specific Emission | Concentration |
| Waste air (mill stand exhaust air absorber) | 3000 - 12000 | m ³ /t |
| | Oil | 50 - 80 g/t |
| | Oil ^a | 3 - (~150) ¹ g/t |
| | | ∅ 91.7 g/t |
| Oil contaminated waste filter media | 1.8 - 2.8 | kg/t |
| Waste water (suspended solids, salts of iron and alloy metals, traces of oil) | | |
| Scrap, off-cuts, etc | | |
| Note: Source of data [EUROFER CR], except a [EC Study]; Production: 40000 - 150000 t/a | | |
| ¹ from diagram [EC Study] | | |

Table A.3.14: Consumption and emission levels from reversing mills

A.3.2.4 Annealing of Low Alloy and Alloy Steel

A.3.2.4.1 Batch Annealing

Degreasing / Electrolytic Degreasing

| Input / Consumption Level | | |
|--|--|--|
| Alkaline cleaners/detergents: (caustic soda, soda ash, alkaline silicates, phosphates) | | |
| Water | | |
| Energy | | |
| Output / Emission Level | | |
| Waste water: (containing suspended solids, dissolved metals oil) | | |
| Alkaline fume | | |

Table A.3.15: Consumption and emission levels from degreasing

Annealing

Electrical energy is required for drives, etc. and heating; mixed gas (coke-oven gas/top gas) for the HNX-hoods and natural gas or LPG for the hydrogen-high convection hoods. For protective atmosphere in the furnaces inert gas, typically nitrogen with 3 - 7 %-hydrogen or alternatively 100 %-hydrogen, is needed.

| Input / Consumption Level | | |
|--|--|--------------------------|
| Cold rolled strip | | 1 - 1.01 t/t |
| Energy: | | |
| Electrical | | 0.06 - 0.12 GJ/t |
| Caloric | | 0.62 - 0.75 GJ/t |
| Cooling water | | 5 - 10 m ³ /t |
| Inert gas (H₂, N₂) | | |
| Output / Emission Level | | |
| | Specific Emission | Concentration |
| Cooling water | 5 - 10 m ³ /t | |
| Oil containing waste (disposed) | 2.04 E -4 m ³ /t | |
| Waste gas | 200 - 250 m ³ /t | |
| Emissions to air: ^a | | |
| SO₂ | Rev: (~0) - (~2) ¹ g/t Cont: (~0) ¹ - 41 ² g/t | |
| NOx | Rev: (~9) - (~900) ¹ g/t Cont: (~0.5) - (~250) ¹ g/t | |
| Note: Source of data [EUROFER CR], except a [EC Study]; Production: 175000 - 1500000 t/a Rev = Reversing mills, no differentiation batch/continuous annealing Cont = Continuous mills, no differentiation batch/continuous annealing ¹ from diagram [EC Study] ² one extreme figure: 194.4 g/t | | |

Table A.3.16: Consumption and emission levels from batch annealing

A.3.2.4.2 Continuous Annealing

Chemicals for alkaline and electrolytic pre-cleaning are needed. Furthermore, wet temper rolling agents for rough passes and anticorrosive oils are consumed. Usually, natural gas, other (plant) gases or LPG are used for heating the strip. Electrical energy is used for drives, booster, overaging zone and finishing). Inert gas (nitrogen with typically about 5 %-hydrogen or alternatively 100 %-hydrogen) is used for protection of surface oxidation.

Continuous annealing mainly produces waste water (oil, suspended solids, COD) and exhaust gas from annealing furnaces (NO_x, SO₂, CO, CO₂).

| Input / Consumption Level | | |
|--|---|-------------------|
| Cold rolled strip | 1.007 - 1.030 | t/t |
| Chemicals for alkaline/ electrolytic pre-cleaning | | |
| Energy: | | |
| Electrical | 0.173 - 0.239 | GJ/t |
| Caloric | 0.775 - 1.483 | GJ/t |
| Steam | 0.119 | GJ/t |
| Cooling water | 23.529 | m ³ /t |
| Inert gas (nitrogen/hydrogen) | | |
| Wet temper rolling agent (for rough pass, electrical sheet) | | |
| Anticorrosive oils, | | |
| Output / Emission Level | | |
| | Specific Emission | Concentration |
| Waste gas from annealing furnace: | 350 - 400 | m ³ /t |
| Emissions to air: ^a | Rev: ~0) - (~2) ¹ | g/t |
| SO₂ | Cont: (~0) ¹ - 41 ² | g/t |
| NO_x | Rev: (~9) - (~900) ¹ | g/t |
| | Cont: (~0.5) - (~250) ¹ | g/t |
| Waste heat (steam, can be recovered) | 0.037 - 0.078 | GJ/t |
| Waste water (oil, suspended solids...) | 0.118 | |
| Cooling water | | |
| Sludge cake (disposed) | 0.018 - 0.47 | kg/t |
| Scale dust | | |
| Oil sludge from pre-cleaning | | |
| Note: source of data [EUROFER CR], except a [EC Study]; Production: 600000 t/a Rev = Reversing mills, no differentiation batch/continuous annealing Cont = Continuous mills, no differentiation batch/continuous annealing ¹ from diagram [EC Study] ² one extreme figure: 194.4 g/t | | |

Table A.3.17: Consumption and emission levels from continuous annealing

A.3.2.5 Annealing and Pickling of High Alloy Steel

Table A.3.18 presents consumption and emission data of continuous furnaces for annealing hot rolled strip.

| Input / Consumption Level | | | |
|--|-----------------------|------------------------------|-------------------|
| Hot rolled strip | | 1.01 - 1.02 | t/t |
| Industrial + demineralised water | | 0.015 – 0.55 | m ³ /t |
| Cooling water | | 0.15 - 1.1 | m ³ /t |
| Energy: | | | |
| Electrical | | 0.3 - 0.4 | GJ/t |
| Caloric (Gas) | | 1.0 - 1.5 | GJ/t |
| Steam | | 0.06 - 0.13 | MJ/t |
| Output / Emission Level | | | |
| | | Specific Emission | Concentration |
| Waste gas | | 550 - 1000 | m ³ /t |
| Emissions to air: ^a | | | |
| | SO₂ | 0 - (~30) ¹ | g/t |
| | NOx | 0.1 - (~1500) ^{1,2} | g/t |
| Waste water | | 0.4 - 0.5 | m ³ /t |
| Sludge cake | | 2.0 - 15.0 | kg/t |
| Note: source of data [EUROFER CR], except a [EC Study]; Production: 56000 - 550000 t/a | | | |
| ¹ from diagram [EC Study] | | | |
| ² one extreme figure: 3820 g/t | | | |

Table A.3.18: Consumption and emission levels of continuous annealing furnaces

High alloy steels are mostly treated in combined annealing and pickling lines. The amount of pickling acid required depends on the strip size (surface, volume) and the thickness of scale layer. Acid consumption depends also on whether hot band or cold rolled material is processed.

Energy requirements are: natural gas and LPG for annealing furnaces, steam for acid bath heating and electrical energy for drives, fans, pumps etc

Emissions mainly refer to waste water from neutralisation plants (metals, suspended solids), exhaust gas from furnaces (combustion products: CO, CO₂ NO_x), exhaust gas from pickling plant fume scrubbers (containing NO_x HF) and exhaust gas from mechanical descaling extraction system (dust). [EUROFER CR]

Table A.3.19 gives the consumption and emission from combined pickling and annealing lines.

| Input / Consumption Level | | |
|---|-----------------------------|----------------------------------|
| Stainless steel strip (hot band or cold rolled) | 1.03 - 1.08 | t/t |
| Shot ¹ | 1.5 - 3 | kg/t |
| Cooling water (recirculated) | 10 -20 | m ³ /t |
| Nitric acid (HNO ₃ 70 %) | 3 - 10 | kg/t |
| Hydrofluoric acid (HF 70 %) | 2.5 - 7.5 | kg/t |
| Hydrogen peroxide (H ₂ O ₂ 35 %) | 3 -10 | kg/t |
| Compressed air | | |
| Energy ¹ : Electrical | 0.15 - 0.30 | GJ/t |
| Caloric (NG) | 0.7 - 1.8 | GJ/t |
| Steam (acid heating) | 0.1 - 0.3 | GJ/t |
| Output / Emission Level | | |
| | Specific Emission | Concentration |
| Scale/shot dust | | |
| Exhaust gas from mechanical descaling/dust | 350 - 450 m ³ /t | |
| Waste water discharged to effluent treatment | 1.0 - 9.0 m ³ /t | |
| Spent pickle bath/ mixed acid | | |
| Exhaust gas from pickle plant fume scrubbers | | |
| Exhaust gas: | | |
| Emissions to air from furnace: ^a | | |
| | SO ₂ | 0 - (~30) ² g/t |
| | NO _x | 0.1 - (~1500) ^{2,3} g/t |
| Note: Source of data [EUROFER CR]; Production: 30000 - 300000 t/a | | |
| ¹ Shot blasting is only done on hot band (pickling I) | | |
| ² from diagram [EC Study] | | |
| ³ one extreme figure: 3820 g/t | | |

Table A.3.19: Consumption and emission levels from Pickling and annealing of high alloy steel

A.3.2.6 Tempering (Low alloy/High Alloy)

During rolling operation typically a 5 % -solutions of wet temper rolling agents, which may be nitrite based, are applied. Energy is required in form of hot water and electrical energy for mill stand, hydraulics, etc.

| Input / Consumption Level | | | |
|---|-------------------|-------------------|---------------|
| Annealed strip | 1.01 - 1.03 | t/t | |
| Industrial and demineralised water | 0.002 - 0.004 | m ³ /t | |
| Cooling water | 1.0 - 4.0 | m ³ /t | |
| Electrical energy | 0.02 - 0.15 | GJ/t | |
| Tempering fluid concentrate | 0.11- 3 | kg/t | |
| Anticorrosive oil | 0.04 - 0.05 | kg/t | |
| Output / Emission Level | | | |
| | Specific Emission | | Concentration |
| Waste air | 1 - 100 | m ³ /t | |
| Waste water | 0.002 - 0.004 | m ³ /t | |
| Oil contaminated waste ¹ | 6 - 7.5 E -5 | m ³ /t | |
| Tempering ² /cooling fluid | | | |
| Sludge cake ² | 2.0 - 4.0 | kg/t | |
| Leakage oil | 4 - 5 E -5 | m ³ /t | |
| Note: source of data [EUROFER CR]; Production: 300000 - 1000000 t/a | | | |
| ¹ externally disposed | | | |
| ² internally recycled | | | |

Table A.3.20: Consumption and emission levels from tempering

A.3.2.7 Finishing (Cutting, Inspection, Packing)

| Input / Consumption Level | | | |
|-----------------------------------|-------------------|-------------------|---------------|
| Cooling water | 0.5 - 0.7 | m ³ /t | |
| Anticorrosive oil | 0.2 - 0.4 | kg/t | |
| Signing ink | 0.5 - 80 | g/t | |
| Film (clear) | 80 -90 | g/t | |
| Paper (blue) | 9 - 80 | g/t | |
| VCI paper | 1.5 - 1.7 | g/t | |
| FLEX-Stripes | 0.05 - 0.06 | m ² /t | |
| Wood | 950 - 1050 | g/t | |
| Electrical energy | 0.02 - 0.04 | GJ/t | |
| Waste gas Output / Emission Level | | | |
| | Specific Emission | | Concentration |
| Oil contaminated waste | 1.4 - 1.6 E -4 | m ³ /t | |
| Scrap | 25 - 40 | kg/t | |
| Note: source of data [EUROFER CR] | | | |

Table A.3.21: Consumption and emission levels from finishing

A.3.2.8 Roll Shop

Main input for the roll shop is water and grinding fluid to prepare fresh emulsions. Output resulting from grinding: spent grinding emulsions and grinding sludge. [EUROFER CR]

| Input / Consumption Level | | | |
|--|------|-------------------|-------------------------|
| Cooling water (circulating water) | | | m ³ /t |
| Grinding emulsion (fresh) | | 0.4 - 80 | g/t |
| Shot grain (SBT) | | 40 - 50 | g/t |
| Soluble oil concentrate | | 5 - 6 | g/t |
| Chromium salt (PRETEX) | | 2 - 3 | g/t |
| Condensate for chromium acid (PRETEX) | | 140 - 160 | g/t |
| Waste gas Output / Emission Level | | | |
| | | Specific Emission | |
| | | 25 - 70 | m ³ /t |
| Waste gas ¹ | Dust | | < 1 mg/m ³ |
| | Cr | | < 0.1 mg/m ³ |
| Grinding sludge | | 0.1 - 0.2 | kg/t |
| Grinding wheel | | 0.9 - 1.0 | g/t |
| Waste emulsion | | 0.035 - 0.08 | kg/t |
| Oil contaminated waste | | 1.5 - 2.0 E - 4 | m ³ /t |
| SBT-dust | | 40 - 50 | g/t |
| Note: source of data [EUROFER CR] | | | |
| ¹ Chroming installation | | | |
| ² Cold rolled strip is used as reference value for specific consumption figures | | | |

Table A.3.22: Consumption and emission levels from the roll shop

A.3.2.9 Hydraulic Fluids and Lubricants Management

On several places of the cold rolling mill, hydraulic systems or oiled and greased components are in operation. These systems are generally placed in oil-tight bunds or pits to prevent the oil from penetrating into water or soil in case of leakage.

| Input / Consumption Level | | | |
|-----------------------------------|----------------------------|-------------------|-------------------|
| Cooling water | | 9.0 - 10 | m ³ /t |
| Demineralized water | | 0.05 - 0.12 | m ³ /t |
| Grease, oil, hydraulic oil | | 1.5 - 1.8 | kg/t |
| Rolling oil | | 0.45 - 2.2 | kg/t |
| Hydraulic + lubrication oils | | 0.2 - 0.9 | kg/t |
| Energy: | | | |
| | Electrical | 0.2 - 0.45 | GJ/t |
| | Steam | 0.04 - 0.05 | GJ/t |
| Waste gas Output / Emission Level | | | |
| | | Specific Emission | |
| Waste (disposed) | | | |
| | Used oil + water + rejects | 3.0 - 50 | kg/t |
| | Used oil + water | 3.2 - 3.5 | kg/t |
| Waste water | | 0.05 - 0.12 | m ³ /t |
| Note: source of data [EUROFER CR] | | | |

Table A.3.23: Consumption and emission levels from hydraulic fluid and lubricant systems

A.3.2.10 Cold Rolling Mill Waste Water Treatment Plant

The following data refer to water discharge from the cold rolling mill as a whole as available data often does not distinguish the different sources of waste water.

| | Continuous C-Steel | Reversing C-Steel | Reversing Stainless Steel |
|---|-------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------|
| Specific Waste water discharge | 0 - 40 m ³ /t | 0 - 6 m ³ /t | (~0) - 35 m ³ /t |
| Waste water discharge from WW-Treatment (excl. once-through cooling) | 0 - 12 m ³ /t | | |
| Total Suspended Solids ¹ | 7 - 120 mg/l 2.7 - 520 g/t | (~0) - 2210 mg/l (~0) - (~160) g/t | 0 - 60 mg/l 0 - (~180) g/t |
| COD ¹ | 19 - 5300 mg/l 5 - 220 g/t | 15 - 100 mg/l 10 - 80 g/t | 10 - 2000 mg/l 10 - 275 g/t |
| Note: Source of data [EC Study] ¹ Unit changed from mg/m ³ to mg/l | | | |

Table A.3.24: Waste water discharge from cold rolling mills

A.3.2.11 Waste and Recycling

In addition to the information on waste generation for the individual sub-process, Table A.3.25 presents an overview of the waste generated in total by cold rolling operations and of the utilisation potentials. The reference base of the hot rolling mill as a whole was chosen, because a clear distinction of waste sources and attribution of waste amounts to individual processing steps is impossible in a number of cases.

| Kind of waste/Source | Average Specific Mass [kg/t] | Reported Waste ¹ [t] (steel production) ² | Utilization | Percentage ³ |
|---|------------------------------|---|--|-----------------------------|
| Oil recovery sludges | 1 | 13150 (14 Mt) | Recycle in-plant Externally used ⁴ Sold ⁵ Landfill | 50.3 33.7 3.6 12.4 |
| Acid regeneration sludges | 4.2 | 36200 (8.5 Mt) | Recycle in-plant ⁶ Externally used ⁷ Sold ⁵ Landfill | 9.8 9.4 46.0 35.0 |
| Waste water treatment sludges | 3.3 | 114000 (19.9 Mt) | Recycle in-plant Externally used or sold ⁵ Landfill | 32.5 1 66.5 |
| Dry dust from air cleaning devices Stainless steel rolling | 5.4 | 8200 (1.5 Mt) | Recycle in-plant Externally used ⁵ Landfill | 38.5 42 19.5 |
| Oil, emulsion, grease | 1.3 | 17700 (8.7 Mt) | Recycle Externally incineration Landfill | 42.8 34.4 22.8 |
| Dismantled refractories | | 60 | Externally used ⁵ Landfill | 66 34 |
| Note: data based on [EC Study]; figures given refer to dry material ¹ Submitted as an answer to a questionnaire activity of the EU. ² Steel production of the companies that provided information on utilisation. ³ Percentage refers to reported mass/ answered questionnaires. ⁴ 56 % incinerated, 44 % oil recuperation in dedicated plant ⁵ No indication on further use ⁶ EAF or blast furnace ⁷ For the production of iron oxides | | | | |

Table A.3.25: Waste generated in cold rolling mills and utilisation rates

A.3.2.12 Noise Issues in Cold Rolling

→ No specific information for cold rolling submitted.

A.3.3 Wire Plant

A.3.3.1 Mass Stream Overview

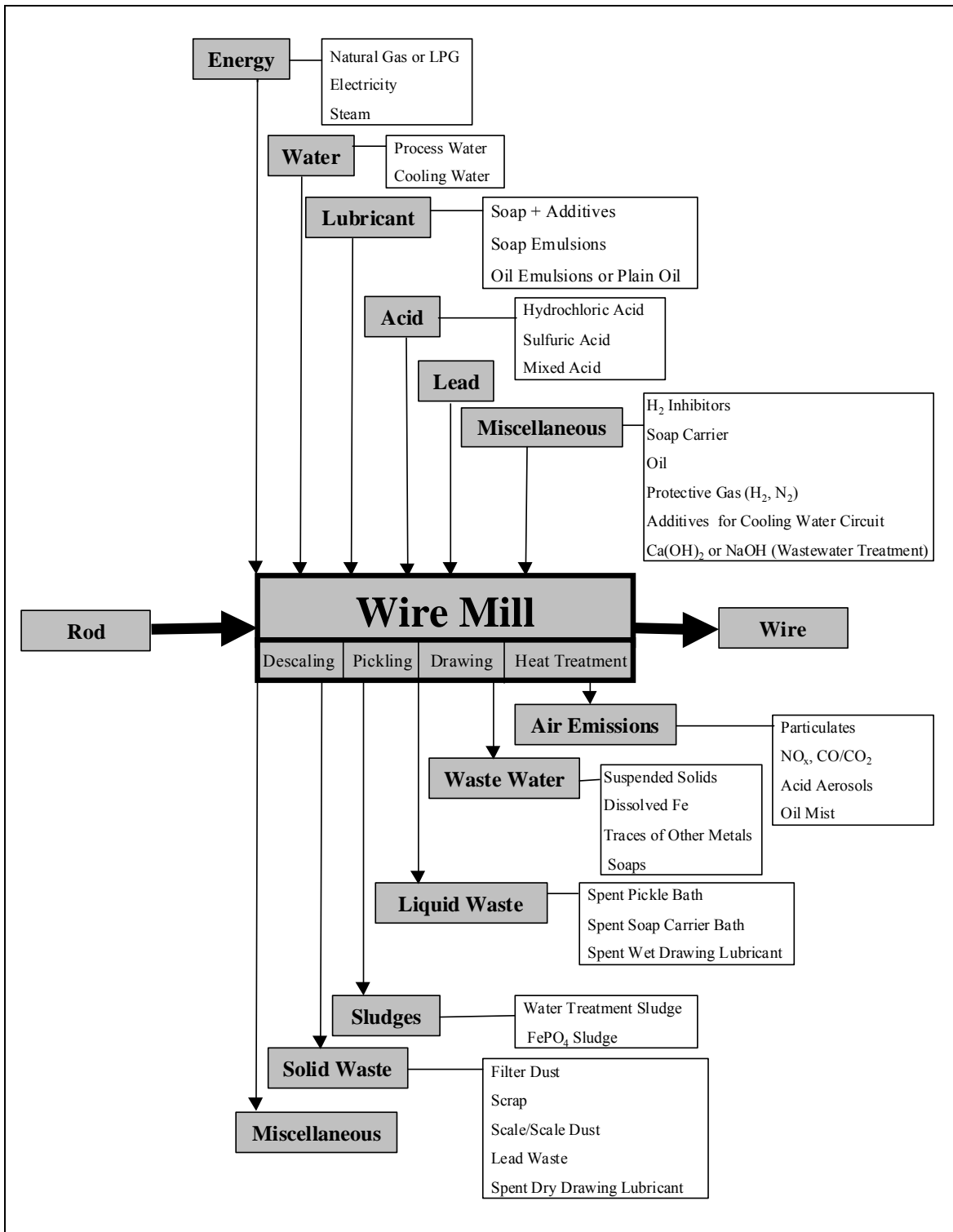


Table A.3.26: Input/Output balance for a wire mill

The subsequent chapters present input and consumption data, as well as output and emission data for individual operational steps associated with wire production (wire rod preparation, drawing, heat treatment process steps). It should be noted that specific consumption and emission data (expressed per tonne of product) can show huge variations with the wire diameter produced.

A.3.3.2 Wire Rod Preparation

A.3.3.2.1 Mechanical Descaling of Wire Rod

Mechanical descaling brings about solid waste: scale, mainly consisting of iron oxide (FeO and Fe₃O₄) plus traces of other metal oxides, depending on the alloy elements and impurities in the wire rod. The most common wire descaling technique, wire bending, generates a relatively coarse scale, which generates only negligible amounts of dust.

Sanding, brushing and shot blasting generate a relatively fine scale and are equipped with a filter system to capture scale dust. When shot blasting is used, the scale is mixed with the fraction of the shot blasting media that is not recovered.

Scale is not contaminated with oil or water, in contrast to what is generally the case in the strip industry. Very fine scale (e.g. filter dust) represents a fire or explosion hazard.

| Abrasive methods: | | |
|--|--------------------------|----------------------|
| Input / Consumption Level | | |
| Abrading material | | |
| Output / Emission Level | | |
| | Specific Emission | Concentration |
| Scale (iron oxide) | | |
| Scale dust | | |
| Wire bending: | | |
| Output / Emission Level | | |
| | Specific Emission | Concentration |
| Scale | 2 - 5 ¹ kg/t | |
| Note: Source of data [Com BG] ¹ depending on wire rod diameter and quality | | |

Table A.3.27: Consumption and emission levels for mechanical descaling

A.3.3.2.2 Chemical Descaling/Pickling of Wire Rod

In chemical descaling liquid waste is generated in form of spent HCl or H₂SO₄ acid, largely converted to metal salts. Aerosols (small HCl or H₂SO₄ particles) can form mechanically when the wire rod is allowed to drip off. Furthermore, fumes evaporate from the HCl bath and H₂ can form unless suppressed by an inhibitor. Acid fumes from the baths are evacuated. Sometimes scrubbing is needed, depending on type of acid and concentration. [Bekaert98]

| Input / Consumption Level | | |
|---|------------------------|---------------|
| Acid: | | |
| HCl (32 %) (no recovery) | 15 – 25 | kg/t |
| HCl (32 %) (with recovery) | n.a. | |
| H ₂ SO ₄ (98 %) (no recovery) | 10 – 20 | kg/t |
| H ₂ SO ₄ (98 %) (with recovery) | 2.5 – 5 | kg/t |
| H₂ inhibitor | 0.01 – 0.1 | kg/t |
| Energy (mainly electricity): | | |
| Pumps, ventilation, lifting equipment etc. | n.a. | |
| Heating of acid (only H ₂ SO ₄) | n.a. | |
| Rinsing water ¹ | n.a. | |
| Output / Emission Level | | |
| | Specific Emission | Concentration |
| Emissions to air from | | |
| HCl pickling (acid vapour, droplets) ⁶ | n.a. | |
| H ₂ SO ₄ pickling (aerosols, droplets of acid) ⁶ | n.a. | |
| Spent acid: | | |
| HCl | 80 – 90 % ² | |
| total Cl | | 200 - 275 g/l |
| Fe | | 100 - 160 g/l |
| H₂SO₄ ³ | | |
| Rinsing water | 10 – 20 % ² | |
| FeSO₄ x 7 H₂O ⁴ | 20 – 35 | kg/t |
| H₂ ⁵ | | |
| Note: Source of data [Com BG] ¹ large variations from plant to plant depending on number of rinsing cascades, wire rod diameter and quality requirements ² of consumed acid ³ No figures available for spent H ₂ SO ₄ if recovery by FeSO ₄ -crystallisation is not used ⁴ from regeneration, 96 – 98 % pure; impurities: H ₂ O, H ₂ SO ₄ and traces of metals depending on alloy elements in wire rod ⁵ Emission of H ₂ is negligible if a correct H ₂ -inhibitor is used. The use of inhibitors is normally limited to batch pickling. ⁶ Source [Stone] | | |

Table A.3.28: Consumption and emission levels for chemical descaling

A.3.3.2.3 Application of Soap Carrier

Consumption and emissions associated with the application of soap carrier vary in dependence of the type of soap carrier, thickness applied and the wire rod diameter. No quantitative data is available at the moment.

When Zn-PO₄ coating is used, a thick FePO₄ sludge or cake is formed containing traces of zinc, soluble phosphates and chlorate or nitrite coming from the Zn-PO₄ bath. Also spent soap carrier bath may arise as liquid waste. If drying is done in gas - or fuel fired ovens, the usual combustion products are emitted. [Bekaert98]

| Lime and equivalent products: | |
|--|--|
| Consumption | Emissions |
| <ul style="list-style-type: none"> – lime milk (made from lime and process water) – steam or natural gas – water for compensation of heat losses | <ul style="list-style-type: none"> – spent lime milk baths (accumulation of impurities by dragin) – possible emmissions from heating. |
| Alkali-salts and mixtures of alkali salts | |
| Consumption | Emissions |
| <ul style="list-style-type: none"> – alkali salt (mixture) – water/water for compensation of heat losses – possibly steam | <ul style="list-style-type: none"> – spent soap carrier baths (accumulation of impurities by dragin) – possibly emissions from heating |
| ZnPO₄ and equivalent products | |
| Consumption | Emissions |
| <ul style="list-style-type: none"> – concentrated mixture of Zn, H₃PO₄ and additive – water/water for compensation of heat losses steam for heating | <ul style="list-style-type: none"> – FePO₄ sludge – rinsing water – <i>Bath liquid is normally never discharged.</i> |

Table A.3.29: Consumption and emission levels for the application of soap carrier
[Com BG]

A.3.3.3 Drawing of Wire

A.3.3.3.1 Dry Drawing

Dry drawing activities leave spent lubricant, mainly consisting of the drawing soap itself (typically alkali-salt of natural fatty acid + additives) contaminated by degradation products, caused by heating of lubrication in the dies, soap carrier and metal particles, like Fe or Zn depending on the surfaces of the wire). From the drawing activity also soap dust arises, which can be controlled by proper encapsulation and filtering of the extracted air. Traces of soap may also contaminate the cooling tower blow down, if the drawing machine is not well maintained. Furthermore, waste arises in from broken dies. [Bekaert98]

| Input / Consumption Level | | |
|--|--------------------------|----------------------|
| Dry drawing lubricant (preformulated alkali soap + additives) | 1 - 4 kg/t | |
| Electric energy for drawing machine... ¹ | n.a. | |
| Cooling water | n.a. (huge variation) | |
| Output / Emission Level | | |
| | Specific Emission | Concentration |
| Spent soap + evt. filter dust of soap filter system | 1 - 4 kg/t | |
| Soap dust emission | n.a. | |
| Cooling water | n.a. | |
| Broken dies | not significant | |
| Note: Source of data [Com BG], data per tonne of drawn wire | | |
| ¹ no figure available, huge variation, dependent on diameter, ratio initial / final diameter and type of steel. | | |

Table A.3.30: Consumption and emission levels for dry drawing

A.3.3.3.2 Wet Drawing

Wet drawing is done in a watery emulsion of soap or oil. This emulsion is gradually contaminated by drag-in of various products from previous process steps, by dissolution or abrasion of metal from the wire surface (Fe or other metals if the wire is coated in a previous step), and by thermal or biological degradation. The result is that the wet drawing lubricant needs to be replaced from time to time; the replacement frequency can be lowered by continuous removal of some of the contaminants by decantation or filtration.

Other waste streams are broken dies and cooling tower blowdown, which could be contaminated by traces of emulsion if the heat exchanger is not properly maintained.

Cooling water contamination occurs much less frequent with wet drawing machines than with dry drawing machines.

No figures are available for wet drawing in plain oil; the percentage of wire tonnage which is drawn in oil, is rather small. If wire is drawn in plain oil, oil aerosols do not occur. All moving parts are submersed in oil; the wire is wiped at the exit of the drawing machine. [Com BG]

| Input / Consumption Level | | |
|---|--------------------------|---------------|
| Preformulated concentrated soap emulsion or oil emulsion | 1 - 10 | kg/t |
| Dilution water for wet drawing lubricant | 20 - 250 | l/t |
| Electric energy for drawing machine... | n.a. | |
| Cooling water | n.a. (huge variation) | |
| Output / Emission Level | | |
| | Specific Emission | Concentration |
| Spent Wet Drawing Emulsion (including sludge removed by filtration / decantation) | 20 - 250 l/t | |
| Suspended Solids | | |
| COD (fatty acid soap or oil, surfactants, other additives) | | 20 - 80 g/l |
| Metals (Fe for wet drawing of bright wire, other metals for wet drawing of coated wire) | | 0.2 - 1 g/l |
| Cooling water ² | n.a. | |
| Broken dies | n.a. | |
| Note: Source of data [Com BG], data per tonne of drawn wire ¹ no figure available, huge variation, dependent on diameter, ratio initial / final diameter and type of steel. ² Note: Cooling water contamination occurs much less frequent with wet drawing machines than with dry drawing machines. | | |

Table A.3.31: Consumption and emission levels for wet drawing

A.3.3.4 Heat Treatment of Wire

A.3.3.4.1 Batch Annealing/Bell and Pot Furnaces

Emissions from batch annealing furnaces comprises the combustion products from the firing and a small flow of the protective atmosphere (purge) containing decomposition products of the lubricant. These are formed by pyrolysis/cracking of the lubricant molecules; typical decomposition products are low molecular weight olefins and alkanes.

The cooling water is not contaminated and can be used for cooling of some parts of the furnace. [Bekaert98], [CET-BAT]

| Input / Consumption Level | | |
|--|-------------------|---------------|
| Energy (gas, fuel, electricity) | n.a. | |
| Inert gas (H ₂ , N ₂ , H ₂ /N ₂ -mixture, partially oxidized gas) | n.a. | |
| Cooling water | n.a. | |
| Oil (if applied) | n.a. | |
| Output / Emission Level | | |
| | Specific Emission | Concentration |
| Combustion products | n.a. | |
| Cooling water | n.a. | |
| Spent inert gas ¹ | | |
| Note: No figures are available for annealing of wire, but they are assumed to be similar to those for annealing in a hood-type furnace used for strip, although the unit size is much smaller in the wire business. [Com BG] | | |
| ¹ Normally all spent protective gas is burnt. | | |

Table A.3.32: Consumption and emission levels for bell and pot furnaces

A.3.3.4.2 Continuous Annealing/Molten Lead Bath

Continuous annealing in a lead bath is composed of a lead bath followed by quenching in water. This process leads to solid wastes in the form of lead oxides and lead contaminated bath cover material. Waste water is formed as overflow of the quench bath; this stream contains some of Pb. Emissions to air occur in form of dust (bath cover material, including small amounts of Pb) and soap pyrolysis products (VOC, CO, etc.). [Com BG]

Often, this heat-treatment step is followed by continuous pickling in a HCl bath. Due to the short residence time, heated and concentrated HCl is used. HCl-fumes are removed by scrubbing from the gaseous outlet streams of the HCl-bath. Liquid waste generated are spent acids, partially converted to metal salts and contaminated by iron, lead, traces of other metals and inorganic suspended solids; quench water also contaminated by lead (magnitude mg/l). Waste waters occur as rinsing water from the rinsing cascade after the HCl-bath and from the scrubber. [Bekaert98], [Com BG]

| Input / Consumption Level | | |
|--|-----------------------------|--|
| Lead | 1 – 15 ¹ | kg/t |
| Energy for heating the lead bath (gas, fuel) | n.a. | |
| Quench water | 1 - 3 | m ³ /t |
| Output / Emission Level | | |
| | Specific Emission | Concentration |
| Lead waste (lead oxides + spent bath cover) | 1 – 15 ¹ kg/t | |
| Quench water overflow (containing Pb and suspended solids) | 0.5 – 2.5 m ³ /t | n.a. 2 - 20 mg/l |
| Emissions of lead bath: | Pb Dust TOC | 0.02 - 5 mg/m ³ 1 – 30 mg/m ³ 1 - 50 mg/m ³ |
| Emissions from heating the lead baths (typical emissions of standard heating process) | | |
| Note: Source of data [Com BG], data per tonne of wire | | |
| ¹ extreme figures apply to fine wire | | |

Table A.3.33: Consumption and emission levels for lead baths

| Input / Consumption Level | | |
|--|---------------------------|---------------------------------------|
| HCl (expressed as 32 % HCl) | 10 - 100 | kg/t |
| Energy for heating the HCl-bath ¹ | n.a. | |
| Scrubber / rinsing water | 0.5 - 5 | m ³ /t |
| Output / Emission Level | | |
| | Specific Emission | Concentration |
| Spent HCl ² | 5 - 100 l/t | 150 – 275 g/l 60 - 125 g/l |
| Total Cl Fe | | |
| Scrubber/rinsing waste water | 0.5 - 5 mg/m ³ | |
| HCl (emissions from scrubber) | | 0 – 30 ³ mg/m ³ |
| Lubricant burn-off | | |
| Waste water | | |
| Dust | | |
| Note: Source of data [Com BG], data per tonne of pickled wire; the figures for HCl-pickling are also +/- representative for other continuous HCl pickling process steps. | | |
| ¹ often the bath is heated by residual heat in the wire | | |
| ² spent acid contains Cl, Fe and other contaminants depending on previous processing steps, e.g. soap residues, pickled soap carrier, Pb... | | |
| ³ small sources (< 300 g/h) can have higher concentrations, as in most countries, small sources only have to comply with a limit for mass flow | | |

Table A.3.34: Consumption and emission levels for in-line HCl pickling

A.3.3.4.3 Patenting

For a patenting line consisting of a furnace with direct contact between wire and combustion gases, a lead bath and a quench bath, wastes and emissions are as follows:

Air emissions arise from the furnace. The furnace is heated to 850 - 1000 °C using natural gas (or a similar sulphur-free fuel) and with a slight O₂-shortage. Fresh air is mixed with the hot exhaust gas of the oven in order to convert the CO to CO₂, prior to emission into the

atmosphere. NO_x and SO₂ are negligible in this stream: reducing atmosphere/fuel is free of sulphur.

The lead bath is used for cooling; in contrast to a lead bath used for annealing, there is no burning of residual lubricant, so the emissions to air are limited to dust (bath cover material, containing traces of Pb).

Solid waste is generated by the lead bath as lead oxides and spent bath cover material. Waste water is formed in the quench bath. Some installations need cooling water for cooling of moving parts that are in contact with the hot wire. [Com BG]

| Input / Consumption Level | | |
|--|-----------------------------|------------------------------|
| Lead | 1 - 10 | kg/t |
| Energy (for heating the furnace and for heating the lead bath during start-up and stand-by periods) | n.a. | |
| Quench water | 1 - 3 | m ³ /t |
| Cooling water | 0 - n.a. | |
| Output / Emission Level | | |
| | Specific Emission | Concentration |
| Lead waste (lead oxides + spent bath cover) | 1 - 10 kg/t | |
| Quench water overflow (containing Pb and suspended solids) | 0.5 - 2.5 m ³ /t | n.a. |
| SS | | 2 - 20 mg/l |
| Pb | | |
| Stack emissions from lead bath: | | |
| Pb | | < 0.02 - 1 mg/m ³ |
| Dust | | 1 - 30 mg/m ³ |
| Stack emissions from the furnace: | | |
| CO | | 50 - 300 mg/m ³ |
| NO_x, SO₂ | | negligible |
| Note: Source of data [Com BG], data per tonne of wire | | |

Table A.3.35: Consumption and emission levels for patenting [Bekaert98]

A.3.3.4.4 Oil Hardening & Tempering

An oil hardening and tempering line consists of a heating step under protective gas, quenching in oil or water, and reheating in a temper oven. Waste and emissions are dependent on the method of heating, the quench medium and the reheating method. This, in combination with the broad diameter range of products, makes it impossible to present general figures for an oil hardening and tempering line. [Com BG]

| Input / Consumption Level | |
|---|---|
| Energy for heating (electricity, and/or natural gas) | |
| Protective gas | |
| Quenching medium (oil, water, additives) | |
| Lead (if applied) | |
| Cooling water | |
| Output / Emission Level | |
| Using a lead bath: | lead waste |
| Quenching with water: | waste water |
| Quenching with oil: | waste quench oil emission to air of oil aerosols |
| Heating with natural gas: | exhaust gas of normal combustion process |
| Burnt protective gas stream | |

Table A.3.36: Qualitative input / output balance for oil hardening

A.3.3.4.5 Annealing of Stainless Steel Wire

A quantitative mass balance cannot be given (lack of data / small tonnage when compared to plain steel/high variation due to variation in diameter and stainless steel composition).

| Input / Consumption Level |
|---|
| Energy: gas (fuel), electricity |
| Inert gas: H ₂ , N ₂ , H ₂ /N ₂ -mixture |
| Cooling water |
| Output / Emission Level |
| Combustion products |
| Cooling water |
| Source [Com BG] |
| Note: normally all spent protective gas is burnt |

Table A.3.37: Qualitative input / output balance for annealing of stainless steel

A.3.3.4.6 Stress Relieving

The most important application is stress relieving of PC-strand: reinforcement wire that will be used in prestressed concrete. Normally inductive heating is used as heating technique.

| Input / Consumption Level |
|---|
| Electric energy for the inductive heating coil and possibly for a soaking zone |
| Cooling water for equipment and wire |
| Output / Emission Level |
| Cooling water |
| Source [Com BG] |

Table A.3.38: Qualitative input / output balance for stress relieving

A.3.3.5 Noise Issues in a Wire Plant

Excessive noise is primarily an internal occupational health issue, with precautions normally taken to protect employees where it is not practical to prevent or reduce noise at the source. In some instances, depending on the location of the process and noise characteristics, depending on local off-site aspects (other noise sources, nearby residential area,...), and depending on local plant aspects (noise reduction by the building structure), there can be a concern for noise off-site.

The main sources of noise in wire processes are:

- Rotating equipment, e.g. wet drawing machines; dry drawing machines; take-up units and pull-through units on coating lines.
- Air-wipes or air-brushes which clean the wire using compressed air can have a high frequency noise.
- Pay-off units of wire rod have a particular repetitive noise.
- Burners of ovens.

These operations are typically continuous operations and are operated inside a building. In this way, the impact outside the building is minimized to such an extent, that noise generated by these operations rarely is an issue when concerning noise off-site.

Case studies show that non-process sources outside the building, such as ventilation or plant utilities, are the main concern in wire plants located close to e.g. a residential area. Measures such as relocation, insulation or local enclosure can be considered for this last category of sources.

A.4 MASSNAHMEN, DIE BEI DER FESTLEGUNG VON BVT FÜR WARM- UND KALTUMFORMUNG ZU BERÜCKSICHTIGEN SIND

In diesem Kapitel werden Umweltschutz- und Energiesparmaßnahmen für die einzelnen Prozessschritte präsentiert. Es werden Beschreibungen der einzelnen Maßnahmen, erreichte (wesentliche) Emissionswerte, Anwendungsmöglichkeiten, Überwachung von Emissionen, medienübergreifende Effekte, Referenzanlagen, technische und wirtschaftliche Betriebsdaten sowie wesentliche Motivation für die Implementierung dargestellt, soweit diese Informationen verfügbar und relevant sind.

Einige der hier dargestellten Maßnahmen zielen vorrangig auf die Verbesserung der Produktqualität und die Verringerung des Ausschusses ab. Da diese Maßnahmen jedoch auch einen Einfluss auf die Umwelt haben (reduzierter Schrottanfall, verringerter Energieverbrauch, weniger Emissionen), sind sie hier ebenfalls aufgeführt, auch wenn ihr Einsparpotential möglicherweise nur gering ist.

A.4.1 WARMWALZWERK

A.4.1.1 Lagerung und Umschlag von Roh- und Hilfsstoffen

Beschreibung:

Öl: Öl kann an Lagertanks und Rohrleitungen austreten. So entstandene Öllachen werden über Pumpensümpfe abgeleitet und das Öl-Wassergemisch ggf. in Altöllagertanks zwischengelagert. Die Entsorgung der Tankinhalte erfolgt entweder über spezielle, hierfür autorisierte externe Firmen oder bei integrierten Hüttenwerken - über werkseigene thermische Behandlungsanlagen, über den Hochofen oder die Koksöfen.

Unbeabsichtigtes Freisetzen von Kohlenwasserstoffen wird durch regelmäßige Überprüfung und vorsorgliche Instandsetzung von Verschlüssen, Dichtungen, Pumpen und Rohrleitungen verhindert.

Kontaminiertes Wasser aus der Dränage verschiedener Verbraucher (hydraulische Einrichtungen) sollte gesammelt und in Zwischenlagertanks gepumpt werden. Das Altöl sollte nach dem Abtrennen vom Wasser wiederverwendet oder verwertet werden, beispielsweise durch Einblasen in den Hochofen oder durch externes Recycling. Um eine Wiederverwendung zu ermöglichen, muss das abgetrennte Öl in ausreichenden Mengen und in geeigneter Form zurückgewonnen werden. Die chemische Zusammensetzung und die physikalischen Eigenschaften (z.B. Viskosität) müssen denen von neuem Öl entsprechen. Das abgetrennte Wasser kann in Abwasserbehandlungsanlagen weiterbehandelt werden, z.B. durch Ultrafiltration oder in Vakuumverdampfern (z.B. von industriellen Waschanlagen).

Eine hundertprozentige Vermeidung der Verunreinigung von Wasser und Zunder mit Kohlenwasserstoffen (Öle und Fette) ist auch bei Anwendung von Vorsichtsmaßnahmen nahezu unmöglich.

A.4.1.2 Beseitigung von Oberflächenfehlern und Vorbereitung des Einsatzmaterials

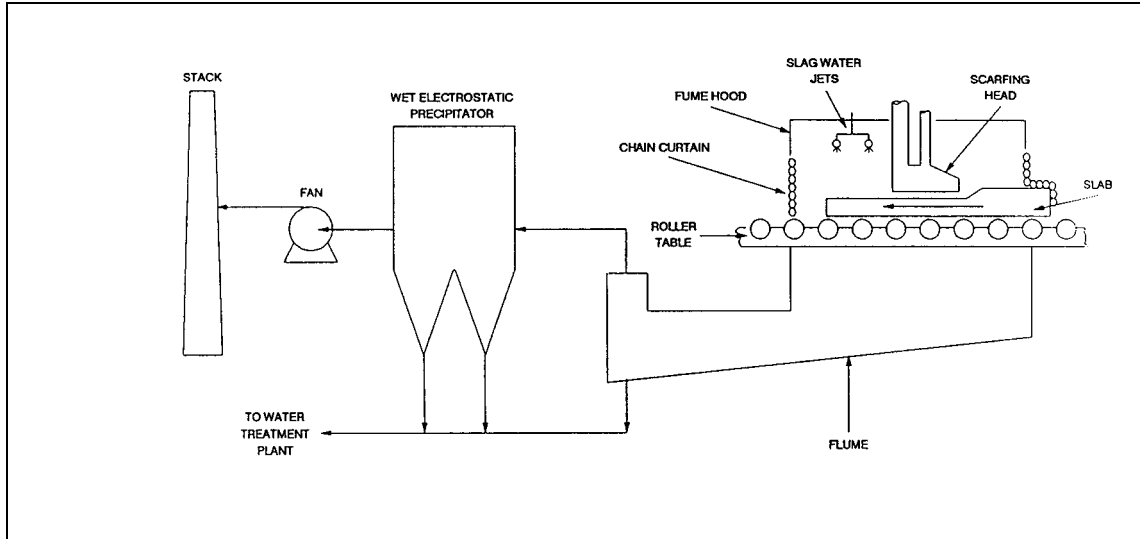
A.4.1.2.1 Kapselung der Flämmanlage mit Reinigung der Abgase

Beschreibung:

Wie in Bild A.4-1 gezeigt, wird die Flammstrahlanlage komplett abgeschirmt. Der vom Flammstrahler erzeugte Rauch und Staub wird durch die Einhausung aufgefangen. Die abgesaugte Luft wird **nass**

oder **trocken** in **Elektrofiltern** oder **Gewebefiltern** gereinigt. Der abgeschiedene Staub wird bei integrierten Hüttenwerken intern verwertet oder durch autorisierte Firmen entsorgt.

Mittels Wasserstrahl wird die abgelöste Schlacke von der behandelten Oberfläche abgespült. Das verbrauchte Wasser und die Schlacke werden in einer Abflussrinne unter dem Rollgang aufgefangen und der Abwasserbehandlung zugeführt.



Stack = Kamin

Fan = Gebläse

Wet Electrostatic Precipitator = Nass-Elektrofilter

RollerTable = Rollgang

Chain Curtain = Kettenvorhang

Fume Hood = Absaughaube

Slag Water Jets = Wasserdüsen

Scarfig Head = Flämmkopf

Slab = Bramme

Flume = Abflussrinne

To Water Treatment = zur Abwasserbehandlung

Bild A.4-1: Ablaufschema der Emissionsabscheidung bei Flämmanlagen (Beispiel mit Nasselektrofilter) [HMIP]

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduktion diffuser Luftemissionen/Staub.

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen (Implementierung in bestehenden Anlagen schwierig, da es zu Problemen mit Gebäudeteilen kommen kann).
- Nicht anwendbar für Flämmen von Hand.

Medienübergreifende Effekte:

- Erhöhter Energieverbrauch.
- Anfall von Abfall / Filterstaub oder Schlamm.
- Abfall kann durch internes Recycling reduziert werden.

Referenzanlagen:

SIDMAR, Acentralia (Avilés)

Technische und wirtschaftliche Betriebsdaten:

Beispiel SIDMAR:

Die Flammstrahlanlage ist in einem Spezialgebäude (Abmessungen 32 m x 18 m x 9 m) mit schallisolierten Seitenwänden untergebracht. Dies führt zu einem maximalen Lärmpegel von 85 dBA in 1 m Entfernung. Die Luft wird an den 4 Ecken des Daches abgesaugt. Die gesamte Anlage wird mit Unterdruck und einem Absaugvolumenstrom von 200.000 m³/h betrieben. Die Absaugung wird automatisch so geregelt, dass 2/3 der Luft über der Arbeitszone – d.h. über der Stelle, die gefämmt

wird – abgesaugt wird. Die Abluft wird mit Gewebefiltern (Filterfläche 3.576 m²) auf Staubkonzentrationen von 5 – 10 mg/Nm³ gereinigt (kontinuierliche optische Messung im Kamin).

| | | Baujahr | Abgasvolumenstrom [m ³ /s] | Staubemission [mg/m ³] | Energieverbrauch ¹ [kWh/1000m ²] | Kosten EURO '000 |
|---|---|----------------|--|---------------------------------------|--|---|
| a | Nass-EF (Knüppel- Flämmanlage) | 1973 | 32 | 20 - 115 | | |
| b | Nass-EF | | | < 20 | | |
| c | Nass-EF | 1988 | ungefähr 60 | 30 - 80 | | n.v. |
| a | Trocken-EF (Brammen- Flämmanlage) | 1986 | 30 | 20 - 115 | | |
| b | Trocken-EF | | | < 50 | | 420 |
| d | Schlauchfilter | Daten: 1998 | 30 | < 10 | | |
| b | Schlauchfilter | | Ø 42 max. 55 | < 20 | 155 | I ² : 2200 B ^{1,3} 0,058 |
| e | Schlauchfilter | | 55,6 | 5 - 10 | | |

Bemerkung: EF= Elektrofilter; I = Investitionskosten; B = Betriebskosten
a: [EUROFER HR]
b: [CITEPA], Werte sind berichtete BVT-Werte der BAT-Note für Luft
c: [Input-HR-1]
d: [DFIU98]
e: Firmen Information SIDMAR
¹ Bezugsbasis 1000 m²-geflämmt
² Investitionskosten für die Gesamtanlage, inkl. Bauarbeiten, Filter (Filterfläche 3200 m²), Hauben, Gebläse, Motoren Rohre, Überwachungsgeräte usw.
³ Betriebskosten für volle Kapazität, 60 % Arbeitskraft

Tabelle A.4.1: Betriebsdaten und erzielbare Staubemissionswerte für Flämmanlagen

Da der beim Flämmen entstehende Dampf sehr korrosiv ist, ist die Instandhaltung eine wichtige Voraussetzung für gute Betriebsergebnisse der Abscheideeinrichtung. Daher sind regelmäßige Inspektionen von Abscheideelektroden, Inneneinrichtungen usw. ratsam, um die Korrosion zu überwachen.

Bei sehr feuchten Dämpfen kann der Betrieb von Gewebefiltern problematisch sein. [Com HR]

Motivation für die Implementierung: Vermeidung von diffusen Emissionen. [Com HR]

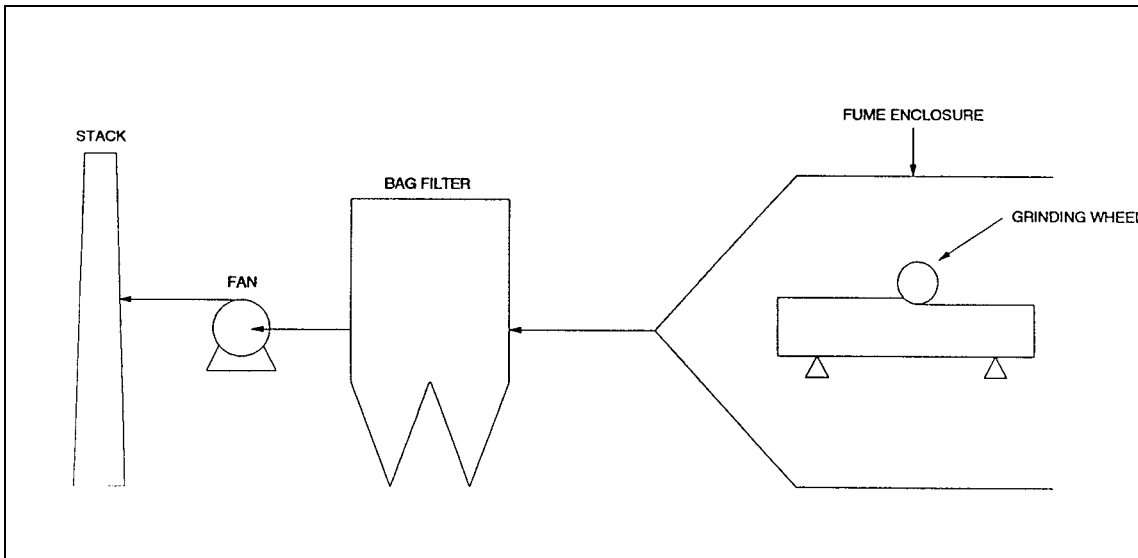
Referenzliteratur:

A.4.1.2.2 Kapselung der Schleifmaschinen mit Reinigung der Abgase

Beschreibung:

Der beim Schleifen entstehende Staub wird gesammelt und in Gewebefiltern abgeschieden. Manuelles Schleifen wird in speziellen Kabinen, die mit Absaughauben ausgestattet sind, ausgeführt. Maschinelles Schleifen wird in schallisolierten, kompletten Einhausungen durchgeführt. In beiden Fällen kann die Abscheideeinrichtung eine eigenständige oder eine abteilungsbezogene Einrichtung sein.

Der abgeschiedene Staub wird bei integrierten Hüttenwerken intern verwertet oder durch autorisierte Firmen entsorgt.



Stack = Kamin
 Fan = Gebläse
 Bag Filter = Gewebefilter

Fume Enclosure = (Dampf)Einhausung
 Grinding Wheel = Schleifscheibe

Bild A.4-2: Ablaufschema der Emissionsabscheidung bei Schleifanlagen [HMIP]

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduktion diffuser Luftemissionen/Staub.
- Lärminderung.

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen.

Medienübergreifende Effekte:

- Erhöhter Energieverbrauch.
- Anfall von Abfall / Filterstaub.
- Abfall kann durch internes Recycling reduziert werden.

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

| | | Baujahr | Abgasvolumenstrom | Staubemission | Energieverbrauch | Kosten |
|---|----------------------------------|-----------|---------------------|----------------------|---------------------------|-----------|
| | | | [m ³ /s] | [mg/m ³] | [kWh/1000m ²] | EURO '000 |
| a | Compact Cell Filter ² | 1980-1989 | 2,5 | 20 - 100 | | |
| a | Pulse Jet Filter ³ | 1995 | 7 | < 30 | | |

a: [EUROFER HR], berichtete, typische Betriebsdaten und Emissionswerte [Com2 HR]
¹ Bezugsbasis 1000 m²-geschliffen
² Filterfläche 120 m²
³ Filterfläche 234 m²

Tabelle A.4.2: Betriebsdaten und erzielbare Staubemissionswerte für Schleifmaschinen

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung: Vermeidung von diffusen Emissionen. [Com HR]

Referenzliteratur:

A.4.1.2.3 Computergestützte Qualitätskontrolle (CAQC)

Beschreibung:

Computerunterstützte Qualitätskontrolle wird eingesetzt, um die Qualität des Strangguss zu verbessern und so die Oberflächenfehler des gewalzten Produktes zu verringern. Auf Basis diverser Randmessungen werden mittels eines Computermodells die Gießbedingungen überwacht und kontrolliert. Jede Änderung in den Betriebsparametern führt zu einer Neueinstellung der Maschine, um so einen optimalen Gießprozess zu erzielen. Veränderungen im Gießprozess, die nicht durch den Kontrollkreis korrigiert werden und die zu Oberflächenfehlern führen könnten, werden durch das System erkannt und visualisiert, so dass ein möglicher Fehler lokalisiert werden kann. Anschließend kann die fehlerhafte Stelle selektiv von Hand geflämmt werden, anstatt automatisch die ganze Bramme zu flämmen.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierung der Luftemissionen und der Abfälle beim Flämmen, weil selektives Flämmen ermöglicht wird.
- Der Energieverbrauch beim Flämmen wird reduziert.
- Verbesserte Oberflächenqualität, weniger Schrott.

| | Ohne CAQC | Mit CAQC |
|----------------------------------|-----------|----------|
| Maschinell geflämmt | 32 % | 9 % |
| Inspektion und selektiv geflämmt | 68 % | 8 % |
| Ohne Inspektion – ohne Flämmen | | 83 % |

Tabelle A.4.3: Vergleich der Flämmanteile mit/ohne CAQC
[DFIU98]

Anwendungsbereich:

- Neue und bestehende Anlagen mit Strangguss. [Com HR]

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

- VA Stahl Linz, Österreich.
- EKO Stahl, Deutschland [Com A].

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Es wurden nur wenige wirtschaftliche Daten vorgelegt. Eine Quelle berichtete Investitionskosten von EUR 4 Mio., Voest [Input-HR-1], während andere Einsparungen von 5 \$ pro Tonne Stahl [Com A] in Verbindung mit der Einführung von CAQC meldeten.

Motivation für die Implementierung:

- Qualitätsverbesserung des warmgewalzten Produktes, erhöhte Ausbeute.
- Reduzierung der Zurichtkosten für Brammen. [Com A]

Referenzliteratur:

Aspects of modern quality control for continuous casting, 3rd European Conference on Continuous Casting, Oct. 20 – 23, 1998 [Com A]

A.4.1.2.4 Walzen von Brammen mit gewölbten Kanten

Beschreibung:

Brammen mit gewölbten Seiten werden nicht mittels Brennschneider zurechtgeschnitten, sondern unter speziellen Bedingungen warmgewalzt. Hierbei wird die Auswölbung entweder durch Stauchtechniken (automatische Breitenkontrolle oder Kalibrierpressen) oder durch Besäumen beim nachfolgenden Abscheren des Warmbandes eliminiert.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Emissionen und Abfälle, die normalerweise beim Brennschneiden anfallen, werden vermieden.

Anwendungsbereich: Neuanlagen und bestehende Anlagen im Falle wesentlicher Umbaumaßnahmen. [ComHR]

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

A.4.1.2.5 Längsteilen von Brammen

Beschreibung:

Um die Produktivität von Gießern zu erhöhen, werden Brammen oft in Mehrfach-Weiten gegossen. Die Brammen werden dann vor dem Warmwalzen mittels Längsteileinrichtungen, Walzen oder Brennern, manuell oder maschinell gespalten. Auf diese Weise werden Brammen mit gewölbten Seiten vermieden.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Emissionen und Abfälle, die beim Korrigieren der Wölbungen entstehen, werden vermieden.

Anwendungsbereich:

Medienübergreifende Effekte:

- Zusätzlicher Energieverbrauch. [Com A]

Referenzanlagen:

- Krakatau Steel [Com A].

Technische Betriebsdaten:

Voraussetzung für diese Technologie ist eine gute Seigerung im Innern der Brammen.

Gasverbrauch 1,6 Nm³/t-Bramme

Sauerstoffverbrauch 2,7 Nm³/t-Bramme

Materialverlust 1,4 – 3,0 % des Brammengewichtes, abhängig von der Brammendimension. [Com A]

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Höhere Gießerkapazität als Zwei- oder Dreistranggießen [Com A]

Referenzliteratur:

A.4.1.3 Wärm- und Wärmebehandlungsöfen

A.4.1.3.1 Allgemeine Maßnahmen zur Steigerung der Energieeffizienz und für emissionsarmen Betrieb

Ofenbauweise

Bauweise und Grad der Wärmedämmung haben einen signifikanten Einfluss auf den thermischen Wirkungsgrad von Öfen. Der gesamte Ofen, die Anzahl und die installierte Kapazität von Brennern sollten unter Zuhilfenahme verschiedener realistischer Betriebsszenarien sorgfältig berechnet werden. Unterschiedliche Temperaturen des Einsatzmaterials, unterschiedliche Produktionsintervalle durch Änderungen in den Abmessungen des Einsatzmaterials oder als Folge von geänderten Produktionsprogrammen des Warmwalzwerkes sowie Phasen mit Heiß- oder Direkteinsatz sollten berücksichtigt werden. [EUROFER HR]

Für den Fall von plötzlichen Betriebsstillständen sollte die notwendige Ausrüstung zur Begrenzung von Emissionen und Energieverbräuchen vorhanden sein. Das bedeutet, es sollte möglich sein, die Temperatur in einzelnen Abschnitten des Ofens herunterzufahren oder die Brenner abzustellen. Im letzteren Fall kann aus Sicherheitsgründen eine N₂-Spülung notwendig sein. [EUROFER HR], [Com HR]

Allgemein sollten die nachfolgenden Empfehlungen – vorzugsweise bereits bei der Auslegung des Ofens – berücksichtigt werden:

- Integration einer Vorwärmzone in den Ofen; die ungeheizte Vorwärmzone für das Einsatzmaterial sollte lang genug sein, um eine maximale Rückgewinnung der Wärme aus den Abgasen sicherzustellen.
- Strahlungsbrenner in der Ofendecke führen wegen schnellerer Wärmeableitung zu geringeren NO_x-Emissionen.
- Rückführung des Abgases in den Brenner beeinflusst die NO_x-Emissionen.
- Die Wärmedämmeigenschaften der feuerfesten Ausmauerung sind wichtig; konstruktive Maßnahmen zur Verlängerung der Standzeit von Feuerfestmaterial sollten durchgeführt werden, da Schäden nicht sofort repariert werden können.
- Die Verwendung von Feuerfestmaterial mit geringer spezifischer Wärmekapazität kann Energieverluste durch Speicherung in der Ausmauerung, die Energieverbräuche beim Anheizen des Ofens und die Aufheizzeit reduzieren [ETSU-G76]. Keramische Fasern sind im Allgemeinen billiger als vorgefertigte, feste Module und haben gute wärmedämmende Eigenschaften. Aber durch eine Europäische Richtlinie, ist bzw. wird ihr Einsatz beschränkt, da sie bei Inhalation Krebs verursachen können. Im Neuzustand stauben die Fasern bei der Verarbeitung und können zu Hautirritationen führen. Nach Erhitzung bildet sich Cristobalit, welches im Verdacht steht Krebs, zu erzeugen. Aber auch Neufasern werden als verdächtig angesehen [Com2 HR].
- Verbesserte Luft-Dichtheit der Öfen und Einsatz von speziell konstruierten Türen, um die Falschlufmenge zu reduzieren [ETSU-G76].
- Türflächen und/oder Beschickungs- und Austragstürspalte sollten minimiert werden. Für die notwendigen Öffnungsphasen der Ofentüren sollten isolierende Feuerfestvorhänge installiert werden. (Vorausgesetzt, dass eine übermäßige mechanische Beschädigung des Einsatzmaterials vermieden werden kann.) [ETSU-G76].
- Kühltaschen-Kompensationseinrichtungen oder Gleitschienenversatz sollte eingesetzt werden, um Kühltaschen zu vermeiden und geringere Erwärmungstemperaturen zu ermöglichen [EUROFER HR].

Wärmerückgewinnung

Der Wärmeanteil, der den Ofen mit dem Abgas verlässt, stellt normalerweise den größten Energieverlust dar. Drei prinzipielle Wärmerückgewinnungsoptionen sollten berücksichtigt werden:

- (a) Minimierung der Wärmeverluste durch das Abgas.

- (b) Rückführung des Wärmeinhalts des Abgases in den Ofen.
- (c) Nutzung der Abgaswärme für andere Zwecke (extern).

Wie schon unter dem Punkt "Ofenbauweise" erwähnt, kann der Energieverlust über das Abgas minimiert werden, indem man einen großen Temperaturgradienten entlang des Ofens einstellt, das Abgas an der kalten Seite (Austrag) abführt und die enthaltene Restwärme für das Vorwärmen des Einsatzmaterials verwendet. Eine Nutzung der Abgaswärme außerhalb des Ofens beinhaltet normalerweise die Erzeugung von Dampf, der an anderen Stellen im Werk genutzt werden kann. Die Rückführung des Wärmeinhalts des Abgases in den Ofen umfasst grundsätzlich drei Rückgewinnungssysteme: Regenerativbrenner, (Eigen-)Rekuperativbrenner und Wärmetauscher, die später detailliert dargestellt werden. [ETSU-G76]

Betrieb und Instandhaltung

Öfen sollten nach allen Regeln der Kunst ('Good Craftsmanship') betrieben werden. Selbst hochentwickelte Anlagen weisen hohe Emissionen und schlechte Wirkungsgrade auf, wenn sie nicht sachgemäß gefahren oder die Anlagen nicht regelmäßig instandgehalten werden. Erfahrungen haben gezeigt, dass eine gute Betriebsführung ('Good Housekeeping') zu Energieeinsparungen bis zu 10 % führen kann. [ETSU-G76]

Verwirbelungen in der Brennerflamme sollten vermieden werden. Forschungen haben gezeigt, dass die NO_x-Produktion bei schwankender Betriebsweise gegenüber einer ruhigen Flammenführung bei gleicher, mittlerer Temperatur merklich ansteigt. Daher sollte ein angemessenes Regelungssystem gewählt werden.

Luftüberschuss ist ebenfalls ein wichtiger Faktor bei der Kontrolle von NO_x-Emissionen, aber auch für den Energieverbrauch und bei der Verzunderung. Luftüberschuss sollte minimiert werden, ohne die CO-Emissionen unnötig zu erhöhen. Besondere Sorgfalt sollte darauf verwendet werden, Falschluf zu vermeiden, da diese sowohl den Energieverbrauch als auch die NO_x-Emissionen erhöht. Ein Massenspektrometer ist nützlich, um bei Brennstoffen mit variabler oder mit unbekannter Zusammensetzung das Luft/Gas-Verhältnis richtig einzustellen. [EUROFER HR]

Die im Feuerfestmaterial gespeicherte Wärme wird während des Anheizens und der ersten Produktionsschicht zugeführt. Bei einem kontinuierlichen Betrieb ist diese Wärmemenge normalerweise vernachlässigbar. Wenn der Ofen jedoch oft (z.B. an Wochenenden) runtergefahren oder für Überholungsmaßnahmen abgekühlt wird, kann diese Energiemenge wichtig werden, da sie beim nächsten Anfahren wieder zugeführt werden muss. In zwei Fällen wurden solche Speicherenergieverluste mit 0,409 GJ/m² und 0,243 GJ/m² angegeben.

Während Produktionsstopps und an Wochenenden sollten die Türen geschlossen und abgedichtet werden, um so die Wärme im Ofen zu erhalten. Die Verwendung von Feuerfestmaterial mit geringer spezifischer Wärmekapazität verringert die Wiederaufheizzeit, den Energieverbrauch und die Betriebskosten. [ETSU-G76]

Brennstoffauswahl

Gemischte Hüttenwerke verwenden normalerweise Kokerei-, Hochofen oder Konvertergas, manchmal gemischt mit Erdgas. Nicht entschwefeltes Kokereigas und schwefelhaltiger Flüssigbrennstoff [inklusive Flüssiggas und aller Arten von Öl (Destillate und Rückstände) und Emulsionen] sind wesentliche Quellen für SO₂-Emissionen von Wärmöfen. Falls nötig, sollte eine Entschwefelung an den gasproduzierenden und -liefernden Anlagen (z.B. Kokerei) stattfinden. Die Verwendung von Flüssigbrennstoff ist manchmal notwendig, wenn die Versorgung mit Gas unterbrochen ist. Dies kann erhöhte Schwefeloxidemissionen verursachen. Begrenzung des Schwefelgehaltes im Heizöl ist eine Maßnahme zur Reduzierung der SO₂-Emissionen. Wo möglich, sollte die Nutzung von Betriebsgasen maximiert werden. Dies reduziert den Verbrauch von wertvollen, natürlichen Ressourcen und die Notwendigkeit, die Betriebsgase abzufackeln.

Die SO₂-Emission ist direktproportional zum S-Gehalt im Brennstoff. Aufgrund der unterschiedlichen Abgasvolumina pro Brenngasvolumen verschiedener Brennstoffe, können vergleichbare S-Gehalte in verschiedenen Brennstoffen merkliche Unterschiede im SO₂-Gehalt des Abgases liefern.

Abhängig vom Brennstoff werden die folgenden SO₂-Werte erreicht:

- Erdgas < 100 mg/Nm³
- Alle anderen Gase und Gasmischungen < 400 mg/Nm³
- Heizöl (< 1 % S) bis zu 1700 mg/Nm³

Techniken für eine effiziente Verbrennung basieren auf der Brennergestaltung, der Zerstäubungsmethode und der Kontrolle der Luftzufuhr. Ein Kontrollsystem ist notwendig, um die Brennstoff- und Luftzufuhr zu regeln, und ist wichtig, um die Emissionen zu kontrollieren. Wichtig ist, dass die Zerstäubung des Brennstoffs effizient ist, hierbei ist die Viskosität des zugeführten Brennstoffes zu beachten. [EUROFER HR]

Im Hinblick auf die NO_x-Bildung zeigen die verschiedenen Verbrennungsgase ein unterschiedliches Verhalten; so enthält Abgas aus Kokereigasfeuerungen 50 bis 100 % mehr NO_x als das Abgas aus Erdgasfeuerungen.

Die Flammentemperatur steht im Zusammenhang mit der Brennstoffzusammensetzung. Methan (Erdgas) brennt relativ langsam im Vergleich zu Brennstoffen mit höherem H₂-Gehalt (wie z.B. Kokereigas), die tendenziell schneller und mit einer höheren NO_x-Emission (bis zu 70 % höher) verbrennen. Der Brennertyp sollte dem/den jeweils zur Verfügung stehenden Brennstoff/Brennstoffen angepasst sein. [EUROFER HR]

A.4.1.3.2 Ofenautomatisierung / Ofenregulierung

Beschreibung:

Mit Hilfe eines Prozesscomputers wird der Erwärmungsvorgang entsprechend der Materialqualität und den Abmessungen optimiert. So wird z.B. unnötiges Überhitzen von Brammen bei Unterbrechungen verhindert und eine genauere Temperaturkontrolle erreicht. Gleichzeitig können Parameter, wie die Verbrennungsluftzugabe, genauer eingestellt werden. [EUROFER HR]

Regelung des Ofendrucks: Wenn der Ofendruck kleiner als der Umgebungsdruck ist, wird kalte Luft durch Türen und Öffnungen in die Ofenkammer gezogen. Ist der Ofendruck hingegen höher, werden heiße Gase durch die Öffnungen nach draußen gedrückt. Aus Gründen der Energieeffizienz, der Prozessstetigkeit und der Produktqualität werden Öfen normalerweise mit leichtem Überdruck betrieben. [ETSU-G76] Die Sicherheit ist ein weiterer Grund für den Betrieb bei leichtem Überdruck. Durch das Verhindern des Eindringens von Luft wird die Bildung eines explosiven Brennstoff-/Gasgemisches vermieden, das sich – insbesondere beim Anfahren - entzünden könnte. [Com HR]

Regelung des Luft/Brennstoffverhältnisses: Die Kontrolle des Luft-/Brennstoffverhältnisses ist notwendig, um die Qualität der Verbrennung zu steuern, da hierdurch die Flammenstabilität und eine vollständige Verbrennung sichergestellt werden. Eine möglichst stöchiometrische Einstellung des Luft-/Brennstoffverhältnisses führt zu einer höheren Energieeffizienz und zu verringerten Abgaswärmeverlusten. Messungen der Sauerstoffkonzentration in den Verbrennungsgasen können als Steuersignal für das Luft-/Brennstoff-Kontrollsystem dienen. (**Oxygen Trim Control**). [ETSU-G76]

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Verminderter Energieverbrauch.
- NO_x Reduktion.

Anwendungsbereich:

- Neue und bestehende kontinuierliche Wärmöfen.

Medienübergreifende Effekte: Es sind keine negativen Einflüsse auf andere Medien bekannt.

Referenzanlagen:

Roundwood Coil Bar Mill, Rotherham Engineering Steels Ltd, UK
 British Steel, Teesside, UK
 Benteler AG, Dinslaken, Deutschland [StuE-116-11]

Technische und wirtschaftliche Betriebsdaten:

Beispiel “Oxygen Trim Control“

Im Hubbalkenofen von Rotherham Engineering Steel, der zur Erwärmung von Vierkantknüppeln von Raumtemperatur auf 1200 °C genutzt wird, sind auf Zirkon basierende Sauerstoffmesszellen installiert. Der Ofen mit einer Kapazität von 110t/h hat sechs unabhängig voneinander geregelte Temperaturzonen. Im Normalbetrieb wird Erdgas verfeuert, aber bei Unterbrechungen in der Gasversorgung kann alternativ Schweröl eingesetzt werden. Die neue Sauerstoffregelung (‘Oxygen trim’) führte im Vergleich zur konventionelle Luft-/Brennstoffregelung zu einem niedrigeren durchschnittlichen Sauerstoffgehalt im Ofen. Es wurden Energieeinsparungen von 2 % erzielt. Obwohl die Reduzierung des Sauerstoffgehaltes eigentlich Energiesparungen von 4,7 % hätte ergeben können, konnte dieses Resultat wegen Temperaturerhöhungen in den Heizzonen nicht erzielt werden. Zusätzliche Vorteile der neuen Sauerstoffregelung waren eine verbesserte Produktqualität und reduzierte Instandhaltungskosten. [ETSU-FP15], [ETSU-G77]

Die Energieeinsparung von 2 % entsprach in etwa einer Brennstoffkostensparnis von £ 26.000/Jahr. Somit hatte sich die Investition von £ 26.572 (Basisjahr 1989) schon nach gut 1 Jahr ausgezahlt. [ETSU-FP15]

Beispiel “Computer-Kontrolliertes Ofenmanagement“

Bei zwei Stoßöfen, die zum Erwärmen von kalteingesetzten Brammen bei BS, Teesside eingesetzt werden, wurde ein computerkontrolliertes Ofenmanagement mit einem Energieeinsparergebnis von 15 % für beide Öfen installiert. Die früher von Hand eingestellten Temperaturzonen wurden auf Computerkontrolle (mittels mathematischer Online-Modelle) umgestellt, um ein optimales Erwärmungsprofil einzustellen.

Der Einsatz einer computergesteuerten Ofenkontrolle bei einem deutschen Röhrenhersteller führte zu Energieeinsparungen von 5 % und zu einer Reduktion der Zunderbildung beim Erwärmen von bis zu 30 %. [StuE-116-11]

| | Reduktion [%] | | Investitionskosten [M ECU] | |
|--|---------------|----------------------|----------------------------|--------------------|
| | NOx | Energie ¹ | Neuanlagen | Bestehende Anlagen |
| Ofenautomatisierung² | 10 | 10 | 2,0 | 2,0 |

Bemerkung: Datenquelle [EUROFER HR]. Basis ist ein erdgasbefuerter Ofen mit einer Jahreskapazität von 1,5 Mt mit Standardbrennern und ohne Luftvorwärmung. Investitionskosten können standortbezogen sein (Platzangebot, Auslegung der bestehenden Anlage, Anzahl der Seiten- und Bodenbrenner)

¹ Prozentual entspricht die Energiereduktion einer Reduktion an SO₂-, CO- und CO₂-Emissionen

² Mit Ofenautomatisierung sind alle Maßnahmen gemeint, die eine schnelle Anpassung der Ofenparameter an Änderungen in der Produktion und eine enge Kontrolle des Luftüberschusses ermöglichen.

Tabelle A.4.4: Typische erreichbare Reduktionen und Kosten für Ofenautomatisierung

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur: [ETSU-FP15], [ETSU-G77], [ETSU-G76]

A.4.1.3.3 Optimierte Gestaltung der Ofentür

Beschreibung:

Herkömmliche (einteilige) Ofentüren lassen neben dem Einsatzmaterial Lücken, durch die Ofengase entweichen können oder Falschluf in den Ofen gesaugt werden kann (siehe negative Auswirkungen von Luftüberschuss). Im Falle der entweichenden Ofengase kommt es nicht nur zu unkontrollierten (diffusen) Emissionen, sondern auch zum Verlust von Abgas, das ansonsten bei der Vorwärmung für Verbrennungsluft genutzt werden könnte. Der Rekuperationswirkungsgrad ist somit reduziert.

Moderne Ofentüren bestehen aus einer großen Anzahl von Einzeltüren (z.B. 64 Türen auf einer Breite von 15,6 m), die links und rechts neben dem Einsatzmaterial bis auf die Feuerfestauskleidung heruntergefahren werden können. [STuE-117-5]

Wesentliche ökologische Vorteile:

Anwendungsbereich:

- Neue und bestehende kontinuierliche Wärmöfen.

Medienübergreifende Effekte: Es sind keine negativen Einflüsse auf andere Medien bekannt.

Referenzanlagen: Stahlwerke Bremen

Technische Betriebsdaten:

Der Wechsel der Ofentürbauweise (bei einem Hubbalkenofen) führte zu einem Anstieg der Luftvorwärmtemperatur (Rekuperation) von 60 ° und einem um 0,05 GJ/t reduzierten Energieverbrauch. [STuE-117-5]

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Bei dem angegebenen reduzierten Energieverbrauch von 0,05 GJ/t, und Investitionskosten von DEM 1 Mio. für 2 Türen (Basisjahr 1997) und einer Produktion von ca. 3,5 Mt, hatte sich die Investition schon nach ca. 1 Jahr ausgezahlt. [STuE-117-5]

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

A.4.1.3.4 Regenerativbrennersystem

Beschreibung: siehe Kapitel D.2.1

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Verminderter Energieverbrauch.
- Reduktion des Gesamtabgasvolumens.

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen.
- Bestehende Anlagen, vorausgesetzt genügend Platz ist vorhanden.

Medienübergreifende Effekte:

- Höhere NO_x-Emissionskonzentrationen können auftreten. [EUROFER HR]
- Verminderter Energieverbrauch hat einen positiven Einfluss auf SO₂ und CO₂ Emissionen.

Referenzanlagen: ein kleiner Teil der Wärmöfen.

Technische und wirtschaftliche Betriebsdaten:

Beispiel A:

Ein Werk in Großbritannien wechselte die Befeuerung seines **Hubbalkenofens**, der zum Erwärmen von diversen Größen unlegierter Stahlrohre (bis 200 mm Durchmesser und 15 m Länge) von Raumtemperatur auf 1050 °C eingesetzt wurde, auf Regenerativbrenner. Die 44 alten, unterschiedlichen Brenner wurden durch 12 Paare Regenerativbrenner ersetzt. Gleichzeitig wurde das Deckenprofil verändert, um eine bessere Kontrolle der Zonen und eine bessere Heißgaszirkulation zu ermöglichen. Das Ergebnis der Anlagenmodifikation war eine Reduktion des spezifischen Energieverbrauchs von typischen 3,55 GJ/t auf 1,7 GJ/t und damit eine Einsparung von 52 % beim Brennstoffverbrauch. Das Produktivitätspotential wurde um 14 % verbessert. In weniger als drei Jahren hatte sich die Investition ausgezahlt. [ETSU-G77]

Beispiel B:

Im Jahr 1987 rüstete Rotherham Engineering Steels die **Tieföfen** seiner Wärmeinheiten auf regenerative NO_x-arme Brenner (Dual-Brennstoff) um. Die ursprünglichen Tieföfen lieferten die Rohblöcke für das Knüppelwalzwerk, wobei pro Beladung ca. 100 t auf 1300 °C erhitzt wurden. Etwa 80 % des Materials wurden mit ca. 750 °C heißeingesetzt, 20 % wurden kalteingesetzt (keine Mischung von heißem und kaltem Material). Die Gruben wurden mit Erdgas oder Schweröl mit einem 6,5 MW Hauptbrenner im oberen Teil einer Stirnwand und einer 750 kW Zusatzeinheit, unmittelbar darunter befeuert.

Ein (Rohr-)Wärmetauscher versorgte lediglich den Hauptbrenner mit vorgewärmter Verbrennungsluft. Im Vergleich zur alten Anlage wurde nur das Brennersystem geändert. Bauweise, Einsatzmengen und thermische Eigenschaften blieben im Wesentlichen unverändert. Je zwei Regenerativbrenner wurden pro Grube, jeweils an den Enden, installiert. Langzeitmessungen zeigten Energieeinsparungen von 40 % bei Ölfuehrung. Kurzzeitmessungen für Ölfuehrung bestätigten diese Einsparungen. Die Kosten für den Umbau betragen £ 170.000 (inklusive £ 21.500 Brennerentwicklung vor Ort), die Amortisationszeit betrug 2,4 Jahre (2,1 Jahre ohne Einbeziehung der Brennerentwicklung). [ETSU-NP-54]

Vor- und Nachteile:

Höhere NO_x-Emissionen können auftreten (der typische Wert liegt bei 350 mg/Nm³), aber in Verbindung mit geringeren Energieverbräuchen und geringerem Abgasvolumenstrom sind die spezifischen NO_x-Emissionen (in g/t-Stahl) ähnlich denen anderer Systeme. [EUROFER HR]

Ein Nachteil regenerativer System ist ihre Staubempfindlichkeit. Wenn der Erwärmungsprozess große Mengen an Staub produziert, verringert sich die Durchlässigkeit der keramischen Füllungen rasch und das Füllmaterial muss entsprechend schnell ausgewechselt werden. Aber dies scheint kein wesentliches Problem bei Wärmöfen in Stahlwerken zu sein. [EUROFER HR]

Regenerativbrenner sind in der Regel größer als konventionelle Brenner. Daher kann bei bestehenden Anlagen Platzmangel ein Hindernis bei der Installation sein. Bis heute können Regenerativbrenner nicht als Deckenbrenner eingesetzt werden. [EUROFER HR]

Regenerative Systeme können beim Bau von neuen Wärmöfen eingesetzt werden, wenn durch die Auslegung der (bestehenden) Anlage die Länge des Wärmofens eingeschränkt ist. Ebenso kann durch ein regeneratives Brennersystem die Produktivität eines bestehenden Ofens erhöht werden, ohne die Länge zu vergrößern (die in den meisten Fällen fest vorgegeben ist). [EUROFER HR]

Dieses System ist besonders interessant für diskontinuierliche Öfen, da diese in der Regel keine Vorwärmzone haben. Bei kontinuierlichen Öfen mit einem zentralen Wärmetauschersystem kann ein ähnlicher thermischer Wirkungsgrad durch eine lange ungeheizte Vorwärmzone, in der die Wärme des Abgases über Konvektion an das kalte Einsatzmaterial abgegeben wird, erzielt werden. Thermische Wirkungsgrade von 80 % können erreicht werden. [EUROFER HR]

Höhere Investitionskosten durch das Regeneratorsystem und teurere Brenner können durch die verkürzte Ofenlänge (bei Neuanlagen) und durch gesteigerte Brennstoffeffizienz ausgeglichen werden. [EUROFER HR]

| | Reduktion [%] | | Investitionskosten [Mio. ECU] | |
|---------------------------|---------------|----------------------|-------------------------------|--------------------|
| | NOx | Energie ¹ | Neuanlagen | Bestehende Anlagen |
| Regenerativsysteme | 50 | 40 | 4,0 | 4,5 |

Bemerkungen: Datenquelle [EUROFER HR]. Basis ist ein erdgasbefuerter Ofen mit einer Jahreskapazität von 1,5 Mt mit Standardbrennern und ohne Luftvorwärmung. Investitionskosten können standortbezogen sein (Platzangebot, Auslegung der bestehenden Anlage, Anzahl der Seiten- und Bodenbrenner)

¹ Prozentual entspricht die Energiereduktion einer Reduktion an SO₂-, CO- und CO₂-Emissionen

Tabelle A.4.5: Typische erreichbare Reduktionen und Kosten für Regenerativsysteme

Motivation für die Implementierung: verbesserter thermischer Wirkungsgrad und Kosteneinsparungen.

Referenzliteratur: [ETSU-G76], [ETSU-G77]

A.4.1.3.5 Wärmetauscher und Rekuperativbrenner

Beschreibung: siehe Kapitel D.2.2

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduktion des Brennstoff-/Energieverbrauches.

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen.
- Bestehende Anlagen im Falle wesentlicher Umbaumaßnahmen. [Com HR]

Medienübergreifende Effekte:

- NOx-Emissionskonzentrationen steigen mit zunehmender Luftvorwärmtemperatur.
- Verminderter Energieverbrauch hat einen positiven Einfluss auf SO₂ und CO₂ Emissionen.

Referenzanlagen:

Technische und wirtschaftliche Betriebsdaten:

| | Reduktion [%] | | Investitionskosten [M ECU] | |
|---|---------------|----------------------|----------------------------|--------------------|
| | NOx | Energie ¹ | Neuanlagen | Bestehende Anlagen |
| Rekuperator mit NOx-armen Brennern (2. Generation) | 50 | 25 | 1,0 | 2,2 |
| Rekuperativbrenner | 30 | 25 | 4,5 | 5,0 |

Bemerkungen: Datenquelle [EUROFER HR]. Basis ist ein erdgasbefuerter Ofen mit einer Jahreskapazität von 1,5 Mt mit Standardbrennern und ohne Luftvorwärmung. Investitionskosten können standortbezogen sein (Platzangebot, Auslegung der bestehenden Anlage, Anzahl der Seiten- und Bodenbrenner)

¹ Prozentual entspricht die Energiereduktion einer Reduktion an SO₂-, CO- und CO₂-Emissionen

Tabelle A.4.6: Typische erreichbare Reduktionen und Kosten für Rekuperatoren und Rekuperativbrenner

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

A.4.1.3.6 Oxyfuel Technologie

Beschreibung:

Normale Verbrennungsluft wird durch industriellen Sauerstoff ersetzt.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Verminderter Energieverbrauch und CO₂ Emissionen.
- CO-Reduktion und insgesamt reduzierte NO_x-Emissionen.

Anwendungsbereich:

- Neue Öfen.
- Bestehende Anlagen im Falle wesentlicher Umbaumaßnahmen.

Medienübergreifende Effekte:

- Höhere NO_x-Konzentrationen, obwohl insgesamt NO_x-Emissionen reduziert werden.
- Potentielles Sicherheitsrisiko durch die Verwendung von reinem Sauerstoff.

Referenzanlagen: diverse Fallstudien (meistens im Bereich Rostfreier Stahl)

Mindestens 50 Einheiten sind im normalen Produktionseinsatz; Tieföfen, Herdwagenöfen, Kastenöfen, Bandöfen, Drehherdöfen, Rollenherdöfen usw. Mindestens 6 neue Anlagen sind in Schweden in Betrieb.

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

- Geringe Investitionskosten.
- Hohe Betriebskosten, wenn nicht gleichzeitig die Produktion erhöht wird.

Motivation für die Implementierung:

- Erhöhte Produktivität.
- Brennstoffeinsparung.
- Insgesamt reduzierte NO_x-Emissionen.

Referenzliteratur:

"All Oxy-Fuel in heating furnaces", Dr. Joachim von Schéele und Dipl. Ing. Tomas Ekman, "Nordic Steel and Mining Review 2000", Seite 100.

A.4.1.3.7 NO_x-arme Brenner

Beschreibung: siehe Kapitel D.2.1

Heutzutage stehen Brenner zur Verfügung, die NO_x-armes Design und Luftvorwärmung miteinander kombinieren, z.B. regenerative NO_x-arme Brenner.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduktion der NO_x-Emissionen.

Anwendungsbereich:

- Neue Öfen.
- Bestehende Anlagen im Falle wesentlicher Umbaumaßnahmen (es kann beim Ersatz alter Brenner Probleme wegen der Größe geben). [Com HR] Bestehende konventionelle Brenner können im Allgemeinen in NO_x-arme Brenner der 1. Generation umgebaut werden, in dem man die Abschirmplatte des Brenners und den Brennerkopf verändert. Ein Umbau zu Brennern der 2. Generation ist etwas schwieriger und erfordert die Änderung der Ofenausmauerung. [EUROFER HR]

Medienübergreifende Effekte:

- Die interne Abgasrückführung, die für NO_x-arme Brenner charakteristisch ist, reduziert die NO_x-Emissionen, kann aber zu höheren Energieverbräuchen führen.

Referenzanlagen:

EKO Stahl, Aceralia, Voest Alpine, Preussag, usw.

Technische und wirtschaftliche Betriebsdaten:

Bei NO_x-armen Brennern ist die NO_x-Konzentration weniger abhängig von der Luftvorwärmtemperatur. In der industriellen Praxis weisen NO_x-arme Brenner hinsichtlich NO_x-Emissionen nicht immer die besten Resultate auf. Dies zeigt, dass der NO_x-Ausstoß durch eine Reihe anderer Parameter, wie z.B. Ofenbauweise, Brennstoff, Heiztemperatur, Betriebsart und Instandhaltung, beeinflusst wird. [EUROFER HR] Besondere Sorgfalt ist daher bei den Betriebsbedingungen und der Betriebsüberwachung notwendig.

Im Vergleich zu konventionellen Brennern können NO_x-Emissionsreduktionen von ungefähr 30 % erzielt werden. Der typische Wert für Erdgas liegt bei 300 mg NO_x /Nm³.

Es wurden zwei Anlagen gemeldet, die mit Kokereigas und Schweröl betrieben werden und bei denen die garantierten Emissionswerte bei 330 mg NO_x/m³ (trockenes Abgas bei 5 % O₂) liegen. [DFIU]

Beispiele

Voest Alpine betreibt 2 Stoßöfen (350 t/h) und 2 Wärmebehandlungsöfen. Eine Reduktion der NO_x-Werte wird nur bei Brennerkapazitäten über 20 % erreicht. Während betriebsbedingter Verzögerungen oder unvorhergesehener Betriebsstörungen (Brennerkapazität < 20 %) können die NO_x-Werte doppelt so hoch sein (oder noch höher). Die gemeldeten Investitionskosten beliefen sich auf EUR 1 Mio./Ofen (350 t/h). [Input-HR-1]

EKO Stahl betreibt einen Hubbalkenofen mit einer Kapazität von 200 t/h. Der Ofen ist mit NO_x-armen Brennern ausgestattet und wird mit Erdgas und einer Luftvorwärmtemperatur von 450° C (Abgasvolumenstrom 140.000 m³/h) betrieben. Werte von 400 mg/m³ für NO_x und von <100 mg/m³ für CO (Basis 5 % O₂) werden bei Kalteinsatz als Tagesmittelwert erreicht.

Es wurden auch NO_x-Emissionen von 250 mg/m³ (Basis 3 % O₂) bei NO_x-armen Brennern berichtet, gegenüber 300 – 500 mg/m³ bei konventionellen Brennern. **ACB**

| | Reduktion [%] | | Investitionskosten [M ECU] | |
|---|-----------------|---------|----------------------------|--------------------|
| | NO _x | Energie | Neuanlagen | Bestehende Anlagen |
| NO_x-arme Brenner mit interner Abgasrückführung (1. Generation) | 40 | 0 | 0 | 0,8 |
| NO_x-arme Brenner mit interner Abgasrückführung und Luftstufung (2. Generation) | 65 | 0 | 0,2 | 1,2 |
| Bemerkungen: Datenquelle [EUROFER HR]. Basis ist ein erdgasbefuerter Ofen mit einer Jahreskapazität von 1,5 Mt mit Standardbrennern und ohne Luftvorwärmung. Investitionskosten können standortbezogen sein (Platzangebot, Auslegung der bestehenden Anlage, Anzahl der Seiten- und Bodenbrenner) | | | | |

Tabelle A.4.7: Typische erreichbare Reduktionen und Kosten für NO_x-arme Brenner

Motivation für die Implementierung:**Referenzliteratur:**

A.4.1.3.8 Selektive katalytische Reduktion (SCR)

Beschreibung:

Eine Sekundärmaßnahme zur Reduktion von NO_x-Emissionen ist die selektive katalytische Reduktion (SCR). Kapitel D.2.4. enthält die allgemeine technische Beschreibung.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduktion der NO_x-Emissionen.

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen.

Medienübergreifende Effekte:

- Einsatz von Ammoniak (Transport und Lagerung können gefährlich sein und unterliegen strengen Sicherheitsbestimmungen).
- Risiko der Luftverschmutzung durch Ammoniak (Ammoniakschlupf).
- Möglicher Anstieg des Energieverbrauches. [Vercaemst 27.7]
- Möglicher Mehranfall von Abfall durch verbrauchten Katalysator, der aber vom Hersteller wiederverarbeitet werden kann. Der Abfallanfall ist voraussichtlich sehr gering. [Vercaemst 27.7], [Oekopol 7.9]

Referenzanlagen:

Hoogovens Steel, Hubbalkenofen [Com NL]

Technische Betriebsdaten:

Beispiel Corus/Hoogovens Warmwalzwerk Nr. 2 in IJmuiden:

In IJmuiden wird die SCR-Technologie bei einem Hubbalkenofen mit einer Produktionskapazität von jährlich 2,3 Millionen Tonnen warmgewalzter Stahl eingesetzt. Aufgrund der speziellen Konstruktion der Abgasleitung war es möglich, einen herkömmlichen Katalysator in die bestehende Leitung einzubauen. Der Katalysator ist für den Einsatz im Temperaturbereich von 270 - 450 °C ausgelegt. Kurzzeitige Temperaturen von bis zu 500 °C schaden dem Katalysator nicht. Mit dieser Anlage wird eine Gesamtreduktionsrate von über 80 % erreicht. Die Anlagengenehmigung schreibt eine Reduktion von 800 mg/Nm³ auf 320 mg/Nm³ und eine Reduktionsrate von über 85 % vor, die wahrscheinlich eingehalten werden kann. Die Kostenquote für die SCR für den Hubbalkenofen bei Corus/Hoogovens liegt bei NLG 4,20 pro kg NO_x-Reduktion. [EUROFER 31.3] [EUROFER 3.4]

Noch wird in IJmuiden keine SCR hinter einem Stoßofen betrieben, befindet sich aber im Bau. Der Betriebsstart ist für Juni 2000 geplant. Für einen zweiten Stoßofen ist der Einbau einer SCR für Anfang nächsten Jahres geplant. Die Resultate dieser Anlagen werden wahrscheinlich viel schlechter sein als beim Hubbalkenofen. Aufgrund der hohen Temperaturen des Abgases (75 % über 520°C) muss ein noch nicht erprobter Katalysortyp eingesetzt werden. Dieser funktioniert jedoch nur im Temperaturbereich 300 - 520°C richtig. Bei Temperaturen über 520° kann wegen einer möglichen Beschädigung des Katalysators kein Ammoniak mehr eingeblasen werden. Für den Fall, dass es nicht möglich sein sollte mit den hohen Temperaturen fertig zu werden, d.h. technische Lösungen zu finden oder zusätzliche Maßnahmen zu ergreifen, wird die NO_x-Reduktion vermutlich nicht mehr als 30 % betragen. [EUROFER 31.3]

Es wurden einige kritische Anmerkungen hinsichtlich der technischen Durchführbarkeit von SCR gemacht, die ihre Anwendbarkeit bei Wärmöfen einschränken könnte:

- Es werden einige praktische Probleme bei der Anwendung von SCR bei Stahlwärm- und Behandlungsöfen erwartet, weil die Produktionsrate (und damit die Wärmezufuhr) und die Temperaturprofile nicht stationär sind. Um einen übermäßigen Ammoniakschlupf oder überhöhte NO_x-Werte im Abgas zu vermeiden, muss die Ammoniak-Einblasrate kontrolliert und den sich

schnell ändernden Abgasvolumenströmen und NO_x-Konzentrationen angepasst werden. [ETSU-GIR-45]

- Die SCR-Technologie erfordert gewissen Grenzen für Temperatur und Volumenströme, die möglicherweise von einigen Anlagen nicht eingehalten werden können. [DK 30.6]
- Die für SCR erforderlichen Abgastemperaturen sind möglicherweise nicht immer realisierbar. Wenn die Temperaturen zu hoch liegen, müsste Verdünnungsluft zur Kühlung zugefügt werden, was möglicherweise nicht akzeptabel ist. [ETSU-GIR-45]
- Bei regenerativen Brennern wäre der Wirkungsgrad der Wärmerückgewinnung beeinflusst, es sei denn, die SCR könnte auf halber Strecke im Regeneratorbett eingebaut werden, d.h. das Regeneratorbett müsste geteilt werden. [ETSU-GIR-45]
- Viele Anlagen betreiben aus Gründen der Energieeffizienz eine Wärmerückgewinnung. Das Abgas hat dannach eine Temperatur zwischen 150 – 210 °C und müsste wieder erwärmt werden, damit der Katalysator der SCR richtig funktionieren kann; zusätzliche Energie wäre nötig. [EUROFER 2.7]
- Da nur sehr begrenzte Erfahrungen mit der Anwendung von SCR bei Wärmöfen vorliegen (nur eine Anlage und nur ein Hubbalkenofen), ist nicht sicher, ob die Technik unter allen Temperatur- und Luftverhältnissen funktioniert. [EUROFER 30.6]
- Bei höheren Staubkonzentrationen im Abgas, z.B. wenn Schweröl als Brennstoff verwendet wird, könnten Entstaubungsmaßnahmen zum Schutz des Katalysators notwendig sein. [EUROFER 2.7]
- Bei integrierten Hüttenwerken werden werkseigene Gase (Gichtgas, Konvertergas, Kokereigas) als Brennstoff eingesetzt. Diese enthalten normalerweise vernachlässigbare Spuren von Zink oder anderen Metallen, sie könnten den Katalysator aber vergiften und so seinen Wirkungsgrad und seine Standzeit reduzieren. [EUROFER 2.7]
- Ein Problem könnte die Bildung von sauren Ammoniumsulfat- oder Bisulfatpartikeln [(NH₄)₂SO₄ bzw. (NH₄)HSO₄] sein. Diese können durch Reaktion von überschüssigem, aus dem Katalysator ausgeschlepptem Ammoniak mit SO₂ und SO₃ in nachfolgenden, kühleren Abgaszonen entstehen. Ablagerung dieser Partikel können Anbackungen, Erosion und Korrosion an nachfolgenden Anlagenteilen verursachen. Die Bildung von Ammoniumsulfat wird durch leicht unterstöchiometrische Zugabe von NH₃ (0,9 – 1,0 Mol pro Mol NO_x) zur Vermeidung von Ammoniakverschleppungen minimiert. [HMIP-95-003], [ETSU-GIR-45]

Wirtschaftliche Betriebsdaten: NLG 4,20 pro kg NO_x-Reduktion [EUROFER 3.4]

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur: [HMIP-95-003], [ETSU-GIR-45], [EUROFER 31.3]

A.4.1.3.9 Selektive nichtkatalytische Reduktion (SNCR)

Beschreibung:

Kapitel D.2.5 enthält die allgemeine technische Beschreibung.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduktion der NO_x-Emissionen.

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen.

Medienübergreifende Effekte:

- Einsatz von Ammoniak (Transport und Lagerung können gefährlich sein und unterliegen strengen Sicherheitsbestimmungen).
- Risiko der Luftverschmutzung durch Ammoniakverschleppung (Ammoniak schlupf).

Referenzanlagen:

Avesta Sheffield, Hubbalkenofen

Technische Betriebsdaten:

Beispiel Avesta Sheffield:

Im Walzmwzwerk werden beim Walzen von rostfreien Stahlbändern aus Brammen zwei Hubbalkenöfen eingesetzt. Diese haben jeweils eine Kapazität von 100 t/h und werden mit Propan/Butan befeuert. Ofen A (geliefert von Stein Heurty) wurde 1992, Ofen B (geliefert von Italimpianti) 1996 in Betrieb genommen.

Da diese Öfen die größte Punktquelle für NO_x-Emissionen darstellten, wurden Maßnahmen ergriffen, diese durch den Einsatz von SNCR zu reduzieren. Die SNCR-Einheit umfasst im Wesentlichen einen Ammoniaklagertank (25 % Wasserlösung), Pumpen, Rohrleitungen, Einblaslanzen und ein computergesteuertes Mess- und Regelsystem. Über dieses System wird Ammoniak entsprechend der kontinuierlichen Messung der NO_x-Konzentration in den Abgasstrom jeden Ofens zugegeben. Die Anlage wurde im Oktober 1999 in Betrieb genommen und im Laufe des Herbstes eingefahren. Emissionsmessungen im Januar 2000 lieferten die folgenden Ergebnisse (NO_x gemessen als NO₂):

| | NO_x-Konzentration [mg/MJ Brennstoff] | Reduktion [%] | NO_x [mg/Nm³] |
|--------|--|--------------------------|---|
| Ofen A | 74 | 70 | 205 |
| Ofen B | 62 | 30 | 172 (Ammoniakverschleppung 5 mg/Nm ³) |

Die Werte sind das Ergebnis von kontinuierlichen Messungen über 32 Stunden bei Ofen A und 42 Stunden bei Ofen B. Sie gelten als normal und es wird erwartet, dass sie auch während des Dauerbetriebes auf diesem Level bleiben.

Der Grund für die geringere Reduktion bei Ofen B ist die Tatsache, dass der Stickoxidgehalt ohne Ammoniak geringer ist als bei Ofen A.

Folgende Kosten wurden dem schwedischen 'Environment Court' im Dezember 1999 im Rahmen eines Berichtes über die Möglichkeiten der NO_x-Reduktion bei diesen Öfen mitgeteilt:

Investitionskosten (Einbau sowie alle Einfahrkosten und Kosten für die gesamten Geräte):
SEK 6,3 Mio. (EUR 0,76 Mio.)²

Betriebskosten (im Wesentlichen für Ammoniak und Instandhaltung):
SEK 1,4 Mio. pro Jahr (EUR 0,169 Mio. pro Jahr)

Kapital- und Betriebskosten gesamt: SEK 3,3 Mio. pro Jahr (EUR 0,40 Mio. pro Jahr)

Mit der oben dargestellten NO_x-Reduktion können die NO_x-Emissionen um 60 Tonnen pro Jahr reduziert werden, dies entspricht spezifischen Kosten von SEK 55 (EUR 6,63) pro kg NO_x-Reduktion (gemessen als NO₂). [EUROFER 17.4]

Andere Quellen berichten Wirkungsgrade für die NO_x-Minderung mittels SNCR von typischerweise 50 – 60 % mit einer Ammoniakverschleppung von 20 - 30 ppm [ETSU-GIR-45], aber auch höhere Reduktionsraten von bis zu 85 % wurden gemeldet, und zwar für Ammoniakendüsung bei einem erdgasbefeuerten Regenerativbrenner. Weitere Quellen berichteten von der Eindüsung von Ammoniak und Harnstoff in das Abgas eines mit Gicht- und Kokereigas betriebenen Brenners (betrieben mit einer Luftvorwärmtemperatur von 900 °C). Bei beiden Zugabestoffen lag die maximale Reduktion in der Größenordnung von 80 %. Diese Daten stammen von einem Testofen (Tiefafen im Maßstab 1:3) mit weniger als 600 kWth. [HMIP-95-003]

² Die Umrechnung der Kosten in EUR erfolgte mit einem Wechselkurs von EUR 0,12 für 1 SEK.

Es wurden einige kritische Anmerkungen hinsichtlich der technischen Durchführbarkeit von SNCR gemacht, die ihre Anwendbarkeit bei Wärmöfen einschränken könnte. Die Probleme beim Einsatz von SNCR bei Wärmöfen hinsichtlich zu großer Schwankungen in den Prozessbedingungen (Abgastemperatur, Volumenstrom usw.) und der Nichtverfügbarkeit eines geeigneten Temperaturfensters sind wahrscheinlich dieselben wie beim Einsatz der SCR (s. oben):

- Das Temperaturfenster für SNCR ist in etwa 850 – 1100 °C (abhängig von der eingedüsten Substanz). Bei Regenerativsystemen mit Ofentemperaturen von weit mehr als 1000 °C ist die Wahrscheinlichkeit sehr groß, dass dieser Temperaturbereich mitten im Regeneratorbett liegt, was gegen den Einsatz dieser Methode sprechen würde. Die Regelung des Prozesses würde sehr schwierig, wenn man einem Temperaturfenster „folgen“ wollte, dessen Lage im Ofen/Brenner mit Wärmezufuhr und Produktionsrate wechselt. [HMIP-95-003], [EUROFER HR]
- Nachteil der SNCR-Technologie ist die Bildung von Ammoniumsulfat durch ausgetragenes, überschüssiges NH₃. Durch Verwendung von saubereren gasförmigen Brennstoffen in Verbindung mit SNCR sollten die angedeuteten möglichen Probleme mit Anbackungen und korrosiven Verbindungen vermieden werden können. [HMIP-95-003]

Wirtschaftliche Betriebsdaten: Die Kostendaten der schwedischen Anlagen zeigten, dass die spezifischen Kosten von EUR 6,63 pro kg NO_x-Reduktion zu zusätzlichen Kosten in Höhe von EUR 0,33 bei der Herstellung von 1 Tonne Walzstahl führten. Bei einem Preis von etwa EUR 400 pro Tonne Warmbreitband liegt die Kostensteigerung somit bei 0,08 %. Die Jahresproduktion der beiden untersuchten Anlagen lag bei ca. 1,2 Million Tonnen Walzstahl. [Germany 7.4]

Motivation für die Implementierung:

Lokale regulatorische Aspekte haben zum Einbau der SNCR-Einheitengeführt, denn dem Werk war ein Grenzwert für die jährliche NO_x-Emissionsfracht gesetzt worden. Eine gewünschte Produktionserhöhung konnte nur durchgeführt werden, wenn gleichzeitig die Emissionskonzentrationen reduziert wurden. Hierfür war SNCR als beste Lösung angesehen worden.

Referenzliteratur: [HMIP-95-003], [ETSU-GIR-45], [EUROFER 17.4]

A.4.1.3.10 Externe Abgasrückführung (AGR)

Beschreibung: siehe Kapitel D.2.3

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduktion der NO_x-Emissionen.

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen.
- In Praxis kann es bei Nachrüstungen Probleme bei der Installation von Leitungen geben, weil Anlagenteile/-stellen schwer erreichbar sind.
- Möglicherweise schwer regelbar, wenn die Abgaszusammensetzung und somit die Abgasvolumen variieren (z.B. bei integrierten Werken in denen gemischte betriebseigene Gase verwendet werden).

Medienübergreifende Effekte:

- Möglicherweise erhöhter Brennstoffverbrauch (so lange Abgasvolumenstrom und Temperatur nicht durch die AGR geändert werden, bleiben Verbrennungseffizienz und Brennstoffverbrauch gleich, aber dies beinhaltet eine Erhöhung der Luftvorwärmtemperatur).

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Für einen kokereigas-betriebenen Brammenwärmofen mit einer Kapazität von mindestens 140 t/h wurden NOx-Reduktionen von 51,4 %, 69,4 % und 79,8 % (Basislevel 657 mg/m³) für 10 %, 20 %, und 30 % Abgasrückführung berichtet. [ETSU-GIR-45]

Berichtete Daten über einen Anstieg des Brennstoffverbrauchs (und damit der CO₂-Emissionen) verschiedener Brennerarten lagen zwischen 1,1 und 9,9 % (die Abgasrückführung lag zwischen 10 und 50 %). [ETSU-GIR-45]

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

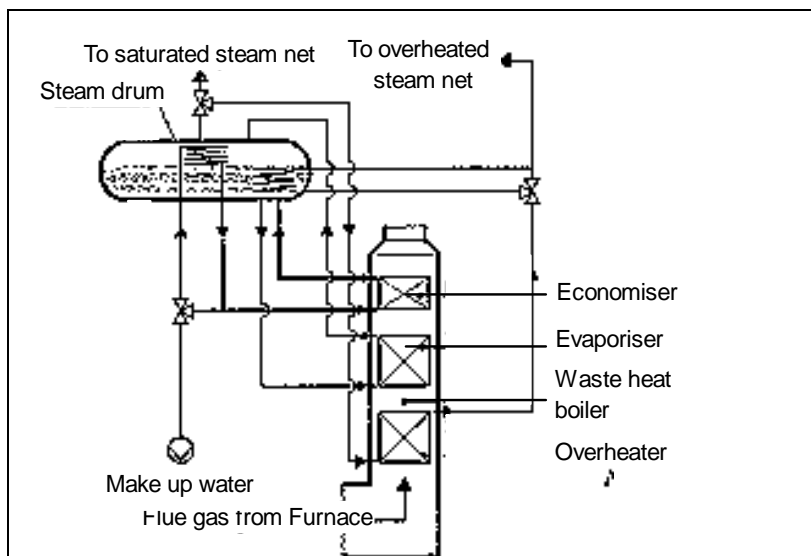
Referenzliteratur:

A.4.1.3.11 Abhitzeessel

Beschreibung:

Abhitzeessel können zwischen dem Ofenaustritt und dem Kamin - dies reduziert den Wirkungsgrad des Wärmetauschersystems - oder zwischen dem Wärmetauscher und dem Kamin eingebaut werden. Im Abhitzeessel wird die im Abgas enthaltene Wärme zur Erzeugung von Dampf verwendet. Die Abgastemperatur hinter dem Abhitzeessel wird auf ca. 200 °C abgesenkt. Der so an dieser Stelle erzeugte Dampf erspart den Energieeinsatz an andere Stelle (z.B. im Kraftwerk oder in Heizstationen). Dadurch können große Energie- und Emissionseinsparungen erzielt werden.

Der so erzeugte Dampf kann innerhalb des Walzwerks in Heizsystemen oder außerhalb zur Erzeugung von Strom in Kraftwerken oder in kommunalen Fernwärmesystemen genutzt werden. [EUROFER HR]



- | | |
|--|--|
| Steam drum = Dampffass | Waste heat boiler = Abhitzeessel |
| To saturated steam net = zum Netz für gesättigten Dampf | Overheater = Überhitzer |
| To overheated steam net = zum Netz für überhitzten Dampf | Flue gas from Furnace = Abgas vom Ofen |
| Economiser = Vorwärmer | Make up water = Frischwasserzugabe |
| Evaporiser = Verdampfer | |

Bild A.4-3: Schematische Darstellung eines Abhitzeessels
[EUROFER HR]

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Effiziente Energienutzung.
- Ressourcenschonung, da Brennstoff an anderen Stellen eingespart wird; Emissionsreduktion.

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen.
- Bestehende Anlagen, vorausgesetzt der benötigte Platz ist vorhanden.

Medienübergreifende Effekte:**Referenzanlagen:**

Voest Alpine (2 Kessel), Svenskt Stål AB

Technische und wirtschaftliche Betriebsdaten:**Beispiel Voest:**

| | |
|----------------------------------|--|
| Dampftemperatur: | 320 °C |
| Dampfdruck: | 18 bar |
| Abgastemperatur nach dem Kessel: | 200 °C |
| Energierückgewinnung: | 0,17 GJ/t (12 % des Brennstoffverbrauches) |
| Investitionskosten: | 4,5 M Euro/ Kessel (65t/h) |

| | Reduktion ¹ [%] | | Investitionskosten [M ECU] | |
|-----------------------|----------------------------|----------------------|----------------------------|--------------------|
| | NOx | Energie ² | Neuanlagen | Bestehende Anlagen |
| Abhitzekeessel | 15 | 15 | 4,0 | 4,0 |

Bemerkungen: Datenquelle [EUROFER HR]. Basis ist ein erdgasbefuerter Ofen mit einer Jahreskapazität von 1,5 Mt mit Standardbrennern und ohne Luftvorwärmung. Investitionskosten können standortbezogen sein (Platzangebot, Auslegung der bestehenden Anlage, Anzahl der Seiten- und Bodenbrenner)

¹ Der Effekt von Abhitzekeesseln ist in Kombination mit Rekuperatoren oder Regenerativbrennern vernachlässigbar.

² Prozentual entspricht die Energiereduktion einer Reduktion an SO₂-, CO- und CO₂-Emissionen.

Tabelle A.4.8: Typische erreichbare Reduktionen und Kosten für Abhitzekeessel

Die Installation eines Abhitzekeessels macht nur Sinn, wenn auch der entsprechende Bedarf (d.h. Verbraucher) für Dampf vorhanden ist. Nur geringe Effekte werden erzielt, wenn der Abhitzekeessel in Kombination mit einer effektiven Wärmerückgewinnung durch Wärmetauscher oder Regenerativsysteme und mit einem geeignetem Ofendesign installiert wird. [EUROFER HR]

Motivation für die Implementierung: - Verminderter Energieverbrauch, finanzieller Vorteil.

Referenzliteratur:**A.4.1.3.12 Optimiertes Gleitschienen-Design zur Reduzierung von Kühlschatten****Beschreibung:****Kühlschatten-Kompensationseinrichtung**

Brammen, die im Stoßofen erwärmt werden, liegen auf wassergekühlten Gleitschienen, die lokale Unterkühlungen (Kühlschatten) am Boden der Brammen verursachen. Diese müssen während der Verweilzeit im Ausgleichsherd kompensiert werden, um Dickenunterschiede im fertigen Produkt zu vermeiden.

Die Haltedauer kann reduziert werden, wenn Kühlschatten durch Einsatz geeigneter Methoden, z.B. induktive Erwärmung (Kühlschatten-Kompensationseinrichtung) vermieden werden. Verluste durch die Kühlsysteme und die Ofenwand sind konstant und unabhängig davon, ob der Ofen unter Voll- oder Teillast gefahren wird.

Wesentliche ökologische Vorteile: Die Reduzierung der Verweildauer im Ausgleichsherd und damit der Gesamtdurchlaufzeit resultiert in Energieeinsparungen. Es wurde aber auch berichtet, dass

Kühlschatten-Kompensationseinrichtungen hohe Energieverbräuche für das induktive Heizen aufweisen. [Com2 HR]

Gleitschienen-Aufsätze

Eine zusätzliche Maßnahme zur Verringerung von Kühlschatten ist die Verwendung so genannter Gleitschienen-Aufsätze. Diese Aufspannvorrichtungen für die wassergekühlten Gleitschienen sind aus speziellem Material (Metall-Legierungen oder Keramik), das die Wärmeableitung vermindert.

Wesentliche ökologische Vorteile: Wie bei der Kühlschattenkompensation ist eine Reduzierung der Verweildauer im Ausgleichsherd und damit einhergehend ein größerer Durchsatz und ein verminderter Energieverbrauch möglich.

Gleitschienenversatz

In modernen Hubbalkenöfen sind die materialtragenden Teile im Ofen nicht in einer Linie angeordnet, sondern – besonders zum Austragsende des Ofens hin – seitlich versetzt. So werden die Unterkühlungsstellen verteilt und Kühlschatten vermindert.

Wesentliche ökologische Vorteile: Qualitätsverbesserung und Abfallreduktion.

Anwendungsbereich:

- Gleitschieneaufsätze und seitlich versetzte Schienen sind nur für Neuanlagen anwendbar, da sie in der Designphase bereits berücksichtigt werden müssen.
- Kühlschatten-Kompensationseinrichtungen: Neuanlagen und bestehende Anlagen.

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Die gemeldete Reduktionen für Schienenversatz, Kühlschatten-Kompensationseinrichtungen oder Gleitschieneaufsätze betragen 1 % für den Energieverbrauch und 1 % für die NO_x-Emissionen. [EUROFER HR]

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

A.4.1.3.13 Reduzierung der Energieverluste an Materialvorschub-einrichtungen

Beschreibung:

In Wärmöfen werden einige Bauteile durch Wasserkühlung geschützt, umso ihre physikalischen Eigenschaften zu erhalten. Zu diesen Bauteilen zählen u.a. Türen, Stürze, Brammentransportmechanismen und -trageeinrichtungen. Wassergekühlte Bauteile führen zu großen Energieverlusten. So können bei kontinuierlichen Öfen (Hubbalkenöfen) unter normalen Betriebsbedingungen die Verluste durch das Brammentransportsystem 6 bis 12 % des Brennstoffeinsatzes ausmachen. Gegen Ende der Ofenreise, wenn die Isolierung der gekühlten Komponenten sich verschlechtert, können die Verluste sogar 20 bis 25 % ausmachen. [ETSU-G76], [Com2 HR]

Verluste durch Brammenträgersysteme können in der Designphase minimiert werden, indem die **Anzahl der gekühlten Träger und Stützen** optimiert/reduziert und eine **geeignete Isolierung** gewählt wird. [ETSU-G76]

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Es wurde eine Reduktion der Kühlungsverluste in Höhe von 26,7 GJ/h (dies entspricht einer Brennstoffeinsparung von 44,5 GJ/h) berichtet. [ETSU-G76]

Anwendungsbereich:

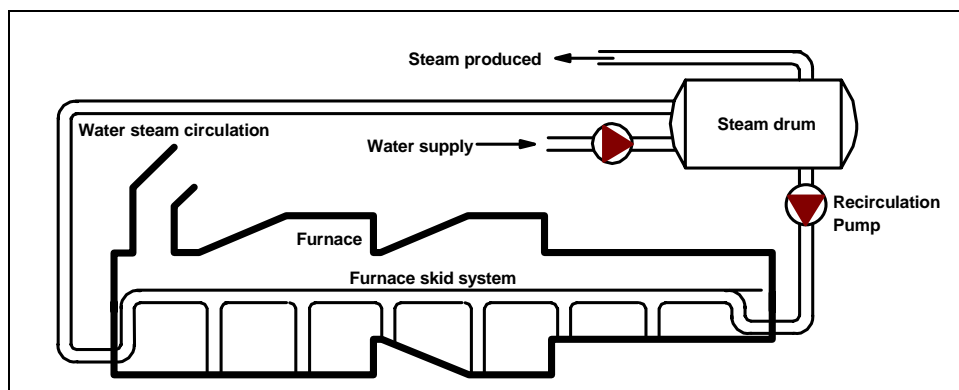
- Neue und bestehende Öfen.
- Bei bestehenden Öfen können Optimierungsmaßnahmen während Instandhaltungsarbeiten an der Feuerfestauskleidung ausgeführt werden. [Com2 HR]

Medienübergreifende Effekte:

- Reduktion der Abwassermenge (46 %). [ETSU-G76]
- Verminderter Energieverbrauch der Einstoßvorrichtungen. [ETSU-G76]
- Reduzierung der Kühlschatten, verbesserte Qualität. [ETSU-G76]

Referenzanlagen:**Technische Betriebsdaten:****Wirtschaftliche Betriebsdaten:****Motivation für die Implementierung:****Referenzliteratur:****A.4.1.3.14 Verdampfungskühlung für Ofengleitschienen****Beschreibung:**

Energieverluste bei der Gleitschienenkühlung können durch Installation eines geschlossenen Druckkühlungskreislaufs, bei dem eine Mischung aus ca. 95 % Wasser und 5 % gesättigtem Dampf zirkuliert zur Erzeugung von Dampf genutzt werden. Der bei der Kühlung der Gleitschienen oder Stützträger erzeugte Dampf wird aus dem Kreislauf ausgeschleust und anderen Verbrauchern zugeführt. [EUROFER HR]



Steam produced = produzierter Dampf
 Steam drum = Dampffäß
 Recirculation Pump = Zirkulationspumpe
 Furnace skid system = Gleitschienensystem des Ofens

Furnace = Ofen
 Water steam circulation = Wasserdampfzirkulation
 Water supply = Wasserversorgung

Bild A.4-4: Typisches Schema einer Verdampfungskühlung für Ofengleitschienen
 [EUROFER HR]

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Effiziente Energienutzung, dadurch Ressourcenschonung, da an anderer Stelle Brennstoff zur Dampferzeugung eingespart wird; Emissionen werden reduziert.

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen.

- Nur sinnvoll, wenn Bedarf an Dampf besteht. [ETSU-G76]

Medienübergreifende Effekte: Es sind keine negativen Einflüsse auf andere Medien bekannt.

Referenzanlagen: Svenskt Stål AB, EKO Stahl

Technische und wirtschaftliche Betriebsdaten:

Beispiel EKO Stahl [Input-HR-1]

- durchschnittlicher Arbeitsdruck im Kessel 23 bar
- durchschnittliche Temperatur des Kühlwassers 222 °C (bei 23 bar)
- mögliche Dampfproduktion für die Turbine: 10 – 41 t/h (abhängig vom Zustand des Feuerfestmaterials und der Betriebsbedingungen des Ofens)
- Generatorkapazität: 4,16 MW
- Dampfproduktion (Kalteinsatz): Ø 18 t/h
- Dampfproduktion (Heißeinsatz): Ø 22 t/h
- Energierückgewinnung: n.a.

Die folgenden allgemeinen Reduktionspotentiale und Kostendaten wurden berichtet:

| Verdunstungskühlung Ofengleitschienen | von | Reduktion ¹ [%] | | Investitionskosten [M ECU] | |
|--|-----|----------------------------|----------------------|----------------------------|--------------------|
| | | NOx | Energie ² | Neuanlagen | Bestehende Anlagen |
| | | 7 | 7 | 4,0 | 4,0 |

Bemerkungen: Datenquelle [EUROFER HR]. Basis ist ein erdgasbefuerter Ofen mit einer Jahreskapazität von 1,5 Mt mit Standardbrennern und ohne Luftvorwärmung. Investitionskosten können standortbezogen sein (Platzangebot, Auslegung der bestehenden Anlage, Anzahl der Seiten- und Bodenbrenner)

¹ Der Effekt von Verdunstungskühlung für Ofengleitschienen ist in Kombination mit Rekuperatoren oder Regenerativbrennern vernachlässigbar.

² Prozentual entspricht die Energiereduktion einer Reduktion an SO₂-, CO- und CO₂-Emissionen.

Tabelle A.4.9: Typische erreichbare Reduktionen und Kosten für Verdunstungskühlung von Ofengleitschienen

Nur geringe Effekte sind zu erwarten, wenn Verdampfungskühlung von Ofengleitschienen mit guter Isolierung der Schienen kombiniert wird.

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

A.4.1.3.15 Vorwärmvorrichtung für das Einsatzgut

Beschreibung:

Die im Abgas von Wärmöfen enthaltene Wärme kann genutzt werden, um das Einsatzmaterial vorzuwärmen, indem man das heiße Abgas von oben und unten auf die Brammen bläst. Sogar nach Regenerativbrennern und einem Abhitzekeßel kann das Abgas noch genügend Wärme beinhalten, um Brammen auf 400 °C zu erwärmen. Bild A.4-5 zeigt als Beispiel eine vorgeschaltete Brammenvorwärmung bei einem Stoßofen.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Verminderter Energieverbrauch bei Wärmöfen (20 %).

Anwendungsbereich:

- Neue und bestehende kontinuierliche Wärmöfen (in den Fällen, wo eine Vorwärmzone für das Einsatzmaterial nicht schon in den Ofen integriert ist).

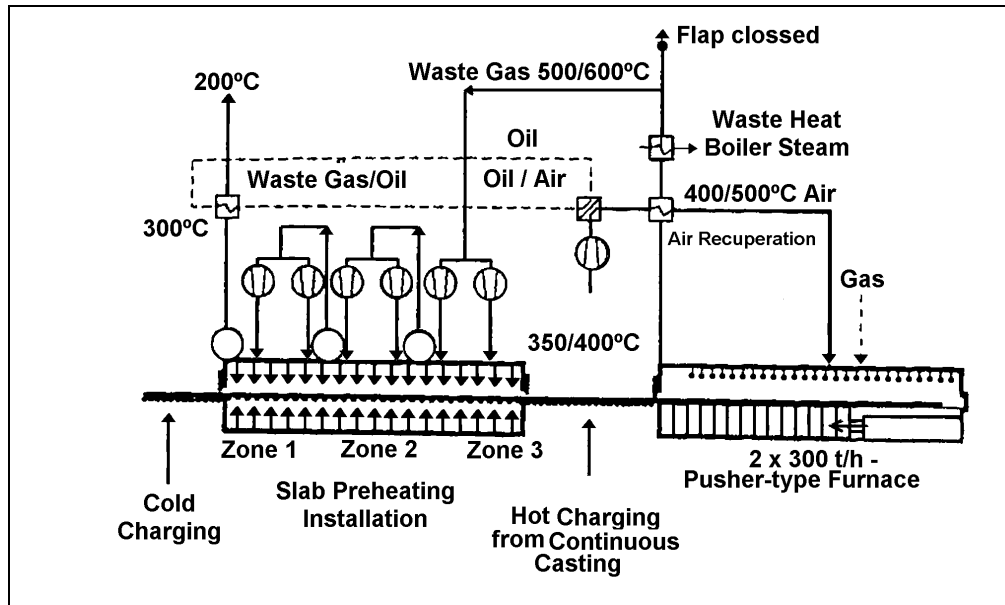
Medienübergreifende Effekte: Es sind keine negativen Einflüsse auf andere Medien bekannt.

Referenzanlagen: Preussag Stahl, Salzgitter

Technische Betriebsdaten:

Beispiel:

Die in Bild A.4-5 gezeigte Brammenvorwärmung ist zwei Stoßöfen vorgelagert, die jeweils eine Kapazität von 300 t/h haben und über Regenerativbrenner befeuert werden. Die Wärme des Abgases wird zunächst in einem Abhitzekegel genutzt. Danach hat das Abgas immer noch eine Temperatur von 500 – 600 °C und wird eingesetzt, um im Vorwärmer die Brammen auf bis zu 400 °C zu erwärmen. Das Abgas, das den Vorwärmer verlässt, hat noch eine Temperatur von 300 °C und wird verwendet, um die Verbrennungsluft der Regenerativbrenner des Ofens mittels Ölwärmetauscher auf 150 °C zu erwärmen. Das Abgas wird mit einer Temperatur von 200 °C abgeleitet. [StuE-113-10]



Waste Gas/Oil = Abgas/Öl

Waste Gas = Abgas

Flap closed = Klappe geschlossen

Waste Heat Boiler Steam = Abhitzekegeldampf

Air = Luft

Pusher-type Furnace = Stoßofen

Hot Charging = Heißeinsatz

from Continuous Casting = vom Strangguß

Slab Preheating Installation = Brammenvorwärmanlage

Cold Charging = Kalteinsatz

Bild A.4-5: Prinzip der Brammenvorwärmung mittels Abgas

[StuE-113-10]

Alternativ zu Vorwärmern kann die Wärme des Abgases bei sehr langen Hubbalkenöfen auch in einer unbefeuerten langen Vorwärmzone genutzt werden. [StuE-113-10]

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

A.4.1.3.16 Wärmekonservierungskästen / Thermoabdeckung

Beschreibung:

Wärmekonservierungskästen oder isolierte Kammern werden eingesetzt, um die Wärmespeicherung im Stahl zu erhöhen und um die Quelle des Heißeinsatzmaterials mit dem Ofen zu verbinden. Halbzeug, das aufgrund des Walzprogramms oder aufgrund von Betriebsunterbrechungen nicht sofort chargiert werden kann, wird nicht in einem offenen Lager, sondern in den ungeheizten, wärmeisolierten Kästen zwischengelagert. Der Wärmeverlust der Brammen wird reduziert und die Einsatztemperatur auf einem hohen Niveau gehalten. Im Durchschnitt beträgt die Lagerzeit von

Brammen acht Stunden. Die Temperatur von isoliert gelagerten Brammen ist etwa 220 °C höher als die von offen gelagerten Brammen. [EUROFER HR], [ETSU-G76]

Eine andere Methode, die Wärmeverluste von Brammen zwischen dem Ofen und dem Walzgerüst zu verringern und somit die Betriebstemperatur von Öfen zu reduzieren, besteht in der Anbringung von isolierten Wärmeschutzschilden (Thermoabdeckungen).

Der Wärmeverlust zwischen Strangguss und Wärmofen kann auf die gleiche Weise reduziert werden. [DFIU98], [ETSU-G76]

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Verminderter Energieverbrauch bei Erwärmen.
- Thermoabdeckungen für den Transport von Brammen vom Strangguss zum Wärmofen können ca. 0,33GJ/t einsparen. [DFIU98]

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen.
- Alle Stranggussanlagen mit nachfolgendem Walzwerk. [Com A]
- Einschränkungen ähnlich denen bei Heißeinsatz. [Input-HR-1]

Medienübergreifende Effekte: Es sind keine negativen Einflüsse auf andere Medien bekannt.

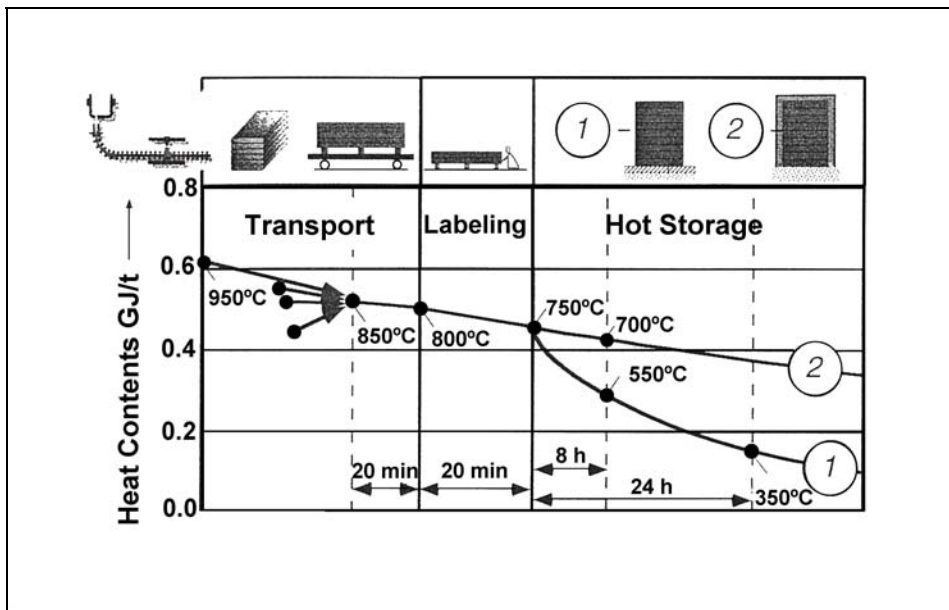
Referenzanlagen:

- VA Stahl Linz, (max. 5000 t), Österreich [Input-HR-1].
- HADEED, Saudi Arabien [Com A].
- Stahlwerke Bremen [STuE-117-5].

Technische Betriebsdaten:

Beispiel

Eine Studie (mittels numerischer Modelle) über potentielle Maßnahmen zur Erhöhung der Temperatur von stranggegossenen Brammen beim Einsatz in den Wärmofen wurde bei den Stahlwerken Bremen durchgeführt. Die Ergebnisse der Computersimulation und von Messungen an der Anlage zeigten, dass die Kerntemperatur der Brammen direkt nach dem Giessen bei ca. 950 °C lag. Schon während des Transportes ins Lager kühlten sie um 200 ° auf 750 °C ab. Während der Lagerungszeit von 24 h sank die Temperatur der Brammen weiter ab, so dass die verbleibende Einsatztemperatur schließlich bei 350 °C lag. Durch Optimierung der Synchronisation des Stranggusses und des Walzprogramms konnte die Zwischenlagerzeit auf ein Drittel reduziert werden. Zusätzlich wurden die Brammen mit Wärmeabdeckungen mit 50 mm Mineralwoll-Isolierschichten versehen. Es wurde nachgewiesen, dass während einer 8-stündigen Lagerung, ausgehend von 750 °C, eine Einsatztemperatur von 700 °C erhalten werden konnte. Im Vergleich zur alten Chargierpraxis (350 °C) stellt dies einen zusätzlichen Energieeintrag in den Ofen von 0,26 GJ/t dar, der zur Hälfte der kürzeren Lagerzeit und zur Hälfte den Thermoabdeckungen zugerechnet werden kann. [StuE-117-5]



Heat Contents = Wärmehalt
Labeling = Beschriftung

Hot Storage = Heißlagerung

Bild A.4-6: Änderung der Lagerung zur Erhöhung der Einsatztemperatur
[StuE-117-5]

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Amortisationszeit: 1 Jahr bei VA Stahl Linz [ComA].
Investitionskosten: EUR 2 Mio, Voest [Input-HR-1].

Motivation für die Implementierung:

- Erhöhte Ofen- und Walzwerkskapazität.
- Erhöhte Heißeinsatzrate in Verbindung mit CAQC. [Com A]

Referenzliteratur:

Ideas and Concepts for Hot or Direct Charging, Paper No. 50, 7th International Continuous Casting Conference, May 20 – 22, 1996 [Com A].

A.4.1.3.17 Heißeinsatz / Direktwalzen

Beschreibung:

Im Gegensatz zum konventionellen Prozessablauf (Lagerung und Abkühlen des Einsatzmaterials) wird die Restwärme in kontinuierlich gegossenen Brammen, Blöcken, Trägervorprofilen und Knüppeln genutzt, wenn sie direkt (d.h. mit der enthaltenen Restwärme des Gießprozesses) in den Wärmeofen chargiert werden. Mit 'Heißeinsatz' bezeichnet man den Vorgang, wenn das Material bei Temperaturen zwischen 300 und 600 °C eingesetzt wird, mit 'Direktwalzen', wenn die Einsatztemperatur zwischen 900 und 1000°C liegt. Diese Techniken können nur eingesetzt werden, wenn die Oberflächenqualität gut genug ist, so dass ein Kühlen und Flämmen nicht notwendig ist und wenn die Produktionsprogramme im Stahl- und im Walzwerk entsprechend abgestimmt werden können. Prozesscomputer werden eingesetzt, um die Arbeitsabläufe in beiden Abteilungen entsprechend den Kundenbestellungen aufeinander abzustimmen und Walzprogramme zu erstellen.

Bild A.4-7 zeigt ein Beispiel für den Materialfluss in einem Werk, bei dem sowohl Kalt- als auch Heißeinsatz möglich ist. Eine optimierte Produktionsplanung und die Synchronisation der Produktionsabläufe eines Stahl- und Walzwerkes können Heißeinsatzraten von mehr als 60 % bei etwa 800°C erzielen. Es könnte allerdings ein Ausgleichsofen vor dem Walzwerk notwendig sein.

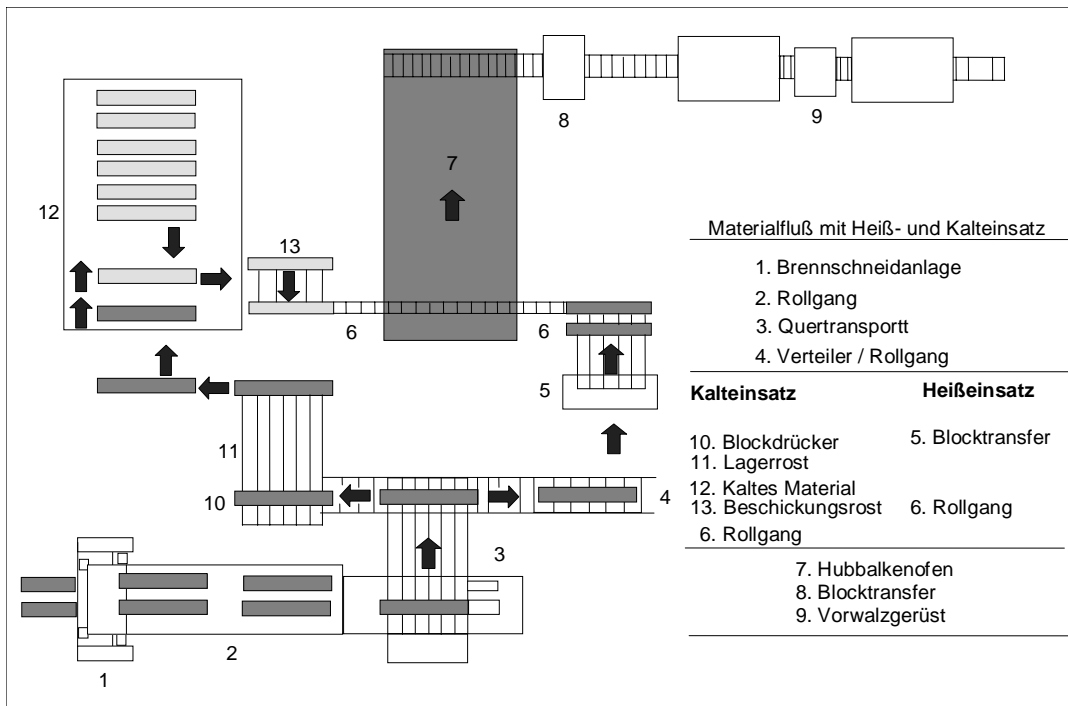


Bild A.4-7: Materialfluss für Kalt- und Heißeinsatz
[DFIU98]

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduktion des Energieverbrauches (Brennstoffeinsparung).
- Reduktion der SO₂-, CO- und CO₂-Emissionen.

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen.
- Bei einigen Anlagen kann die Anwendung aufgrund von Anlagenauslegung und Betriebslogistik eingeschränkt sein. Wichtige technische Parameter sind Walzwerkstyp und Konfiguration, Entfernung zwischen Strangguss und Walzwerk (Zeit, die zum Transport zwischen beiden benötigt wird) sowie die Stahlspezifikationen. Manchmal ist die Anwendung bei Öfen mit ungeheizter Vorwärmzone nicht möglich. Darüber hinaus hängt die Realisierung des Heißeinsatzes von der Installation von Techniken ab, die einen höheren Ofendurchsatz und eine Temperaturnormalisierung (z.B. Seitenerwärmer) erlauben; außerdem spielen Walzprogrammflexibilität, Möglichkeiten der Anpassung der Betriebsprogramme von Stahl- und Walzwerk, Brammenqualität (Oberflächenqualität) usw. eine wichtige Rolle. [DFIU98], [ETSU-G77]

Medienübergreifende Effekte:

- Reduzierte Verweilzeit im Ofen.
- Höhere Produktionsraten (z.B. 10 - 25 %).
- Verbesserte Ausbringung und Produktqualität wegen verringerter Verzunderung und Entkohlung.
- Abfallreduktion in nachfolgenden Prozessen, z.B. beim Entzndern.
- Temperatur des Abgases kann ansteigen. [ETSU-G77]

Referenzanlagen:

- EKO Stahl, [Input-HR-1]
- Rotherham Engineering Steels, [ETSU-CS-263]
- Stahlwerke Thüringen [StuE-118-2]

Technische Betriebsdaten:

Tabelle A.1-10 verdeutlicht den Einfluss von Heißeinsatz auf den Energieverbrauch und die Produktionszeit. Bei den aufgeführten Beispielen wurde bei einer Heißeinsatztemperatur von 400 °C die Produktionsrate um 10 %, bei 700 °C um 25 % erzielt.

| | Einsatztemperatur | | |
|--|-------------------|-----------|-----------|
| | 20 °C | 400 °C | 700 °C |
| Spezifischer Energieverbrauch (Brennstoff) | 1,55 GJ/t | 1,25 GJ/t | 0,94 GJ/t |
| Prozentuale Reduktion | 0 % | 19 % | 39 % |
| Wärmezufuhr Stahl | 0,80 GJ/t | 0,56 GJ/t | 0,37 GJ/t |
| Verweildauer im Ofen¹ | 100 min | 90 min | 75 min |

¹ Basis für Beispiel: Knüppel, unlegierter Stahl, deckenbefeuerter Stoßofen, Austragtemperatur 1200 °C

Tabelle A.4.10: Einfluss von Heißeinsatz auf Brennstoffverbrauch und Verweildauer [ETSU-G77]

Beispiele**EKO Stahl** Heißeinsatz von Brammen [Input-HR-1]

- Prozentualer Anteil des Heißeinsatzes: 4,63 – 31,65 %, Ø in 1998 14,64 %
- Durchschnittliche Einsatztemperatur der Brammen: 700 – 900 °C
- Brennstoffverbrauch (Erdgas): 17 Nm³/t
- Energieeinsparung: 0,6 GJ/t

Rotherham Engineering Steels Heißeinsatz von Blöcken [ETSU-CS-263]

- Prozentualer Anteil des Heißeinsatzes: 66,4 %
- Einsatztemperatur der Blöcke: ~ 700 °C
- Spezifischer Energieverbrauch (SEV): 1,1 GJ/t während Produktionsphasen
1,23 GJ/t inklusive Anheizenergie
Energieeinsparung: ~ 0,67 GJ/t (verglichen mit einem Hubbalkenofen mit ähnlichem Konstruktionsverlusten, Wirkungsgrad 67 % und SEV 1,9 GJ/t)

Stahlwerke Thüringen Heißeinsatz von Trägervorprofilen [StuE-118-2]

- Prozentualer Anteil des Heißeinsatzes: > 60 %

British Steel, Scunthorpe Heißeinsatz von kontinuierlich gegossenen Blöcken [Input-HR-1]

- Einsatztemperatur der Blöcke: Raum- bis Concast-Austrittstemperatur ~ 1300 °C
- Energieeinsparung: ungefähr 33 %
- Spezifischer Energieverbrauch (SEV): 1,35 GJ/t (2,1 GJ/t ohne Heißeinsatz)

Energieeinsparungen von 15 % für Heißeinsatz bei 300 °C wurden gemeldet [EUROFER HR].

Imatra Steel, Imatra Heißeinsatz von Blöcken

- Baustahlgüten, Knüppel / schwere Stäbe 74 / 26 %
- Prozentualer Anteil des Heißeinsatzes 91 – 93 %
- Direkt-Heißeinsatz 700 – 900 °C
- Einsatz über Heißpuffer (Erdgas gefeuert) 700 °C
- Durchwärmtemperatur 1.250 – 1.290 °C
- Spezifischer Energieverbrauch (SEV) 0,87 GJ/t (Durchschnitt für Produktion 1998 (98 % Erdgas + 2 % Elektrizität) inklusive Heißpuffer, Kalteinsatz, Wochenenden und Anheizenergie).

Heißpuffer wird eingesetzt:

- um kurze Unterbrechungen im Walzwerk zu überbrücken
- um Unterschiede in der Produktionsgeschwindigkeit auszugleichen, wenn Stäbe gewalzt werden (Gießgeschwindigkeit kann nicht reduziert und der Geschwindigkeit des alten Walzwerkes angepasst werden)
- zum langsamen Vorwärmen von kalten Blöcken nach Wochenende.

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

| Art der Investition | Investitionskosten | |
|---|-----------------------|-------------------------------|
| | Neuanlagen (M ECU) | Bestehende Anlagen (M ECU) |
| Heißeinsatz (bei 300 °C) | 1,5 | 2,0 |
| Bemerkungen: Datenquelle [EUROFER HR]. Basis ist ein erdgasbefuerter Ofen mit einer Jahreskapazität von 1,5 Mt mit Standardbrennern und ohne Luftvorwärmung. Investitionskosten können standortbezogen sein (Platzangebot, Auslegung der bestehenden Anlage, Anzahl der Seiten- und Bodenbrenner) | | |

Tabelle A.4.11: Investitionskosten für Heißeinsatz [EUROFER HR]

Motivation für die Implementierung: - Verminderter Energieverbrauch.

Referenzliteratur:

A.4.1.3.18 Endabmessungsnahes Gießen / Dünnbrammengießen

Beschreibung:

“Endabmessungsnahes Gießen“ oder “Dünnbrammengießen“ beinhaltet verbesserte Stranggusstechniken, bei denen die Dicke der produzierten Brammen so weit wie möglich der Endproduktabmessung angenähert ist.

Die zur Verfügung stehenden Techniken unterscheiden sich im Wesentlichen durch die Dicke der Brammen (sie variiert zwischen 15 und 80 mm, während die konventionelle Dicke zwischen 150 und 300 mm liegt), durch die Wärmetechnologie und durch die Art der Verbindung zwischen Gießer und Warmwalzwerk. Die zur Verfügung stehenden Dünnbrammengießtechniken sind:

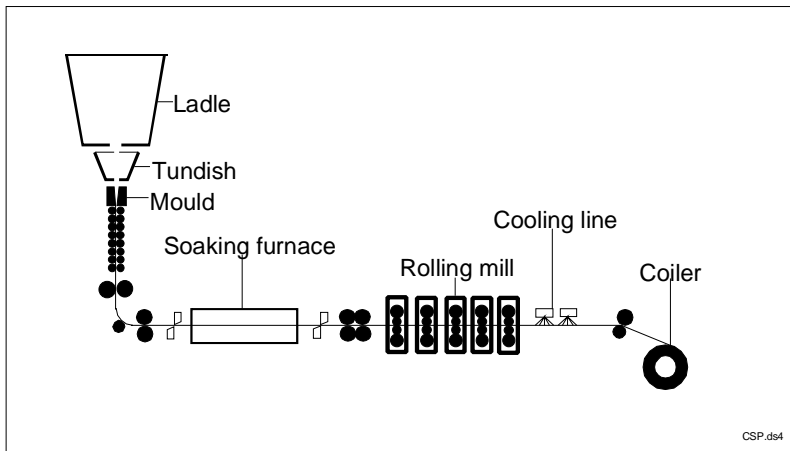
- **Compact Strip Produktion (CSP):** mit trichterförmigen Kokillen und einer Gießdicke von ungefähr 50 mm.
- **Inline Strip Production (ISP):** der ca. 60 mm dicke Gießstrang wird bei noch flüssigem Kern durch Walzen unterhalb der Kokille leicht gewalzt, gefolgt von Formgebung nach Erstarrung, erzielte Dicke 15 mm.
- **Continuous Thin Slab Casting and Rolling (CONROLL):** mit geraden parallelen Kokillen und mit einer Gießdicke von 70 - 80 mm.
- **Direct Strip Production (DSP):** 90 mm Gießkokille und leichter Dickenreduktion auf 70 mm.

Die Gießmaschinen können mit allen wesentlichen Einheiten eines Fertigwarmwalzwerkes verbunden werden, z.B. Fertigwalzgerüst, Planetenwalzwerk, Steckel-Walzwerk usw.

Bild A.4-8 und Bild A.4-9 zeigen beispielhaft die Schemata für CSP- und ISP.

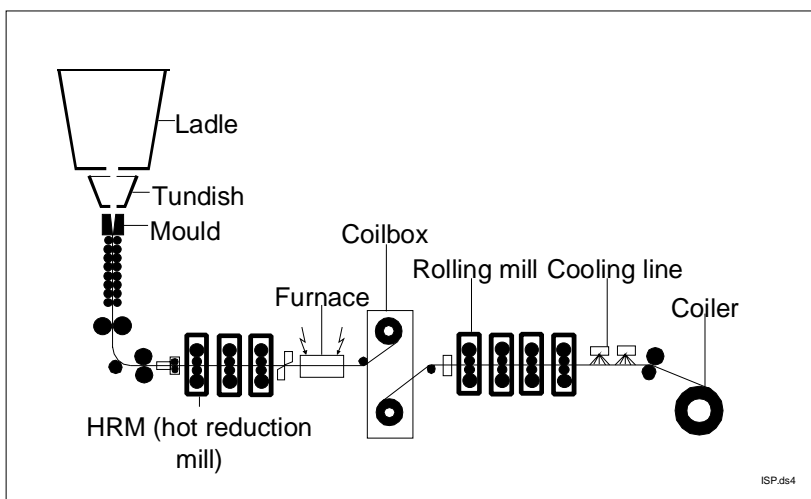
Verschiedene Arten von Öfen, die eine einheitliche Brammentemperatur erzielen sollen, bilden die Verbindung vom Gießer zum Warmwalzwerk. Je nach Art der Dünnbrammenproduktionsanlage werden Tunnelöfen oder Cremona-Kästen verwendet. Hauptziel dieser Anlagen ist es, die Temperatur der stranggegossenen Brammen mit unterschiedlichen Querschnitten und Längen (von 50 m bis heutzutage erzielbaren 300 m), auszugleichen und zu vereinheitlichen [Com2 HR] sowie die Zufuhr von Walzgut zum Fertigwalzwerk zu regulieren. Je nach Anzahl der Gießstränge sind ein oder zwei - durch einen Transfermechanismus verbundene - Öfen installiert. Die Feuerung und die

Verbrennungssysteme der kontinuierlichen Öfen sind im Allgemeinen mit herkömmlichen Wärmöfen vergleichbar.



Ladle = Pfanne
 Tundish = Gießwanne
 Mould = Kokille
 Soaking furnace = Durchwärmofen
 Rolling mill = Walzwerk
 Cooling line = Kühlstrecke
 Coiler = Haspel

Bild A.4-8: Schema des CSP-Prozeß
 [DFIU98]



Ladle = Pfanne
 Tundish = Gießwanne
 Mould = Kokille
 HRM (hot reduction mill) = Heißreduzierungsanlage
 Furnace = Ofen
 Coilbox = Haspelbox
 Rolling mill = Walzwerk
 Cooling line = Kühlstrecke
 Coiler = Haspel

Bild A.4-9: Schema des ISP-Prozeß
 [DFIU-99]

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Verminderter Energieverbrauch.

Anwendungsbereich:

- Anwendbar für Neuanlagen.
- Für die Produktion von niedriglegierten Stählen, hochfesten unlegierten und mikrolegierten Baustählen und C-Stahl > 0,22 %. [STuE-118-5]
- Für die Produktion von rostfreiem Edelstahl (austenitische, ferritische sowie martensitische Stahlgüten. (BHM, 142Jg. 1997, Heft 5, 210 – 214)) [Com A]

Medienübergreifende Effekte: Es sind keine negativen Einflüsse auf andere Medien bekannt.

Referenzanlagen:

| | Brammenabmessungen [mm] | Kapazität [Mt/a] | Walzdicke [mm] | Start- datum |
|--|--|-----------------------------|---------------------------|-------------------------|
| 'Compact Strip Production' | | | | |
| Nucor Crawfordsville, USA | 50 x 900 - 1350 50 x 500 - 1350 | 0,8 1 | 1,6 1,6 | 7/89 4/94 |
| Nucor Hickman, USA | 50(75) x 1220 - 1560 50(75) x 1220 - 1560 | 1 1 | 1,5 1,5 | 8/92 5/94 |
| Nucor , Berkeley County, USA | 50 x 1680 | 1,5 | 1,2 | 3/97 |
| Geneva Steel Provo, USA | 150-250 x 3200 max or 50 x 1880 max | 1,9 | Blech | 7/94 - 95 |
| AST , Terni, Italien | 50 x 1000 - 1560 | - | - | 12/92 |
| Hylba SA , Monterrey, Mexiko | 50 x 790 - 1350 | 0,75 | 1,2 | 11/94 |
| Hanbo Steel Asan Bay, Korea | 50 x 900 - 1560 50 x 900 - 1560 | 1 1 | 1,5 1,5 | 6/95 12/95 |
| Gailatin Steel , Warsaw, USA | 50 x 1000 - 1560 | 1 | 2,1 | 2/95 |
| Steel Dynamics , Butler, USA | 40-70 x 990 - 1560 | 1,2 | 1,2 | 1/96 |
| Nippon Denro Ispal Calcutta, Indien | 50 x 900 - 1560 | 1,2 | 1,2 | 8/96 |
| Amalgamated Steel Mills Malaysia | 50 x 900 - 1560 | 2 | 1,2 | 10/96 |
| Ac. Compacta Bizkaya Bilbao, Spanien | 53 x 790 - 1560 | 0,91 | 1,3 | 7/96 |
| Acme Metals Riverdale, USA | 50 x 900 - 1560 | 0,9/1,8 | 1,25 | 10/96 |
| 'Inine Strip Production' (Gießwalzen) | | | | |
| Arvedi ISP Works Cremona, Italien | 60* x 1070 - 1250 *(Reduzierung auf 40 während der Erstarrung) | 0,5 | 1,2 | 1/92 |
| Posco , Kwangyang, Korea | 75* x 900 - 1350 *(Reduzierung auf 60 während der Erstarrung) | 1 0,8 | 1,0 1,0 | 1996 1996 |
| Nusantara Steel Corp Malaysia | | | | ? |
| Saldanha , Südafrika | | (1,4) ¹ | | ? |
| Ipsco , USA | | (1) ¹ | | ? |
| Pohang Iron and Steel South Korea | | (2) ¹ | | |
| Hoogovens Staal ² Ijmuiden, NL | 70 - 90 x ?? | (1,3) | 1 - 2,5 | |
| CONROLL | | | | |
| Avesta , Schweden | 80-200 x 660-2100 | - | - | 12/88 |
| Armco , Mansfield, USA | 75-125 x 635-1283 | 0,7/1,1 | 1,7 | 4/95 |
| Voest Alpine , Linz, Österreich | | | | ? |
| 'Direct Strip Production' | | | | |
| Algoma , CAN ³ | 90* x 200 *(Reduzierung auf 60 während der Erstarrung) | | 1 | 11/97 |
| Bemerkung: Datenquelle [Jahrbuch Stahl 1996], Basisjahr für die Informationen 1995 | | | | |
| ¹ Quelle [StuE-116-11], bestellte Anlagen, Basisjahr für die Informationen 1996 | | | | |
| ² Quelle [Steel News, März 1998] | | | | |
| ³ Quelle [algoma.com] | | | | |

Tabelle A.4.12: Dünnbrammengießanlagen (im Juli 1995)

Technische Betriebsdaten:

Die Produktion von 1 bis 3 mm dickem Warmband mittels konventioneller Brammengießtechnik – mit einer Einsatztemperatur von 20 °C und einer Austragstemperatur von 1200 °C – erfordert einen spezifischen Energieeinsatz von 1,67 GJ/t. Eine Dünnbrammengießanlage – mit einer Einsatztemperatur für den Ofen von 960 °C und einer Austragstemperatur von 1150 °C – hat einen spezifischen Energieverbrauch von 0,50 GJ/t.

Mittels Dünnbrammengießen hergestellte Stahlgüten (kommerzielle Produktion):

- einfache unlegierte Stähle außerhalb des peritektischen Bereiches (CSP). (0,065 – 0,15 %C) (CSP).
- hochlegierte und rostfreie Stähle (CSP).
- unlegierte Baustähle (ISP).
- legierte Baustähle (ISP).
- Großrohrstahl (HSLA) (ISP).
- Stahl für Ölpipelines/-rohre(ISP).
- Hochlegierte austenitisch und ferritische Stähle (ISP)
- Rostfreie Stähle CONROLL [Near-Net-Shape].
- kohlenstoffarme und ultra-kohlenstoffarme Stähle (CSP) [StuE-118-5], [AC-Kolloq].
- C-Stahlgüten > 0,22 %.
- hochfeste (mikro- und unlegierter) Baustähle.
- Tiefziehgüten.
- Mikrolegierte Nb-Stähle.
- Cu legierte Baustähle [Near-Net-Shape].

| | Konventionelle Produktionslinie Typische Verbrauchswerte | Dünnbrammen-Produktionslinie Typische Verbrauchswerte |
|--|---|---|
| Elektrische Energie¹ (Umformenergie) | 72 - 115 kWh/t Durchschnitt 94 kWh/t (berichtet durch die Mitglieder der Shadow Group) | ungefähr 70 kWh/t (nur Umformung) ungefähr 77 kWh/t (incl. Coilkasten) |
| Wärmenergie (Brennstoffverbrauch)² | ungefähr 1300 - 1900 MJ/t | ungefähr 300 - 650 MJ/t |
| Bemerkung: Datenquelle [EUROFER HR] ¹ Abhängig vom Grad der Verformung, Temperatur des Zwischenproduktes, Materialhärte. ² Brennstoffverbrauch ist abhängig von Ofendesign und Dicke der eingesetzten Brammen. | | |

Tabelle A.4.13: Vergleich der Verbrauchsdaten von konventioneller Produktion und Dünnbrammenproduktion

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Die Dünnbrammengießtechnologie hat den Markt für Flachstahl Elektrostahlwerke geöffnet, die zuvor mehr oder weniger auf Langprodukte festgelegt waren. Der Einsatz dieser Technologie verkleinert die Gießanlagen und macht Vorwalzwerke überflüssig, wodurch sich die Investitionskosten reduzieren. Warmband, im Marktsegment unkritischer Oberflächengüten, kann nun mit Kapazitäten von 0,8 – 1,0 Mt/Jahr (Einstang-Gießer) ökonomisch produziert werden.

Motivation für die Implementierung:

Ökonomische/finanzielle Vorteile aufgrund von Energieeinsparungen und verkürzter Produktionszeit.

Referenzliteratur:

A.4.1.3.19 Endabmessungsnahes Gießen/Vorprofil-Gießen (Beam Blank)

Beschreibung:

Eine andere, weiter verbreitete Form des endabmessungsnahem Giessens wird im Bereich der Langprodukte (Baustähle) eingesetzt. Anstelle von traditionellen Blöcken mit rechteckigem oder quadratischem Querschnitt produziert der Gießer H-, I- oder Doppel-T-Vorprofile.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Verringerter Energieeinsatz beim Wärmen und Walzen.

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen im Falle wesentlicher Umbaumaßnahmen.

Medienübergreifende Effekte: Es sind keine negativen Einflüsse auf andere Medien bekannt.

Referenzanlagen:

Northwestern Steel & Wire, USA [StuE-114-8]

Chaparral Steel, USA [StuE-114-8]

Kawasaki Steel, Nucor-Yamato, Yamato Steel Tung Ho Steel [StuE-114-9]

Stahlwerke Thüringen [StuE-118-2]

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

- Erhöhte Ausbeute im Strangguss, weil weniger Materialverluste durch Abschneiden.
- Erhöhter spezifischer Wärmeeintrag in den Wärmefen.
- Reduzierte Walzzeit, erhöhte Produktivität. [Com HR]

Referenzliteratur:

A.4.1.4 Entzunderung

A.4.1.4.1 Detektoren zur Positionsbestimmung des Walzgutes

Beschreibung:

Die Automatisierung der entsprechenden Walzstraßenzonen und seitliche Detektoren ermöglichen eine genaue Bestimmung des Ein- und Austritts des Walzgutes in die Entzunderung. Dementsprechend können die Druckwasserventile geöffnet/geschlossen werden und so die Wasserdurchflussmenge kontinuierlich an die tatsächlichen Gegebenheiten angepasst werden.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierter Wasserverbrauch.
- Verminderter Energieverbrauch.

Anwendungsbereich:

- Vor- und Fertigwalzen, Grobblechwerk.
- Neue und bestehende Warmwalzwerke für Flachstahl.

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

A.4.1.4.2 Verwendung von Hochdruck-Vorrattanks

Beschreibung:

Angemessen dimensionierte Hochdruck-Vorrattanks werden verwendet, um zeitweise Hochdruckwasser zu speichern und so die Anfahrphase von Hochleistungspumpen zu verringern. Zusätzlich kann auf diese Weise der Druck konstantgehalten werden, wenn gleichzeitig mehrere Entzunderungsanlagen betrieben werden. Durch diese Methode wird der Energieverbrauch in Grenzen gehalten und außerdem, bei mehreren Entzunderungsanlagen, eine optimale Reinigungsleistung und eine hohe Produktqualität durch den konstanten Systemdruck sichergestellt.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Verminderter Energieverbrauch.

Anwendungsbereich:

- Entzunderungsanlagen von Vor-, Fertig- und Blechwalzwerk.
- Neue und bestehende Warmwalzwerke für Flachprodukte.

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

A.4.1.5 Stauchen /Kantenbearbeitung

Kalibrierpresse

Beschreibung:

Beim konventionellen vertikalen Walzen ist die Breitenreduktion auf die Brammenränder beschränkt und hat nur wenig Einfluss auf das Zentrum der Brammen. Die Materialdicke erhöht sich an den Rändern, so dass sich hundeknochen-förmige Querschnitte bilden. Im nachfolgenden horizontalen Walzgang erfolgt wieder eine wesentliche Verbreiterung, so dass der Wirkungsgrad der Breitenreduktion nur gering ist. In der Walzlinie integrierte Kalibrierpressen vergrößern durch ihren schmiedenden Effekt auch die Materialdicke in der Mitte der Brammen. Der Querschnitt bleibt nahezu rechteckig und die Seitenverbreiterung während des Horizontalwalzens wird verringert.

Durch die Installation von Kalibrierpressen vor dem Vorwalzwerk können die Breitenintervalle des Gießers reduziert werden und auch die Anzahl von Brammen mit gewölbten Seiten wird verringert. Die Produktionsrate der Gießanlage und die Heißeinsatzrate werden hierdurch erhöht. [EUROFER HR]

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Verminderter Energieverbrauch.
- Reduktion von Besäumungs- und Schopfverlusten.

Anwendungsbereich:

- Vorwalz- und Blechwalzwerk.
- Neue Warmwalzwerke für Flachprodukte.
- Mit Einschränkungen für bestehende Anlagen.

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen: Sollac Fos, Thyssen Bruckhausen

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

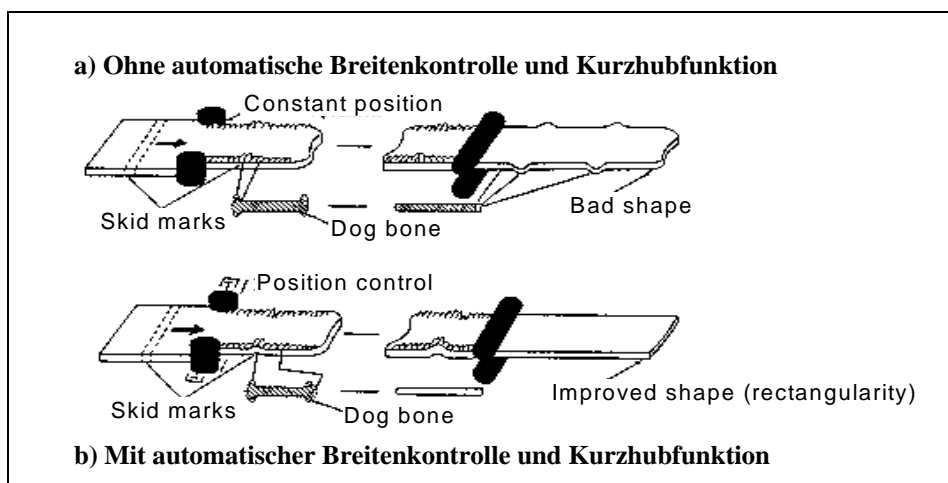
Motivation für die Implementierung: Verbesserte Ausbringung.

Referenzliteratur:

A.4.1.5.1 Automatische Breitenkontrolle mit Kurzhubkontrolle

Beschreibung:

Beim konventionellen Stauchen erfolgt die Breitenreduktion der Bramme unabhängig von der tatsächlichen Breite und der Temperatur des Materials, was zu Breitenschwankungen über die Länge des Vorbandes, insbesondere bei großen Breitenreduktionen führt. Mit Hilfe eines automatischen Breiten-Kontrollsystems (ABK) wird der Stauchvorgang computergesteuert durchgeführt. Für die Bandend-Stücke (Bandanfang und -ende) wird die Stauchung verringert und so die Bildung von 'Zungen' und/oder 'Fischschwänzen', wie sie beim konventionellen Walzen an den Enden entstehen, reduziert.



Constant position = konstante Position

Skid marks = Kühlschatten

Dog bone = Hundeknochen

Bad shape = schlechte Form

Position control = Positionskontrolle

Improved shape (rectangularity) = verbesserte Form (rechteckiger Querschnitt)

Bild A.4-10: Betrieb einer automatischen Breitenkontrolle

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduktion von Besäumungs- und Schopfverlusten.

Anwendungsbereich:

- Vor-, Fertig- und Blechwalzwerk.
- Neue und bestehende Warmwalzwerke für Flachprodukte.

Medienübergreifende Effekte:

- Verbesserte Produktqualität, erhöhte Ausbringung, weniger Material, das recirkuliert werden muss, Energieverbrauch und Emissionen werden reduziert.

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung: Verbesserte Ausbringung.

Referenzliteratur:

A.4.1.6 Vorstraße

A.4.1.6.1 Prozessautomation

Beschreibung:

Der Einsatz von Computern ermöglicht es, bei jedem Walzstich die Dickenreduktion individuell einzustellen. Mit anderen Worten, Brammen und Blöcke werden mit der geringstmöglichen Anzahl an Walzstichen zu einem Vorband reduziert - auch bei kurzen Unterbrechungen, die einen Temperaturverlust im Material verursachen.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Verminderter Energieverbrauch.
- Ofenaustragstemperatur kann reduziert werden.
- Anzahl der Walzstiche ist optimiert.

Anwendungsbereich:

- Vor- und Blechwalzwerk.
- Neue und bestehende Warmwalzwerke für Flachprodukte.

Medienübergreifende Effekte:**Referenzanlagen:****Technische Betriebsdaten:****Wirtschaftliche Betriebsdaten:****Motivation für die Implementierung:****Referenzliteratur:**

A.4.1.7 Transport des vorgewalzten Materials zur Fertigstraße

A.4.1.7.1 Coilbox

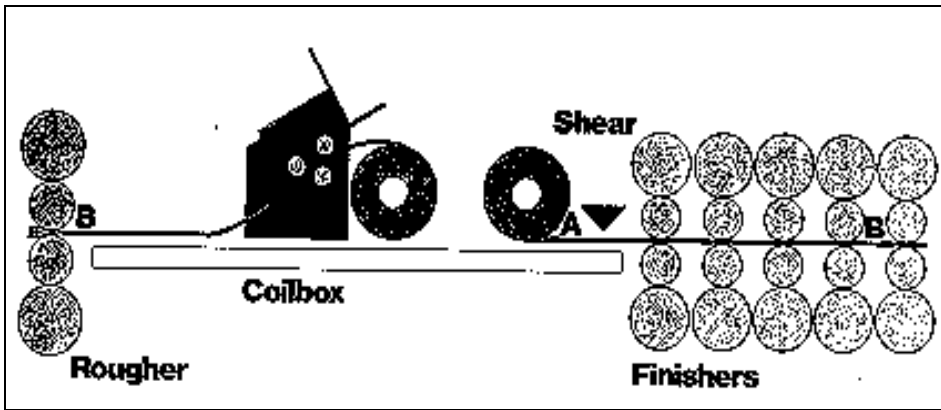
Beschreibung:

Das Zwischenprodukt der Vorwalzstrasse, das Vorband, wird ohne Dorn mit Hilfe von geeignet angeordneten, elektrisch angetriebenen Klemm-, Biege- und Ablagerollen zu einem Coil aufgewickelt. Nach dem Aufhaspeln wird das Coil auf einer Abwickelvorrichtung plaziert, abgewickelt und in die Fertigstrasse geleitet. Während des Abhaspelns und Fertigwalzens ist die Aufwickelvorrichtung bereit, das nächste Vorband aufzunehmen; so werden Engpässe im Produktionsfluss vermieden.

Diese Einrichtung hat den Vorteil, dass die Temperaturverteilung über die Länge des Vorbandes konstant bleibt und die Walzdrücke bei Fertigwalzen reduziert werden. Andererseits muss der zusätzliche Energieaufwand für die Auf- und Abwicklung berücksichtigt werden. Bei einer Modernisierung von bestehenden Walzwerken kann die Produktpalette erweitert werden.

Im Falle von Störungen im Walzbetrieb in nachfolgenden Prozessen, kann ein aufgehaspeltes Vorband länger als sonst möglich zurückgehalten werden. Bei längeren Betriebsstörungen kann ein Coil im so genannten 'Haspelofen' aufbewahrt werden.

Beide hier genannten Maßnahmen erhöhen die Ausbringung.



Rougher = Vorgerüst
Coilbox = Haspelbox

Shear = Scherer
Finishers = Fertigerüst

Bild A.4-11: Haspelbox Anordnung
[EUROFER HR]

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Verminderter Energieverbrauch.
- Geringere Walzkraft ist erforderlich (weil die Temperatur im Einsatzmaterial höher und gleichmäßiger ist).

Anwendungsbereich:

- Auslaufrollgang des Vorwalzwerkes.
- Neue und bestehende Warmwalzwerke für Flachprodukte.

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

In einigen Fällen können Coilkästen die maximale Walzwerksproduktion begrenzen. [Com HR]

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

A.4.1.7.2 Haspelofen

Beschreibung:

Haspelöfen wurden zusätzlich zu Coilkästen entwickelt, um im Falle von längeren Walzunterbrechungen die Coils wieder auf Walztemperatur zu bringen und wieder in den Walzprozess einzubringen. Hierdurch wird die Ausbringung erhöht, die Temperaturverluste minimiert, und Unterbrechungen von bis zu zwei Stunden können überbrückt werden.

Wärm- und Kühltemperaturmodelle bestimmen unter Berücksichtigung des Temperaturprofils zu Beginn der Erwärmung den richtigen Erwärmungszyklus für jedes Coil. Dieses Profil wird aus Daten des Walzwerkscomputers über Temperatur des Vorwalzstiches, vor und nach dem Aufhaspeln vergangener Zeit, Bandgröße und Sorte erstellt. Coils die mittels Haspelofen gerettet werden, können zu qualitativ hochwertigem Band gewalzt werden, falls sie binnen zwei Stunden gewalzt werden. Coils, die nach mehr als zwei Stunden gewalzt werden, werden zu Produkten mit ‚nicht-kritischen‘ Oberflächen verarbeitet. (Die Öfen können mit einer Schutzgaseinrichtung versehen werden.)

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Verminderter Energieverbrauch.

Anwendungsbereich:

- In Kombination mit Coilkästen an Vorwalzgerüsten.
- Neue und bestehende Warmwalzwerke für Flachprodukte.

Medienübergreifende Effekte:**Referenzanlagen:****Technische Betriebsdaten:****Wirtschaftliche Betriebsdaten:**

Motivation für die Implementierung: Verbesserte Ausbringung.

Referenzliteratur:**A.4.1.7.3 Hitzeschilde an Schiebebühnen****Beschreibung:**

Um den Temperaturverlust der Vorbänder beim Transport vom Vorwalz- zum Fertigwalzgerüst zu minimieren und die Temperaturdifferenz zwischen Bandanfang und –ende zu reduzieren, kann der Transferrollgang mit Hitzeschildern ausgestattet werden. Dies sind isolierte Abdeckungen, die am Beförderer angebracht werden. In Fällen, in denen die Größe der gewalzten Produkte die Kapazität der Walzstraße erreicht, können die Schilde zu einer geringeren Walzbeschickung führen.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Verminderter Energieverbrauch.
- Reduzierter Temperaturverlust.

Anwendungsbereich:

- Transportrollgang zwischen Vorwalz- und Fertigwalzwerk.
- Neue und bestehende Warmwalzwerke für Flachprodukte.

Medienübergreifende Effekte:**Referenzanlagen:****Technische Betriebsdaten:**

Hitzeschilde an Transferrollgängen beinhalten hohe Instandhaltungskosten, da die Schilde bei Fehlwalzungen schnell beschädigt werden. [Com2 HR]

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung: Verbesserte Ausbringung.

Referenzliteratur:**A.4.1.7.4 Erwärmen der Bandränder****Beschreibung:**

Um die Temperatur der kühleren Bandränder auf das Gesamttemperatur-Niveau zu bringen und um ein gleichmäßigeres Temperaturprofil über die Breite des Bandes zu erzielen, werden Transferrollgänge mit zusätzlichen gasbefeuerter oder induktiven Heizeinrichtungen versehen.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Verminderter Energieverbrauch beim Fertigwalzen.
- Geringere Abnutzung der Arbeitswalzen (weniger Schleifschlämme).

Anwendungsbereich:

- Transportrollgang zwischen Vor- und Fertigwalzwerk.
- Neue und bestehende Warmwalzwerke für Flachprodukte.

Medienübergreifende Effekte:

- Energieverbrauch für die Erwärmung des Randes.

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung: Verbesserte Ausbringung.

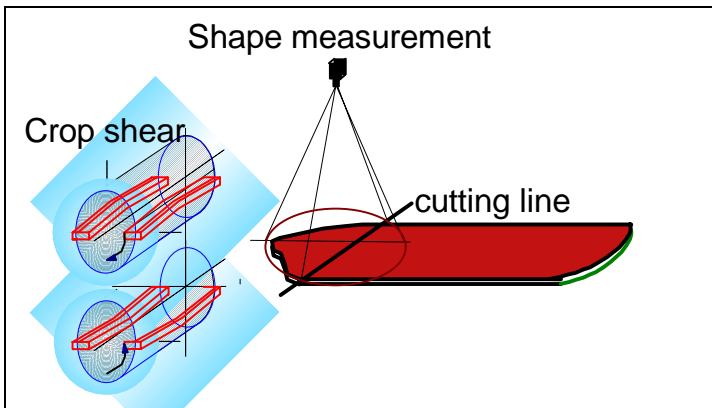
Referenzliteratur:

A.4.1.8 Walzen

A.4.1.8.1 Schopfoptimierungssystem

Beschreibung:

Mit computergesteuerten Digitalkameras (CCD-Kameras) und einer hinter dem Vorwalzwerk installierten Breitenmessvorrichtung wird die tatsächliche Form des Bandanfangs identifiziert. Ein automatisches System stellt sicher, dass lediglich Bandteile außerhalb der rechteckigen Fläche des Vorbandes abgeschnitten werden.



Crop shear = Schopfschere

Shape measurement = Formbestimmung

cutting line = Schnittlinie

**Bild A.4-12: Schopfoptimierungssystem
[EUROFER HR]**

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierte Schrottmenge (Schopfenden).

Anwendungsbereich:

- Eingangsseite des Fertigwalzwerkes.
- Neue und bestehende Warmwalzwerke für Flachprodukte.

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen: Sidmar

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung: Verbesserte Ausbringung.

Referenzliteratur:

A.4.1.8.2 Schmiersystem der Arbeitswalzen

Beschreibung:

Walzöl wird über eine Düse in den Walzspalt gegeben, um die Reibung zwischen Walzmaterial und Walzen zu verringern, damit die Antriebskraft für die Walzen reduziert, die Walzdrücke verringert und die Oberflächenqualität des gewalzten Materials verbessert werden.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Verminderter Energieverbrauch wegen des verminderten Walzdrucks.
- Reduzierte Abnutzung der Walzen (insbesondere im Bereich der Bandränder), dies führt zu einer Standzeitverlängerung der Walzen und zu geringeren Schleifschlammengen.

Anwendungsbereich:

- Fertigwalzgerüst.
- Neue und bestehende Warmwalzwerke für Flachprodukte.

Medienübergreifende Effekte:

- Verunreinigung der Wassersysteme mit Walzöl.

Referenzanlagen: große Anzahl von Anlagen.

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Erhöhte Produktivität des Walzwerkes und erhöhter Beizdurchsatz.

Referenzliteratur:

A.4.1.8.3 (Beschleunigte) Bandkühlung zwischen den Gerüsten

Beschreibung:

Um eine Geschwindigkeitserhöhung der Fertigstraße bei gleichbleibender Endtemperatur zu erreichen, wird das Band zwischen den Walzgerüsten mittels Wassernebel oder Wasservorhängen gekühlt.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Die Bildung von Zunder und Oxiddampf wird unterdrückt.
- verringerte Abnutzung der Arbeitswalzen in nachfolgenden Produktionsschritten und reduzierte Schleifschlammengen.

Anwendungsbereich:

- Zwischen Fertigwalzgerüsten.
- Neue und bestehende Warmwalzwerke für Flachprodukte.

Medienübergreifende Effekte:

- Führt zu Abwasser.

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

A.4.1.8.4 Bandzugkontrolle

Beschreibung:

Üblicherweise werden Schlingenheber eingesetzt, um den Bandzug zwischen den Fertiggerüsten zu kontrollieren. Verschiedene Schlingenspannerdesigns (hydraulische Schlingenspanner, Spannungsmessvorrichtungen/Tensometer) stehen zur Verfügung. Zusätzlich wurden so genannte schlingenlose Technologien entwickelt, aber deren erfolgreicher Betrieb hängt von der Messgenauigkeit der Prozessparameter ab. Verbesserte Schlingensysteme in Kombination mit Computermodellen zur Berechnung des Bandzuges und geeignete elektronische Kontrolleinrichtungen ermöglichen es, unabhängig Spannung und Schlingenhöhe voneinander zu kontrollieren. Hierdurch werden Bandeinschnürungen nach dem Einfädeln und nach Betriebsunterbrechungen vermieden.

Automatische Systeme zur Kontrolle der Bandbreite beim Verlassen der Fertigstraße und/oder beim Eintritt in die Aufwickelvorrichtungen (mit Rückkopplung zu den Computern der Fertigstraße) unterstützen das Bandzugkontrollsystem.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Schrottmenge beim Besäumen wird reduziert, weil Bandeinschnürungen während des Einfädelns und während Betriebsstörungen reduziert werden.

Anwendungsbereich:

- Fertigstraße.
- Neue und bestehende Warmwalzwerke für Flachprodukte (Teil des Walzwerkautomatisierungssystems).

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung: Verbesserte Ausbringung.

Referenzliteratur:

A.4.1.8.5 Bandprofil- und Planheitskontrolle

Beschreibung:

Das Querschnittprofil und die Planheit des Warmbandes sind von großer Bedeutung für die nachfolgenden Prozessschritte und hängen von einer Reihe von Betriebsbedingungen inklusive der Stichfolge ab.

Generelle Zielsetzung der Bandprofil- und Planheitskontrolle ist es, das gewünschte Bandprofil zu erzielen, ohne die Toleranzen bei der Planheit zu überschreiten. Bei ihrer Anwendung in Warmwalzwerken werden Bandprofil- und Planheitskontrollsysteme gewöhnlich entworfen, um die folgenden Ziele zu erreichen:

- Bandwölbungskontrollbereich von ungefähr 0 - 75 μm .
- Bandwölbungstoleranzen.
- Bandplanheit von ungefähr 10 I-Einheiten (I-Einheit: $\Delta L/L = 10^{-5}$ m).
- Verringerung der Bandkantenschärfung.

Pro Walzstich sind nur gewisse maximale Veränderungen im Verhältnis von Bandwölbung und Dicke möglich, um eine gute Bandplanheit sicherzustellen; ansonsten entstehen Fehler in der Planheit, bekannt als 'Flatness Deadband'. Verschiedene technische Lösungen wurden entwickelt, um eine optimale Einstellung von Bandprofil und Planheit zu erreichen:

- Biegesysteme für Arbeits- und Stützwalzen.
- verstellbare, ballige Walzen mit flexiblem Walzenkörper.
- verstellbare, ballige Walzen mit flexiblem Rand.
- kreuzende/schrägstehende Walzen.
- Axial versetzte nicht-zylindrische Walzen
- Axial versetzte zylindrische Walzen.
- Automatische Walzspaltkontrolle.

In Warmwalzwerken sind die einzelnen Walzgerüste normalerweise mit Walzenbiegevorrichtungen versehen, die entweder nach außen oder nach innen gewölbt oder beides zugleich sind. Reicht die Biegevorrichtung nicht aus, um die gewünschte Wölbung zu erzielen, können die Walzgerüste mit zusätzlichen Stellantrieben, wie CVC-Walzen, UPS-Walzen, sich kreuzenden Walzen u.a. versehen werden. Ein Computermodell, manchmal mit neuronalen Netzwerken, errechnet unter Einbeziehung der Walzendurchbiegung aufgrund der erhöhten Temperatur die erforderlichen Profil- und Planheitsparameter, um so die gewünschte Bandwölbung und Planheit zu erzielen.

Nach dem Walzgerüst sind Profilmesseinrichtungen installiert, um die tatsächliche Bandwölbung zu kontrollieren. Die ermittelte Wölbung wird mit dem Sollwert verglichen. Entsprechend der Abweichungen werden die notwendigen Änderungen der aufzubringenden Walzenbiegekraft bestimmt. Planheitskontrollsysteme führen zu nahezu konstanten Verhältnissen von Bandwölbung zu Dicke. Einrichtungen zur Formbestimmung sind entweder am Ende der Fertigstraße oder zwischen den Walzgerüsten installiert, um die Planheit zu kontrollieren. Festgestellte Planheitsfehler dienen wiederum der Einstellung der Walzenbiegekräfte.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierter Schrottanfall.

Anwendungsbereich:

- Fertig- und Blechwalzwerk.
- Neue und bestehende Warmwalzwerke für Flachprodukte (Teil des Walzwerk-automatisierungssystems).

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung: Verbesserte Ausbringung.

Referenzliteratur:

A.4.1.8.6 Kühlung der Arbeitswalzen

Beschreibung:

Bei Walzgerüsten werden die verschiedensten Wasserdüsentypen und Sprühkopfanordnungen zur Kühlung der Arbeitswalzen eingesetzt. Dies ist wichtig, um Beschädigungen an und Risse in den Walzen zu vermeiden, was wiederum weniger Schleifschlämme und Abfall bedeutet, und es verringert die Zunderbildung.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierte Zunderbildung.
- Reduzierte Walzenabnutzung und reduzierter Anfall an Schleifschlamm.

Anwendungsbereich:

- Vor-, Fertig- und Blechwalzwerk.
- Neue und bestehende Warmwalzwerke für Flachprodukte.

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

A.4.1.8.7 Automatisierung der Fertigwalzstraße (Prozess- und Basisautomation)

Beschreibung:

Durch den Einsatz von Prozesscomputern in der Produktionsplanung und der Steuerung von Öfen und Vorwalzwerken und durch angemessene Kontrollschleifen (Basisautomation Stufe I), können hochqualitative Produkte erzeugt werden.

Falls es zu kurzen Walzunterbrechungen kommt, erlauben installierte flexible Softwareprogramme, den Stichplan noch bis zum letzten Moment (kurz vor Eintritt des Bandes ins erste Walzgerüst) zu ändern

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierter Schrottanfall bei kurzen Walzunterbrechungen.

Anwendungsbereich:

- Fertigwalzstraße.
- Neue und bestehende Warmwalzwerke für Flachprodukte.

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung: Verbesserte Ausbringung.

Referenzliteratur:

A.4.1.8.8 Reduzierung der diffusen Emissionen/Entfernen von Oxidpartikeln

Beschreibung:

Während des Walzens werden Oxidpartikel freigesetzt. Diese luftgetragenen Teilchen werden hauptsächlich am Austragsende der Walzgerüste, wo die Geschwindigkeit der Walzgerüste am höchsten ist, als diffuse Emissionen emittiert. Diese können durch **Wassersprühnebel** unterdrückt oder mit Hilfe von **Absaugsystemen** (Absaughauben, Entstaubungshauben, Absaugleitungen) entfernt werden.

Wassersprühnebel

Mit dem Sprühwasser werden die unterdrückten Oxide in die Abflussrinne des Rollgangs gespült und von dort weiter in die Abwasserbehandlung, wo sie in Absetzbecken oder Filtern zurückgewonnen werden.

Absaugsysteme

Eine andere Methode zur Reduzierung der Oxidemissionen ist die Installation von Absaugsystemen, bei denen Entstaubungshauben zwischen den einzelnen Walzgerüsten (im Wesentlichen hinter den letzten drei Fertigerüsten) installiert werden, um Staub und Oxide zu erfassen. Über Absaugleitungen wird das Staub-Oxid-Gemisch abgezogen und Gewebefiltern oder Nassabscheidern zugeführt. Abgeschiedener Staub und Oxide werden mit Schneckenförderern in Auffangkübel befördert. In integrierten Stahlwerken werden abgeschiedener Staub und Oxide rezirkuliert.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Diffuse Staubemissionen werden reduziert.

Anwendungsbereich:

- Fertigwalzwerke.
- Neue und bestehende Warmwalzwerke für Flachprodukte.

Medienübergreifende Effekte:

- Einsatz von Wassersprühnebeln führt zu Abwasser, die Oxide müssen aus dem Abwasser abgeschieden werden.
- Trockene Systeme (wie Absaugeinrichtungen/Gewebefilter) verbrauchen Energie, aber haben den Vorteil, dass die abgeschiedenen Oxide nicht vom Abwasser getrennt werden müssen und dass der abgeschieden Staub direkt intern verwertet werden kann. [Com2 HR]

Referenzanlagen:

Wassersprühnebel WSM Avilés, Aceralia; Sidmar, Hoogovens

Absaugsysteme Voest Alpine

Technische und wirtschaftliche Betriebsdaten:

| | | Staubemission [mg/m³] | Kapazität [Mt/a] | Kosten EURO '000 |
|----------|--|---|-----------------------------|-----------------------------|
| a | Wassersprühnebel | | | IK: 50 |
| a | Hauben und Schlauchfilter¹ | < 50 | 3 | IK: 280 |

a: [CITEPA], BAT-Wert der Luft-BAT-Note
IK: Investitionskosten

Tabelle A.4.14: Erreichte Emissionswerte und Betriebsdaten für Oxidabscheidsysteme

Beispiel Wassersprühnebel:

Am letzten Walzgerüst einer Fertigstraße wurden Wassersprühnebel installiert. Die Vorrichtung besteht aus sechs Düsen im oberen und acht Düsen im unteren Teil des Walzgerüsts. Das Wasser wird mit 22 l/min und einem Druck von 8 bar versprüht. Der Gesamtwasserfluss des Sprühsystems beträgt 35 m³/h. Die im Jahr 1994 angefallenen Kosten wurden mit 50.000 ECU angegeben.

| Probenentnahmestelle | Staubkonzentration | |
|-----------------------------|---------------------------|-------------------------|
| | Ohne Sprühnebel | Mit Sprühnebel |
| Probendauer: 3 h | | |
| Über Fertigwalzwerk | 6,02 mg/Nm ³ | 2,35 mg/Nm ³ |
| Dach | 2,77 mg/Nm ³ | 0,63 mg/Nm ³ |

Tabelle A.4.15: Typische Reduktion der diffusen Emissionen durch Wassersprühnebel [Input-HR-1]

Das Messverfahren entsprach keinen Standards, da die Emissionen mehr oder weniger diffus waren. Die Probenentnahmestellen wurden danach ausgewählt, woher die Emissionen kamen. Hierbei wurde die Absaugung der Werkshalle berücksichtigt, da es keine gut definierten Ströme gab.

Beispiel Absaugsystem:

In [Input-HR-1] wurden Investitionskosten von EUR 1 Mio. (Voest) gemeldet. Andere Quellen berichten [EUROFER HR] Investitionskosten von ungefähr ECU 1,45 Mio. und Betriebskosten von ECU 0,15 Mio./t für die Absaugung an einer Fertigstraße, wobei Schlamm- und Staubentsorgung/Deponierung nicht eingeschlossen waren.

Motivation für die Implementierung: Reduktion von Eisenoxidemissionen. [Input-HR-1]

Referenzliteratur:

A.4.1.8.9 Vermeidung von Verunreinigung mit Kohlenwasserstoffen

Beschreibung:

Die Verminderung von Öl- und Schmierstoffverlusten ist eine Vorsorgemaßnahme, um die Verunreinigung von Wasser und darin enthaltenem Zunder zu verhindern. Der Einsatz von modernen Lagern und Lagerdichtungen für Arbeits- und Stützwalzen sowie die Installation von Leckagemeldern an den Schmierstoffleitungen (Druckkontrollausrüstungen, z.B. an hydrostatischen Lagern) können den Kohlenwasserstoffgehalt (Öl) im Zunder und im Abwasser und den Ölverbrauch um 50 bis 70 % reduzieren. [EUROFER HR]

Verunreinigtes Wasser aus der Dänage verschiedener Verbraucher, d.h. hydraulischer Anlagen, sollte gesammelt und in Zwischentanks gepumpt werden. Nach der Trennung von Wasser und Altöl kann letzteres als Reduktionsmittel im Hochofen eingesetzt oder außerhalb des Werkes recycelt werden. Das abgetrennte Wasser wird entweder in der Abwasserbehandlungsanlage weiter gereinigt oder in Aufbereitungsanlagen durch Ultrafiltration oder Vakuumverdampfer nachbehandelt. [Com2 HR]

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Vermeidung der Öl-/Kohlenwasserstoff-Kontamination von Wasser und Zunder.
- Reduzierte Menge an ölhaltigem Zunder.

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen im Falle wesentlicher Umbaumaßnahmen (weniger einsetzbar bei älteren Anlagen).

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

A.4.1.8.10 Hydraulische Bandaufwickler mit Kontrollsystem

Beschreibung:

Beim konventionellen Aufhaspeln ist das Band während mindestens drei Umdrehungen des Dorns in Kontakt mit den Bandandrückwalzen. Diese Bereiche des Warmbandes müssen vor der Weiterverarbeitung im Kaltwalzwerk entfernt werden.

Hydraulisch betriebene Haspler mit eingebautem Kontrollsystem heben die Bandandrückwalzen, durch Sensoren gesteuert, automatisch an, wenn der Bandanfang die jeweilige Walze passiert.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Die Menge an Schopfenden im nachfolgenden Prozess wird reduziert.

Anwendungsbereich:

- Warmbandwerk.
- Neue und bestehende Warmwalzwerke für Flachprodukte.

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung: Verbesserte Ausbringung.

Referenzliteratur:

A.4.1.8.11 Formkontrolliertes Walzen / Querschnittkontrolle

Beschreibung:

Beim herkömmlichen Blechwalzen findet, durch die Beibehaltung einer konstanten Blechdicke bei jedem Walzstich eine gewisse Verformung statt. Der Querschnitt des Bleches bleibt nicht rechteckig.

Durch formkontrolliertes Walzen entstehen Querschnittsverjüngungen oder Hundeknochenprofile. Unterstützt durch Messungen (Belastung oder Form) wird das richtige Maß an Verjüngung oder Hundeknochenbildung errechnet und an das Walzrollenadjustiersystem gemeldet. Die Querschnittkontrolle wird meistens zusätzlich zu einer automatischen Walzspaltkontrolle eingesetzt. Der Begriff "formkontrolliertes Walzen oder Querschnittkontrolle" umfasst diverse Techniken, die in den letzten Jahren entwickelt wurden. Allen ist gemeinsam, dass Bleche, die mit variabler Dicke in den Zwischenwalzschritten erzeugt werden, am Ende nahezu rechteckige Blechquerschnitte aufweisen und so der Schrottanfall beim Besäumen verringert wird.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierte Schrottmenge.

Anwendungsbereich:

- Blechwalzwerk.
- Neuanlagen und mit Einschränkungen bestehende Anlagen.

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung: Verbesserte Ausbringung.

Referenzliteratur:

A.4.1.8.12 Prozessgekoppelte Wärmebehandlung (beschleunigte Kühlung)

Beschreibung:

Hinter Walzgerüsten werden die verschiedensten Kühleinrichtungen (z.B. Wasservorhänge, Wasserkissen usw.) eingesetzt. Durch die Kontrolle des Kühlwasservolumenstroms unter Berücksichtigung der Feinblechtemperatur können Wärmebehandlungen, wie Normalisieren oder Abschrecken, in einem durchgeführt werden.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Verminderter Energieverbrauch und verminderte Emissionen aus nachfolgenden Wärmebehandlungsöfen.

Anwendungsbereich:

- Blechwalzwerk.
- Neuanlagen und mit Einschränkungen bestehende Anlagen.

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

A.4.1.8.13 Thermo-mechanisches Walzen

Beschreibung:

Während des thermo-mechanischen Walzens werden die Eigenschaften von warmgewalzten Blechen und Formstahl so beeinflusst, dass die Notwendigkeit von nachfolgenden Wärmebehandlungen minimiert wird. Brammen oder Blöcke/Vorprofile aus den Wärmöfen werden zunächst auf eine Zwischendicke gewalzt. Während einer nachfolgenden Haltezeit (während der ggf. auch eine Wasserkühlung erfolgen kann) kühlt das Walzgut auf die gewünschte Temperatur ab, um dann fertiggewalzt zu werden. Thermo-mechanisches Walzen erzeugt technologische Werkstoffeigenschaften, die normalerweise mit kleineren Korngrößen verbunden sind, aber mit weniger Legierungszusätzen und ohne oder mit reduziertem Aufwand für nachfolgende Wärmebehandlungen (wie Glühen).

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Verminderter Energieverbrauch.
- Reduktion von Emissionen aus der Wärmebehandlung.

Anwendungsbereich:

- Blech- und Formstahlwalzwerke.
- Neuanlagen und bestehende Anlagen, vorausgesetzt ausreichende Walzkraft steht zur Verfügung. [Com HR]

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

A.4.1.9 Kühlstrecke

A.4.1.9.1 Optimierte Wasserpumpen für Wasservorhänge

Beschreibung:

→ Es wurden keine Beschreibung und keine technischen Informationen eingereicht.

A.4.1.10 Nachgeschaltete Blechproduktion

A.4.1.10.1 Staubabscheidung beim Egalisieren (Richten)

Beschreibung:

Durch die Biegung des Bleches beim Richten platzt Zunder von der Bandoberfläche ab, und diffuse Staubemissionen entstehen. Es können Absaughauben installiert werden, die die Luftschadstoffe in der Nähe der Richtwalzen erfassen und über Rohrleitungen normalerweise mit Gewebefiltern ausgestatteten Filteranlage zuführt. [Com HR]

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduktion von diffusen Staubemissionen.

Anwendungsbereich:

- Abscher- und Umwickelanlagen
- Neuanlagen für Weiterverarbeitung von Flachprodukten.

Medienübergreifende Effekte:

- Entstehung von Abfall.
- Abgeschiedener Staub wird ins Stahlwerk zurückgeführt.
- Erhöhter Energieverbrauch. [Com2 HR]

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

A.4.1.11 Walzendreherei

A.4.1.11.1 Gute Betriebspaxis in Walzendrehereien ('Good Operational Practice')

Beschreibung:

Einsatz von Lösungsmitteln

- So weit die technischen Anforderungen an die Sauberkeit es erlauben, sollte Entfettung auf Wasserbasis durchgeführt werden.
- Beim Einsatz von organischen Lösungsmitteln sollte nicht-chlorierten Lösungsmitteln der Vorzug gegeben werden.

Abfälle

- Das aus den Walzenritzeln entfernte Fett wird gesammelt und ordnungsgemäß (z.B. durch Verbrennung) entsorgt.
- Schleifschlamm wird mit Magnetabscheidern behandelt, um Metallpartikel zu entfernen, die dann in den Stahlerzeugungsprozess zurückgeführt werden.
- Mineralische Reststoffe von Schleifscheiben werden deponiert.
- Stahl- und Eisendrehspäne werden in den Stahlerzeugungsprozess zurückgeführt.
- Abgenutzte Schleifscheiben werden deponiert.
- Abgenutzte Walzen, die nicht wieder aufgearbeitet werden können, werden in den Stahlerzeugungsprozess zurückgeführt oder an den Hersteller zurückgegeben.
- Kühlflüssigkeiten und Schneidemulsionen werden zwecks Trennung von Öl und Wasser behandelt. Ölhaltige Reststoffe werden ordnungsgemäß (z.B. durch Verbrennung) entsorgt.
- Wasser aus der Kühlung, der Entfettung und der Emulsionsaufarbeitung wird in der Abwasserbehandlungsanlage des Warmwalzwerkes zurückgewonnen.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Allgemeine Reduktion der Umwelteinflüsse.

Anwendungsbereich:

- Neue und bestehende Walzendrehereien.

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

A.4.1.12 Wasserbehandlung

A.4.1.12.1 Reduzierung des Wasserverbrauchs und der Einleitungsmengen

Beschreibung:

Einführung von halbgeschlossenen und geschlossenen Wasserkreisläufen mit möglichst geringen Ableitungsmengen. Weitere Beschreibung siehe Kapitel A.2.1.15.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduktion der Abwassermenge und der Schadstoffeinleitung.

Anwendungsbereich:

- In einigen Fällen, dann nämlich, wenn nicht genügend Platz zur Verfügung steht, um eine voll ausgerüstete Wasserbehandlung zu ökonomisch vertretbaren Kosten zu installieren, kann eine Umrüstung von bestehenden, nassen Anlagen (Durchlaufanlagen) zu Anlagen mit halbgeschlossenen oder geschlossenen Kreisläufen unmöglich sein.

Medienübergreifende Effekte:

- Erhöhter Energieverbrauch und Verbrauch von Chemikalien.
- Anfall von Abfall (Schlamm).

Referenzanlagen:

Halbgeschlossenen:

Geschlossen: Stahlwerke Bremen, ...

Technische Betriebsdaten:

Tabelle A.4-16 zeigt Emissionswerte, die mit halbgeschlossenen und geschlossenen Wasserkreisläufen erzielt werden können. Zum Vergleich werden auch die entsprechenden Werte für offene Systeme angegeben.

| Parameter | Offener Kreislauf | Halb geschlossener Kreislauf | Geschlossener Kreislauf |
|---|-------------------|------------------------------|-------------------------|
| Schwebstoffe (SS) | ≤ 40 mg/l | ≤ 40 mg/l | ≤ 40 mg/l |
| Spezifische Schwebstoffemission | ca. 800 g/t | ca. 480 g/t | 0 - 40 g/t |
| Wasserverbrauch | 100 % | ca. 60 % ¹ | ca. 5 % ¹ |
| CSB (O ₂) | ≤40 mg/l | ≤ 40 mg/l | ≤ 40 mg/l |
| Spezifische CSB-Emission | ca. 800 g/t | ca. 480 g/t | ca. 38 g/t |
| Kohlenwasserstoffe (KW) (bezogen auf Mineralöl) | ≤ 5 mg/l | ≤ 5 mg/l | ≤ 5 mg/l |
| Spezifische KW-Emission | ca. 100 g/t | ca. 60 g/t | ca. 5 g/t |

Bemerkungen: Datenquelle [EUROFER HR]. Bezogen auf eine Produktion von ungefähr 3,0 Mt. Abwasserbehandlung besteht aus einer Kombination von verschiedenen Maßnahmen, wie im folgenden Kapitel beschrieben (keine näheren Informationen verfügbar).
¹ Verglichen mit einem offenen Kreislauf, Absolutwerte für Wasserverbrauch sind abhängig von der jeweiligen Anlagensituation.

Tabelle A.4.16: Typische erreichbare Ablaufwerte für verschiedene Abwasserbehandlungssysteme

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

| Abwasserbehandlung | Investitionskosten | Betriebskosten | Wasservolumenstrom/ -verbrauch |
|---|----------------------|------------------|--|
| Offener Kreislauf | ECU 9,4 – 14,4 Mio. | ECU 0,5 – 0,65/t | 4000 m ³ /h |
| Halbgeschlossener Kreislauf | ECU 13,0 – 14,5 Mio. | ECU 0,6 – 1,15/t | 2500 m ³ /h |
| Geschlossener Kreislauf | | | m ³ /h |
| •mit Kühlturm | ECU 25,0 - 40,0 Mio. | ECU 1,45/t | zusätzlicher Wasserverbrauch (Kühlturm) und/oder große Mengen Kühlwasser für Wärmetauscher |
| •mit Wärmetauscher | ECU 43,2 Mio. | ECU 1,6 – 1,75/t | |
| Bemerkungen: Datenquelle [HR]. Bezogen auf eine Produktion von ungefähr 3,0 Mt warmgewalzter Stahl pro Jahr. Investitionskosten ohne Kosten für Grunderwerb und Werkstätten, aber inklusive notwendiger Infrastruktur. Betriebskosten sind lediglich typische Beispiele; Schlamm- und Staubentsorgung nicht berücksichtigt. | | | |

Tabelle A.4.17: Geschätzte Kosten für verschiedene Abwasserbehandlungssysteme

Motivation für die Implementierung:**Referenzliteratur:****A.4.1.12.2 Behandlung von öl- und zunderhaltigem Prozesswasser****Beschreibung:**

Zunder- und ölhaltiges Abwasser aus Warmwalzwerken wird - oft zusammen mit dem Abwasser aus Stranggussanlagen - durch eine Abfolge von unterschiedlichen Reinigungsprozessen (z.B. Zundergruben, Absetzbecken, Zyklonen, Filtrationen usw.), die ein ziemlich komplexes Abwasserbehandlungssystem bilden, gereinigt. Die erste Stufe ist normalerweise eine Zundergrube, in der der Grobzunder durch Sedimentation abgetrennt wird. Es folgen diverse sekundäre Reinigungsstufen oder Feinreinigungen, die darauf abzielen, das Öl und den verbleibenden Zunder abzutrennen und abzuscheiden.

Für eine detaillierte Beschreibung der einzelnen Behandlungseinrichtungen s. Kapitel D.9.1.

Da es zahllose Möglichkeiten für die Kombination der einzelnen Reinigungseinrichtungen gibt, wird die Behandlung von öl- und zunderhaltigem Prozesswasser anhand von Beispielen von Behandlungsanlagen, die in Warmwalzwerken installiert sind, dargestellt.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduktion der Schadstoffeinleitung, insbesondere von Schwebstoffen, Öl, Fett usw.

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen.

Medienübergreifende Effekte:

- Öl und Schlamm fallen als Abfall bei der Abwasserbehandlung an. [Com D]

Referenzanlagen:

Stahlwerke Bremen (D), SSAB (S), BSW (D).

Technische Betriebsdaten:**Beispiel A: SSAB**

Der größte Teil des Zunders und des Öls wird in zwei Zundergruben in der Nähe des Walzwerkes abgetrennt. Die Wasserbehandlungsanlage hat drei Becken für die Schwerkraftabscheidung von Zunder und die Oberflächenabscheidung von Öl und Fett. Die Endreinigung wird in 10 Sandfiltern durchgeführt. Die Menge des im Kreislauf geführten Wassers wurde in den letzten Jahren schrittweise erhöht, so dass die Ableitungsmenge nun unter 200 m³/h liegt (früher: 3500 m³/h, Kreislaufführung ungefähr >95 %). Zusätzlich wurden Primärmaßnahmen zur Reduktion von Leckagen von Fett, Schmierstoffen und Hydraulikölen der Maschinen durchgeführt. Schläuche wurden ersetzt, bessere Verbindungsstücke eingesetzt und es werden Routineinspektionen durchgeführt. [SSAB]

Die erreichten Ablaufwerte sind: 0,4 mg/l für Öl (0,7 t/a) und 3,8 mg/l für Schwebstoffe (6t/a) (Basisjahr 1994, Monatsmittelwert?) [SSAB]

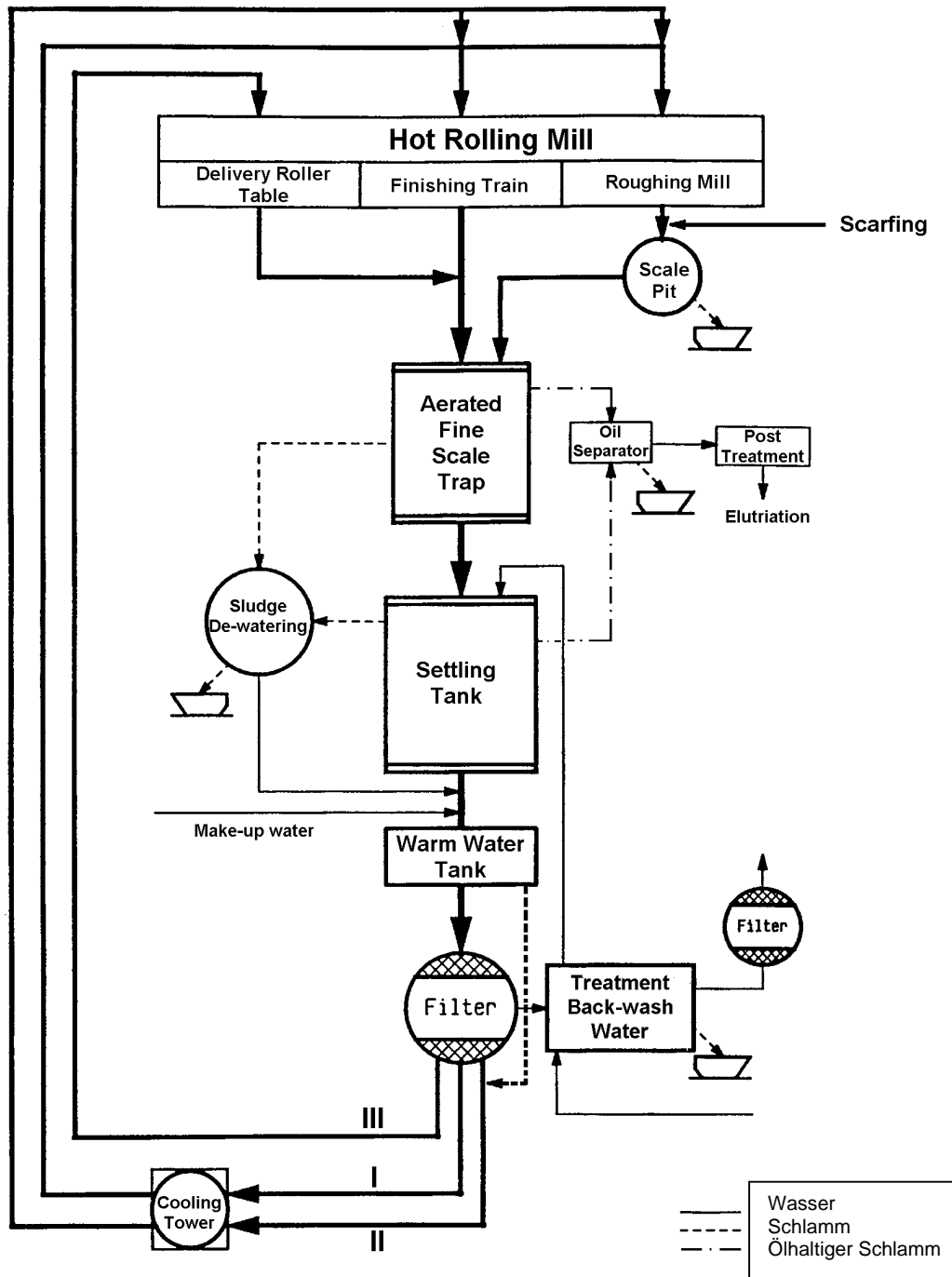
Beispiel B: Stahlwerke Bremen

Bild A.4-13 zeigt den Wasserkreislauf und die Wasserbehandlungsanlage der Stahlwerke Bremen. Die Anlage behandelt einen durchschnittlichen Wasserstrom von 18.000 m³/h; etwa 3.500 m³/h davon stammen aus dem Vorwalzwerk und 14.500 m³/h aus der Fertigstrasse (inklusive Wasser vom Auslaufrollgang, des Hasplers und der Dampfabsaugung). Der Grobzunder des Vorwalzwerks wird in Zundergruben aus dem Prozesswasser abgeschieden, bevor es zusammen mit dem Abwasser der Fertigstrasse in belüfteten Feinzunderfängen, gefolgt von Absetzbecken, weiterbehandelt wird. Bevor das Wasser rezirkuliert und in verschiedene Qualitätsströme aufgeteilt wird, wird es noch in Sandfiltern gereinigt. Diese bestehen aus drei Gruppen von Druckfiltern. Bei voller Auslastung der Produktionskapazität beträgt die Filtergeschwindigkeit 21,4 m/h. Die reduzierten Konzentrationen für Schwebstoffe, Eisen und Kohlenwasserstoffe zeigt Tabelle A.4.18. [Dammann], [UBA-Kloechner-82]

| Substanz | Zundergrube, belüfteter Feinzunderfang, Absetzbecken | Sand-/Kiesfilter | | |
|--------------------|--|----------------------|-----------|-----------|
| | Ablauf | Einlauf ¹ | Ablauf | Reduktion |
| | [mg/l] | [mg/l] | [mg/l] | [%] |
| Schwebstoffe | 40 – 70 | 36 | 3,5 ~ 3,8 | 90 |
| Eisen | 10 – 20 | 7,7 | 0,85 | 90 |
| Kohlenwasserstoffe | 1 - 2 | 1,7 | 0,5 ~ 0,6 | 65 |

Bemerkung: Datenquelle [UBA-Kloechner-82]
¹ durchschnittliche Einlaufkonzentration

Tabelle A.4.18: Schadstoffkonzentration im Wasserkreislauf



Delivery Roller Table = Auslaufrollgang

Finishing train = Fertigstrasse

Roughing Mill = Vorwalzwerk

Scarfig = Flämmen

Scale Pit = Zundergrube

Aerated Fine Scale Trap = belüfteter Feinzunderfang

Oil Separator = Ölabscheider

Post Treatment = Nachbehandlung

Elutriation = Abschlammung

Sludge De-watering = Schlammentwässerung

Settling Tank = Absetzbecken

Make-up Water = Frischwasserzugabe

Warm Water tank = Warmwassertank

Treatment Back-wash Water = Behandlung von Rückspülwasser

Cooling Tower = Kühlturm

Strom I: 4600 m³/h für Maschinenkühlung (höchste Qualität, Öl < 10 mg/l)

Strom II: 7400 m³/h Vor- und Fertigwalzwerk (mittlere Qualität, Öl ~15 mg/l)

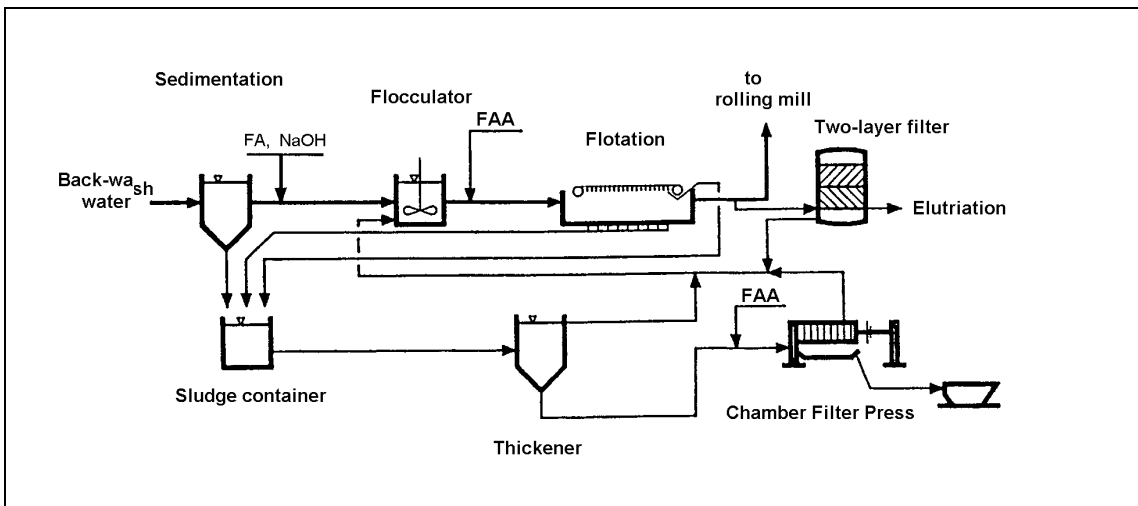
Strom III: 6000 m³/h Auslaufrollgang (geringste Qualität, Öl < 20 mg/l)

Bild A.4-13: Beispiel eines Wasserkreislaufes für ein Warmwalzwerk
[UBA-CS-8007]

Um Verdampfungsverluste und Abschlammwasser zu ersetzen, wird Wasser aus der LD-Anlage oder – im Falle von Produktionsunterbrechungen – grobgefiltertes Flusswasser dem System zugeführt. Die Menge des Abschlammwassers, das ausgeschleust werden muss, um eine Aufsalzung zu vermeiden, wird durch den Einsatz des Wassers zum Rückspülen von Filtern und durch den teilweisen Einsatz in der Schlackengranulation minimiert. [Dammann], [UBA-Kloekner-82]

Beim Rückspülen der Filter fallen ca. 750 m³/h an, die wie in Bild A.4-14 gezeigt, behandelt werden. Ungefähr 92 % der Feststoffe werden im Sedimentationschritt abgeschieden, die verbleibenden Schwebstoffe (ca. 50 mg/l) und die Kohlenwasserstoffe (durchschnittlich 1,5 mg/l) mittels Ausflockung und Flotation behandelt. Danach wird das Wasser in den Wasserkreislauf zurückgegeben. Der auszuschleusende Teil wird in Zwei-Schicht-Filtern gereinigt. Die Konzentrationen von Schwebstoffen und Kohlenwasserstoffen liegen weit unter den behördlich festgelegten Werten (10 mg/l SS und 1 mg/l KW). Die erreichten Emissionswerte sind in Tabelle A.4-19 aufgeführt.

Um den Kreislauf aufrechtzuerhalten, werden Biozide, Korrosionshemmer und Dispersionsmittel zugegeben. Falls notwendig wird (z.B. einmal täglich) eine Stoßchlorierung durchgeführt.



Sedimentation = Sedimentation
 Flocculator = Ausflocker
 to rolling mill = zum Walzwerk
 Two-layer filter = 2 Schichtfilter
 Elutriation = Abschlammung
 Chamber Filter Press = Kammerfilterpresse

Thickener = Eindicker
 Sludge container = Schlammkontainer
 Back-wash water = Rückspülwasser
 FA = Flockungsmittel
 FAA = Filtrationshilfsmittel

Bild A.4-14: Behandlung von Rückspülwässern
 [UBA-CS-8007]

| Substanz | Konzentration [mg/l] | Probenart | Messungen in 1998 Betreiber/Behörde |
|--------------|----------------------|--------------------------|-------------------------------------|
| Fe | 0,13 | Qualifizierte Stichprobe | 12/6 |
| Öl | < 0,1 | Qualifizierte Stichprobe | 12/6 |
| Schwebstoffe | < 3 | Qualifizierte Stichprobe | 12/6 |
| Cr | < 0,01 | Qualifizierte Stichprobe | 12/6 |
| Ni | 0,02 | Qualifizierte Stichprobe | 12/6 |
| Zn | 0,03 | Qualifizierte Stichprobe | 12/6 |

Bemerkung: Datenquelle: Senator für Bau und Umwelt Bremen. Anlage: Stahlwerke Bremen.
 Mittelwerte der qualifizierten Stichproben von 1998. Abwasservolumen: 1620404 m³

Tabelle A.4.19: Ablaufkonzentrationen der Behandlung von Rückspülwässern
 [Com2 D]

Beispiel C: SIDMAR

Der bei Sidmar installierte Wasserkreislauf besteht im Wesentlichen aus drei Systemen: einem 3-bar-System zur Kühlung der Stützwalzen, des Rollgangs und der Motoren; einem 12-bar-System zur Kühlung der Arbeitswalzen und Speisung des Pumpensystems der Entzunderung sowie einem 150-bar-System zur Entzunderung am Ofenausgang, im Vorwalz- und im Fertigwalzwerk. Der Gesamtwasserdurchfluss beträgt bis zu 13.000 m³/h.

Öl- und zunderhaltiges Wasser des 150-bar-Systems wird in einem ersten Schritt in Zundergruben gereinigt, gefolgt von Schwerkräftenfiltern. Das Wasser des Vorwalzwerks enthält hauptsächlich Grobzunder, weniger als 20 % der verbrauchten Öl- und Fettmenge und muss nicht gekühlt werden. Es kann ohne weitere Behandlung im 3-bar-System wiederverwendet werden. Das Wasser aus der Fertigstraße enthält Feinzunder und mehr als 80 % der verbrauchten Öl- und Fettmenge. Nach der Dekantierung und nach den Sandfiltern muss dieses Wasser gekühlt werden, bevor es im 3-bar-System eingesetzt werden kann. Das wiederverwendete Wasser aus den Rinnen enthält weniger als 5 mg/l Schwebstoffe und weniger als 0,2 mg/l Kohlenwasserstoffe.

Aufgrund von Verdampfungsverlusten und hohen Gehalten an Na, Cl etc., müssen etwa 500 m³/h Frischwasser, das aus dem Kaltwalzwerk stammt, zugeführt werden. Das Abschlämmwasser wird im Stahlwerk eingesetzt.

Die Rezirkulationsrate des beschriebenen Systems beträgt mehr als 95 %.

Der Wirkungsgrad einer Abwasserbehandlung und damit die emittierte Schadstoffmenge hängen u.a. von der Kombination der individuellen Reinigungsstufen ab. Tabelle A.4-20 listet weitere Beispiele von Wasserbehandlungssequenzen und die hierbei erzielten Emissionswerte auf.

| Ergebnisse der Abwasserbehandlung | | |
|--|---|--|
| Vor Behandlung | Behandlung | Nach Behandlung [mg/l] |
| Öl/Fett: 10 -200 mg/l 0,7 - 2,73 kg/t Schwebstoffe (SS): 120 – 2000 mg/l 0,13 - 4,57 kg/t | Beispiel E Sedimentation + Flockung, Flotation + Sandfilter | Öl: 50 SS: 50 |
| | Beispiel F Sedimentation + Flockung + Kühlung + Sandfilter | SS: < 10 Öl: <5 Fe: 12 Ni, Cr, Cu, Zn, Pb, Cd: < 0,1 |
| | Beispiel G Sedimentation + Flockung + Kühlung + Magnetfiltration ¹ | Reduktion: SS: 90 % (bis auf 3 - 9 mg/l) Öl: 50 - 90 % |
| | Beispiel B' Sedimentation + belüftete Zunderentfernung + Flotation + Sandfilter, Abschlämmung: biologische Nachreinigung | Reduktion: SS (>63 µm): > 99 % 31 < SS <63 µm): 20 - 80 %: |
| | Beispiel H Zyklone, Absetzbecken, Sandfilter, Kühltürme | Öl: 50 (= 20 g/t) SS: 50 (= 20 g/t) COB: 100 |
| Bemerkung: Datenquelle [EC Haskoning] ¹ Konzentration vor Behandlung: 30 - 100 mg Schwebstoffe/l | | |

Tabelle A.4.20: Schadstoffreduktion bei verschiedenen Abwasserbehandlungen

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

A.4.1.12.3 Kühlwasserbehandlung

Beschreibung:

Um geschlossene Kühlkreisläufe betreiben zu können, muss das Wasser rückgekühlt und behandelt werden.

Gekühlt wird entweder durch Verdampfung in Kühltürmen oder mittels Wärmetauscher. In druckgekühlten Gegenstrom-**Kühltürmen** wird das zu kühlende Wasser auf Gitter in den Kühlturmzellen gesprüht und fließt über Blöcke in das Auffangbecken des Turms. Seitlich oder oben angeordnete Gebläse ziehen Luft ab, die im Gegenstrom über das Wasser streicht. Die Kühlung erfolgt so durch Verdampfen des Wassers. Der Kühlungseffekt wird über die Luftmenge geregelt. Die Entsalzung wird über Messungen der Leitfähigkeit geregelt. Falls notwendig, wird die erforderliche Menge an Dispersionsmitteln, Natriumhypochlorit und Bioziden (zur Vermeidung von Bakterien- und Pilzwachstum) sowie Säure oder Basen (zur Einstellung des pH-Wertes) zugegeben.

In **Platten-Wärmetauschern** werden Platten mit Durchflusskanälen zu Paketen verschraubt. In jeder der Platten wird abwechselnd heißes Abwasser und kaltes Kühlwasser durch die Kanäle gepumpt. Der Wärmeaustausch erfolgt über die Plattenwandungen.

In **Hybrid-Kühltürmen** wird ein Plattenwärmetauscher im oberen Teil des Kühlturmes installiert. Im unteren Teil erfolgt die Kühlung über Verdampfung. Durch den Wärmetauscher, wird die zu 100% mit Feuchtigkeit gesättigte Luft erwärmt und kondensiert später und mit weniger Intensität.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierter Wasserverbrauch, da das Wasser im Prozess wieder verwendet werden kann.

Anwendungsbereich:

Medienübergreifende Effekte:

- Zusatz von Dispersionsmitteln und Bioziden. [Com HR]
- Erhöhter Energieverbrauch, resultierend aus dem Einsatz von Zirkulationspumpen. [Com2 HR]

Bei der Planung und Installation von Wasserkreisläufen und Wasserbehandlungsanlagen mit Kühltürmen müssen die geographische Gegebenheiten einer Anlage berücksichtigt werden. Durch die Wasserverdampfung bei der Rückkühlung können klimatisch Bedingungen durch permanente Nebelbildung und durch so genannten industriellen Schnee, besonders in Mitteleuropa beeinflusst werden.

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten: Siehe Tabelle A.4-16 [Com2 HR]

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

A.4.1.13 Behandlung und Wiederverwertung von Abfällen/ Nebenprodukten

A.4.1.13.1 Interne Wiederverwertung von trockenen oder entwässerten Oxiden

Beschreibung:

Trockene oder entwässerte Oxide, die zum größten Teil aus groben Anteilen bestehen– d.h. die aus dem Betrieb von Schleif- oder Flämmanlagen stammen, können durch magnetische oder mechanische Separatoren (Siebe) selektiv recycelt werden. So kann ein Teil der Oxide wieder direkt in der Sinteranlage, im Hochofen oder im Stahlwerk eingesetzt werden.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierte Abfallmenge.
- Nutzung des Eisenanteils.

Anwendungsbereich:

- Einige Recyclingvarianten erfordern eine Vorbehandlung durch Brikettierung. [Com D]

Medienübergreifende Effekte:**Referenzanlagen:****Technische Betriebsdaten:****Wirtschaftliche Betriebsdaten:****Motivation für die Implementierung:****Referenzliteratur:****A.4.1.13.2 Wiederverwertungstechnologien für ölhaltigen Walzzunder****Beschreibung:**

Die direkte Verwendung von ölhaltigem Zunder in metallurgischen Prozessen ist durch den Ölgehalt begrenzt. Grobzunder mit einer Teilchengröße von 0,5 – 5 mm und einem Ölgehalt von weniger als 1 % kann ohne jede Vorbehandlung über die Sinteranlage zurückgeführt werden. Hohe Ölgehalte (> 3 %) führen zu erhöhten VOC-Emissionen und möglicherweise zu Dioxinmissionen. außerdem können sie zu Problemen im Abgasreinigungssystem (Glimmbrände im Elektrofilter). Daher müssen Reststoffe und Abfälle vor der Wiederverwertung behandelt werden. Feinzunderschlamm besteht hauptsächlich aus sehr kleinen Zunderpartikeln (< 0,1 mm). Da diese feinen Partikel Öl in besonders hohem Maße absorbieren (5 – 20 %), muss dieser Zunder normalerweise vor einem Recycling in der Sinteranlage vorbehandelt werden. Die hohen Ölgehalte in Kombination mit einem unvollständigen Ausbrand können zur Bildung von Öldämpfen führen, die wiederum zu Bränden im Abgasreinigungssystem führen können. [Com A]

Beispiele für die Behandlung von ölhaltigem Walzzunder:**Brikettierung und Einsatz im Konverter**

Der Zunder enthaltende Schlamm wird unter Zusatz von Additiven brikettiert. Die Formkörper haben die richtige Konsistenz zum Einsatz in den Konverter. Die Kühlung durch die Briketts ist ausreichend für den Konverter. Es können auch Additive wie Anthrazit mit eingebunden werden, um die Briketts thermisch neutral zu machen.

CARBOFER

Ölhaltiger Walzzunderschlamm wird mit Kalk und Kohlestaub - optional auch mit kohlenstoffhaltigen Filterstäuben – vermischt, um eine trockene Mischung zu erzeugen, die für das pneumatische Einblasen in den Eisen- und Stahlerzeugungsprozess (z.B. im Hochofen oder im Elektroofen) geeignet ist. Eine vollständige Rückgewinnung des eingeblasenen Materials kann erwartet werden. [Com HR]

Waschen (PREUSSAG-Methode/Entölung)

Der vorbereitete Schlamm (Zunder, Öl, Wasser) wird unter Zugabe von Waschadditiven in eine Rührvorrichtung gegeben. Nach dem Abspülen werden die entstandene Suspension, die Feststoffe, das Wasser und das Öl getrennt. Das Ergebnis ist ölfreies ($\leq 0,2\%$) Eisenmaterial.

Flotation (THYSSEN-Methode/Entölung)

Zunderhaltiger Schlamm wird mit Reagenzien konditioniert und in einem 3-stufigen Flotationsprozess entölt. Das Ergebnis ist ein Eisenprodukt, ein öliges Produkt und eine Mischung aus beiden.

Drehrohrofen (Entölung)

Öl- und wasserhaltiger Zunder wird entwässert und bei Temperaturen von ungefähr 450 - 470 °C entölt. Der Ofen ist entweder direkt oder indirekt befeuert. Unter Erzeugung von Luftemissionen durch zusätzlichen Energieverbrauch wird ein ölfreies Eisenprodukt (~ 0,1 %) erzielt.

2-Schicht-Sinterung

Prozessschritte:

- Voreinstellung des Einsatzmaterials (Walzzunder, Flugstaub etc.).
- Vormischen der Charge im Bunker, gefolgt von intensiven Mischprozeduren.
- Aufgabe der Abfallmischung – ungefähr 10 m nach der Zündung – auf die schon gesinterte Primärcharge; es erfolgt eine sekundär Zündung.

Dirkteinsatz im Hochofen (VOEST-ALPINE STAHL-Methode)

Der Zunder wird am Boden des Hochofens über eine Lanze eingeblasen. Dies ist ein besonders ökonomischer Weg, die Energie der enthaltenen Kohlenstoffe zu nutzen und das Eisenoxid (Zunder) ohne die Notwendigkeit eines zusätzlichen Ofens und ohne zusätzliche Umweltbelastung zu reduzieren. Dieses Verfahren ist aber nur bei Hochöfen möglich, die mit einer Schlamm- oder Altöl-Verbrennungslanze ausgerüstet sind. Es ist wichtig, den Schlamm am Boden und nicht oben aufzugeben, um sicherzustellen, dass die Kohlenwasserstoffe verbrannt und nicht nur verdampft werden. Besondere Aufmerksamkeit muss den Emissionen gewidmet werden; dennes muss kontrolliert werden, dass die Kohlenwasserstoffe vollständig verbrannt sind und dass die Mitverbrennung des Abfalls im Hochofen nicht zu erhöhten Emissionen führt.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierte Abfallmenge.
- Nutzung der Eisenanteile als Rohstoff.

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen.

Medienübergreifende Effekte:

- Entölungsmethoden verbrauchen Waschadditive oder Flockungsmittel und führen zu ölhaltigem Abwasser oder Flotationsreststoffen.
- Thermische Behandlung verursacht Luftemissionen und erhöhten Energieverbrauch.

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

A.4.2 KALTWALZWERK

A.4.2.1 Lagerung und Umschlag von Roh- und Hilfsstoffen

A.4.2.2 Beizen

A.4.2.2.1 Reduktion der Abwasservolumen und der Schadstoffbelastung

Beschreibung:

Folgende allgemeine Techniken dienen der Reduktion von Abwassermengen und Schadstoffbelastungen:

- Reduktion der Eisenoxidbildung während des Warmwalzens und während der Handhabung von Stahl (z.B. durch Hochdruck-Entzunderung, schnelles Abkühlen, kurze Lagerzeiten, korrosionsfreie Lagerung und Transport). Der Säureverbrauch beim Beizen ist proportional zur Menge an Eisenoxiden, die von der Oberfläche entfernt werden müssen. Obwohl das Vermeidungspotential für Oxidbildung gering ist, kann durch eine kontrollierte Kühlrate die Struktur des Zunders beeinflusst werden. Dies kann die Beizgeschwindigkeit und damit den Energieverbrauch des Prozesses beeinflussen. Ein schnelles Abkühlen der Stahlbänder kann jedoch aus Qualitätsgründen eingeschränkt sein.
- Teilweise oder vollständiger Ersatz von nassen Beizprozessen durch abwasserfreie mechanische Behandlung (mechanisches Entzundern). Bei Edelstahl ist mechanisches Entzundern lediglich in einem Teil des Prozesses anwendbar und nur teilweiser Ersatz ist möglich [Com2 CR]. Es muss jedoch angemerkt werden, dass die mechanischen Entzunderungsanlagen auch Energie verbrauchen.
- Reduktion des Säureverbrauchs und der Regenerierungskosten durch den Einsatz von geeigneten Chemikalien (Inhibitoren) beim Beizen von legiertem und niedriglegiertem Stahl (nicht anwendbar bei Edelstahl). Die Inhibitoren können jedoch (wegen der Rostbildung) einen nachteiligen Effekt auf die Oberflächenqualität haben.
- Reduktion der Säurekonzentration durch Erhöhung der Beiztemperatur. Allerdings muss eine Balance zwischen der Säurekonzentration und der Beiztemperatur gefunden werden. Das Optimum ist abhängig vom Säureverlust, vom Beizwirkungsgrad und vom Energieverbrauch. Beim Beizen von Edelstahl führt eine Erhöhung der Beiztemperatur zu einem Anstieg der NO_x-Emissionen. Hier muss der Aspekt der Vermeidung von übermäßigen NO_x-Emissionen bei der Bilanzierung berücksichtigt werden.
- Reduktion der Säurekonzentration durch den Einsatz von elektrischen Prozessen.
- Minimierung der Abwassermengen durch den Einsatz von Kaskaden.
- Minimierung der Abwassermengen durch den Einsatz verbesserter Beiz- und Spültechniken: mechanische Vorbehandlung, geschlossene Tanks zur Reduzierung der Abwässer von Wäschern, Sprühbehandlungen an Stelle von Tauchverfahren und Abquetschrollen zur Entfernung von anhaftenden Prozessflüssigkeiten, um die Ausschleppung von Beizflüssigkeit und Spülwasser zu verringern etc.
- Interne Rückführung und mechanische Filtrierung von Beizflüssigkeiten und Spülwasser zur Verlängerung der Lebensdauer.
- Regenerierung der Beizsäure. Die Regenerierung von verbrauchter Beizsäure reduziert die Abfallmenge, die neutralisiert werden muss. Die Altsäure muss jedoch in einer gewissen Konzentration und Menge anfallen, damit sie sich zur Regenerierung eignet.
- Teilstrombehandlung mittels Ionenaustauscher oder Elektrodialyse zur Badregeneration.
- Sorgfältige Auswahl der Rohstoffe, um Verunreinigungen der Abfallströme zu minimieren.

- Reduktion der Oxidstaubbildung (beim Abhaspeln, Richten oder Eintritt in den Akkumulator) durch den Einsatz geeigneter Absaugungen.
- Indirekte Erwärmung der Säure. Am weitesten verbreitet ist der Einsatz von Wärmetauschern, um Säure zu erwärmen. Direkte Erwärmung mittels Einblasen von Dampf führt zu verdünnter Altsäure, die dann nicht mehr regeneriert werden kann.

A.4.2.2.2 Reduktion der Staubemissionen beim Abwickeln

Beschreibung:

Eisenoxidstaub entsteht beim Abwickeln durch das Strecken des Bandes. Die Bildung von Staub kann durch den Einsatz von **Wassersprühnebeln** vermieden werden. Diese Nassmethode erfordert Abscheidevorrichtungen, um das Eisenoxid aus dem Sprühwasser zu entfernen. Die Abtrennung erfolgt entweder in einem eigenständigen System oder ist in das allgemeine Abwasserbehandlungssystem der Anlage integriert.

In einigen Fällen führt die Wassersprühmethode zu unerwünschten Anbackungen auf den Walzen in der Beizlinie und somit zu Walzfehlern auf dem Band. In solchen Fällen kann alternativ ein **Absaugsystem mit Gewebefiltern** eingesetzt werden, um die Verbreitung von Staub zu verhindern.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Vermeidung diffuser Staubemissionen.
- Reduktion der Luftemissionen.

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen.

Medienübergreifende Effekte:

- Energieverbrauch.
- Anfall von Abwasser oder Abfall (Filterstaub).

Referenzanlagen:

Technische und wirtschaftliche Betriebsdaten:

Es wurden Investitionskosten in Höhe von EUR 50.000 für Wassersprühnebel und EUR 280.000 für Absaugsysteme mit Gewebefiltern (für eine 3 Mt/Jahr Anlage) gemeldet. [CITEPA]

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

A.4.2.2.3 Mechanische Vorentzunderung

Beschreibung:

Mechanische Entzunderungstechniken, wie **Strahlen, Streckrichten, Dressierwalzen** oder **Richten**, werden eingesetzt, um den größten Teil des Walzzunders zu brechen und zu entfernen. Hierdurch wird die Menge an Eisenoxid, die in der chemischen Beize von der Stahloberfläche entfernt werden muss, reduziert und somit auch der Säureverbrauch.

Mechanische Entzunderungsanlagen sind mit Absaug- und Abscheideeinrichtungen (im Allgemeinen **Gewebefilter**) zur Eindämmung der Staubemissionen versehen.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierter Säureverbrauch.

- Erhöhte Wirksamkeit des Beizvorgangs.

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und - mit Einschränkungen wegen des zur Verfügung stehenden Platzes für - bestehende Anlagen.
- Mechanische Entzunderung kann bei Edelstahlsorten nur vor dem ersten Beizschritt eingesetzt werden. Denn bei späteren Beizschritten würde die Oberflächenqualität des fertigen Produktes beeinflusst werden.

Medienübergreifende Effekte:

- Erhöhter Energieverbrauch.
- Erzeugung von Staubemissionen, die erfasst und abgeschieden werden müssen.
- Anfall von Abfall (Filterstaub).
- Aufgrund der erhöhten Effektivität des Beizvorgangs, kann die Beiztemperatur gesenkt werden. Dies resultiert in geringeren Verdampfungsverlusten. Die Reduktion der in der Beize zu entfernenden Oxidschicht und die damit einhergehende die Reduktion des Säureverbrauches, vermindert ebenfalls den Anfall von sauren Abfällen.

Referenzanlagen:

Thyssen Stahl, Krefeld, Deutschland (horizontale Strahlentzunderung für Warm- und Kaltband, Gewebefilter) [Met-Plant-Int-1-94]

Technische Betriebsdaten:

| | Konzentration [mg/Nm ³] | Spezifische Emission [kg/t Produkt] | Reduktions- rate ¹ [%] | Abgasvolumen | Analysen- methode |
|---|--|--|--------------------------------------|---|----------------------|
| Beispiel A: Strahlentzunderung eines Edelstahlwerkes | | | | | |
| Staub | 15 – 25 ¹ | 0,01 - 0,02 | > 95 | 350 – 450 m ³ /t | BS 3405 |
| Cr, Mn, Ni | Unterhalb des Grenzwertes von 5 mg/m ³ ² | | | | |
| Beispiel B: Strahlentzunderung einer Glüh- und Beizanlage für Warmband | | | | | |
| | 4,5/< 1/2,6 | | | 13800/15200/18200 Nm ³ /h | |
| Bemerkung: Datenquelle für Beispiel A [EUROFER CR]; Beispiel B [FIN 28.3] | | | | | |
| ¹ [CITEPA] berichtet kleiner 20 mg/m ³ für V=135000 m ³ /h und max. Kapazität von 225 t/h. | | | | | |
| ² Datenquelle [Met-Plant-Int-1-94] | | | | | |

Tabelle A.4.21: Mit Gewebefiltern erzielte Staubemissionswerte bei Strahlentzunderungsanlagen

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

A.4.2.2.4 Optimierte Spülpraktiken / Kaskadenspülung

Beschreibung: Siehe auch Kapitel D.8

Ein optimiertes Spülsystem hat die Reduktion der entstehenden Abwassermenge und der Schadstoffbelastung zum Ziel. Eine gebräuchliche Methode zur Reduzierung der Abwassermengen und Schlämme aus der Abwasserbehandlung ist die Installation von (Gegenstrom-) Kaskadenspülsystemen in Kombination mit Abquetschrollen in der Spülsektion. Darüber hinaus kann Spülwasser in anderen Teilen der Anlage wieder verwendet werden, z.B. als Auffüllwasser für Beizbäder.

Abquetsch- und Abstreifrollen werden hinter den Beizbädern und sowohl vor als auch hinter den Spülbädern installiert. Mit deren Hilfe wird anhaftende Flüssigkeit aus den Prozessbädern entfernt, und die Verschleppung von Beizsäure und aufkonzentriertem Spülwasser von einem Kaskadenschritt in den folgenden reduziert.

Eine typische Kaskadenspülung besteht aus drei bis sechs Abteilungen mit Abstreifrollen zur Verminderung der Ausschleppung zwischen den einzelnen Abteilungen. Frisch- oder Kondensatwasser wird der letzten Spülabteilung zugegeben, während die anderen Spülabteilungen jeweils mit dem Überlauf des nachfolgenden Beckens gespeist werden. Das überschüssige Wasser, das z.B. durch Ausschleppung anfällt, fließt vom ersten Spülbehälter in einen Lagertank, von dem aus es üblicherweise der Regenerierungsanlage zugeführt wird. Ein Teil des Wassers aus den Zwischenspülschritten wird in den Absorptionskolonnen der Regenerierungsanlage zur Säuredampfabsorption oder zur Verdünnung der Frischsäure in den Beiztanks verwendet.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierter Wasserverbrauch.
- Reduktion der Abwassermengen und der Schlämme aus der Abwasserbehandlung.
- Reduzierter Säureverbrauch.

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen.

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen: Jenn An, Taiwan

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

A.4.2.2.5 Beizen mit intensiver Badbewegung / Turbulenzbeizen

Beschreibung:

Die neuesten Entwicklungen in der Beiztechnologie dienen im Wesentlichen der Verbesserung des Prozesses selbst. Ziel war eine Erhöhung der Effizienz, der Beizgeschwindigkeit und der Qualität sowie eine Verbesserung der Kontrollierbarkeit des Beizvorgangs. Bild A.4-15 zeigt die Entwicklung von tiefen Beiztauchbecken über Flachbeizbecken hin zu Beizen mit bewegten Bädern, in denen die Säure im engen Spalt zwischen den einzelnen Beizsektionen auf das Stahlband gesprüht wird.

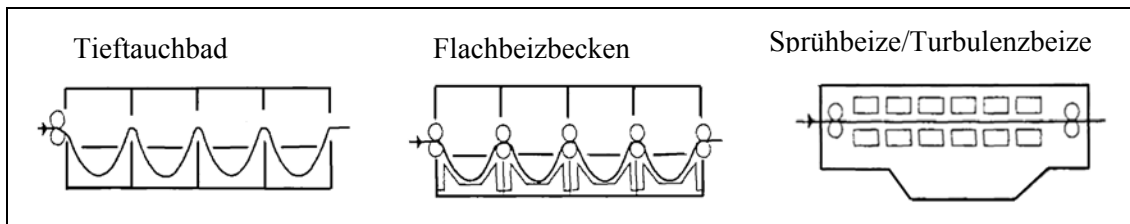


Bild A.4-15: Unterschiedliche Beiztankvarianten

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Erhöhte Effizienz.
- Reduzierter Energieverbrauch, reduzierter Säureverbrauch.

Anwendungsbereich:

- Neue Beizanlagen und bestehende Anlagen im Falle wesentlicher Umbaumaßnahmen.

Medienübergreifende Effekte:

- Da der Prozess effektiver ist, sind niedrigere Beiztemperaturen möglich, der Säureverbrauch ist reduziert. [Metall94]
- Turbulenzbeizen sind einfacher zu kontrollieren (und können mit zusätzlichen Prozessregelungen ausgerüstet werden), eine effektivere Regelung des Beizresultates ist möglich, dies führt zu weniger Überbeizung und geringeren Beizverlusten (20 – 30 %, entsprechend 0,8 – 1,2 kg/t). [Metall94]
- Frischsäureverbrauch und/oder erforderliche Regenerationskapazitäten für verbrauchte Säuren sind geringer. [Metall94]

Referenzanlagen:

Stahlwerke Bochum AG (Deutschland); BHP (Australien); Sumitomo Metals (Japan); Sidmar (Belgien); Thyssen Stahl (Deutschland); ILVA (Italien); ALZ (Belgien), Avesta (Schweden); Allegheny Ludlum (USA) [Metall94]

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten: reduzierte Investitions- und Betriebskosten.

Motivation für die Implementierung:

Verbesserung der Beizeffizienz, verbesserte Qualität, finanzieller Vorteil.

Referenzliteratur:

A.4.2.2.6 Reinigung und Wiederverwendung von Beizflüssigkeiten

Beschreibung:

Mechanische Filterung, Säurerückgewinnung und interne Rückführung von Teilströmen können zur Reinigung und Verlängerung der Lebensdauer von Beizbädern eingesetzt werden. Die Beizflüssigkeit wird, z.B. in Tiefenfiltern, gereinigt, um Feststoffe zu entfernen. Gegebenenfalls kann eine Kühlung der Säure in Wärmetauschern vor Adsorptionsanlagen, in denen physiko-chemische Adsorptionsmittel (wie Harz) die freie Säure aus dem verbrauchten Strom herausholen, notwendig sein. Wenn die Adsorptionseinheit gesättigt ist, wird die freie Säure mit Frischwasser desorbiert und in den Beizprozess zurückgeführt.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierter Säureverbrauch (Abwassermenge und Schlamm).

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen.

Medienübergreifende Effekte:

- Erhöhter Energieverbrauch.

Referenzanlagen:

Allegheny Ludlum, USA

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

A.4.2.2.7 Regenerierung von Salzsäure mittels Sprühröstverfahren

Beschreibung:

Siehe Kapitel D.6.10.1.2 für die Beschreibung des Regenerierungsprozesses und Kapitel D.6.3 für Emissionsminderung.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierter Frischsäureverbrauch (von 12 – 17,5 kg/t auf 0,7 – 0,9 kg/t; 33 %ige HCl).
- Reduzierte Abwasser- und Schlamm-Menge.

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen abhängig von der Größe.

Medienübergreifende Effekte:

- Verbrauch von Energie und Wasser.
- Entstehung von Luftemissionen (Verbrennungsprodukte und Säure), die z.B. mit Nasswäschern abgeschieden werden müssen.
- Entstehung von Abwasser, das behandelt werden muss (siehe A.4.2.2.28).
- Spezifische Schwebstoffemission von 2,86 g/t Produkt (im behandelten Abwasser).
- Reduktion der Menge an Frischsäure, die produziert werden muss (Lieferant/Hersteller).
- Produktion eines verkaufsfähigen Nebenproduktes: Eisenoxid, das in der Ferritindustrie oder in der Farben- und Glasproduktion verwendet werden kann.

Referenzanlagen: [Karner-1]

| Firma | Auftrags-jahr | Kapazität [l/h] | Bemerkung |
|--|---------------|-----------------|-----------------|
| Hoesch Stahl AG; Dortmund, FRG | 1989 | 9000 | |
| Ornatube Enterprise; Kaohsiung; Taiwan | 1989 | 900 | |
| Shanghai Cold Strip; China | 1989 | 2900 | |
| China Steel; Kaohsiung, Taiwan | 1989 | 1900 | |
| Sidmar S.A.; Gent, Belgien | 1990 | 11000 | |
| Anshan Iron & Steel; China | 1991 | 2 x 6000 | hochreines Oxid |
| Benxi Iron & Steel; China | 1992 | 5000 | |
| Karaganda Met. Komb.; Kazachstan | 1992 | 2 x 10000 | |
| MMK; Magnitogorsk, Russland | 1993 | 11000 | |
| Baoshan Iron & Steel; China | 1994 | 2 x 2900 | hochreines Oxid |
| Hanbo Steel; Korea | 1994 | 11000 | |

Technische Betriebsdaten:

Tabelle A.4-22 und Tabelle A.4-23 zeigen die mit HCl-Sprühröstung verbundenen Verbrauchs- und Emissionswerte.

| Einsatz / Verbrauchswerte | | |
|---|------------------------|-------------------|
| Verbrauchte Säure | 0,7 - 0,9 | kg/t |
| Kühlwasser (rein) | 0,07 - 0,09 | m ³ /t |
| Industrielles + demineralisiertes Wasser | 0,09 - 0,15 | m ³ /t |
| Energie: | | |
| Elektrische Energie | 4 - 15 | MJ/t |
| Kalorische Energie (Erdgas) | 102 - 119 | MJ/t |
| Ausbringung / Emissionswerte | | |
| | Spezifische Emission | |
| Festes Nebenprodukt: Fe ₂ O ₃ | 5,1 - 5,4 (5,6 Sidmar) | kg/t |
| Rezirkulierte Säure(20 %) | 23 - 40 | kg/t |
| Kühlwasser (raus) | 0,07 - 0,09 | m ³ /t |
| Abgas | 24 - 38 | m ³ /t |
| Abwasser (Ableitung) | 0,04 - 0,07 | m ³ /t |

Bemerkung: Datenquelle [EUROFER CR]

Tabelle A.4.22: Verbrauchs- und Emissionswerte für HCl-Sprühröstung

| | Konzentration [mg/Nm ³] | Spezifische Emission [kg/t Produkt] | Reduktionsrate ¹ [%] | Analysenmethode |
|---|--|---|------------------------------------|--|
| Staub | 20 - 50 | n.a. | n.a. | EPA |
| SO ₂ | 50 - 100 | n.a. | n.a. | SO ₄ Ionenchromatographie (NBN T95-202) |
| NO ₂ ² | 300 - 370 | 0,014 | > 90 | NO ₃ Ionenchromatographie (NBN T95-301), Luminiszenz |
| CO | 150 | 0,006 | > 90 | Umwelt-BA EM-K1 |
| CO ₂ | 180000 | 6855 | > 90 | Infrarot |
| HCl | 8 - 30 | 3,05 E-4 | > 98 | Ionenchromatographie (ASTM D 4327-84), Potentiometrische Titration (NEN 6476) |
| Bemerkung: Datenquelle [EUROFER CR] | | | | |
| ¹ Reduktionsrate basiert auf Massenfluss des Inhaltstoffes vor/nach Abscheidevorrichtung | | | | |
| ² (3 % O ₂) | | | | |

Tabelle A.4.23: Luftemissionen aus der HCl-Sprühröstung

Nach Angaben von Anlagenherstellern liegen die Konzentrationswerte für HCl und freies Cl₂ bei unter 2 mg/m³. [Karner-1]

Für einen Gegenstrom-Füllkörperwasserwäscher mit basischer Schlusswäsche wurden HCl-Emissionen von < 15 mg/m³ bei Investitionskosten von 1.175 kECU und Betriebskosten von 6 kECU/Jahr (Elektrizität 300 kWh, V=10.000 m³/h) gemeldet. [CITEPA]

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

A.4.2.2.8 Regenerierung von Salzsäure mittels Wirbelschichtverfahren

Beschreibung:

Siehe Kapitel D.5.10.1.1 für die Beschreibung des Regenerierungsprozesses und Kapitel D.5.3 für Emissionsminderung.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierter Frischsäureverbrauch.
- Reduzierte Abwasser- und Schlamm-Menge.

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen abhängig von der Größe.

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Die Wirtschaftlichkeit einer modernen Beizanlage, das Wirbelschichtverfahren eingeschlossen, umfasst die folgenden Faktoren:

- Frischsäureverbrauch.
- Wiederverwertung von Spül- und Wäscherwasser.
- Produktion von sauberer eisenfreier Salzsäure.
- Produktion von Eisenoxid, das in verschiedenen Industriezweigen genutzt werden kann.

Im Allgemeinen sind die Investitionskosten für eine Beizanlage inklusive einer Wirbelschicht-Regenerationsanlage günstig, wenn man Betriebskosten und die resultierenden Vorteile berücksichtigt. Die Gesamtbetriebswirtschaftsdaten schwanken von Anlage zu Anlage, wegen der lokalen Unterschiede in Säure- und Altsäureregenerierungskosten sowie der unterschiedlichen Kosten für eine Modernisierung bestehender Anlagen bzw. den Bau von Neuanlagen. [Rituper-1]

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

A.4.2.2.9 Abwasserfreie Salzsäure-Bandbeizanlage

Beschreibung:

Bei der Bestimmung des Abwassers aus dem Beizbetrieb müssen verbrauchte Säure, Spülabwasser und Wasser der Wäscher mit berücksichtigt werden. Beim Einsatz des Wirbelschichtverfahrens führt die fast vollständige Rückführung der Säure zwischen Beize und Regeneration, abgesehen von kleineren Verdampfungsverlusten, zu einem gegen Null gehenden Frischsäureverbrauch. [Rituper-1]

Da das Wirbelschichtverfahren bei ungefähr 850 °C betrieben wird, kann zusätzliches Spül- und Wäscherwasser in der Regenerierungsanlage verwertet werden. Gemäß der Energiebilanz des Venturiwäschers wird ein gewisser Teil des Wassers benötigt, um das Reaktorabgas durch Verdampfung zu kühlen. [Rituper-1]

Die Menge des Spül- und Wäscherwassers die im Wirbelschichtverfahren verwertet werden kann, hängt vom Eisengehalt der Beizlösung ab. Ein Beispiel für die Verwertung von Spülwasser ist in Bild A.4-16 gezeigt. Ein Teil des Spülwassers wird für die Absorption genutzt. Das restliche Wasser wird dem Venturiwäscher zugegeben. [Rituper-1]

Bei dem in Bild A.4-16 gezeigten Beispiel können insgesamt 5.943 l/h Spülwasser für die Absorption eingesetzt werden. Je nach Eisengehalt der Beizlösung können bei 105 g Fe⁺⁺/l ungefähr 500 Liter Spülwasser und bei 130 g Fe⁺⁺/l ungefähr 1.750 Liter zusätzlich verwertet werden.

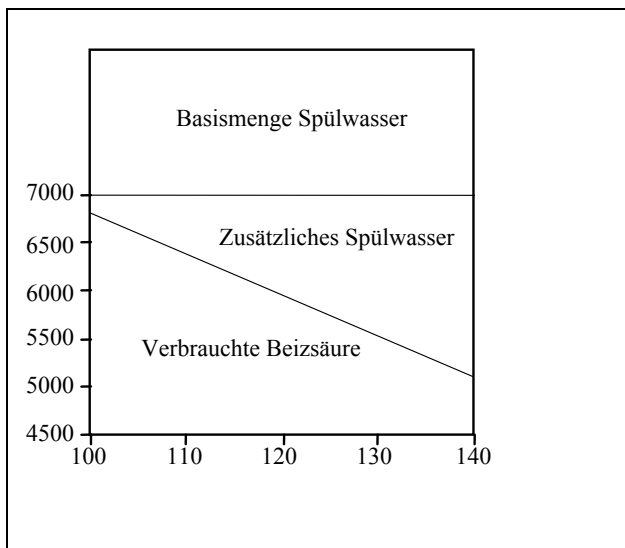


Bild A.4-16: Abhängigkeit der Spülwasserverwertung vom Eisengehalt [Rituper-1]

Dieses Beispiel zeigt, dass eine ökonomische abwasserfreie Beizlinie bei Berücksichtigung der verbrauchten Säure- und Spülwassermengen sowie der Konzentrationen, erreicht werden kann.

Mit diesem Verfahren ist eine geschlossene, abwasserfreie Beizanlage möglich und wurde bereits in mehreren modernen Anlagen installiert. Diese Anlagen arbeiten mit Salzsäureverbräuchen von weniger als 0,2 kg Säure/Tonne gebeiztes Material. Ein Beispiel für eine abwasserfreie, in Betrieb befindliche Beizlinie ist in Bild A.4-17 dargestellt. [Rituper-1]

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Keine Wasserableitung/Verschmutzung.

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen abhängig von der Größe.

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

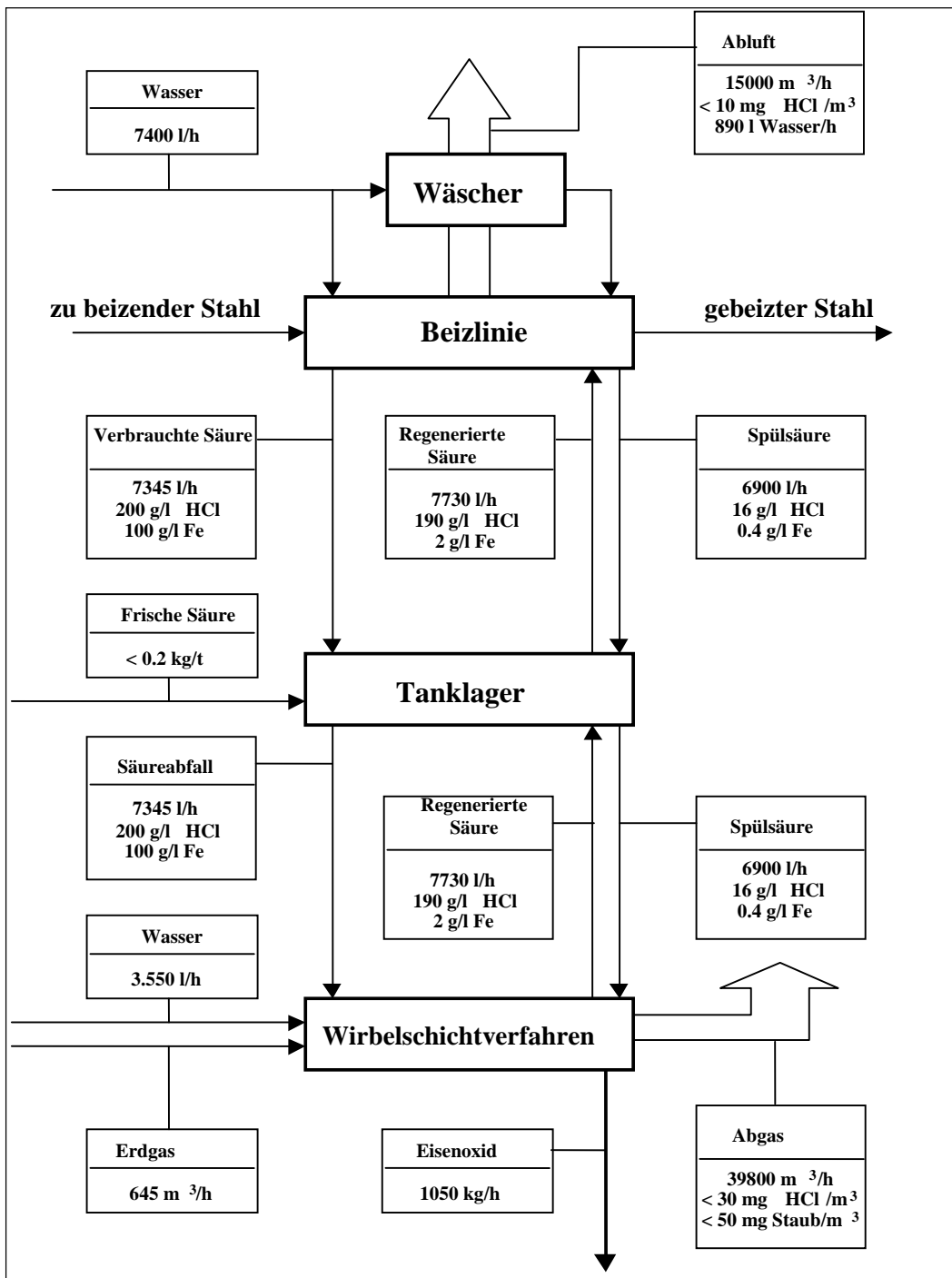


Bild A.4-17: Beispiel einer abwasserfreien HCl-Beize mit Säureregeneration [Rituper-1]

A.4.2.2.10 Rückgewinnung von Schwefelsäure mittels Kühlkristallisation

Beschreibung: siehe Kapitel D.6.9.1 und D.6.3 Reduzierung der Luftemissionen (Wäscher).

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierter Frischsäureverbrauch.
- Reduzierte Abwasser- und Schlamm-Menge.

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen abhängig von der Größe.

Medienübergreifende Effekte:

- Erhöhter Energieverbrauch.
- Luftemissionen aus der Rückgewinnung.

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Tabelle A.4-35 zeigt die mit H₂SO₄- Vakuumpkristallisation verbundenen Verbrauchs- und Emissionswerte.

| Einsatz / Verbrauchswerte | | |
|---|----------------------|-------------------|
| Verbrauchte Säure | 7 - 10 | kg/t |
| Kühlwasser (rein) | 2 - 3,5 | m ³ /t |
| Industrielles + demineralisiertes Wasser | 0,2 - 0,4 | m ³ /t |
| Energie: | | |
| Elektrische Energie | 1 - 20 | MJ/t |
| Kalorische Energie | 100 - 200 | MJ/t |
| Ausbringung / Emissionswerte | | |
| | Spezifische Emission | |
| Festes Nebenprodukt: Fe-Sulphat | 26 - 30 | kg/t |
| Rezirkulierte Säure(20 %) | 0 -10 | kg/t |
| Kühlwasser (raus) | 2 - 3,5 | m ³ /t |
| Abgas | 70 - 90 | m ³ /t |
| Abwasser (Ableitung) | 0,2 - 0,4 | m ³ /t |
| Bemerkung: Datenquelle [EUROFER CR] | | |

Tabelle A.4.24: Verbrauchs- und Emissionswerte für H₂SO₄-Vakuumpkristallisation

| | Konzentration [mg/Nm ³] | Spezifische Emission [g/t Produkt] | Reduktionsrate ¹ [%] | Analysenmethode |
|---|--|---------------------------------------|------------------------------------|-----------------|
| SO ₂ | 8 - 20 | 0,5 - 1,5 | > 95 | Infrarot |
| H ₂ SO ₄ | 5 - 10 | 0,3 - 0,6 | > 95 | Titration |
| Bemerkung: Datenquelle [EUROFER CR] | | | | |
| ¹ Reduktionsrate basiert auf Massenfluss des Inhaltstoffes vor/nach Abscheidevorrichtung | | | | |

Tabelle A.4.25: Luftemissionen aus der H₂SO₄-Vakuumpkristallisation

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

A.4.2.2.11 Regenerierung von Mischsäuren mittels Sprühröstverfahren

Beschreibung: siehe Kapitel D.5.10.1.2 und D.5.3

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduktion des Frischsäureverbrauches (von 2,5 -7 kg/t HF und 3 - 10 kg/t HNO₃ auf 0,8 – 1,2 kg/t HF), Reduktion der Menge Frischsäure, die produziert werden muss (Lieferant/Hersteller). [Com Karner]
- Reduktion des Neutralisierungsschlamms. [Com Karner]

Anwendungsbereich:

- Neu- und Altanlagen. [Com Karner]

Medienübergreifende Effekte:

- Verbrauch von Energie und Chemikalien.
- Entstehung von Luftemissionen, die erfasst/abgeschieden werden müssen.
- Anfall von Abwasser, das behandelt werden muss.
- Produktion eines verwertbaren Nebenprodukte: Mischoxid. [Com Karner]

Referenzanlagen: [Com Karner]

| Firma | Kapazität [l/h] | Inbetriebnahmejahr |
|---------------------|-----------------|--------------------|
| Acerinox, Spanien | 3000 | 1992 |
| Yieh United, Taiwan | 4500 | 1994 |
| Posco, Korea | 4500 | 1994 |
| Columbus, Südafrika | 4500 | 1995 |

Technische Betriebsdaten:

Tabelle A.4-26 zeigt die mit Mischsäure-Sprührüstung verbundenen Verbrauchs- und Emissionswerte.

| Einsatz / Verbrauchswerte | |
|--|---|
| Verbrauchte Säure | 25 - 100 kg/t |
| Kühlwasser (rein) | 1,5 - 9 m ³ /t |
| Harnstoff (für Denox) | 0,4 - 1 kg/t |
| Ätznatron | |
| Energie: | |
| Elektrische Energie | 5 - 20 MJ/t |
| Kalorische Energie (Erdgas) | 60 - 230 MJ/t |
| Ausbringung / Emissionswerte | |
| Festes Nebenprodukt: mixed oxide | 1,7 - 5 kg/t |
| Rezirkulierte Säure(HF 6 %, HNO ₃ 10 %) | 26 - 108 kg/t |
| Kühlwasser (out) | 1,5 - 9 m ³ /t |
| Abgas: | 25 - 100 m ³ /t |
| NO _x | < 100 ppm (= 200 mg/m ³ als NO ₂) |
| HF | < 2 mg/Nm ³ |
| Staub | < 10 mg/Nm ³ |
| Abwasser | 0,003 - 0,01 m ³ /t |
| Bemerkung: Datenquelle [Com-Karner], Beispiel Pyromars | |

Tabelle A.4.26: Verbrauchs- und Emissionswerte für Mischsäureregeneration mit Sprührüstung

Wirtschaftliche Betriebsdaten: Einsparungen aufgrund des reduzierten Säureverbrauchs und durch ein verkaufsfähiges Nebenprodukt.

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

W. Karner, W.Hofkirchner, Modern pickling and acid regeneration technology, MPT- Metallurgical Plant and Technology No.2, 1996, 92 -100

A.4.2.2.12 Rückgewinnung von Mischsäure (HNO₃ und HF) durch Ionenaustauschverfahren

Beschreibung: siehe Kapitel D.5.9.3

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduktion der Abfallmenge und des Frischsäureverbrauchs.

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen.

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

| Einsatz / Verbrauchswerte | | |
|---|----------------------|-------------------|
| Verbrauchte Mischsäure | 0,05 - 0,2 | m ³ /t |
| Wasser | 0,05 - 0,2 | m ³ /t |
| Energie: | | |
| Elektrische Energie | 2 - 5 | MJ/t |
| Ausbringung / Emissionswerte | | |
| | Spezifische Emission | |
| Zurückgewonnene Mischsäure | 0,05 - 0,2 | m ³ /t |
| Rückgewinnungsrate für freie HF: | 75 - 85 % | |
| Rückgewinnungsrate für freie HNO ₃ : | 80 - 85 % | |
| Entfernungsrate für Metalle: | 50 - 55 % | |
| Metallhaltige schwache Säurelösung | 0,05 - 0,2 | m ³ /t |

Bemerkung: Datenquelle [EUROFER CR]

Tabelle A.4.27: Verbrauchs-/Emissionswerte für Mischsäurerückgewinnung mit Ionentauscher

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

A.4.2.2.13 Rückgewinnung von Mischsäure (HNO₃ und HF) durch Diffusionsdialyse

Beschreibung: siehe D.5.9.4

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduktion der Abfallmenge und des Frischsäureverbrauchs.

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen.

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen: Schwedische Anlage.

Technische Betriebsdaten:

Beispiel

Dank der Filterung der verbrauchten Säuren ist eine Reinigung der Membranen nur selten notwendig. Durch die entsprechende Vorreinigung der Prozesslösungen wurde erreicht, dass die 1989 in Schweden zur Regenerierung von Edelstahlbeize (HF/HNO₃, 300 l/h) installierte Diffusionsdialyse-Anlage bis heute (1993) ohne Membranreinigung mit perfekten Ergebnissen in Betrieb ist. [OSMOTA]

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

A.4.2.2.14 Rückgewinnung von Mischsäure durch Eindampfverfahren

Beschreibung: Siehe Kapitel D.5.10.4 und D.5.10.5.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduktion des Frischsäureverbrauches durch Recycling der freien und der gebundenen HNO₃ und HF.
- Keine Nitrate im Abwasser.
- Keine Staubemissionen. [Com2 FIN]

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen.

Medienübergreifende Effekte:

- Energieverbrauch und H₂SO₄-Verbrauch.
- Entstehung von Metallsulfaten, die zu Metallhydroxiden neutralisiert werden müssen. [Com2 FIN]

Referenzanlagen:

| Firma | Kapazität (l/h) | Inbetriebnahmejahr |
|---------------------|-----------------|--------------------|
| Outokumpu, Finnland | 1500 | 1984 |
| Outokumpu, Finnland | 3000 | 1997 |

Technische Betriebsdaten:

| Einsatz / Verbrauchswerte | |
|--|--------------------|
| Verbrauchte Säure | 15 – 30 Liter / t |
| H ₂ SO ₄ (95 %) | 4,0 – 6,0 kg / t |
| Kühlwasser | 3,8 – 5,8 kg / t |
| Energie: | |
| Elektrizität | 2,3 – 3,5 MJ / t |
| Dampf | 16 – 24 kg / t |
| Propan | 3,2 – 4,8 MJ / t |
| Ausbringung / Emissionswerte | |
| Kühlwasser | 3,8 – 5,8 kg / t |
| Rezirkulierte Säure: | 14 – 20 Liter / t |
| 130 g/l HNO ₃ | |
| 55 g/l HF | |
| Metallsulphat: | 5,0 – 7,6 kg / t |
| Fe | 0,6 – 0,8 kg / t |
| Cr | 0,09 – 0,13 kg / t |
| Ni | 0,08 – 0,12 kg / t |
| SO ₄ | 1,9 – 2,9 kg / t |
| H ₂ SO ₄ | 1,7 – 2,5 kg / t |
| Abgas: | |
| Staub | kein |
| HF | < 2 mg / l |
| NO ₂ | < 100 mg / l |
| Die o.g. Daten basieren auf Betriebsmessungen. | |

Tabelle A.4.28: Verbrauchs- und Emissionswerte für Mischsäurerückgewinnung mittels Eindampfung [Com2 FIN]

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

- Einsparungen aufgrund des reduzierten Säureverbrauchs.
- Einfaches Einstellen konstanter Säurezusammensetzungen.
- Säureneutralisation nicht notwendig. [Com2 FIN]

Motivation für die Implementierung:

- Vollständige Regeneration der Säuren. [Com2 FIN]

Referenzliteratur:

B.Nyman, T.Koivunen, The Outokumpu process for pickling acid recovery, Iron Control in Hydrometallurgy, Toronto, 19 - 22 Oct 1986, p 519-536, John Wiley & Sons.

A.4.2.2.15 Elektrolytisches Vorbeizen von hochlegierten Stählen**Beschreibung:**

In einem, den Mischsäurebecken vorgeschalteten, neutralen Elektrolysetank wird in einer wässrigen Natriumsulfatlösung (Na₂SO₄) bei einer Temperatur von max. 80 °C vorgebeizt. Elektrolytische Vorbeizen sind geschlossen, Dämpfe werden abgesaugt und vor der Ableitung über einen Wäscher gereinigt.

Neuere Entwicklungen beinhalten auch alkalische, elektrolytische Vorbeizen in Kombination mit neutralen Vorbeizen und sauren Beizen/sauren Elektrolysen. [Hitachi]

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierung des Beizerfordernisses in der Mischsäurebeize und damit Reduzierung der NOx- und Nitratemissionen.
- Im Allgemeinen werden Nassreinigungen mittels Füllkörperwäscher zur Reduktion der Luftemissionen von Vorbeizanlagen angewendet.

Anwendungsbereich:

- Neue Beizanlagen und bestehende Anlagen im Falle wesentlicher Umbaumaßnahmen vorausgesetzt genügend Platz ist vorhanden.

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Allegheny Ludlum, USA

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

A.4.2.2.16 Reinigung und Wiederverwendung von elektrolytischer Beizflüssigkeit

Beschreibung:

Während des Beizvorgangs werden unlösliche Salze und Metallverbindungen gebildet, die aus der Elektrolytlösung entfernt werden müssen, um einen einwandfreien Betrieb zu gewährleisten.

Dazu wird ein kleiner Teilstrom des Elektrolyten gereinigt. In der Lösung enthaltene Feststoffe werden mittels Schräglamellen-Filter durch die Schwerkraft abgetrennt. Die gereinigte Lösung wird in die Elektrolyse zurückgeführt und der Schlamm einer Chromreduktion unterzogen.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Verlängerte Elektrolyt-Lebensdauer, reduzierter Abfallanfall.

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen.

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Allegheny Ludlum, USA

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

A.4.2.2.17 Externe Wiederverwertung von verbrauchter Beizlösung

Beschreibung:

Verkauf zur externen Regenerierung/ Verkauf zum Einsatz in der Abwasserbehandlung.

→Es wurden keine Informationen eingereicht.

Wesentliche ökologische Vorteile:

Anwendungsbereich:

Medienübergreifende Effekte:
Referenzanlagen:
Technische Betriebsdaten:
Wirtschaftliche Betriebsdaten:
Motivation für die Implementierung:
Referenzliteratur:

A.4.2.2.18 Reduktion von Emissionen beim Beizen / geschlossene HCl- und H₂SO₄-Beiztanks mit Abgasreinigung

Beschreibung: siehe Kapitel D.5.2 und D.5.3 ff

Die verschiedenen Arbeitsschritte beim Beizen werden in komplett geschlossenen Anlagen oder in Anlagen, die mit Absaughauben ausgerüstet sind, durchgeführt. Die entstehenden Säuredämpfe werden abgesaugt und Gaswäschern (Absorptionssäulen) zur Reinigung zugeführt. Rezirkuliertes Wasser, z.B. aus der Spülung, wird als Absorbens verwendet. Ein Teil des Waschwassers muss über eine Neutralisationseinrichtung ausgeschleust werden.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduktion der Luftemissionen, insbesondere diffuser Säuredämpfe.

Anwendungsbereich:

- Neu- und Altanlagen.

Medienübergreifende Effekte:

- Erhöhter Energieverbrauch.
- Entstehung von saurem Abwasser, das entweder im Prozess wiederverwendet werden kann, z.B. als Spülwasser in der HCL-Regeneration, oder das eine Neutralisierung und Behandlung erfordert (mit dem verbundenen Verbrauch an Chemikalien und Entstehung von Schlämmen).

Referenzanlagen: Jenn An, Taiwan [Danieli].

Technische Betriebsdaten:

HCl Beizen

| | HCl Beizen | |
|--|------------|---|
| | Staub | HCl |
| Spezifisches Abgasvolumen [m ³ /t] | 25 - 400 | |
| Energieverbrauch [MJ/t] | 0,5 - 1,5 | |
| Konzentration [mg/Nm ³] | 10 - 20 | 10 - 30 ¹ |
| Spezifische Emission [g/t] | | 0,258 |
| Reduktionsrate ² | | > 98 % |
| Analysenmethode | EPA | Ionenchromatographie (ASTM D 4327-84) Potentiometrische Titration (NEN 6476) |
| Bemerkung: Datenquelle [EUROFER CR] | | |
| ¹ [EUROFER 6.9] meldet obere Grenze von 30 mg/Nm ³ wenn kontinuierliche Messungen berücksichtigt werden. | | |
| ² Reduktionsrate basiert auf Massenfluss des Inhaltstoffes vor/nach Abscheidevorrichtung | | |

Tabelle A.4.29: Mit Absorptionstürmen erzielte Emissionswerte für HCl-Beizen

Andere Quellen berichteten die folgenden erzielten Emissionswerte:

USA [EPA-453]

Füllkörperwäscher + (Gewebe)Tröpfchenabscheider:

HCl-Emissionswerte: 2,7 / 2,8 / 21,2 mg/m³, dies entspricht 99,5 / 97,8 / 97,0 % Wirkungsgrad.

Platenwäscher + (Gewebe)Tröpfchenabscheider:

HCl-Emissionswerte: 3,5 mg/m³, dies entspricht 99,96 % Wirkungsgrad.

Platenwäscher + (Chevron)Tröpfchenabscheider:

HCl-Emissionswerte: 12,9 / 13,4 mg/m³, dies entspricht 99,0 % Wirkungsgrad.

[Co-or] meldete niedrigste HCl-Emissionswerte von 1 mg/m³, mit einem Durchschnitt von 15,4 und einem Maximum von 30 mg/m³

[CITEPA]:

Wasservorhang + Nebelabscheider:

HCl-Emissionen 10 – 15 mg/m³, Investitionskosten: 450 kECU, Betriebskosten: 14 kECU/Jahr, Stromverbrauch pro Stunde: 100 kWh.

Gegenstrom-Füllkörperwäscher (Wasser): HCl-Emissionen 10 – 15 mg/m³, Investitionskosten: 625 kECU, Betriebskosten: 14 kECU/Jahr, Strom 80 kWh.

[Rituper] berichtet Emissionswerte von < 10 mg/m³.

H₂SO₄ Beizen

| | H ₂ SO ₄ Beizen | |
|---|---------------------------------------|--------------------------------|
| | SO ₂ | H ₂ SO ₄ |
| Spezifisches Abgasvolumen [m ³ /t] | 50 - 110 | |
| Energieverbrauch [MJ/t] | 1 -2 | |
| Konzentration [mg/Nm ³] | 8 - 20 | 1 - 2 |
| Spezifische Emission [g/t] | 0,4 | 0,05 |
| Reduktionsrate ¹ | > 95 % | > 95 % |
| Analysenmethode | Infrarot | Titration |
| Bemerkung: Datenquelle [EUROFER CR] | | |

Tabelle A.4.30: Mit Absorptionstürmen erzielte Emissionswerte für H₂SO₄-Beizen

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

| Gegenstrom-Füllkörperwäscher | |
|-------------------------------|-------------------------|
| Produktionskapazität | 900000 t/a |
| Energieverbrauch (elektrisch) | 0,68 kWh/t |
| Volumenstrom | 10,6 Nm ³ /s |
| Investitionskosten | 625 EUR '000 |
| Betriebskosten | 14 EUR '000 |

Tabelle A.4.31: Geschätzte Kosten für Gegenstrom-Füllkörperwäscher [CITEPA]

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

A.4.2.2.19 Reduktion der Emissionen beim Beizen / geschlossene Mischsäurebeiztanks mit Abgasreinigung

Beschreibung: siehe Kapitel D.5.2, D.5.3 (Gewebefilter) und D.5.8.3. Wäscher mit H₂O₂, NaOH, Harnstoff ...

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduktion der Luftemissionen, insbesondere diffuser Säuredämpfe (HF und NO_x).

Anwendungsbereich:

- Neu- und Altanlagen.

Medienübergreifende Effekte:

- Waschen mit H_2O_2 resultiert in einem Salpetersäure-Nebenprodukt mit einer Konzentration, die ein Recycling im Beizprozess ermöglicht.
- Reduktion des Verbrauchs an Salpetersäure.
- Reduzierte Abwassermenge und Schlämme aus der Abwasserbehandlung.
- Im Falle der H_2O_2 - oder Harnstoffeindüsung ins Beizbad, kann Waschwasser zur Auffrischung in den Beiztanks verwertet werden.
- Waschen mit Natriumhydroxide führt zu einem Natriumnitrat Abfall, der entsorgt werden muss.

Referenzanlagen:

Thyssen Stahl, Krefeld, Deutschland [Met-Plant-Int-1-94]

Allegheny Ludlum, USA

Technische Betriebsdaten:

Von [CITEPA] berichtete Emissionen liegen zwischen 0,2 und 2 mg/m^3 (max. 17 mg/m^3) für HF und zwischen 5 und 1.000 mg/m^3 für NO_x .

Von der Industrie wurde die untere Grenze des Emissionsintervalls für NO_x mit 350 mg/Nm^3 angegeben. [Com2 CR]

Wirtschaftliche Betriebsdaten:**Motivation für die Implementierung:****Referenzliteratur:**

A.4.2.2.20 NO_x -Unterdrückung beim Beizen mit Mischsäure durch Zugabe von H_2O_2 (oder Harnstoff) zum Beizbad

Beschreibung: siehe Kapitel D.5.8.1

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduktion der NO_x -Emissionen.

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen.

Medienübergreifende Effekte:

- Reduzierter Säureverbrauch.
- Verbrauch an Wasserstoffperoxid (3 bis 10 kg/t).

Referenzanlagen:

Thyssen Stahl, Krefeld, Deutschland (Harnstoffzugabe) [Met-Plant-Int-1-94]

Technische Betriebsdaten:

Die Zugabe von Wasserstoffperoxid unterdrückt die Bildung von gasförmigen NO_x -Emissionen durch Rückbildung von HNO_3 im Beiztank. So ist es möglich, den Säureanteil wiederzuverwerten, was zu einem um 25 % reduzierten Säureverbrauch führt.

| | Konzentration [mg/Nm ³] | Spezifische Emission [g/t Produkt] | Reduktionsrate ¹ [%] | Analysenmethode |
|---|--|---------------------------------------|------------------------------------|------------------|
| NOx | 350 - 600 | 80 - 300 | 75 - 85 | Chemilumineszenz |
| HF | 2 - 7 | 1 - 1,5 | 70 - 80 | Titration |
| Bemerkung: Datenquelle [EUROFER CR] ¹ Reduktionsrate umfasst Reduktion durch H ₂ O ₂ Injektion und Absorptionssystem. | | | | |

Tabelle A.4.32: Mittels H₂O₂ Injektion erreichbare Emissionswerte

Für die NOx-Unterdrückung mittels Harnstoffzugabe zum Beizbad (plus Gaswäscher) wurden Emissionen, die sicher unter einem NOx-Limit von 850 mg/m³ liegen, gemeldet. Höhere Ammoniakgehalte im Abwasser wurden durch Belüftung reduziert. [Met-Plant-Int-1-94]

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Für eine 70%ige Reduktion von NOx, liegen die berichteten Kosten für die Zugabe von Wasserstoffperoxid bei 4 kECU/kg NOx. [CITEPA]

Für das Beizen in flachen Tanks mit intensiver Badbewegung kann sich die erforderliche Wasserstoffperoxid-Zudosierung drastisch erhöhen. [Com2 CR] Daher können für große Beizanlagen, bei denen extreme Zugaben erforderlich wären, andere NOx-Reduktionsmaßnahmen (z.B. SCR-Systeme) geeigneter sein.

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

A.4.2.2.21 Reduktion von NOx aus Beizbädern durch selektive katalytische Reduktion

Beschreibung: Siehe Kapitel D.2.4 für eine detaillierte Beschreibung.

Die selektive katalytische Reduktion (SCR) kann für die Emissionen von Mischsäurebeizen angewendet werden. Diese Technik beinhaltet die Erwärmung der NOx-haltigen Abgase aus den Beiztanks auf 280 - 450°C und das Einblasen von Ammoniak oder Harnstoff. Der Gasstrom wird über einen Katalysator geführt. Hier reagiert das NOx mit dem Ammoniak und bildet Stickstoff und Wasser.

SCR kann mit einem zusätzlichen HF-Reduktionsschritt gekoppelt werden, der entweder aus einer nassen Absorption oder einer Kalkbehandlung besteht. [Com CR] Bei letzterer wird das Abgas vor der SCR mit Kalk behandelt, wobei HF mit dem Kalk zu Flußspat reagiert, der aufgrund seiner hohen Reinheit als Sekundärrohstoff verwertet werden kann. [CITEPA]

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduktion von NOx. Der Reduktionswirkungsgrad beträgt bis zu 95 % mit einem typischen Bereich von 70 – 90 %. Die erreichten NOx-Werte hängen von der Ausgangskonzentration ab.
- Reduktion der HF-Emissionen, wenn kombiniert mit Kalkbehandlung.

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bei wesentlichen Modernisierungsmaßnahmen an bestehenden Anlagen.

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen: 3 Einheiten in der Outokumpu Tornio Anlage, Finnland [Com2 FIN]

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Hohe Investitionskosten, daher nur für große Anlagen. [Com CR]

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:**A.4.2.2.22 Reduzierung von NO_x aus Beizbädern durch selektive nicht-katalytische Reduktion**

Beschreibung: Siehe Kapitel D.2.5 für eine detaillierte Beschreibung.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduktion von NO_x-Emissionen.

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bei wesentlichen Modernisierungsmaßnahmen an bestehenden Anlagen.

Medienübergreifende Effekte:

- Energieverbrauch, um Abgas auf Betriebstemperatur für SNCR zu heizen.

Referenzanlagen: nicht angewendet bei Mischsäurebeizen.

Technische und wirtschaftliche Betriebsdaten:

Das Aufheizen der Abgase von Umgebungstemperatur auf die für SNCR erforderliche Temperatur (im Bereich 900 - 1000°C) bedingt sehr hohe Betriebskosten. Darüber hinaus ist der Wirkungsgrad geringer als der des SCR-Verfahrens, dessen erforderliche Temperatur etwa 500 - 600°C weniger beträgt als die für SNCR. [Com3 EUROFER] Da andere NO_x-Reduktionsmaßnahmen zur Verfügung stehen, die geeigneter und effektiver sind, wurde SNCR nicht als BVT für die NO_x-Reduktion bei Mischsäurebeizen gewählt.

Motivation für die Implementierung:**Referenzliteratur:****A.4.2.2.23 Salpetersäurefreies Beizen von rostfreiem Stahl**

Beschreibung: Siehe Kapitel D.5.8.2 für eine detaillierte Beschreibung.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduktion von NO_x-Emissionen.

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bei wesentlichen Modernisierungsmaßnahmen an bestehenden Anlagen.

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen: nicht angewendet bei Bandbeizen [Com2 CR]

Technische Betriebsdaten:**Wirtschaftliche Betriebsdaten:****Motivation für die Implementierung:****Referenzliteratur:****A.4.2.2.24 Optimierter Walzölgebrauch für niedriglegierten Stahl und Kohlenstoffstahl****Beschreibung:**

Beim Einölen des Bandes (mit Walzöl oder Korrosionsschutzöl) führt eine Optimierung der Ölsprühkammern oder der Ölungsmaschinen zu einer Reduktion im Ölverbrauch. Elektrostatische

Ölmaschinen haben den Vorteil, dass der Ölfluss kontinuierlich der bei der entsprechenden Bandgeschwindigkeit erforderlichen Ölfilmstärke angepasst werden kann.

Wenn das gebeizte Band (Produkt) im Kaltwalzwerk eingesetzt werden soll, kann ein Ölen in der Beizlinie überflüssig sein. Ebenso ist der Einsatz von Korrosionsschutzöl nicht notwendig, wenn der nächste Bearbeitungsschritt unmittelbar folgt.

Wesentliche ökologische Vorteile:

Anwendungsbereich:

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

A.4.2.2.25 Magnetische Pumpen (niedriglegierte Stähle und Kohlenstoffstahl)

Beschreibung:

Mechanische Pumpen benötigen einen konstanten Wasserfluss auf den mechanischen Dichtungen. Der Ersatz von mechanischen Pumpen durch magnetische reduziert den Wasserverbrauch.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierter Wasserverbrauch.

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen.

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

A.4.2.2.26 Erwärmung der Säure durch Wärmetauscher

Beschreibung: Siehe Kapitel D.6

Der Einsatz von Wärmetauschern verhindert die Verdünnung der Beizsäure, wie sie beim direkten Einblasen von Dampf stattfindet.

Wesentliche ökologische Vorteile:

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen.

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

A.4.2.27 Erwärmung der Säure durch Tauchbrenner

Beschreibung: Siehe Kapitel D.6

Wesentliche ökologische Vorteile:

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen.

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

A.4.2.28 Behandlung von saurem Abwasser

Beschreibung:

Saures Abwasser aus der Spülung und aus den Absorbern des Beiztankabgasreinigungssystems – soweit es nicht im Beiztank wiederverwendet werden kann – erfordert ebenso wie das Abwasser aus Spülvorgängen (Anlagenreinigung) eine Behandlung, bevor es abgeleitet werden kann. Das Abwasser wird neutralisiert (z.B. mit basischem Abwasser aus anderen Abteilungen der Anlage). Gelöste Metallionen werden in Hydroxide oder schwerlösliche Salze überführt und anschließend durch Sedimentation (in manchen Fällen durch Zugabe von Flockungsmitteln) abgeschieden. Der abgeschiedene metallhaltige Schlamm wird in Filterpressen entwässert und dann entsorgt.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduktion der Abwassermenge und der Schadstoffbelastung

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen.

Medienübergreifende Effekte:

- Entstehung großer Mengen Schlamm.
- Der Schlamm, der hauptsächlich aus Eisenhydroxid und Wasser besteht, kann in die Eisenproduktion zurückgeführt werden, solange er nicht durch unerwünschte Metalle (z.B. Zink) oder andere Bestandteile verunreinigt ist. Das Mischen von unterschiedlichen Abwasserströmen und Schlämmen sollte vermieden werden, da hierdurch die Wiederverwertung erschwert wird.
- Neutralisation erzeugt ebenfalls große Mengen an Neutralsalzen (z.B. NaCl, CaCl₂, Na₂SO₄, CaSO₄), von denen die meisten sehr gut in Wasser löslich sind und mit dem behandelten Wasser emittiert werden. Eine Behandlung ist nur mit sehr speziellen und in den meisten Fällen unwirtschaftlichen Techniken (Umkehrosmose, Elektrodialyse oder Verdampfung, gefolgt von Ionenaustauschern und Konzentrateindampfung mit Salztrocknung) möglich. Auch wenn die Neutralsalze aus dem Abwasser entfernt werden, ist ihre Verwertung durch die gemischte Zusammensetzung behindert und ihre Deponierfähigkeit kann aufgrund der Löslichkeit eingeschränkt sein.

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

| | Konzentration [mg/l] | Spezifische Emission [g/t Produkt] | Reduktionsrate ¹ [%] | Analysenmethode |
|------------------|-------------------------|---------------------------------------|------------------------------------|-----------------|
| Schwebstoffe | 50 | 2,86 | > 90 | DIN 38409-H2 |
| Fe gesamt | 2 | 0,114 | > 90 | DIN 38406 |
| Zn gesamt | 0,06 - 1 | | | " |
| Ni gesamt | 0,1 - 0,5 | | | " |
| Cr gesamt | 0,02 - 0,5 | | | " |
| Cr ^{VI} | 0,01 - 0,1 | | | " |
| Temperatur | < 30 °C | | | Thermometer |
| pH | 6,5 - 9,5 | | | DIN38404-C5 |

Bemerkung: Datenquelle [EUROFER CR]. Daten basieren auf wöchentlicher, volumenproportionaler 24 h Probennahme.
¹ Reduktionsrate basiert auf Massenfluss des Inhaltstoffes vor/nach Abscheidevorrichtung

Tabelle A.4.33: Schadstoffkonzentrationen im Abwasser von HCl-Beizen und Regenerierungsanlagen [EUROFER CR]

| Substanz | Konzentration [mg/l] ¹⁾ | Probenart | Messungen in 1998 Betreiber/Behörde |
|--------------|---------------------------------------|--------------------------|--|
| Fe | 0,41 | Qualifizierte Stichprobe | 12/6 |
| Öl | < 0,28 | Qualifizierte Stichprobe | 12/6 |
| Schwebstoffe | < 10 | Qualifizierte Stichprobe | 12/6 |
| Cr | < 0,01 | Qualifizierte Stichprobe | 12/6 |
| Ni | 0,03 | Qualifizierte Stichprobe | 12/6 |
| Zn | 0,02 | Qualifizierte Stichprobe | 12/6 |

Bemerkung: Datenquelle: Senator für Bau und Umwelt Bremen. Plant: Stahlwerke Bremen.
¹⁾ Mittelwerte der qualifizierten Stichproben von 1998. Abwasservolumen: 264528 m³

Tabelle A.4.34: Schadstoffkonzentrationen im Abwasser von HCl-Beizen und Regenerierungsanlagen [Com2 D]

| | Konzentration [mg/l] | Spezifische Emission [g/t Produkt] | Reduktionsrate ¹ [%] | Analysenmethode |
|------------------|-------------------------|---------------------------------------|------------------------------------|-----------------|
| Schwebstoffe | 40 - 50 | 16 - 20 | > 90 | DIN 38409-H2 |
| Fe gesamt | 1,4 - 2 | 0,3 - 0,5 | > 95 | DIN 38406 |
| Zn gesamt | 0,15 - 1 | | | " |
| Ni gesamt | 0,1 - 0,5 | | | " |
| Cr gesamt | 0,5 | | | " |
| Cr ^{VI} | 0,01 - 0,1 | | | " |
| Temperatur | < 30 °C | | | Thermometer |
| pH | 6,5 - 9,5 | | | DIN38404-C5 |

Bemerkung: Datenquelle [EUROFER CR]. Daten basieren auf wöchentlicher, volumenproportionaler 24 h Probennahme.
¹ Reduktionsrate basiert auf Massenfluss des Inhaltstoffes vor/nach Abscheidevorrichtung

Tabelle A.4.35: Schadstoffkonzentrationen im Abwasser von H₂SO₄-Beizen und Regenerierungsanlagen

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

A.4.2.3 Walzen

A.4.2.3.1 Kontinuierliches Walzen an Stelle von konventionellem diskontinuierlichem Walzen von niedriglegierten Stählen und Kohlenstoffstahl

Beschreibung: siehe Kapitel A.2 kontinuierliches Walzen

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierter Ölverbrauch.
- Reduzierter Stromverbrauch.

Anwendungsbereich:

- Anwendbar für Anlagen mit großer Produktionskapazität und gleichartigen Produkten.
- Neuanlagen und bei wesentlichen Modernisierungsmaßnahmen an bestehenden Anlagen.

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

- Gekoppeltes oder vollkontinuierliches Walzen kann gegenüber dem diskontinuierlichen Walzen viele Vorteile haben.
- Verbesserte Materialausbringung aufgrund einer besseren Kontrolle der Abmessungen am Ende der Coils.
- Verbesserung der erzielten Qualität.
- Reduzierte Frequenz der Rollenwechsel.

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

- Verbesserte Qualität und erhöhte Ausbeute.

Referenzliteratur:

A.4.2.3.2 Beizanlage gekoppelt mit einem Tandemwalzwerk

Beschreibung:

Die Verbindung einer bestehenden Beizlinie mit einem bestehenden Tandemgerüst ist nur von Vorteil, wenn die Kapazitäten der beiden Anlagen miteinander harmonisieren.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierter Schrottanfall (Fehlerminimierung).

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bei wesentlichen Modernisierungsmaßnahmen an bestehenden Anlagen.

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

- Reduzierte Produktionszeit, minimierte Defekte, erhöhte Ausbeute.

Referenzliteratur:

A.4.2.3.3 Optimierte Auswahl von Walzöl und Emulsionssystem

Beschreibung:

Die Richtige Wahl des Walzöls für das Tandemwalzwerk ist aus Qualitätsgründen (gute Destillationseigenschaften, einfache Entfernung in Entfettungslinien) wichtig. Darüber hinaus muss ein Walzöl, um den Ölverbrauch in Grenzen zu halten, eine Reihe von Leistungskriterien erfüllen:

- Gute Schmiereigenschaften, um den Ölverbrauch zu reduzieren.
- Leichte Abtrennung im Falle von Leckagen des Hydrauliksystems oder der Morgöl-Lager. Falls eine vollständige oder teilweise Abtrennung nicht möglich ist, muss sonst die gesamte Emulsion ausgewechselt werden.
- Tatsächliche Prozessparameter (Kaltreduktion, Abmessung, Walzkraft, Geschwindigkeit, Unebenheit) und die vorhandene Emulsionspräparation bestimmen die Erfordernisse an die Stabilität der Emulsion und an die Verteilung des Öls in der Emulsion.
- Die Qualität des Öls darf durch längere Produktionsstillstände nicht beeinflusst werden (Stabilität der Emulsion, Bakterienwachstum), da die Emulsion sonst vorzeitig verworfen werden muss.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierter Ölverbrauch.
- Reduktion zu entsorgender Altemulsion.

Anwendungsbereich:

- Neu- und Altanlagen.

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

A.4.2.3.4 Kontinuierliche Überwachung der Emulsionsqualität

Beschreibung:

Die Qualität der Emulsion kann durch verschiedene schwer zu überwachende Zwischenfälle reduziert werden: Verschleppung von Säure aus der Beizlinie, Verunreinigung durch Emulsionskühlwasser, Verunreinigung mit Hydraulik- oder Morgöl, Zerstörung der Eigenschaften durch Bakterien oder Aufkonzentrierung von feinen Eisenteilchen. Solche Zwischenfälle führen oft zu einem partiellen oder vollständigen Austausch der Tandememulsion.

Eine regelmäßige oder, wenn möglich, kontinuierliche Kontrolle der wesentlichen Emulsionseigenschaften (Ölkonzentration, pH-Wert, Verseifungsfaktor, Säuregehalt, Konzentration möglicher Verunreinigungen, Konzentration feiner Eisenteilchen usw.) bietet die Möglichkeit, Störungen frühzeitig zu erkennen und zu beseitigen.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierter Öl-/Emulsionsverbrauch.
- Reduktion der Altemulsionsmenge, die behandelt und entsorgt werden muss.

Anwendungsbereich:

- Neu- und Altanlagen.

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:
Referenzliteratur:

A.4.2.3.5 Vermeidung von Verunreinigungen

Beschreibung:

Regelmäßige Kontrolle der Dichtungen und Leitungen hilft, Leckagen zu vermeiden und so eine Verunreinigung des Walzöls mit Hydraulik- oder Morgöl zu verhindern.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierter Ölverbrauch.
- Reduzierte Abwasserbehandlung und -einleitung.

Anwendungsbereich:

- Neu- und Altanlagen.

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

A.4.2.3.6 Optimierter Emulsions-/Ölgebrauch

Beschreibung:

Die auf dem das Walzgerüst verlassendem Band verbleibende Ölmenge, die einen wesentlichen Teil des Ölverbrauchs ausmacht, ist abhängig von der Ölkonzentration im letzten Walzgerüst. Daher sollte die Ölkonzentration im letzten Gerüst auf das für die Schmierung erforderliche Minimum beschränkt werden. Außerdem sollte die Verschleppung von Emulsion aus vorhergehenden Walzstichen, in denen die Konzentration höher ist, geringer als die minimale Arbeitskonzentration sein. Die möglichen Maßnahmen (Trennung der Emulsionswannen, Abschirmung der einzelnen Walzgerüste) sind spezifisch für jede einzelne Anlage.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierter Ölverbrauch.

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen.

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

A.4.2.3.7 Reinigung und Wiederverwendung von Emulsionen

Beschreibung: Siehe Kapitel D.3.1

Die Walzemulsion wird zum Zwecke der Kühlung, Schmierung und Reinigung auf die Walzen gesprüht. Eine Verunreinigung der Emulsion erfolgt durch Aufnahme von Feststoffen, Stahlsplintern, Zunder und Staub. Heutzutage werden Emulsionen als geschlossene Kreislaufsysteme gefahren, in

denen Reinigungsvorrichtungen installiert sind, um die Emulsionsqualität zu erhalten und so Beschädigungen der Oberflächenbeschaffenheit des Bandes zu minimieren.

Zur Entfernung von Verunreinigungen werden Absetzbecken, Trennanlagen, Maschenfilter, Magnetfilter usw. eingesetzt. Nur ein kleiner Teil der Emulsion muss aus dem Kreislauf ausgeschleust werden. Dieser wird vor Ableitung in Emulsionsspaltanlagen behandelt.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierter Verbrauch an neuer Kaltwalzemulsion.
- Reduzierte Abwassermenge.

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen.

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

A.4.2.3.8 Behandlung von verbrauchten Emulsionen

Beschreibung: Siehe Kapitel D.3.2

Der Teilstrom des Emulsionskreislaufs, der entsorgt wird, wird zuvor in Emulsionsspaltanlagen entölt und/oder in Ölschlamm und Wasser getrennt. Das gereinigte Wasser wird dann abgeleitet. Der abgetrennte ölhaltige Schlamm kann beispielsweise bei integrierten Hüttenwerken im Hochofen verwendet werden.

Bild A.4-18 zeigt ein Beispiel für ein Emulsionsspaltsystem, bei dem elektrolytisches Spalten eingesetzt wird.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierte Emissionen ins Wasser.

Anwendungsbereich:

- Neu- und Altanlagen.

Thermische Behandlung:

Medienübergreifende Effekte:

- Hoher Energieverbrauch.
- Abgasreinigung ist erforderlich.
- Geringer CSB im Abwasser. [Woll]

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

Chemische Behandlung:

Medienübergreifende Effekte:

- Entstehung zusätzlicher ölhaltiger Neutralisationsschlämme. [Com D]
- Verbrauch von Chemikalien. [Woll]
- CSB im Abwasser. [Woll]

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

Elektrolytische Behandlung:

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

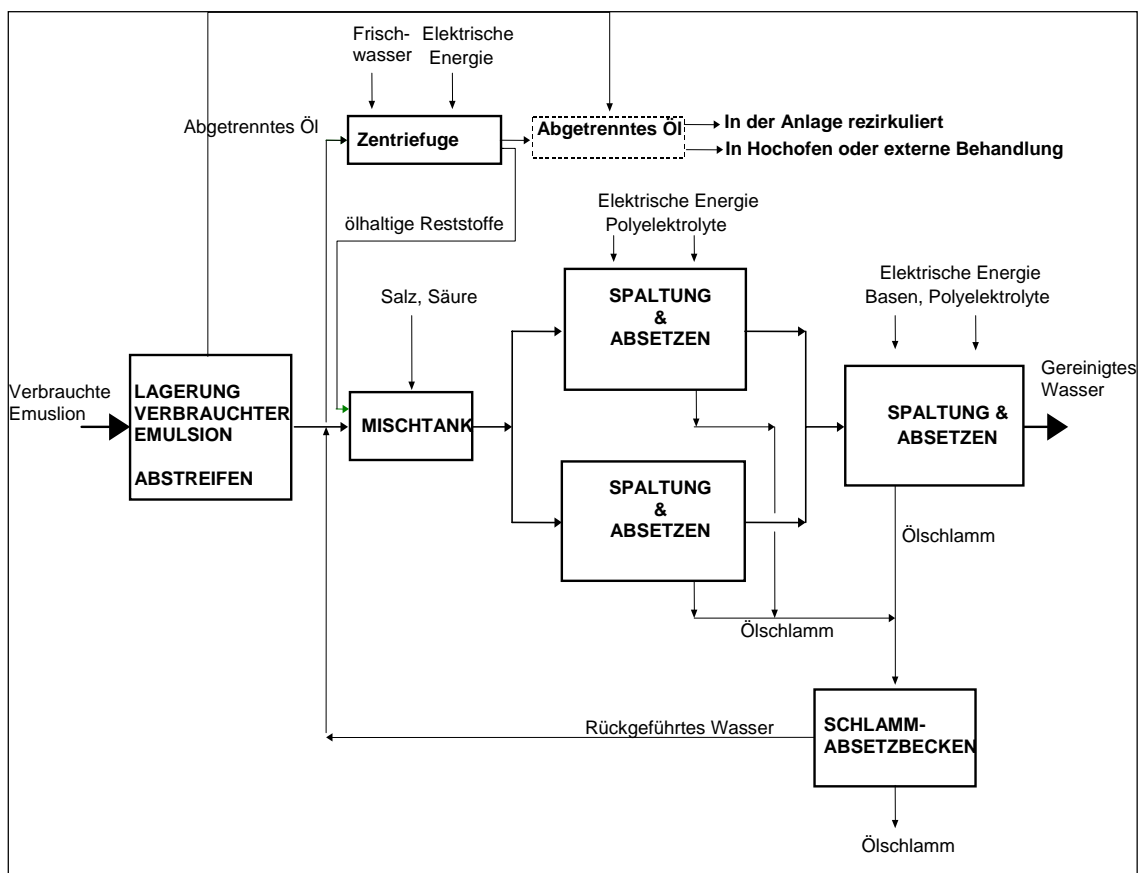


Bild A.4-18: Spaltsystem für verbrauchte Emulsion [EUROFER CR]

| Einsatz / Verbrauchswerte | | | | |
|--|----------------------|-------------------------------------|---------------------------------|-------------------|
| | Tandemwalzwerk | | Reversiergerüst | |
| Verbrauchte Emulsion | 5 -13 | kg/t | 0,06 | m ³ /t |
| Industrielles Wasser | 0,5 - 1 | kg/t | | kg/t |
| Salz | 0,025 - 0,05 | kg/t | 0,125 (NaCl) | kg/t |
| Polyelektrolyte | 0,003 - 0,005 | kg/t | 0,012 | kg/t |
| Al-Anoden | 0,003 - 0,006 | kg/t | 0,012 | kg/t |
| Elektrische Energie | 5 - 10 | MJ/t | 3 - 3,5 | MJ/t |
| Ausbringung / Emissionswerte | | | | |
| Gereinigtes Abwasser | 5 - 13 | kg/t | 0,06 | m ³ /t |
| Wasser (-> Kokerei) | | | | |
| Ölhaltiger Schlamm (Entsorgung) | 0,1 - 0,3 | kg/t | 1,9 | kg/t |
| Ölhaltiger Schlamm (interne Wiederverwertung) | 2,5 - 3,5 | kg/t | | |
| Öl (+/- 20 % Wasser, -> Hochofen) | 1,3 - 2 | kg/t | | |
| | Konzentration [mg/l] | Spezifische Emission [kg/t Produkt] | Reduktionsrate ¹ [%] | Analysenmethode |
| Fällbare Feststoffe | 7 - 10 | 5,8 - 8 E -5 | > 90 | DIN 38409-H9 |
| Σ Kohlenwasserstoffe | 6 - 18 | 5,2 - 18 E -5 | > 90 | DIN 38409-H18 |
| Chloride | 800 -1400 | 6,7 - 10 E -3 | | DIN 38405-D1 |
| Sulfide | 0,004 - 0,4 | 3,3 - 330 E -8 | | DIN 38405-D26 |
| NO ₂ ⁻ | 8 -10 | 8 - 9 E -5 | | DIN 38405-D19 |
| Pb gesamt | 0,03 - 0,3 | 2,65 - 27 E -7 | > 90 | DIN 38406 |
| As gesamt | 0,075 - 0,1 | 6,2 - 7,5 E -7 | > 90 | DIN 38406 |
| Zn gesamt | 0,08 - 1,6 | 6,6 - 132 E -7 | > 90 | DIN 38406 |
| Ni gesamt | 0,4 - 0,5 | 3,3 - 4 E -6 | > 90 | DIN 38406 |
| Cr gesamt | 0,008 - 0,4 | 6,6 - 2500 E -8 | > 90 | DIN 38406 |
| Cu gesamt | 0,06 - 0,4 | 5 - 33 E -7 | > 90 | DIN 38406 |
| AOX | 0,1 - 0,4 | 8,3 - 32 E -7 | | DIN 38409-H14 |
| BTX | 0,02 - 0,08 | 1,7 - 6,6 E -7 | | DIN 38407-F9 |
| Temperatur | 28 °C | | | Thermometer |
| pH | 7,6 | | | DIN 38405-C5 |
| Bemerkungen: - Datenquelle [EUROFER CR] - Daten basieren auf wöchentlicher, volumenproportionaler 24 h Probenahme. | | | | |

Tabelle A.4.36: Betriebsdaten für elektrolytische Emulsionsspaltung

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

Ultrafiltration:

Medienübergreifende Effekte:

- Keine Chemikalien notwendig. [SIDMAR]
- Kein ölhaltiger Schlamm. [SIDMAR]
- Nahezu 100 %ige Ölentfernung, unabhängig von der Eingangsoilkonzentration. [SIDMAR]

Referenzanlagen: SIDMAR

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten: Kostenersparnis.

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

A.4.2.3.9 Absaugen von Öldämpfen und Abscheiden des Öls

Beschreibung:

Emulsionsdämpfe von Walzgerüsten werden abgesaugt und über Abscheider gereinigt. Die Abtrenneinrichtungen enthalten Bleche und Aufprallbleche oder Maschenpolster, um das Öl aus dem Luftstrom abzutrennen. In einigen Fällen werden Elektrofilter verwendet. Die abgetrennte Emulsion kann ins Emulsionssystem zurückgeführt werden.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduktion der Emulsionsdämpfe, Wirkungsgrad > 90 %.

Anwendungsbereich:

- Walzen und Bandschleifanlagen.
- Neu- und Altanlagen.

Medienübergreifende Effekte:

- Öl, das in den Abscheidern abgetrennt wird kann zurückgeführt werden, in machen Fällen ist dies jedoch aufgrund der schlechten Qualität des Öls (Bakterien) nicht möglich. [Com HR]

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

| | Tandemwalzwerk | | Reversiergerüst Niedriglegiert | Reversiergerüst Hochlegiert |
|--|--------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|
| Abscheider für Emulsionsdämpfe | n.a. | | Stahlgewebe- Tröpfchenabscheider | Stahlgewebe- Tröpfchenabscheider |
| Volumen [m ³ /t] | 1850 - 2000 | | 175 - 850 | 3000 - 12000 |
| Energieverbrauch [MJ/t] | 5 - 10 | | 12 - 13 | n.a. |
| Erreichte Emissionswerte | | | | |
| Schadstoff | Staub ² | Kohlenwasser- stoffe ¹ | Kohlenwasser- stoffe ¹ | Öl |
| Konzentration [mg/m ³] | 10 - 50 | 5 - 20 | 10 - 12 | 10 - 20 |
| Spezifische Emission [g/t] | 96 | 7 | 8,4 - 10,1 | 50 - 80 |
| Reduktionsrate ³ [%] | > 90 | > 90 | > 90 | n.a. |
| Bemerkung: Datenquelle [EUROFER CR] | | | | |
| ¹ als organischer Kohlenstoff, Analysenmethode Umwelt-BA EM-K1, EPA S 008 | | | | |
| ² Analysenmethode EPA | | | | |
| ³ Reduktionsrate bezogen auf Massenfluss der Inhaltsstoffes. | | | | |

Tabelle A.4.37: Erreichbare Emissionswerte für Emulsionsdampfabscheidung in Walzwerken

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

A.4.2.3.10 Kühlwasserkreisläufe / Spezielle Kühlwassersysteme

Beschreibung:

Wärme, die beim Kaltwalzen entsteht, wird üblicherweise über Plattenwärmetauscher an den Kühlwasserkreislauf abgegeben. Das Wasser dieser Kreisläufe kann zurückgeführt werden und der Wasserverbrauch von Verdampfungskühltürmen oder Sekundärkühlkreisläufen minimiert werden.

Spezielle separate Kühlwasserkreisläufe:

Das Risiko einer Verunreinigung des Kühlwassers mit Öl kann minimiert werden.

Wiederverwendung des Kühlwassers:

Einsparung von Ressourcen und Energie im Kühlwasserreinigungssystem.

Wesentliche ökologische Vorteile:

Anwendungsbereich:

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Kühlwassersystem

| Einsatz / Verbrauchswerte | | |
|--|----------------------|-------------------|
| Kühlwasser (re-zikulierend) | 8400 | m ³ /t |
| Flusswasser | 7000 | m ³ /t |
| Weiches Wasser ¹ | 2,5 E -4 | m ³ /t |
| NaOH | 1,25 E -8 | m ³ /t |
| Inhibitor | 2,5 E -7 | m ³ /t |
| Energie: | | |
| Elektrisch | 0,004 | GJ/t |
| Kalorisch ² | 0,282 | GJ/t |
| Ausbringung / Emissionswerte | | |
| | Spezifische Emission | Konzentration |
| Kühlwasser (rückgeführt) | 8400 | m ³ /t |
| Abwasser (Ablauf) | 2,5 E -4 | m ³ /t |
| Fällbare Feststoffe (Volumen) | 2 - 5 | ml/l |
| Kohlenwasserstoffe (Öl, Fett) | 2 - 5 | mg/l |
| Chloride | 50 | mg/l |
| Fe gesamt | 2 | mg/l |
| Temperatur | 35 | °C |
| pH | 6,5 - 9,5 | |
| Elektrische Leitfähigkeit | 1,1 | mS/cm |
| Bemerkungen: Datenquelle [EUROFER CR] Daten basieren auf wöchentlicher, volumenproportionaler 24 h Probennahme. | | |
| ¹ Nur im Falle von Entwässerung. | | |
| ² Energieverluste des Tandemwalzwerkes aufgrund von Kühlwasser. | | |

Tabelle A.4.38: Verbrauchs- und Emissionswerte für das Kühlwassersystem eines Tandemwalzwerkes

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

A.4.2.4 Glühen

A.4.2.4.1 Einsatz von Entfettungsbadkaskaden

→ Es wurden keine Beschreibung und keine technischen Informationen eingereicht.

A.4.2.4.2 Vorentfetten mit heißem Wasser

→ Es wurden keine Beschreibung und keine technischen Informationen eingereicht.

A.4.2.4.3 Reinigung und Wiederverwendung von Entfettungsbädern

Beschreibung: Siehe Kapitel D.4.3

Hohe Ölgehalte machen Entfettungslösungen unbrauchbar: Daher werden Reinigungsmaßnahmen angewendet, um die Lebensdauer der Bäder zu erhöhen. Zu den durchgeführten Maßnahmen gehören:

Magnetische Abscheider zur Entfernung von feinen Eisenteilchen und Öl.

Mechanische Reinigung

Normalerweise sind die Emulsionen von Entfettungsmitteln und Öl/Fett von der Metalloberfläche instabil und schwimmen nach kurzer Zeit an der Badoberfläche auf. Sie können dann durch Abstreifer entfernt werden. Schwebstoffe werden in Sedimentationsstufen mit Hilfe der Schwerkraft entfernt. Eine mechanische Reinigung kann die Lebensdauer von Entfettungsbädern auf das 2 - 4fache verlängern.

Adsorption von Tensiden und Öl (Fällung mit anschließender Filtration).

Ultrafiltration

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Verbrauch an Chemikalien für neue alkalische Bäder kann drastisch reduziert werden.
- Reduktion der Abwasserbehandlung und -einleitung.

Anwendungsbereich:

- Neu- und Altanlagen.

Medienübergreifende Effekte:

- Bei der Reinigung von Entfettungsbädern fallen Öle und Fette als Abfall an. Diese Abfälle können energetisch genutzt werden oder durch Verbrennung entsorgt werden.

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Tabelle A.4-39 zeigt die Verbrauchs-/Emissionsdaten und die Ablaufwerte für den Entfettungskreislauf einer kontinuierlichen Glühlinie, der mittels **Ultrafiltration** gereinigt wird.

| Einsatz / Verbrauchswerte | | | | |
|---|----------------------|------------------------------------|---------------------------------|-----------------|
| Entfettungslösung | | 50 - 60 kg/t | | |
| Demineralisiertes Wasser | | 0,3 - 0,4 kg/t | | |
| Entfetter | | 0,04 - 0,05 kg/t | | |
| Konzentrierte Dressierlösung | | 0,15 - 0,2 kg/t | | |
| Elektrische Energie | | 4 -5 MJ/t | | |
| Ausbringung / Emissionswerte | | | | |
| Gereinigte Entfettungslösung | | 40 - 50 kg/t | | |
| Schlamm | | 0,4 - 0,5 kg/t | | |
| | Konzentration [mg/l] | Spezifische Emission [g/t Produkt] | Reduktionsrate ¹ [%] | Analysenmethode |
| Schwebstoffe (abfiltrierbar) | 20 - 40 | 2,35 - 4,7 E -4 | > 90 | DIN 38409-H2 |
| Σ Kohlenwasserstoffe (Öl, Fett) | 5 - 8 | 5,9 - 9,4 E -5 | > 90 | DIN 38409-H18 |
| Fe gesamt | 1 -2 | 1,2 - 2,4 E -5 | > 90 | DIN 38406 |
| Temperatur | 30 °C | | | Thermometer |
| pH | 6,5 - 9,5 | | | |
| Bemerkung: Datenquelle [EUROFER CR]. Daten basieren auf wöchentlicher, volumenproportionaler 24 h Probenahme. | | | | |
| ¹ Reduktionsrate bezogen auf Massenfluss der Inhaltsstoffes. | | | | |

Tabelle A.4.39: Betriebs- und Abwasserdaten für Entfettungsbadreinigung mittels Ultrafiltration

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

A.4.2.4.4 Behandlung von verbrauchten Entfettungsbädern und von alkalischem Abwasser

Beschreibung: Siehe auch Kapitel D.4.4 und D.4.5

Zu entsorgende Teilströme aus dem Entfettungskreislauf, Spülwasser aus der elektrolytischen Entfettung und Abwasser vom Dressierwalzgerüst, das nicht im Walzwerk wieder verwendet werden kann, müssen vor der Ableitung behandelt werden. Bevor die Abwässer mit Flockungsmitteln behandelt werden, wird der Ölanteil (z.B. mittels Ultrafiltration) entfernt. [Com2 D] Dann werden die Abwässer normalerweise in einer Neutralisationsstufe mit Kalk oder HCl neutralisiert und danach abgeleitet. Der Schlamm wird in Filterpressen entwässert und entsorgt. Der Ölschlamm aus der Ultrafiltration kann im Hochofen genutzt werden. [EUROFER CR]

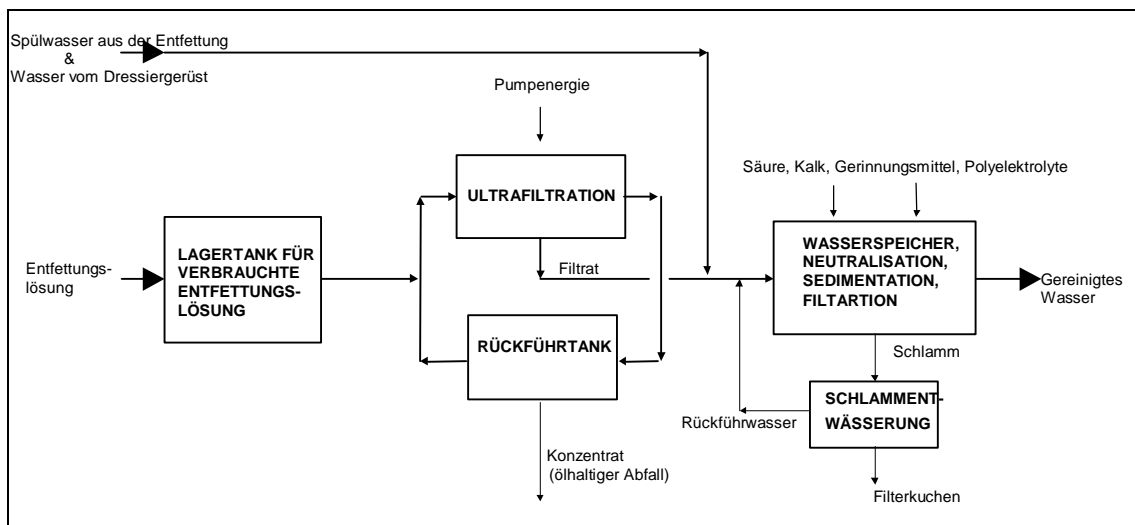


Bild A.4-19: Fließbild für verbrauchte Entfettungslösung (Beispiel einer kontinuierlichen Glühlinie) [EUROFER CR]

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierte Emissionen, insbesondere Öl, und Wasser.

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen.

Medienübergreifende Effekte:

- Energie- und Rohstoffverbrauch.

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Tabelle A.4-40 zeigt die Verbrauchs-/Emissionsdaten und die Ablaufwerte für die Behandlung von basischem Abwasser (Entfettung) mittels Ultrafiltration (Kontinuierliche Glühlinie).

| Einsatz / Verbrauchswerte | | | | |
|---|-------------------------|---------------------------------------|------------------------------------|-----------------|
| Unbehandeltes Abwasser | | 12 - 15 kg/t | | |
| Zitronensäure | | gelegentlich kg/t | | |
| Elektrische Energie | | 1 - 1,5 MJ/t | | |
| Ausbringung / Emissionswerte | | | | |
| Gereinigtes Abwasser | | 12 - 15 kg/t | | |
| Schlamm | | kg/t | | |
| | Konzentration [mg/l] | Spezifische Emission [g/t Produkt] | Reduktionsrate ¹ [%] | Analysenmethode |
| Schwebstoffe (abfiltrierbar) | 20 - 40 | 2,35 - 4,7 E -4 | > 90 | DIN 38409-H2 |
| Σ Kohlenwasserstoffe (Öl, Fett) | 5 - 8 | 5,9 - 9,4 E -5 | > 90 | DIN 38409-H18 |
| COB | 5000 - 6000 | 5,9 - 7,1 E -5 | > 50 | DIN 38409-H44 |
| Temperatur | 30 °C | | | Thermometer |
| pH | 6,5 - 9,5 | | | |
| Bemerkung: Datenquelle [EUROFER CR]. Daten basieren auf wöchentlicher, volumenproportionaler 24 h Probenahme. | | | | |
| ¹ Reduktionsrate bezogen auf Massenfluss der Inhaltsstoffe. | | | | |

Tabelle A.4.40: Betriebs- und Abwasserdaten für die Behandlung von basischem Abwasser

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

A.4.2.4.5 Absaugsysteme für Entfettungsanlagen

Beschreibung:

Dämpfe aus den Entfettungsbädern und den Vorreinigungsabteilungen von kontinuierlichen Glühlinien werden abgesaugt und über Gaswäscher gereinigt. Rezirkuliertes Wasser wird als Absorbens eingesetzt. Ein Teil des Waschwassers muss über die Abwasserbehandlungsanlage der Entfettungslinie oder der zugehörigen Konti-Glühe abgeleitet werden.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduktion der diffusen Entfettungsdampf-Emissionen.

Anwendungsbereich:

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

A.4.2.4.6 Spezielle Kühlwassersysteme und Wiederverwendung des Wassers

→ Es wurden keine Beschreibung und keine technischen Informationen eingereicht.

A.4.2.4.7 Haubenglühen unter 100 % Wasserstoff

Beschreibung:

Beim Haubenglühen kann anstelle eines Wasserstoff/Stickstoff-Gemisches 100 % Wasserstoff eingesetzt werden.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduktion des spezifischen Energieverbrauches (von 700 MJ/t beim Glühen unter H_2/N_2 auf 422 MJ/t unter 100 % Wasserstoffatmosphäre). [EUROFER CR]

Anwendungsbereich:

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

A.4.2.4.8 Kontinuierliches Glühen an Stelle von Haubenglühen

Beschreibung:

Für einen Teil der Produktionspalette kann kontinuierliches Glühen an Stelle von konventionellem Haubenglühen eingesetzt werden.

Wesentliche ökologische Vorteile:

Anwendungsbereich:

Neuanlagen und bei wesentlichen Modernisierungsmaßnahmen an bestehenden Anlagen.

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

A.4.2.4.9 Verbrennungsluftvorwärmung / Einsatz von Regenerativ- und Rekuperativbrennern in Glühöfen

Beschreibung: Siehe Kapitel D.1.1 und D.1.2

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierter Energieverbrauch.

Anwendungsbereich:

- Neue und bestehende Öfen.

Medienübergreifende Effekte:

- Möglicher Anstieg der NO_x-Emissionswerte (Konzentrationen).

Referenzanlagen: - British Steel Stainless, Sheffield.

Technische Betriebsdaten:**Beispiel**

Der ursprüngliche Glühofen für Edelstahlband wurde mit drei individuell kontrollierten Zonen, jedoch bei gleicher Temperatur von 1.100 °C betrieben. Geheizt wurde der Ofen durch elektrische Elemente in den Seitenwänden. Der maximale Durchsatz betrug 1 t/h.

1989 wurden strukturelle Maßnahmen durchgeführt, um die Kapazität zu erhöhen und die Zirkulation des Ofengases zu verbessern. Die drei Zonen wurden beibehalten, aber die ersten beiden wurden mit zwei Brennerpaaren mit integrierten Wärmetauschern (5,5 therm/h) ausgestattet. In der dritten Zone wurde ein (Selbst-)Rekuperativ-Brenner installiert.

NO_x-Emissionen wurden bei Brenner-Feuerleistungen von 21 % bis maximal 84 % gemessen und lagen bei 225 – 317 ppm, korrigiert auf 3 % Sauerstoffgehalt (460 – 650 mg/m³).

Einen Durchsatz von 100 t/Woche bei 46 Produktionswochen pro Jahr unterstellt, wurde der Primärenergieeinsatz um 50,6 % reduziert. Hierbei wurde der Primärenergieverbrauch im Kraftwerk, der für die ursprüngliche elektrische Beheizung nötig war, berücksichtigt. Die Amortisationszeit in dieser Fallstudie belief sich auf 5,5 Jahre, doch die Amortisationszeit hängt stark von den Energiekosten (Brennstoff, Gas, Elektrizität usw.) ab. Die für andere Szenarien errechneten Amortisationszeiten betragen 2,5 Jahre bei £ 2,93/GJ Gas und £ 11,77/GJ elektrische Energie. [ETSU-FP-64]

Wirtschaftliche Betriebsdaten:**Motivation für die Implementierung:****Referenzliteratur:****A.4.2.4.10 Reduktion von NO_x-Emission durch NO_x-arme Brenner**

Beschreibung: Siehe Kapitel D.2.1

NO_x aus der Verbrennung kann durch NO_x-arme Brenner reduziert werden.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierte NO_x-Emissionen.

Anwendungsbereich:

- Neue und bestehende Öfen.

Medienübergreifende Effekte:**Referenzanlagen:**

Technische Betriebsdaten:

| | Konzentration [mg/m³] | Emission [kg/t Produkt] | Reduktion¹ [%] | Analysenmethode |
|-----------------------------------|---|------------------------------------|--------------------------------------|--|
| Staub | 5 - 10 | | | EPA |
| SO₂ | 60 - 100 | 9 - 14 E -03 | | Infrarot, UV-Fluoreszenz |
| NO₂² | 150 - 380 | 25 - 110 E -02 | 60 | Chemilumineszenz (NBN T94-303) |
| CO | 40 - 100 | 15 - 40 E -03 | 87 | Umweltbundesamt-EM-K1, IR-Spektrometrie |
| CO₂ | 200000 - 220000 | 31200 | 0 | IR-Absorptionsspektrometrie |

Bemerkungen: Datenquelle [EUROFER CR]
m³ bezogen auf Standardbedingungen; (Abgas 10000 – 16000 m³/h, 200 - 250 m³/t)

¹ Reduktionsrate bezogen auf Massenfluss der Inhaltsstoffes.
² Bezug 3 % O₂, mg/m³ trocken.

Tabelle A.4.41: Erreichbare Emissionswerte für NOx-arme Brenner in Haubenglühöfen

| | Konzentration [mg/m³] | Emission [kg/t Produkt] | Reduktion¹ [%] | Analysenmethode |
|-----------------------------------|---|------------------------------------|--------------------------------------|--|
| Staub | 10 - 20 | 0,16 – 0,32 | | EPA |
| SO₂ | 50 - 100 | 0,08 – 1,6 | | Infrarot, UV-Fluoreszenz |
| NO₂² | 400 - 650 | 0,14 - 0,22 | 60 | Chemilumineszenz (NBN T94-303) |
| CO | 50 - 120 | 0,08 - 0,2 | 87 | Umweltbundesamt-EM-K1, IR-Spektrometrie |
| CO₂ | 180000 - 250000 | 62,5 - 86,8 | 0 | IR-Absorptionsspektrometrie |

Bemerkungen: Datenquelle [EUROFER CR]
m³ bezogen auf Standardbedingungen; (Abgas 350 – 400 m³/t)

¹ Reduktionsrate bezogen auf Massenfluss der Inhaltsstoffes.
² Bezug 3 % O₂, mg/m³ trocken.

Tabelle A.4.42: Erreichbare Emissionswerte für NOx-arme Brenner in Durchlaufglühöfen

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Investitionskosten von 100 kECU (für kontinuierliche Glühöfen, Kapazität: 540000 t/a) wurden berichtet. [CITEPA]

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

A.4.2.4.11 Vorwärmen des Einsatzgutes

Beschreibung:

Vorwärmung des Einsatzmaterials kontinuierlicher Glühlinien durch Abgas:

Die Vorwärmung kann entweder direkt durch den Kontakt der Abgase mit dem Material oder indirekt über ein Schutzgas, das in einem Wärmetauscher durch das Abgas erwärmt wurde, erfolgen. Der direkte Kontakt ist nur unter bestimmten, kontrollierten Bedingungen (Temperatur des Gases und des Bandes, Oxidationspotential des Gases, Feuchtegehalt, Verunreinigung des Gases mit Feststoffen) möglich. Das Resultat ist eine Reduktion des Energieverbrauchs.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Verminderter Energieverbrauch.

Anwendungsbereich:
Medienübergreifende Effekte:
Referenzanlagen:
Technische Betriebsdaten:
Wirtschaftliche Betriebsdaten:
Motivation für die Implementierung:
Referenzliteratur:

A.4.2.4.12 Nutzung von Abwärme zum Erwärmen von Entfettungsbädern

→ Es wurden keine Beschreibung und keine technischen Informationen eingereicht.

A.4.2.5 Anlassen

A.4.2.5.1 Optimierung des Emulsionssystems

Beschreibung:

a) Einsatz von Niederdruck-Sprühvorrichtungen für die Emulsion

Die Atomisierung der Dressieremulsion sollte durch die Wahl geeigneter Sprühdüsen und Drücke minimiert werden.

b) Anpassung der Sprühdüsen an die Bandbreite

Da Dressieremulsion nicht im Kreislauf gefahren wird, reduziert die Optimierung des Einölvorgangs den Emulsionsverbrauch.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- a) Reduzierte Ölemissionen.
- b) Reduzierter Ölverbrauch.

Anwendungsbereich:

- Neu- und Altanlagen.

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

A.4.2.5.2 Wechsel zu einem trockenen Dressierprozeß

Beschreibung:

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Kein Ölverbrauch.

Anwendungsbereich:

- Neu- und Altanlagen.

Medienübergreifende Effekte:

- Erzeugt Luftemissionen.
- Erfordert ein Absaugsystem und erzeugt Abfall (Filterstaub).

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:
Wirtschaftliche Betriebsdaten:
Motivation für die Implementierung:
Referenzliteratur:

A.4.2.5.3 Reinigung der Dressieremulsion

Beschreibung:

Verbrauchte Dressieremulsion muss vor der Entsorgung gereinigt werden. Sie wird im Allgemeinen zusammen mit der Tandememulsion und den anderen ölhaltigen Reststoffen in einer Emulsionsbehandlung behandelt.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierte Emissionen ins Wasser.

Anwendungsbereich:

- Neu- und Altanlagen.

Medienübergreifende Effekte:

- Energie- und Rohstoffverbrauch.

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:
Wirtschaftliche Betriebsdaten:
Motivation für die Implementierung:
Referenzliteratur:

A.4.2.5.4 Reduktion von Öldämpfen und Staub

Beschreibung:

Ölnebel und Staub werden über Absaugsysteme, die mit Nass- oder Trockenfiltern ausgestattet sind, abgezogen. Auch mechanische Ölnebelabscheider und Zyklone werden eingesetzt.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierte Ölemissionen.

Anwendungsbereich:

- Neu- und Altanlagen.

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

| | Konzentration [mg/Nm ³] | Spezifische Emission [g/t Produkt] | Reduktions- rate ¹ [%] | Spezifisches Volumen [m ³ /t] | Analysen- methode |
|--|--|---------------------------------------|---|--|----------------------|
| Beispiel: Stahlgewebe-Tröpfchenabscheider | | | | | |
| Kohlen- wasserstoffe | 5 - 15 | 0,273 | > 90 | 90 - 110 | Umwelt-BA EM-K1 |
| Bemerkung: Datenquelle [EUROFER CR] | | | | | |

Tabelle A.4.43: Erreichbare Emissionswerte für Gewebe-Tröpfchenabscheider

In [CITEPA] berichtete Ölnebelemissionen: $\sim 10 \text{ mg/m}^3$

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Ölnebelabscheider:

Investitionskosten: 375 kECU (125 für Ölabscheidung, 250 für Staub), Betriebskosten: 6 kECU/a, elektrische Energie: 70 kWh [CITEPA]

Zyklone:

Investitionskosten: 25 kECU, Betriebskosten: 2.5 kECU/a, elektrische Energie: 45 kWh [CITEPA]

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

A.4.2.6 Endbearbeitung

A.4.2.6.1 Erfassen und Abscheiden der Ölnebel beim Einölen

Beschreibung:

Ölemissionen, die beim Einölen/Sprühen zum Schutz des Bandes entstehen, können durch Absaughauben, gefolgt von Nebelabscheidern und Elektrofiltern reduziert werden. Das abgeschiedene Öl kann in den Einölprozess zurückgeführt werden.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduktion der diffusen Ölnebelemissionen.
- Reduzierter Ölverbrauch.

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen.

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen: Stahlwerke Bremen.

Technische Betriebsdaten:

Beispiel

Mit der beschriebenen Maßnahme ist es möglich, die Ölnebel vom Einölen nahezu vollständig zu erfassen (visuelle Beurteilung, alle sichtbaren Emissionen werden erfasst). Der Wirkungsgrad der Ölnebelabscheider wurde mit 72 % angegeben. Messungen im Abgas zeigten Konzentrationen von Öltröpfchen nach den Ölnebelabscheidern, aber noch vor den Elektrofiltern von bis zu 296 mg/m^3 (durchschnittlich 104 mg/m^3). Die maximale Konzentration, gemessen nach dem Elektrofilter, lag bei $6,3 \text{ mg/m}^3$ mit einem durchschnittlichen Emissionswert von $3,0 \text{ mg/m}^3$. Der Wirkungsgrad des E-Filters lag zwischen 97 und 98 %. Der Kohlenstoffgehalt des ungereinigten Abgases wurde mit 17,5 bis $21,3 \text{ mg/m}^3$ gemessen; nach dem E-Filter lag er zwischen 10,6 und $11,9 \text{ mg/m}^3$. [UBA-Kloeckner-82]

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

A.4.2.6.2 Elektrostatisches Einölen

→ Es wurden keine Beschreibung und keine technischen Informationen eingereicht.

A.4.2.6.3 Optimiertes Sprühölen

→ Es wurden keine Beschreibung und keine technischen Informationen eingereicht.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierter Ölverbrauch.

Anwendungsbereich:

- Neu- und Altanlagen.

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

A.4.2.6.4 Staubreduzierung beim Egalisieren (Richten) und Schweißen

Beschreibung:

Die beim Schweißen und Richten entstehenden Staubemissionen werden durch Absaughauben erfasst und in Gewebefiltern abgeschieden. [CITEPA]

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduktion der Luftemissionen, insbesondere diffuser Staubemissionen.

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen.

Medienübergreifende Effekte:

- Erhöhter Energieverbrauch.
- Anfall von Abfall (Filterstaub).

Referenzanlagen:

Technische und wirtschaftliche Betriebsdaten::

In [CITEPA] wurden für eine Anlage, die kontinuierlich den Staub einer Richtmaschine und während 5 % der Betriebszeit die Emissionen von Schweißoperationen (diskontinuierlich) behandelt, Staubemissionen von 5 – 30 mg/m³ berichtet. Der Stromverbrauch pro Stunde betrug 110 kWh (0,64 kWh/t). [CITEPA] Die Investitionskosten für die Erfassungseinrichtungen, Rohre, Filter, Gebläse, elektrische Ausrüstungen, Motoren, Hauben etc. betragen 625 kECU Die Betriebskosten lagen bei 10 kECU. [CITEPA]

Andere Quellen [Vanroosb 3.4] berichteten von einer Anlage, die das Abgas einer Streckmaschine, Schweißanlage und Haspelanlage reinigt. Die folgenden Staubgehalte wurden erzielt: 16 - 7 - 39 - 22 - (Filterwechsel) - 24 - 29 - 35 - 39 mg/Nm³.

Jeder Emissionswert ist das Ergebnis von sechs isokinetisch genommene Proben an sechs verschiedenen, über den Kaminquerschnitt verteilten Probenahmestellen, daher stehen 2 Probenahmen in 90 ° zueinander. Jede Probenahmekampagne dauerte sechs Stunden. Die Probenahmehäufigkeit ist etwa 6-mal pro Jahr.

Anlagendaten:

| | |
|-----------------------------|-----------------------------------|
| Filterfläche | 687 m ² |
| Anzahl der Filtersäcke | 441 |
| Abmessungen der Filtersäcke | Durchmesser 120 mm, Länge 4030 mm |

| | |
|--------------------------|---|
| Art der Filtersäcke | PE/PE, Gewicht 550 g/m ² , Dicke 1,9 mm, Dichte 0,29 g/cm ³ , Luftdurchlässigkeit 150 l/dm ² ; min. bei 196 Pa (20 mm Wassersäule) |
| Anzahl Gebläse | 3 x 55 kW - 1470 U/min |
| Gasvolumenstrom (Design) | 90000 m ³ /h |
| Druckverlust (Design) | 120 dPa |
| Reinigungszyklus | 50 msec bei einem Druck von 4 - 6 bar [Vanroosb 3.4] |

Filterwechsel erfolgen, wenn festgestellt wird, dass einer der Filter einen Riss hat. Der Wechsel erfordert etwa 50 Mannstunden und einen Stopp der Beizlinie von mindestens 2 Schichten; die Kosten hierfür liegen bei etwa 400.000 BEF (10.000 EUR). [Vanroosb 3.4]

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

A.4.2.6.5 Optimierte Endbearbeitung

→ Es wurden keine Beschreibung und keine technischen Informationen eingereicht.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierter Schrottanfall

Anwendungsbereich:

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

A.4.2.7 Walzendreherei

A.4.2.7.1 Reinigung und Wiederverwendung von Schleifemulsionen

→ Es wurden keine Beschreibung und keine technischen Informationen eingereicht

A.4.2.7.2 Abgassystem (PRETEX/SBT)

→ Es wurden keine Beschreibung und keine technischen Informationen eingereicht.

A.4.2.7.3 Reduktion und Recycling von Schrott

→ Keine wurden keine weiteren Informationen eingereicht.

Beschreibung:

Möglichkeiten zum internen Recycling von Schrott (aus Besäumen und Endbearbeitung usw.). Eine gute Prozesskontrolle hilft Materialverluste zu reduzieren. [Com D]

Wesentliche ökologische Vorteile:

Anwendungsbereich:

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

A.4.3 DRAHTZIEHEREI

A.4.3.1 Lagerung und Umschlag von Roh- und Hilfsstoffen

Beschreibung:

Alle Lagertanks für frische und verbrauchte Säure müssen mit einem wirksamen, dichten Sekundärbehälter (einer Wanne) und, falls erforderlich, mit Schutzschilden ausgestattet sein. Die Auffangwannen müssen komplett säurebeständig beschichtet sein und regelmäßig auf potentielle Beschädigungen und Risse kontrolliert werden.

Darüber hinaus müssen Be- und Entladezonen für Säure derart gestaltet sein, dass eventuelle Leckagen direkt der Abwasserbehandlung zugeführt oder separat aufgefangen werden.

Wesentliche ökologische Vorteile:

Anwendungsbereich:

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

A.4.3.2 Mechanisches Entzundern

A.4.3.2.1 Externe Wiederverwertung von Zunder

Beschreibung:

Der größte Teil des Entzunderns in der Drahtindustrie erfolgt durch Hin- und Herbiegen. Der anfallende Zunder besteht hauptsächlich aus Metalloxiden und ist frei von Öl und Wasser. Durch das Biegen und Verdrehen bricht der Zunder auf und fällt in Sammelcontainer. In allen Drahtziehereien ist es möglich, den Zunder von anderen Abfällen getrennt zu halten und so die Verwertung in der Primäreisen- und Stahlindustrie zu ermöglichen. Ob ein Recycling erfolgt, hängt zum größten Teil von der lokalen Eisen- und Stahlindustrie und von deren Interesse an der Verwertung kleiner Mengen dieses eher schwer zu verarbeitenden Sekundärrohstoffs ab. [CET-BAT]

In einigen Ausnahmefällen, in denen Strahlmittel (z.B. zum Strahlen, Sandstrahlen usw.) eingesetzt werden, wird der Zunder mit anderen Produkten vermischt. Eine Rückgewinnung der Strahlmittel ist aus ökonomischen Gründen (geringerer Verbrauch) und ökologischen Gründen (weniger Abfall) üblich. Jedoch ist eine unendliche Wiederverwertung weder möglich noch erwünscht (Qualitätsverlust, größere Staubentwicklung). [CET-BAT]

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierte Abfallmenge. [CET-BAT]

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen.
- Technisch möglich für allen Zunder aus mechanischer Entzunderung von Walzdraht.
- Einschränkung der Verwertungsmöglichkeit nicht aufgrund von technischen Gründen, sondern aufgrund der (nicht) Akzeptanz durch potentielle Verwerter. [CET-BAT]

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:
Motivation für die Implementierung:
Referenzliteratur:

A.4.3.3 Chemisches Entzundern / Beizen von Walzdraht

A.4.3.3.1 Optimaler Betriebsbereich für Salzsäurebeizen

Beschreibung: Siehe Kapitel D.5.1

Da chemisches Beizen von Walzdraht - wie das Beizen in Feuerverzinkereien - meistens diskontinuierlich durchgeführt wird, können im Prinzip die gleichen guten Betriebsführungs- und Reduktionsmaßnahmen angewendet werden.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduktion der Säureemissionen in die Luft.

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen.

Medienübergreifende Effekte:

Die nach der VDI-Richtlinie bestimmte Säurekonzentration ist im Allgemeinen geringer als die üblicherweise beim Beizen von Walzdraht eingesetzte Konzentrationen (siehe Kapitel A.3.3.2.2. für typische Prozessbedingungen). Die Folge ist:

- Geringere Umsetzung der Säure von HCl zu FeCl₂, was höhere Frischsäureverbräuche beinhaltet. [Com2 BG]
- Wiederverwertung der Säure als Sekundärrohstoff wird erschwert; denn zur Wiederverwertung in der FeCl₃-Produktion ist eine Minimumkonzentration von 10 % Fe erforderlich, so hohe Fe-Gehalte werden jedoch nur mit einer hohen Umwandlung von HCl und mit hohen Anfangskonzentrationen der Säure erreicht. [Com2 BG]
- Verlängerte Beizzeit, die Investitionen für mehr und/oder größere Beiztanks nach sich zieht. Eine vergrößerte Badoberfläche erhöht die Säureverdampfung (g/h). [Com2 BG]

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten: Aufgrund einer verlängerten Beizzeit können Investitionen für mehr und/oder größere Beiztanks notwendig sein. [Com2 BG]

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

A.4.3.3.2 Absaugsysteme für Beizdämpfe

Beschreibung: Siehe Kapitel D.5.2

Dämpfe und Aerosole aus den Beiztanks können durch eine Vielzahl von Systemen erfasst werden, z.B. durch seitliche Absaugvorrichtungen oder Hauben sowie durch Abdeckungen, die über oder um Einzelbeizbecken oder Gruppen von Beizbecken installiert sind. Die Luft über den Beizbecken wird abgesaugt und abgeleitet. Bei kontinuierlichen (inline) Beizanlagen können dieselben Maßnahmen wie in Kaltwalzwerken angewendet werden.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduktion der diffusen Emissionen von Beizbädern (Säuredämpfe und Aerosole).

Anwendungsbereich:

Hauben

- Neue Beizanlagen und bestehende Anlagen im Falle wesentlicher Umbaumaßnahmen.
- Nachrüstung von bestehenden offenen Beizbädern durch Abdeckungen oder Hauben über einem oder einer Gruppe von Beizbädern ist nur zu extrem hohen Kosten möglich. Es erfordert ein komplett neues innerbetriebliches Transportsystem und Änderungen in der Fahrweise des Beizprozesses, denn da derjenige, der die Anlage bedient, keinen Sichtkontakt mehr hat, wird eine automatische Prozesssteuerung notwendig. Außerdem werden im Allgemeinen Änderungen am Gebäude und der Infrastruktur erforderlich.

Seitenabsaugung

- Neuanlagen und bestehende Anlagen.

Medienübergreifende Effekte:

- Absaugung (große Volumina) kann zu erhöhten Emissionen führen, da entsprechend dem Gasdruck, der abgesaugte Dampf ersetzt wird, um ein Gleichgewicht zu erreichen.

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Verbesserung der Arbeitsplatzbedingungen, Schutz der Installationen und Einrichtungen.

Referenzliteratur:

A.4.3.3.3 Behandlung der Abluft von Beizbecken

Beschreibung:

Art und Notwendigkeit der Behandlung hängen stark von der verwendeten Säure (HCl, H₂SO₄, andere...) und von der Art, wie das Beizbad betrieben wird (erwärmt oder nicht erwärmt, Verwendung von Beizhemmern oder Tensiden, Intensität der Badbewegung) ab. Verfügbare Abscheidetechniken sind Füllkörperwäscher oder Plattenwäscher und Tropfenabscheider.

Der Dampfdruck bei **H₂SO₄-** oder **H₃PO₄-Bädern** ist auch bei erhöhten Temperaturen sehr gering; daher ist eine Behandlung der abgesaugten Luft nur notwendig, wenn Tröpfchen emittiert werden. In diesem Fall können die mitgerissenen Säuretröpfchen durch trockene Dampffilter abgeschieden werden. Die abgeschiedene Säure kann in den Beiztank zurückgegeben werden. Nur wenig Wasser ist notwendig, um gelegentlich das Filtermaterial zu reinigen. [CET-BAT]

Bei **HCl-Beizbädern** werden abhängig von der Säurekonzentration, der Badtemperatur, der Anzahl von Walzdrahtcoils, die pro Zeiteinheit behandelt werden, und der Verwendung von Additiven Nasswäscher eingesetzt, um die Emissionen von HCl-Dampf und HCl-Aerosolen zu reduzieren. Plattenwäscher können im Vergleich zu Füllkörperwäschern mit geringen Wassermengen betrieben werden und führen zu geringen Mengen relativ stark konzentrierter saurer Abwässer. Diese können in den Beiztank zurückgeführt werden. [CET-BAT], [N.Stone 2]

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierte Emission von Säuredämpfen, -tröpfchen und -aerosolen.

Anwendungsbereich:

- Neu- und Altanlagen mit Beiztankabsaugung.

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Die meisten Beizanlagen für Walzdraht, die in den letzten 10 Jahren gebaut wurden, haben Wäscher im Abgasstrom ihrer HCl-Beizen installiert. [CET-BAT]

Technische Betriebsdaten:

Typische Emissionswerte liegen bei < 20 bis < 30 mg/Nm³. Diese Werte können ohne Schwierigkeiten durch Tröpfchenabscheider (für H₂SO₄) oder mit Wäschern (für HCl) erreicht werden. [CET-BAT]

Wirtschaftliche Betriebsdaten:**Motivation für die Implementierung:****Referenzliteratur:****A.4.3.3.4 Beizkaskaden****Beschreibung:**

Bei Beizkaskaden werden zwei oder mehr Bäder in Reihe geschaltet. Die Säure fließt, kontinuierlich oder diskontinuierlich, im Gegenstrom zum Beizgut von einem Becken ins nächste. Dies ermöglicht eine sehr gute Ausnutzung der Säure bei guter Beizqualität. [CET-BAT]

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierter Frischsäureverbrauch.
- Reduktion der Menge verbrauchter Säure (Abfall).

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen.
- Bei bestehenden Anlagen kann der zur Verfügung stehende Platz ein limitierender Faktor sein.

Medienübergreifende Effekte:**Referenzanlagen:****Technische Betriebsdaten:****Wirtschaftliche Betriebsdaten:**

Die Kosten beinhalten:

- größeres Gebäude, inklusive säurebeständiger Bodenoberfläche und größerer Auffangbecken
- zusätzlicher Tank, Umwälzpumpe und möglicherweise zusätzliches Absaugsystem
- komplexere Prozesskontrollsoftware, um die Badzusammensetzung und -höhe zu verfolgen
- unterschiedliche Walzdrahtsorten erfordern oft unterschiedliche Kontaktzeiten. In diesem Fall ist ebenfalls eine spezielle Prozess-Software, zur Planung der Beizvorgänge und Verfolgung der unterschiedlichen Drahtcoils, notwendig.

Schätzung: EUR 0,2 – 0,4 Mio. je nach Kapazität.

Motivation für die Implementierung:**Referenzliteratur:****A.4.3.3.5 Minimierung der Badverschleppung beim Beizen****Beschreibung:**

Minimierung von Badverschleppungen beinhaltet, dass genügend Zeit gewährt wird, dass die Säure von den Drahtwicklungen abtropfen kann. Dies kann erreicht werden, wenn das Drahtcoil langsam aus dem letzten Säurebad der Beizkaskade gehoben und einige Sekunden zum Abtropfen über dem Bad gehalten wird, bevor es in das erste Bad der Spülkaskade weitertransportiert wird. Der Abtropfvorgang kann, z.B. durch Vibration, beschleunigt werden.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierte Verschleppung aus dem Säurebad, Reduzierter Verbrauch an Frischsäure.
- Reduktion der Menge verbrauchter Säure (Abfall).
- Reduzierter Beizverlust.

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen.

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

A.4.3.3.6 Abtrennung und Wiederverwendung der freien Säure

Beschreibung: Siehe auch Kapitel D.5.9

Es stehen verschiedene Methoden zur Trennung von freier und gebundener Säure zur Verfügung. Die freie Säure wird im Beizprozess wieder verwertet. Beim Einsatz von Beizkaskaden ist diese Methode kaum von Nutzen, da mittels Beizkaskaden nahezu die gesamte Säure zu Metallsalzen umgewandelt wird und somit keine oder nur sehr geringe Mengen freier Säure verbleiben. Mit anderen Worten, die Abtrennung und Wiederverwertung von freier Säure ist eine Alternative zu den Beizkaskaden (siehe A.4.3.2.2).

Für H_2SO_4 : (Vakuum-) **Kristallisation** von $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und Verwendung der flüssigen (H_2SO_4 -haltigen) Phase ist eine gebräuchliche Technik, die ökonomisch vertretbar ist, wenn $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ als Nebenprodukt vermarktet werden kann.

Für HCl: **Eindampfung** von HCl ist technisch möglich, wird aber wegen der wesentlichen Investitionen und der Energiekosten selten angewendet.

Andere Methoden, die in der Literatur beschrieben werden, wie **Säure-Retardation** oder **Membranprozesse**, sind im Allgemeinen nicht anwendbar. Die Gründe hierfür sind die kurze Lebensdauer der Membranen beim Einsatz von Säurezusätzen, die Verunreinigungen in der (technischen) Säure sowie die Verstopfung der Membranporen durch FeCl_2 .

Lösemittelextraktion ist als Trennungsmethode wegen der gefährlichen Chemikalien, die bei der Extraktion eingesetzt werden, nicht angebracht. Jede Fehlfunktion in der Rückgewinnungsanlage führt dazu, dass Lösemittel in Anlagenteile gelangt, in denen es nicht erwünscht ist. Dies führt zu gefährlichen Abfällen oder Schadstoffen im Abwasser, die in einer normalen Abwasserbehandlung nicht entfernt werden. [CET-BAT]

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierter Frischsäureverbrauch.
- Reduktion der Menge verbrauchter Säure (Abfall).

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen.

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

A.4.3.3.7 Regenerierung von verbrauchter Säure

Beschreibung: Siehe auch D.5.10

(Sprüh-)Röstung von Salzsäure: Erhitzen von verbrauchter Säure unter Sauerstoff, Dampfphasenprozess bei erhöhter Temperatur. Die gesamte Säure wird zu freier Säure und Metalle zu Metalloxiden umgesetzt. Die Oxidationskammer und die Säurerückgewinnung müssen aus extrem korrosionsbeständigem Material sein. HCl kann in einer Qualität erzeugt werden, die für chemisches Beizen geeignet ist; die Metalloxide werden entweder deponiert oder als Sekundärrohstoff verwendet. [CET-BAT]

Realisierbare Röstanlagen erfordern eine Mindestkapazität, die etwa eine Größenordnung größer ist als der Altsäureanfall in einer typischen Drahtzieherei. [CET-BAT]

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduktion der sauren Abfälle.

Anwendungsbereich:

- Regenerieranlagen erfordern eine Minimalkapazität, d.h. einen minimalen Altsäureanfall, der größer als der einer einzelnen Drahtzieherei ist.
- Drahtindustrie ist abhängig von externen Firmen für das Recycling von verbrauchter Säure.

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

A.4.3.3.8 Verwertung von verbrauchter Säure als Sekundärrohstoff

Beschreibung:

Die chemische Industrie verwendet verbrauchte Säure als Sekundärrohstoff für die Herstellung von FeCl_3 und zu einem kleinen Teil auch für die Herstellung von Pigmenten. Die Möglichkeit zum Einsatz von verbrauchter Säure für die Produktion von wertvollen Chemikalien ist in vielen Regionen Europas gegeben. Einige Verwerter verlangen eine strikte Begrenzung bestimmter Metallverunreinigungen in der Altsäure (oder müssen dies verlangen). Einige Verwerter haben in neuerer Zeit spezielle, patentierte Verfahren entwickelt, um beispielsweise Zn oder Pb aus Säuren zu entfernen. [CET-BAT]

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduktion der sauren Abfälle.

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen.

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

A.4.3.3.9 Minimieren des Spülwasserverbrauches durch Kaskadenspülung

Beschreibung: Siehe Kapitel D.8

Das Walzdrahtcoil wird in diversen separaten Tanks mit jeweils sauberem Wasser, gespült. Nur dem letzten Spülbad wird Frischwasser zugegeben. Jeder Tank läuft über in den nächsten.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduktion des Wasserverbrauchs (eine Größenordnung geringer als bei einstufigen Spülprozessen). [CET-BAT]

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen.

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

A.4.3.4 Strahlentzunderung: Trennung von Zunder und Strahlmittel

Beschreibung:

Das Strahlen kann kontinuierlich (inline) oder diskontinuierlich Prozess durchgeführt werden. Hierbei werden tausende Stahlteilchen pro Sekunde auf die Oberfläche geschleudert. Dadurch wird der Zunder aufgebrochen und fällt ab. Ein Strahlsystem besteht aus folgenden Einheiten:

1. Kammer, in der die Entzunderung stattfindet.
2. Reihe von Blasrädern mit unterschiedlicher Leistung je nach den erforderlichen Geschwindigkeiten der Anlage, den Produktionserfordernissen usw.
3. Auffangsystem, um gebrauchtes Strahlmittel zurückzuführen.
4. Recyclingsystem, in dem das Strahlmittel gereinigt wird und kleine Staubpartikel und Zunder entfernt werden.
5. Vorratsbehälter für Strahlmittel, Bevorratung für die Blasräder.
6. Stauberfassungssystem.

Die Strahlkammer ist eine geschlossene Einhausung, in der die Entzunderung stattfindet. Unterschiedliche Blasräder schleudern das Strahlmittel, für gewöhnlich Stahlgranulat, mittels Zentrifugalkraft auf den Draht.

Das Auffangsystem sammelt das Strahlmittel und den Staub und führt beides dem Rückgewinnungssystem zu. Hier wird das wieder verwertbare Strahlmittel von Verunreinigungen und Staub getrennt, indem die Mischung über einen Luftstromseparator geführt wird. In diesem werden feiner Staub und kleine Bestandteile durch einen Vakuumeffekt aus dem System gesogen, und zurückbleibt das gereinigte Strahlmittel, das in den Vorratsbehälter zurückgegeben wird. Aus diesem Vorratsbehälter wird das Strahlmittel über eine Reihe von Regelvorrichtungen und Ventilen zum Blasrad transportiert. Durch eine Synchronisation des gesamten Systems wird ein kontinuierlicher Strahlmittelstrom auf das zu bearbeitende Teil geführt, um so das erwünschte Resultat am effektivsten zu erzielen.

Stromentzunderung

Diese Methode beinhaltet eine Vorentzunderung des Walzdrahtes durch Biegen und Verdrehen, damit der Zunder mobilisiert wird. In einer Spezialkammer wird der mobilisierte Zunder mittels Pumpdüsen und Druckluft auf die Walzdrahtoberfläche geblasen. Der Walzdraht wird dadurch bis auf die metallische Oberfläche entzundert. Der Zunder wird mit der Druckluft in ein Entstaubungssystem (Zyklone, Gewebefilter) getragen. Grobzunder wird in die Pumpdüsen zurückgeführt und wieder benutzt. Der Feinzunder wird in der Farbenproduktion eingesetzt.

Es wurde berichtet, dass diese Methode für unlegierten und hochgeköhlten Stahlwalzdraht anwendbar ist. Die Investitionskosten und das Platzerfordernis wurden als sehr gering eingeschätzt. Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass kein zusätzliches Strahlmittel benötigt wird.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Zunder wird getrennt gesammelt und kann wieder verwertet werden.
- Verbrauch an Strahlmittel ist reduziert.

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen.

Medienübergreifende Effekte:**Referenzanlagen:**

Stromenzunderung: Drahtfabrik in Gliwice, Polen, kohlenstoffarmer Stahldraht, reduzierte Produktionskosten (geplant oder angewendet?)

Technische Betriebsdaten:**Wirtschaftliche Betriebsdaten:****Motivation für die Implementierung:**

Referenzliteratur: Stromenzunderung: 'A new Method of mechanical Descaling of Carbon Steel Wire Rods', Conference Proceedings – Wire association International Incorporated, 65th Annual Convention Atlanta, 1995.

A.4.3.5 Trockenziehen**A.4.3.5.1 Reduktion der Emissionen von Ziehmaschinen/Behandlung der abgesaugten Luft****Beschreibung:**

Hauben oder Abdeckungen werden über den Teilen der Ziehmaschine installiert, die mit dem Draht in Kontakt kommen. Die Abdeckungen müssen so ausgelegt sein, dass sie für häufig anfallende Arbeiten (wie Drahtefädung, Reparaturen von kaputtem Draht, Adjustage und Ersatz von Ziehsteinen oder Seifenzugabe) leicht entfernt werden können.

Die abgesaugte Luft kann in Filtern oder ähnlichen Einrichtungen zur Seifenabscheidung behandelt werden.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduktion der Luftemissionen, insbesondere diffuser Seifenstaubemissionen. [CET-BAT]

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen.
- Aus Designgründen ist bei bestehenden Anlagen mit technischen Problemen zu rechnen.

Medienübergreifende Effekte:**Referenzanlagen:**

Alle neueren Trockenziehmaschinen sind zum größten Teil geschlossen. [CET-BAT]

Technische Betriebsdaten:**Wirtschaftliche Betriebsdaten:****Motivation für die Implementierung:**

Ziel ist es, die Verteilung des Schmierstoffstaubes in der Umgebung der Ziehmaschine zu begrenzen. Eine 100%ige Eindämmung ist jedoch nicht möglich (so verlässt z.B. Seifenstaub die Anlage mit dem gezogenen Draht). Sie wird hauptsächlich zur Verbesserung der Arbeitsplatzbedingungen vorgenommen. [CET-BAT]

Referenzliteratur:

A.4.3.5.2 Geschlossene Kühlwasserkreisläufe

Beschreibung:

Während des Ziehprozesses werden sowohl der Draht als auch die Ziehsteine durch die Reibung erwärmt. Daher werden beide (indirekt durch Kühlung der Ziehtrommeln, die mit dem Draht in Kontakt sind) mit Wasser gekühlt. Um das Wasser wieder verwenden zu können, ist der Kühlkreislauf mit einem Kühlturm, einem Luftkühler oder einer ähnlichen Einrichtung versehen. [CET-BAT]

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierter Wasserverbrauch.

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen.

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

A.4.3.6 Nassziehen

A.4.3.6.1 Geschlossene Kühlwasserkreisläufe

Beschreibung:

Während des Ziehprozesses wird sowohl der Draht als auch Ziehsteine durch die Reibung erwärmt. Die Wärme wird durch das Schmiermittel, das seinerseits oftmals in indirekten Kühlanlagen mit Wasser gekühlt wird, abgeführt. [CET-BAT]

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierter Wasserverbrauch.

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen.

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

A.4.3.6.2 Reinigung der Ziehmittel (Öl, Emulsionen)

Beschreibung: Siehe auch Kapitel D.3.1

Während des Betriebes sammeln sich in den Drahtzieh-Schmiermitteln, wassermischbare Ölemulsionen oder reines Öl, feine Metallteilchen an. Mit steigender Konzentration dieser Feinteile entstehen Betriebsprobleme wie Drahtbrüche, Abnutzung der Ziehtrommel und schlechte

Drahtqualität, was zu einem Ersatz des Schmiermittels führt. **Filternde Abscheider** und/oder **Zentrifugen** werden zur Reinigung und Verlängerung der Lebensdauer eingesetzt. [El-Hindi]

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduktion des verbrauchten Ziehschmiermittels. [El-Hindi]

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen.

Medienübergreifende Effekte:

- Anfall von verbrauchtem Filtermaterial. [El-Hindi]

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Reinigungsmaßnahmen für das Ziehmittel können das Betriebsverhalten so verbessern, dass weniger Drahtbrüche auftreten und die Drahtqualität erhöht wird; dies reduziert wiederum Störfälle in den nachfolgenden Prozessschritten. [El-Hindi]

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur: [El-Hindi]

A.4.3.6.3 Behandlung von Ziehmittel-Abfällen: Öl und Ölemulsionen

Beschreibung: Siehe Kapitel D.3.2

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduziertes Volumen zur Deponierung.
- Im Falle von Verbrennung, thermische Verwertung des Abfalls.

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen.

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

- Reduzierte Abfallentsorgungskosten.

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

A.4.3.6.4 Behandlung von Ziehmittel-Abfällen: Seifenemulsionen

Beschreibung:

Bei Seifenemulsionen, die auf alkalischen Fettsäure-Seifen basieren, hängt die Art der Behandlung von der anfallenden Menge ab. In Fällen, in denen die anfallende Menge im Vergleich zu anderen Abwässern gering ist, wird die Seifenemulsion mit anderen Abwässern vermischt. Die Seifen werden in fast allen gängigen Abwasserbehandlungseinrichtungen für saures Abwasser im Filterkuchen gebunden. In biologischen Reinigungsstufen werden die Seifen biologisch abgebaut. [CET-BAT]

Sind die anfallenden Mengen relativ groß, wird das verbrauchte Ziehmittel durch Koagulation und Fällung, Koagulation und Flotation, Membranfiltration, Eindampfung oder andere geeignete Verfahren, separat behandelt. [CET-BAT]

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierte Emissionen ins Wasser.

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen.

Medienübergreifende Effekte:

- Entstehung von Schlamm und Filterkuchen aus der Abwasserbehandlung.

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

A.4.3.7 Diskontinuierliches Glühen von Draht

A.4.3.7.1 Verbrennen des ausgeblasenen Schutzgases

Beschreibung:

Um Topf- und Haubenglühöfen unter Überdruck zu halten, wird ständig mit Schutzgas gespült. Dieser Gasstrom enthält abgesehen von den Bestandteilen des Schutzgases auch Zersetzungsprodukte des Ziehmittels. Diese werden durch Pyrolyse/Spaltung der Ziehmittelmoleküle gebildet. Typische Zersetzungsprodukte sind Olefine und Alkane mit niedrigem Molekulargewicht. Diese leichtflüchtigen Komponenten und die brennbaren Bestandteile mancher Schutzgasarten (CO, H₂), sollten in harmlose Verbindungen umgewandelt werden. Da die Menge des Spülgases gering ist, kann dies durch eine offene Flamme geschehen. [CET-BAT]

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierte Luftemissionen.

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen.

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

A.4.3.8 Kontinuierliches Glühen von niedriggekohltem Draht

A.4.3.8.1 Bleibad: gute Betriebsführung ('Good Housekeeping')

Beschreibung:

Die wichtigsten Punkte einer guten Betriebsführung sind:

- Schutzschicht (Feststoff) oder eine Abdeckung für das Bleibad, um Bleiverluste durch Oxidation zu minimieren und die Energieverluste drastisch zu senken.

- Vermeidung von Staubbildung beim Entfernen von Verunreinigungen von der Badoberfläche.
- Separate Lagerung der bleihaltigen Abfälle; diese Abfälle sollten vor Wind und Regen geschützt werden.
- Minimierung der durch den Draht verursachten Bleiverschleppung durch Einhaltung einer geeigneten Oberflächenbeschaffenheit der Halbprodukte (ökonomisch und ökologisch attraktiv).
- Minimierung der durch den Draht verursachten Bleiverschleppung durch Installation einer Abstreifvorrichtung (mit Anthrazitkies) oder einer ähnlichen Einrichtung hinter dem Bleibad.
- Anwendung von Maßnahmen zur Reduzierung und/oder Vermeidung der Ausbreitung von Bleistaub, der möglicherweise vom Draht mitgerissen wird. In vielen Anlagen wird dies durch die Kopplung der Inline-Wärmebehandlung mit der Inline-Beize erreicht. Andere Methoden sind Beschichten des Drahtes mit geeigneten Substanzen oder (umstellen) des Einpackens des Drahtes. [CET-BAT]

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierte Emissionen vom Bleibad (Pb aus dem Bad selbst, CO und organischer Kohlenstoff aus unvollständiger Verbrennung der auf dem Draht haftenden Restsubstanzen). [CET-BAT]

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen.

Medienübergreifende Effekte:**Referenzanlagen:****Technische Betriebsdaten:**

Durch eine gute Betriebsführung ist es möglich ein Bleibad mit sehr geringen Emissionen von unter 5 mg Pb/Nm³, 100 mg CO /Nm³ und 50 mg C_{org.}/Nm³ zu betreiben [CET-BAT]

Wirtschaftliche Betriebsdaten:**Motivation für die Implementierung:****Referenzliteratur:****A.4.3.8.2 Verwertung von bleihaltigen Abfällen****Beschreibung:**

Einige bleihaltige Reststoffe stammen aus dem Bleibad (verbrauchtes Abdeckmaterial, Bleioxide). Diese Reststoffe müssen separat gelagert und vor Wind und Regen geschützt werden. Für die Deponierung oder Wiederverwertung dieser Reststoffe ist die Drahtindustrie auf Fremdfirmen angewiesen. Normalerweise werden bleihaltige Abfälle in der Nichteisen-Metallindustrie verwertet (Bleihütten). [CET-BAT]

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierte Abfalldeponierung.

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen.

Medienübergreifende Effekte:**Referenzanlagen:****Technische Betriebsdaten:****Wirtschaftliche Betriebsdaten:****Motivation für die Implementierung:****Referenzliteratur:**

A.4.3.8.3 Betrieb von Abschreckbädern und Behandlung von Abwasser aus Abschreckbädern von kontinuierlichen (inline) Glühöfen

Beschreibung:

Da die Anforderungen an die Wasserqualität dieser Bäder im Allgemeinen gering ist wird empfohlen, für diesen Zweck zurückgewonnenes Wasser zu verwenden oder die Abschreckbäder im geschlossenen Kreislauf zu betreiben. [CET-BAT]

Abwasser aus den Abschreckbädern sollte so behandelt werden, dass Schadstoffe (hauptsächlich unlösliches $Pb(OH)_2$ und $PbCO_3$) vor der Ableitung in zufrieden stellendem Maße entfernt werden. [CET-BAT]

Bemerkung:

1) Jedes Werk muss seine Abwasserbehandlungsanlage so zusammenstellen, dass die Mischung von Abwässern, wie sie in dieser Anlage anfallen, angemessen behandelt werden kann. Die Zusammenstellung ist für jedes Werk unterschiedlich und hängt sehr stark von der Produktpalette (also davon, ob Säure eingesetzt wird oder nicht, ob Rückgewinnungseinrichtungen für verbrauchte Säure zur Verfügung stehen, ob Nassziehemulsionen verwendet werden, ob plattiert wird und wenn ja, in welchen Bädern) und von den lokalen Umweltaforderungen ab.

2) Wenn die Wärmebehandlung ohne Schutzgas erfolgt (z.B. Wärmebehandlung mittels flüssiger Bleibäder), wird auch Säurebeizen eingesetzt \Rightarrow zu mindest das verbrauchte, säure- und eisenhaltige Spülwasser muss behandelt werden. In diesen Fällen setzen Drahtwerke traditionelle physiko-chemische Abwasserbehandlungsverfahren, also Neutralisation mit Kalkmilch, gefolgt von Fällung von Fe und Pb und anderer Schwermetalle, gefolgt von Dekantierung und Filterpressen, ein. [Com BG2]

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierte Emissionen ins Wasser.

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen.

Medienübergreifende Effekte:

- Entstehung von Abfällen/Schlamm aus der Abwasserbehandlung.

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

A.4.3.9 Kontinuierliche Glühöfen für Draht aus rostfreiem Stahl

A.4.3.9.1 Verbrennen des ausgeblasene Schutzgases

Siehe auch A.4.3.5.1

A.4.3.10 Patentieren/Perlitisieren

A.4.3.10.1 Optimierter Ofenbetrieb

Beschreibung:

In den Brennern wird eine leicht unterstöchiometrische Mischung verwendet, wodurch der Ofenatmosphäre alles O_2 entzogen und die Bildung von Eisenoxid auf der Drahtoberfläche minimiert

wird. Übermäßige Oxidbildung führt zu großen Materialverlusten, zu hohen Beizsäureverbräuchen und übermäßiger Verschleppung von Blei. [CET-BAT]

Überschüssiges CO muss zu CO₂ umgewandelt werden, indem man kontrolliert Luft in das heiße Abgas des Ofens gibt. Der CO-Gehalt der Ofenatmosphäre und des Abgases muss regelmäßig kontrolliert werden, so z.B. nach jedem wesentlichen Wechsel im Produktmix, zumindest aber einmal im Monat. [CET-BAT]

Aufgrund der Heizmethode ist NO_x-Bildung hier kein Thema. [CET-BAT]

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierter Verbrauch in den nachfolgenden Produktionsschritten (z.B. Säure).
- Reduzierter CO-Gehalt.

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen.

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

A.4.3.10.2 Bleibad: gute betriebsinterne Maßnahmen

Siehe A.4.3.6.1

A.4.3.10.3 Verwertung von bleihaltigen Abfällen

Siehe A.4.3.6.2

A.4.3.10.4 Betrieb von Abschreckbädern und Behandlung von Abwasser aus Abschreckbädern von Patentieranlagen

Siehe A.4.3.6.3

A.4.3.11 Ölhärtung und Anlassen

A.4.3.11.1 Verbrennen des ausgeblasene Schutzgases

Siehe auch A.4.3.5.1

A.4.3.11.2 Absaugung von Öldämpfen aus Abschreckbädern und Abscheidung des Öls

Beschreibung:

Absaugung der Ölnebel und Abscheidung der Ölnebel aus der abgesaugten Luft.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduktion der diffusen Luftemissionen, insbesondere der Ölemissionen.

Anwendungsbereich:

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

A.4.3.12 Wärmebehandlung von Draht (verschiedene Prozesse)

A.4.3.12.1 Induktive Erwärmung des Drahtes

Beschreibung:

Der zu erhaltende Draht wird durch eine Spule geführt, in der ein Magnetfeld erzeugt wird. Typischerweise werden Frequenzen zwischen 5 und 50 kHz (Mittelfrequenzerwärmung) eingesetzt. In Ausnahmefällen wird die Hochfrequenzerwärmung (weit über 50 kHz) angewendet. Das Magnetfeld induziert in dem Draht eine elektrische Spannung, die ihn erhitzt. Die induzierte Spannung existiert hauptsächlich in einer dünnen Randschicht des Drahtes ('Randschicht-Effekt').

Die Anwendbarkeit von induktiven Erwärmungsverfahren hängt sehr stark vom Material und vom Durchmesser des Drahtes sowie von der erforderlichen Temperaturerhöhung ab:

- das Material sollte vorzugsweise magnetisch sein. Stahl und einige Stahllegierungen sind magnetisch, während die meisten Edelstahlsorten und Metallbeschichtungen es nicht sind.
- der Drahtdurchmesser sollte möglichst groß sein, z.B. größer als 2 - 3 mm. Je kleiner der Durchmesser, desto höher muss die Frequenz sein, um einen ausreichenden 'Randschicht-Effekt' zu erzielen.
- Oberhalb der "Curie-Temperatur" verlieren ansonsten magnetische Werkstoffe ihre magnetische Eigenschaft. Bei Stahl liegt diese Temperatur bei ungefähr 760 °C.

Anwendungen außerhalb der zuvor genannten Vorgaben sind möglich, jedoch müssen dann teure Hochfrequenztechniken eingesetzt werden und der energetische Wirkungsgrad ist im Durchschnitt geringer.

Der weitaus größte Teil der Anwendung von induktiver Erwärmung findet sich bei Einzel-Drahtlinien. Bei diesen kann die induktive Erwärmung für die Austenitisierung und zum Anlassen verwendet werden. Austenitisierung ist die erste von vielen Wärmebehandlungsschritten, zu denen Patentierung/Perlitisieren (siehe A.2.3.4.4), Ölhärtung (siehe A.2.3.4.5) und Anlassen (beschrieben in A.2.3.4.5. und A.2.3.4.6) zählen. Bei diesen thermischen Behandlungen ist eine exakte Kontrolle der Drahttemperatur notwendig.

Bei Mehrfach-Drahtlinien kann induktive Erwärmung zur Vorerwärmung des Drahtes (z.B. bis zur Curie-Temperatur) verwendet werden. Eine andere Anwendungsmöglichkeit ist die Verteilung einer Cu- und Zn-Beschichtung, um einen messingbeschichteten Draht zu erhalten.

Wesentliche ökologische Vorteile:

Luftemissionen aus Verbrennungsprozessen in der Anlage werden vermieden.

Anwendungsbereich:

Anwendungsmöglichkeiten bei Einzel-Drahtlinien sind weit gefächert und beinhalten Anwendungen, bei denen exakte Temperaturkontrolle erforderlich ist.

Bei Mehrfach-Drahtlinien ist die Anwendung auf Bereiche beschränkt, in denen keine exakte Temperaturkontrolle notwendig ist (z.B. Vorwärmen). Die Anwendbarkeit hängt von den Drahteigenschaften ab (siehe oben).

Medienübergreifende Effekte:

Der Verbrauch von Brennstoffen (typischerweise Erdgas oder Flüssiggas) wird durch den Verbrauch von Elektrizität ersetzt. Bei Berücksichtigung des Brennstoffeinsatzes zur Stromerzeugung ist dieser medienübergreifende Effekt vernachlässigbar.

Typische elektrische Wirkungsgrade liegen bei der Mittelfrequenzerwärmung im Bereich von 60 - 85 %, typische energetische Wirkungsgrade bei Erdgasfeuerung und ähnlicher Anwendung zwischen 25 - 45 %. Berücksichtigt man einen Wirkungsgrad von 50 – 55 % bei der Stromerzeugung, ergibt sich kaum ein Unterschied im Primärenergieeinsatz.

Zur Kühlung der Induktionsspule wird Wasser benötigt.

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

Nicht genügend Informationen, um eine BVT-Entscheidung zu fällen?

A.4.3.13 Inline Beizen

Siehe Teil B

A.5 BESTE VERFÜGBARE TECHNIKEN FÜR WARM- UND KALTUMFORMUNG

Zum Verständnis dieses Kapitels und seines Inhalts möge der Leser zum Vorwort dieses Dokuments zurückkehren, insbesondere zum fünften Abschnitt: „Anleitung zum Verständnis und zur Benutzung des Dokuments“. Die Bewertung der in diesem Kapitel vorgestellten Verfahren und der damit verbundenen Emissions- und/oder Verbrauchswerte oder Wertebereiche erfolgte iterativ in folgenden Schritten:

- Ermittlung der wichtigsten Umweltprobleme bei der Warm- und Kaltumformung; die Vielfältigkeit der Prozessschritte in diesem Teil des eisen- und stahlverarbeitenden Sektors führt dazu, dass alle Medien betroffen sind. Unter den wichtigsten Aspekten sind Luftemissionen (speziell NO_x) von den Öfen, Energieverbräuche der Öfen, öl- und feststoffhaltige Abwässer, saure Abfälle und Abwässer, Säure- und Ölnebel sowie ölhaltige Abfälle.
- Prüfung der wichtigsten Verfahren zur Behandlung dieser Umweltprobleme;
- Ermittlung der besten Umweltschutzleistungen auf der Grundlage der in der Europäischen Union und weltweit verfügbaren Daten;
- Prüfung der Bedingungen, unter denen diese Leistungen erreicht wurden, wie Kosten, medienübergreifende Wirkungen, wichtigste treibende Kräfte bei der Umsetzung dieser Verfahren;
- Auswahl der besten verfügbaren Techniken (BVT) und der damit verbundenen Emissions- und/oder Verbrauchswerte für diese Branche im Allgemeinen gemäß Artikel 2 Absatz 11 und Anhang IV der Richtlinie.

Die Beurteilung durch Sachverständige des Europäischen IPPC Büros und der einschlägigen technischen Arbeitsgruppe (TWG) hat bei jedem dieser Schritte und der Wahl der Darstellungsform eine Schlüsselrolle gespielt.

Auf Grundlage dieser Beurteilung werden in diesem Kapitel Techniken und - soweit dies möglich ist - die mit der Anwendung von BVT verbundenen Emissions- und Verbrauchswerte dargestellt, die insgesamt für den Sektor als geeignet angesehen werden und in vielen Fällen die derzeitigen Leistungen einiger Anlagen in diesem Industriezweig widerspiegeln. Sofern „mit den besten verfügbaren Techniken verbundene“ Emissions- oder Verbrauchswerte angegeben werden, ist dies so zu verstehen, dass diese Werte die Umweltschutzleistung darstellen, die als Ergebnis der Anwendung der beschriebenen Techniken in dieser Branche zu erwarten wäre. Dabei ist das mit der Definition von BVT verbundene Kosten-/Nutzen-Verhältnis bereits berücksichtigt. Es handelt sich jedoch nicht um Emissions- und Verbrauchsgrenzwerte, und sie sollten nicht als solche aufgefasst werden. In einigen Fällen mag es technisch möglich sein, bessere Emissions- oder Verbrauchswerte zu erreichen, aber wegen der damit verbundenen Kosten oder medienübergreifenden Erwägungen werden sie nicht als geeignete BVT für die gesamte Branche angesehen. Doch können solche Werte in bestimmten Fällen gerechtfertigt sein, wenn besondere Umstände dies fordern.

Die mit den BVT verbundenen Emissions- und Verbrauchswerte müssen gemeinsam mit den angegebenen Referenzbedingungen (z.B. Mittelungszeiträume) betrachtet werden.

Das oben beschriebene Konzept der „mit den BVT verbundenen Werte“ ist von dem an anderer Stelle in diesem Dokument verwandten Begriff „erreichbarer Wert“ zu unterscheiden. Wird ein

Wert bei Verwendung einer bestimmten Technik oder einer Kombination von Techniken als „erreichbar“ beschrieben, so ist dies so zu verstehen, dass die Einhaltung dieses Wertes über einen längeren Zeitraum in einer gut gewarteten und betriebenen Anlage bzw. einem Prozess unter Verwendung dieser Techniken erwartet werden kann.

Wo Kostendaten verfügbar waren, wurden sie zusammen mit der Beschreibung der im vorigen Kapitel vorgestellten Techniken genannt. Sie geben einen groben Hinweis auf die Größenordnung der damit verbundenen Kosten. Die tatsächlichen Kosten der Anwendung einer Technik hängen jedoch stark vom Einzelfall ab, z.B. von Steuern, Gebühren und den technischen Merkmalen der betreffenden Anlage. Solche standortspezifischen Faktoren können in diesem Dokument nicht erschöpfend behandelt werden. Liegen keine Kostendaten vor, dann beruhen die Schlussfolgerungen über die wirtschaftliche Vertretbarkeit der Techniken auf Beobachtungen bei bestehenden Anlagen.

Die allgemeinen BVT in diesem Kapitel sollen künftig als Referenz dienen, auf die sich die Leistungsbeurteilung einer bestehenden Anlage oder einer geplanten neuen Anlage bezieht. Auf diese Weise helfen sie bei der Festsetzung geeigneter, „BVT-gestützter“ Bedingungen für die Anlage oder bei der Festlegung allgemeiner bindender Vorschriften gemäß Artikel 9 Absatz 8. Voraussichtlich können Neuanlagen so geplant werden, dass sie zumindest die hier vorgestellten BVT-Werte oder sogar bessere Werte einhalten. Es ist auch bedacht, dass sich bestehende Anlagen in Richtung der allgemeinen BVT-Werte hinbewegen oder darüber hinausgehen können, je nach der im Einzelfall gegebenen technischen und wirtschaftlichen Anwendbarkeit.

Die BVT-Referenzdokumente setzen zwar keine gesetzlich bindenden Normen fest, doch sollen sie der Wirtschaft, den Mitgliedstaaten und der Öffentlichkeit als Richtschnur dafür dienen, welche Emissions- und Verbrauchswerte mit dem Einsatz spezieller Techniken zu erzielen sind. Geeignete Grenzwerte für jeden Einzelfall müssen unter Berücksichtigung der Ziele der Richtlinie über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung und lokaler Erwägungen ermittelt werden.

In diesem Kapitel werden die besten verfügbaren Techniken zur Verminderung der Umwelteinflüsse durch Warm- und Kaltumformung diskutiert. So weit wie möglich folgt die Struktur des Kapitels der Reihenfolge der Produktionslinie und identifiziert BVT für die einzelnen Prozessstufen. Jedoch können einige Maßnahmen, speziell Primär- oder Vorsorgemaßnahmen, nicht nur einem einzelnen Prozessschritt zugeordnet werden und werden daher der Gesamtanlage zugeordnet. Wo dies möglich ist und wo die vorhandenen Daten es zulassen, werden Emissionswerte, Wirkungsgrade oder Rezirkulierungsraten angegeben, als Indikation, welche Verbesserung durch den Einsatz der Maßnahme zu erwarten ist. Für einige der Techniken konnte der offensichtliche positive Effekt nicht durch einen exakten, numerischen Wert angegeben werden, dennoch wurden einige dieser Techniken als BVT ausgewählt.

Soweit nicht anders angegeben sind die im folgenden BVT-Kapitel gemachten Emissionsangaben Tagesmittelwerte. Für Luftemissionen beziehen sich die Werte auf Standardbedingungen von 273 K, 101,3 kPa, trockenes Abgas.

Emissionen ins Wasser werden angegeben als Tagesmittelwert einer Durchflussmengen bezogenen 24-Stunden-Mischprobe oder als durchflussmengenbezogene Mischprobe über die tatsächliche Betriebszeit (bei Anlagen, die nicht im 3-Schichtbetrieb arbeiten.)

A.5.1 Warmwalzwerk

Für die **Lagerung und Umschlag von Roh- und Hilfsstoffen** werden die folgenden Techniken als BVT angesehen:

- Auffangen von verschütteten und ausgetretenen Stoffen durch geeignete Maßnahmen, z.B. Sicherheitswannen oder Dränagen.
- Abscheiden des Öls vom verunreinigten Wasser und Wiederverwendung des zurückgewonnenen Öls.
- Behandlung des abgeschiedenen Wassers in der Abwasserbehandlungsanlage.

Generell ist der beste Weg zur Reduzierung der Umwelteinflüsse aus Prozessen zur **Beseitigung von Oberflächenfehlern** und zur **Vorbereitung des Einsatzmaterials** die Notwendigkeit von Korrekturen zu verhindern. Die Verbesserung der Oberflächenqualität des Einsatzmaterials (gegossene Halbzeuge) wird daher als BVT angesehen.

Darüber hinaus wurden die folgenden Maßnahmen als BVT für die Beseitigung von Oberflächenfehlern und zur Vorbereitung des Einsatzmaterials identifiziert:

Für **maschinelles Flämmen**:

- Kapselung der Flämmanlage und Staubabscheidung durch Gewebefilter.
Es herrschte Einigkeit, dass diese Technik BVT ist, jedoch gab es unterschiedliche Meinungen über die mit dieser Technik verbundenen Emissionswerte, und die TWG protokollierte die unterschiedlichen Auffassungen. Eine Anlage hatte erreichbare Staubemissionen von 5 - 10 mg/m³ gemeldet. Einige Mitgliedstaaten vertraten die Auffassung (ohne unterstützende Emissionsdaten für diese Anlagenart), dass Gewebefilter generell Werte von unter 5 mg/Nm³ erreichen und dass dies der mit der BVT verbundene Emissionswert sei. Andere vertraten hingegen die Meinung, dass < 20 mg/Nm³ der angemessene Wert sei.
- Einsatz elektrostatischer Filter, wenn Gewebefilter wegen eines zu hohen Feuchtegehaltes im Abgas nicht eingesetzt werden können. Es standen keine Emissionsdaten für Einzelanlagen zur Verfügung, aber die gemeldeten gegenwärtigen Emissionswerte waren < 20 mg/Nm³ und 20 - 115 mg/m³. Auf Basis der von TWG-Mitgliedern gemeldeten, generell mit elektrostatischen Filtern³ bei der Abscheidung von Oxiden und Staub im FMP Sektor erreichbaren Staubwerte, wurden mit BVT verbundene Emissionswerte von 15 – 20 mg/Nm³ vom EIPPCB vorgeschlagen. Von einer industriellen NRO wurde eingewendet, mit BVT verbundene Emissionswerte seien 20 - 50 mg/m³. Einige Mitgliedsstaaten vertraten jedoch den Standpunkt, dass mit elektrostatischen Filtern generell Werte unter 10 mg/Nm³ erreicht würden, und dass dies der mit BVT verbundene Emissionswert sei. Die TWG konnte sich nicht auf einen mit BVT verbundenen Emissionswert einigen und protokollierte die unterschiedlichen Auffassungen.
- Getrennte Erfassung von Zunder-/Flämmspänen. Ölfreier Zunder sollte von ölhaltigem Walzzunder getrennt gehalten werden, da dies die Verwertung in metallurgischen Prozessen erleichtert.

Für **Schleifen**:

- Kapselung beim maschinellen Schleifen und spezielle Kabinen mit Abzugshauben beim Schleifen von Hand und Staubabscheidung durch Gewebefilter.
Es herrschte Einigkeit unter den TWG-Mitgliedern, dass diese Techniken BVT sind, aber es wurde kein Einvernehmen erzielt, was die verbundenen Emissionswerte sind. Emissionsdaten aus unterschiedlichen Quellen lieferten 1 – 100 mg Staub/m³ beim Schleifen als derzeitige Gesamtemissionsbandbreite. Die Industrie hatte Werte von < 30 mg/Nm³ beim Einsatz von Gewebefiltern und 20 – 100 mg/Nm³ für andere Filtertypen gemeldet. Unter Berücksichtigung des besseren Endes der Bandbreite und der von TWG-Mitgliedern vorgelegten Informationen über generell mit Gewebefiltern⁴ für Oxide und Staub im FMP-Sektor erreichbaren Staubwerte, wurde ein mit BVT verbundener Wert von < 20 mg/Nm³ vorgeschlagen. Einige Mitgliedstaaten lehnten dies ab, mit der Begründung, dass Gewebefilter im allgemeinen Werte von unter 5 mg/Nm³ erreichen (nur durch begrenztes Datenmaterial belegt) und dass dies der mit BVT verbundene Emissionswert sei.

Zusätzlich für alle Oberflächenbehandlungsprozesse:

- Aufbereitung und Wiederverwendung des bei Oberflächenbehandlungsprozessen anfallenden Abwassers (Abtrennen der Feststoffe).

³ Wirkungsgrad der Abscheidung 95 – 99 %, Korngröße > 0,1 µm und Eintrittstaubgehalt bis zu 100 mg/Nm³; Staubemissionswerte für Elektrofilter 15 – 20 mg/Nm³ [EUROFER HR].

⁴ Wirkungsgrad der Abscheidung 95 – 99 %, Korngröße (> 0,1 µm) > 0,5 µm und Eintrittstaubgehalt bis zu 500 mg/Nm³; Staubemissionswerte für Gewebefilter 1 – 20 mg/Nm³ [EUROFER HR].

- Betriebsinterne oder externe Verwertung von Zunder, Schleifstaub und Staub.

Luftemissionen von **Wärm- und Wärmebehandlungsöfen** umfassen im Wesentlichen NO_x, SO₂ und Staub. Für Staub werden keine speziellen Minderungsmaßnahmen durchgeführt. Generell liegen die Staubemissionen im Bereich 4 – 20 mg/m³, aber auch so geringe Werte wie 2,2 mg/Nm³ sind gemeldet worden.

Zur Reduzierung der Luftemissionen, insbesondere NO_x von Wärm- und Wärmebehandlungsöfen und zur Reduzierung des Energieverbrauchs sollten die in Kapitel A.4.1.3.1 beschriebenen allgemeinen Maßnahmen beim Bau berücksichtigt werden. Besondere Aufmerksamkeit sollte der Energieeffizienz und der Wärmerückgewinnung (z.B. durch geeignete Wärmeisolierung des Ofens, Wärmeisolierung der Gleitschienen, angemessene Vorwärmzonen für das Einsatzmaterial usw.) sowie der Reduktion der Luftemissionen (z.B. durch die Wahl und Platzierung der Brenner) gewidmet werden.

Darüber hinaus stellen die folgenden Maßnahmen, die auch bei bestehenden Öfen angewendet werden können, BVT dar:

- Vermeiden von übermäßiger Luftzufuhr und von Wärmeverlusten während der Beschickung durch entsprechende Bedienungsmaßnahmen (Tür nicht weiter als für die Beschickung unbedingt notwendig öffnen) oder durch Bauteile (Einbau dicht schließender mehrteiliger Türen).
- Sorgfältige Auswahl des Brennstoffs (in einigen Fällen, z.B. bei Kokereigas, kann eine Entschwefelung notwendig sein) und Einführung von Ofenautomatisierung und -kontrolle zur Optimierung der Feuerungsbedingungen. Je nach dem verwendeten Brennstoff, sind die folgenden SO₂-Werte mit BVT verbunden:
 - für Erdgas < 100 mg/Nm³
 - für alle anderen Gase und Gasmischungen < 400 mg/Nm³
 - für Heizöl (< 1 % S) bis zu 1.700 mg/Nm³

Es bestanden unterschiedliche Auffassungen, ob eine Begrenzung des Schwefelgehaltes im Heizöl auf < 1 % als BVT angesehen werden kann. Einige Experten vertraten die Meinung, dies sei ausreichend, um BVT darzustellen, während andere der Meinung waren, dass die resultierenden Emissionen mit bis zu 1.700 mg SO₂/Nm³ nicht BVT entsprächen. Sie waren der Meinung, ein niedrigerer Schwefelgehalt oder die Anwendung zusätzlicher SO₂-Minderungsmaßnahmen sei BVT.

- Wärmerückgewinnung aus dem Abgas durch
 - Vorwärmendes Einsatzmaterials
 - Regenerativ- oder Rekuperativbrennersysteme
 - Abhitzekeessel oder Verdampfungskühlung der

Gleitschienen (wenn Dampf benötigt wird)

Mit regenerativen Brennern können Energieeinsparungen von 40 - 50 % mit gemeldeten NO_x-Minderungspotentialen von bis zu 50 % erzielt werden. Die Energieeinsparungen mit rekuperativen Brennern liegen bei 25 % mit gemeldeten NO_x-Minderungen von etwa 30 % (50 % in Kombination mit NO_x-armen Brennern).

- NO_x-arme Brenner der 2. Generation mit verbundenen NO_x-Emissionswerten von 250 - 400 mg/Nm³ (3 % O₂) ohne Luftvorwärmung und gemeldetem NO_x-Minderungspotential von ca. 65 % im Vergleich zu konventionellen Brennern. Es muss hier angemerkt werden, dass es wichtig ist, bei der Bestimmung der Wirksamkeit von NO_x-Minderungsmaßnahmen das Augenmerk auch auf die spezifischen Emissionswerte und nicht nur auf die erzielten Konzentrationen zu richten. In einigen Fällen können die NO_x-Konzentrationen höher sein, aber die NO_x-Fracht ist gleich oder sogar geringer. Leider stehen z.Zt. nur begrenzte Daten zu NO_x-Konzentrationen und spezifischen Emissionen zur Verfügung.

Beim An- und Runterfahren sind die Betriebskonditionen in Wärm- und Wärmebehandlungsöfen nicht stabil, in diesen Phasen können die Emissionswerte ansteigen.

- Begrenzung der Luftvorwärmtemperatur.
Höhere NO_x-Konzentrationen können auch bei Öfen auftreten, die mit einer Verbrennungsluftvorwärmung betrieben werden. Es wurden nur begrenzt Daten zu NO_x-Konzentrationen in Abhängigkeit von der Vorwärmung zur Verfügung gestellt. Die folgenden Daten aus verfügbaren britischen Berichten⁵ geben einen Hinweis auf die NO_x-Emissionen, die mit steigender Luftvorwärmung zu erwarten sind (siehe auch Teil D.2.2):

| Luftvorwärmtemperatur [°C] | NO _x [mg/Nm ³] ⁶ |
|----------------------------|--|
| 100 - 200 | < 400 |
| 300 | up to 450 |
| 400 | up to 600 |
| 500 | up to 800 |
| 700 | up to 1500 |
| 800 | up to 2300 |
| 900 | up to 3500 |
| 1000 | up to 5300 |

Mit steigender Luftvorwärmtemperatur ist ein signifikanter Anstieg der NO_x-Konzentrationen unvermeidlich. Die Begrenzung der Vorwärmtemperatur ist daher eine mögliche NO_x-Minderungsmaßnahme. Die Vorteile eines verminderten Energieverbrauchs und einer Reduktion von SO₂, CO₂ und CO müssen gegen den möglichen Anstieg von NO_x-Emissionen abgewogen werden.

Hinsichtlich weiterer NO_x-Minderungsmaßnahmen wurden Informationen über die tatsächliche Anwendung von SCR und SNCR bei Wärmöfen erst sehr spät eingereicht. Es wurde bestätigt, dass in einer Anlage, eine SCR bei einem Hubbalkenofen in Betrieb ist, mit NO_x-Werten unter 320 mg/Nm³ und einer Reduktionsrate von etwa 80 %. In einer anderen Anlage ist eine SNCR bei einem Hubbalkenofen in Betrieb, mit erreichten NO_x-Werten von 205 mg/Nm³ (~ 70 % Reduktionsrate) und 172 mg/Nm³ (~30 % Reduktionsrate) bei einem Ammoniakschlupf von 5 mg/Nm³.

Basierend auf diesen Informationen entschieden einige TWG-Mitglieder, diese Techniken seien BVT, während andere fanden, dass die verfügbaren technischen Details und wirtschaftlichen Betriebsdaten für eine abschließende Entscheidung, ob SCR und SNCR BVT seien, nicht ausreichten. Die unterschiedlichen Auffassungen wurden protokolliert.

Des Weiteren werden die folgenden Energieminderungsmaßnahmen als BVT angesehen:

- Verringerung des Wärmeverlustes der Zwischenprodukte durch Minimierung der Lagerzeit und Isolierung der Brammen/Walzblöcke (Wärmeschutzbox oder Thermoabdeckungen) in Abhängigkeit von der innerbetrieblichen Produktionsgestaltung.
- Änderung der Logistik und der Zwischenlagerung zur größtmöglichen Steigerung des Anteils des Wärmeinsatzes, der direkten Chargierung oder des direkten Walzens (die Höchststrategie hängt von den Fertigungsprojekten und der Produktqualität ab).

Für Neuanlagen ist endabmessungsnahes Giessen und Dünnbrammengießen, sofern das zu wälzende Produkt mit dieser Technik hergestellt werden kann, BVT. Eine große Anzahl von Qualitäten wird schon mit dieser Technik hergestellt, und die Entwicklung schreitet fort. Daher sollte die in Kapitel A.4.1.3.16 wiedergegebene Liste nicht als abschließende Liste gesehen werden.

⁵ Siehe auch Teil D.2.2, für weiterführende Informationen siehe Referenzliteratur [HMIP-95-003] [ETSU-GIR-45]

⁶ Grobschätzung da aus Diagramm abgelesen, 3 % Sauerstoffgehalt, trockenes Gas, Standardbedingungen

Detektoren zur Positionsbestimmung des Walzgutes werden zur Reduzierung der Wasser- und Energieverbräuche beim **Entzundern** als BVT angesehen.

Große Teile der in stranggegossenen Produkten oder in Zwischenprodukten enthaltenen Wärme gehen während des Transportes und der Lagerung verloren. Eine Reduzierung des unerwünschten Energieverlustes beim **Walzguttransport** durch die Installation von Boxen und Wärmerückgewinnungsöfen für Coils und von Hitzeschilden für zu transportierende Brammen ist BVT, obwohl ein möglicherweise erhöhtes Risiko für Oberflächenfehler (eingewalzter Zunder) und mögliche Beschädigungen des Vorbandes durch Wärmeschutzschilde berichtet wurden. Coilboxen könnten ebenfalls zu einem Anstieg der Oberflächenfehler führen.

Während des Walzens in der **Fertigwalzstraße** treten diffuse Staubemissionen auf. Zwei Techniken wurden als BVT zur Reduzierung dieser Emissionen identifiziert:

- Wassereindüsung mit anschließender Abwasseraufbereitung, bei der die Feststoffe (Eisenoxide) abgeschieden und zur Verwertung des Eisenanteils genutzt werden.
- Absaugeinrichtungen mit Abluftbehandlung mittels Gewebefiltern und Verwertung des gesammelten Staubes. Die für diesen Prozess gemeldete derzeitige Emissionsbandbreite war 2 – 50 mg/Nm³. Unter Berücksichtigung des besseren Endes der Bandbreite und der von TWG-Mitgliedern vorgelegten Informationen über generell mit Gewebefiltern⁷ für Oxide und Staub im FMP-Sektor erreichbaren Staubwerte wurde ein mit BVT verbundener Wert von < 20 mg/Nm³ vorgeschlagen. Einige Mitgliedstaaten lehnten dies mit der Begründung ab, dass Gewebefilter im Allgemeinen Werte von unter 5 mg/Nm³ erreichen (ohne Datenmaterial vorzulegen) und dies der mit BVT verbundene Emissionswert sei. Die TWG konnte keine Einigung erzielen und die unterschiedlichen Auffassungen wurden protokolliert.

Für Rohrwalzwerke werden Erfassungssysteme für diffuse Emissionen der Walzgerüste und Gewebefilter nicht als BVT angesehen, weil wegen der geringen Walzgeschwindigkeit die Emissionen geringer sind.

Für die Reduzierung von diffusen Staubemissionen beim **Richten und Schweißen** wurden Absaughauben und anschließende Staubabscheidung in Gewebefiltern als BVT identifiziert. Es gab keine Daten für die erreichbaren Emissionen beim Richten und Schweißen, jedoch wurde unter Bezugnahme auf den Wert, der nach Informationen der Industrie generell mit Gewebefiltern erreichbar ist (siehe oben), ein mit BVT verbundener Wert von < 20 mg/Nm³ vorgeschlagen. Einige Mitgliedstaaten lehnten dies mit der Begründung ab, dass Gewebefilter im allgemeinen Werte von unter 5 mg/Nm³ erreichen (ohne Datenmaterial vorzulegen) und dies der mit BVT verbundene Emissionswert sei. Die TWG konnte keine Einigung erzielen und die unterschiedlichen Auffassungen wurden protokolliert.

Die besten Betriebs- und Wartungstechniken für **Walzendrehereien** sind:

- Nutzung wässriger Entfettungssysteme, soweit dies für den erforderlichen Reinheitsgrad aus technischer Sicht vertretbar ist.
- Falls organische Lösemittel verwendet werden müssen, sind nichtchlorierte Lösemittel zu bevorzugen.
- Erfassung des Schmierfetts, das von den Lagerzapfen der Walzen entfernt wird, und ordnungsgemäße Entsorgung, beispielsweise durch Verbrennen.
- Behandlung des Schleifschlammes durch Magnetabscheidung zur Rückgewinnung der Metallpartikel und deren Wiederverwendung bei der Stahlherstellung.
- Entsorgung der öl- und schmiermittelhaltigen Rückstände von Schleifscheiben, beispielsweise durch Verbrennen.

⁷ Wirkungsgrad der Abscheidung 95 – 99 %, Korngröße (> 0,1 µm) > 0,5 µm und Eintrittstaubgehalt bis zu 500 mg/Nm³; Staubemissionswerte für Gewebefilter 1 – 20 mg/Nm³ [EUROFER HR].

- Entsorgung der mineralischen Schleifscheibenrückstände bzw. der abgenutzten Schleifscheiben auf Deponien.
- Behandlung von Kühlflüssigkeiten und Schneidemulsionen zwecks Trennung von Öl und Wasser. Ordnungsgemäße Entsorgung der ölhaltigen Rückstände, beispielsweise durch Verbrennen.
- Behandlung des beim Kühlen und Entfetten sowie bei der Emulsionstrennung anfallenden Abwassers in der Wasseraufbereitungsanlage des Warmwalzwerkes.
- Verwertung von Stahl- und Eisendrehspänen bei der Stahlherstellung.

Für die **Kühlung** (von Maschinen usw.) sind getrennte Kühlwassersysteme in geschlossenen Kreisläufen BVT.

Beim Warmwalzen entstehen große Mengen an **öl- und zunderhaltigem Prozesswasser**. BVT ist hier die Nutzung von geschlossenen Kreisläufen mit einer Rückführungsrate von > 95 % zur Minimierung des Verbrauchs und der Ableitmenge.

Die Behandlung des Prozesswassers und die Reduzierung der Schadstoffbelastung des Abwassers (wie in Kapitel A.4.1.12.2 beschrieben) oder durch eine Kombination der Einzelbehandlungsverfahren (wie in D.10.1 dargestellt) ist BVT. Die folgenden Emissionswerte sind mit BVT verbunden:

| | | |
|---------------------|------------|---------------------------------------|
| SS: | < 20 mg/l | |
| Öl: | < 5 mg/l | (Öl basiert auf Stichprobenmessungen) |
| Fe: | < 10 mg/l | |
| Cr _{ges} : | < 0,2 mg/l | (für rostfreien Stahl < 0,5 mg/l) |
| Ni: | < 0,2 mg/l | (für rostfreien Stahl < 0,5 mg/l) |
| Zn: | < 2 mg/l | |

Da das Abwasser und die Schadstoffbelastung im Abwasser von Rohrwalzwerken dem anderer Warmwalzwerke sehr ähnlich ist, wurde festgehalten, dass dieselben Techniken und verbundenen BVT-Werte für Rohrwalzwerke gelten.

Die Rückführung des in der Abwasserbehandlung gesammelten Walzzunders in den metallurgischen Prozess ist BVT. Die Techniken sind in Kapitel A.4.1.13.2 beschrieben. Je nach Ölgehalt kann eine zusätzliche Behandlung erforderlich sein. Alle ölhaltigen Abfälle/-schlämme sollten entwässert werden, um eine thermische Verwertung oder sichere Deponierung zu ermöglichen.

Die folgenden für die Gesamtanlage identifizierten Maßnahmen zur Vermeidung der Verunreinigung von Wasser durch Kohlenwasserstoffe werden als BVT angesehen:

- Regelmäßige vorbeugende Kontrolle und Wartung von Dichtungselementen, Dichtungen, Pumpen und Rohrleitungen.
- Verwendung moderner Lager und Lagerdichtungen für Arbeits- und Stützwalzen, Einbau von Leckagemeldern in den Schmierstoffleitungen (z.B. bei Hydrauliklagern). Dies reduziert den Ölverbrauch um 50 - 70 %.
- Auffangen und Behandlung des Wassers aus der Dränage der verschiedenen Verbraucher (Hydraulikaggregate), Abtrennung und Verwendung der Ölfraction (beispielsweise thermische Verwertung durch Eindüsen in den Hochofen). Weitere Behandlung des abgeschiedenen Abwassers entweder in der Abwasserbehandlungsanlage oder in Aufbereitungsanlagen mit Ultrafiltration oder Vakuumverdampfung.

A.5.2 Kaltwalzwerk

Auf der Eintrittsseite der Beizlinie führt das **Abhaspeln** des warmgewalzten Bandes zu diffusen Staubemissionen. Für die Reduktion dieser Emissionen wurden zwei Techniken als BVT identifiziert:

- Absauganlagen mit Abluftbehandlung mittels Gewebefiltern und Verwertung des gesammelten Staubs. Es gab keine Daten für die beim Abhaspeln erreichbaren Emissionen, jedoch wurde unter Bezugnahme auf den Wert, der nach Informationen der Industrie generell mit Gewebefiltern erreichbar ist (siehe oben), ein mit BVT verbundener Wert von $< 20 \text{ mg/Nm}^3$ vorgeschlagen. Einige Mitgliedstaaten lehnten dies mit der Begründung ab, dass Gewebefilter im allgemeinen Werte von unter 5 mg/Nm^3 erreichen (ohne Datenmaterial vorzulegen) und dies der mit BVT verbundene Emissionswert sei. Die TWG konnte keine Einigung erzielen und die unterschiedlichen Auffassungen wurden protokolliert.

Um die Umwelteinflüsse durch das **Beizen** zu reduzieren, sollten die in Kapitel A.4.2.2.1. beschriebenen generellen Maßnahmen zur Verminderung des Säureverbrauchs und des Altsäureanfalls, so weit wie möglich angewendet werden und am besten bereits in der Designphase berücksichtigt werden. Insbesondere die folgenden Maßnahmen sind BVT:

- Vermeidung der Stahlkorrosion durch geeignete(n) Lagerung, Transport, Kühlung usw.
- Mechanisches Vorentzern, um das Beizerfordernis im Säurebeizbad zu reduzieren. Wenn mechanisches Vorentzern angewendet wird, ist BVT eine geschlossene Entzunderungskammer, die mit Absaugung und Gewebefilter ausgestattet ist. Für Strahlanlagen wurden Emissionswerte von $< 1 \text{ mg/Nm}^3$, $2,6 \text{ mg/Nm}^3$ und $4,5 \text{ mg/Nm}^3$ erzielt. [FIN 28.3]
- Einsatz des elektrolytischen Vorbeizens.
- Einsatz moderner, optimierter Beizeinrichtungen (Spitzbeizen oder Beizen mit intensiver Badbewegung anstelle von Tauchbeizen).
- Filtration und Recycling der Beizlösungen zur Verlängerung der Nutzungsdauer.
- Einsatz von Ionenaustauschverfahren oder Elektrodialyse (für Mischsäure) oder eine andere Methode zur Rückgewinnung von freier Säure (wie in Kapitel D.6.9 beschrieben) zur Regenerierung des Beizbades im Teilstrom.

BVT für HCl-**Beizen** ist:

- Verwertung verbrauchter HCl-Beizen.

oder

- Regenerierung der verbrauchten HCl-Beizen durch Sprühröst- oder Wirbelschichtverfahren (oder ein anderes äquivalentes Verfahren) unter Wiederverwendung der regenerierten Säure im Beizprozess. Je nach lokalen Gegebenheiten, können hohe Säureverbräuche und große Mengen von Altsäure und die finanziellen Einsparungen, die sich i.d.R. durch eine Regeneration ergeben, die Investition in eine Säureregenerierung rechtfertigen. Die Säureregenerieranlage muss mit einem Abgaswaschsystem zur Reduktion der Emissionen, speziell Säureemissionen, ausgestattet werden (wie in Kapitel 4 beschrieben). Erreichbare Reduktionsraten von $> 98 \%$ wurden berichtet. Einige Quellen berichteten durch alkalische Wäscher erzielte HCl-Konzentrationswerte von $< 2 \text{ mg/Nm}^3$. Die TWG einigte sich auf die folgenden mit der Säureregeneration (Abgasreinigung durch Wäscher oder Adsorptionskolonnen) verbundenen Emissionswerte:

| | | |
|-----------------|-----------|------------------|
| Staub | 20 -50 | mg/Nm^3 |
| HCl | 2 – 30 | mg/Nm^3 |
| SO ₂ | 50 - 100 | mg/Nm^3 |
| CO | 150 | mg/Nm^3 |
| CO ₂ | 180000 | mg/Nm^3 |
| NO ₂ | 300 - 370 | mg/Nm^3 |

Das gewonnene Nebenprodukt Fe_2O_3 ist ein vermarktbares Produkt und wird extern wieder verwertet.

Für den **H₂SO₄-Beizprozess** wird die Rückgewinnung der ungebundenen Säure durch Kühl-Kristallisation als BVT angesehen. Die Rückgewinnungsanlagen müssen mit Abluftwäschern ausgerüstet werden. Die mit dieser Technik verbundenen Emissionswerte sind:

H₂SO₄ 5 - 10 mg/Nm^3

SO₂ 8 - 20 mg/Nm^3 .

Für das Beizen mit **Mischsäuren** ist die Rückgewinnung der freien Säure (durch Ionenaustausch- oder Dialyseverfahren im Teilstrom) oder die Säureregeneration durch Sprühhöst- oder Eindampfungsverfahren BVT. Während die Rückgewinnung der freien Säure nahezu bei allen Anlagen angewendet werden kann, ist die Anwendung von Säureregenerierverfahren aus anlagenspezifischen Gründen begrenzt. Die mit BVT verbundenen Emissionen sind:

| | Sprührösten | Eindampfung | Rückgewinnung von freier Säure |
|-----------------------|--------------------------------|--------------------------|---|
| Staub | < 10 mg/Nm ³ | keine | |
| HF | <2 mg/Nm ³ | <2 mg/Nm ³ | keine |
| NO₂ | < 200 mg/Nm ³ | < 100 mg/Nm ³ | |
| Abwasser | 0,003 – 0,01 m ³ /t | Nicht verfügbar | 0,05 – 0,02 m ³ /t (metallhaltige schwache Säurelösung) |
| Nebenprodukte | Mischoxide | Metalsulphatfilterkuchen | |

Alle drei Verfahren werden als BVT angesehen. Trotz des Nachteils höherer Luftemissionen und des Energieverbrauchs, wurde die Sprühhösten wegen der hohen Säurerückgewinnungsraten und der damit verbundenen geringen Frischsäureverbräuche ausgewählt. Darüber hinaus ist die produzierte Abwassermenge nur ein Bruchteil dessen, was bei Rückgewinnungsverfahren anfällt. Metalle werden im festen Nebenprodukt gebunden. Das Mischoxid aus Eisen, Chrom und Nickel kann in der Metallproduktion wieder verwertet werden.

Das Eindampfverfahren weist ebenfalls eine hohe Säurerückgewinnungsrate und die damit verbundenen niedrigen Frischsäureverbräuche, jedoch mit einem geringeren Energieverbrauch als die Sprühhöstung, auf. Der Metallsulphat-Filterkuchen muss jedoch entsorgt werden.

Für die Reduktion von **Luftemissionen aus Beiztanks** sind völlig gekapselte Anlagen oder Anlagen, die mit Abzugshauben und Abgaswäschern ausgerüstet sind, mit den folgenden verbundenen Emissionswerten BVT:

HCl-Beizen: Staub 10 - 20 mg/Nm³
HCl 2 – 30 mg/Nm³ (Reduktion > 98 %)

H₂SO₄-Beizen: H₂SO₄ 1- 2 mg/Nm³
SO₂ 8 - 20 mg/Nm³ (Reduktion > 95 %)

Beim Beizen von rostfreiem Stahl mittels **Mischsäure** ist zusätzlich zu der geschlossenern Anlagenbauweise bzw. den Abzugshauben und Wäschern noch eine weitere NO_x-Reduktion erforderlich. Die folgenden Techniken werden als BVT angesehen:

- Waschen mit H₂O₂, Harnstoff usw..
- oder
- Unterdrückung der NO_x-Bildung durch Zugabe von H₂O₂ oder Harnstoff zum Beizbad.
- oder
- SCR.

Emissionswerte von 200 - 650 mg/Nm³ für NO_x (Reduktion 75 - 85 %) und 2 – 7 mg/Nm³ für HF (Reduktion 70 - 80 %) sind mit diesen Techniken verbunden. Einige Quellen berichteten erreichbare Emissionswerte von < 2 mg/Nm³ für HF, allerdings wurde der Umstand berücksichtigt, dass es insbesondere im Bereich geringer Konzentrationen Probleme mit der Messbarkeit von HF gibt. Daher wurden die mit BVT verbundenen Emissionen wie oben angegeben gewählt.

Alternativ wird die Anwendung von salpeterfreien Beizbädern (z.B. auf H₂O₂-Basis) in gekapselten Anlagen oder Anlagen, die mit Abzugshauben ausgerüstet sind, und Abgaswäsche als BVT angesehen. Allerdings ist diese Technik nicht in allen Fällen anwendbar.

Das direkte Einblasen von Dampf in die Säure zum **Erwärmen der Säure** ist nicht BVT, da es zu unnötiger Verdünnung der Säure führt. BVT ist die indirekte Erwärmung durch Wärmetauscher oder, falls für die Wärmetauscher Dampf extra erzeugt werden muss, durch Tauchbrenner.

Die folgenden Maßnahmen wurden als BVT zur Minimierung des sauren Abwassers identifiziert:

- Kaskadenspülsysteme mit Wiederverwendung des Überlaufs (beispielsweise in Beizbädern oder Abgaswäschern).
- Sorgfältige Einstellung und Abstimmung des aus Beizprozess, Säureregeneration und Spülung bestehenden Systems. Einige Quellen berichteten von der Möglichkeit eines abwasserfreien Betriebes.
- In den Fällen, in denen der Anfall von säurehaltigem Abwasser nicht verhindert werden kann, ist eine Behandlung (Neutralisation, Flockung usw.) erforderlich. Die verbundenen Ablaufwerte der Abwasserbehandlung sind:

SS: < 20 mg/l

Öl: < 5 mg/l (Öl basiert auf Stichprobenmessungen)

Fe: < 10 mg/l

Cr_{ges}: < 0,2 mg/l (für rostfreien Stahl < 0,5 mg/l)

Ni: < 0,2 mg/l (für rostfreien Stahl < 0,5 mg/l)

Zn: < 2 mg/l

Die TWG war sich einig, dass es in Ausnahmefällen bei rostfreiem Stahl nicht möglich ist, bei Cr_{ges} und Ni unter 0,5 mg/l zu bleiben.

Bei **Emulsionssystemen** werden die folgenden Techniken als BVT angesehen:

- Vermeidung des Eintrags von Verunreinigungen durch regelmäßige Kontrolle von Dichtungen, Rohrleitungen und Kontrolle auf Leckagen.
- Kontinuierliche Überwachung der Emulsionsqualität.
- Einsatz von Emulsionskreisläufen mit Reinigung der Emulsion zur Verlängerung der Nutzungsdauer.
- Behandlung der verbrauchten Emulsionen, beispielsweise durch Ultrafiltration oder elektrolytische Spaltung zur Abtrennung des Öls.

Beim **Walzen und Anlassen** können diffuse Emulsionsdämpfe auftreten. Die besten zur Verfügung stehenden Techniken zur Erfassung und Reduktion dieser Emissionen sind Absaugeinrichtungen mit Abluftbehandlung durch Nebel-/Tropfenabscheider. Reduktionsraten von > 90 % und Emissionswerte für Kohlenwasserstoffe von 5 - 15 mg/Nm³ sind hiermit verbunden.

Für Anlagen, die eine **Entfettung** betreiben, sind die folgenden Techniken als BVT anzusehen:

- Reinigung in geschlossenen Kreisläufen unter Wiederverwendung der Entfettungsmittel. Geeignete Reinigungsmaßnahmen sind mechanische Verfahren und Membranfiltration, wie in Kapitel A.4. beschrieben.
- Behandlung der verbrauchten Entfettungsbäder durch elektrolytische Emulsionsspaltung oder Ultrafiltration zur Senkung des Ölgehalts. Die abgetrennte Ölfraktion sollte wieder verwendet werden, z.B. thermisch; die abgetrennte Wasserphase erfordert vor dem Ableiten eine Behandlung (Neutralisation usw.).

- Absaugsysteme zur Erfassung der Dämpfe aus der Entfettung und Reinigung der abgesaugten Luft.

Die wesentlichen Umweltaspekte bei **Glühöfen** sind die Luftemissionen aus dem Verbrennungsprozess und die Energieeffizienz. Die besten verfügbaren Techniken zur Reduzierung der Emissionen von kontinuierlichen Glühöfen sind NO_x-arme Brenner mit Reduktionsraten von 60 % für NO_x (und 87 % für CO) und mit BVT verbundenen Emissionswerten von 250 – 400 mg/Nm³ (ohne Luftvorwärmung, 3 % O₂). Für Haubenglühöfen liegen die NO_x-Emissionen ohne die Anwendung NO_x-armer Brenner und ohne Luftvorwärmung im Bereich 150 – 380 mg/Nm³ (3 % O₂). Generell ist mit den folgenden Emissionswerten bei Glühöfen zu rechnen:

| | Haubenglühöfen | Kontinuierliche Glühöfen | |
|-----------------|-------------------|--------------------------|----------------------|
| Staub | 5 - 10 | 10 - 20 | mg/Nm ³ . |
| SO ₂ | 60 - 100 | 50 - 100 | mg/Nm ³ . |
| NO _x | 150 - 380 | 250 - 400 | mg/Nm ³ . |
| CO | 40 - 100 | 50 - 120 | mg/Nm ³ . |
| CO ₂ | 200.000 – 220.000 | 180.000 – 250.000 | mg/Nm ³ . |

Sauerstoffbasis 3 %

Die besten verfügbaren Techniken zur Steigerung der Energieeffizienz sind:

- Vorwärmen der Verbrennungsluft durch Regenerativ- oder Rekuperativbrenner.
Höhere NO_x-Konzentrationen können bei Glühöfen, die mit einer Verbrennungsluftvorwärmung betrieben werden, auftreten. Es wurden keine Daten zu NO_x-Konzentrationen in Abhängigkeit von der Vorwärmung zur Verfügung gestellt, aber die Daten, die für Wärmöfen aufgeführt werden, können als Anhaltspunkt dienen. Eine Begrenzung der Vorwärmtemperatur ist eine mögliche NO_x-Minderungsmaßnahme. Allerdings müssen die Vorteile eines verminderten Energieverbrauchs und der Reduktion von SO₂, CO₂ und CO gegen den möglichen Anstieg von NO_x-Emissionen abgewogen werden.

oder

- Vorwärmen des Einsatzgutes durch Nutzung der Abgaswärme.

Bei der **Fertigbearbeitung** kann das Stahlband zum Schutz vor Korrosion eingeölt werden, dies kann zu Ölnebeln führen. Die besten Techniken zur Reduktion dieser Emissionen sind:

- Abzugshauben mit anschließenden Tröpfchenabscheidern und/oder Elektrofiltern. Die vorgelegten Daten einer Anlage zeigten durch Einsatz eines Tröpfchenabscheiders und eines elektrostatischen Filters erreichbaren Öltröpfchen- Konzentrationen von 3,0 mg/Nm³.

oder

- Elektrostatisches Ölen.

Andere Fertigbearbeitungsschritte wie **Egalisieren und Schweißen**, erzeugen diffuse Staubemissionen. BVT zur Reduktion dieser Emissionen sind Abzugshauben mit Staubabscheidung durch Gewebefilter. Die verfügbaren Emissionsdaten einer Anlage lagen bei 7 – 39 mg/Nm³; die Daten einer anderen – nur zeitweise betriebenen – Anlage lagen im Bereich 5 – 30 mg/Nm³. Unter Berücksichtigung des besseren Endes der Bandbreite und der von TWG-Mitgliedern vorgelegten Informationen über generell mit Gewebefiltern⁸ für Oxide und Staub im FMP-Sektor erreichbaren Staubwerte wurde ein mit BVT verbundener Wert von < 20 mg/Nm³ vorgeschlagen. Einige Mitgliedstaaten lehnten dies mit der Begründung ab, dass Gewebefilter im Allgemeinen Werte von unter 5 mg/Nm³ erreichen (ohne Datenmaterial vorzulegen) und dies der mit BVT verbundene Emissionswert sei. Die TWG konnte keine Einigung erzielen und die unterschiedlichen Auffassungen wurden protokolliert.

⁸ Wirkungsgrad der Abscheidung 95 – 99 %, Korngröße (> 0,1 µm) > 0,5 µm und Eintrittstaubgehalt bis zu 500 mg/Nm³; Staubemissionswerte für Gewebefilter 1 – 20 mg/Nm³ [EUROFER HR].

Für die **Kühlung** (von Maschinen usw.) sind getrennte Kühlwassersysteme in geschlossenen Kreisläufen BVT.

Für Walzdrehereien in Kaltwalzwerken werden dieselben Techniken wie in Warmwalzwerken als BVT angesehen.

Hinsichtlich der **metallischen Nebenprodukte** ist die Erfassung des beim Schneiden anfallenden Schrotts sowie der Bandanfänge und -enden und deren Rückführung in den metallurgischen Prozess BVT.

A.5.3 Drahtzieherei

Das **Beizen**, insbesondere wenn konzentrierte oder erwärmte Säure verwendet wird, führt zur Emission von Säuredämpfen. Techniken zur Reduzierung der Emissionen hängen von der verwendeten Säure und von der Art, wie gebeizt wird (kontinuierlich oder diskontinuierlich) ab. Auf das diskontinuierliche Beizen, das normalerweise zur Bearbeitung von Walzdraht eingesetzt wird, wird im Folgenden näher eingegangen. Kontinuierliches Beizen von Draht wird typischerweise mit anderen Prozessen (wie Feuerverzinken von Draht) durchgeführt. Siehe B.5.4.

Für bundweises Beizen werden die folgenden Techniken als BVT angesehen:

- HCl-Beizen: Genaue Überwachung der Badparameter Temperatur und Konzentration sowie Fahrweise innerhalb der in Teil D/Kapitel D.6.1 'Fahrweise offener Beizbäder' genannten Grenzen. Ist ein Betrieb gemäß den Bedingungen in D.6.1 nicht möglich, so sind Absaugung und Abgaswäsche als BVT angesehen.
- Bei Beizbädern mit starker Dampfemission, beispielsweise Bäder mit erwärmter oder konzentrierter HCl, wird der Einbau von Seitenabsaugungen und eventuell Abluftbehandlung sowohl für Neu- als auch Altanlagen als BVT angesehen. Die mit BVT verbundenen Werte betragen 2 – 30 mg/Nm³.

Zur Reduzierung des Säureverbrauchs, der sauren Abfälle und des Abwassers sind die folgenden Techniken als BVT angesehen:

- Kaskadenbeizen (Kapazität >15.000 t Walzdraht pro Jahr). Bei kleinen Anlagen sind die Investitionen für einen zweiten Beiztank, Rohrleitungen und Prozesskontrollenrichtungen nicht gerechtfertigt.
oder
- Rückgewinnung der freien Säure und deren Wiederverwendung in der Beisanlage.
- Externe Regeneration der verbrauchten Säure. Eine betriebsinterne Regenerierung von verbrauchter Säure, wie sie für Warm- und Kaltwalzwerke als BVT angesehen wird (siehe Sektion A.5.2), ist für Drahtbeizanlagen nicht durchführbar. Diese Regenerieranlagen erfordern einen gewissen Durchsatz an verbrauchter Säure, um ökonomisch zu sein. Die beim Beizen von Draht anfallenden Mengen liegen weit unterhalb der für einen wirtschaftlichen Betrieb notwendigen Mengen.
- Verwertung der verbrauchten Säure als Sekundärrohstoff.
- Entzundern ohne Säure, beispielsweise durch Sandstrahlen, wenn die qualitativen Anforderungen dies zulassen.
- Gegenstrom-Kaskadenspülen [CET-BAT]

Zur Reduzierung der diffusen Seifenstaubemissionen beim **Trockenzug** wird die Kapselung der Ziehmaschine (und ggf. der Anschluss an einen Filter oder eine ähnliche Vorrichtung) für alle neuen Maschinen mit einer Ziehgeschwindigkeit ≥ 4 m/s angesehen.

Bei einigen Drahtziehmaschinen, bei denen die Ziehgeschwindigkeit begrenzt ist (< 4 m/s), ist die Ausbreitung von Ziehmittelstaub auch ohne Abdeckung begrenzt. In diesen Fällen ist die Verbesserung für die Umwelt durch zusätzliche Hauben oder Abdeckungen nur gering. Es handelt sich bei diesen Ziehmaschinen um Anlagen mit nur einem Ziehkopf und Mehrfach-Ziehmaschinen, die mit anderen Prozessen gekoppelt sind.

Eine Nachrüstung von bestehenden Anlagen mit Abdeckungen, die eine akzeptable Stauberfassung aufweisen und gleichzeitig einen effizienten Betrieb und eine effiziente Wartung der Maschine erlauben, ist aus Gründen der Maschinenauslegung technisch nicht möglich.

Für die Schmiermittel beim **Nasszug** gelten die folgenden Techniken als BVT:

- Reinigung und erneute Nutzung des Ziehschmiermittels.
- Behandlung der verbrauchten Emulsion zur Verringerung des Ölgehalts im Abwasser und/oder Verringerung des Abfallvolumens, beispielsweise durch chemische oder elektrolytische Emulsionsspaltung sowie Ultrafiltration
- Behandlung der Abwasserfraktion.

Der Verzicht auf eine Durchlaufkühlung wird als BVT angesehen. Die besten zur Verfügung stehenden Techniken zur Reduzierung des Kühlwasserverbrauchs bei **Trocken- und Nasszug** sind geschlossene Kühlkreisläufe.

Verbrennen des zum Ausblasen genutzten Schutzgases ist BVT für alle **diskontinuierliche Glühöfen, kontinuierliche Glühöfen für rostfreien Stahl und Öfen, die für Ölhärten und Anlassen eingesetzt werden.**

Beim kontinuierlichen Glühen und Patentieren von niedriggekohltem Draht sind die folgenden Techniken BVT:

- Gute betriebsinterne Maßnahmen, wie in Kapitel A.4.3.7 für das Bleibad beschrieben, mit verbundenen Emissionswerten von $\text{Pb} < 5 \text{ mg/Nm}^3$, $\text{CO} < 100 \text{ mg/Nm}^3$ und $\text{C}_{\text{org.}} < 50 \text{ mg/Nm}^3$.
- Getrennte, vor Regen und Wind geschützte Lagerung Pb-haltiger Abfälle.
- Verwertung Pb-haltiger Abfälle in der Nichteisen-Metallindustrie.
- Betrieb des Abschreckbades im geschlossenen Kreislauf.

Beim Ölhärten wird die Absaugung der Ölnebel der Abschreckbäder und ggf. Abscheidung des Öls als BVT angesehen.

A.6 EMERGING TECHNIQUES FOR HOT AND COLD FORMING

A.6.1 Hot Rolling Mill

A.6.1.1 Scarfing and Grinding

Stainless Steel

- Increased power for grinding machines (speeding up the process and therefore reducing emission/t steel processed).
- In line installations within the casting plant to reduce energy consumption by grinding when hot charging [HR].

A.6.1.2 Reheating Furnace

A.6.1.2.1 Flameless Burner

The “**flameless burner**” or “**diffused flame**” is the most recent development. In this burner type the burner only provides the air supply. The gas is supplied via separate inlets in the furnace. Maximum recirculation of the flue gases is achieved.

A NO_x emission level of approximately 100 mg/Nm³ could be realised. Until now no industrial realisation of the flameless burner exists in a reheating furnace. Combustion control may be a problem. [HR]

A.6.1.2.2 Ultra Low-NO_x Burner

In the ultra low-NO_x burners a high gas flow is achieved. The complete mixing of the fuel and the combustion air (and the flue gases) takes place in the furnace, which has the effect that there is no anchoring of the flame to the burner. As a result this type of burners can only be used at furnace temperatures beyond the spontaneous ignition temperature of the fuel/air mixture. NO_x levels of 100 - 200 mg/Nm³ can be achieved. The NO_x levels are less dependent of the air preheat temperature. [HR]

A.6.1.2.3 Water Injection

The objective of diluent addition as a means of NO_x control is to ensure that temperatures are reduced significantly in the pollutant forming regions so as to limit formation by the thermal mechanism. In principle, various species can be employed as diluents depending on their availability. In practice, water injection is the most viable diluent for reheating and heat treatment furnaces. The quality of water required for use on reheating furnaces is very much lower than that needed for NO_x reduction on gas turbines. Steam or nitrogen may be available at some sites but these are likely to be more expensive than water in terms of additional capital costs and less effective in terms of the required diluent/fuel mass ratio.

The most effective method of water injection is usually one in which the water is mixed with the fuel immediately prior to combustion; this being more easily engineered and better able to achieve uniform flame temperatures than methods which seek to dilute the air supply.

A system which limits NO_x formation by using water injection to limit peak flame temperatures in regenerative burners has been described by Wills and Volgt (1993). In this arrangement, water and air are supplied through the centre of the fuel gas inlet pipe, which is concentric with the hot combustion air supply from the regenerator. A 'two fluid' atomiser sprays fine water droplets into the gas before the end of the supply pipe, and shortly after the combustion of the gas/water mist/hot air mixture is initiated and then stabilised.

At least one burner manufacturer (Stordy Combustion Engineering, 1994) would offer water injection as a NO_x control technique, and there may well be other suppliers.

Data on the performance of water injection systems on laboratory test rigs for natural gas and BFG/COG showed reductions up to 60 – 80 %.

In principle, diluent injection could be widely applicable as a retrofit method provided intimate mixing of diluent and either fuel or combustion air is possible. At present, information on the application of diluent injection seems confined to short duration experiments on test rigs.

It is possible that flame stability will be reduced, as will flame thrust. The increase in water vapour content of the combustion products could affect scaling of steel being heated.

There will be additional capital costs over and above those of the basic burner. These will certainly include pipework, pumps, injectors and a Water injection control system. Depending on the source of water, there may be a requirement for treatment plant and storage. For other diluents there will be similar requirements for pipework and controls.

A.6.1.2.4 Shell de-NO_x Process

Description: SCR with catalyst operation at lower temperatures 120 °C [Com NL].

A.6.1.2.5 Regenerative Active Coal Process

No information submitted.

A.6.1.2.6 Degussa H₂O₂ Process

No information submitted.

A.6.1.2.7 Bio-de-NO_x Process

No information submitted.

A.6.1.3 Descaling

A.6.1.3.1 Rotor Descaling

Instead of descaling headers (rings) equipped with nozzles, rotary heads equipped with 1 to 2 nozzles are used. Due to the rotation of the head, combined with the advance movement of the rolling stock, a good cleaning effect is achieved with low water volumes. However, this method is up to now more or less only as test installation available and not really proved in practical operation.

Main achieved environmental benefits:

- Reduced water consumption.
- Reduced energy consumption.

Applicability:

- Roughing, finishing and plate mills.
- New and existing hot rolling mills for flat products.

Installations:

Boehler Edelstahl (97?)

Huta Bailden, Polen (98?)

A.6.1.4 Hot Rolling and Water Treatment**A.6.1.4.1 Endless Rolling**

The hot strip production of gauges ≤ 1.0 mm by means of the conventional rolling mill concepts will be difficult. The final rolling speeds which are necessary to ensure the desired final rolling temperature increases by the decrease of final strip thickness and that by a decrease of the allowable transport speed on the run out table.

One procedure to overcome these problems is the so called „endless rolling“ where the transfer bars are welded together before they enter the finishing train in order to form an endless strip and divided to desired specific coil weight after the finishing mill. [HR]

This process has been implemented in one plant in Japan. It has the potential to increase the overall productivity of the mill, to reduce yield losses and improve the steel quality leading to an overall reduction in specific energy use. The implementation of endless rolling requires particular care in order to join the bars properly in an economic manner. Also the control systems need to be adapted to new tasks, as mill idle times for pre-setting are no longer provided. Figure A.6-1 shows a diagrammatic view of the endless hot rolling process at Kawasaki Steel Chiba Works. [DFIU-99]

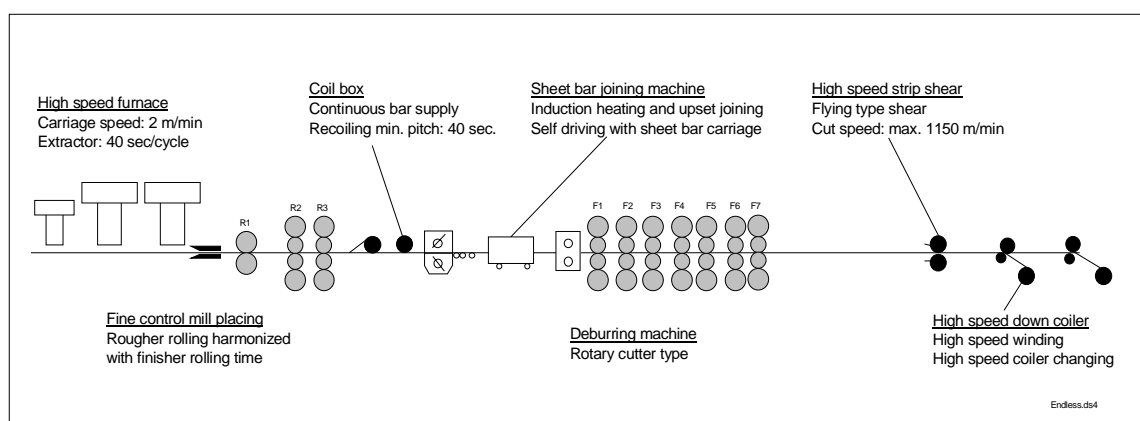


Figure A.6-1: Diagrammatic view of the endless hot strip rolling process

Reported benefits at the plant mentioned have been an increase in strip quality (slight thickness change over the entire length of strip, a slight width change over the entire length of strip: $\pm 3 - 6$ mm, little coiling temperature fluctuation over the entire length of strip: deviation $\pm 15 - 30$ °C), an increase in productivity (increase 20 %, decrease in unexpected roll change

time of 90 %) and an increase in yield (decrease in shape rejects from head and tail end of 80 % and decrease in surface defects due to pincher marks of 90 %).[DFIU-99]

A.6.1.4.2 Strip Casting Procedure

Over the last years several companies have been working on the development of technologies for strip casting. While thin slab casting and directly connected rolling technologies are basically an improvement of the conventional rolling technology, the direct strip casting is a new technology. By direct casting of strip, which can be subsequently cold rolled, the process chain from liquid steel to the final product can be shortened substantially. Table A.6.1 lists a comparison of characteristic parameters for the slab casting, thin slab casting and strip casting process.

| Technology | Continuous casting | Thin slab casting | Strip casting |
|--------------------------------|------------------------|------------------------|-------------------------|
| Product thickness | 150 - 300mm | 20 - 60mm | 2 - 4mm |
| Solidification time | >600s | about 60s | <1s |
| Casting speed | 1 - 2.5m/min | 4 - 6m/min | 30 - 90m/min |
| Average heat flux in the mould | 1 - 3MW/m ² | 2 - 3MW/m ² | 8 - 10MW/m ² |
| Metallurgical length | >10m | >5m | <0.5m |
| Melt weight in the caster | >5000kg | about 800kg | <400kg |

Table A.6.1: Comparison of selected parameters of different casting technologies [DFIU-99]

A lot of research has been and is still being done in order to develop strip casting plants on an industrial scale. Figure A.6-2 and Figure A.6-3 show principles of two techniques (pilot plants), which have been developed by a co-operation of several firms.

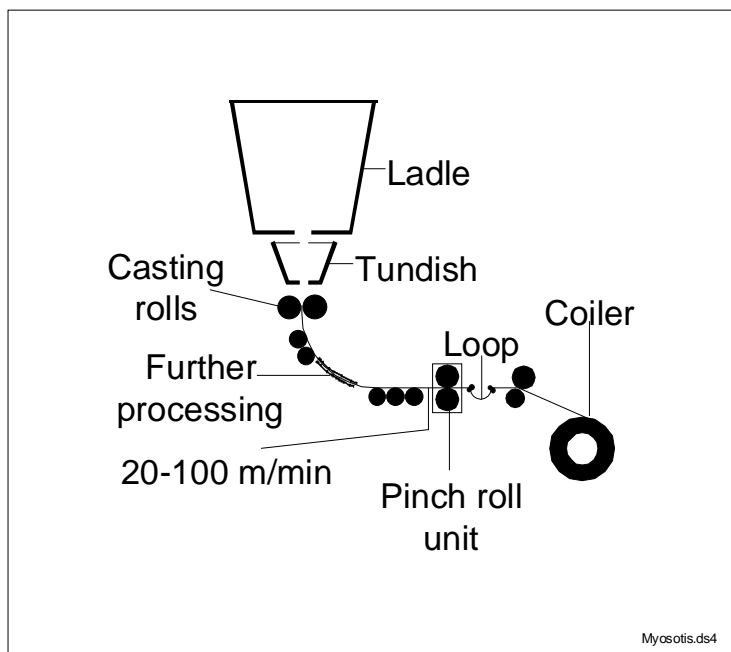


Figure A.6-2: Double-roller pilot plant [DFIU-99]

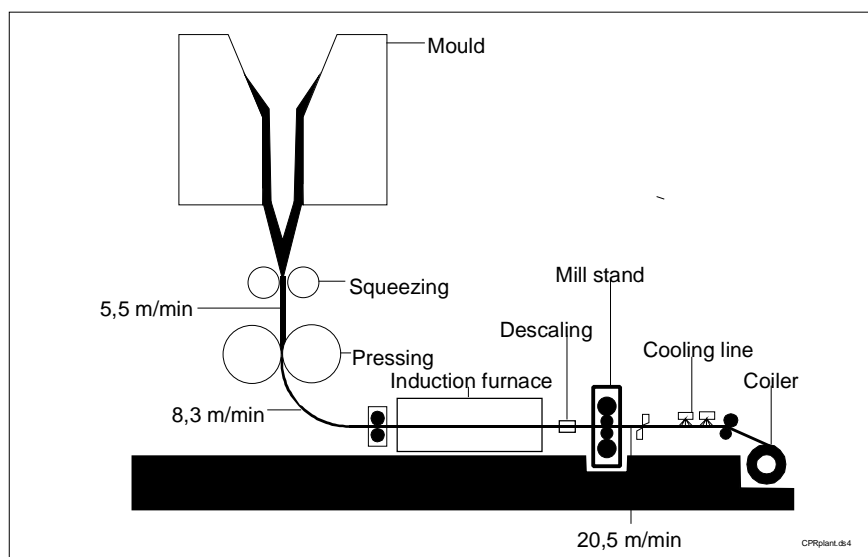


Figure A.6-3: Casting Pressing Rolling (CPR) pilot plant [DFIU-99]

| | Typ ¹ | Stand ² | Thickness [mm] | Width [mm] | Year of Start | Remarks |
|--|------------------|--------------------|----------------|------------|---------------|--------------------|
| BHP , Mulgrave, Aus | R/B | HM | 1 - 2 | 160 | 1995 | |
| BHP, IHI , Port Kembla, AUS | 2-R | Pilot | 2 | 1900 | | |
| Voest Alpine , Linz, A | 1½-R | HM | 1.15 | 330 | 1986 | slanted & vertical |
| CRNC-IMI , Boucherville, CAN | 2-2 | HM | 3 | 100 | 1990 | horizontal feeding |
| CRNC-Projet Bessemer , Boucherville, CAN | 2-R | HM | 2-5 | 200 | 1992 | vertical feeding |
| Shanghai Metal Research Inst. Shanghai, CHN | 2-R | HM | | | | |
| Clecim , Le Creusol, F | 1½-R | HM | 12 | 200 | 1968-1974 | stopped |
| IRSID , Maizières, F | 2-R | HM | 2-5 | 200 | | |
| IRSID , Maizières, F | 1-R | HM | 0.2 | 200 | | |
| Myosotis , Isbergues, F | | | 2.5 | | | |
| Myosotis , Isbergues, F | | | 2-6 | 865 | | |
| ZFW , Dresden, D | 2-R | HM | 0.15-2 | 30-110 | | stopped |
| Thyssen , Oberhausen, D | 1-R | HM | 0.10-0.30 | 270 | | |
| RWTH/Thyssen , Aachen, D | 2-R | HM | 0.3-2.5 | 150 | | |
| Max Planck , Düsseldorf, D | 2-R | HM | 13 | 110 | | |
| Krupp Stahl , Siegen, D | 1½-R | HM | | | | stopped |
| Krupp Stahl , Unna, D | 1½-R | In-pilot | 1.5-4.5 | 700-1050 | | stopped |
| Clausthal Uni. Clausthal, D | B | HM | 5-10 | 150-300 | 1989-1995 | |
| CSM , Rome, I | 2-R | HM | 3-25 | 150 | | |
| CSM , Terni, I | 2-R | Pilot | 2-5 | 400 | | |
| | | | | 750-800 | | |

Table A.6.2: Development projects in strip casting [Jahrbuch Stahl 1996]

| | | | | | | |
|--|------------|------------------|------------------|------------------|----------------|-----------------------------|
| NSC/MHI, Kawasaki, JAP | 2-R | HM | 0.5-3 | 100 | | |
| NSC/MHI, Hikari, JAP | 2-R | In-Pilot HM | 1.5-6 | 1330 | | stopped |
| Kawasaki, Chiba, JAP | 2-R | Pilot | 0.2/0.8 | 250-500 | | |
| Kawasaki, Chiba, JAP | 2-R | HM | 1-3 | 100 | | stopped |
| Kobe, Kakogawa, JAP | 2-R | HM | 1.5/5 | 300 | | stopped |
| Nippon Metal, Sagamihara, JAP | 1½-R | | 1-4 | 650 | | stopped |
| Nippon, Naoetsu, JAP | 1-R | HM | | | | |
| Stainless Nippon Yakin, Kawasaki, JAP | 2-R | Pilot | 1-2.5 | 600 | | |
| Nisshin + Hitachi, Yamaguchi, JAP | 2-R | HM | 0.8/5 | 300 | | |
| Nisshin + Hitachi, Hitachi, JAP | 2-R | HM | 2.1 | 600 | | |
| Nisshin + Hitachi, Hitachi, JAP | 2-R | HM | 2.3 | 80 | | |
| Pacific Metals, Hachinoe, JAP | 2-R | Pilot | 2-7 | 1050 | | |
| Pacific Metals, Hachinoe, JAP | 2-R | HM | | | | |
| Waseda Uni., Tokyo, JAP | | | | | | |
| POSCO RIST Davy, Pohang, KOR | 2-R | HM | 2-6 | 350 | | |
| POSCO RIST, Davy, Pohang, KOR | 2-R | Pilot | 3 | 1050- 1300 | 1994 | |
| Inst. of Ind. Sc. & Techn. Pohang, KOR | 2-R | HM | 1-5 | 250-350 | | status unknown |
| VNIMETMACH, Moscow, RUS | 2-R | | 0.1-0.35 | 150 | | |
| MEFOS, Lulea, S | 6 | Pilot | 5-10 | 450 | 1991 | |
| ASEA-Royal Institute, Stockholm, S | 2-R | HM | | (900) | | |
| | | | | | | |
| British Steel, Teesside, UK | 2 R | HM | 1-3 | 76 | 1986 | |
| BS-Avesta, Sheffield, Teesside, UK | 2 R | Pilot | 2.3-5.5 | 400 | 1990 | |
| British Steel, Teesside, UK | 2 R | Indust. pilot | 2-7 | 1550 | under study | |
| Consortium ³⁾ , Bethlehem, USA | 2-R 1-R | HM HM | 0.5-2 0.5-0.8 | 300 75 | 1982 <1988 | stopped stopped |
| ARMCO-Westinghouse, Middletown, USA | 1-R | HM | 1.25-1.75 | (25 µm)- 1.75 | | stopped |
| National-Batelle, Columbus, USA | 1-R | Pilot | 1-3 | 660-1220 | | 1220 mm not yet tried |
| Allegheny/VA, Breckenridge, Lockport, USA | | | | | | |

Table A.6-2 cont.: Development projects in strip casting
[Jahrbuch Stahl 1996]

A.6.1.4.3 By-product Recycling

Technologies for Recycling without Deoiling

Blast furnace injection

Process steps:

Sludge and scale dewatering (drying) at low temperatures, thus the hydrocarbons remain in the dried substance.

Adding of granulators to bring the mixture into a friable condition.

BF injection via special designed equipment. Oily sludges can also be injected in liquid form.

Deoiling Techniques

Thermocon process (Thermal physical Process for deoiling *)

Oily sludges are batchwise (40 - 45 t/charge) processed.

The materials are charged into a special container and heated up to approx. 130 °C.

The actually chemical-physical effect utilized, is steam distillation.

Steam including water and hydrocarbons sucked from the container is heated up to approx. 500 °C and afterwards burned by approx. 1000 °C.

CED - process (Chemnitzer Entsorgungsdienst) (*)

The process is based on the thermal deoiling principle.

Contrary to the thermocon method, CED is a continuous process.

The scale is transported through heated pipes by means of screws.

Moistness with oil is distilled and afterwards condensed.

DCR - process (Dispersion by Chemical Reaction) (*)

Scale with liquid additive and the DCR reagent (e.g. quicklime) is homogenised within a mixing apparatus. The hydrocarbons are bounded by the generated $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Pulverised oil is separated from the ferrous material via combined sieving and sorting device.

TRF process (Tubular-Rotor Filter) (*)

Cleaning of the oily scale in a washing device by a water-tenside-emulsion.

The waste washing water is cleaned from tenside- / oilmixture by using the so called Tubular-Rotorfilter.

The fractionated oil is thermal utilized.

HD - process (High pressure method) (*)

Scale is cleaned from oil by shooting a water scale mixture under high pressure (approx. 150 - 180 bar) and from a short distance (200 - 400 mm) onto a baffle plate.

A.6.2 Cold Rolling Mill

A.6.2.1 Pickling

A.6.2.1.1 Hydro-abrasive Pre-descaling (Ishi Clean)

Iron containing sludge is mixed with a circulating high pressure water jet and is sprayed onto the strip surface to remove the scale.

A.6.2.1.2 Pre-descaling by Ferromagnetic Abrasive

Splintered, ferromagnetic abrasive material is aligned by a magnetic field and is mechanically pressed onto the strip surface.

A.6.3 Wire Plant

Acid regeneration process such as electrodialysis / bipolar membrane technology are under development or being tested. This technology which converts all acid again to free acid and metals to hydroxides is much too young / not proven / too expensive

From analogy with more traditional membrane processes, a short membrane life is expected.

- Keine autorisierte Übersetzung -
(Übersetzung der Europäischen Kommission)

A.7 ABSCHIESSENDE BEMERKUNGEN

Die folgenden Schlussfolgerungen und Empfehlungen betreffen den zeitlichen Ablauf der Untersuchungen, die Informationsquellen, die Verfügbarkeit und Qualität der Daten, den Konsens unter den Sachverständigen der technischen Arbeitsgruppe und Empfehlungen für die künftige Arbeit.

Zeitlicher Ablauf der Arbeiten

Die Erarbeitung des vorliegenden BREF-Dokuments nahm etwa zweieinhalb Jahre in Anspruch. Die wichtigsten Schritte waren dabei folgende:

- Erstes Treffen der technischen Arbeitsgruppe (Kick-off-Meeting) 11. – 12.12.97
- Vorlage sachbezogener Informationen und Daten durch die technische Arbeitsgruppe:
 - für die Kapitel 2 Februar – Oktober 1998
 - für die Kapitel 3 April – Oktober 1998
 - für die Kapitel 4 Juli – Oktober 1998
- Erster Entwurf Dezember 1998
- Erste Konsultationsrunde 16.12.98 – 12.2.99
- Auswertung der Bemerkungen und Überarbeitung des Entwurfs: Mai – Juli 1999
(*Beantwortung der Bemerkungen, Klarstellungen und Bitte um zusätzliche Informationen*)
- Einreichung fehlender Informationen/Daten: September-November 1999
- Zweiter Entwurf Dezember 1999
- Zweite Konsultationsrunde 17.12.99 - 17.02.00
- Zweites Treffen der technischen Arbeitsgruppe 22.- 24.03.00
- Vorlagen zu strittigen Fragen, die beim 2. Treffen der technischen Arbeitsgruppe angeschnitten wurden: 28.03.00 – 19.07.00
- Konsultation zu 'neuen' Kapiteln (*überarbeitete Kapitel 5, Kapitel 7 Abschließende Bemerkungen und Empfehlungen, Zusammenfassung Kapitel 4: SCR und SNCR*) 21.07.00 – 18.08.00
- Endgültiger Entwurf

Informationsquellen

Insgesamt wurden 65 Berichte zu den verschiedenen Problemfeldern des Stahl verarbeitenden Sektors eingereicht. Diese Berichte enthalten sehr unterschiedliche Arten von Informationen (statistische Daten, Beschreibung von Herstellungstechnologien, Informationen zu bestimmten Umweltschutzmaßnahmen, darunter Fallstudien und Emissions-/Verbrauchsdaten). Bei ihrer Erarbeitung ging man von verschiedenen Standpunkten aus; die Mehrzahl von ihnen konzentriert sich nur auf einen Aspekt oder ein Medium, nur wenige behandeln alle umweltrelevanten Aspekte.

Von der Industrie zusammengestellte Unterarbeitsgruppen für Warmwalzen, Kaltwalzen und kontinuierliches Beschichten sowie die Europäische Vereinigung für Stückverzinkung (EGGA) brachten während der Arbeit am BREF-Dokument zur Stahlverarbeitung Berichte und Papiere über ihre Sektoren ein, in denen die eingesetzten Herstellungsverfahren und einige umweltrelevante Maßnahmen behandelt wurden. Deutschland legte einen Bericht über "Beste verfügbare Techniken in der deutschen Stahl verarbeitenden Industrie" vor.

Solche Unterlagen sind für die Qualität des Dokuments von entscheidender Bedeutung, aber wenn sie nicht bereits frühzeitig im Prozess eingereicht werden, ist ihr Nutzen möglicherweise begrenzt. Verzögerungen bei der Vorlage wichtiger Informationen, insbesondere über die bei der Festlegung der BVT zu berücksichtigenden Techniken, führten zu Verzögerungen bei der Veröffentlichung der Entwürfe dieses BREF-Dokuments.

Beste verfügbare Techniken

Beste verfügbare Techniken (BVT) wurden für alle drei Sparten der Stahlverarbeitung und für die einzelnen Produktionsschritte herausgearbeitet. Sie werden im Einzelnen in den drei Kapiteln 5 beschrieben, in denen auch Hintergrundinformationen und gegebenenfalls Begründungen für die Auswahl als BVT und für die gemeldeten, mit BVT erzielbaren Emissionswerte gegeben werden. Die Zusammenfassung enthält sämtliche BVT betreffenden Schlussfolgerungen.

Grad des Konsenses

In Teil A dieses BREF-Dokuments finden sich an mehreren Stellen unterschiedliche Auffassungen. Zu drei Bereichen konnte die technische Arbeitsgruppe keinen gemeinsamen Standpunkt formulieren:

- Mit BVT realisierbare Staubwerte für den Einsatz von Gewebefiltern/Elektrofiltern
- SCR und SNCR NO_x-Reduzierungsmaßnahmen für Nachwärmöfen
- S-Gehalt im Heizöl

Was die Staubemissionen betrifft, so war sich die technische Arbeitsgruppe darin einig, dass Entstaubung und der Einsatz von Gewebefiltern BVT sind, aber es gab zwei Meinungen über die mit Gewebefiltern erreichbaren Werte. Ausgehend von ihren Erfahrungen und ihrer Kenntnis der erzielten Staubwerte schlugen Vertreter der Branche den höheren Wert von 20 mg/Nm³ vor. Einige Mitgliedstaaten und umweltpolitische NRO betrachteten einen Wert unter 5 mg/Nm³ als den geeigneten mit BVT erreichbaren Wert für Gewebefilter; aber es lag kaum Zahlenmaterial vor, und für die meisten Anwendungsgebiete wurden keinen Daten zur Untermauerung dieser Auffassung präsentiert (siehe auch Empfehlungen für die künftige Arbeit).

Angaben und Daten zu SCR und SNCR in Nachwärmöfen wurden erst zu einem sehr späten Zeitpunkt zur Verfügung gestellt, nämlich während und nach dem zweiten Treffen der technischen Arbeitsgruppe. Einige Mitglieder der Arbeitsgruppe betrachteten diese Techniken als BVT, während andere die Ansicht vertraten, dass die verfügbaren Angaben über technische Einzelheiten und Wirtschaftlichkeit nicht ausreichten, um eine endgültige Entscheidung darüber zu treffen, ob SCR und SNCR als BVT gelten sollen oder nicht. Da diese Meinungsverschiedenheiten erst gegen Ende der Untersuchungen auftraten, reichte die Zeit zur Lösung der offen gebliebenen Fragen nicht aus (siehe auch Empfehlungen für die künftige Arbeit).

Die Frage der Begrenzung des S-Gehalts im Heizöl war ein weiterer Streitpunkt. Obwohl ein Grenzwert von S < 1% zu Emissionen von bis zu 1700 mg SO₂/Nm³ führen kann, sprachen sich einige Mitglieder der Arbeitsgruppe dafür aus, diesen Wert als BVT einzustufen. Andere vertraten die Ansicht, dass ein niedrigerer Grenzwert für Schwefel oder zusätzliche Maßnahmen zur Verminderung von SO₂ als BVT gelten sollte.

Über Teil B und C dieses BREF-Dokuments besteht weit reichende Übereinstimmung. Hier brauchte nicht auf unterschiedliche Auffassungen verwiesen zu werden. Alle am Informationsaustauschprozess beteiligten Parteien betrachten die Ergebnisse als vertretbar.

Empfehlungen für die künftige Arbeit

Fehlende Daten und Angaben zur Leistung der bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigenden Techniken, insbesondere über die erreichten Emissions- und Verbrauchswerte und die Wirtschaftlichkeit, wurden als Mangel dieses BREF-Dokuments bezeichnet. Alle Mitglieder der technischen Arbeitsgruppe und die interessierten Kreise sollten für künftige BREF-Überprüfungen weiterhin diese Daten und Angaben sammeln und sie zu einem möglichst frühen Zeitpunkt im Prozess zur Verfügung stellen.

Für eine beträchtliche Anzahl der bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigenden Techniken stehen keine Informationen oder nur technische Beschreibungen zur Verfügung. Angaben zu Referenzanlagen und konkrete Leistungsdaten sind kaum vorhanden. Die fehlenden Angaben sollten für die Überarbeitung dieses Dokuments zur Verfügung gestellt werden. Einige der in Frage kommenden Techniken werden nachstehend genannt:

Teil A:

- Optimierte Wasserpumpen für Wasservorhänge
- Einsatz von Entfettungsbad-Kaskaden
- Vorentfettung mittels Heißwasser
- Nutzung der Abwärme zum Erwärmen des Entfettungsbades
- Elektrostatisches Ölen
- Optimierung des Ölsprays
- Optimierte Fertigbearbeitung
- Reinigung und Wiederverwendung der Schleifemulsion
- Abzugssystem (PRETEX/SBT)
- Verwendung der verbrauchten sauren Beizflüssigkeit außerhalb des Unternehmens

Teil C:

- Lagerung und Transport von Roh- und Hilfsstoffen
- Auffangen/Behandlung der bei der Fertigbearbeitung von Rohren entstehenden Emissionen

Teil D:

- Einsatz von Entfettungsbad-Kaskaden
- Vorentfettung mittels Heißwasser
- Adsorption von Tensiden und Öl (Ausfällen mit nachfolgender Filtration)
- Elektrolytisches Beizen
- Spülwasseraufbereitung mittels Ionenaustausch, elektrolytische Entfernung von Eisen, Umkehrosmose, oxidative Entfernung von Eisen.

In den Kapiteln 6 'In der Entwicklung befindliche Techniken' werden mehrere Techniken vorgestellt. Die weitere Entwicklung und die Eignung dieser Techniken für die Stahlverarbeitung sind zu prüfen, bevor diese Techniken eventuell in Kapitel 4 'Bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigende Techniken' und/oder Kapitel 5 'Beste verfügbare Techniken' einbezogen werden.

Kritisch angemerkt wurde die zu positive Darstellung einiger Techniken, da sie in erster Linie auf Informationen der Anbieter beruhten und nur die Vorteile hervorhoben. Dies gilt vor allem für die Rückgewinnung und Regenerierung der verbrauchten Behandlungsbäder, beispielsweise für die verbrauchten Beizflüssigkeiten oder die verbrauchten Entfettungs- und Flussmittelbäder. Die Industrie wird ersucht, Informationen sowie die mit bestimmten Techniken erzielten Ergebnisse zur Verfügung zu stellen und etwaige Probleme zu beschreiben.

Generell sind mehr Emissions- und Verbrauchsdaten notwendig, aber von besonderem Interesse sind Zahlen über die NO_x-Emissionen (Konzentrationen und spezifische Emissionen) für Öfen mit und ohne Luftvorwärmer. Diese Angaben würden eine gründlichere Beurteilung der Effizienz der zur Verringerung von NO_x durchgeführten Maßnahmen und die Abwägung der Vorteile und Nachteile der Energieeinsparungen gegenüber den NO_x-Emissionen ermöglichen.

Benötigt werden mehr Angaben zu den erzielten Staubemissionswerten in den verschiedenen Produktionsschritten beim Warm- und Kaltwalzen (Teil A), bei denen im BREF-Dokument auf unterschiedliche Auffassungen zu dem mit BVT realisierbaren Staubwert hingewiesen werden musste. So sollten insbesondere die Parteien, die den niedrigeren Wert von 5 mg/Nm³ befürworten, ihren Standpunkt mit Daten untermauern.

Es heißt, dass sich die Anzahl der mit SCR ausgerüsteten Anlagen (Stoßöfen) wahrscheinlich erhöhen wird. Bei der Überarbeitung des vorliegenden BREF-Dokuments sollten weitere Informationen über die Leistung und Anwendbarkeit von SCR und SNCR in Nachwärmöfen zur Verfügung stehen. Bei vorhandenen SCR- und SNCR-Anlagen kann man sich auf längere Einsatzzeiten stützen und so die Kritik ausräumen, dass die bereitgestellten Informationen auf einer zu kurzen Einsatzzeit beruhten. Dann können auch eventuelle Meinungsverschiedenheiten darüber, ob diese Techniken BVT darstellen oder nicht, beseitigt werden.

Beim zweiten Treffen der Arbeitsgruppe wurde die Meinung geäußert, dass induktive Erwärmung für verschiedene Anwendungen in Öfen als BVT anzusehen sei. Im vorliegenden BREF-Dokument wird die Induktionserwärmung als eine zu berücksichtigende Technik eingestuft, aber es wurde darauf hingewiesen, dass die zur Verfügung gestellten Informationen nicht ausreichen um zu entscheiden, ob die Technik als BVT gelten kann. Weitere Informationen und Angaben sollten zusammengetragen werden, um diese Entscheidung zu ermöglichen.

Weiterhin wurden der Dioxingehalt des beim diskontinuierlichen Verzinken anfallenden Staubes und mögliche Risiken der Dioxinanreicherung bei der Verwertung des Staubs angesprochen. Die Bemühungen um die Beschaffung von Informationen und Angaben über den tatsächlichen Dioxingehalt des bei normalem Anlagenbetrieb entstehenden Staubes sollten fortgesetzt werden. Vorhandene Daten sollten dem IPPCB und der technischen Arbeitsgruppe zur Verfügung gestellt werden, damit sie dieses Problem beurteilen und das mögliche Risiko einschätzen können.

Es wird empfohlen, dieses BREF-Dokument im Jahr 2005 zu überprüfen.

PART B

Continuous Hot Dip Coating Lines

Best Available Technique Reference Document on Ferrous Metals Processing

| | | |
|-------|--|-----|
| B.1 | General Information on Continuous Hot Dip Coating Lines..... | 257 |
| B.2 | Applied Processes and Techniques in Continuous Hot Dip Coating Lines..... | 259 |
| B.2.1 | Continuous Hot Dip Coating Process Overview | 259 |
| B.2.2 | Galvanizing of Sheet (Zinc and Zinc Alloy Coating)..... | 260 |
| B.2.3 | Aluminizing of Sheet..... | 269 |
| B.2.4 | Lead-Tin Coating of Sheet | 270 |
| B.2.5 | Wire Hot Dip Coating..... | 273 |
| B.3 | Present Consumption and Emission Levels for Continuous Coating Lines | 275 |
| B.3.1 | Continuous Coating Mass Stream Overview..... | 275 |
| B.3.2 | Galvanizing of Steel | 277 |
| B.3.3 | Aluminizing of Sheet..... | 281 |
| B.3.4 | Lead-Tin Coating of Sheet | 282 |
| B.3.5 | Wire Hot Dip Coating (Galvanizing) | 285 |
| B.4 | Massnahmen, die bei der Festlegung von BVT für kontinuierliche Schmelztauch- verfahren zu berücksichtigen sind..... | 287 |
| B.4.1 | Bandverzinken..... | 287 |
| B.4.2 | Feueraluminieren und Beschichten mit Blei-Zinn-Legierungen (Tern) | 303 |
| B.4.3 | Drahtverzinken (Feuerverzinken)..... | 305 |
| B.5 | Beste verfügbare Techniken für kontinuierliche Schmelztauch-beschichtungsanlagen..... | 313 |
| B.5.1 | Bandverzinken..... | 314 |
| B.5.2 | Feueraluminieren von Blech..... | 316 |
| B.5.3 | Beschichten von Blech mit Blei-Zinn-Legierungen | 316 |
| B.5.4 | Verzinken von Draht | 317 |
| B.6 | Emerging Techniques for Continuous Coating Lines | 319 |
| B.6.1 | Coating of Sheet | 319 |
| B.6.2 | Coating of Wire | 321 |
| B.7 | Abschliessende Bemerkungen..... | 323 |

List of figures

| | |
|---|-----|
| Figure B.1-1: Production share for different hot dip coatings | 257 |
| Figure B.2-1: Degreasing line layouts | 260 |
| Figure B.2-2: Typical layout for a hot dip zinc coating line..... | 261 |
| Figure B.2-3: Schematic Coating Section of a Galvannealing Line | 264 |
| Figure B.2-4: Typical configuration of a cooling loop with cooling towers..... | 267 |
| Figure B.2-5: Cooling water system with heat exchangers | 268 |
| Figure B.2-6: Aluminium coating process..... | 270 |
| Figure B.2-7: Ternex process | 272 |
| Figure B.3-1: Input/Output balance for continuous hot dip (sheet)coating lines..... | 275 |
| Figure B.3-2: Consumption and emission levels for lead-tin coating..... | 282 |
| Bild B.4-1: Beispiel eines Rückführungssystems für Entfettungslösung | 289 |
| Bild B.4-2: Chemische Behandlungsabteilung einer Bandverzinkungsanlage (Beispiel) | 292 |
| Bild B.4-3: Schema eines Rückgewinnungssystems für Zink aus Krätze | 295 |

List of tables

| | |
|---|-----|
| Table B.1-1: Number of continuous coating lines in EU 15 | 257 |
| Table B.1-2: Hot-dip galvanizing companies and their production | 258 |
| Table B.1-3: Main consuming industries for galvanized products..... | 258 |
| Table B.2-1: Main hot dip coatings for steel sheet..... | 259 |
| Table B.3-1: Consumption and emission levels for the total coating line..... | 276 |
| Table B.3-2: Consumption and emission levels for pickling | 277 |
| Table B.3-3: Consumption and emission levels for degreasing | 277 |
| Table B.3-4: Consumption and emission levels for heat treatment..... | 278 |
| Table B.3-5: Consumption and emission levels for galvanizing..... | 279 |
| Table B.3-6: Consumption and emission levels for galvannealing..... | 279 |
| Table B.3-7: Consumption and emission levels for finishing | 280 |
| Table B.3-8: Consumption and emission levels for waste water treatment | 281 |
| Table B.3-9: Consumption and emission levels for pickling of wire..... | 285 |
| Table B.3-10: Consumption and emission levels for fluxing of wire | 285 |
| Table B.3-11: Consumption and emission levels for hot dipping of wire..... | 286 |
| Tabelle B.4-1: Schadstoffkonzentrationen im Abwasser von Bandverzinkungsanlagen | 302 |

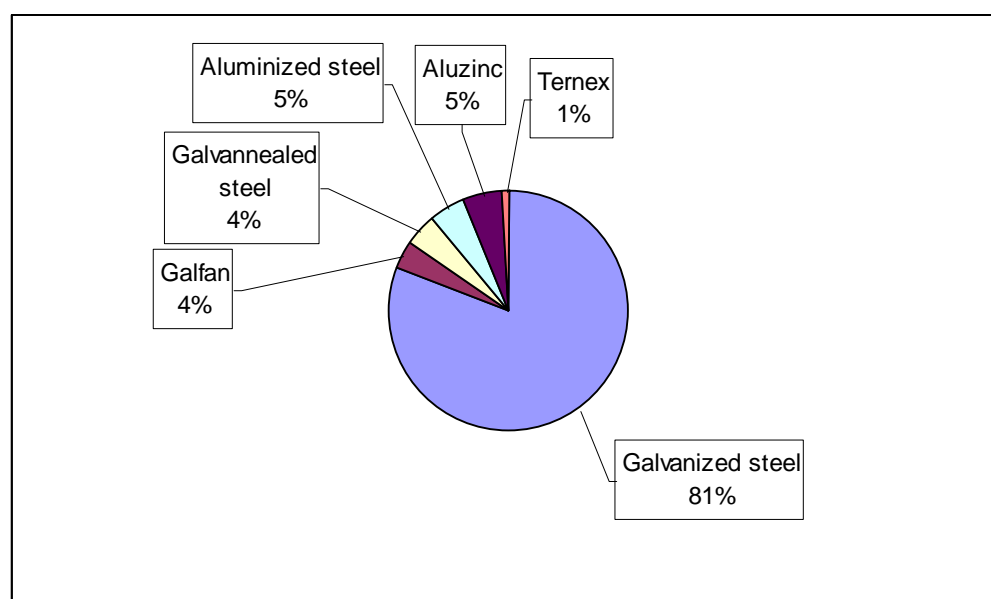
B.1 GENERAL INFORMATION ON CONTINUOUS HOT DIP COATING LINES

The production of continuous hot dip coating lines in EU 15 was 15 Mt in 1997. The number of continuous plants in EU Member States - operating, under construction and planned - is shown in Table 1-1.

| | Number of Continuous Coating Lines |
|-----------------------------------|------------------------------------|
| Austria | 4 |
| Belgium | 6 |
| Denmark | - |
| Finland | 2 (+ 1 under construction) |
| France | 14 |
| Germany | 10 |
| Greece | 1 |
| Ireland | - |
| Italy | 8 |
| Luxembourg | 3 |
| Netherlands | 1 (+1 projected) |
| Portugal | 1 |
| Sweden | 2 |
| Spain | 4 (2 under construction) |
| United Kingdom | 7 |
| Total | 63 |
| Note: Source of data [EUROFER CC] | |

Table 1-1: Number of continuous coating lines in EU 15

The vast majority of coatings applied, as shown in Figure 1-1, was zinc. Aluminium coatings and, especially terne coatings, played only a minor role.



Note: Source of data [EUROFER CC]

Figure 1-1: Production share for different hot dip coatings

The hot dip galvanizing production for western European companies in 1997 is shown in Table 1-2.

| Company | Production [1000 t] |
|-----------------------------------|--------------------------------|
| Usinor | 2124.7 |
| Cockerill Sambre | 1917.1 |
| Thyssen | 1661.2 |
| British Steel S.P. | 1568.0 |
| Krupp-Hoesch | 1310.0 |
| Riva | 1024.0 |
| Aceralia | 722.5 |
| Arbed | 680.8 |
| Hoogovens Ijmuiden | 375.0 |
| Lucchini | 600.0 |
| Rautaruukki | 572.5 |
| Voest-Alpine | 520.0 |
| Preussag | 520.0 |
| SSAB | 505.0 |
| Others | 595.5 |
| TOTAL | 14696.3 |
| Note: Source of data [EUROFER CC] | |

Table 1-2: Hot-dip galvanizing companies and their production

Table 1-3 shows the shares of galvanised products consuming industries in EU.

| Sector | Consumption [1000 t] |
|-----------------------------------|---------------------------------|
| Transport | 2570 |
| Construction | 4759 |
| White Lines | 364 |
| Others | 4547 |
| Total | 12231 |
| Note: Source of data [EUROFER CC] | |

Table 1-3: Main consuming industries for galvanized products

B.2 APPLIED PROCESSES AND TECHNIQUES IN CONTINUOUS HOT DIP COATING LINES

B.2.1 Continuous Hot Dip Coating Process Overview

In the hot dip coating process, the steel is continuously passed through molten metal. An alloying reaction between the two metals takes place, leading to a good bond between coating and substrate.

Metals suitable for the use in hot dip coating are those, which have a melting point low enough to avoid any thermal changes in the steel product, like for example aluminium, lead, tin, and zinc.

The principal hot dip coatings for steel sheet are shown in Table 2-1. Wire is hot dip coated with zinc (galvanized) or tin. Zinc coating is mainly applied as corrosion protection. Tin gives the wire a shine appearance and also provides a solder adhesive layer.

| Coating Base | Bath | Coating | |
|----------------|-------|----------------------------|--------------|
| | | Type | Name |
| Zinc base | Zn | Zn | Galvanised |
| | Zn | Zn-Fe | Galvannealed |
| | Zn | Lead free | |
| | Zn-Al | 99 %Zn, 1 %Al | Crackfree |
| | Zn-Al | 95 %Zn, 5 %Al | Galfan |
| Aluminium Base | Al-Zn | 55 %Al, 43.5 %Zn, 1.5 % Si | Galvalume |
| | Al | Al | Type I |
| | Al-Si | Al 87 %, Si 13 % | Type II |
| Lead base | Pb-Sn | 8.25 % Sn | Terne |
| | | 75 - 92 % Pb | |

Note: Source of data [EUROFER CC], [Com-CC-2]

Table 2-1: Main hot dip coatings for steel sheet

In general **continuous coating lines for sheet** comprise the following steps:

- Surface cleaning by means of chemical and/or thermal treatment.
- Heat treatment.
- Immersion in a bath of molten metal.
- Finishing treatment.

Continuous wire galvanizing plants involve the following steps:

- Pickling.
- Fluxing.
- Galvanizing.
- Finishing.

B.2.2 Galvanizing of Sheet (Zinc and Zinc Alloy Coating)

In continuous hot dip galvanizing steel strip is coated with a zinc or zinc alloy layer as corrosion protection. Figure 2-2 shows the layout of a continuous galvanizing line (without pickling). Plant layouts may vary in the design of the entry section (with/without pickling or alkaline degreasing), in the design of the annealing furnaces (vertical or horizontal) or the post-dipping treatment (galvannealing etc.)

Hot dip galvanizing of cold rolled strip is more common than galvanizing hot rolled strip. The processing is similar, except that for hot rolled products additional descaling (pickling) is necessary.

B.2.2.1 Pickling

Pickling operation for descaling is only necessary for galvanizing hot rolled products to remove hot mill scale. Pickling of unannealed cold rolled coil is done for activation. Both processes are done in hydrochloric acid, followed by rinsing. The technology is the same as the pickling process described in the cold rolling section of this BREF.

B.2.2.2 Degreasing

It is essential that the surface of the steel coil is free of impurities such as grease, oil or abraded iron fines to ensure the entire surface is exposed to the coating product and strong adherence is achieved. Although degreasing is not necessary when the strip is subsequently heat treated, it is often applied in any case. The cleaning process involves several or all of the following steps:

- Alkaline degreasing via immersion or by spraying; maybe coupled with brushing.
- Alkaline degreasing by an electrolytic system; maybe coupled with brushing.
- Rinsing with water with intermediate brushing between rinsing tanks.
- Drying.

Figure 2-1 show two possible layouts for modern degreasing lines.

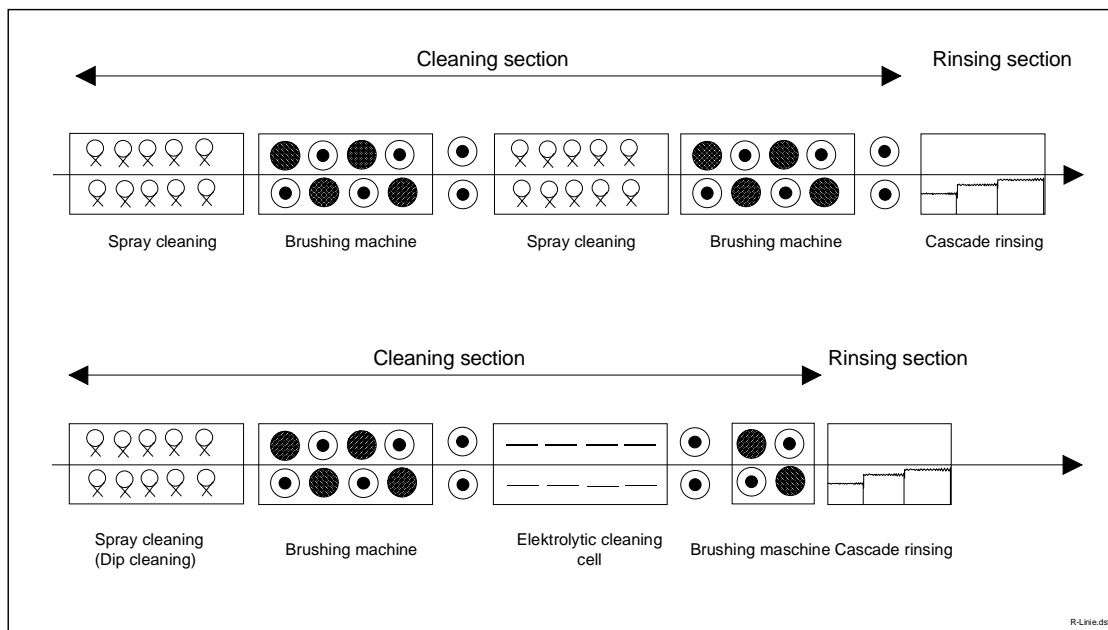
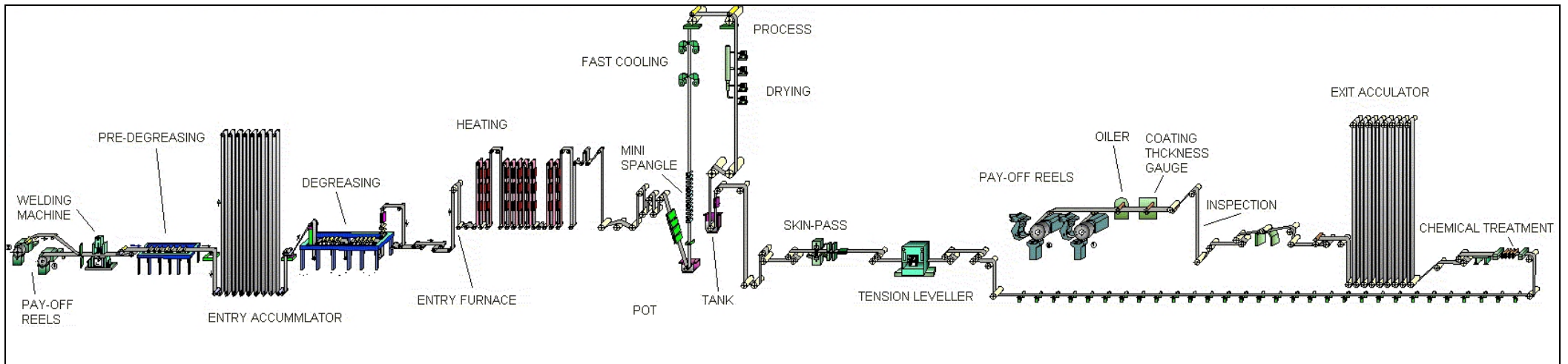


Figure 2-1: Degreasing line layouts [DFIU]



**Figure 2-2: Typical layout for a hot dip zinc coating line
[Com-CC-2]**

The degreasing agent is usually a non-siliceous alkaline solution with a concentration of 25 g/l and a temperature between 70 and 95 °C. Aqueous systems are now standard and solvent degreasing is obsolete. [ERM95], [Com-CC-2]

The same aqueous solution containing mainly sodium hydroxides, orthophosphates and surfactant compounds is used in spray degreasing and in electrolytic degreasing. Once the solution in the electrolytic degreasing section has reached a certain oil level, it is re-used on the spraying section (cascade use). It is also possible that the solution is treated in an emulsion separation centre and then biological treated [Com-CC-2] When the solution has reached the maximum oil content it is regenerated, usually off-site. [EUROFER CC]

Fumes generated in degreasing and brushing are collected and scrubbed prior to release, using water or caustic soda solution and/or led through a demister for cleaning. [Com-CC-2] Spent degreasing agent and waste water from the rinsing and brushing operations are sent to waste water treatment before release. [EUROFER CC]

B.2.2.3 Heat Treatment

Hot and cold rolled steel coil are passed through a furnace with controlled atmosphere prior to galvanization to degrease and dry the surface, to improve the adhesive properties of the surface, to obtain the required mechanical properties of the steel and to allow the steel to reach the required temperature before dipping. The following types of furnaces are used:

Sendzimir Furnace

This type of furnace is no longer used in modern coating lines, but some older plants might still operate this horizontal continuous furnace, which comprises a directly heated preheating furnace (oxidizing zone) and indirectly heated reduction and holding zones with reducing H₂/N₂ atmospheres, followed by cooling zones. In the preheating part of the furnace, the temperature is 450 - 550 °C. The strip is cleaned by burning off the oil the oil emulsion residues. In the reduction zone, at a temperature of 980 °C and in an inert atmosphere the oxides are reduced. The holding zone allows for recrystallisation and normalisation. The strip is then cooled to a temperature slightly above that of the molten metal (ca. 500 °C) and is fed into the zinc bath, under protective gas, by means of a so-called snout.

Direct Flame Furnace (D.F.F)

The direct flame furnace (Non Oxidizing Type) can be divided into different sections:

- A warming-up section where the strip is preheated using the gas flow coming from the furnace, temperature raises from 20 °C to approximately 250 °C).
- The furnace itself, where the coil is heated directly by means of a naked flame, reaching a temperature between 560°- 750 °C.
- The annealing zone where electric or radiant elements heat the strip up to 830 °C and maintain this temperature under reducing atmosphere (HNx atmosphere, 3 –20 % hydrogen).
- Two cooling areas, with different cooling rates, where the temperature of the steel is reduced by jet cooling down to 450°- 480 °C.
- The exit area where the steel goes towards the galvanising bath.

This type of furnace cleans the coil surface and does not require any prior degreasing of the metal, but air emissions are generated as the remaining oil from the surface is burnt. Furthermore combustion products, H₂ and N₂ arise from the furnace (fired by natural gas or desulphurised coke gas). [EUROFER CC], [Com-CC-2]

Radiant Tube Furnace (R.T.F.)

The radiant tube furnace is a variation with indirect heating. The combustion gases circulate through radiant tubes and do not get in contact with the strip. The soaking zone can be fitted with radiant tubes or electric heating. Alkaline degreasing and radiant tubes or electric heating are required for very high quality standards and for improving the adherence of the following metallic coating. The fast cooling areas are similar to those of a D.F.F. The annealing furnace is combined with an alkaline degreasing equipment. [EUROFER CC], [Com-CC-2], [Com2 CC]

Fuels used are desulphured coke oven gas and natural gas. Energy conservation is a primary consideration in modern furnace designs. Recuperative features, such as infrared waste gas preheaters, preheating of combustion air in direct fired and radiant tube furnace burners, preheating of furnace atmosphere gas and installation of waste heat boilers are generally incorporated when feasible.

B.2.2.4 Hot Dipping (Galvanizing)

The galvanizing bath consists of one or more tanks, usually made of ceramic material. These pots, which can be either fixed or mobile, contain the molten metal at a temperature of 440° - 490 °C, through which the strip is passed. The bath contains zinc and any other required additive (i.e. antimony, lead or aluminium). The bath contains a sufficient amount of molten zinc in order to prevent the wide fluctuations in the operating temperature that may appear under maximum operating conditions. Most pots are nowadays heated by electrical induction systems. However, natural gas as fuel for heating the pots is an alternative when considering the environment as a whole and taking environmental aspects of power generation into account. [EUROFER CC], [Com-CC-2]

As the steel passes through the molten zinc bath the surface is coated, to some extent with layers of different iron-zinc alloys, but due to the high speed of the steel strip (max. 180 m/min) and the short exposure time, the coating mainly consist of zinc.

Temperature control of the bath is essential, as a high temperature will increase the rate of oxidation at the surface of the molten bath, resulting in increased ash generation. A low bath temperature will increase the viscosity of the molten coating metal, thus inhibiting the formation of a thin coating layer. The bath temperature is therefore optimized to meet the individual quality requirements of the final coated product.

The strip leaves the bath with some amount of liquid zinc on the surface. In order to achieve the exact thickness of coating required, the strip passes through a series of jets placed above the surface of the bath. By blowing air or nitrogen the excess of zinc is removed from the steel. The system is usually controlled by an automatic gauge, which measures the thickness of the coating using X-ray measurement technology or a similar technique.

Special galvanising processes to produce one-sided coatings are also applied. Examples are the Monogal process in which the zinc coating after normal galvanising is brushed off by rotating metal brushes and processes in which the zinc is applied by carrier rolls.

On leaving the bath, the strip is gradually cooled by air coolers, followed by a water quench tank and a drier.

B.2.2.5 Galvannealing

Galvannealing is a special post-treatment applied in some installations in which the strip, after galvanizing, is heated to a temperature that allows the formation of a zinc-iron alloy (10 % iron). Galvannealing yields in a particularly smooth appearance of the product.

Galvannealing is the alloying of the zinc layer by the diffusion of iron (Fe) from the steel substrate. The Fe diffusion is obtained by maintaining the steel at a temperature of about 500 °C, for low carbon steel, to a temperature of about 540°C, for new generation High Strength Steel, during a sufficient time. Such furnaces are divided in two zones: a heating zone and a soaking zone. The available space for the furnace is limited. For a same available surface, a very quick heating from the zinc bath temperature (460°C) to the soaking temperature allows to apply a longer soaking time. Some furnaces are equipped with induction heating system in the heating zone and electrical elements or radiant tubes in the soaking zone. Induction heating technique is characterised by a short heating time, a short reaction time, and an accurate regulation of the temperature and no emissions on the site. The alloying and surface qualities are improved.

Other galvannealing furnaces are equipped in the heating zone and in the soaking zone with radiant tubes characterised by a longer heating time. In that case the site emissions and the energy consumption are improved by the use of low-NO_x burners and regenerative or recuperative burner systems. [Com2 CC]

Figure 2-3 shows the schematic of view of the coating section and the galvannealing furnace.

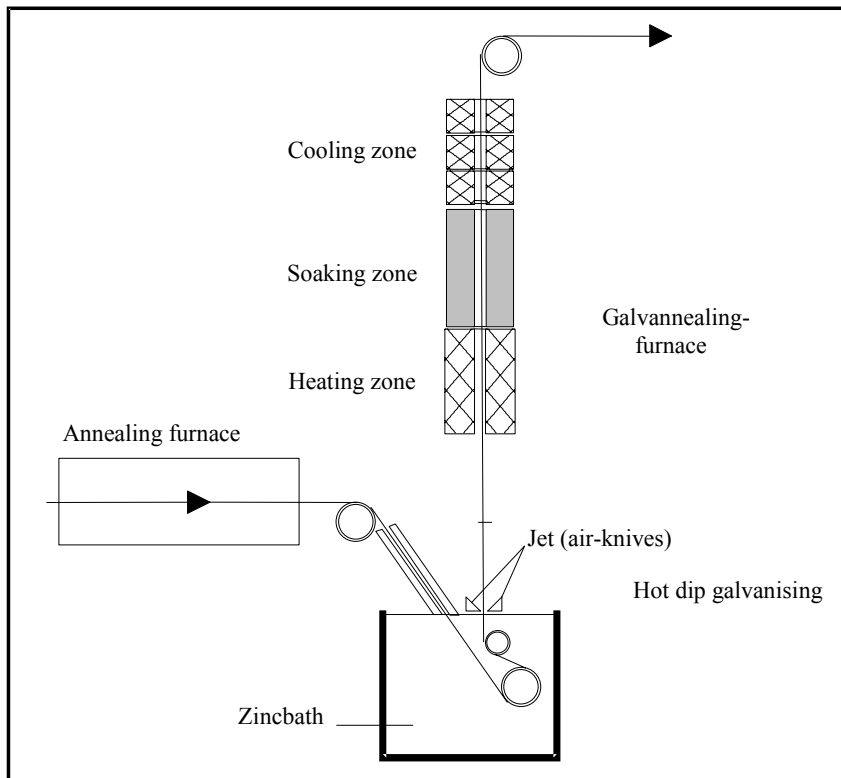


Figure 2-3: Schematic Coating Section of a Galvannealing Line
[DFIU 99]

B.2.2.6 Post Treatments

Following the coating, the steel strips are usually subjected to post-treatment in order to prevent surface damages and flaws, like white rust caused by water condensation in case of insufficient air access. Voluminous corrosion products as zinc hydroxides (white rust) affect further processing, such as e.g. painting. The formation of condensate during transportation and storage is to be generally prevented. [Com-CC-2]

The resistance against white rust is considerably increased by the application of post treatment, like oiling, passivation, phosphating, organic coating or a combination of such treatment. In addition, the processing properties are significantly improved depending on application (e.g. oiling: deformation aid, phosphating: direct painting ensured, in combination with oiling: deformation aid). [Com-CC-2]

Oiling

To apply a wet film of oil on the surface of the strip dip spray, wingrolls or electrostatic oiling machines are used. The oiling coat is between 0.25 - 3 g/m²/side [Com-CC-2]

Passivation

Passivation is a treatment with solvents containing chromic acids, applied by spraying or applicator-rolls. For hot dip metal-coated strip, a coat of 10 - 35 mg/m² per side is applied. Coat thickness is therefore extremely thin (few nanometer only). During passivation, Cr⁶⁺ is mainly converted to Cr³⁺. Almost all of the installations have a little heater after the treatment to make sure that the temperature rise over 120 °C which is necessary for a chemical reaction of excess Cr⁶⁺ with the additives of the passivating solution and become into Cr³⁺. The strip is treated with solutions between 0.5 – 2 % of Cr⁶⁺ and temperatures between 70-120 °C. [Com-CC-2], [Com2 D]

Phosphating

In phosphating a phosphate coat of approx. 1 - 1.8 g/m² is applied. The phosphating procedure is more or less a precipitation reaction of zinc phosphate crystals at the surface of the metal coat caused by an increase in pH-value at the metal surface due to a pickling reaction. Tri-cation phosphation process could be used (the hopeite crystal Zn₃(PO₄)₂ · 4 H₂O incorporates approx. 1 % Ni and 5 % Mn). Thus, this process forms the same chemical structure of the phosphate coat as the high-quality phosphating processes for cars and household appliances do. [Com-CC-2]

B.2.2.7 Finishing

To give the steel a special surface appearance, smoothness etc. as required by the customers or to meet width tolerances, the following operations may be applied:

Mini or No Spangle Treatment

If the cooling rate of the top layer of pure zinc is sufficiently low, large crystals will form resulting in a 'spangled' appearance. Sometimes smaller zinc spangles or even no-spangle effect is requested. In that case the strip is either cooled more rapidly or the number of points of spangling are increased by steam spraying, steam spraying with a chemical additive (usually phosphate based) or spraying with zinc powder. [ERM95]

Mat Mill

The strip is skin-passed to obtain a mat finish surface.

Skin pass treatment can be done in three different ways: dry, wet (only water) or wet (with water and detergent). The 'temper mill' solution generated in the later process must be collected and sent to a waste water treatment plant when it is spent.

Edge cutting

For certain applications, an edge cutting must be done in order to obtain the width tolerance needed and to avoid little dog bone defects. There are two places to realise this process:

In the pickling line before cold rolling.

In the hot dip coating process.

A perfect product schedule tries to reduce this process to the minimum to increase the line yield. [Com-CC-2]

B.2.2.8 Cooling Water Circuits

In coating plants, cooling water is required to discharge excessive heat from furnaces. Part of the heat energy is emitted directly to the air (with the waste gases), via the coated strip or the shop air. The rest is transferred to the cooling water. The main cooling water consumers are the furnace (roll bearings) and final cooling of the strip.

A coating plant is supplied with cooling water re-circulated from central cooling water systems. In these systems, pumps convey the cooling water to the consumers; the heated water is returned and re-cooled again in plate heat exchangers with industrial water (e.g. from the river).

Due to the insertion of the closed re-cooling water circuits, the industrial water, even in case of leakage of a cooler, does not get into touch with the equipment of the consumers; so that, penetration of chemicals or oil into the industrial water and pollution of the sewage system is prevented.

There are several variants of re-cooling, two of them are:

- re-cooling with industrial water in heat exchangers and
- re-cooling by evaporation in cooling towers.

Compared to re-cooling in towers, re-cooling in plate exchangers offers the advantage that considerable amounts of chemicals for cooling water treatment (such as corrosion inhibitors, hardness stabilisers, dispersants and biocides) can be saved, and are not discharged into the sewage system. Another advantageous feature is that it is not necessary to do discharges of partial flow with a high salt content caused by the evaporation, as it happened in the case of cooling towers. [EUROFER CC]

Typical configuration of a cooling loop with cooling towers

The little discharge that is necessary for keeping low salt concentration of water to the sewer system is mostly made continuously. Algaecide (for avoiding the saturation of the contact zone between the water and the air) is dosed. The frequency is variable depending on the weather (between 1 and 3 times per week).

Other chemicals could be necessities depending on the composition of the water used in the circuit (hardness, etc).

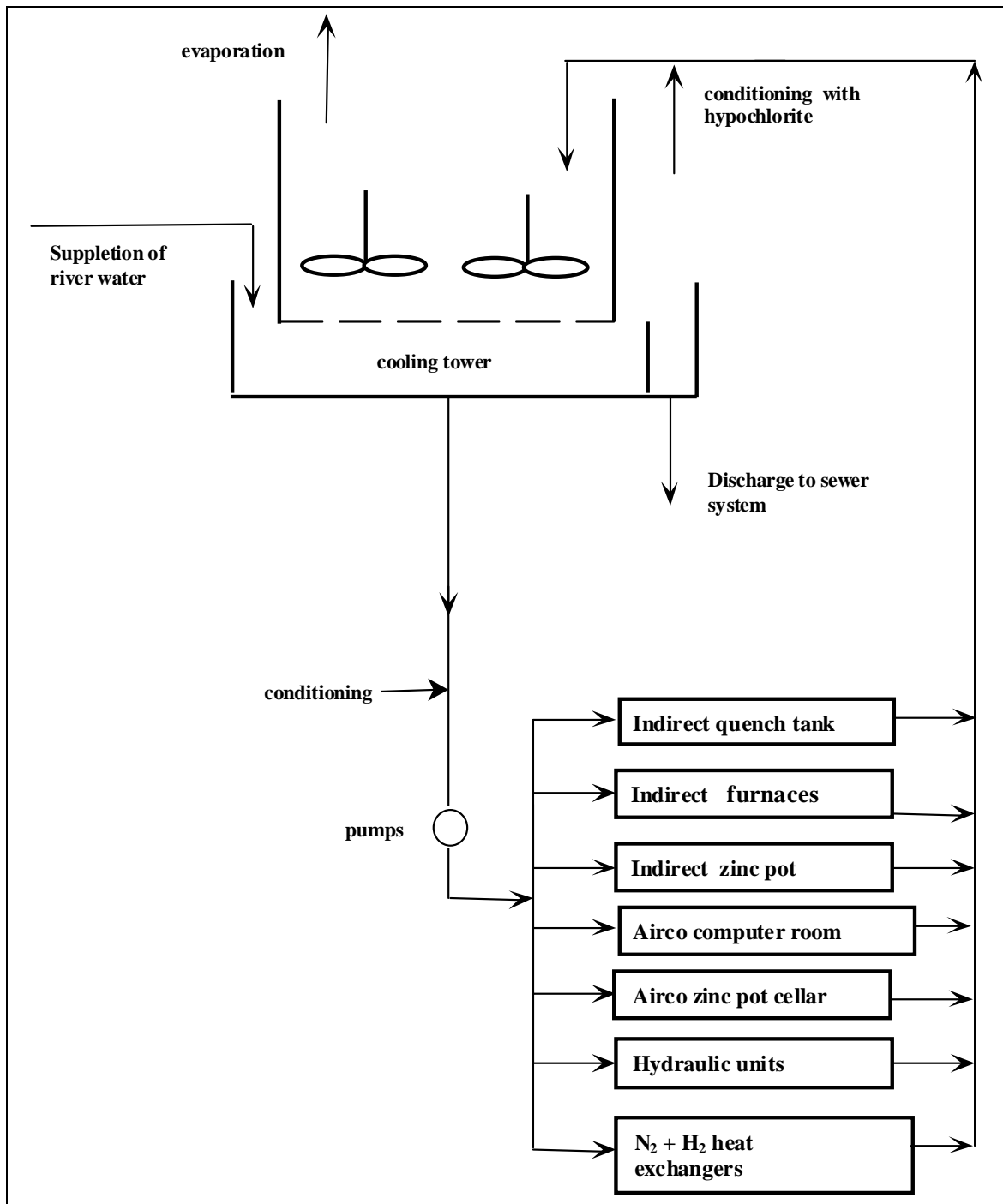


Figure 2-4: Typical configuration of a cooling loop with cooling towers
[CC 11/99]

Configuration for recycling water using plate heat exchanger:

Cooling water is recirculated in several closed cooling systems and heated by the heat expelled from the process (machine cooling, gas cooling, etc.). The cooling water is recooled by river water in heat exchangers. The river water on the secondary side of the heat exchanger is never in contact with the strip or harmful media and is therefore not contaminated. The water becomes only heat loaded and can be drained back to the river. The main cooling water consumers are the preheating and annealing furnaces, the zinc pots, several roll coolings, the immersed water coolers, the activation section, the electrical equipment, the hydraulics and air conditioning. All heat which is not removed by the cooling water has to be discharged either by waste gas or to the ambient air.

With this system, addition of algaecide and scale-preventer is avoided. The outlet water is only thermal loaded. This could be advantageous if the water of the system has no contact with pollution. There are discharges in case of system drain only.

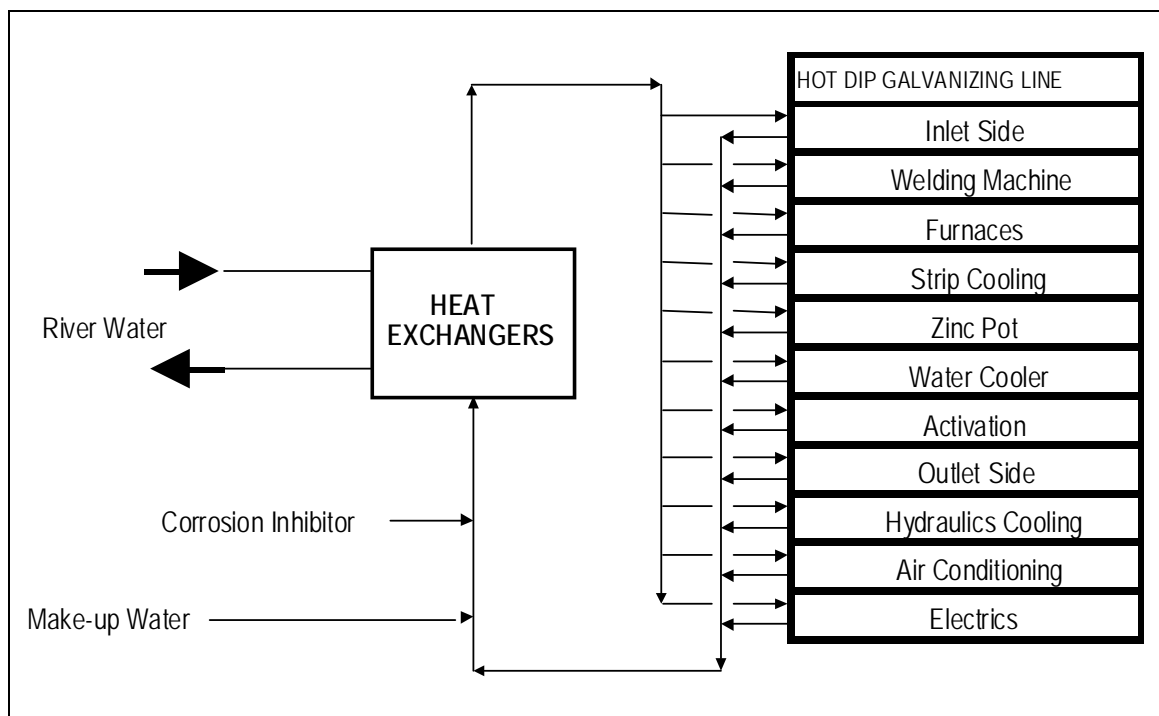


Figure 2-5: Cooling water system with heat exchangers
[CC 11/99]

B.2.2.9 Water Circuits/Water Management

Process water is water which is used for make-up of chemical solutions or which is in direct contact with the strip (e.g. water for direct strip cooling). It may be contaminated by the process and has then to be treated as waste water. The following process water streams are used at galvanizing lines and are finally discharged as waste water:

- Make-up water (usually deionized water) for concentrate preparation of the chemical strip treatment sections (pre-treatment, electrolytic treatment, post treatment). The different concentrates are sprayed onto strip or the strip is running through the concentrate bath. The concentrates are usually recirculated by pumps. They are clarified or filtered in recycling plants during recirculation. Only a small flow is discharged as high concentrated waste water to the water treatment plant.
- Rinsing water (usually deionized water) for chemical treatment sections (pretreatment, electrolytic treatment, post treatment). The rinsing water is used for removing of remaining concentrate from the strip. The water sprayed onto strip in a cascade of rinsing sections, with the water flowing countercurrently to the strip. It is finally discharged as low concentrated waste water to the water treatment plant.
- Make-up water for the water cooler. In the water cooler the strip is cooled first by recirculated spray water and finally by running through a water bath with an immersed turn back roll. The water will be contaminated by abrasion dust and has to be discharged from time to time to the skin pass mill water treatment plant.
- Spray water for the skin pass mill. The water is used for keeping the working rolls clean. It is sprayed onto the rolls and contaminated by Zn-containing abrasion dust and lubricating oil and is discharged to the skin pass mill water treatment plant.

B.2.3 Aluminizing of Sheet

Most aluminium coated steel coil is produced by some variation on the hot dip galvanizing process. Figure 2-6 shows the schematic line of production for applying aluminium coatings. The production line usually includes a passivation section, which is either in-line or is off line in a separate process unit.

Due to affinity of aluminium for oxygen it is extremely important to ensure against the formation of an oxide layer which would prevent diffusion of the aluminium into the steel substrate. The steel is sometimes spray or chloride gas pickled prior to annealing [ERM95]. The formation of an oxide layer can then be prevented by using a number of methods, like:

- Passing the washed and pickled steel through a furnace with a hydrogen atmosphere to eliminate oxygen (the absorbed hydrogen further protects the substrate as it passes into the molten aluminium bath).
- Dipping the pickled steel in a molten aluminium bath that is kept saturated with hydrogen injected by submerged jets.

The aluminium bath is generally maintained at temperatures of about 690 °C. The coated coil can then be further heat treated at 820 - 930 °C, which converts the aluminium coating completely to steel-aluminium alloy if required. [ERM95]

Following the coating the strips may be subjected to post-treatment in order to prevent surface damages and flaws, as white rust caused by condensation in case of insufficient air access.

Passivation: spray treatment with solvents containing chromic acids. For hot dip metal-coated strip, a coat of 10 - 35 mg/m² per side is applied. Coat thickness is therefore extremely thin (few nanometer only). During passivation Cr⁶⁺ is partly converted to Cr³⁺. The strip is treated with solutions between 0.5 – 2 % of Cr⁶⁺ and temperatures between 50 -120 °C.

Anti-finger print: wringer rolls treatment of a polymer base coating on the strip surface. A coat weight (after drying) of < 1.5 g / m² per side is applied.

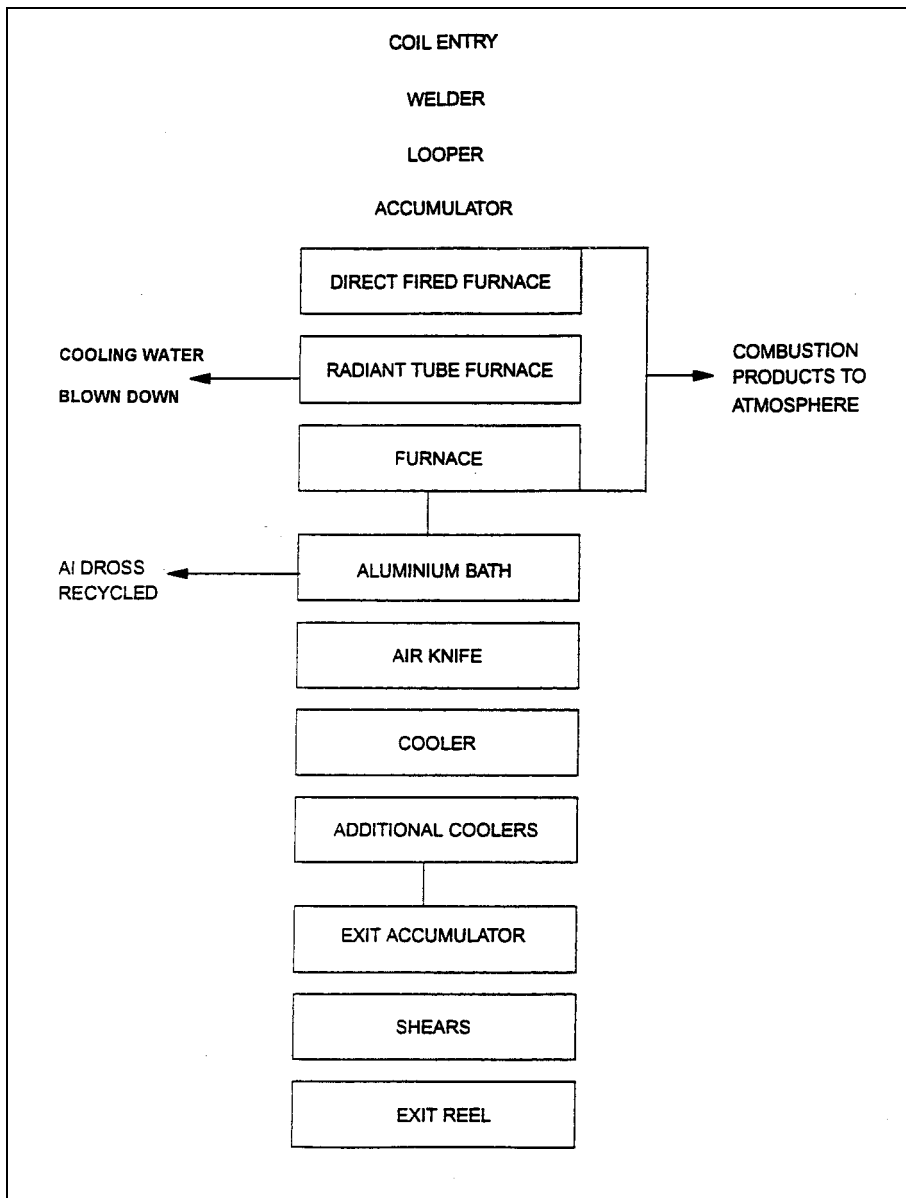


Figure 2-6: Aluminium coating process
[EUROFER CC]

B.2.4 Lead-Tin Coating of Sheet

Pure lead is never used as coating material for steel due to the fact that it is not possible to produce a lead-steel alloy and obtain an adhesive coating. However, steel coils are coated with a lead-tin alloy containing 8 - 25 % tin, called 'terne' metal. The terne metal can also contain up to 3 % antimony. Tin and antimony first form alloys with the steel substrate, which provides the adhesion for the lead/tin surface coating.

Terne coating provides a high degree of external corrosion resistance. The coating keeps its integrity during deep drawing and forming, and it also acts as lubricant during same operations. Terne coatings have excellent solderability and are usually welded. It is widely used in the automotive industry for the manufacture of petrol tanks and for different applications such as gas meters.

A flow sheet for lead-tin coating (ternex process) is shown in Figure 2-7. First, the cold reduced substrate is cleaned by (electrolytical) degreasing and pickled, usually in warm, diluted hydrochloric or nitric acid. Then, in cases of nickel flash ternex coating, a thin nickel coating is applied electrolytically. This improves wetting of the substrate by the alloy in the following hot dip stage and yields continuous and uniform coatings. [ERM95]

The continuous film of nickel on both surfaces of the steel strip will readily alloy with tin to form the basis for a discontinuity free layer of ternex metal. The strip is passed through plating cells, containing titanium baskets filled with nickel pellets. An electrolyte consisting of Watts solution (nickel sulphate/ chloride) is heated and recirculated through the plating cell and is maintained at 65 °C with a pH of 2.5 - 5.0. [Com-CC-2]

In the following step, the steel enters the molten ternex bath at a temperature of 310 °C through a zinc ammonium chloride flux. To control coating thickness air knives are used nowadays. These provide a wiping action to remove surplus lead from the strips surface. Oil baths, which have been used before in coating thickness control, have been replaced due to bad environmental performance. After cooling, the coil can be post-treated for protection either by oiling or passivation.

Passivation

To seal the surface of the strip and passivate any pores or exposed areas of substrate against oxidation, the strip is led through a dip tank with the passivation agent, usually chromic acid based. A squeegee roll system on the exit of the tank stops any carry over from the tank and controls the film thickness. If required a drier can be used to raise the temperature of the strip and cure the chromate film on the surface of the strip.

Oiling

To apply a wet film of oil on the surface of the strip roller coater systems, spray systems or electrostatic oiling machines can be used

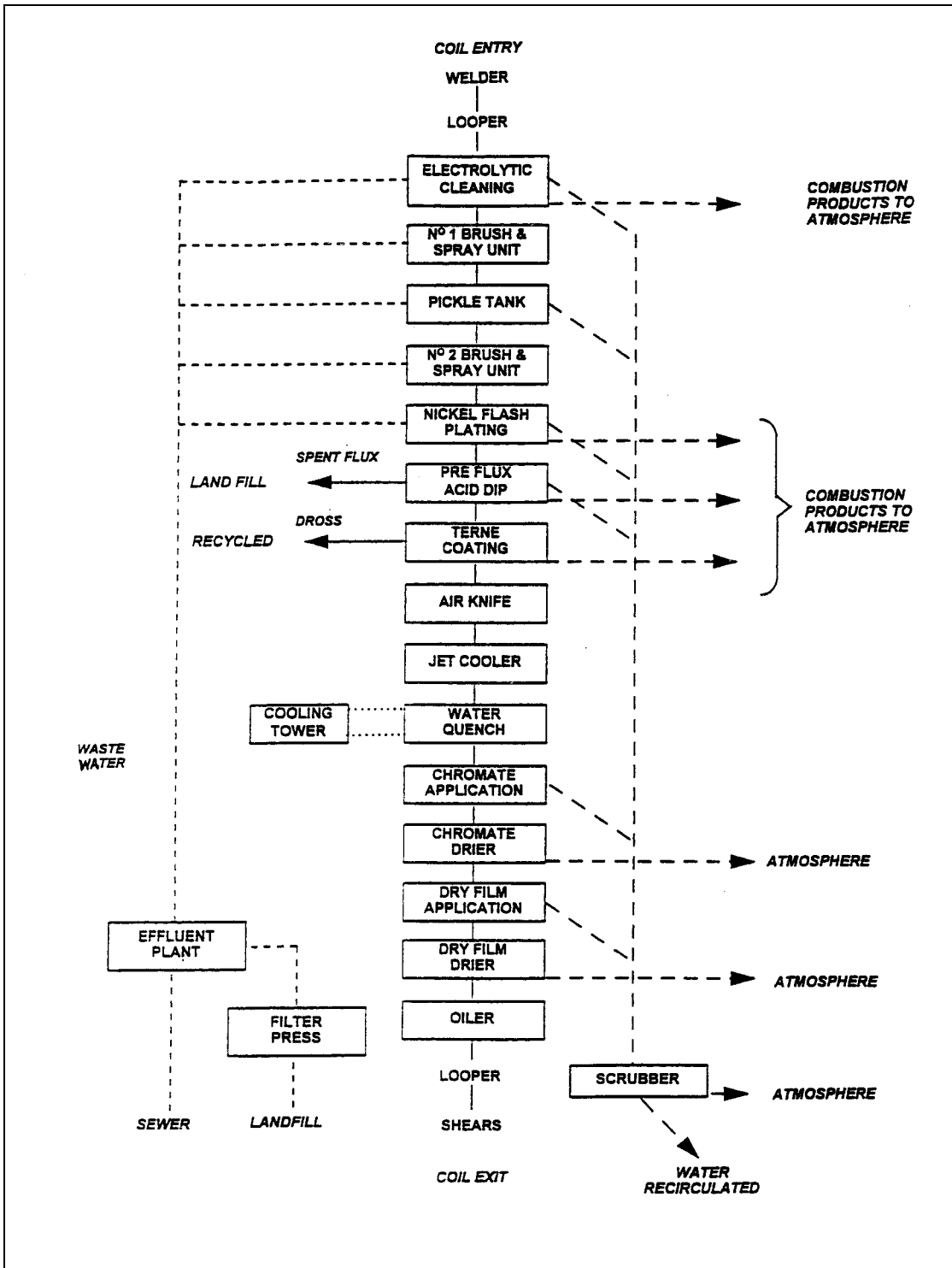


Figure 2-7: Ternex process [EUROFER CC]

B.2.5 Wire Hot Dip Coating

Wire is hot dip coated mainly with zinc and zinc alloys (e.g. Galvan 95 % Zn, 5 % Al); the main function of these types of coating is corrosion protection. Other coatings that are applied by hot dipping are tin and aluminium. Aluminium is used for some corrosion protection on niche products. Tin gives a shiny appearance and also provides a solder adhesive layer. The application processes for these hot dip coatings are basically the same.

A continuous hot-dip coating line for wire consists of following production steps: the wire is pickled, rinsed, dipped in a flux-bath, dried, passed through the molten metal bath and cooled again. Eventually a water based protective coating (so-called wax) can be applied after the hot dip coating step. [Com BG]

B.2.5.1 Continuous Pickling of Wire

Following heat treatment (see also Chapter A.2.3.5) or as a starting step for hot dip coating, the wire is pickled to remove surface debris to improve its appearance or to prepare the surface for the application of coatings. This is usually done in-line either by immersing the wire in an acid bath or by subjecting it to a neutral salt bipolar electrolysis cell.

In acid pickling the wire is cleaned by passing it continuously through one or more hydrochloric acid baths; sometimes H_2SO_4 is used. Due to the short residence times, the HCl acid is often heated (up to 60 °C) or is used in concentrated form.. The type of impurities that are removed in this bath depend on the previous process step:

- For heat treated wire: metal oxides, residues of soap carrier, possibly traces of lead.
- For drawn wire: residues of soap, oil or other lubricant and traces of rust. Sometimes a degreasing agent is added to the HCl-bath to enhance removal of these substances. [Com BG]

Faster pickling and higher wire speeds are realised by increasing the length of the bath, by increasing temperature of HCl, by increasing the concentration of the bath or by applying electrolytic assisted pickling. HCl-fumes from the pickling baths are collected and removed by scrubbing.

After pickling, the wire is passed through a rinsing cascade. [Com BG]

B.2.5.2 Fluxing

For good adhesion of the zinc coating, the wire is passed through a flux bath, a heated watery solution of $ZnCl_2$ and NH_4Cl . (pure $ZnCl_2$ is used for tin coating). Excess flux is removed from the wire by wiping. Prior to coating, the wire is dried; this can be done in a furnace or with the internal heat of the wire. With high wire diameters and/or efficient wipers, the internal heat of the wire (due to the heating in the flux bath) is sufficient to secure a dry wire. The wire must be dry before entering the flux bath to prevent squirting at the inlet of the zinc bath.

The same flux media are used as for batch galvanizing, however the concentration is generally much lower. For zinc coatings usually a $ZnCl_2/NH_4Cl$ mixture is used (pure $ZnCl_2$ is used for tin coating). [Com BG]

B.2.5.3 Hot Dipping (Galvanizing)

The wire is passed through a molten zinc bath (430 - 470 °C). In the zinc bath, an iron - zinc diffusion layer is formed, consisting of sublayers of several Fe-Zn alloys. A zinc layer is formed on top of this, at the moment the wire leaves the zinc bath. Galvanizing can be divided in heavy (vertical) galvanizing (high coating thickness; coating mainly consists of the withdrawn zinc) and regular (horizontal) galvanizing (low coating thickness; the coating is mainly iron-zinc alloy layer). [Com2 BG]

Most zinc baths are heated through the bottom and the side walls with natural gas or other fuel. Exceptionally electric heating is used and/or heating is done from above the zinc bath.

A protective layer of particulate material or a bath cover can be applied on (a part of) the zinc bath, in order to minimize formation of zinc oxides and energy losses.

After the zinc bath, the wire is cooled to near ambient temperature using air and cooling water.

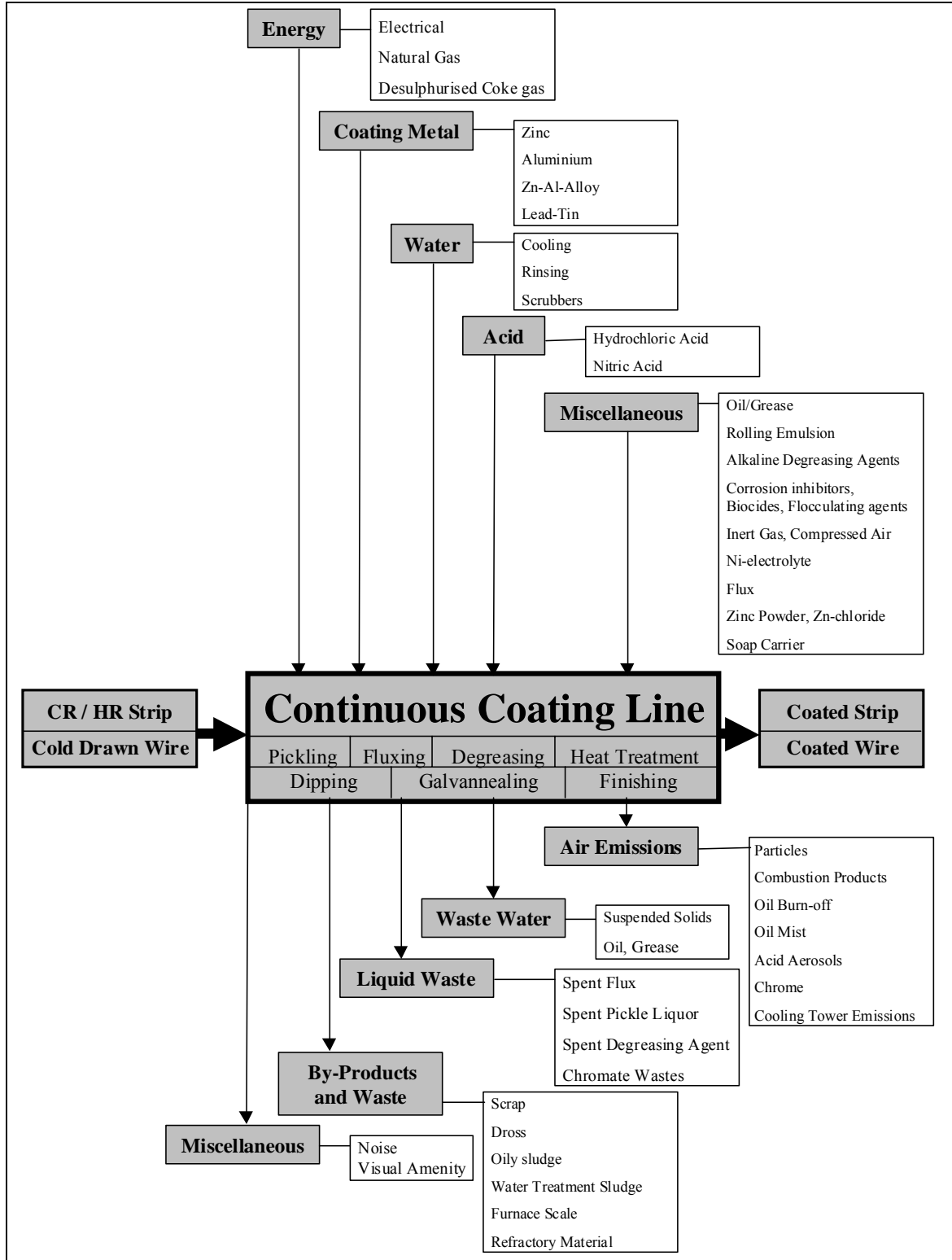
Hot dipping in other metals or alloys is done in the same way. [Com BG]

B.2.5.4 Finishing

Eventually, a wax layer is applied for protection against formation of so-called white rust (superficial corrosion of the zinc layer).

B.3 PRESENT CONSUMPTION AND EMISSION LEVELS FOR CONTINUOUS COATING LINES

B.3.1 Continuous Coating Mass Stream Overview



Note: Pickling only for HR band and wire coating; Fluxing for wire coating

Figure 3-1: Input/Output balance for continuous hot dip (sheet)coating lines

| Input / Consumption Level | | |
|---|-----------------------------------|--------------------------------|
| Zinc (coating metal) ¹ | 25 – 48 | kg/t |
| Energy: | | |
| natural gas | 800 - 1300 | MJ/t |
| electrical | 44 - 140 | MJ/t |
| hot water | 20 - 44 | MJ/t |
| Hydrogen | 0.75 – 2.5 | Nm ³ /t |
| Nitrogen | 13 - 80 | Nm ³ /t |
| Water ² | | |
| entry section: | 8 -10 | m ³ /h |
| coating section: | 0.5 - 10.5 | m ³ /h |
| exit section: | 0.5 - 6 | m ³ /h |
| Water total (added to the system) | 0.167 – 0.4 | Nm ³ /t |
| Output / Emission Level | | |
| | Specific Emission | Concentration |
| Waste air from combustion heating | | |
| SO ₂ ⁴ | 0 - 100 g/t | 0 - 80 mg/m ³ |
| NO _x ⁴ | 0 - 100 g/t | 0.5 - 700 mg/m ³ |
| Chromium ⁴ (from chemical treatment zone) | 0.001 - 0.360 g/t | < 0.08 - 1.7 mg/m ³ |
| Acid aerosols | | |
| Waste water ⁴ | (~0.002) - (~5) m ³ /t | |
| Total Suspended Solids | 0.04 - 11 g/t | 0.2 - 25 mg/l ⁵ |
| COD | 5 - 150 g/t | 23 - 750 mg/l |
| Waste ³ : | | |
| Oily sludge | 0.004 –0.3 ⁶ kg/t | |
| Sludge from waste water treatment | 0.1 - 1.5 kg/t | |
| Plate scrap ¹ | 1.5 - 36 kg/t | |
| Zn containing material ⁴ (scum, surfaces mattes, slags, dust) | 0 - 4.5 kg/t | |
| Dross | | |
| ¹ Source of data [Com-CC-2] ² Source [EUROFER CC] ³ Single plant data, [EUROFER CC] ⁴ Source of [EC Study], including untreated discharge, lower end of scattering range from [Com-CC-2] ⁵ Unit changed from mg/m ³ to mg/l ⁶ data from 3 plants, included are spills of lubricants and hydraulic, for disposal or internal recycling | | |

Table 3-1: Consumption and emission levels for the total coating line

B.3.2 Galvanizing of Steel

B.3.2.1 Pickling of Steel Sheet

Data from pickling in cold rolling mills also apply for this sector.

| Input / Consumption Level | | |
|---|-------------------|---------------|
| HCl | | kg/t |
| Output / Emission Level | | |
| | Specific Emission | Concentration |
| Waste gas ¹ : HCl | 0.12 g/t | |
| Note: Source of data [EUROFER CC] ¹ Single plant data | | |

Table 3-2: Consumption and emission levels for pickling

B.3.2.2 Degreasing

Fumes generated in degreasing and brushing are collected and scrubbed, using water or caustic soda solution or led via a demister without scrubbing.

Spent degreasing agent and waste water from the rinsing and brushing operations are sent to waste water treatment before release. Degreasing solution is generally regenerated and re-circulated to the degreasing baths. Oils are separated from the baths and the composition of the alkali solution is re-adjusted.

Sometimes the solution is treated in an emulsion separation centre and then biologically treated. [Com-CC-2]

Oil separated from the alkali solution is used as fuel for the production of heat.

| Input / Consumption Level | | |
|--|--|-------------------|
| Water | 0.063 – 0.25 | m ³ /t |
| Detergents | < 0.45 | kg/t |
| Output / Emission Level | | |
| | Specific Emission | Concentration |
| Air: | NaOH, (PO ₄) ²⁻ | 0.05 g/t |
| Waste water: | NaOH, (PO ₄) ²⁻ | 0.45 kg/t |
| Oil | | |
| Waste: | Oily sludge Fe ₂ O ₃ , Fe SO ₄ | 0.18 kg/t |
| Source of data [Com-CC-2], single plant data | | |

Table 3-3: Consumption and emission levels for degreasing

B.3.2.3 Heat Treatment

Non-oxidizing type (D.F.F.):

Natural gas and coke gas, previously in some cases desulphurised, are used for firing. The naked flame in this type of furnace is directly heating the strip surface. No degreasing of the strip is necessary, as the oil is burnt in the furnace. However, additional air emissions, apart from the fuel combustion products, are generated by the combustion of the oil. The pollutants released are: CO₂, CO and NO_x. As the furnace is operated under reducing conditions by use of inert gases the waste gas also contains H₂, and N₂.

If coke gas is used as fuel, SO₂ will also be generated, with a concentration depending on the sulphur content in the fuel.

Radiant type (R.T.F.):

Since there is no contact between the flame and the surface of the strip, air emissions are only generated by gas combustion, consisting mainly of CO₂/CO, NO_x and SO₂, if coke gas is used as fuel.

| Input / Consumption Level | | |
|---|-------------------|--------------------|
| Hydrogen | 0.75 – 2.5 | Nm ³ /t |
| Nitrogen | 13 - 80 | Nm ³ /t |
| NH ₃ (dissociated) ¹ | 0.7 | Nm ³ /t |
| Energy | | |
| Output / Emission Level | | |
| | Specific Emission | Concentration |
| Waste gas: | | |
| Heat Treatment Furnace(R.T.F) ¹ | | |
| Carbon monoxide (CO) | 1.21 – 23.3 | g/t |
| Nitrogen oxides (NO _x) | 55.4 - 105 | g/t |
| Note: Source of data [EUROFER CC], [Com-CC-2] | | |
| ¹ Data from 3 plants | | |

Table 3-4: Consumption and emission levels for heat treatment

B.3.2.4 Hot Dipping (Galvanizing)

In modern facilities, the molten bath is heated by means of an electric induction systems. Older facilities using fuel-oil or gas produce the typical emissions (fumes corresponding to each different type of fuel). CO₂, CO, NO_x; if fuel-oil or coke gas is burnt, also SO₂ are emitted. Waste generated by galvanizing are bath splashes and dross formed in the bath.

| Input / Consumption Level | | | |
|---|-------------------|------|---------------|
| Zinc (coating metal) ^a | 25 – 48 | kg/t | |
| Energy: | | | |
| Output / Emission Level | | | |
| | Specific Emission | | Concentration |
| Waste gas from heating the zinc bath ¹ : | | | |
| CO | 5 - 10 | g/t | |
| NO _x ² | 20 - 40 | g/t | |
| SO ₂ ² | 0.2 - 0.5 | g/t | |
| Hydrocarbons | 0.1 - 0.2 | g/t | |
| Soot | 0.1 – 0.2 | g/t | |
| Plate scrap ^a | 1.5 - 36 | kg/t | |
| Zn containing material ^a | 0 - 4.5 | kg/t | |
| | | | |
| Note: source of data [ERM95]; a: Source of data [Com-CC-2] | | | |
| ¹ Does not apply when electrically heated. | | | |
| ² when using 0.3 % sulphur fuel oil: 110 g NO _x /t and 36 gSO ₂ /t [ERM95] | | | |

Table 3-5: Consumption and emission levels for galvanizing

B.3.2.5 Galvannealing

In modern facilities, the strip is reheated in an induction furnace. When reheating is done in conventional gas-fired furnaces, waste gas with a composition that depends on the type of gas used is generated.

| Input / Consumption Level | | | |
|--|-------------------|-----|---------------|
| Energy | | | |
| Output / Emission Level | | | |
| | Specific Emission | | Concentration |
| Waste gas ¹ : | | | |
| Carbon monoxide (CO) | 0.84 | g/t | |
| Nitrogen oxides (NO _x) | 0.93 | g/t | |
| Note: Source of data [Com-CC-2] | | | |
| ¹ when oil-fired, single plant data | | | |

Table 3-6: Consumption and emission levels for galvannealing

B.3.2.6 Post Treatments

Oiling

Nowadays, the oily protection is mainly applied by electrostatic oily machines, which produce negligible emission levels.

Passivation

Cr emission data are already enclosed in the table B.3-1 on the page 254.

Phosphating

→ No information submitted.

B.3.2.7 Finishing

The water + detergent method produces a temper mill emulsion that, when spent, must be collected and sent to the waste water treatment plant. Not all installations use emulsions, some use solution or nothing. [Com-CC-2]

| Input / Consumption Level | | |
|---|-------------------|---------------|
| Emulsion | | |
| Energy | | |
| Output / Emission Level | | |
| | Specific Emission | Concentration |
| Effluent from skin pass mill¹: (previous to the treatment) | | |
| SS (filterable) | 30 mg/l | |
| COD | 60 mg/l | |
| Sum of hydrocarbons (oil + grease) | 8.0 mg/l | |
| Zn total | 1 mg/l | |
| Note: Source of data [Com-CC-2] ¹ single plant data | | |

Table 3-7: Consumption and emission levels for finishing

B.3.2.8 Waste Water Treatment

The following concentrations for selected waste water pollutants after treatment were reported:

| Input / Consumption Level | | |
|--|---|--|
| Corrosion inhibitors, partly Zn-based | | |
| Biocides: sodium hypochlorite, sodium bromide | | |
| Flocculating agents: Aluminium sulphate, polymers | | |
| Output / Emission Level | | |
| | Specific Emission | Concentration |
| Waste water discharge | 0.43 ^c m ³ /t | |
| Waste water ^{1,2} : | | |
| suspended solids ³ | 0.04 ^c – 2.91 ^b g/t | 0.2 – 25 ^c mg/l |
| Iron | 0.09 – 0.54 ^b g/t | 0.01 – 6 ^c mg/l |
| Nickel | 0.04 - 0.004 ^b g/t | 0.02 ^c mg/l |
| Zinc | 0.05 - 0.005 ^b g/t | 0.02 ^a – 1.23 ^c mg/l |
| Lead | 0.0084 ^a g/t | 0.03 ^a mg/l |
| Chromium Cr ⁶⁺ | | <0.01–0.43 ^c mg/l 0 – 0.02 ^c mg/l |
| COD | 5 – 150 ^c g/t | 23 – 750 ^c mg/l |
| TOC | 0.19 - 8.5 ^b g/t | |
| Hydrocarbons | 0.074 ^a g/t | 0.28 ^a – 5 ^c mg/l |
| Oil and fat | 0.073 – 2.7 ^b g/t | |
| Phosphorus | 0.0008 - 0.07 ^b g/t | 0.08 ^a – 10 ^c mg/l |
| Water Treatment Sludge (dry material) | 0.1 – 1.5 kg/t | |
| Chemical Treatment sludges (aqueous solutions and sludges from chromatizing process, dry material) | 0.12 ^c kg/t | high concentrations of Cr and Cr ⁶⁺ |
| Note: source of data a: [Com D], b: [Com-CC-2], c: [EC Study] | | |
| ¹ some figures are single plant data, data base for ranges are figures from up to 6 plants | | |
| ² figures for specific emissions and concentration do not necessarily refer to the same plant | | |
| ³ [EC Study] reported as high as 11 g/t TSS. | | |

Table 3-8: Consumption and emission levels for waste water treatment

B.3.3 Aluminizing of Sheet

The aluminium coating process gives rise to emissions to air, namely combustion products from firing fuels in the furnaces and to by-products, such as dross. The process is very similar to hot dip galvanising with similar emissions in the main products of combustion, cooling waters and by products such as dross.

Typical emissions of water are: pH 6.0 - 8.5, Temperature < 21 °C, flow 500 m³/day

Energy Consumption:

| | |
|-------------|-----------------------------------|
| Electricity | 67 kWh/t |
| Gas | 273 kWh/t |
| Water | 0.11 m ³ /t [Com-CC-2] |

B.3.4 Lead-Tin Coating of Sheet

There are no emissions of lead from the terne bath (380 - 450 °C working temperature) as it has been proved by extensive surveys on the environment in working places. [EUROFER CC]

From heating the terne metal and maybe the treatment baths, emissions to air (combustion products) arise.

Emissions from the oil bath and extractors on the exit of the terne pot are extracted and passed through a catalytic oxidizer. This oxidizes a range of hydrocarbons with molecular weights varying from 50 to over 250 and also removes odour from the fume. Fumes from cleaners, pickling, nickel plating and fluxing sections are passed through a water scrubber prior to emission. [ERM95]

There has been some information that oil baths (and also catalytic oxidizers) are no longer used and that nowadays air knives are used to control coating thickness. [Com-CC-2]

Other outputs to be expected from the process are solid wastes and by-products, like spent flux or dross, and waste water. [EUROFER CC]

| Input / Consumption Level | | |
|---|---------------------------|-----------------------|
| Energy: | Electricity | 2.43 kWh/t |
| | Gas | 1490 MJ/t |
| Water | | 3.0 m ³ /t |
| Output / Emission Level | | |
| | Specific Emission | Concentration |
| Waste water discharge: (after effluent treatment) | | |
| Suspended solids | 30.0 g/t | mg/l |
| COD | 90.0 g/t | mg/l |
| Chromium | 0.028 g/t | mg/l |
| Cr ⁶⁺ | n.a. | mg/l |
| Copper | 0.014 | |
| Lead | 0.155 g/t | mg/l |
| Nickel | 0.565 g/t | mg/l |
| Zinc | 0.266 g/t | mg/l |
| Iron | 9.86 g/t | |
| Emissions to Air: | | |
| NO ₂ | 27.58 g/t | |
| HCl | 10.38 g/t | |
| SO _x | negligible when gas fired | |
| Particulate | negligible when gas fired | |
| CO ₂ | 42.0 kg/t | |
| Waste: | | |
| Filter Cake (effluent treatment) | 7.52 kg/t | |
| Caustic Waste | 1.47 kg/t | |
| Zinc Chloride | 1.96 kg/t | |
| Chromate | 0.73 kgt | |
| Oil | 0.49 kg/t | |
| Waste Sludge | 10.5 kg/t | |

Note: source of data [Com-CC-2], single plant data

Figure 3-2: Consumption and emission levels for lead-tin coating

Data available for one plant [UK-5/98]:

| | With air knife / wet scrubber (after revamp) | Cooling and gauge control using oil / catalytic oxidizer ('Old system') |
|--|---|---|
| Emissions to air: particulates VOC all metals acid gases | < 1 mg/m ³ < 1 mg/m ³ < 1 mg/m ³ 30 mg/m ³ | 150 mg/m ³ 100 mg/m ³ |
| Waste water: SS COD Fe Cr Cu Ni Pb Zn pH | 400 mg/l 600 mg/l 250 mg/l 5 mg/l 2 mg/l 5 mg/l 2 mg/l 5 mg/l 6 - 11 | |
| Waste: | iron-rich filter cake from effluent treatment, with high chlorine content | |

B.3.5 Wire Hot Dip Coating (Galvanizing)

B.3.5.1 Continuous Pickling of Wire

Pickling is done in partially diluted HCl. The HCl bath is heated with a steam- or hot-water coil. Water is consumed in the form of rinsing water and scrubbing water and leaves the installation ultimately as waste water. [Com BG]

| Input / Consumption Level | | | |
|--|---------------------------|---|--------------------------|
| HCl (expressed as 32 % HCl) | 10 - 100 kg/t | | |
| Energy for heating the HCl-bath ¹ | no figure available | | |
| Scrubber / rinsing water | 0.5 - 5 m ³ /t | | |
| Output / Emission Level | | | |
| | Specific Emission | Concentration | |
| Spent HCl containing ² : | 5 - 100 l/t | Total Cl | 150 – 275 g/l |
| | | Fe | 60 - 125 g/l |
| Waste water from scrubber / rinsing | 0.5 - 5 m ³ /t | no representative figure available ³ | |
| Emissions from scrubber: | | | |
| | HCl | | 0 – 30 mg/m ³ |
| Note: source of data [Com BG], reference is tonnage of pickled wire | | | |
| ¹ often the bath is heated by residual heat in the wire | | | |
| ² other contaminants depending on previous steps, e.g. soap residues, pickled soap carrier, Pb... | | | |
| ³ huge variations | | | |

Table 3-9: Consumption and emission levels for pickling of wire

B.3.5.2 Fluxing

The flux bath is heated with a steam- or hot water coil. Drying of the wire after the flux bath can be done in an oven or through the residual heat in the wire. Often, the oven is heated with the residual heat of the exhaust gas of the zinc bath heating. [Com BG]

| Input / Consumption Level | | |
|--|-------------------|---------------|
| Flux salt | 0.2 - 2.5 kg/t | |
| Energy for heating the flux-bath | n.a. | |
| Water (make-up/replace evaporation losses) ¹ | | |
| Output / Emission Level | | |
| | Specific Emission | Concentration |
| Spent flux | negligible | |
| Note: source of data [Com BG], reference is tonnage of fluxed wire | | |
| ¹ negligible to rinsing and cooling water consumption | | |

Table 3-10: Consumption and emission levels for fluxing of wire

B.3.5.3 Hot Dipping (Galvanizing)

The zinc bath is heated through the walls and bottom using natural gas or other fuel. Tiles of zinc are added to the zinc bath. Through drag-in of traces of Fe, and through oxidation, dross is formed, which has to be removed.

Following the zinc bath, the wire is cooled with water. [Com BG]

| Input / Consumption Level | | |
|---|-------------------|--------------------------|
| Zinc | 15 - 150 | kg/t |
| Energy for heating of the zinc-bath | n.a. | |
| Cooling water | 0.2 - 1 | m ³ /t |
| Bath cover material | n.a. | |
| Output / Emission Level | | |
| | Specific Emission | Concentration |
| Zinc-containing residues (top-dross, bottom dross, waste bath cover material) | 5 - 25 | kg/t |
| Exhaust gas of zinc bath heating ¹ | | |
| Emissions of zinc bath: | | |
| Zn ² | | 0 - 1 mg/m ³ |
| Dust ² | | 0 - 15 mg/m ³ |
| Note: source of data [Com BG] | | |
| ¹ typical emissions of natural gas fired furnace (unless other energy carrier is used) | | |
| ² small sources can have higher concentrations, as in most countries, small sources only have to comply with a limit for mass flow | | |

Table 3-11: Consumption and emission levels for hot dipping of wire

B.3.5.4 Noise Issues in a Wire Plant

Excessive noise is primarily an internal occupational health issue, with precautions normally taken to protect employees where it is not practical to prevent or reduce noise at the source. In some instances, depending on the location of the process and noise characteristics, depending on local off-site aspects (other noise sources, nearby residential area,...), and depending on local plant aspects (noise reduction by the building structure), there can be a concern for noise off-site.

The main sources of noise in wire processes are:

- Rotating equipment, e.g. wet drawing machines; dry drawing machines; take-up units and pull-through units on coating lines.
- Air-wipes or air-brushes which clean the wire using compressed air can have a high frequency noise.
- Pay-off units of wire rod have a particular repetitive noise.
- Burners of ovens.

These operations are typically continuous operations and are operated inside a building. In this way, the impact outside the building is minimized to such an extent, that noise generated by these operations rarely is an issue when concerning noise off-site.

Case studies show that non-process sources outside the building, such as ventilation or plant utilities, are the main concern in wire plants located close to e.g. a residential area. Measures such as relocation, insulation or local enclosure can be considered for this last category of sources.

B.4 MASSNAHMEN, DIE BEI DER FESTLEGUNG VON BVT FÜR KONTINUIERLICHE SCHMELZTAUCH-VERFAHREN ZU BERÜCKSICHTIGEN SIND

B.4.1 Bandverzinken

B.4.1.1 Allgemeine Maßnahmen/Gesamtanlage

B.4.1.1.1 Öl-undurchlässige Auffangwannen oder Keller

Beschreibung:

Feuerverzinkungsanlagen sind mit einer Reihe hydraulischer und ölgeschmierter oder gefetteter Anlagen ausgerüstet. Diese befinden sich normalerweise in dichten Ölwannen oder ähnlichen dichten Auffangvorrichtungen damit bei Leckagen austretendes Öl nicht in den Boden gelangen kann. [Com-CC-2]

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Minimierung des Risikos von Bodenkontamination. [Com-CC-2]

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen. [Com-CC-2]

Medienübergreifende Effekte: Keine [Com-CC-2]

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten: Investitions- und Betriebskosten sind gering [Com-CC-2]

Motivation für die Implementierung: Umweltvorschriften [Com-CC-2]

Referenzliteratur:

B.4.1.1.2 Recycling von ölhaltigen Abfällen

Beschreibung:

Ölhaltige Abfälle wie Öl, das in Wannen und Sümpfen anfällt, oder Schlamm, der bei der Abwasserbehandlung in Ölabscheidern anfällt, sollten getrennt von anderen Abfällen gesammelt und gelagert werden. Anstatt diese ölhaltigen Abfälle zu deponieren, können sie (bei integrierten Stahlwerken) als Brennstoff im Hochofen eingesetzt werden. [Com-CC-2]

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierte Abfallmengen.[Com-CC-2]
- Erhöhte Recyclingrate. [Com-CC-2]

Anwendungsbereich: Neuanlagen und bestehende Anlagen. [Com-CC-2]

Medienübergreifende Effekte: Keine [Com-CC-2]

Referenzanlagen: Viele Anlagen [Com-CC-2]

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten: Mittlere Investitions- und Betriebskosten [Com-CC-2]

Motivation für die Implementierung: Umweltvorschriften [Com-CC-2]

Referenzliteratur:

B.4.1.2 Beizen von Stahlblech

Die Techniken, die bei der Bestimmung von BVT beim Beizen in Bandverzinkungsanlagen zu berücksichtigen sind, sind die gleichen wie beim Beizen in Kaltwerken. Für Beschreibungen und Kommentare zu diesen Techniken siehe Teil A, Kapitel A.4.2.1.1, A.4.2.1.4, A.4.2.1.5 bis A.4.2.1.10, A.4.2.1.16, A.4.2.1.1 und A.4.2.1.22 bis A.4.2.1.25.

B.4.1.3 Entfettung

B.4.1.3.1 Mehrfachnutzung von Entfettungsbädern (Entfettungskaskaden)

Beschreibung:

Die Lösung aus der elektrolytischen Entfettungsstufe wird in der Sprühentfettungszone eingesetzt, sobald ein gewisser Ölgehalt erreicht wird. Die verbrauchte Entfettungslösung aus der Sprühzone wird zur Regenerierung verbraucht. Ölhaltige Rückstände der Regenerierung werden außerhalb der Anlage verbrannt. Die Spülwässer werden in der Hauptabwasserreinigungsanlage behandelt. Leckagen und verschüttete Lösung werden gesammelt und behandelt.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierter Entfettungslösungsverbrauch (Frischwasserverbrauch).
- Reduzierte Abwassermenge und Schlammanfall bei der Abwasserbehandlung. [Com-CC-2]

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen, vorausgesetzt es ist genügend Platz vorhanden. [Com-CC-2]

Medienübergreifende Effekte:

- Gesteigerter Energieverbrauch. [Com-CC-2]

Referenzanlagen: - einige Anlagen [Com-CC-2].

Technische Betriebsdaten:

Es werden 15 m³/h demineralisiertes Wasser benötigt. (Bei Material, das diese Qualität benötigt, bei einer Produktion von 68 t/h). [Com-CC-2]

Wirtschaftliche Betriebsdaten: Die Investitionskosten sind mittel, die Betriebskosten gering. [Com-CC-2]

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

B.4.1.3.2 Reinigung und Wiederverwendung von Entfettungsbädern

Beschreibung: Detailliertere Informationen siehe Kapitel D.4.3

Verbrauchte Entfettungslösungen werden z.B. mittels Ultrafiltration oder Magnetabscheidern gereinigt. Die ölhaltigen Schlämme können im Hochofen als Reduktionsmittel eingesetzt werden. Die behandelte Entfettungslösung wird zurückgeführt. Bild 4-1 zeigt ein Beispiel eines Kreislaufs für Entfettungslösungen.

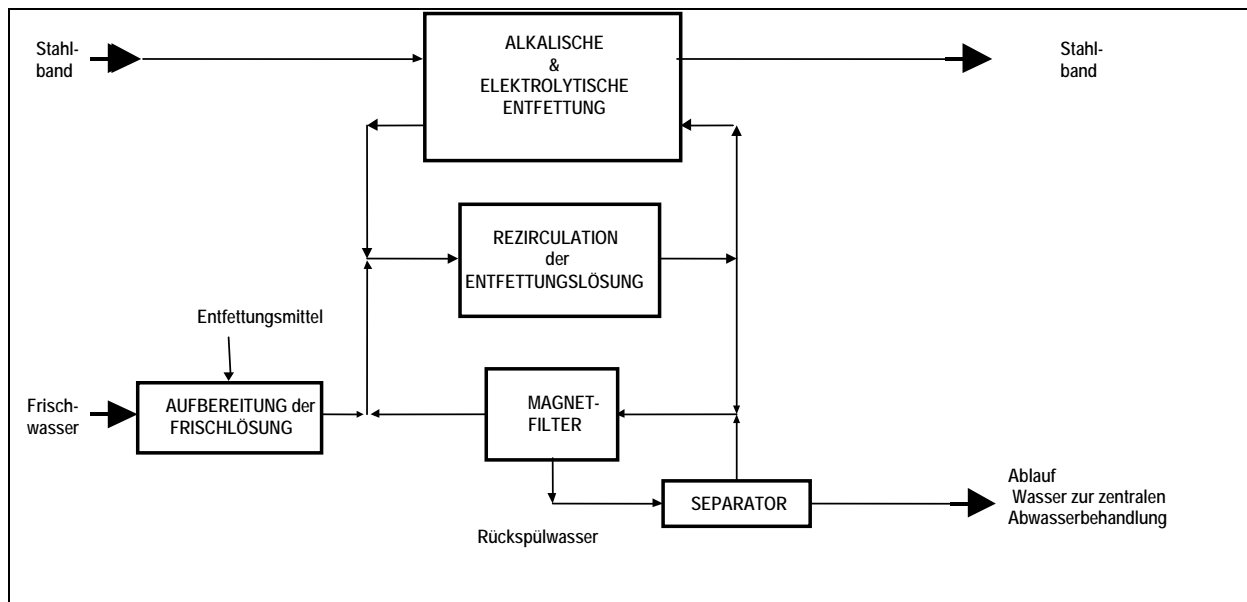


Bild 4-1: Beispiel eines Rückführungssystems für Entfettungslösung
[CC 11/99]

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierter Verbrauch an alkalischen Chemikalien. [Com-CC-2]
- Reduziertes Abwasservolumen und reduzierte Schlammmenge in der Abwasserbehandlungsanlage. [Com-CC-2]

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen, wenn keine Platzprobleme mit Pumpen, Rohrleitungen, Tank usw. auftreten. [Com-CC-2]

Medienübergreifende Effekte:

- Gesteigerter Energieverbrauch. [Com-CC-2]

Referenzanlagen:

Voest-Alpine Line 1 und 2, Aceralia Linie 2, Galtec 1 und andere [Com-CC-2]

Technische Betriebsdaten: Wasserverbrauch 5 m³/h mit den gleichen Anmerkungen wie oben. [Com-CC-2]

Wirtschaftliche Betriebsdaten: Hohe Investitions- und Betriebskosten [Com-CC-2]

Motivation für die Implementierung: Umweltvorschriften [Com-CC-2]

Referenzliteratur:

B.4.1.3.3 Entfettung durch Abbrennen des Öls im Wärmebehandlungssofen

Beschreibung:

Im Wärmebehandlungssofen wird das auf der Stahloberfläche befindliche Öl verbrannt. Eine alkalische Entfettung wird überflüssig.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Keine Emissionen ins Abwasser. [Com-CC-2]
- Kein Anfall von Abfall. [Com-CC-2]
- Luftemissionen sind geringer als bei alkalischer Entfettung. [EUROFER CC]

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen.
- Wenn die Anforderungen an die Oberflächensauberkeit und Zinkanhaftung nicht sehr hoch sind. [Com-CC-2]

Medienübergreifende Effekte: Luftemissionen durch Verbrennen der Ölreste. [Com-CC-2]

Referenzanlagen: Galtec 1 [Com-CC-2]

Technische Betriebsdaten:

In einigen Fällen kann eine Entfettungseinheit für hochqualitative Anwendungen weiterhin notwendig sein. Der Ofen ist nicht so einfach zu regeln, wie ein Ofen mit Stahlheizrohren und es entstehen Emissionen durch den Ofen. [Com-CC-2]

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Investitions- und Betriebskosten werden reduziert, weil eine vorgeschaltete Entfettungsstufe überflüssig wird. [Com E] Betrieb und Installation sind billig. [Com-CC-2]

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

B.4.1.3.4 Behandlung von verbrauchten Entfettungsbädern

Beschreibung: Siehe Kapitel D.4.4

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierte Abfallmenge.

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen.

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

B.4.1.3.5 Behandlung von alkalischem Abwasser

Beschreibung: Siehe Kapitel D.4.5

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierte Emissionen ins Abwasser.

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen.

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

B.4.1.3.6 Absaugsysteme und Abgasreinigung für Entfettungsbäder

Beschreibung:

Dämpfe, die bei der Entfettung entstehen, werden abgesaugt und über Wäscher oder Nebelabscheider gereinigt. Das anfallende Abwasser wird in der Abwasserbehandlungsanlage gereinigt.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduktion diffuser Emissionen.
- Reduzierte Emission von Entfettungsdämpfen.

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen mit Entfettungsanlagen. [Com-CC-2]
- Bei bestehenden Anlagen, wenn kein Platzproblem vorhanden ist. [Com-CC-2]

Medienübergreifende Effekte:

- Wäscher: Wasserverbrauch (Verdunstung) und Schlammanfall in der Abwasserbehandlungsanlage. [Com-CC-2]
- Nebelabscheider: in Abhängigkeit von der Reinigungstechnik, Behandlung von Sprühwasser oder Lösemitteln. [Com-CC-2]

Referenzanlagen: - diverse [Com-CC-2], Jenn An, Taiwan [Danieli]

Technische Betriebsdaten:

5 m³/h Kreislaufwasser (Verdampfung) bei einer Produktion von 66 t/h. [Com-CC-2]

Wirtschaftliche Betriebsdaten: Mittel [Com-CC-2]

Motivation für die Implementierung:

Lokale Bestimmungen oder Anforderungen der örtlichen Behörden [Com-CC-2]

Referenzliteratur:

B.4.1.3.7 Einsatz von Abquetschrollen

Beschreibung:

Am Stahlband anhaftende Entfettungslösung oder Spülwasser wird durch Abquetschrollen beim Verlassen der jeweiligen Behandlungssektion entfernt. Hierdurch werden Ausschleppung und Verschleppung von Prozesslösungen in nachfolgende Prozessbäder und die Verunreinigung von Spülwasser minimiert. [Com-CC-2]

Bild 4-2 zeigt das Beispiel einer chemischen Vorbehandlungsabteilung einer kontinuierlichen Bandverzinkung mit Abquetschrollen und Kaskadenspülung (für effizienten Wassereinsatz).

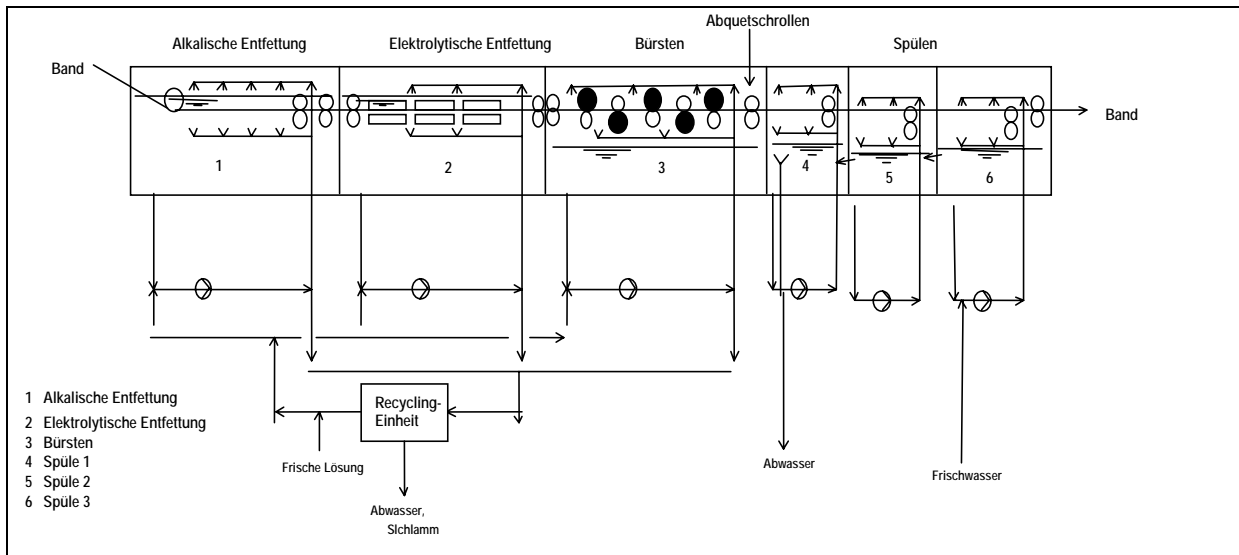


Bild 4-2: Chemische Behandlungsabteilung einer Bandverzinkungsanlage (Beispiel)
[CC 11/99]

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierter Rohstoffverbrauch. [Com-CC-2]
- Reduzierte Abwassermenge und Schlammfall bei der Abwasserbehandlung. [Com-CC-2]

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen mit Entfettungs- und Spüleinheiten. [Com-CC-2]

Medienübergreifende Effekte: Keine [Com-CC-2].

Referenzanlagen: viele Anlagen [Com-CC-2].

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Die Investitionskosten sind nicht sehr hoch und Betriebskosten sind gering. [Com-CC-2]

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

B.4.1.4 Wärmebehandlung

B.4.1.4.1 NOx-arme Brenner

Beschreibung: Siehe Kapitel D.2.1

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Geringere CO- und NOx-Emissionen. [Com-CC-2]

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen, manchmal nicht möglich, wenn das Gas mit Gas vorgeheizt wird. [Com-CC-2]

Medienübergreifende Effekte:

- Gesteigerter Energieverbrauch.

Referenzanlagen:

Voest- Alpine HDG Linen 1- 2, Aceralia Line 2, Galtec 1 und viele andere. [Com-CC-2]

Technische Betriebsdaten:

Konzentrationen zwischen 300 und 500 mg/Nm³ für NO_x und zwischen 10 und 20 mg/m³ für CO werden erreicht. [Com-CC-2]

Andere Quellen berichteten (für NO_x) 250 – 400 mg/Nm³. [Com2 A]

Wirtschaftliche Betriebsdaten: Teure Technik aufgrund von Betriebskosten (höhere Verbräuche) und Investitionskosten. [Com-CC-2]

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

B.4.1.4.2 Vorwärmen der Verbrennungsluft mit Abgasabwärme

Beschreibung: Siehe Kapitel D.1.1 und D.1.2

Die Restwärme des Abgases wird in Wärmetauschern (regenerative Brenner, rekuperative Brenner oder externe Rekuperatoren, siehe Teil D) zurückgewonnen und teilweise an die Verbrennungsluft abgegeben. [Com-CC-2]

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierter Energieverbrauch. [Com-CC-2]

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bei wesentlichen Modernisierungsmaßnahmen an bestehenden Anlagen. [Com-CC-2]

Medienübergreifende Effekte:

- Anstieg der NO_x-Emissionen [Com-CC-2]

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten: Investitionskosten: mittel, Betriebskosten: gering [Com-CC-2]

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

B.4.1.4.3 Vorwärmen des Bandes mit Abgasabwärme

Beschreibung:

Nach dem Eingangsbandspeicher durchläuft das Band beim Überbrücken der zum Verschweißen nötigen Zeit eine Vorwärmzone, in der die Restwärme des Abgases genutzt wird. [Com-CC-2]

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierter Energieverbrauch. [Com-CC-2]

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bei wesentlichen Modernisierungsmaßnahmen an bestehenden Anlagen; abhängig von der im Abgas noch enthaltenen Wärme. [Com-CC-2]

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten: Investitionskosten: mittel, Betriebskosten: gering [Com-CC-2]

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

B.4.1.4.4 Dampferzeugung mit Abgasabwärme

Beschreibung:

Es wurden keine Beschreibung und keine technischen Informationen eingereicht.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierter Energieverbrauch.

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bei wesentlichen Modernisierungsmaßnahmen an bestehenden Anlagen; abhängig von der im Abgas noch enthaltenen Wärme. [Com-CC-2]

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten: Anstieg des Korrosionsrisikos durch mögliche Kondensation von Wasser. Wichtig ist die Nähe eines Abnehmers für den erzeugten Dampf.

Wirtschaftliche Betriebsdaten: Investitionskosten: hoch, Betriebskosten: mittel [Com-CC-2]

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

B.4.1.4.5 Induktive Heizsysteme

Beschreibung:

Es wurden keine Beschreibung und keine technischen Informationen eingereicht.

Wesentliche ökologische Vorteile:

Anwendungsbereich:

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

B.4.1.5 Tauchbeschichtung (Feuerverzinken)

B.4.1.5.1 Behandlung von Krätze

Beschreibung:

In Bandverzinkungsanlagen fallen mehr als 10 % des verbrauchten metallischen Zinks als Krätze, im Wesentlichen Zn und ZnO, an der Oberfläche des geschmolzenen Zinkbades an. Wegen der möglichen negativen Einflüsse auf die Qualität des verzinkten Stahlproduktes wird die Krätze manuell entfernt. Der entstehende Reststoff kann direkt an Zinkproduzenten abgegeben werden oder wird in der Anlage weiterbehandelt, um eine Zinkasche zu erzeugen, die nur noch 20 % des Volumens hat und für einen höheren Preis an die Zinkindustrie abgegeben werden kann. Bild B.4-3 zeigt das Schema einer Zinkrückgewinnungsanlage. [DFIU]

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierte Abfallmenge.

Anwendungsbereich:

Medienübergreifende Effekte:
Referenzanlagen:
Technische Betriebsdaten:
Wirtschaftliche Betriebsdaten:
Motivation für die Implementierung:
Referenzliteratur:

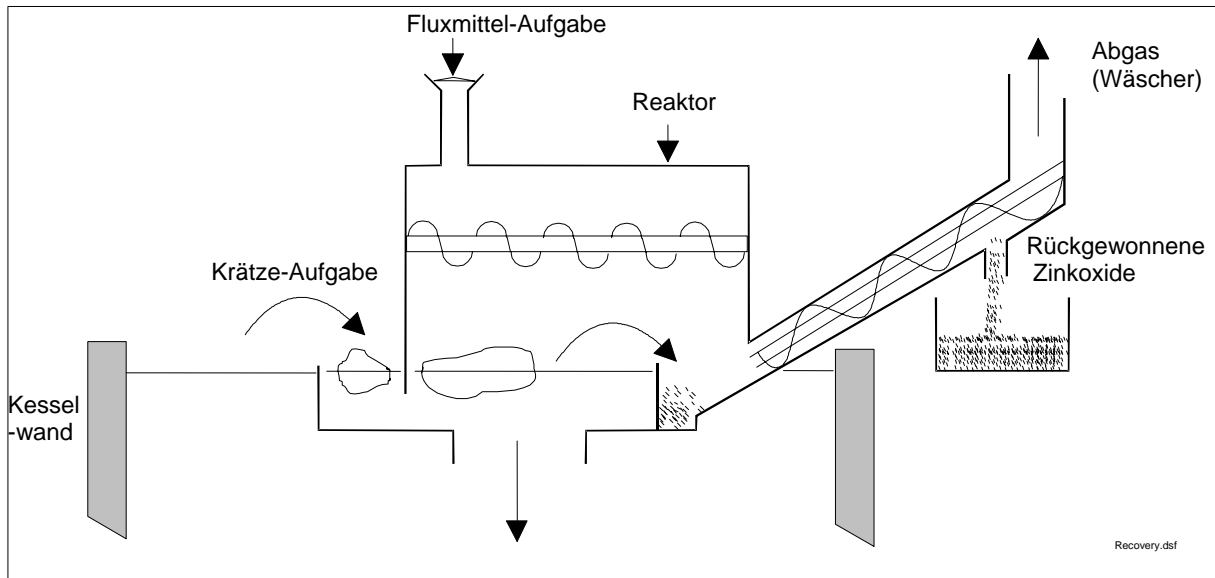


Bild 4-3: Schema eines Rückgewinnungssystems für Zink aus Krätze [DFIU-99]

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierte Abfallmenge.

Anwendungsbereich:

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

B.4.1.5.2 Externe Verwertung von Zinkschlacke

Beschreibung:

Zinkschlacke wird gesammelt und an Zinklieferanten zur Rückgewinnung des Zinkgehaltes abgegeben. [Com-CC-2]

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierte Abfallmenge. [Com-CC-2]
- Ressourcenschonung.

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen. [Com-CC-2]

Medienübergreifende Effekte: Keine [Com-CC-2]

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten: Investitions- und Betriebskosten sind gering. [Com-CC-2]

Motivation für die Implementierung:

Ökologische und ökonomische Beweggründe [Com-CC-2]

Referenzliteratur:

B.4.1.6 Galvannealing

B.4.1.6.1 Induktive elektrische Öfen

Beschreibung:

Induktive elektrische Öfen sind eine relativ neue Technologie, die bei Schmelztauchverfahren angewendet wird. Sie kann beim Galvannealing, aber auch beim Trocknen von organisch beschichtetem Band eingesetzt werden. Die Technik ist im eigentlichen Sinne nicht neu, sie existiert seit etwa 5 Jahren, aber sie wird kontinuierlich verändert (z.B. Änderungen in der Frequenz o.ä.)

Die Anwendung kann die Emissionssituation von konventionellen Öfen verbessern, da keine Luftemissionen am Ofen entstehen. Mitunter kann der Strompreis jedoch zu hoch sein. [Com-CC-2]

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierte Luftemissionen.

Anwendungsbereich:

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

B.4.1.7 Nachbehandlung

B.4.1.7.1 Abdeckung für die Bandeinölmachine

Beschreibung:

Es wurden keine Beschreibung und keine technischen Informationen eingereicht.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduktion der Ölnebelemissionen in die Luft. [Com-CC-2]

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen mit Bandeinölvorrichtungen. [Com-CC-2]

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten: Investitionskosten: mittel, Betriebskosten: gering [Com-CC-2]

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

B.4.1.7.2 Elektrostatisches Einölen

Beschreibung:

Leicht erwärmtes Öl (Korrosionsschutz- oder Tiefziehöl) wird elektrostatisch auf der Zinkoberfläche niedergeschlagen. Die Maschine ist gekapselt und überschüssiges Öl wird gesammelt und zurückgeführt. [Com-CC-2]

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierter Ölverbrauch.
- Reduzierte Ölemissionen. [Com-CC-2]

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen. [Com-CC-2]

Medienübergreifende Effekte: Keine [Com-CC-2]

Referenzanlagen: alle Anlagen bei SIDMAR. [Com-CC-2]

Technische Betriebsdaten:

Es können keine trockenen Schmiermittel/Schutzschichten aufgetragen werden. [Com-CC-2]

Wirtschaftliche Betriebsdaten: Investitionskosten: hoch, Betriebskosten: mittel [Com-CC-2]

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

B.4.1.7.3 Reinigung und Wiederverwendung von Phosphatierlösung

Beschreibung:

Die Phosphatierlösung wird bei der Rückführung gefiltert. Nur ein kleiner Teil der verbrauchten Lösung wird von Zeit zu Zeit ausgeschleust und extern behandelt. Das Abwasser der Spülsektion wird ebenfalls in einer Abwasserbehandlungsanlage gereinigt. Dies kann ggf. auch extern – außerhalb der Anlage - erfolgen. [Com-CC-2]

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierter Verbrauch an Phosphatierungschemikalien. [Com-CC-2]
- Reduzierte Abwassermenge/-ableitung und Schlammfall bei der Abwasserbehandlung. [Com-CC-2]

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen, wenn genügend Platz für die Nachrüstung vorhanden ist. [Com-CC-2]

Medienübergreifende Effekte:

- Energieverbrauch. [Com-CC-2]

Referenzanlagen: Voest-Alpine [Com-CC-2]

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten: Investitionskosten: mittel, Betriebskosten: mittel [Com-CC-2]

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur: Voest Alpine, internes Dokument. [Com-CC-2]

B.4.1.7.4 Reinigung und Wiederverwendung von Chromatierlösungen

Beschreibung:

Die Chromatierlösung wird bei der Rückführung gefiltert. Nur ein kleiner Teil der verbrauchten Lösung wird von Zeit zu Zeit ausgeschleust und extern behandelt. Das Abwasser der Spülsektion wird

ebenfalls in einer Abwasserbehandlungsanlage gereinigt. Dies kann ggf. auch extern – außerhalb der Anlage - erfolgen. [Com-CC-2]

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierter Verbrauch an Chromatierungschemikalien. [Com-CC-2]
- Reduzierte Abwassermenge/-ableitung und Schlammanfall bei der Abwasserbehandlung. [Com-CC-2]

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen, wenn genügend Platz für die Nachrüstung vorhanden ist. [Com-CC-2]

Medienübergreifende Effekte:

- Energieverbrauch [Com-CC-2].

Referenzanlagen: Voest Alpine [Com-CC-2]

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten: Investitionskosten: mittel, Betriebskosten: mittel [Com-CC-2]

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur: Voest Alpine, internes Dokument. [Com-CC-2]

B.4.1.7.5 Abdeckungen für Prozessbäder und Lagertanks

Beschreibung:

Lagertanks und Tanks für die chemische Behandlung werden abgedeckt (Absaugsysteme), um die Abgase und aggressiven Dämpfe zu erfassen. [Com-CC-2]

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Vermeidung von diffusen Emissionen von Chemikaliendämpfen. [Com-CC-2]
- Reduktion des abgesaugten Luftvolumens. [Com-CC-2]

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen. [Com-CC-2]

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen: Voest-Alpine Line 1 und 2, Aceralia Line 2 [Com-CC-2]

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten: Investitionskosten: mittel, Betriebskosten: gering [Com-CC-2]

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

B.4.1.7.6 Einsatz von Abquetschrollen

Beschreibung:

Am Stahlband anhaftende Prozesslösungen werden durch Abquetschrollen beim Verlassen der jeweiligen Behandlungssektion entfernt. Hierdurch werden Ausschleppung und Verschleppung von Prozesslösungen in nachfolgende Sektionen und der Verlust von Chemikalien minimiert. [Com-CC-2]

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierter Rohstoffverbrauch. [Com-CC-2]

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen mit Passivierung. [Com-CC-2]

Medienübergreifende Effekte: Keine [Com-CC-2]

Referenzanlagen: viele Anlagen [Com-CC-2]

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Die Investitionskosten sind nicht sehr hoch und Betriebskosten sind gering. [Com-CC-2]

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

B.4.1.7.7 Erzeugung von deionisiertem Wasser mittels Umkehrosmose

Beschreibung:

Zur Bereitung von Prozesslösungen und zum Spülen wird deionisiertes Wasser benötigt. Dies wurde (früher) durch Entsalzung in Ionenaustauschfiltern erzeugt. Diese Filter benötigen jedoch Chemikalien und Wasser zur Regenerierung und erzeugen Salzlösungen.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierter Chemikalienverbrauch und Vermeidung von Abwasseremissionen.

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen, wenn die Deionisieranlage ersetzt werden muss.

Referenzanlagen: Voest- Alpine Line 1 und 2

Medienübergreifende Effekte: Keine

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Die Investitionskosten sind hoch, aber die Betriebskosten sind mittel.

Motivation für die Implementierung: Ökologische und ökonomische Beweggründe.

Referenzliteratur:

B.4.1.8 Fertigbearbeitung

B.4.1.8.1 Auffangen und Behandlung von Dressieremulsionen

Beschreibung:

Verbrauchte Lösungen, die Zinkpartikel und Korrosionsschutzmittel enthalten, werden in der Abwasserbehandlungsanlage gereinigt. Das Wasser kann in den Prozess zurückgeführt werden oder in einem anderen verwendet werden. Verbrauchte Emulsionen des Dressiergerüsts sollten aufgefangen und der Abwasserbehandlung zugeführt werden. [EUROFER CC]

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierte Abwasserbelastung (95 %.) [Com-CC-2]

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen mit Dressieranlagen. [Com-CC-2]

Medienübergreifende Effekte: Keine

Referenzanlagen: Galtec, Aceralia Line 2, Voest-Alpine HDG 1 und 2 [Com-CC-2]

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Die Investitionskosten sind hoch, die Betriebskosten mittel. [Com-CC-2]

Motivation für die Implementierung:

Umweltanforderungen, Kostensenkung, Erhöhung der Ausbringung und Qualitätsanforderungen [Com-CC-2]

Referenzliteratur:

B.4.1.9 Abwasserbehandlung

Üblicherweise wird in den Abwasserbehandlungsanlagen nicht nur das Abwasser aus der Bandverzinkung behandelt, sondern auch das aus anderen Walzwerkseinheiten. Normalerweise bestehen die Anlagen aus drei verschiedenen Kreisläufen für **chromhaltiges**, **ölhaltiges** und **allgemeines Abwasser**.

B.4.1.9.1 Chromhaltiges Abwasser

Beschreibung:

Aufgabe der Behandlung von chromhaltigem Abwasser ist die Entfernung von Chrom-Ionen, hauptsächlich von Cr(VI) - wegen seiner höheren Toxizität - und von Cr(III). In der Behandlungsanlage wird Cr(VI) mit Natriumbisulfit oder Eisen(III)chlorid zu Cr(III) reduziert. Eisen(III)chlorid wird hierbei wegen der günstigeren pH-Wertbedingungen bevorzugt. Die Reaktionen mit Natriumbisulfit erfordern einen viel niedrigeren pH-Wert und haben daher einen höheren Säureverbrauch. [EUROFER CC]

Es findet die folgende Reaktion statt: $Cr^6 + 3 Fe^{2+} \rightarrow Cr^3 + 3 Fe^{3+}$

In der folgenden Stufe wird durch Zugabe von Löschkalk und dem damit verbundenen Anstieg des pH-Wertes Cr³⁺ ausgeschieden: $Cr^{3+} + 3 OH^- \rightarrow 3 Cr(OH)_3$

Gleichzeitig mit dem Chromhydroxid wird das Eisenhydroxid ausgeschieden. Der entstehende Schlamm wird in einem Dekantiergefäß behandelt, mit Kalkmilch inertisiert und anschließend in einer Filterpresse entwässert. Eine Behandlung mit Polymeren, um eine Flockung zu erzielen, ist ebenfalls möglich. [EUROFER CC], [Com-CC-2]

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduktion der Chromemissionen ins Abwasser.

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen.

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

B.4.1.9.2 Ölhaltiges Abwasser

Beschreibung:

Abwasser aus den Entfettungsanlagen wird durch Zugabe von Salzsäure neutralisiert. Steht saures Abwasser aus anderen Prozessschritten (z.B. saures Spülwasser) zur Verfügung und kann dieses nicht rezirkuliert werden, so kann auch dieses zur Neutralisation verwendet werden. [Weigel] Danach wird das Abwasser zunächst in einem Tank homogenisiert, gefolgt von einem Koagulationsprozess und einer Flockungsstufe [EUROFER CC].

Zur Koagulation werden Eisenchlorid und Salzsäure zudosiert. Zur Flockung erfolgt eine Behandlung mit Polymeren, wie Aluminiumpolychlorid und anderen Polyelektrolyten. [EUROFER CC]

Nach der Flockung wird das Abwasser in einen Flotationstank geleitet, in dem drei Phasen getrennt werden:

- a) ausgeflockte ölhaltige Schlämme
- b) Sedimentschlämme
- c) Wasser (das zurückgeführt werden kann).

Ausgeflockte Ölschlämme schwimmen durch das Eindüsen von unter Druck stehendem (mit Luft gesättigtem) Wasser durch den Boden des Flotationsbeckens als Schaum an die Oberfläche. Die im Wasser absorbierte Luft wird freigesetzt und bildet kleine Bläschen, die an dem ausgeflockten Ölschlamm anhaften und für den Auftrieb sorgen. An der Oberfläche kann der Schaum durch geeignete Techniken abgezogen werden. [EUROFER CC]

Andere Optionen / Behandlung von verbrauchter Entfettungslösung

Basische Emulsionen könnten auch in einer zentralen Anlage behandelt werden. Zunächst erfolgt mittels Schwerkraft eine Trennung in drei Phasen. Die oberste Schicht wird in einer Ölabtrennung behandelt, während die mittlere Phase in einer Emulsionseinheit weiterbehandelt wird. Der Bodensatz besteht aus Schlamm und wird separat behandelt. Durch Ultrafiltration wird die Emulsion in Wasser und Öl aufgetrennt. Der Wasseranteil wird zur Reduzierung des CSB in einer konventionellen biologischen Reinigungsstufe behandelt. [Com-CC-2]

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduktion von Ölemissionen im Abwasser.

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen.

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten: Investitions- und Betriebskosten sind hoch, jedoch sind die Reduktionspotentiale ebenfalls hoch. [Com-CC-2]

Motivation für die Implementierung: Umweltvorschriften [Com-CC-2].

Referenzliteratur:

B.4.1.9.3 Allgemeines Abwasser

Beschreibung:

Die Behandlung besteht aus einer Flockung, gefolgt von Filtration und Kühlung. Zur Verbesserung der Abscheidung von Öl und Feststoffen werden kleine Mengen an Koagulationsmitteln und Polyelektrolyten zugegeben (Mikroflockung). Wasser und Flockungshilfsmittel werden über 2-Schicht-Sandfilter und Anthrazitfilter geleitet, die die gebildeten Stoffe zurückhalten. Das gefilterte Wasser wird in Kühltürmen gekühlt. Die in den Filtern zurückgehaltenen Schlämme werden entfernt und in Filterpressen für die Verwertung entwässert. [EUROFER CC]

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduktion von Schadstoffen im Abwasser.

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen.

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

| Substanz | Konzentration [mg/l] ¹ | Probenart | Messungen in 1998 Betreiber/Behörde |
|--------------|-----------------------------------|--------------------------|-------------------------------------|
| Fe | 1,5 | Qualifizierte Stichprobe | 28/5 |
| Öl | 0,2 | Qualifizierte Stichprobe | 28/5 |
| Schwebstoffe | 10 | Qualifizierte Stichprobe | 28/5 |
| Cr | < 0,006 | Qualifizierte Stichprobe | 28/5 |
| Ni | 0,01 | Qualifizierte Stichprobe | 28/5 |
| Zn | 0,04 | Qualifizierte Stichprobe | 28/5 |

Bemerkung: Datenquelle: Senator für Bau und Umwelt, Bremen. Anlage: BREGAL, in Bremen.
¹⁾ Mittelwerte der qualifizierten Stichproben von 1998. Abwasservolumen: 135549 m³

Tabelle 4-1: Schadstoffkonzentrationen im Abwasser von Bandverzinkungsanlagen [Com2 D]

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

B.4.1.10 Kühlwassersysteme

B.4.1.10.1 Geschlossene Kühlwasserkreisläufe

Beschreibung: Siehe Kapitel D.9.2

Separate und geschlossene Kühlkreisläufe mit Rückkühlung über Kühltürme oder Plattenwärmetauscher.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Ressourcenschonung [Com-CC-2].
- Reduzierter Energieverbrauch. [Com-CC-2]

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bei wesentlichen Modernisierungsmaßnahmen an bestehenden Anlagen. [Com-CC-2]

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten: Investitionskosten: hoch, Betriebskosten: gering [Com-CC-2]

Motivation für die Implementierung: Standortsspezifische Aspekte bestimmen die Wahl des Kühlsystems und die Anwendbarkeit bei bestehenden Anlagen. [Com-CC-2]

Referenzliteratur:

B.4.1.10.2 Wiederverwendung von Kühlwasser

Beschreibung:

Implementierung eines Wasserkreislaufes, um das Kühlwasser in den Prozess zurückzuführen oder in einem anderen Prozess zu verwenden. [Com-CC-2]

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Ressourcenschonung [Com-CC-2].
- Reduzierter Energieverbrauch. [Com-CC-2]

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen. [Com-CC-2]

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen: Viele Anlagen [Com-CC-2]

Technische Betriebsdaten:

Die Rezirkulationsrate des Kühlwassers kann leicht 90 % übersteigen. [Com-CC-2]

Wirtschaftliche Betriebsdaten: Investitionskosten: hoch, Betriebskosten: mittel [Com-CC-2]

Motivation für die Implementierung:**Referenzliteratur:**

B.4.2 Feuraluminieren und Beschichten mit Blei-Zinn-Legierungen (Tern)

Die Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind, sind im Wesentlichen die gleichen wie beim Bandverzinken, wenn die gleichen Prozesse angewendet werden (z.B. Beizen, Passivieren usw.). Einige zusätzliche Maßnahmen, die beim Beschichten mit Blei-Zinn-Legierungen zu berücksichtigen sind, werden nachfolgend dargestellt:

B.4.2.1 Vernickeln

Beschreibung:

Die elektrolytische Vernickeleinheit ist gekapselt und das Abgas wird über Nasswäscher gereinigt. [Com-CC-2]

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduktion von Luftemissionen, speziell von diffusen Emissionen

Anwendungsbereich:**Medienübergreifende Effekte:****Referenzanlagen:****Technische Betriebsdaten:****Wirtschaftliche Betriebsdaten:****Motivation für die Implementierung:****Referenzliteratur:**

B.4.2.2 Tauchbeschichten

B.4.2.2.1 Luftmesser zur Regelung der Beschichtungsdicke

Beschreibung:

Zur Kontrolle der Beschichtungsdicke werden Luftmesser (gerichteter Luftstrahl aus einer breiten Flachdüse) eingesetzt, die überschüssiges Blei von der Oberfläche des Bandes entfernen (abblasen). [Com-CC-2]

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Keine Emissionen von VOC und Kohlenwasserstoffen in die Luft (wie ansonsten bei Ölbädern). [Com-CC-2]
- Kein Anfall von Ölabfall. [Com-CC-2]

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen.

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen: British Steel, Brierley Hill, UK

Technische Betriebsdaten:

Reduktion von VOC von 150 mg/m^3 auf $< 1 \text{ mg/m}^3$ [UK 5/98]

Nachverbrennung der Emissionen ist nicht erforderlich. [Com-CC-2]

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

B.4.3 Drahtverzinken (Feuerverzinken)

B.4.3.1 Kontinuierliches Beizen von Draht

B.4.3.1.1 Geschlossene Beiztanks / Behandlung der abgesaugten Luft

Beschreibung:

Die Säurebäder müssen mit Hauben oder Abdeckungen versehen sein und unter Unterdruck stehen, oder es müssen vergleichbare Kapselungen installiert sein. Die abgesaugte Luft kann durch Waschen mit Wasser in Füllkörper- oder Plattenwäschern gereinigt werden. [CET-BAT]

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduktion der diffusen Emissionen aus Beizprozessen (Säuredämpfe und Aerosole).
- Reduktion von Säuredämpfen und Aerosolen durch Wäsche.

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen, insbesondere, bei Einsatz von erhitzter und konzentrierter Säure.
- Ebenfalls anwendbar bei kontinuierlichen Anlagen zum Glühen und Patentieren mit HCl-Inline-Reinigung.

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Die meisten Anlagen, die kontinuierlich bei hohen Temperaturen oder mit hohen HCl-Konzentrationen beizen, sind mit Wäschern ausgestattet. [CET-BAT]

Technische Betriebsdaten:

Typische Emissionsgrenzen (Konzentrationen) liegen bei: < 20 bis < 30 mg HCl/Nm³. Diese Werte können mit Wasser als Waschmedium erzielt werden (eine Zugabe von NaOH ist nicht notwendig). [CET-BAT]

Plattenwäscher erzielen < 30 mg HCl/Nm³. Sie haben einen geringeren Wasserverbrauch und damit auch einen geringeren Abwasseranfall. Bei einigen Anwendungen (z.B. bei hohem Säureverbrauch, hoher Säuretemperatur) ist eine komplette Wiederverwertung des Wäscherabwassers zur Verdünnung von Frischsäure möglich. [Com BG2]

Füllkörperwäscher erzielen < 20 mg HCl/Nm³, aber mit einem höheren Wasserverbrauch als Plattenwäscher. Dies führt zu einer größeren Abwassermenge. [Com BG2]

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

B.4.3.1.2 Beizkaskaden

Beschreibung:

Beizkaskaden bestehen aus zwei oder mehreren hintereinander geschalteten Beizbecken. Die Säure fließt (kontinuierlich oder diskontinuierlich) im Gegenstrom von einem Becken ins nächste. Dies ermöglicht eine effektive Säureausnutzung bei guten Beizergebnissen. Auf diese Weise wird eine höhere Umwandlung der Säure zu Metallsalzen erzielt, was zu einem geringeren Säureverbrauch führt. [CET-BAT]

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierter Frischsäureverbrauch.
- Reduzierter Anfall von Altsäure (Abfall).

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen.
- Bei bestehenden Anlagen kann die Verfügbarkeit von Platz ein begrenzender Faktor sein.

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Bei Beizkaskaden sind zusätzliche Beiztanks notwendig, es reicht nicht aus, einen bestehenden Tank in zwei Sektionen zu teilen. Das Gebäude, in dem die Beize steht, muss ausreichend dimensioniert (Extragebäude) und mit säurebeständigen Fußböden, Auffangwannen und einem eigenen Pumpensystem ausgestattet sein. Abhängig von der Anwendung sind für die Kaskade eine zusätzliche Abdeckung, ein Absaugsystem und ein Wäscher erforderlich. [Com BG2]

Die Zusatzkosten hängen stark von der Kapazität der Beizlinie ab, geschätzt werden 0,2 – 0,5 Millionen Euro. [Com BG2]

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

B.4.3.1.3 Eindampfverfahren zur Rückgewinnung von Salzsäure

Beschreibung: Siehe Kapitel D.5.9.2

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduktion des Frischsäureverbrauches, reduzierte Frischsäureproduktion (Ressourcen, Energie).

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen.

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen: Für HCl ist Rückgewinnung mittels Eindampfverfahren zwar ein technisch verfügbares Verfahren, wird jedoch wegen der wesentlichen Investitionen und der Energiekosten selten angewendet.

Technische Betriebsdaten:

B.4.3.1.4 Rückgewinnung der ungebundenen Säure

Beschreibung: Siehe Kapitel D.5.9.1

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierter Frischsäureverbrauch.
- Reduzierter Anfall von Altsäure (Abfall).

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen.

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:
Technische Betriebsdaten:
Wirtschaftliche Betriebsdaten:
Motivation für die Implementierung:
Referenzliteratur:

B.4.3.1.5 (Externe) Regenerierung von verbrauchter Säure

Beschreibung: Siehe Kapitel D.5.10

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduktion von Säureabfall.

Anwendungsbereich:

- Regenerierungsanlagen erfordern einen Mindestdurchsatz, d.h. eine Mindestmenge an verbrauchter Säure, die behandelt wird, die weit über dem liegt was in einer einzelnen Drahtverzinkerei anfällt.
- Die Drahtindustrie ist bei der Regenerierung von Säure von externen Firmen abhängig.

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:
Technische Betriebsdaten:
Wirtschaftliche Betriebsdaten:
Motivation für die Implementierung:
Referenzliteratur:

B.4.3.1.6 Verwertung von verbrauchter Säure als Sekundärrohstoff

Beschreibung:

Die chemische Industrie verwendet verbrauchte Beizsäure als Sekundärrohstoff zur Herstellung von FeCl_3 und zu einem kleineren Teil für die Herstellung von Pigmenten. Die Möglichkeit einer Verwertung von verbrauchter Säure bei der Herstellung wertvoller Chemikalien ist in vielen Gebieten Europas gegeben. Einige Verwerterfirmen stellen (oder müssen stellen) strikte Anforderungen hinsichtlich der Grenzen der Verunreinigung der Säuren mit einigen Metallen. Einige Firmen haben vor kurzem spezielle Verfahren entwickelt und patentieren lassen, um z.B. Zn oder Pb aus Säuren zu entfernen. [CET-BAT]

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduktion von Säureabfall.

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen.

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:
Technische Betriebsdaten:
Wirtschaftliche Betriebsdaten:
Motivation für die Implementierung:
Referenzliteratur:

B.4.3.1.7 Optimierte Spülpraktiken und Kaskadenspülung

Beschreibung:

Gegenstrom-Spülkaskaden in Kombination mit Maßnahmen zur Minimierung von Badverschleppungen durch geeignete Abstreifer (Luftmesser, Tupfer, Abtropfleisten usw.); kontinuierliche Überwachung der Wasserqualität, Wiederverwendung von Wasser/Verwertung von Spülwasser in anderen Prozessen.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierter Wasserverbrauch, geringere Kosten für die Wasserbehandlung. [Com BG2]
- Reduzierte Verschleppung von Eisen-Ionen ins Flussmittelbad (verlängerte Standzeit des Flussmittelbades, reduzierte Verschleppung von Fe ins Zinkbad).

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen.
- Bei bestehenden Anlagen kann die Verfügbarkeit von Platz ein begrenzender Faktor sein.

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

B.4.3.2 Fluxen

B.4.3.2.1 Gute Betriebsführung ('Good Housekeeping') und Badpflege

Beschreibung:

Eine übermäßig hohe Eisenkonzentration im Flussmittelbad verursacht eine Verschleppung von Fe ins Zinkbad. Jedes Kilo Eisen, das ins Zinkbad gelangt, verursacht den Verlust von 25 bis 30 kg Zn durch die Bildung von Krätze. Daher sollte der Eisengehalt so gering wie möglich gehalten werden, z.B. durch geeignete Spül- und Abstreiftechniken in der Spülsektion, und sorgfältig kontrolliert werden. [CET-BAT]

Ein Flussmittelbecken sollte keinen Überlauf haben. Abwasser aus dem Flussmittelbad sollte auf einen oder einige wenige Badwechsel im Jahr zur Instandhaltung und Reinigung beschränkt sein. Dies ist leicht durch eine Minimierung der Ausschleppung von Spülwasser zu erreichen. So wird verhindert, dass Ammoniak in die Abwasserbehandlung gelangt. (Anmerkung: Ammoniak wird durch die typischen physikalisch-chemischen Abwasserbehandlungsverfahren in einer Drahtverzinkerei nicht entfernt.) [CET-BAT]

Der Verbrauch an Flussmittel kann durch eine gute Drahtvorbereitung, häufige Kontrolle der Flussmittelsalzkonzentration im Flussmittelbad etc. optimiert werden. Da es viel einfacher ist, kontinuierlich eine gerade ausreichende Menge an Flussmittel auf einen Draht aufzutragen, als dies bei komplexem Verzinkungsgut der Fall ist, liegen die Verbräuche bei Drahtverzinkereien viel niedriger als in Stückverzinkereien. Als Resultat können in einer gut geführten Drahtverzinkerei übermäßige Bildung von Staub und Flussmitteldämpfen vermieden und geringe Staub- und Metallemissionen auch ohne einen Filter realisiert werden. [CET-BAT]

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Verlängerte Standzeit von Flussmittelbädern.
- Reduzierter Abfallanfall (Krätze) und reduzierte Emissionen beim nachfolgenden Tauchbeschichtungsvorgang.

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen.

Medienübergreifende Effekte:**Referenzanlagen:****Technische Betriebsdaten:****Wirtschaftliche Betriebsdaten:****Motivation für die Implementierung:****Referenzliteratur:****B.4.3.2.2 Regenerierung von Flussmittelbädern (innerbetrieblich)****Beschreibung:**

Durch Einschleppung von Spülwasser und durch Korrosion des Drahtes gelangt Fe(II) in das Flussmittelbad. Durch Sauerstoff, der aus der Umgebungsluft absorbiert wird, wird Fe(II) zu Fe(III) oxidiert. Dieses fällt als Fe(OH)₃ aus. Nach ein paar Wochen oder Monaten wird die Produktionslinie gestoppt und das Fe(OH)₃ kann sich absetzen. Der entstehende Schlamm wird entfernt und deponiert. Die flüssige Phase kann ins Flussmittelbad zurückgeführt werden.

Wenn die Oxidation durch den Sauerstoff der Umgebungsluft nicht ausreicht, kann entweder die Einschleppung von Fe(II) reduziert werden (siehe B.4.3.1.7) oder es können andere Oxidationsverfahren angewendet werden (H₂O₂ siehe D.7.1.1 oder elektrolytische Oxidation siehe D.7.1.2).

Wenn die Bildung von Fe(OH)₃ zu schnell erfolgt und durch gelegentliches Anhalten der Anlage und Abziehen nicht unter Kontrolle gehalten werden kann, kann der Schlamm auch kontinuierlich in einem Absetzbecken abgezogen werden.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierter Anfall von verbrauchtem Flussmittelbad.

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen.

Medienübergreifende Effekte:**Referenzanlagen:****Technische und wirtschaftliche Betriebsdaten:**

Ziel ist es, den Anfall von verbrauchtem Flussmittel zu minimieren oder ganz zu verhindern. Viele Drahtverzinker erreichen dies durch reine Vermeidung der Einschleppung von Fe(II), nicht durch Investitionen in Regenerationsverfahren. Ein Vergleich von Flussmittelbädern in typischen Stückverzinkereien und Drahtverzinkereien zeigt, dass die Einschlepprate für Fe(II) pro m² verzinkter Ware in Drahtverzinkereien etwa 2 - 5 % der Rate in Stückverzinkereien ausmacht. In den Fällen, in denen durch Vermeidung der Einschleppung die Menge an verbrauchtem Flussmittel sehr gering gehalten werden kann, ist die Investition in eine Regenerationseinheit nicht gerechtfertigt.

Motivation für die Implementierung:**Referenzliteratur:**

B.4.3.2.3 Wiederverwertung von verbrauchtem Flussmittel (extern)

Beschreibung:

Verbrauchte Flussmittelbäder werden zum Recycling an externe Firmen, normalerweise Flussmittellieferanten, abgegeben. Die Salze der verbrauchten Lösung können zur Herstellung von Flussmitteln verwendet werden.

Wesentliche ökologische Vorteile:

Anwendungsbereich:

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen: Th. Goldschmidt, Deutschland

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

B.4.3.2.4 Geschlossene Flussmittelbäder

Ein Flussmittelbad, eine erwärmte, wässrige Lösung von $ZnCl_2$, NH_4Cl und ggf. anderer Salze, emittiert nur Wasserdampf. Flussmittelbäder könnten mit einer Haube oder Abdeckung versehen werden. Dies hätte den Vorteil Wärmeverluste bei erwärmten Flussmittelbädern zu verringern. [CET-BAT]

Geschlossene Flussmittelbäder werden jedoch nicht als BVT angesehen, weil die entstehenden Dämpfe ungefährlich sind und die Vorteile für die Umwelt im Vergleich zu den Kosten zu klein sind. [Com2 B]

B.4.3.3 Schmelztauchbeschichtung (Feuerverzinken)

B.4.3.3.1 Zinkbad: Gute Betriebsführung ('Good Housekeeping')

Beschreibung:

Die wichtigsten Maßnahmen einer guten Betriebsführung sind:

- Bildung einer Schutzschicht auf dem Zinkbad (Feststoffe) oder Verwendung einer Abdeckung für das Bad. Dies minimiert die Zinkverluste durch Oxidation, minimiert die Entstehung von Flussmitteldämpfen und reduziert drastisch die Wärmeverluste des Zinkbades.
- Feuchtigkeit, die ins Zinkbad gerät, verdampft explosionsartig. Diese Quelle für Zinkstaubemissionen kann eliminiert werden, wenn der Draht bei Eintritt in das Zinkbad trocken ist. [CET-BAT]

Wesentliche ökologische Vorteile:

Anwendungsbereich:

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Durch gute Betriebsführung ist es möglich, ein Feuerverzinkungsbad mit sehr niedrigen Zink- und Staubemissionen zu fahren (weniger als 5 mg/Nm^3 Zn, weniger als 10 mg/Nm^3 Staub). [CET-BAT]

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

B.4.3.3.2 Emissionserfassung und Behandlung der abgesaugten Luft

Beschreibung:

Wenn eine gute Betriebsführung aus irgendeinem Grund nicht ausreicht, um geringe Zink- und Staubemissionen zu erzielen, können Hauben oder Abdeckungen über dem Bad und Absaugsysteme mit Filtern installiert werden. [CET-BAT]

Wesentliche ökologische Vorteile:

Anwendungsbereich:

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

B.4.3.3.3 Rauchreduzierte Flussmittel

Beschreibung:

In rauchreduzierten Flussmitteln ist Ammoniumchlorid teilweise durch andere Alkalichloride ersetzt (z.B. Kaliumchlorid).

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierte Luftemissionen.
- Reduktion von Hartzink.

Anwendungsbereich:

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

B.4.3.3.4 Lagerung zinkhaltiger Reststoffe

Beschreibung:

Zinkabfälle stammen aus dem Zinkbad (Zinkoberschlacke, Zinkunterschlacke, verbrauchte Badabdeckung). Diese Reststoffe sollten getrennt gelagert und vor Regen und Wind geschützt werden. Hinsichtlich einer Verwertung oder endgültigen Deponierung dieser Reststoffe ist die Drahtindustrie von externen Firmen abhängig. Normalerweise werden diese zinkhaltigen Abfälle von der Nemetallindustrie (Zinkproduzenten) verwertet. [CET-BAT]

Wesentliche ökologische Vorteile:

Anwendungsbereich:

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

B.4.3.3.5 Kühlwasser nach dem Zinkbad

Beschreibung:

Kühlwasser kann, unter Verwendung von Kühltürmen, Luftkühlern oder ähnlichen Einrichtungen, in geschlossenen Kreisläufen gefahren werden. Da die Qualität dieses Wassers sehr hoch ist, könnte Abwasser aus diesen Kreisläufen wieder verwertet werden.

Um Kontaminationen (hauptsächlich gelöstes Zn) vor einer Ableitung zu entfernen, sollte jegliches Abwasser aus diesen Kühlwassersystemen behandelt. [CET-BAT]

Wesentliche ökologische Vorteile:

Anwendungsbereich:

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

B.5 BESTE VERFÜGBARE TECHNIKEN FÜR KONTINUIERLICHE SCHMELZTAUCH-BESCHICHTUNGSANLAGEN

Zum Verständnis dieses Kapitels und seines Inhalts möge der Leser zum Vorwort dieses Dokuments zurückkehren, insbesondere zum fünften Abschnitt: „Anleitung zum Verständnis und zur Benutzung des Dokuments“. Die Bewertung der in diesem Kapitel vorgestellten Verfahren und der damit verbundenen Emissions- und/oder Verbrauchswerte oder Wertebereiche erfolgte iterativ in folgenden Schritten:

- Ermittlung der wichtigsten Umweltprobleme bei kontinuierlichen Schmelztauch-Beschichtungsanlagen. Zu den wichtigsten Aspekten zählen säurehaltige Luftemissionen, Abfälle und Abwasser, Luftemissionen von den Öfen, Energieverbrauch der Öfen, zinkhaltige Reststoffe und öl- und chromhaltiges Abwasser;
- Prüfung der wichtigsten Verfahren zur Behandlung dieser Umweltprobleme;
- Ermittlung der besten Umweltschutzleistungen auf der Grundlage der in der Europäischen Union und weltweit verfügbaren Daten;
- Prüfung der Bedingungen, unter denen diese Leistungen erreicht wurden, wie Kosten, medienübergreifende Wirkungen, wichtigste treibende Kräfte bei der Umsetzung dieser Verfahren;
- Auswahl der besten verfügbaren Techniken (BVT) und der damit verbundenen Emissions- und/oder Verbrauchswerte für diese Branche im Allgemeinen gemäß Artikel 2 Absatz 11 und Anhang IV der Richtlinie.

Die Beurteilung durch Sachverständige des Europäischen IPPC Büros und der einschlägigen technischen Arbeitsgruppe (TWG) hat bei jedem dieser Schritte und der Wahl der Darstellungsform eine Schlüsselrolle gespielt.

Auf Grundlage dieser Beurteilung werden in diesem Kapitel Techniken und - soweit dies möglich ist – die mit der Anwendung von BVT verbundenen Emissions- und Verbrauchswerte dargestellt, die insgesamt für den Sektor als geeignet angesehen werden und in vielen Fällen die derzeitigen Leistungen einiger Anlagen in diesem Industriezweig widerspiegeln. Sofern „mit den besten verfügbaren Techniken verbundene“ Emissions- oder Verbrauchswerte angegeben werden, ist dies so zu verstehen, dass diese Werte die Umweltschutzleistung darstellen, die als Ergebnis der Anwendung der beschriebenen Techniken in dieser Branche zu erwarten wäre. Dabei ist das mit der Definition von BVT verbundene Kosten-/Nutzen-Verhältnis bereits berücksichtigt. Es handelt sich jedoch nicht um Emissions- und Verbrauchsgrenzwerte, und sie sollten nicht als solche aufgefasst werden. In einigen Fällen mag es technisch möglich sein, bessere Emissions- oder Verbrauchswerte zu erreichen, aber wegen der damit verbundenen Kosten oder medienübergreifenden Erwägungen werden sie nicht als geeignete BVT für die gesamte Branche angesehen. Doch können solche Werte in bestimmten Fällen gerechtfertigt sein, wenn besondere Umstände dies fordern.

Die mit den BVT verbundenen Emissions- und Verbrauchswerte müssen gemeinsam mit den angegebenen Referenzbedingungen (z.B. Mittelungszeiträume) betrachtet werden.

Das oben beschriebene Konzept der „mit den BVT verbundenen Werte“ ist von dem an anderer Stelle in diesem Dokument verwandten Begriff „erreichbarer Wert“ zu unterscheiden. Wird ein Wert bei Verwendung einer bestimmten Technik oder einer Kombination von Techniken als „erreichbar“ beschrieben, so ist dies so zu verstehen, dass die Einhaltung dieses Wertes über einen längeren Zeitraum in einer gut gewarteten und betriebenen Anlage bzw. einem Prozess unter Verwendung dieser Techniken erwartet werden kann.

Wo Kostendaten verfügbar waren, wurden sie zusammen mit der Beschreibung der im vorigen Kapitel vorgestellten Techniken genannt. Sie geben einen groben Hinweis auf die Größenordnung der damit

verbunden Kosten. Die tatsächlichen Kosten der Anwendung einer Technik hängen jedoch stark vom Einzelfall ab, z.B. von Steuern, Gebühren und den technischen Merkmalen der betreffenden Anlage. Solche standortspezifischen Faktoren können in diesem Dokument nicht erschöpfend behandelt werden. Liegen keine Kostendaten vor, dann beruhen die Schlussfolgerungen über die wirtschaftliche Vertretbarkeit der Techniken auf Beobachtungen bei bestehenden Anlagen.

Die allgemeinen BVT in diesem Kapitel sollen künftig als Referenz dienen, auf die sich die Leistungsbeurteilung einer bestehenden Anlage oder einer geplanten neuen Anlage bezieht. Auf diese Weise helfen sie bei der Festsetzung geeigneter, „BVT-gestützter“ Bedingungen für die Anlage oder bei der Festlegung allgemeiner bindender Vorschriften gemäß Artikel 9 Absatz 8. Voraussichtlich können Neuanlagen so geplant werden, dass sie zumindest die hier vorgestellten BVT-Werte oder sogar bessere Werte einhalten. Es ist auch bedacht, dass sich bestehende Anlagen in Richtung der allgemeinen BVT-Werte hinbewegen oder darüber hinausgehen können, je nach der im Einzelfall gegebenen technischen und wirtschaftlichen Anwendbarkeit.

Die BVT-Referenzdokumente setzen zwar keine gesetzlich bindenden Normen fest, doch sollen sie der Wirtschaft, den Mitgliedstaaten und der Öffentlichkeit als Richtschnur dafür dienen, welche Emissions- und Verbrauchswerte mit dem Einsatz spezieller Techniken zu erzielen sind. Geeignete Grenzwerte für jeden Einzelfall müssen unter Berücksichtigung der Ziele der Richtlinie über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung und lokaler Erwägungen ermittelt werden.

In diesem Kapitel werden die besten verfügbaren Techniken zur Verminderung der Umwelteinflüsse durch kontinuierliche Schmelztauchbeschichtungsanlagen diskutiert. So weit wie möglich folgt die Struktur des Kapitels der Reihenfolge der Produktionslinie und identifiziert BVT für die einzelnen Prozessstufen. Jedoch können einige Maßnahmen, speziell Primär- oder Vorsorgemaßnahmen, nicht nur einem einzelnen Prozessschritt zu geordnet werden und werden daher der Gesamtanlage zugeordnet. Wo dies möglich ist und wo die vorhandenen Daten es zuliessen, werden Emissionswerte, Wirkungsgrade oder Rezirkulierungsraten angegeben, als Indikation, welche Verbesserung durch den Einsatz der Maßnahme zu erwarten ist. Für einige der Techniken konnte der offensichtliche positive Effekt nicht durch einen exakten, numerischen Wert angegeben werden, dennoch wurden einige dieser Techniken als BVT ausgewählt.

Soweit nicht anders angegeben sind die im folgenden BVT-Kapitel gemachten Emissionsangaben Tagesmittelwerte. Für Luftemissionen beziehen sich die Werte auf Standardbedingungen von 273 K, 101.3 kPa, trockenes Abgas.

Emissionen ins Wasser werden angegeben als Tagesmittelwert einer Durchflussmengen bezogenen 24-Stunden-Mischprobe oder als durchflussmengenbezogene Mischprobe über die tatsächliche Betriebszeit (bei Anlagen, die nicht im 3-Schichtbetrieb arbeiten.)

B.5.1 Bandverzinken

Zu den besten verfügbaren Techniken für das Beizen siehe BVT-Kapitel in Teil A/Kaltwalzwerke.

Für **Entfettungsprozesse** in kontinuierlichen Schmelztauchbeschichtungsanlagen werden die folgenden Techniken als BVT angesehen:

- Kaskadenentfettung.
- Reinigung und Rückführung der Entfettungslösung. Geeignete Maßnahmen zur Reinigung sind mechanische Verfahren und Membranfiltration, wie in Kapitel A.4 beschrieben.
- Behandlung der verbrauchten Entfettungslösung durch elektrolytische Emulsionsspaltung oder Ultrafiltration zur Verringerung des Ölgehalts; die abgetrennte Ölfraktion sollte verwertet werden (z.B. thermisch); Behandlung (Neutralisation usw.) der abgeschiedenen Wasserphase.

- Abgedeckte Behälter mit Absaugung und Abluftreinigung mittels Wäscher oder Tröpfchenabscheider.
- Einsatz von Abquetschrollen zur Minimierung der Ausschleppung.

Als beste verfügbare Techniken zur Reduktion der Emissionen und des Energieverbrauchs bei **Wärmebehandlungsöfen** werden angesehen:

- NO_x-arme Brenner mit verbundenen Emissionswerten von 250 - 400 mg/Nm³ für NO_x (3 % O₂) ohne Luftvorwärmung und 100 - 200 mg/Nm³ für CO.
- Luftvorwärmung durch Regenerativ- oder Rekuperativbrenner.
Es wurden keine Daten über NO_x-Konzentrationen in Verbindung mit Luftvorwärmung geliefert, aber die Werte für Wärmöfen (Teil A) können als Anhaltspunkt dienen. Eine Begrenzung der Luftvorwärmung kann als NO_x-Reduktionsmaßnahme angesehen werden, jedoch müssen die Vorteile des reduzierten Energieverbrauches und der Reduktion an SO₂, CO₂ und CO gegenüber dem Nachteil möglicherweise gesteigerter NO_x-Emissionen durch Luftvorwärmung abgewogen werden.

oder

- Vorwärmen des Bandes.
- Nutzung der Wärme des Abgases zur Dampferzeugung.

Das Zinkbad beim **Schmelztauchbeschichten** ist eine Quelle für zinkhaltige Reststoffe, Krätze und Hartzink. BVT für diese Reststoffe sind die separate Sammlung und externe Verwertung in der NE-Metallindustrie.

BVT für Anlagen in denen so genanntes **Galvannealing** durchgeführt wird, d.h. für Anlagen, in denen nach der Verzinkung noch eine spezielle Wärmebehandlung erfolgt, sind:

- NO_x-arme Brenner mit verbundenen Emissionswerten von 250 - 400 mg/Nm³ für NO_x (3 % O₂) ohne Luftvorwärmung.
- Regenerativ- oder Rekuperativbrenner.
- Es wurden keine Daten über NO_x-Konzentrationen in Verbindung mit Luftvorwärmung geliefert, aber die Werte für Wärmöfen (Teil A) können als Anhaltspunkt dienen. Eine Begrenzung der Luftvorwärmung kann als NO_x-Reduktionsmaßnahme angesehen werden, jedoch müssen die Vorteile des reduzierten Energieverbrauches und der Reduktion an SO₂, CO₂ und CO gegenüber dem Nachteil möglicherweise gesteigerter NO_x-Emissionen durch Luftvorwärmung abgewogen werden.

Die Nachbehandlung von Stahl durch Einölen, Phosphatisieren und Chromatisieren erfolgt zum Schutz. Beim **Einölen** entstehen Öldämpfe, die am besten reduziert werden durch:

- Abdecken der Bandölmaschine
- oder
- Elektrostatisches Ölen.

Die Umweltauswirkungen von **Phosphatierung** und **Passivierung/Chromatierung** werden am besten reduziert durch die folgenden BVT:

- Abdecken der Prozessbäder.
- Reinigung und Wiederverwendung der Phosphatierungslösung.
- Reinigung und Wiederverwendung der Passivierungslösung.
- Einsatz von Abquetschrollen.
- Auffangen der Dressier-/Nachwalzlösung und deren Behandlung in der Abwasserbehandlungsanlage

Beim Kühlen (von Maschinen usw.) sind separate Kühlwassersysteme in geschlossenen Kreisläufen BVT.

Abwasser fällt bei Bandverzinkungsanlagen in den chemischen Behandlungsanlagen und beim Spülen an. Bei der Kühlung des Bandes fällt Abwasser an, das durch Abrieb verunreinigt ist. Durch das Sprühwasser, mit dem die Arbeitsrollen des Dressiergerüsts gesäubert werden, fällt Abwasser an, das zinkhaltigen Abrieb und Schmieröl enthält. Diese Abwasserströme müssen durch eine Kombination von Sedimentation, Filtration und/oder Flotation/Fällung/Flockung behandelt werden. Als BVT werden hier die in Kapitel 4 beschriebenen Techniken oder Kombinationen von Einzelbehandlungsmaßnahmen (wie in Teil D beschrieben) mit gleicher Wirkung angesehen. Die verbundenen Emissionswerte sind:

| | | |
|----------------------|-------|------|
| SS: | < 20 | mg/l |
| Fe: | < 10 | mg/l |
| Zn: | < 2 | mg/l |
| Ni: | < 0,2 | mg/l |
| Cr _{ges.} : | < 0,2 | mg/l |
| Pb: | < 0,5 | mg/l |
| Sn: | < 2 | mg/l |

Mit einigen bestehenden kontinuierlichen Abwasserbehandlungsanlagen kann lediglich ein Zinkemissionswert von < 4 mg/l erreicht werden. In diesen Fällen ist es das Beste, auf diskontinuierliche Abwasserbehandlung umzustellen.

B.5.2 Featuraluminieren von Blech

Die meisten BVT sind die gleichen wie beim Feuerverzinken. Allerdings besteht keine Notwendigkeit für eine Abwasserbehandlungsanlage, da lediglich Kühlwasser anfällt.

BVT für die Erwärmung sind:
Gasfeuerung und Kontrollsysteme für die Verbrennung.

B.5.3 Beschichten von Blech mit Blei-Zinn-Legierungen

Die besten verfügbaren Techniken für Blei-Zinn-Beschichtungsanlagen sind:

- **Beiztanks** müssen geschlossen sein, und das Abgas muss über Füllkörperwäscher mit pH-Wertkontrolle gereinigt werden. Die erreichten HCl-Emissionen liegen weit unter 30 mg/Nm³. Abwässer des Wäschers und der Beiztanks müssen in der Abwasserbehandlungsanlage gereinigt werden.
- Gekapselte **Vernickelung** mit Abgasabführung über Nasswäscher.
- Beim **Schmelztauchen** ist der Einsatz von Luftmessern zur Schichtdickenkontrolle als BVT anzusehen; dies führt zu keinen Emissionen.
- Bei der **Passivierung** ist BVT ein spülungsfreies System; dadurch fällt kein behandlungsbedürftiges Abwasser an. Falls ein Trockner notwendig ist, sollte dies ein gasgefeuerter Ofen sein. Es fallen keine Abwässer an.
- **Ölen:** elektrostatische Ölmaschine.
- Zur Behandlung der Prozessabwässer, z.B. Beizsäuren oder Abwasser von Wäschern, ist eine Abwasserbehandlungsanlage notwendig. BVT für diese Anlagen ist eine zweistufige Neutralisationseinheit, in der unter automatischer pH-Wertkontrolle Natronlauge zugegeben wird. Anschließend erfolgt die Ausscheidung von Feststoffen in einem Absetzbecken unter Zugabe

eines Flockungsmittels zur Unterstützung des Prozesses. Die klare Flüssigkeit wird abgeleitet. Die abgesetzten Stoffe werden in einer Filterpresse entwässert und der Filterkuchen deponiert. Eine Verwertung des Filterkuchens wäre BVT, jedoch gibt es bis heute noch keine Verwertungswege für dieses Material.

B.5.4 Verzinken von Draht

Um die Luftemissionen aus **Inline-Beizanlagen** zu reduzieren, sind gekapselte oder mit Absaugeinrichtungen versehene Anlagen und Abgaswäsche BVT. Die mit BVT verbundenen HCl-Emissionswerte liegen zwischen 2 und 30 mg/Nm³.

Zur Reduktion des Säureverbrauches der Beizlinien werden die folgenden Techniken als BVT angesehen:

- Kaskadenspülung für Neuanlagen über einer bestimmten Kapazität. Bei kleinen Anlagen wäre die Investition in einen zweiten Beiztank, Rohrleitungen und Prozesskontrollanlagen nicht gerechtfertigt. Eine Kapazitätsgrenze von 15 000 t/Jahr pro Linie wird vorgeschlagen. Der Umbau von bestehenden Beizlinien mit einem Bad zu Kaskadenbeizen ist sehr teuer. Die Kosten sind verglichen mit den Vorteilen wahrscheinlich zu hoch.
- Rückgewinnung der freien Säure.
- Externe Regeneration der verbrauchten Säure für alle Anlagen.
- Verwertung der verbrauchten Säure als Sekundärrohstoff.

Zur Reduzierung des Wasserverbrauches werden die folgenden Techniken als BVT angesehen:

- Kaskadenspülung, in Kombination mit anderen Methoden zur Minimierung des Wasserverbrauchs bei allen Neu- und Großanlagen (> 15 000 t/Jahr).

Bei kleineren Anlagen sind die meisten Neuanlagen mit Kaskadenspülung ausgestattet, u. U. in Kombination mit anderen Methoden zur Minimierung des Spülwasserverbrauchs. Bei bestehenden Anlagen sind die Möglichkeiten beschränkt, z.B. können zusätzliche Spülkaskadenstufen aufgrund von Platzmangel unmöglich sein.

Für alles restliche Abwasser ist eine Behandlung erforderlich. BVT für die Abwasserbehandlung in Drahtverzinkereien (inkl. damit verbundene Prozesse) ist eine physikalisch-chemische Behandlung (Neutralisation, Flockung usw.). Die verbundenen Schadstoffkonzentrationen im Abwasser sind:

SS: < 20 mg/l
 Fe: < 10 mg/l
 Zn: < 2 mg/l
 Ni: < 0,2 mg/l
 Cr_{ges}: < 0,2 mg/l
 Pb: < 0,5 mg/l
 Sn: < 2 mg/l [Com BG3]

Beim **Fluxen** werden zur Reduzierung von Abfällen und verbrauchten Flussmittellösungen die folgenden Techniken als BVT angesehen:

- Gute Betriebsführung, die insbesondere auf die Reduzierung des Eisenaustrags und die Wartung des Prozessbades ausgerichtet ist.
- Betriebsinterne Regenerierung von Flussmittelbädern durch Entfernung des Eisens im Teilstromverfahren.
- Externe Wiederverwertung der verbrauchten Flussmittellösung.

Grundsätzlich sind die in Kapitel B.4 beschriebenen Maßnahmen einer guten Betriebsführung auch BVT für das **Schmelztauchbeschichten**. Die mit diesen BVT verbundenen Emissionswerte sind für Staub $< 10 \text{ mg/Nm}^3$ und für Zn $< 5 \text{ mg/Nm}^3$. Darüber hinaus sind die getrennte Sammlung von zinkhaltigen Abfällen, die separate Lagerung und der Schutz vor Regen und Wind sowie die Verwertung in der NE-Metallindustrie BVT.

Wenn **Kühlwasser** nach Verzinkungsbädern verwendet wird, sind geschlossene Kreisläufe oder Nutzung dieses sehr sauberen Wassers zum Auffrischen anderer Prozessbäder BVT.

B.6 EMERGING TECHNIQUES FOR CONTINUOUS COATING LINES

B.6.1 Coating of Sheet

B.6.1.1 Roll Coaters

These are rolls for applying organic coatings or paintings that are nowadays replacing to the chromating surface treatment. If compatible with the high speed in galvanising, this application improves notably the environmental performance in the finish stage, because there are not effluents with chromic products. [Com-CC-2]

B.6.1.2 Vacuum Vapour Deposition

This coating method is a physical process to deposit evaporated metal on base metal in a vacuum (< 50 Pa). Metallic vapour is produced, mainly, by one of two processes: resistant heating and electron-beam bombardment.

A production line with zinc vapour deposition was developed by Nisshing Steel Company and Mitsubishi Heavey Industry Company in Japan, and commercial products have been produced since 1987. This production line works with a resistance heating system.

The production process is as follows: pre-treatment furnace, seal roll, coating chamber and evaporation bath. In the production line, the reducing furnace system of the galvanising line is adopted as a pretreatment process. [Com-CC-2]

Physical Vapour Deposition (PVD)

Strictly speaking the above process belong to this one. But nowadays several different processes coming from PVD are being investigated.

The PVD process can be used for the deposition of pure ceramic coatings (as well as metals and alloys). At least one of the constituents is physically evaporated from solid within the vacuum chamber. In the most advanced processes the sample to be coated is made the cathode in a glow discharge of the evaporated metal and gas atomic species. Thus, for example, titanium can be evaporated in nitrogen to produce titanium nitride. The benefit of the ionisation which results in the glow discharge is that the positively charged depositing species are accelerated to the sample surface and arrive with high energy, producing a dense, well adhered deposit. Also, since the energy is imparted at the surface, where it is needed, the process can be carried out at comparatively low bulk substrate temperatures (< 500 °C). Thus, materials such as hardened high speed steel and hot working tool steels can be coated with pure ceramic films without being softened. There are various ways of producing the metal evaporant, such as electron beam guns, 'sputter' sources, and arc sources. The PVD process is highly flexible, permitting the deposition of virtually any material onto any other.

This method has become a lot of another evolution depending on the process to produce the vapour, but almost of them are only in experimentation field. [Com-CC-2]

B.6.1.3 Passivation with Cr-free Products

Cr-free passivation products are been studied in order to change the composition of those. The results of these studies have opened the possibility to a future change in the composition of

passivating solutions. The behaviour of alternatives has been good as primer (previous to an organic coating), but not so good as definitive protection. [Com-CC-2]

B.6.1.4 Air-knives with Variable Profile

This technique consists on a device with several metallic lamellas with an independent heating system. These can change the gap of the air-knives by means of a differential temperature in each part of the air-knives thus the coating profile is better controlled. This technique would produce a reduction of the consumption of the coating material, and improving of the quality in the thickness of the metallic layer and, then, and increase of the yield. [Com-CC-2]

B.6.1.5 Application of the Fuzzy-logic for the Controlling of the Air-knives

With an Artificial Neural Networks (ANN) software, the thickness gage would feedback the gap of the air-knives to optimize the coating. The system is designed as knowledge based system to learn from its previous experience. This technique would produce a reduction of the consumption of the coating material, and improving of the quality in the thickness of the metallic layer and, then, and increase of the yield. This is equivalent to a better energy efficiency. [Com-CC-2]

B.6.1.6 Removing the Pot-roll (Catenary)

When the strip leaves the snout, if it would be possible a strict control of the catenary traced by the strip, the pot-roll could be avoided.

Removing the top-roll (air-cushion)

After the bath, the strip go up to the cooling zone. In the first stage is advisable to avoid the contact of the strip anywhere whit other devices, because the coating temperature is still too high and could be marked the surface easily. This system consists on an air cushion on the top at the beginning of the cooling zone for this purpose. Thus, there are an increase of the quality and yield of the line. [Com-CC-2]

B.6.1.7 Core-less Pot

This pot is an induction system itself.

B.6.1.8 Cooling by Micro Water Sprayed at the Cooling Tower

With this device we can reduce the size of the cooling tower. This implies a reduction of the mechanical parts, rolls, etc. In the same way, there are a reduction of the probabilities of marks, oil-leaks, etc.

B.6.2 Coating of Wire

B.6.2.1.1 Ultrasound Cleaning

For removing smut from over-etched high carbon steel wire, smut = fine particle carbon compounds layer on surface, leading to rejection of the wire --- waste

B.6.2.1.2 Combined Electrolytic and Ultrasound Cleaning for Scale Removal

Emerging:

as alternative to acid pickling

using neutral aqueous solutions of sodium sulphate, sodium chloride and sodium tripolyphosphate, with Anodic or cathodic D.C. electrolysis or P.R. (periodic current reversal)

- Keine autorisierte Übersetzung -
(Übersetzung der Europäischen Kommission)

B.7 ABSCHLIESSENDE BEMERKUNGEN

Die folgenden Schlussfolgerungen und Empfehlungen betreffen den zeitlichen Ablauf der Untersuchungen, die Informationsquellen, die Verfügbarkeit und Qualität der Daten, den Konsens unter den Sachverständigen der technischen Arbeitsgruppe und Empfehlungen für die künftige Arbeit.

Zeitlicher Ablauf der Arbeiten

Die Erarbeitung des vorliegenden BREF-Dokuments nahm etwa zweieinhalb Jahre in Anspruch. Die wichtigsten Schritte waren dabei folgende:

- Erstes Treffen der technischen Arbeitsgruppe (Kickup-Meeting) 11. – 12.12.97
- Vorlage sachbezogener Informationen und Daten durch die technische Arbeitsgruppe:

| | |
|-------------------|------------------------|
| für die Kapitel 2 | Februar – Oktober 1998 |
| für die Kapitel 3 | April – Oktober 1998 |
| für die Kapitel 4 | Juli – Oktober 1998 |
- Erster Entwurf
Dezember 1998
- Erste Konsultationsrunde
16.12.98 – 12.2.99
- Auswertung der Bemerkungen und Überarbeitung des Entwurfs:
(Beantwortung der Bemerkungen, Klarstellungen und Bitte um zusätzliche Informationen)
Mai – Juli 1999
- Einreichung fehlender Informationen/Daten: September – November 1999
- Zweiter Entwurf
Dezember 1999
- Zweite Konsultationsrunde
17.12.99 - 17.02.00
- Zweites Treffen der technischen Arbeitsgruppe
22.- 24.03.00
- Vorlagen zu strittigen Fragen, die beim 2. Treffen der technischen Arbeitsgruppe angeschnitten wurden: 28.03.00 – 19.07.00
- Konsultation zu ‘neuen’ Kapiteln *(überarbeitete Kapitel 5, Kapitel 7 Abschließende Bemerkungen und Empfehlungen, Zusammenfassung Kapitel 4: SCR und SNCR)* 21.07.00 – 18.08.00
- Endgültiger Entwurf

Informationsquellen

Insgesamt wurden 65 Berichte zu den verschiedenen Problemfeldern des Stahl verarbeitenden Sektors eingereicht. Diese Berichte enthalten sehr unterschiedliche Arten von Informationen (statistische Daten, Beschreibung von Herstellungstechnologien, Informationen zu bestimmten Umweltschutzmaßnahmen, darunter Fallstudien und Emissions-/Verbrauchsdaten). Bei ihrer Erarbeitung ging man von verschiedenen Standpunkten aus; die Mehrzahl von ihnen konzentriert sich nur auf einen Aspekt oder ein Medium, nur wenige behandeln alle umweltrelevanten Aspekte.

Von der Industrie zusammengestellte Unterarbeitsgruppen für Warmwalzen, Kaltwalzen und kontinuierliches Beschichten sowie die Europäische Vereinigung für Stückverzinkung (EGGA) brachten während der Arbeit am BREF-Dokument zur Stahlverarbeitung Berichte und Papiere über ihre Sektoren ein, in denen die eingesetzten Herstellungsverfahren und einige umweltrelevante Maßnahmen behandelt wurden. Deutschland legte einen Bericht über “Beste verfügbare Techniken in der deutschen Stahl verarbeitenden Industrie” vor.

Solche Unterlagen sind für die Qualität des Dokuments von entscheidender Bedeutung, aber wenn sie nicht bereits frühzeitig im Prozess eingereicht werden, ist ihr Nutzen möglicherweise begrenzt. Verzögerungen bei der Vorlage wichtiger Informationen, insbesondere über die bei der Festlegung der BVT zu berücksichtigenden Techniken, führten zu Verzögerungen bei der Veröffentlichung der Entwürfe dieses BREF-Dokuments.

Beste verfügbare Techniken

Beste verfügbare Techniken (BVT) wurden für alle drei Sparten der Stahlverarbeitung und für die einzelnen Produktionsschritte herausgearbeitet. Sie werden im Einzelnen in den drei Kapiteln 5 beschrieben, in denen auch Hintergrundinformationen und gegebenenfalls Begründungen für die Auswahl als BVT und für die gemeldeten, mit BVT erzielbaren Emissionswerte gegeben werden. Die Zusammenfassung enthält sämtliche BVT betreffenden Schlussfolgerungen.

Grad des Konsenses

In Teil A dieses BREF-Dokuments finden sich an mehreren Stellen unterschiedliche Auffassungen. Zu drei Bereichen konnte die technische Arbeitsgruppe keinen gemeinsamen Standpunkt formulieren:

- Mit BVT realisierbare Staubwerte für den Einsatz von Gewebefiltern/Elektrofiltern
- SCR und SNCR NO_x -Reduzierungsmaßnahmen für Nachwärmöfen
- S-Gehalt im Heizöl

Was die Staubemissionen betrifft, so war sich die technische Arbeitsgruppe darin einig, dass Entstaubung und der Einsatz von Gewebefiltern BVT sind, aber es gab zwei Meinungen über die mit Gewebefiltern erreichbaren Werte. Ausgehend von ihren Erfahrungen und ihrer Kenntnis der erzielten Staubwerte schlugen Vertreter der Branche den höheren Wert von 20 mg/Nm^3 vor. Einige Mitgliedstaaten und umweltpolitische NRO betrachteten einen Wert unter 5 mg/Nm^3 als den geeigneten mit BVT erreichbaren Wert für Gewebefilter; aber es lag kaum Zahlenmaterial vor, und für die meisten Anwendungsgebiete wurden keinen Daten zur Untermauerung dieser Auffassung präsentiert (siehe auch Empfehlungen für die künftige Arbeit).

Angaben und Daten zu SCR und SNCR in Nachwärmöfen wurden erst zu einem sehr späten Zeitpunkt zur Verfügung gestellt, nämlich während und nach dem zweiten Treffen der technischen Arbeitsgruppe. Einige Mitglieder der Arbeitsgruppe betrachteten diese Techniken als BVT, während andere die Ansicht vertraten, dass die verfügbaren Angaben über technische Einzelheiten und Wirtschaftlichkeit nicht ausreichten, um eine endgültige Entscheidung darüber zu treffen, ob SCR und SNCR als BVT gelten sollen oder nicht. Da diese Meinungsverschiedenheiten erst gegen Ende der Untersuchungen auftraten, reichte die Zeit zur Lösung der offen gebliebenen Fragen nicht aus (siehe auch Empfehlungen für die künftige Arbeit).

Die Frage der Begrenzung des S-Gehalts im Heizöl war ein weiterer Streitpunkt. Obwohl ein Grenzwert von $\text{S} < 1\%$ zu Emissionen von bis zu $1700 \text{ mg SO}_2/\text{Nm}^3$ führen kann, sprachen sich einige Mitglieder der Arbeitsgruppe dafür aus, diesen Wert als BVT einzustufen. Andere vertraten die Ansicht, dass ein niedrigerer Grenzwert für Schwefel oder zusätzliche Maßnahmen zur Verminderung von SO_2 als BVT gelten sollte.

Über Teil B und C dieses BREF-Dokuments besteht weit reichende Übereinstimmung. Hier brauchte nicht auf unterschiedliche Auffassungen verwiesen zu werden. Alle am Informationsaustauschprozess beteiligten Parteien betrachten die Ergebnisse als vertretbar.

Empfehlungen für die künftige Arbeit

Fehlende Daten und Angaben zur Leistung der bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigenden Techniken, insbesondere über die erreichten Emissions- und Verbrauchswerte und die Wirtschaftlichkeit, wurden als Mangel dieses BREF-Dokuments

bezeichnet. Alle Mitglieder der technischen Arbeitsgruppe und die interessierten Kreise sollten für künftige BREF-Überprüfungen weiterhin diese Daten und Angaben sammeln und sie zu einem möglichst frühen Zeitpunkt im Prozess zur Verfügung stellen.

Für eine beträchtliche Anzahl der bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigenden Techniken stehen keine Informationen oder nur technische Beschreibungen zur Verfügung. Angaben zu Referenzanlagen und konkrete Leistungsdaten sind kaum vorhanden. Die fehlenden Angaben sollten für die Überarbeitung dieses Dokuments zur Verfügung gestellt werden. Einige der in Frage kommenden Techniken werden nachstehend genannt:

Teil A:

- Optimierte Wasserpumpen für Wasservorhänge
- Einsatz von Entfettungsbad-Kaskaden
- Vorentfettung mittels Heißwasser
- Nutzung der Abwärme zum Erwärmen des Entfettungsbades
- Elektrostatisches Ölen
- Optimierung des Ölsprays
- Optimierte Fertigbearbeitung
- Reinigung und Wiederverwendung der Schleifemulsion
- Abzugssystem (PRETEX/SBT)
- Verwendung der verbrauchten sauren Beizflüssigkeit außerhalb des Unternehmens

Teil C:

- Lagerung und Transport von Roh- und Hilfsstoffen
- Auffangen/Behandlung der bei der Fertigbearbeitung von Rohren entstehenden Emissionen

Teil D:

- Einsatz von Entfettungsbad-Kaskaden
- Vorentfettung mittels Heißwasser
- Adsorption von Tensiden und Öl (Ausfällen mit nachfolgender Filtration)
- Elektrolytisches Beizen
- Spülwasseraufbereitung mittels Ionenaustausch, elektrolytische Entfernung von Eisen, Umkehrosmose, oxidative Entfernung von Eisen.

In den Kapiteln 6 ‘In der Entwicklung befindliche Techniken’ werden mehrere Techniken vorgestellt. Die weitere Entwicklung und die Eignung dieser Techniken für die Stahlverarbeitung sind zu prüfen, bevor diese Techniken eventuell in Kapitel 4 ‘Bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigende Techniken’ und/oder Kapitel 5 ‘Beste Verfügbare Techniken’ einbezogen werden.

Kritisch angemerkt wurde die zu positive Darstellung einiger Techniken, da sie in erster Linie auf Informationen der Anbieter beruhten und nur die Vorteile hervorhoben. Dies gilt vor allem für die Rückgewinnung und Regenerierung der verbrauchten Behandlungsbäder, beispielsweise für die verbrauchten Beizflüssigkeiten oder die verbrauchten Entfettungs- und Flussmittelbäder. Die Industrie wird ersucht, Informationen sowie die mit bestimmten Techniken erzielten Ergebnisse zur Verfügung zu stellen und etwaige Probleme zu beschreiben.

Generell sind mehr Emissions- und Verbrauchsdaten notwendig, aber von besonderem Interesse sind Zahlen über die NO_x-Emissionen (Konzentrationen und spezifische Emissionen) für Öfen mit und ohne Luftvorwärmer. Diese Angaben würden eine gründlichere Beurteilung der Effizienz der zur Verringerung von NO_x durchgeführten Maßnahmen und die Abwägung der Vorteile und Nachteile der Energieeinsparungen gegenüber den NO_x-Emissionen ermöglichen.

Benötigt werden mehr Angaben zu den erzielten Staubemissionswerten in den verschiedenen Produktionsschritten beim Warm- und Kaltwalzen (Teil A), bei denen im BREF-Dokument auf unterschiedliche Auffassungen zu dem mit BVT realisierbaren Staubwert hingewiesen werden

musste. So sollten insbesondere die Parteien, die den niedrigeren Wert von 5 mg/Nm³ befürworten, ihren Standpunkt mit Daten untermauern.

Es heißt, dass sich die Anzahl der mit SCR ausgerüsteten Anlagen (Stoßöfen) wahrscheinlich erhöhen wird. Bei der Überarbeitung des vorliegenden BREF-Dokuments sollten weitere Informationen über die Leistung und Anwendbarkeit von SCR und SNCR in Nachwärmöfen zur Verfügung stehen. Bei vorhandenen SCR- und SNCR-Anlagen kann man sich auf längere Einsatzzeiten stützen und so die Kritik ausräumen, dass die bereitgestellten Informationen auf einer zu kurzen Einsatzzeit beruhten. Dann können auch eventuelle Meinungsverschiedenheiten darüber, ob diese Techniken BVT darstellen oder nicht, beseitigt werden.

Beim zweiten Treffen der Arbeitsgruppe wurde die Meinung geäußert, dass induktive Erwärmung für verschiedene Anwendungen in Öfen als BVT anzusehen sei. Im vorliegenden BREF-Dokument wird die Induktionserwärmung als eine zu berücksichtigende Technik eingestuft, aber es wurde darauf hingewiesen, dass die zur Verfügung gestellten Informationen nicht ausreichen um zu entscheiden, ob die Technik als BVT gelten kann. Weitere Informationen und Angaben sollten zusammengetragen werden, um diese Entscheidung zu ermöglichen.

Weiterhin wurden der Dioxingehalt des beim diskontinuierlichen Verzinken anfallenden Staubes und mögliche Risiken der Dioxinanreicherung bei der Verwertung des Staubes angesprochen. Die Bemühungen um die Beschaffung von Informationen und Angaben über den tatsächlichen Dioxingehalt des bei normalem Anlagenbetrieb entstehenden Staubes sollten fortgesetzt werden. Vorhandene Daten sollten dem IPPCB und der technischen Arbeitsgruppe zur Verfügung gestellt werden, damit sie dieses Problem beurteilen und das mögliche Risiko einschätzen können.

Es wird empfohlen, dieses BREF-Dokument im Jahr 2005 zu überprüfen.

PART C

Batch Galvanizing

Best Available Technique Reference Document on Ferrous Metals Processing

| | | |
|----------|--|-----|
| C.1. | General Information on Batch Galvanizing | 333 |
| C.2. | Applied Processes and Techniques in Batch Galvanizing | 335 |
| C.2.1 | Batch Hot Dip Coating Overview | 335 |
| C.2.2 | Raw Material Handling | 337 |
| C.2.3 | Preparation of the Input | 337 |
| C.2.4 | Degreasing | 337 |
| C.2.5 | Pickling | 338 |
| C.2.6 | Stripping | 338 |
| C.2.7 | Rinsing | 338 |
| C.2.8 | Fluxing | 339 |
| C.2.9 | Hot Dipping | 340 |
| C.2.10 | Finishing | 341 |
| C.3. | Present Emission and Consumption Levels in Batch Galvanizing | 343 |
| C.3.1 | Degreasing | 344 |
| C.3.2 | Pickling | 345 |
| C.3.3 | Stripping | 346 |
| C.3.4 | Fluxing | 347 |
| C.3.5 | Rinsing I + II | 348 |
| C.3.6 | Hot Dipping | 348 |
| C.3.7 | Finishing | 350 |
| C.4. | Massnahmen, die bei der festlegung von bvt für diskontinuierliche Feuerverzinkereien zu berücksichtigen sind | 351 |
| C.4.1 | Lagerung und Umschlag von Roh- und Hilfsstoffen | 351 |
| C.4.2 | Entfettung | 351 |
| C.4.2.1 | Minimierung des Öl und Fetteintrags | 351 |
| C.4.2.2 | Optimierung des Badbetriebes | 351 |
| C.4.2.3 | Instandhaltung und Reinigung von Entfettungsbäder | 352 |
| C.4.2.4 | Kontinuierliche biologische Reinigung von Entfettungsbädern ('Biologische Entfettung') | 353 |
| C.4.2.5 | Verwertung von ölhaltigen Schlämmen und Konzentraten | 355 |
| C.4.2.6 | Reduzierung von Einschleppungen in Säurebäder | 355 |
| C.4.3 | Beizen und Entzinken | 356 |
| C.4.3.1 | Optimierung des Badbetriebes und der Kontrolle | 356 |
| C.4.3.2 | Minimierung der Menge verbrauchter Beizlösung durch den Einsatz von Beizinhibitoren | 356 |
| C.4.3.3 | Aktiviertes Beizen | 357 |
| C.4.3.4 | HCl-Rückgewinnung aus verbrauchten Beizbädern | 359 |
| C.4.3.5 | Externe Regenerierung von verbrauchtem HCl-Beizbad | 361 |
| C.4.3.6 | Getrennte Säurewirtschaft / Getrenntes Beizen und Entzinken | 361 |
| C.4.3.7 | Reduzierung des Zink-Eisen-Verhältnisses | 362 |
| C.4.3.8 | Rückgewinnung von verbrauchter Mischsäure durch Lösemittelextraktion | 362 |
| C.4.3.9 | Wiederverwendung von verbrauchter Mischsäure | 365 |
| C.4.3.10 | Neutralisation von verbrauchter Säure | 367 |
| C.4.3.11 | Betriebsbandbreite für Säurebäder | 367 |
| C.4.3.12 | Erfassung und Abscheidung der Emissionen aus Beiztanks | 367 |
| C.4.3.13 | Geschlossene Vorbehandlungssektion (Entfetten/Beizen)/ Luftabsaugung und Abscheidung | 368 |
| C.4.4 | Spülen | 368 |
| C.4.4.1 | Installation von Spülbädern/Standspülen | 368 |
| C.4.4.2 | Spülkaskade | 369 |
| C.4.5 | Fluxen | 371 |
| C.4.5.1 | Instandhaltung des Bades | 371 |
| C.4.5.2 | Entfernung von Eisen aus dem Flussmittelbad durch Belüftung und Fällung von Eisen | 371 |
| C.4.5.3 | Entfernung von Eisen aus dem Flussmittelbad durch Oxidation mit H ₂ O ₂ | 372 |
| C.4.5.4 | Entfernung von Eisen aus dem Flussmittelbad durch elektrolytische Oxidation | 375 |

| | | |
|----------|---|-----|
| C.4.5.5 | Entfernung von Eisen aus dem Flussmittelbad durch Ionenaustauschkolonnen | 376 |
| C.4.5.6 | Wiederverwertung /Regenerierung von verbrauchtem Flussmittel-bad (extern) | 377 |
| C.4.6 | Schmelztauchbeschichtung (Feuerverzinken)..... | 377 |
| C.4.6.1 | Geschlossene Verzinkungskessel | 377 |
| C.4.6.2 | Randabsaugung bei Verzinkungskesseln | 379 |
| C.4.6.3 | Raucharmer Flussmittel | 381 |
| C.4.6.4 | Wiederverwertung von Filterstaub | 382 |
| C.4.6.5 | Reduzierung des Hartzinkanfalls..... | 383 |
| C.4.6.6 | Reduzierung von Spritzern | 383 |
| C.4.6.7 | Wiederverwertung von Zinkasche | 383 |
| C.4.6.8 | Wärmerückgewinnung bei der Feuerung des Verzinkungskessels | 384 |
| C.4.6.9 | Wirkungsgrad der Kesselfeuerung/Kontrolle..... | 385 |
| C.4.6.10 | Erfassung/Behandlung von Emissionen aus der Endbearbeitung von Rohren..... | 386 |
| C.5. | Beste verfügbare Techniken für diskontinuierliche Feuerverzinkereien | 387 |
| C.6. | Emerging Techniques for Batch Galvanizing..... | 391 |
| C.7. | Abschliessende Bemerkungen | 393 |

List of figures

| | |
|--|-----|
| Figure C.2-1: Typical process flow for a general galvanizing plant..... | 335 |
| Figure C.2-2: Principle of tube galvanizing..... | 336 |
| Figure C.3-1: Material flow sheet for general galvanizing plants..... | 343 |
| Bild C.4-1: Fließschema für biologische Entfettung (Beispiel CAMEX)..... | 354 |
| Bild C.4-2: Fließschema für aktiviertes Beizen | 358 |
| Bild C.4-3: Beispiel eines Fließschemas für Rückgewinnung von HCl durch Verdampfungs- Verfahren in einer Feuerverzinkerei basierend auf [Cullivan-IG-97]..... | 360 |
| Bild C.4-4: Massenbilanz für Rückgewinnung mittels Verdampfungsverfahren (Beispiel) | 360 |
| Bild C.4-5: Schema des Lösemittelextraktionsverfahrens | 363 |
| Bild C.4-6: Fließschema für die Entfernung von Zink aus Beizbädern | 366 |
| Bild C.4-7: Kaskadenspülung in einer Feuerverzinkerei | 370 |
| Bild C.4-8: Stationäre Einhausung..... | 377 |
| Bild C.4-9: Bewegliche Einhausung mit vertikal beweglichen Seitenwänden | 378 |
| Bild C.4-10: Zweiseitige Randabsaugung mit Hilfseinrichtungen | 380 |

List of tables

| | |
|--|-----|
| Table C.1-1: Distribution of galvanizing plants in the EU | 333 |
| Table C.1-2: Market segmentation for Galvanized Steel | 333 |
| Table C.3-1: Consumption and emissions from degreasing activities..... | 345 |
| Table C.3-2: Composition ranges of spent pickle baths | 346 |
| Table C.3-3: Consumption and emissions from pickling | 346 |
| Table C.3-4: Composition range of spent stripping baths | 347 |
| Table C.3-5: Consumption and emissions from stripping | 347 |
| Table C.3-6: Consumption and emissions from fluxing..... | 348 |
| Table C.3-7: Consumption and emissions from the zinc kettle | 350 |
| Tabelle C.4-1: Typische spezifische Verbräuche/Produktion und Kosten/Einsparungen für Flussmittelregeneration | 374 |
| Tabelle C.4-2: Zusammenfassung der Einsparungen und Kosten..... | 375 |
| Tabelle C.4-3: Emissionskonzentration bei Verzinkungskesseln..... | 379 |
| Tabelle C.4-4: Emissionskonzentration bei Verzinkungskesseln..... | 379 |
| Tabelle C.4-5: Beispiele von Emissionen..... | 381 |
| Tabelle C.4-6: Emissionsvergleich von herkömmlichen und raucharmen Flussmitteln..... | 382 |

C.1. GENERAL INFORMATION ON BATCH GALVANIZING

General galvanizing is a service industry, offering the application of zinc coating corrosion protection to steel fabricators or the users of fabricated steel products. The sector operates with short lead times and short order books to give enhanced service to customers. Distribution issues are important, and so plants are located close to market concentrations. Consequently, the industry consists of a relatively large number of plants, servicing regional markets in order to minimize distribution costs and increase economic efficiency. Only a few 'niche' operators are prepared to transport certain classes of fabrication for longer distances in order to exploit their special expertise or plant capability. Opportunities for these specialist operators are limited.

About 600 galvanizing plants with more than 30000 employees are distributed throughout the EU, as shown in Table C.2-1.

| Member State | Number of plants in 1997 | Steel Galvanized [t/a] |
|----------------------------|--------------------------|------------------------|
| Austria | 17 | 132916 |
| Belgium | 22 | 263268 |
| Denmark | 17 | 122500 |
| Finland | 19 | 73360 |
| France | 69 | 690105 |
| Germany | 185 | 1428610 |
| Greece | 4 | n.a |
| Italy | 74 | 810716 |
| Luxembourg | 1 | n.a. |
| Netherlands | 21 | 242717 |
| Portugal | 9 | 42368 |
| Spain | 35 | 314509 |
| Sweden | 34 | 120000 |
| United Kingdom (+ Ireland) | 88 | 738928 |
| Total: | 595 | 4979997 |

Note: Source of data [EGGA5/98], [EGGA/99]

Table C.1-1: Distribution of galvanizing plants in the EU

The zinc consumption of the EU galvanizing industry (excluding Greece and Luxembourg) in 1997 was 381188 t. The main galvanizing countries are Germany with of 27.5 % of the production, Italy with 15.6 %, UK/Ireland with 14.2 % and France with 13.3 %. [EGGA/99]

In recent years the markets for galvanized steel have grown more rapidly than previously. The share of total market accounted for by various market sectors is shown in Table C.2-2.

| Market | Tonnage [t] | Percentage [%] |
|-----------------------------|----------------|----------------|
| Construction | 2022886 | 39.0 |
| Infrastructure and highways | 832634 | 16.1 |
| Power transmission | 531042 | 10.2 |
| Agriculture | 524586 | 10.1 |
| Transport | 308786 | 6.0 |
| Fasteners | 254056 | 4.9 |
| Other | 712264 | 13.7 |
| Total | 5186254 | 100.0 |

Note: Source of data [EGGA/99];

Table C.1-2: Market segmentation for Galvanized Steel

Industry turnover is estimated at EUR 1800 million per year. The capacities of the most economic operating units are related to the size of the steel fabrications to be treated and to the

demand in the accessible market. Most companies in the sector are small or medium sized enterprises financed by private capital. Integration into the zinc production or steel fabrication industry is very unlikely. About half of the European capacity is in the hands of businesses that own one or two plants. Larger companies, owing up to 20 plants, have emerged in some Member States. Even so, the assets of these groups are widely distributed in order to service regional markets and the opportunity for concentration of productive capacity is limited. [EGGA5/98]

In recent years the cost of entry has risen, reflecting greater capital intensity arising from use of improved technology and increased environmental control. This has discouraged the entry of poor quality, short life operators. On the other hand, the sector is highly competitive as to price and quality of service. [EGGA5/98]

In general, the sector enjoys reasonable economic success but it is occasionally subject to price pressures because of over-capacities in some markets and variations in the price of zinc.

A significant part of recent investment has been spent on emission control measures. The hot dip galvanizing process gives rise to zinc-containing waste/by-products such as zinc skimmings and dross. These are recycled as raw material to the secondary zinc industry for the recovery of the valuable zinc. Aqueous process streams which contain zinc are either treated on-site for the extraction of metals before the aqueous stream is discarded, or aqueous blow down is removed from site by specialist contractors for further recovery treatment. [EGGA5/98]

C.2. APPLIED PROCESSES AND TECHNIQUES IN BATCH GALVANIZING

C.2.1 Batch Hot Dip Coating Overview

Hot dip galvanizing is a corrosion protection process in which iron and steel fabrications are protected from corrosion by coating them with zinc. Prevalent in batch hot dip galvanizing is job galvanizing - also referred to as general galvanizing - in which a great variety of input materials is treated for different customers. Size, amount and nature of the inputs can differ significantly. The galvanizing of pipes or tubes, which is carried out in semi- or fully-automatic special galvanizing plants, is usually not covered by the term job galvanizing.

The items to be coated in batch galvanizing plants are steel fabrications, such as nails, screws and other very small items; lattice grates, construction parts, structural components, light poles and many more. Tubes are sometimes also galvanized in conventional batch coating plants. Galvanized steel is used in construction, transport, agriculture, power transmission and everywhere that good corrosion protection and long life are essential. [EGGA5/98]

Figure C.3-1 shows the sequence of operations in a batch galvanizing, which usually comprises the following process steps:

- Degreasing.
- Pickling.
- Fluxing.
- Galvanizing (melt metal coating).
- Finishing.

A galvanizing plant essentially consists of a series of treatment or process baths. The steel is moved between tanks and dipped into the baths by overhead cranes.

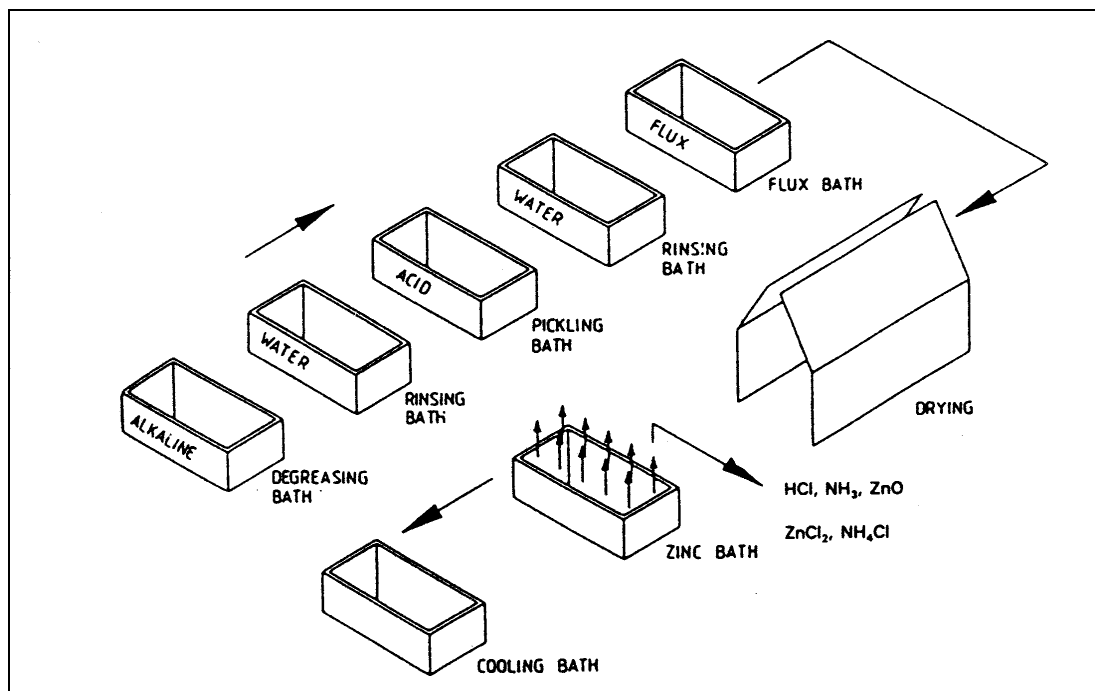


Figure C.2-1: Typical process flow for a general galvanizing plant [Galva94-1]

There are two basic plant layouts, distinguished by the design of the pre-treatment section: open- and closed pre-treatment.

Galvanizing plants with open pre-treatment locate pre-treatment vats and the other process operations in one bay. In these cases pickling baths are operated at room temperature to avoid air emissions (acid fume) and the associated corrosion of installations.

Galvanizing plants with dedicated, tightly enclosed pre-treatment sections are designed to operate pickling baths at elevated temperatures and thus reduce the number of pickling vats and the pickling time. Fume generated from the acid vats is collected and, in some cases, cleaned by suitable abatement devices.

For some special applications the galvanizing bath can be operated at elevated temperature using ceramic lined kettles instead of steel kettles; this process variation is referred to as 'high temperature galvanizing'.

Installations for tube galvanizing represent a special type of galvanizing plant, in which tubes are quasi-continuously coated. The handling of tubes in these plants is partly or fully automated. Figure C.3-2 shows the dipping principle of such plants.

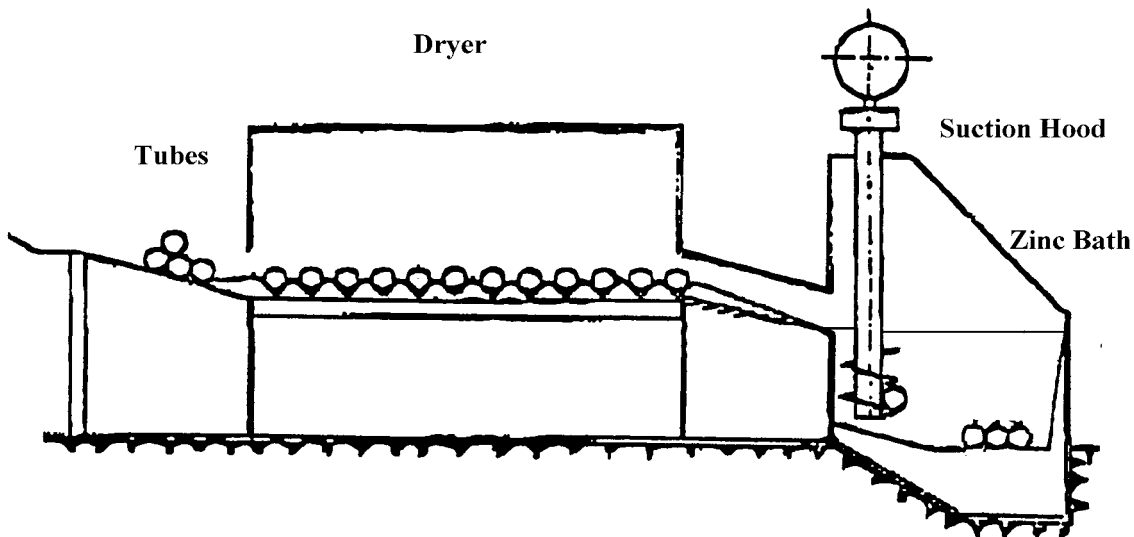


Figure C.2-2: Principle of tube galvanizing
[Welzel]

The principal pre-treatment steps are the same as for general galvanizing, but following the coating the excess zinc is removed from the outside of the tubes by blowing with compressed air. The excess zinc on the inside is removed by watersteam pressure pulse.

Although the basic technological principles have remained unchanged over the past 150 years, some developments have taken place mainly to improve the coating quality of reactive steels or small parts. Research has been done on adding V and Ti to the molten zinc bath and on developing a zinc-tin coating. Technigalva, with the addition of approximately 0.03 to 0.08 % Ni to the zinc bath, has been applied for some time now at full industrial scale. Zinkopal, in which a zinc-aluminium coating for small parts is used, was developed in Germany, where one plant is in operation. [Galva-97-1], [Com EGGA]

C.2.2 Raw Material Handling

Zinc is received in bulk form and stored close to the galvanizing process. Chemicals, principally 28 % HCl, an input to the pickling process, are received in plastic or glass containers or by road tanker, and are stored according to manufacturers' directions. Other agents, such as mist suppressants and degreasing fluids, are similarly received in drums and stored according to manufacturers' directions. Materials for processing, consisting of a wide variety of steel fabrications, are received on site, usually by road haulage, and are unloaded by forklift truck or crane. [EGGA5/98]

C.2.3 Preparation of the Input

Steel fabrications are inspected to ensure they are suitable for galvanizing. Iron and steel castings and some threaded components are abrasive blast cleaned before pickling. To handle fabrications throughout the galvanizing process they are attached to jigs or strongbacks by means of hooks or steel wire. Fasteners and other small components are loaded into perforated baskets, which are attached to the jigs. [EGGA5/98]

C.2.4 Degreasing

To guarantee satisfactory galvanizing and to enhance the performance of filtering separators, a degreasing step is used to remove traces of coolants and lubricants from the fabricated steel. This is commonly done using **alkaline degreasing** baths. These baths contain surfactants, which remove oil and grease from the metal surface by emulsifying. The resulting unstable emulsions float on the surface of the bath and can be removed by gravitational separators, skimmers, micro- or ultrafiltration etc.

Concentration, bath temperature and immersion time of the work-pieces determine the efficiency of the degreasing baths. The normal temperature range for indirectly heated degreasing baths is 30 - 70 °C, although in some cases hot degreasing is applied at a temperature of about 85 °C. The baths consists of a sodium-hydroxide solution (1 - 10 %) plus other alkaline reagents, such as soda, sodium silicate, condensed alkaline phosphates and borax, and specific surfactants, emulsifying agents and dispersion agents.

An alternative method is **acidic degreasing**. Degreasing baths consist of diluted, strong inorganic acids, like hydrochloric acid and/or phosphoric acid with additives. Acidic degreasing agents usually form stable oil emulsions which obstruct bath maintenance measures such as skimming, separating, centrifuging or ultrafiltration. [ABAG]

When degreasing is skipped or when insufficiently degreased work-pieces enter the process flow, there is a risk of organic pollutants being carried over to subsequent process steps, possibly leading to organic pollution in the flux fume arising from the galvanizing kettle during dipping. Organic pollutants in the waste gas lead to operational problems with filtering precipitators (clogging etc.) and make the recycling of precipitated dusts difficult or even impossible. [EGGA5/98], [ABAG]

Degreasing may only be omitted if the input material is oil-free, which is the exception rather than the rule in batch galvanizing.

After degreasing, rinsing is necessary to prevent carry-over of degreasing agents which would shorten the life of pickling baths and reduce the re-usability of the bath.

C.2.5 Pickling

To remove casting skin, roll skin, grid or scale the items are pickled in diluted hydrochloric acid. Therefore a galvanizing plant usually comprises a series of pickling baths with different acid concentrations ranging from 2 - 16 %, normally 12 – 16 % when freshly prepared. To prevent excessive pickling of steel items, especially in pickling high tensile steels, and to protect the steel pickling vats, pickling inhibitors (e.g. hexamethylenetetramine) are added to the bath. [EGGA5/98], [ABAG], [Com EGGA]

During operation the iron content of the pickling bath increases, while the amount of free acid decreases, making it necessary to top up the bath occasionally by adding fresh acid. Iron-(II)-chloride has a limited solubility in HCl. When this maximum is reached, pickling becomes impossible, but usually the pickling bath has to be replaced even sooner at lower FeCl₂ concentrations. Discarding concentrations of 170 g FeCl₂/l (=75 g Fe²⁺/l) and 100 to 120 g Fe/l have been reported. [EGGA5/98], [ABAG], [Com EGGA], [Com DK]

Raising the temperature of the pickling bath can enable its use at relatively high concentrations of FeCl₂, e.g. 175 to 200 g/l with the bath at 35° C, with some increase in emissions. [Com2 EGGA]

Operators sometimes degrease articles with less heavy deposits of oil in the pickle tank. This practice may lead to an increased pickling time, greater volumes in discarded pickling bath per tonne of product and increased consumption of zinc. This practice cannot be considered as environmentally friendly.

Pickling in plants with open pre-treatment is usually done at ambient air temperature; plants with an enclosed pre-treatment sometimes operate with higher acid temperatures. Gaseous emissions of the pickling agent can arise from the pickling baths, depending on concentration and temperature of the bath, and from the pickled items. Hydrogen vesicles formed during the pickling process can also contain acid droplets. [EGGA5/98], [VDI-RL 2579]

C.2.6 Stripping

Sometimes it is necessary to clean the suspension devices of zinc coatings, to remove faulty coatings from steel fabrications or to de-zinc fabrications whose coatings have to be renewed. This is commonly done by dipping in diluted pickle acid.

When pickling and stripping are carried out in the same treatment vat, pickle liquors are created which contain iron- and zinc chloride. Some galvanizers operate separate pickling and stripping baths because in their technical and economic environment, this favours recycling of the zinc contained in them. Spent stripping liquor can be either treated on site for zinc recovery or sent off-site to a contractor for zinc recovery.

In some cases spent stripping liquor is sent for neutralisation and disposal by external contractors. [Com2 Wedge]

C.2.7 Rinsing

Rinsing is a very important step in the galvanizing process as it prolongs the life of subsequent treatment baths, reduces the generation of waste and increases the re-usability of by-products. After degreasing and pickling the fabricated steel is therefore rinsed/dipped in water baths, which are sometimes heated.

Carry-over of solution between baths depends on the type of work (i.e. its capacity for fluid retention) and the way in which it is handled, especially the drainage time permitted above a

bath before the work is moved. The quantity of liquid carried-over can vary between 5 and 20 l/t black steel. Carry-over of degreasing solution into the pickling baths eventually leads to neutralisation of the bath; carry-over of acids and iron salts from pickling into the flux baths and further to the galvanizing pot would increase both the generation of hard zinc (dross) and the consumption of zinc. A carry-over of 1 g of iron results in about 25 g of hard zinc. [Com EGGA], [ABAG], [Com2 EGGA]

Water from rinsing can be used to prepare fresh pickling or degreasing baths as a way of recycling water and minimising aqueous blowdown.

C.2.8 Fluxing

The purpose of fluxing is to enable liquid zinc to wet the surface of the steel, a necessary prerequisite for the galvanizing reaction, and with ammonium chloride-containing fluxes, to provide additional pickling (cleaning of the surface) during hot dipping. At temperatures of above 200 °C the ammonium chloride in the flux decomposes into NH_3 and HCl , which results in an additional pickling effect. [EGGA5/98], [ABAG]

Fluxing is carried out in two different ways: dry and wet.

In **dry fluxing**, the steel is immersed in a fluxing bath, usually an aqueous solution of zinc chloride and ammonium chloride, typically maintained at 40 - 80 °C. Cold fluxing is possible but reduces the potential for air-drying of the work after removal from the flux bath. Typical bath characteristics are:

ZnCl₂ 150 - 300 g/l
 NH₄Cl 150 - 300 g/l
 Density: 1.15 – 1.30 g/ml
 Dissolved iron: < 2 g/l

The pH-value of flux baths is normally adjusted to approximately 4.5 to secure precipitation of iron ions as iron(III)-hydroxide; but the pH of flux baths may be in the range of 1 to 5.0.

The total concentration of flux salt (sum of zinc chloride and ammonium chloride) and the ratio of the zinc chloride to ammonium chloride are both very important. Ammonium chloride in a typical good flux often accounts for 40 – 60 % of the total flux salt. [Com DK]

Ammonium chloride provides quick drying and better removal of iron oxides from the surfaces of the items, but also causes more fume, ash and dross formation during the coating process. When the pre-treatment of the workpieces is insufficient, more ammonium chloride is required. Zinc chloride prevents oxidation of the work-piece surfaces. This is particularly important when the drying time is long. Altogether, the optimum flux concentration and composition must be adjusted to the particular circumstances. [Com DK]

The iron content of the flux bath is extremely important for process control, economy and environment. A high concentration of iron in the flux (originating from drag-out from the pickling bath) will also influence the quality of the zinc coating. Iron carry-over from the flux bath to the zinc kettle will generate dross and may also increase the final thickness of the zinc layer for many steel grades. [Com DK]

To reduce the environmental impact of ammonium chloride during dipping, some galvanizers have changed to 'smoke-reduced' fluxes in which ammonium chloride has partly or completely been substituted by potassium chloride. [ABAG]

After withdrawing the work-pieces from the flux bath, some of the water from the adhering fluxing fluid evaporates. The extent of evaporation depends on the temperature of the flux bath and, if the bath is hot, the rate of removal of work from the bath (slower removal gives more evaporation). Further drying is sometimes achieved in dedicated drying. Exhaust gases from the

galvanizing kettle can sometimes be a useful indirect source of heat to such a drying unit, although ancillary burners are often also used. Drying of the work helps reduce splashing and ejection of metal from the zinc bath as the work is dipped, a benefit which is increased if the work retains heat after leaving the dryer, i.e. if preheat is applied. [Com2 EGGA]

A small number of galvanizing works, especially those with exceptionally demanding fluxing requirements for intricate parts, operate an alternative process, called **wet fluxing**. In this process the fluxing agents flow as a layer of molten salt on the surface of the galvanizing bath. Steel parts to be galvanized are passed through the flux layer into the zinc bath. Then the molten salt layer is drawn back from the surface by means of a rake to allow the steel parts to be withdrawn from the galvanizing bath without further contact with the flux. [EGGA5/98]

C.2.9 Hot Dipping

The fluxed steel fabrications are slowly lowered into a bath of molten zinc. With very long items, which do not fit in the kettle, double dipping has to be applied to cover the whole surface. The steel reacts with the zinc to form a coating consisting of a series of zinc-iron alloy layers topped by a layer of pure zinc when the parts are withdrawn from the bath. The period of immersion varies from several minutes for relatively light steelwork up to 30 minutes for the heaviest structural parts. [EGGA5/98]

The molten zinc has a temperature of 440 - 475 °C. Kettle dimensions vary greatly, depending on the market served and the type of fabrication treated. Typical dimensions are 7 m long by 1.4 m wide by 2.6 m deep, but kettles as long as 20m and as deep as 4 m are in use. The kettle, enclosed by the furnace casing, is installed in a pit or at floor level with access platforms. The kettle is normally heated externally, commonly by gas or oil-fired burners. Heating by immersion burners or by canopy heaters is used when the zinc temperature is above about 460°C (and a steel kettle cannot be used) or where there is insufficient kettle wall surface to transfer heat into the melt. Where economically viable, electrical heating is used, usually via radiation from the sides or top, occasionally also by induction or resistance. [EGGA5/98], [Com2 EGGA], [Com2 Fin]

The zinc bath usually also contains very small amounts of other metals, which either are impurities of the zinc input or are added as alloying elements. A typical bath composition is:

- Zinc 98.9 wt-%
- Lead 1.0 wt-%
- Iron 0.03 wt-%
- Aluminium 0.002 wt-%
- Cadmium 0.02 wt-%
- Traces of other metals (e.g. tin, copper)

Aluminium and lead are added because of their influence on the thickness and the appearance of the coating. The addition of lead (from 0.1 to 0.15 per cent) has an influence on the physical properties of zinc, especially viscosity and surface tension. It helps to wet the steel before galvanizing and the zinc to flow from the surface after galvanizing. Lead can also be used to protect the kettle. In this case the molten zinc floats on a layer of molten lead on the bottom of the kettle. The thickness of the kettle's steel walls is measured on a regular basis to prevent breaking. [ABAG], [Com2 EGGA]

Where steel kettles are used, it is important that the kettle material (typically low-carbon steel with minimal additions of reactive elements such as silicon) is correctly chosen so as to reduce the effect of zinc attack, and that it is manufactured to withstand the high hydrostatic loads and thermal stresses generated during heat-up to operating temperature. Steel kettles internally clad to resist zinc attack can be obtained, but are significantly more expensive. [Com2 EGGA]

A small number of plants carry out 'high temperature galvanizing' using refractory lined vessels, which allow the zinc bath to be operated at higher temperatures, usually about 530 °C. This process is required to treat certain classes of steel (steel grades) and specific types of components. [EGGA5/98]

Ammonium chloride, a component of the flux agent, has a sublimation temperature below the zinc bath temperature, and this, together with the other reactions taking place, cause fumes to be generated during hot dipping. Galvanizing kettles are generally contained in a vented enclosure or ventilated by a lip extraction system. Commonly, the ventilation air is cleaned in bag filters and the precipitated dust is shipped off-site for recovery of valuable substances, namely flux agent. In some cases the precipitated dust is sent for landfill [Com2 Wedge] Some operators apply venturi scrubbers and use the scrubber blowdown for flux solution make-up. [EGGA5/98], [Com2 EGGA]

Reactions of zinc with steel, either from the fabrications that are being galvanized or from the kettle itself, lead to a build-up of zinc-iron alloy in the bath, which is known as hard zinc or dross. Dross can adhere to the walls of the bath, but mostly accumulates at the bottom where it is periodically removed using a submerged scoop or grab. Excess dross may interfere with galvanizing and may cause over-heating of an externally-heated kettle. The material removed is returned to the secondary zinc industry for recovery of the zinc content or to the zinc chemicals industry for the manufacture of zinc oxide. [EGGA5/98], [Com EGGA], [Com2 EGGA]

Zinc ash is formed at the surface of the zinc bath due to the reaction of zinc with oxygen in the air and with the flux. The oxidized material is removed and is reused directly in the plant or returned to the secondary zinc industry for recovery. [EGGA5/98], [GE6], [Com2 FIN]

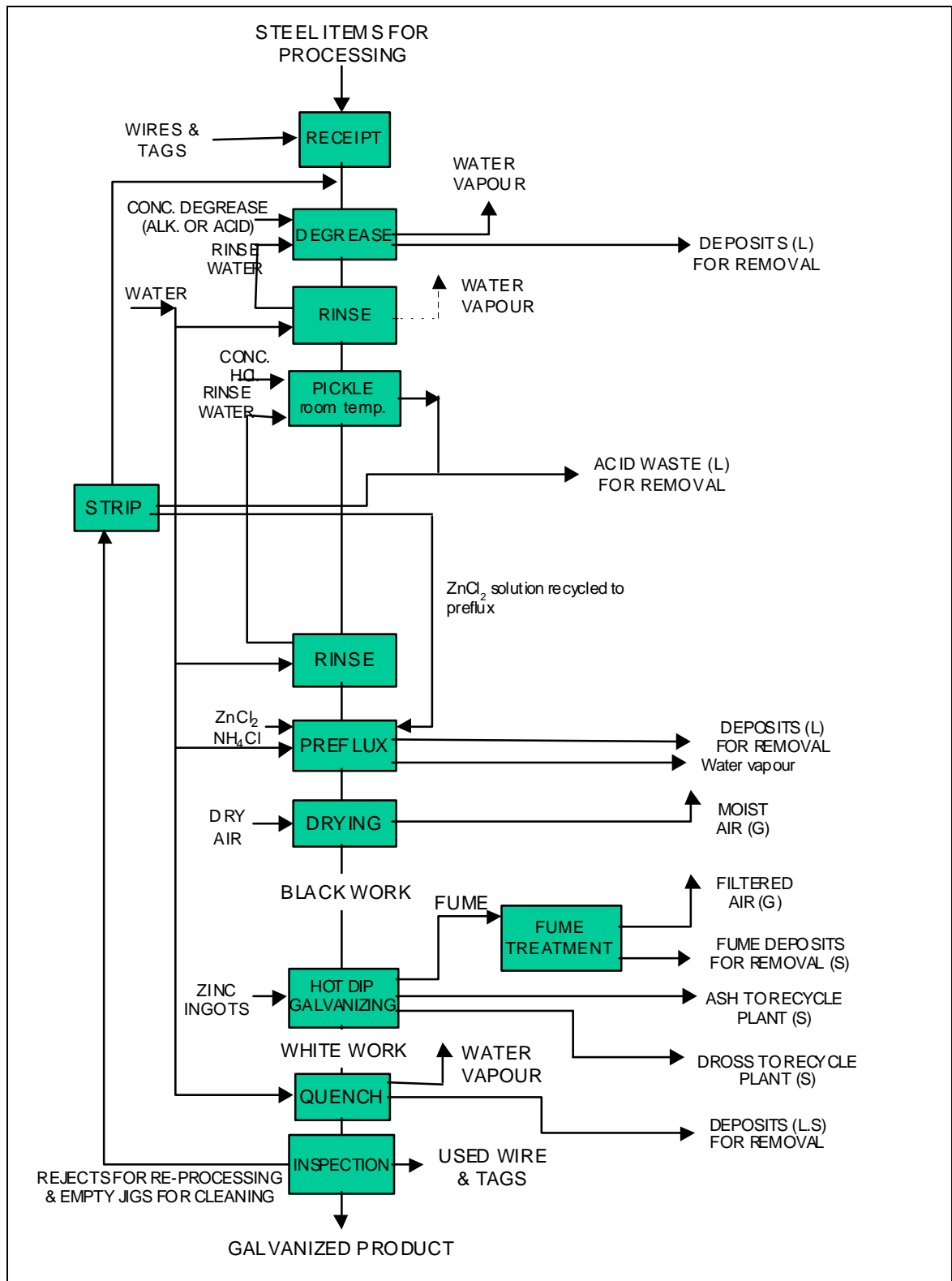
C.2.10 Finishing

Steel fabrications are withdrawn from the zinc bath; excessive zinc is removed by wiping or, in some cases, by rattling. The fabrications are then cooled and inspected. Small surface imperfections are repaired and the fabrications are removed from the jigs and made ready for dispatch. After hot dip coating some steel products are quenched in water to give them special properties. As protection against white rust, the products may be covered with oil emulsions or may be chromated.

In galvanizing fasteners and small components, a perforated steel basket containing the components is immersed in liquid zinc in the usual way. When the basket is withdrawn from the liquid zinc it is placed into a centrifuge system. Excess zinc coating is removed by centrifugal force. The galvanized components are ejected from the basket and cooled, while the basket is returned to the process. Proprietary and custom built systems are known. [Com2 EGGA]

When galvanizing tubes and pipes, the outside is blown-off with compressed air, the inside with steam to remove excess zinc after withdrawal from the zinc bath. During removal of excess zinc with steam, zinc dust is emitted, but the zinc particles can be collected and returned to the zinc baths or be utilized in the secondary zinc industry for zinc recovery. [EGGA5/98], [GE6]

C.3. PRESENT EMISSION AND CONSUMPTION LEVELS IN BATCH GALVANIZING



1) Waste streams denoted: S: solid, L: liquid, G: gas or vapour

2) Inflow to degrease, pickle and preflux include small quantities of inhibitors, surfactants, etc.

Figure C.3-1: Material flow sheet for general galvanizing plants

Many different factors influence the consumption of resources and the emission of pollutants and wastes for general galvanizing plants. Variations between plants are caused by: variations in the nature of the steel inputs such as size, shape and most of all, cleanness; the type of kettle used; the heating devices; the process flow and the degree of regeneration and reuse of materials in the process.

Environmental impacts to be expected from general galvanizing are emissions to air and the generation of waste, in most cases classified as hazardous. Waste water and emissions to water are a declining problem, as it is possible nowadays to run general galvanizing plants almost waste water free. [DK-EPA-93] Finland reported waste water discharge from water baths and floor washing with zinc contents of 5 – 25 mg/l and pH-value of 6 – 10. [Com FIN] Although waste water discharge is only a minor issue, zinc in surface water run off might have to be considered.

Sources of emissions to air are: the pre-treatment section, mainly from pickling operations; the molten zinc surface, especially during the dipping process, and the firing/combustion systems for heating of the zinc kettle or other treatment vats.

Wastes and by-products arising from batch galvanizing are zinc-containing dross and ash as well as spent treatment liquors and sludges from the maintenance of the baths. [DK-EPA-93] During transportation of the fabrications from one treatment bath to the other, fluids (acid, flux etc.) may drop from the work-pieces. This spillage is usually caught by drip pans and can either be recycled or collected as chemical waste.

The overall energy consumption for galvanizing fabricated steel is 300 - 900 kWh per tonne of product with the major part being spent on heating the zinc melt. [DK-EPA-93] The following chapters give more detailed information on consumption of resources and emissions from the characteristic processing steps of general galvanizing.

C.3.1 Degreasing

Degreasing baths are made up of degreasing agents and water. The energy needed for heating the baths to operating temperature is supplied by oil or gas or as electrical energy, depending on local conditions for each individual plant. In many cases the degreasing systems are heated by waste heat recovery and heat exchange.

Degreasing results in chemical waste in the form of discarded baths and sludge. The amount of spent degreasing liquor to be discarded depends on the quantity of steel degreased and the degree of pollution. It correlates with the maximum working lifetime of the degreasing solution, which is usually 1 - 2 years. [ABAG] Other sources report a maximum lifetime of degreasing baths of up to 7 years. [Com EGGA], [Com2 EGGA]

Used alkaline degreasing baths contain sodium hydroxide, carbonates, phosphates, silicates, surfactants and free and emulsified oil and grease. Used acidic degreasing baths contain, apart from free and emulsified oil and grease, diluted hydrochloric and/or phosphoric acid, emulsifiers and corrosion protection inhibitors.

Spent degreasing baths are usually chemically and physically treated by special contractors (disposal companies). The emulsion is split into an oil-rich and an oil-poor phase. The aqueous, low-oil part is further treated, while the oil-rich part has to be disposed according to waste regulations. [ABAG]

| Degreasing agent | 0 - 4 | kg/t | |
|---|--------------------------|-------|----------------------|
| Water | 0 - 20 | l/t | |
| Energy | 0 - 44.6 | kWh/t | |
| Output / Emission Level | | | |
| | Specific Emission | | Concentration |
| Liquor and sludge^{1,2} | 0 - 5.4 | kg/t | |
| Oily sludge³ | 0.16 | kg/t | |
| Discarded degreasing bath | 1 - 2 | kg/t | |
| Note: Source of data [EGGA5/98], [DK-EPA-93] | | | |
| ¹ Contains discarded degreasing bath. | | | |
| ² Typically 30 - 40 % solids. | | | |
| ³ Sludge periodically withdrawn from degreasing bath, single plant data [ABAG] | | | |

Table C.3-1: Consumption and emissions from degreasing activities

C.3.2 Pickling

Pickling baths are set up by diluting HCl, which is usually delivered at a concentration of 28 - 32 % w/w (or approx. 320 – 425 g/l HCl) to working concentration, typically 15 % w/w (or approx. 160 g/l HCl). In some cases pickling inhibitors are added. Average consumption of acid is about 20 kg per tonne product, but it is affected by the quality of the steel input: very low consumption rates (e.g. less than 10 kg/t) can be achieved for clean fabrications as against high consumption rates (up to 40 kg/t) for rusty parts. Pickling baths are usually operated at ambient air temperatures, so no energy is needed for heating. In the case of enclosed pre-treatment pickling, the solution temperature may be up to approximately 40° C. In this case the baths must be heated. Other energy consumptions in the pickling process result from the operation of auxiliary equipment such as pumps and cranes, although this may be considered negligible. [EGGA5/98], [Com2 EGGA]

Hydrogen chloride emissions arise from the pickling baths in different quantities, depending on the temperature and the concentration of the bath. These acid fumes are usually diffuse emissions. Extraction measures (e.g. lip extraction) or flue scrubbing are generally not applied, as general plant ventilation keeps the concentration of HCl in the workplace air below permitted limits [ABAG]. Special cases are plants operating enclosed pre-treatment sections, which sometimes operate with higher acid temperatures. Here the enclosure is extracted and the waste gas is usually scrubbed.

Wastes generated in pickling are spent pickle liquor and sludge. Spent pickle liquor consists of free acid, iron chloride (up to 140 - 170 g Fe/t), zinc chloride, alloying elements of the pickled steel and, sometimes, pickling inhibitors. Where stripping and pickling are done in the same bath, mixed pickle liquor is generated, with high zinc and iron contents. If degreasing is done in the pickling bath, free and emulsified oil and grease are present as well. The average composition of spent pickling baths are given in Table C.4-2.

| | Pickling | Pickling (including stripping) |
|--|--|--------------------------------|
| Iron (as FeCl ₂) ¹ | < 140 g/l | < 140 g/l |
| Zinc | 5 - 10 g/l ² | 20 - 40 g/l |
| HCl (free acid) | 30 - 50 g/l | 30 - 50 g/l |
| Pickle inhibitor | approx. 50 ppm (1 l inhibitor per 20 m ³ pickle liquor) | |
| Oil, grease, surfactants | n.a. (carry-over from degreasing baths) | |

Note: Source of data [ABAG]
¹ Ratio of FeCl₃: FeCl₂ is about 1:50 according to [ABAG], while [Com DK] reports the ratio of FeCl₃: FeCl₂ is < 1:1000.
² Requirements set by recycling companies are usually more stringent.

Table C.3-2: Composition ranges of spent pickle baths

| Input / Consumption Level | | |
|---|-----------------------|---------------------------|
| Hydrochloric acid ¹ | 9.2 – 40 ² | kg/t |
| Inhibitor | 0 - 0.2 | kg/t |
| Water ³ | 0 - 35 | l/t |
| Energy ⁴ | 0 - 25 | kWh/t |
| Output / Emission Level | | |
| | Specific Emission | Concentration |
| Emissions to air: ^a | | |
| Hydrogen chloride | | 0.1 – 5 mg/m ³ |
| Dust | | 1 mg/m ³ |
| Waste acid and sludge ^{5,6,7} | 10 - 40 | l/t |
| Discarded pickle liquor | | |

Note: Source of data [EGGA5/98], except a: [DK-EPA-93]
¹ Consumption refers to 30 % HCl
² [Flem BAT] reports up to 70 kg/t without reference to acid concentration
³ Lower end of the range represents cases in which the acid is delivered in lower concentrations or in end concentration (~ 16 %)
⁴ Energy needed for acid heating in enclosed pre-treatment plants.
⁵ Includes discarded spent pickle bath
⁶ Containing about 140 g Fe/l-spent bath as FeCl₂
⁷ Acid waste reported by DK: 15 – 50 kg/t.[DK-EPA-93]

Table C.3-3: Consumption and emissions from pickling

C.3.3 Stripping

The amount of items to be stripped, rejected galvanized items, suspension devices and fabrications whose coatings need to be renewed, ranges 1 -15 kg/t.

Stripping of workpieces is done using hydrochloric acid baths usually with lower concentrations and reactivity similar to those required for pickling. Some operators use partly spent pickle liquors or use the pickling bath for stripping but, as described later on, this leads to a number of environmental disadvantages.

Stripping operation using hydrochloric acid also generates waste acids, but with a different composition from those originating from pickling. If stripping is carried out in an acidic bath separate from the pickling baths then zinc chloride relatively uncontaminated by iron chloride is generated in the stripping bath. This solution can be recycled to the preflux (zinc ammonium chloride) bath. [Com FIN], [Com2 EGGA]

Iron chloride- and zinc chloride-containing solutions from combined pickling and stripping can be used in the fertilizer industry. Although attention has to be paid to zinc addition to agricultural soils and the fact that statutory limits are not exceeded. [Com FIN], [Com2 UK Galv]

| | Stripping |
|---|--|
| Iron (as FeCl ₂) | < 10 % of zinc content ¹ |
| Zinc (as ZnCl ₂) | 160 - 200 g/l |
| HCl (free acid) | < 10 g/l |
| Pickle inhibitor | approx. 50 ppm (1 l inhibitor per 20 m ³ pickle liquor) |
| Oil, grease, surfactants | n.a. (carry-over from degreasing baths) |
| Note: Source of data [ABAG] | |
| ¹ Required by recycling company, can only be achieved by use of pickle inhibitors. | |

Table C.3-4: Composition range of spent stripping baths

| Input / Consumption Level | | |
|--|--------------------------|----------------------|
| Hydrochloric acid | 0 - 6 | kg/t |
| Water¹ | 0 - 7 | l/t |
| Output / Emission Level | | |
| | Specific Emission | Concentration |
| Spent strip liquor² | 1.2 -15 | kg/t |
| Note: Source of data [EGGA5/98] | | |
| ¹ For adjusting pickle bath concentrations. | | |
| ² Example composition: zinc 200 g/l, iron 130 g/l, 10 g/l [DK-EPA-93] | | |

Table C.3-5: Consumption and emissions from stripping

C.3.4 Fluxing

The flux bath is made up of the flux agent (usually ZnCl₂ x NH₄Cl) and a certain amount of water to yield the right concentration. The flux agent is sometimes formed using KCl in place of some or all of the NH₄Cl. In most cases, energy is needed to heat the flux baths, for which some operators use recovered heat.

Air emissions from fluxing baths are considered negligible, as the bath does not contain volatile compounds and the main emission is water vapour. Waste arising from fluxing operation includes discarded fluxing liquor and sludge. [DK-EPA-93]

Flux baths which are not continuously regenerated increase in acidity and iron content as they are used. They contain (depending on the flux agent) ammonia chloride, zinc chloride and /or potassium chloride. Batch recycling of preflux solution is common practice. In some cases used solution is returned to the preflux producer on a regular basis. [Com EGGA], [Com2 EGGA]

| Input / Consumption Level | |
|--|------------|
| Flux agent | 0 - 3 kg/t |
| Water ¹ | 0 - 20 l/t |
| Energy | kWh/t |
| Output / Emission Level | |
| Spent flux | 1 - 6 kg/t |
| Waste water and sludge ¹ | 0 - 20 l/t |
| Iron hydroxide sludge ² | |
| Note: Source of data [EGGA5/98] | |
| ¹ Lower end of the range refers to wet fluxing. | |
| ² From continuous flux bath regeneration. | |

Table C.3-6: Consumption and emissions from fluxing

Dryers located downstream of the preflux bath consume energy in heating the drying air. Some or all of this energy may be supplied from the flue of the galvanizing furnace. Moist air leaving the dryer to atmosphere (either inside or outside the factory) carries chlorides with it. Surplus preflux solution drips off the work into the dryer where it dries into crystalline form and is periodically removed. Where large fans are used to blow air through dryers they may require significant amounts of electrical energy and may cause noise. [Com2 EGGA]

C.3.5 Rinsing I + II

General galvanizing plants consume 0 to 20 l/t of galvanized steel for rinsing operations, resulting in about the same amount of waste water and sludge. [EGGA5/98]

C.3.6 Hot Dipping

The main raw material input for the dipping process is, of course, the coating metal zinc. The average consumption of zinc for 1 t of galvanized steel is 75 kg. Extreme figures in zinc consumption - high or low - can be attributed to the shape of the fabricated steel and the quality of the coating. Zinc consumption is, of course, proportional to the surface coated and the thickness of the coating. [EGGA5/98]

Gas, oil or electric energy provides the energy necessary for melting the zinc and maintaining the temperature of the zinc bath.

The galvanizing kettle is one of the major sources of emissions to air. During dipping, vapour, gas and particulate pollutants rise from the zinc bath and can be seen as a white cloud. Depending on the fluxes, the emissions comprise extremely fine sublimation and vaporisation products including ions of chlorine, ammonia and zinc, as well as the compounds zinc oxide, zinc chloride and ammonium chloride.

The kind and amount of emissions depend on the consumption of the flux, its composition and additional factors determined by the parts to be galvanized (kind, number, surface area/quality) and their pre-treatment (degreasing, pickling, rinsing, drying). Some sources reported the size of hygroscopic particles to be very small, mostly < 1 micron. While others reported that the average particle size was 30 microns and only about 5 % being < 1 micron [Com2 FIN].

According to some recently completed investigations on the distribution of particle sizes in airborne particulate emissions from the galvanizing bath following dipping of steel, there are no health concerns over particle size and mass of emissions to which galvanizing operators may be exposed during the process of galvanizing. The investigation showed that the personal exposure

monitoring data of the operators is both low in total mass, especially so in the case of 'low - fuming fluxes' or 'smoke reduced fluxes' and that the mass of small particles of less than 1 micron diameter is the same for both normal fluxes and 'low fuming fluxes'. Therefore there are no health concerns between the different flux types and no concerns over the size of the airborne particulate in any event. [Piat 19.9]

Less than 10% of the total mass ,itself less that 1.5 mg/m³ in total, of the particulate is les than 1 micron.

In summary all health concerns are of not an issue.

The amount of dust emitted is closely related to the consumption of flux agent. Some investigations have shown that at a flux consumption of 2 kg/t the dust emission was between 0.2 and 0.3 kg/t, while the emission of dust with a flux consumption of 4 kg/t was approximately 1.2 kg/t of product. The dust concentration in the crude waste gas from dry galvanizing often reaches more than 100 mg/m³. With wet galvanizing the figures are even higher; a typical range is 80 to 180 mg/m³. If, as a result of process upset, the degreasing operation is inefficient, it is possible for oil or grease to enter the zinc bath and be subject to low temperature combustion. In this case the filter dust may contain up to 10 % grease and dioxins may be detected. [ABAG], [DK-EPA-93], [Galva94-1], [Com EGGA]

The waste gas is either treated in fabric filters, resulting in filter dust, or is scrubbed, giving rise to aqueous effluent which is normally treated. In addition to dust, small volumes of gaseous substances such as hydrogen chloride and ammonia are emitted, originating from the decomposition of the flux agent and recombination of ammonium chloride as airborne particulate [Com2 UK Galv]. Furthermore, the combustion of fuels to heat the galvanizing furnace results in emission of combustion products such as CO, CO₂, and NO_x (also, with oil combustion, SO_x). Combustion air fans and burners may produce noise. [DK-EPA-93], [Com2 EGGA]

During dipping, zinc-containing solid by-products such as hard zinc, ash and squirts arise. **Hard zinc** (or **dross**) is enriched in the zinc bath during operation and originates from the galvanized work-pieces, from the vessel walls (reaction product of iron in the steel with the molten zinc) and from reaction of iron salts carried over from pickling and fluxing. Because of its higher density hard zinc collects at the bottom of the kettle from where it is periodically removed. Because of the high zinc content (95 to 98 %) the dross is sold to recycling companies for recovery.

Zinc ash with a lower density, floating on the surface of the galvanizing bath, consists mainly of zinc oxide and zinc chloride, with some aluminium oxide if alloyed to the metal bath. Ash is skimmed off before removing the dipped work-pieces, usually carrying large amounts of zinc out as well. Zinc content is 40 to 90 % and makes it valuable for recycling either directly in the plant by secondary zinc industry. [ABAG], [Com2 Wedge], [Com2 FIN]

From time to time small amounts of metallic zinc are ejected from the kettle, as a result of evaporation of moisture from the surface of the steel. They mostly adhere to the fume extraction equipment (if existing) from which they are removed for recovery of their metallic content. [Com EGGA] **Splashed zinc** can be remelted directly in the galvanizing bath or be sent for recovery off site. It may contain zinc oxide and/or be contaminated by hitting the floor if the kettle is not enclosed. [ABAG]

| Input / Consumption Level | | |
|--|--|---|
| Zinc | 20 – 200 ⁽¹⁾ kg/t | |
| Recovered Zinc (zinc ash) | 0 - 15 kg/t | |
| Energy ⁽²⁾ | 180 - 1000 kWh/t | |
| Output / Emission Level | | |
| | Specific Emission | Concentration |
| Extracted gas from kettle ⁽²⁾ (suction hoods, encapsulation etc.) | 1500 - -12000 ⁽³⁾ m ³ /t | |
| Emissions to air from zinc pot: ^a | | |
| Dust | 40 –600 g/t | 10–100 ⁽⁴⁾ mg/m ³ |
| Zinc | | 2 – 20 ⁽⁵⁾ mg/m ³ |
| Hydrogen chloride | | 1 - 2 mg/m ³ |
| Lead | negligible | |
| Ash | 4 - 25 kg/t | |
| Dross | 5 - 30 kg/t | |
| Combustion gas: (NO _x , CO/CO ₂ , SO ₂) | 500 - 3250 m ³ /t | |
| Filter dust ⁽⁶⁾ | 0.1 - 0.6 kg/t | |
| Note: Source of data [EGGA5/98], except a: [DK-EPA-93] ¹ extremely high Zn consumption maybe referred to galvanizing of very small parts, like bolts. Average: 73.4 kg/t ² usually no abatement techniques applied, discharge via a stack ³ some data from DK state 20000 – 40000 m ³ /t ⁴ Other sources report 1- 3 mg/m ³ [Flatt/Knupp] ⁵ DK reports one example of a manual production line where 60 mg/m ³ of zinc where measured at a volume flow of 1500 m ³ /h. [DK-EPA-93] ⁶ Composition depends on flux agent, but basically it is ammonia chloride, zinc chloride and possibly Al, Fe, and organic compounds | | |

Table C.3-7: Consumption and emissions from the zinc kettle

C.3.7 Finishing

Tube Galvanising

The removal of excess zinc from tube surfaces, by blowing compressed air or watersteam, leads to emissions of zinc and zinc containing dusts. The steam pressure pulse may also be a source of noise. Therefore the zinc blow-off is done into soundproofed collecting containers.

In those cases where quenching of galvanized work-pieces is inevitable, water consumption is up to 10 l/t of galvanized steel. The water is partly evaporated, partly re-used for making up process baths.

C.4. MASSNAHMEN, DIE BEI DER FESTLEGUNG VON BVT FÜR DISKONTINUIERLICHE FEUERVERZINKEREIEN ZU BERÜCKSICHTIGEN SIND

C.4.1 Lagerung und Umschlag von Roh- und Hilfsstoffen

→ Es wurden keine Informationen eingereicht.

C.4.2 Entfettung

C.4.2.1 Minimierung des Öl und Fetteintrags

Beschreibung:

Zur Verminderung des Öl- und Fetteintrags sollte der Verzinker versuchen auf die Kunden dahingehend einzuwirken, dass zu verzinkende Werkstücke möglichst fettfrei oder nur mit geringen Fettanteilen versehen sind. Die Reduktion des Öl-/Fetteintrags ist eine billige, einfache aber effektive Maßnahme, um die Standzeit von Entfettungsbädern zu verlängern und so die anfallenden Abfallmengen (verbrauchtes Bad und ölhaltiger Schlamm) zu reduzieren.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduktion verbrauchter Entfettungslösung.
- Reduzierte Abwasser- und Schlamm-Menge.

Anwendungsbereich:

- Neue und bestehende Anlagen (der Einfluss des Verzinkers auf den Zustand des Einsatzgutes kann bei Auftragsverzinkereien beschränkt sein).

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

C.4.2.2 Optimierung des Badbetriebes

Beschreibung:

Zur Optimierung des Entfettungsvorgangs können allgemeine Maßnahmen zur Kontrolle von Entfettungsbädern durch Überwachung von Parametern, wie Temperatur und Konzentration, eingesetzt werden, um das Entfettungsbad effizient zu nutzen. Darüber hinaus kann der Wirkungsgrad der Entfettung durch Verbesserung des Kontaktes der Flüssigkeit mit der Ware erhöht werden, z.B. durch Bewegen des Verzinkungsgutes, Bewegung des Bades (Rühren) oder durch Ultraschall. Entfettungskaskaden können ebenfalls den Vorgang verbessern und Umweltauswirkungen reduzieren.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduktion verbrauchter Entfettungslösung.
- Reduzierte Abwasser- und Schlamm-Menge.

Anwendungsbereich:

- Neue und bestehende Anlagen.

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

C.4.2.3 Instandhaltung und Reinigung von Entfettungsbäder

Beschreibung: Siehe auch Kapitel D.4.3

Bei alkalischer Entfettung sind die gebildeten Emulsionen instabil. Öle und Fette konglomerieren und bilden eine Schicht, die in ruhigen, strömungsfreien Badzonen an der Oberfläche schwimmt. Hier kann die Ölschicht abgetrennt und durch **Abstreifer**, **Ablaufrinnen** oder **Wehre** usw. entfernt werden. Mit diesen einfachen Maßnahmen, einfach unter Ausnutzung der Schwerkraft (Abtrennzeit: mehrere Stunden), kann die Standzeit von Entfettungsbädern um das 2- bis 4-fache verlängert werden. Der abgezogene Schlamm enthält Öle, Fette, Entfettungsmittel, Zunder, Rost etc. und wird normalerweise deponiert. [ABAG]

Die Abtrennung ist effektiver, wenn Zentrifugen verwendet werden, die Öl und Wasserphasen innerhalb von Sekunden trennen. Sehr kleine Öl- und Fetttropfchen sind einfacher abzuschneiden, die Ölphase enthält nur 5 - 10 % Wasser und ein unerwünschter Austrag von Entfettungsmittel wird vermieden. Die Standzeit des Bades kann so bis auf das 16-fache verlängert werden. [ABAG]

Bei **Mikro- and Ultrafiltration** wird die Entfettungslösung durch Membranen gepumpt (3 - 8 bar), in denen Öl, Fett und verbrauchte Entfettungsmittel aufgrund ihrer Molekülgröße zurückgehalten werden. Zum Schutz der Membranen wird die Lösung vorher in einem Absetzbecken von Feststoffen gereinigt. Mikro- und Ultrafiltration verlängern die Standzeit auf das 10- bis 20-fache. Die Investitionskosten für Mikro-/Ultrafiltrationsanlagen mit ausreichender Kapazität für Stückverzinkereien werden auf 80.000 bis 100.000 DM geschätzt. Die Membranen müssen an die Gegebenheiten des Entfettungsbades angepasst werden (Porengröße) und müssen den jeweiligen Reinigungsanforderungen entsprechen. Durch die in Auftragsverzinkereien üblichen wechselnden Betriebsbedingungen (Schwankungen in Zusammensetzung, Entfettungsmitteln, Ölen, Fetten usw.) kann es zu Betriebsstörungen, wie Verstopfen, Faulung und Beschädigung der Membranen, kommen. [ABAG] Entsprechende Membranen und spezielle Chemie der Bäder müssen noch entwickelt werden, um eine Anwendung in diskontinuierlichen Feuerverzinkereien zu ermöglichen. [Com2 D]

Alle oben beschriebenen Maßnahmen zur Verlängerung der Standzeit von alkalischen Entfettungsbädern können ebenfalls für saure Entfettungsbäder angewendet werden. Aufgrund der Bildung von stabileren Emulsionen ist der Wirkungsgrad geringer. [ABAG]

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduktion verbrauchter Entfettungslösung.

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen.

Medienübergreifende Effekte:

- Erzeugt ölhaltige Schlämme/Konzentrate (siehe auch C.4.2.5).

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

C.4.2.4 Kontinuierliche biologische Reinigung von Entfettungsbädern ('Biologische Entfettung')

Beschreibung:

Öl und Fette, die sich im Entfettungsbad ansammeln, werden durch Mikroorganismen zersetzt. Das Abfallprodukt, ein biologischer Schlamm, wird täglich aus dem Bad entfernt. Die Standzeit des Entfettungsbades ist unbegrenzt, das Bad erzielt jederzeit eine optimale Entfettung. [DK-EPA-93]

Die Entfettungslösung basiert auf Alkali, Phosphaten, Silikaten und nichtionischen und kationenaktiven Tensiden. Ein Konzentrat dieser Chemikalien und Mikroorganismen wird kontinuierlich gemischt. Im Entfettungstank wird Luft zugeführt, um den biologischen Prozess in Gang zu halten. Wasser wird ebenfalls zugegeben, um Verdampfungsverluste auszugleichen, da das Bad auf einer optimalen Betriebstemperatur von 37 °C gehalten wird. Die Lösung aus dem Entfettungstank wird über einen Lamellenabscheider mit ca. 1 m³/h im Kreis geführt. Im Lamellenabscheider wird der angesammelte Schlamm, bestehend aus lebenden und toten Mikroorganismen (Bioschlamm) abgetrennt. Es fallen ca. 10 Liter/Tag an, die über ein Ventil im Boden abgezogen werden. Die Zugabe von Chemikalien erfolgt stromabwärts des Lamellenabscheiders über Dosierungspumpen. Eine genaue Dosierung kann schwierig sein, Überdosierung (überhöhter Verbrauch) ist wahrscheinlich. Die Zudosierung erfolgt automatisch, so dass ein pH-Wert von 9,13 eingehalten wird. [DK-EPA-93]

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierter Abfall (verbrauchtes Entfettungsbad) und damit weniger Schlamm aus der Abwasserbehandlung.

Anwendungsbereich:

- Neue und bestehende Feuerverzinkungsanlage.

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Næstved Varmforzinkning ApS (Erfahrungszeitraum: 6 Jahre) [DK-EPA-93]; Frankreich; Verzinkerei Dieren, NL; 1 oder 2 Anlagen in Deutschland

Technische und wirtschaftliche Betriebsdaten:

Beispiel Næstved Varmforzinkning

Næstved Varmforzinkning hat dieses Verfahren 1987 eingeführt und die Betriebserfahrungen sind sehr positiv (siehe Bild C.4-1). Heute ist die Entfettung viel effizienter und gleichmäßiger als noch zu Zeiten, in denen mit warmer Natronlauge entfettet wurde. Das Ergebnis ist ein schneller Beizvorgang mit weniger Angriff auf das Basismetall. Sowohl der Beizsäureverbrauch als auch die Abfallmengen sind reduziert. Nach dem Beizen sind die Oberflächen glatter und gleichmäßiger. Hierdurch wurde der Zinkverbrauch beim Schmelztauchen selbst verringert. Durch die neue Entfettung konnte der Zinkgehalt im Beizbad von 10 – 15 % auf 4 – 8 % gesenkt werden, was zu wesentlichen Verbesserungen hinsichtlich der Arbeitsplatzbelastung in der Halle geführt hat. Der übliche Säuregeruch ist verschwunden. In der Praxis war der Verbrauch von Camex Bio 104 etwa 6mal so hoch wie ursprünglich erwartet. Ursache hierfür ist wohl eine Überdosierung und ein erhöhter Bedarf aufgrund der stark geölten Teile, die in der Anlage verzinkt werden. Darüber hinaus haben die Teile eine sehr hohe spezifische Oberfläche, was ebenfalls den Chemikalienbedarf pro Tonne Produkt erhöht. Die Anlage selbst ist etwa 3 - 6mal größer als für Næstved Varmgalvanisierung notwendig wäre, aber dies war die kleinste biologische Entfettungsanlage, die von der schwedischen Firma Camex verkauft wird. [DK-EPA-93]

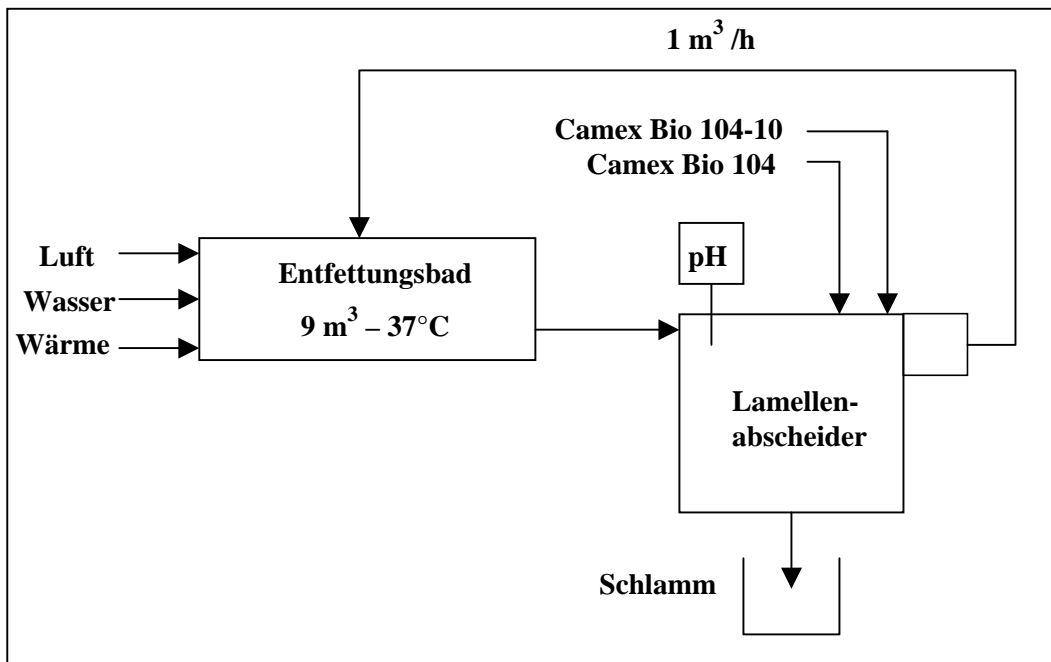


Bild C.4-1: Fließschema für biologische Entfettung (Beispiel CAMEX)
[DK-EPA-93]

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

| | | | |
|---|---|------------|-------------|
| Anlagenkosten (1987) inkl. Installation, aber ohne Entfettungstank: | | DKK | 325000 |
| Betriebskosten: | Camex Bio 104: 1550 kg für DKK 26 | DKK | 40300 |
| | Camex Bio 104 - 10: 100 kg für DKK 26 | DKK | 2600 |
| | 2,5 Tonnen Schlamm für DKK 2440 | <u>DKK</u> | <u>6100</u> |
| | Gesamt pro Jahr, ohne Stunden und Strom | DKK | 49000 |

Es ist schwer die finanziellen Vorteile der Anlage gegenüber dem früheren Verfahren mit warmer Natronlauge zu beziffern. Die Verbräuche an Säure und Zink sind erheblich gesunken und es fällt seit der Umstellung weniger Ausschuss an. Allerdings wurden die Kosten auch durch andere Produkt- und Verfahrensänderungen während der fraglichen Zeit hervorgerufen. Daher ist es schwer zu sagen, welcher Anteil auf die neue Entfettung fällt. [DK-EPA-93]

Beispiel Verzinkerei, Deutschland [ABAG-Bio]

Diese Anlage stellte in der Zeit von Dezember 1994 bis April 1995 von saurer Entfettung auf biologische Entfettung um. Die ursprüngliche Anlage umfasste ein saures Entfettungsbad, bestehend aus verdünnter Phosphorsäure, HCl, Tensiden und Korrosionshemmern, gefolgt von einer Spüle. Die Badqualität wurde durch Entfernen des Öls von der Badoberfläche und Nachschärfen der Säurelösung gesichert. Umgestellt wurde auf alkalische Entfettung, gefolgt von einer Spüle mit biologischer Entfettung. Die berichteten Vorteile der Umstellung waren:

- Reduzierte Beizzeit (20 – 25 %).
- Verbesserte Beizqualität.
- Reduzierter Frischsäureverbrauch.
- Reduzierter Ausschuss.
- Reduzierte Mengen ölhaltigen Schlammes.

Die Investitionskosten für die Verfahrensumstellung (ohne Kosten für Behandlungstanks) wurden mit 181.000 DM für eine Verzinkerei mit einer Kapazität von 10.000 Tonnen pro Jahr angegeben. Der Energieverbrauch (höhere Temperaturen im Entfettungsbad und in der Spüle, Betrieb von Pumpen) und die Mannstunden zum Betrieb der Anlage sind gestiegen. Trotzdem wurde für diese Fallstudie ein Einsparpotential von 250.000 DM berichtet und die Amortisationszeit mit 0,8 Jahren angegeben. [ABAG-Bio]

Motivation für die Implementierung:**Referenzliteratur:** [DK-EPA-93], [ABAG-Bio]**C.4.2.5 Verwertung von ölhaltigen Schlämmen und Konzentraten****Beschreibung:**

Eine Reihe von Verfahren wird angewendet, um ölhaltige Schlämme aus dem Entfettungsbad zu entfernen. Diese Schlämme enthalten Feststoffe und eine Bandbreite von Ölen und Fetten. Je nach Schadstoffbelastung und Brennwert können diese zur Energiegewinnung verbrannt werden. Die ölhaltigen Schlämme werden durch spezielle Firmen einer ordentlichen Deponierung oder einer Verwertung zur Rückgewinnung des Ölanteils zugeführt. In einigen Fällen, wenn der Wassergehalt niedrig ist, kann der Schlamm zur Deckung des Brennstoffbedarfs bei der Erzeugung von Dampf oder zu Erwärmungszwecken verwendet werden. [Com EGGA]

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierung ölhaltigen Abfalls.

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen.

Medienübergreifende Effekte:**Referenzanlagen:****Technische Betriebsdaten:****Wirtschaftliche Betriebsdaten:****Motivation für die Implementierung:****Referenzliteratur:****C.4.2.6 Reduzierung von Einschleppungen in Säurebäder****Beschreibung:**

Die Menge an Lösung, die aus dem Entfettungsbad in den nachfolgenden Beizprozess eingeschleppt wird, kann durch eine ausreichende Abtropfzeit reduziert werden. Noch wirkungsvoller ist die Einführung einer Spülstufe (detailliertere Informationen in Kapitel C.4.4).

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierter Verbrauch von Entfettungslösung.
- Verlängerte Standzeit von Beizbädern, daher reduzierter Säureverbrauch.

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen.

Medienübergreifende Effekte:**Referenzanlagen:****Technische Betriebsdaten:****Wirtschaftliche Betriebsdaten:****Motivation für die Implementierung:****Referenzliteratur:**

C.4.3 Beizen und Entzinken

C.4.3.1 Optimierung des Badbetriebes und der Kontrolle

Beschreibung:

Die Beizwirkung und damit die erforderliche Beizdauer ändern sich mit der Standzeit des Bades. Mit der Zeit steigt die Konzentration an Eisen sehr stark an und weniger freie Säure ist erforderlich, um die anfängliche Beizgeschwindigkeit aufrechtzuhalten. Drastische Änderungen der Beizlösung, z.B. durch Austausch großer Badmengen, könnten zu unbekanntem Beizbedingungen und zur Überbeizung führen.

Sorgfältige Überwachung der Badparameter (Säurekonzentration, Eisengehalt usw.) können helfen, die Betriebsweise des Bades zu optimieren, indem Änderungen frühzeitig aufgezeigt werden und Änderungen im Arbeitsablauf, wie verkürzte Beizzeiten zur Vermeidung von Überbeizung, vorgenommen werden können. Die Entsorgung von verbrauchter Beizlösung und die Zugabe von frischer Säure sollten häufiger, aber in kleineren Mengen erfolgen, um große Schwankungen in den Badparametern zu vermeiden und den Betrieb zu gleichmäßigen.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierter Säureverbrauch.
- Weniger Überbeizen (damit verbunden weniger Abfall).

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen.

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

C.4.3.2 Minimierung der Menge verbrauchter Beizlösung durch den Einsatz von Beizinhibitoren

Beschreibung:

Um Teile des Werkstückes, die bereits metallisch sauber sind, vor Überbeizung zu schützen, werden der Beizlösung Beizinhibitoren (Beizhemmer) zugegeben. Beizhemmer können den Materialverlust um bis zu 98 % reduzieren und den Säureverbrauch verringern. Jedoch können diese organischen Beizhemmer einen negativen Einfluss auf nachfolgende Säure-Recyclingprozesse haben. Der Einsatz von Beizhemmern zur Reduktion des Säureverbrauchs sollte daher sorgfältig überlegt werden. [ABAG]

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierter Säureverbrauch.
- Reduzierter Säureabfall.

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen.

Medienübergreifende Effekte:

- Einige Beizinhibitoren reduzieren die Wiederverwertbarkeit von verbrauchter Säure.

Referenzanlagen:

Weitgehende Mehrheit (> 90 %) aller Feuerverzinker verwenden Beizinhibitoren. [EGGA8/99]

Technische Betriebsdaten:

Geschätzte Reduktion des Säureverbrauchs 10 – 20 %. [EGGA8/99]

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Positiv, Einsparung von Kosten [EGGA7/99]

Motivation für die Implementierung:

- Verbesserte Produktqualität.
- Reduzierte Betriebskosten.

Referenzliteratur:**C.4.3.3 Aktiviertes Beizen****Beschreibung:**

Das Beizen in Salzsäure mit geringem Säureanteil und hohem Eisenanteil wird 'aktiviertes Beizen' genannt. Normalerweise liegt beim Beizen in Salzsäure der Säuregehalt im Bereich 10 - 12 %, um eine vernünftige Beizgeschwindigkeit zu erzielen. Jedoch ist bei diesem Prozentsatz die Bildung von Chlorwasserstoff sehr stark. Bei aktiviertem Beizen kann die Konzentration fast halbiert werden, ohne die Beizgeschwindigkeit negativ zu beeinflussen, vorausgesetzt, dass die Eisenkonzentration im Bereich 120 - 180 g/l und die Temperatur zwischen 20 – 25 °C gehalten wird.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierter Säureverbrauch.

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen.

Medienübergreifende Effekte:**Referenzanlagen:**

FJ Varmforzinkning A/S, (Erfahrungszeitraum: 5 Jahre) [DK-EPA-93]

Technische und wirtschaftliche Betriebsdaten:**Beispiel Ferritslev Jernvarefabrik (FJ)**

Bei Ferritslev Jernvarefabrik (FJ) wird 'aktiviertes Beizen' eingesetzt; außerdem wird das Beizbad nahezu zinkfrei gehalten. Die verbrauchten Beizlösungen können in Fällungsprozessen in der kommunalen Abwasserbehandlungsanlage eingesetzt werden. FJ Varmforzinkning muss lediglich für die Transportkosten aufkommen. [DK-EPA-93]

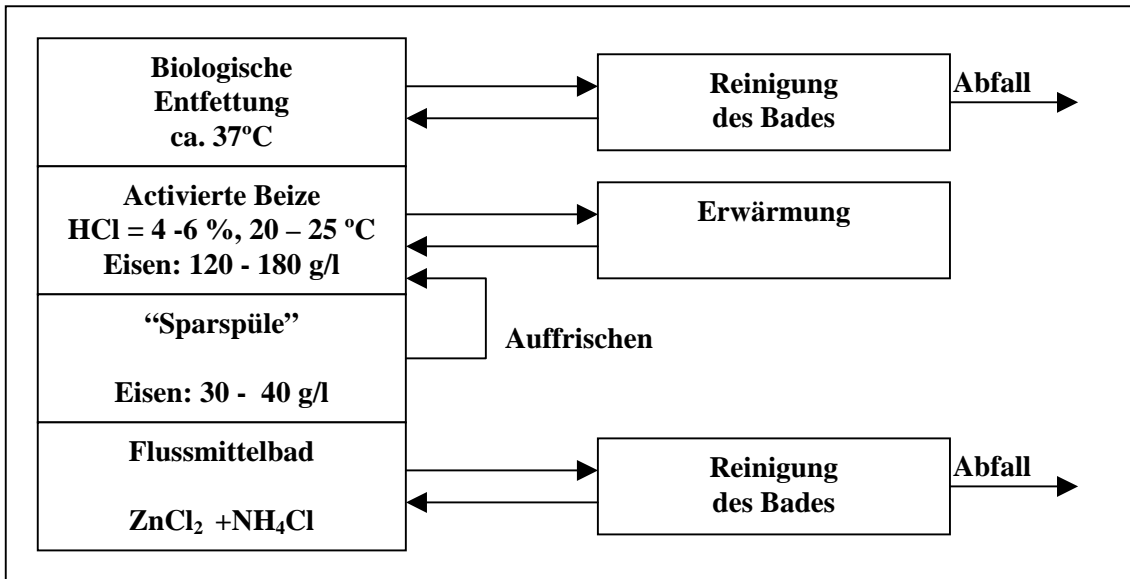


Bild C.4-2: Fließschema für aktiviertes Beizen
[DK-EPA-93]

Nach der biologischen Entfettung werden die Werkstücke direkt in einem aktivierten Beizbad mit 4 - 6 % Salzsäure und einem Eisengehalt von 120 - 180 g/l getaucht. Die Teile hängen an Schwarzstahldraht, der nur ein Mal verwendet wird. So wird verhindert, dass zinkbeschichtete Aufhängungen ins Beizbad getaucht werden. Außerdem werden fehlerhafte Teile, die erneut verzinkt werden müssen, zuerst in einem speziellen Entzinkungssäurebad (4 - 7 % Salzsäure) entzinkt. So wird der Zinkgehalt im Beizbad auf sehr niedrigem Niveau gehalten. [DK-EPA-93]

Die Firma betreibt 4 Beiztanks mit je 100 m³. 10 m³/h aus jedem Tank werden abgepumpt, vermischt und in einem Wärmetauscher erwärmt, bevor sie über ein Verteilersystem in die einzelnen Tanks zurückgepumpt werden. So ist nicht nur für die Erwärmung des Bades, sondern auch für ausreichendes Umwälzen der Flüssigkeit gesorgt. [DK-EPA-93]

Es ist wichtig, zwischen der biologischen Entfettung und dem Beizbad nicht zu spülen. Mitgeschleppte Chemikalien aus der Entfettung dienen in der Beize als Inhibitoren, so wird der Säureangriff auf das Basismetall vermieden. [DK-EPA-93]

Nach dem Beizen wird in einer sog. Sparspüle gespült, die als Ergänzungswasser für das Beizbad dient, wenn sie entsorgt werden muss. Typischerweise hat die Sparspüle einen Eisengehalt von 30 - 40 g/l und reduziert somit erheblich den Eiseneintrag in das Flussmittelbad. [DK-EPA-93]

Die zu entsorgende Entzinkungssäure wird wie üblich an Kommunekemi abgegeben. Zu entsorgende Beizsäure wird an eine Firma abgegeben, die sie als Fällungsmittel in der kommunalen Kläranlage verwendet. Zum Badwechsel werden üblicherweise 20 m³ des Bades abgelassen und durch 10 m³ Salzsäure und 10 m³ aus der Sparspüle ersetzt. [DK-EPA-93]

Die Entstehung von Chlorwasserstoff in der Werkshalle ist so gering, dass auch ohne Absaugung der Gehalt 11 - 20mal unterhalb der vorgeschriebenen Arbeitsplatzgrenzwerte bleibt. Messungen in der Halle zeigten Chlorwasserstoffkonzentrationen von 0,32 - 0,65 mg/m³. Dies sind nur 5 - 9 % des dänischen Grenzwertes von 7 mg/m³.

Da das aktivierte Beizen zur selben Zeit, wie die biologische Entfettung und die Flussmittelregenerierung eingeführt wurde, ist eine genaue Zuordnung der finanziellen Vorteile schwierig. Mit dem neuen Verfahren kann jedoch auf eine Absaugung und eventuelle Abgasreinigung verzichtet werden.

Die Standzeit des Säurebades verlängert sich um etwa 50 % durch aktiviertes Beizen, da ein Auswechseln erst bei einem Eisengehalt von 180 g/l, verglichen mit sonst üblichen 120 g/l, erfolgt. Solange die Beizlösung nicht wesentlich mit Zink belastet ist, ist die Entsorgung relativ preiswert, da lediglich die Transportkosten nach Kemira MiIjø in Esbjerg, wo die Lösung als Fällungsmittel verwertet wird, anfallen. [DK-EPA-93]

Allerdings ist für aktiviertes Beizen ein Heizsystem notwendig, was gegenüber dem herkömmlichen Verfahren zusätzliche Kosten verursacht.

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

C.4.3.4 HCl-Rückgewinnung aus verbrauchten Beizbädern

C.4.3.4.1 Eindampfverfahren zur Rückgewinnung (HCl)

Beschreibung: Siehe Kapitel D.5.9.2

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierter Frischsäureverbrauch, reduzierte Frischsäureproduktion (Ressourcen, Energie)

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen.

Medienübergreifende Effekte:

- Hoher Energieverbrauch. [Com2 D]
- Erzeugung von Eisenchloridlösung (Konzentrat), geeignet für Wiederverwertung?

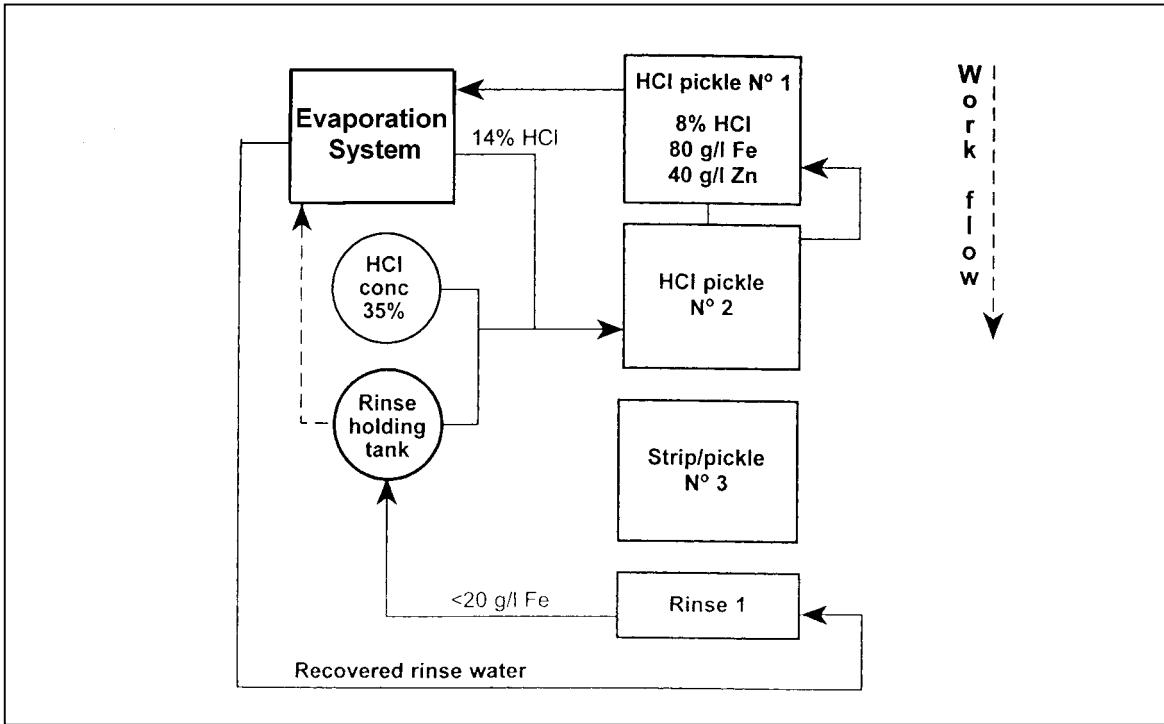
Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Bild C.4-3 und Bild C.4-4 zeigen Beispiele eines Fließschemas und einer Massenbilanz für eine Feuerverzinkerei.

Die zurückgewonnene Säure wird in den Beiztank zurückgeführt. Zusätzliche frische Säure, die dem Beiztank zugegeben wird ersetzt die Verluste durch Entfernung von Eisenchloridlösung und Wasser. Das zurückgewonnene Wasser kann in der Spüle, in der Beize oder im Flussmittelbad verwendet werden. [Cullivan-IG-97]

Der Gesamtenergieverbrauch der Anlage beträgt 230kWh/1000 Liter (behandelte Lösung); die netto Energierückgewinnung ist 150kW durch den Einsatz eines speziellen Wärmetauschers. [Com2 EGGA]



Evaporationsystem = Eindampfsystem
 HCl pickle = HCl-Beize
 Strip/pickle = Entzinkung/Beize
 Rinse = Spüle

Rinse holding tank = Spülwasserauffangtank
 Recovered rinse water = zurückgewonnenes Spülwasser
 Work flow = Arbeitsablauf

Bild C.4-3: Beispiel eines Fließschemas für Rückgewinnung von HCl durch Verdampfungs-Verfahren in einer Feuerverzinkerei basierend auf [Cullivan-IG-97]

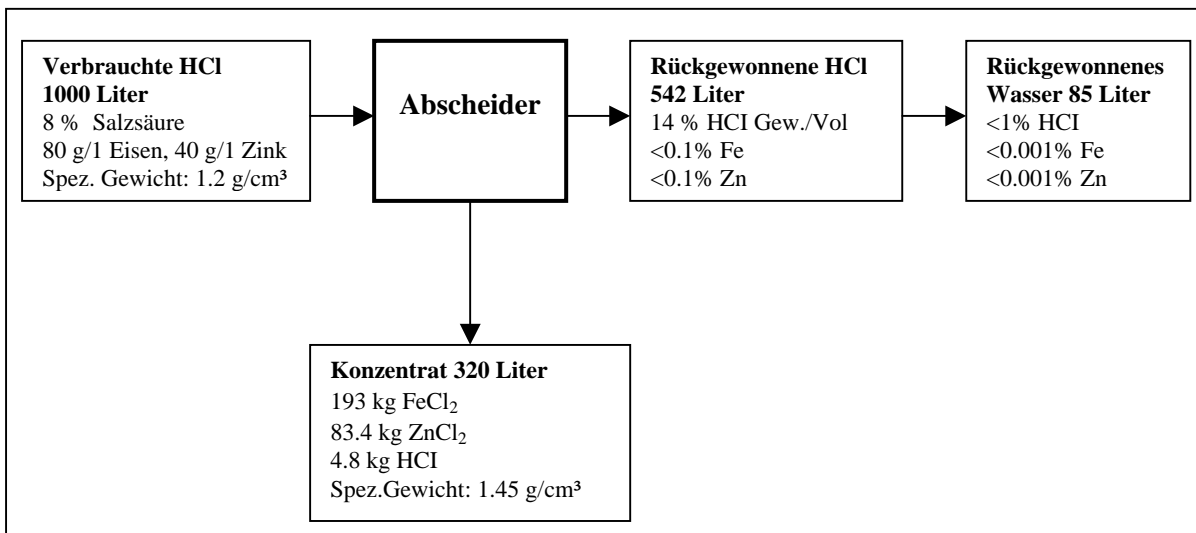


Bild C.4-4: Massenbilanz für Rückgewinnung mittels Verdampfungsverfahren (Beispiel) [Cullivan-IG-97]

Wirtschaftliche Betriebsdaten:
Motivation für die Implementierung:
Referenzliteratur:

C.4.3.5 Externe Regenerierung von verbrauchtem HCl-Beizbad

C.4.3.5.1 Wirbelschichtverfahren und Sprühhöftung

Beschreibung: Siehe Kapitel D.5.10.1

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierter Frischsäureverbrauch.
- Reduzierte Abwasser- und Schlamm-Menge.

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen.

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirbelschichtverfahren und Sprühhöftung sind nur für die HCl-Rückgewinnung bei Lösungen, die Eisen, aber kein Zink enthalten, geeignet. Die Wahrscheinlichkeit von Prozessstörungen, wenn Zink mit dem Einsatzmaterial in den Prozess gelangt, ist sehr hoch. Obwohl einige Quellen einen maximalen Eintrag von 2 - 3g/l Zink für verträglich halten, scheint das Problem von Zink im Einsatzmaterial noch nicht gelöst zu sein. Um Betriebsstörungen durch Zink zu vermeiden, könnte eine Vorbehandlung zur Entfernung des Zinkes vor der Regenerierung nötig sein. Bislang wird Sprühhöftung nicht für die Regenerierung bei diskontinuierlichen Feuerverzinkungsanlagen eingesetzt.

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Diese Prozesse sind in kleinem Maßstab nicht praktikabel und daher in Feuerverzinkereien allgemein nicht anzutreffen. [Com EGGA]

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

C.4.3.6 Getrennte Säurewirtschaft / Getrenntes Beizen und Entzinken

Beschreibung:

Im Allgemeinen sind Mischsäuren mit hohen Gehalten an Eisen und Zink nur sehr schwer wiederzuverwenden oder zu verwerten. Durch das Beizen und Entzinken in getrennten Tanks kann der Zinkgehalt in Eisenbeizen so gering wie möglich gehalten werden. Außerdem sollten Aufhängungen nach Möglichkeit nur ein Mal verwendet werden; bei Mehrfachnutzung sollten die Aufhängungen vorher entzinkt werden. [ABAG]

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierter Abfall.
- Trennung der Abfallströme ermöglicht eine Verwertung.

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen.
- Bei bestehenden Anlagen kann die Anwendung durch Platzprobleme (für zusätzliche Becken) eingeschränkt sein.

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen: Otto, Kreuztal, Deutschland [Com2 D]

Technische Betriebsdaten:

Zur Reduzierung der Abwassermenge wird Abschreckwasser oft beim Ansetzen oder Auffrischen von Beizsäure verwendet. Hierdurch können jedoch große Mengen an Zink in das Beizbad eingetragen

werden. Durch sorgfältiges Säuremanagement können Zinkgehalte von 5 bis 10 g/l in Eisenbeizbädern erzielt werden. [ABAG]

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

C.4.3.7 Reduzierung des Zink-Eisen-Verhältnisses

Beschreibung:

Verbrauchte Beizbäder können bis zu 5 % freie Säure enthalten. Durch Zugabe von Eisenspänen kann die Restsäure in Eisenchlorid umgewandelt werden. In Mischsäuren mit geringen Zinkgehalten können so Zink-Eisen-Verhältnisse erzielt werden, die eine Regenerierung der Mischsäure, z.B. durch Sprühhöftung, ermöglichen. Spuren von Verunreinigungen mit Cadmium, Blei, Silizium und anderen Legierungsmetallen werden abgeschieden und entfernt. ‚Abgeschwächte‘ Säure liefert bei der thermischen Regenerierung normalerweise höhere Qualitäten an Eisenoxiden, die sich leichter verkaufen lassen. [ABAG]

Wesentliche ökologische Vorteile:

Anwendungsbereich:

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen: *In der Praxis nicht angewendet. [EGGA]*

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

C.4.3.7.1 Vorbehandlung zur Verbesserung der Wiederverwertbarkeit

Beschreibung: Siehe Kapitel D.5.9.3 und D.5.9.4

Vorbehandlung durch **Diffusionsdialyse** oder **Retardation**.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierter Abfall.

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen.

Medienübergreifende Effekte:

- Beide Techniken (Diffusionsdialyse und Retardation) erfordern den Einsatz von Wasser und bringen daher zusätzliches Wasser in den Prozess ein. Dies könnte zu Konflikten mit der Zielsetzung ‚abwasserfreie Feuerverzinkerei‘ führen. [Com2 D]

Referenzanlagen: Diffusionsdialyse ist in deutschen Feuerverzinkereien ausprobiert worden. War in diesen Anwendungen aber nicht erfolgreich. [Com EGGA]

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

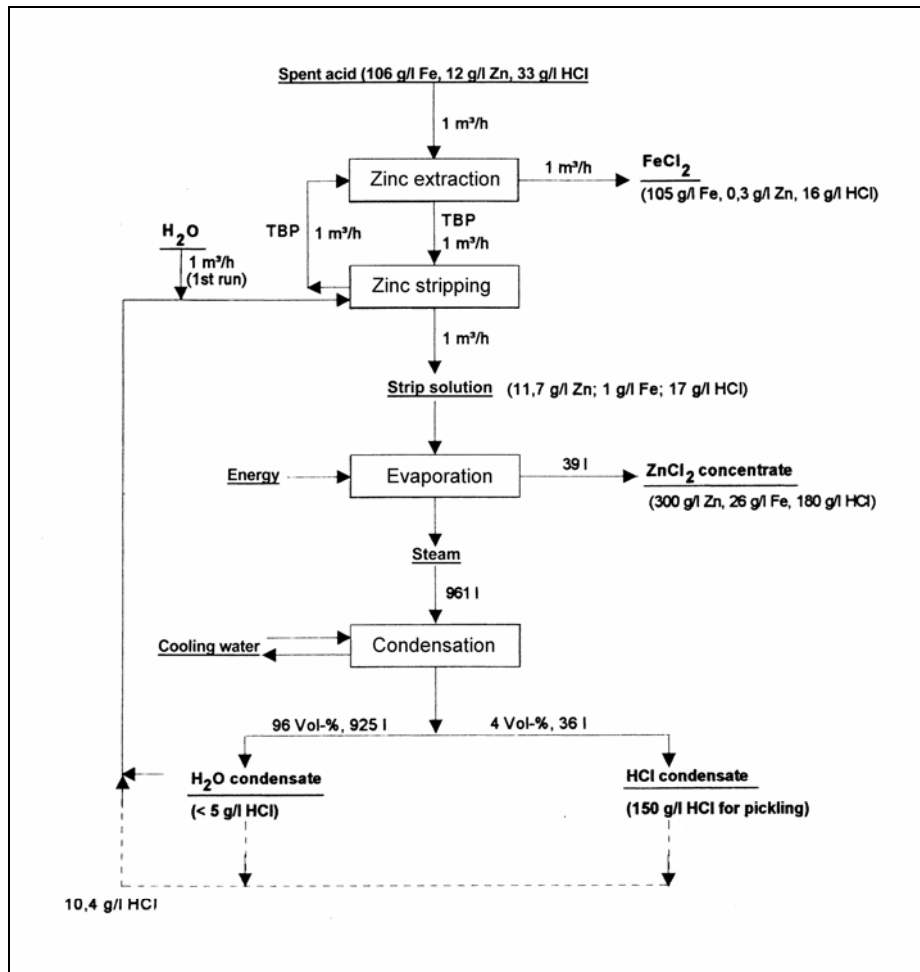
Referenzliteratur:

C.4.3.8 Rückgewinnung von verbrauchter Mischsäure durch Lösemittelextraktion

Beschreibung:

Lösemittelextraktion zur selektiven Zinkentfernung aus HCl-Beizen arbeitet mit dem Extraktionsmittel Tributylphosphat (TBP) und basiert auf der folgenden vereinfachten Reaktion: $\text{TBP} + n \text{ZnCl}_2 + m \text{HCl} \rightleftharpoons \text{TBP} \cdot n \text{ZnCl}_2 \cdot x \text{m HCl}$

ZnCl_2 aus dem flüssigen Einsatzmaterial wird zusammen mit der HCl als Chloridkomplex durch den organischen Stoff gebunden. Da dieser leichter ist als Wasser, kann er durch Dekantieren abgetrennt werden. Durch intensiven Kontakt des beladenen organischen Materials mit neuer wässriger Lösung wird die komplexbildende Reaktion umgekehrt (Re-Extraktion). Das ‚gestrippte‘ organische Extraktionsmittel kann wieder verwendet werden. Die entstehende verdünnte wässrige ZnCl_2 -Lösung wird durch Eindampfen weiter aufkonzentriert. Das Kondensat wird in die Extraktionsstufe zurückgeführt; das Konzentrat wird verkauft. Bild C.4-5 zeigt ein Schema des gesamten Prozesses.



Spent acid = verbrauchte Säure
 Zinc extraction = Zinkextraktion
 Zinc stripping = Zinkstrippung
 Strip Solution = Strippungslösung
 Evaporation = Verdampfung

Concentrate = Konzentrat
 Energy = Energie
 Steam = Dampf
 Condensation = Kondensation
 Cooling water = Kühlwasser

Bild C.4-5: Schema des Lösemittelextraktionsverfahrens

Verbrauchte Säure, die in einem speziellen Tank gelagert wird oder aus dem Beiztank kommt, wird über einen Filter gereinigt, um feste Partikel (wie Metallspäne, Zunder, unlösliche Öle, Schmutz usw.), zu entfernen. Über eine Puffereinrichtung kommt das Filtrat in die erste von drei konventionellen Misch-Absetzeinheiten zur Extraktion des Zinks mittels TBP. Das Zink wird zusammen mit einem Teil freier HCl und FeCl_3 extrahiert. Das zinkbeladene organische Material verlässt die Extraktionssektion nach drei Gegenstrom-Kontakten mit verbrauchter Säure. Es sind auch mehr oder weniger Stufen möglich, die Anzahl hängt von der Zinkkonzentration ab. Das organische Material die

weniger dicht ist als die Lösung, wird über ein Wehr, das die Phasengrenze und das Verhältnis von organischem Material zu Lösung festlegt, aus der Absetzeinheit ausgetragen.

Das zinkfreie FeCl_2 -Raffinat verlässt die letzte (dritte) Extraktionsstufe am Boden, und in einem Koaleszenzabscheider wird das verbliebene organische Material abgetrennt. Dann wird das Raffinat in einen Vorratsbehälter gepumpt. Dies kann ein feststehende Tank oder ein Tankwagen sein. Die zinkbeladene organische Phase wird in die Re-Extraktionsstufe (gleicher Container), bestehend aus drei weiteren Misch-Absetzeinheiten, gepumpt. Hier wird durch intensiven Kontakt mit Leitungswasser und mit dem Kondensat der Verdampfungseinheit ZnCl_2 , FeCl_3 -Spuren und HCl aus dem Extraktionsmittel entfernt. Das Extraktionsmittel kann anschließend in die Extraktionseinheit zurückgeführt werden. Die wässrige Lösung (Waschlösung/Stripplösung) wird über einen Koaleszenzabscheider in die Verdampfung geleitet.

Die Waschlösung weist nur sehr geringe Zinkgehalte auf und kann normalerweise nicht weiterverwendet werden. Daher wird sie auf 300 g Zink pro Liter aufkonzentriert. Jede andere gewünschte Konzentration kann ebenfalls erzielt werden.

Die Eindampfung findet in einem mit Dampf beheizten Verdampfer aus PVDF statt.

Die Zinkkonzentration der belasteten Lösung ist für den Extraktionsprozess unwichtig. Die Waschlösung sollte idealerweise etwa 30 g/l enthalten. Je geringer die Zinkkonzentration in der verbrauchten Säure ist, desto höher ist - wegen des höheren Flüssigkeit/Organik-Verhältnisses - der nominale Durchsatz von Säure. Jedoch steigen mit der Zinkkonzentration im Einsatz die Behandlungskosten.

Die Wärme für die Eindampfung wird durch zwei kleine Dampferzeuger generiert. Diese werden mit Erdgas oder Propan befeuert und haben eine hohe Umwandlungseffizienz. Der Dampf wird unter Druck in die PVDF-Röhren geleitet und so an die Waschlösung abgegeben.

Der Dampf wird über einen mit salzfreiem Leitungswasser gekühlten Kondensator geleitet. Hierdurch ist eine vollständige Rückgewinnung des verdampften Wassers und der HCl möglich.

Die Dampfkondensierung kann in zwei Schritten erfolgen. Im ersten Schritt wird der Anteil mit wenig freier HCl ($< 5 \text{ g/l}$ im Gesamtvolumen) erfasst. Dieser Teil macht etwa 85 bis 95 % des gesamten Kondensats aus. Dann wird der Tank gewechselt, und der säurereiche Rest des Kondensats wird aufgefangen. Eine Endkonzentration von 15 - 18 %, die zum Beizen geeignet ist, sollte erreicht werden. Die Säure kann innerbetrieblich verwendet werden. Aufgrund von technischen Problemen mit der selektiven HCl -Rückgewinnung war dies im Projektrahmen jedoch nicht möglich.

Die Eindampfung kann mehr oder weniger kontinuierlich erfolgen. Sie ist abgeschlossen, wenn die Zinkkonzentration im Einsatz des Eindampfers 300 g/l erreicht. Die Endkonzentration kann je nach den Anforderungen der Kunden variieren.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Wiederverwendung von (zinkhaltiger) Mischsäure.

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen.

Medienübergreifende Effekte:

- Chemikalienverbrauch/Lösungsmittel.

Referenzanlagen:

Eine Flüssig-Flüssig-Extraktionsanlage zur Rückgewinnung von zink- und eisenhaltiger Säure ist bei Norsk Hydro in Oberhausen, Deutschland in Betrieb.

Untersuchungen und Versuche mit einer mobilen Anlage wurden bei der Berliner Großverzinkerei/Metaleurop durchgeführt. Inzwischen wurde die mobile Anlage in eine stationäre Anlage umgewandelt [Com2 D]

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

C.4.3.9 Wiederverwendung von verbrauchter Mischsäure

C.4.3.9.1 Entfernung von Eisen und Wiederverwendung als Flussmittel

Beschreibung:

Verbrauchte Salzsäure aus kombinierten Beiz- und Entzinkungsprozessen mit hohen Gehalten an Eisen und Zink kann, wie Flussmittelbäder behandelt und zurückgewonnen werden (siehe Kapitel D.7.1.1). Nach Oxidation durch Wasserstoffperoxid und Neutralisation mit Ammoniak wird der Eisenhydroxidschlamm abgetrennt. Die verbleibende Flüssigkeit enthält hohe Konzentrationen an Zinkchlorid und Ammoniumchlorid und kann als Flussmittellösung verwendet werden. [Com DK]

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierte Abfallmenge.

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen.

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

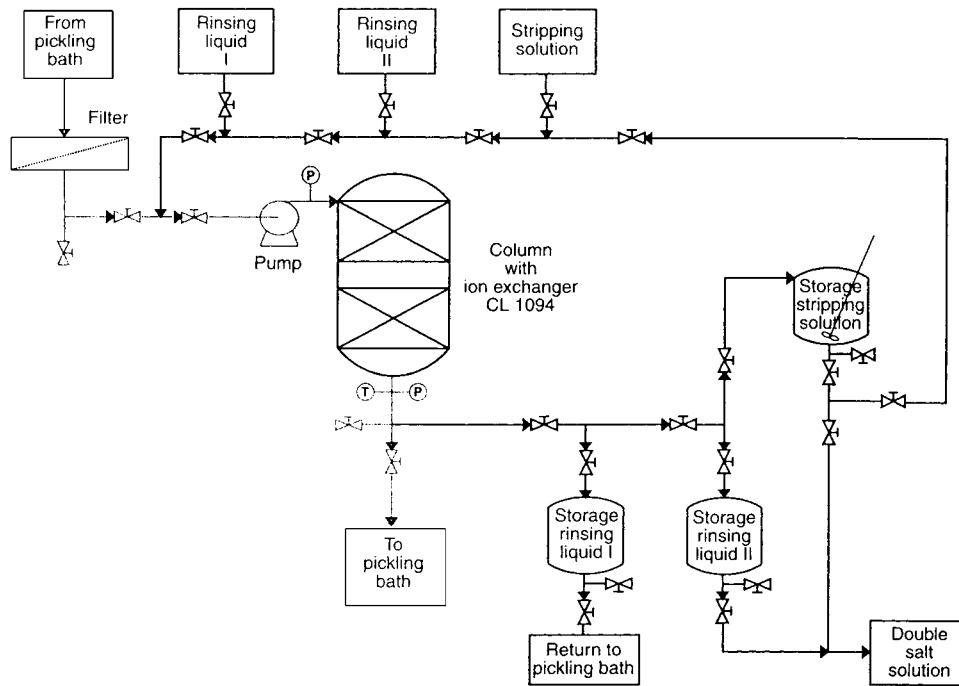
C.4.3.9.2 Zinkentfernung aus Salzsäurebeizbädern

Beschreibung:

Der Prozess (siehe Bild C.4-6) ist in vier Stufen unterteilt:

- Zinkentfernung.
- Spülen I (Elution I).
- Strippung und Regenerierung.
- Spülen II.

In der ersten Stufe wird die Beizsäure aus dem Bad zur Abtrennung von Feststoffen über einen Plattenfilter in die Kolonnen geleitet. In den Kolonnen wird das Zink durch Absorption am Ionenaustauschmaterial aus der Beizsäure entfernt. Nach den Kolonnen wird die zinkfreie Flüssigkeit ins Beizbad zurückgepumpt. Die Säure muss nicht zurückgepumpt werden, sie kann auch in einen Lagertank gepumpt werden (Einmal-Durchlaufprozess). Die Behandlung kann auch chargenweise erfolgen; dann wird die Beizsäure aus dem Bad zunächst in einen Zwischentank gepumpt, bevor sie in die Kolonnen geleitet wird.



From pickling bath= vom Beizbad

Rinsing liquid= Spülflüssigkeit

Stripping solution= Stripplösung

Column with ion exchanger = Ionenaustauschkolonne

Storage = Lagerung

To pickling bath = zum Beizbad

Return to pickling bath = zurück zum Beizbad

Double salt solution= Doppel-Salzlösung

Bild C.4-6: Fließschema für die Entfernung von Zink aus Beizbädern [Sprang-IG-97]

In der zweiten Stufe wird die Kolonne - nachdem das Ionenaustauschmaterial mit Zink gesättigt ist - gespült, um die Säure zu entfernen. Die Waschflüssigkeit wird aus dem Vorratsbehälter über die Kolonne in einen separaten Lagertank gepumpt. Die so erhaltene HCl-Lösung kann eingesetzt werden, um die Stärke des Beizbades einzustellen.

In der dritten Stufe wird das Ionenaustauschmaterial mit einer alkalischen Lösung ‚gestrippt‘, um das Zink zu entfernen. Ohne den Spülvorgang der zweiten Stufe würde Eisenhydroxid ausgefällt werden, was den Prozess stören würde. Die ‚Stripplösung‘ kann mehrfach verwendet werden, bevor sie zu konzentriert ist. Da sie lediglich aus $ZnCl_2$ und NH_4Cl besteht, kann die Stripplösung, wenn sie gesättigt ist, eingesetzt werden, um die Zusammensetzung des Flussmittelbades einzustellen. Nach Strippung und Regenerierung des Ionenaustauschmaterials müssen die letzten Reste der Lösung entfernt werden. Dies geschieht in einer vierten Stufe durch Spülen mit Leitungswasser. Ohne diesen Spülvorgang würde die Beizsäure mit NH_4^+ verunreinigt und, obwohl das ursprüngliche Problem der Zinkverunreinigung gelöst wäre, entstünde ein Neues (NH_4^+ Verschmutzung).

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierte Abfallmenge.

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen.

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten: Es wurde kommentiert, dass diese Technik hohe Anlagen- und Betriebskosten verursacht und dass die für einen ökonomischen Betrieb notwendige Größenordnung von den typischen Feuerverzinkereien nicht erreicht werden würde. [Com2 UK Galv]

Motivation für die Implementierung:
Referenzliteratur:

C.4.3.10 Neutralisation von verbrauchter Säure

Beschreibung: Es wurden keine Informationen eingereicht.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Neutraler Schlamm anstelle von flüssigem Säureabfall.

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen.

Medienübergreifende Effekte:

- Große Mengen an nicht wiederverwertbaren gemischten Zink- und Eisenhydroxidschlämmen. [Com2 D]
- Keine Rückgewinnung oder Regenerierung von Säure, Frischsäure notwendig.

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

C.4.3.11 Betriebsbandbreite für Säurebäder

Beschreibung: Siehe Kapitel D.5.1

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduktion der Luftemissionen, insbesondere Säuredämpfe.

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen.

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

C.4.3.12 Erfassung und Abscheidung der Emissionen aus Beiztanks

Beschreibung: Siehe Kapitel D.5.2 und D.5.3

Erfassung der Emissionen durch Dach-, Wand- oder Randabsaugung oder durch Seitenhauben in Kombination mit Platten- oder Füllkörperwäschern. Die Waschflüssigkeit kann in das Beizbad zurückgeführt werden.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduktion der Luftemissionen, insbesondere Säuredämpfe.

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen.
- Bestehende Anlagen mit gewissen Einschränkungen wegen Platzanfordernis.

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten: Wäscher erzielen HCl-Emissionswerte von unter 10 mg/m^3 .

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

C.4.3.13 Geschlossene Vorbehandlungssektion (Entfetten/Beizen)/ Luftabsaugung und Abscheidung

Beschreibung: Siehe Kapitel D.5.3

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduktion der Luftemissionen, insbesondere Säuredämpfe und Dämpfe aus der Entfettung.

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen.

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

C.4.4 Spülen

C.4.4.1 Installation von Spülbädern/Standspülen

Beschreibung:

Nach dem Beizen werden die Werkstücke in einer Standspüle gespült (dasselbe Verfahren kann auch nach der Entfettung angewendet werden). Wenn das Wasser zu sehr kontaminiert ist, um einen ausreichenden Spüleffekt sicherzustellen, kann es in vorhergehenden Prozessbädern als Ergänzung für Verdampfungsverluste und Ausschleppungen dienen. Bei sorgfältiger Auslegung und Betriebsführung kann das gesamte Spülwasser innerhalb der Feuerverzinkerei genutzt werden.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Abwasserfreier Betrieb.

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen.
- Bestehende Anlagen, vorausgesetzt Platz für Spülbecken ist vorhanden.

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:
Technische Betriebsdaten:
Wirtschaftliche Betriebsdaten:
Motivation für die Implementierung:
Referenzliteratur:

C.4.4.2 Spülkaskade

Beschreibung:
Gegenstrom-Spülung (siehe unten für die Beschreibung eines Beispiels).

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierte Verunreinigung des Flussmittelbades. [DK-EPA-93]
- Abwasserfreier Betrieb.

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen.
- Bestehende Anlagen, wenn Platz vorhanden ist (weil mehr als 1 zusätzlicher Tank erforderlich ist, sehr begrenzt).

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:
Herning Varmforzinkning A/S, (Erfahrungszeitraum: 1,5 Jahre) [DK-EPA-93]

Technische Betriebsdaten:

Beispiel Herning Varmforzinkning:

3-stufiges geschlossenes Spülsystem nach dem Beizen

Bei Herning Varmforzinkning werden nach der Beize 3 Spültanks ohne Abwasserableitung betrieben. Die Verschmutzung des Flussmittelbades konnte um 85 - 90 % reduziert werden, was zu einer längeren Standzeit des Bades und zu weniger Flussmittelabfall führt. Das Wasser wird so zur Verdünnung von Frischsäurebädern genutzt, dass alle 3 Spültanks gleichmäßig verdünnt werden. Das Wasser aus dem ersten Tank wird direkt zur Verdünnung des Beizsäurebades genommen. Danach wird der erste Tank mit Wasser aus dem zweiten Tank aufgefüllt, der wiederum aus dem dritten Tank aufgefüllt wird. Der dritte und letzte Tank wird mit Leitungswasser aufgefüllt. [DK-EPA-93]

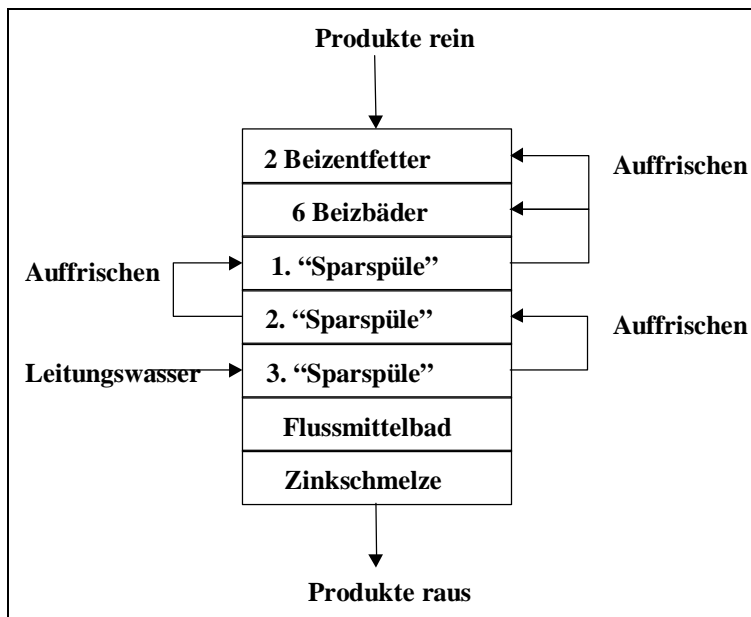


Bild C.4-7: Kaskadenspülung in einer Feuerverzinkerei
[DK-EPA-93]

Alle Werkstücke werden für mindestens 10 Minuten in einer so genannten Beizentfettung, in der gleichzeitig gebeizt und entfettet wird, gebeizt. Diese besteht aus einer 10 %igen Salzsäure mit zugegebenem Entfettungsmittel. Anschließend wird über einen längeren Zeitraum in normaler Salzsäure gebeizt. Nach dem letzten Beizschritt wird in drei aufeinander folgende Sparspülen gespült. Anschließend erfolgen die Flussmittelbehandlung und die Tauchbeschichtung. [DK-EPA-93]

Es gibt zwei Beizentfettungsbäder mit je 23 m^3 , in denen die Lösung ausgetauscht wird, wenn der Eisengehalt 129 g/l erreicht hat (etwa nach 6 Monaten). Dann wird ein neues Beizentfettungsbad mit $12 - 15 \text{ m}^3$ Wasser der ersten Sparspüle und $8 - 11 \text{ m}^3$ 30 %iger Salzsäure angesetzt. [DK-EPA-93]

Es gibt sechs Beiztanks mit reiner Salzsäurebeizlösung ($\approx 23 \text{ m}^3$) mit einem Gehalt an freier Säure von etwa 10 %. Diese Beizbäder werden erst ersetzt, wenn der Eisengehalt 100 g/l übersteigt. Dies ist bislang noch nicht erfolgt (das System wurde am 1. Dezember 1991 eingeführt). Die Beizbäder haben eine längere Standzeit als die Beizentfettungsbäder, da das Grobbeizen schon in der Beizentfettung erfolgt, diese wird relativ schnell mit Eisen gesättigt. Die reinen Beizbäder haben eine erwartete Standzeit von 1,5 – 2,0 Jahren. Neue Beizbäder werden zur Hälfte aus Wasser der Sparspüle und zur Hälfte aus 30 %iger frischer Salzsäure angesetzt. [DK-EPA-93]

Die folgenden durchschnittlichen Eisengehalte wurden in den Beizbädern, Spültanks und dem Flussmittelbad gemessen: [DK-EPA-93]

- Beizbad: Eisen = 75 - 85 g/l
- 1. Sparspüle: Eisen = 40 - 50 g/l
- 2. Sparspüle: Eisen = 25 - 35 g/l
- 3. Sparspüle: Eisen = ca. 10 g/l
- Flussmittelbad: Eisen = ca. 5 g/l

Wenn die Eisenkonzentration im Flussmittelbad 10 g/l erreicht, wird das Bad in einen Tankwagen gepumpt und zur Firma Vildbjerg gebracht, wo eine Reinigungs- und Regenerierungsanlage für Flussmittel betrieben wird. Der Tankwagen kehrt mit 23 m^3 gereinigtem Flussmittelbad zurück, so dass die Produktion bei Herning sofort weitergehen kann. [DK-EPA-93]

Anfänglich hatten die Betreiber gehofft, dass die reinen Beizbäder von Zink freigehalten werden könnten, doch dies stellte sich in der Praxis als unmöglich heraus. Die Zinkgehalte im

Beizentfettungsbad sind so hoch, dass Verschleppungen in die reinen Beiztanks zu erheblichen Zinkverunreinigungen führen. [DK-EPA-93]

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Bei der Anlage von Herning sind drei Spültanks von je 23 m³ erforderlich im Gegensatz zum direkten Übergang vom Beizen ins Flussmittelbad. Ein Vorteil ist, dass das Flussmittelbad nicht so schnell verschmutzt wird. Das Flussmittelbad wird in der firmeneigenen Aufbereitungsanlage einer anderen Verzinkerei der Firma, die sich in der Nähe (in Vildbjerg) befindet, behandelt. Es ist schwierig, die Einsparungen zu quantifizieren. [DK-EPA-93]

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

C.4.5 Fluxen

C.4.5.1 Instandhaltung des Bades

Beschreibung:

Um Ausschleppverluste auszugleichen und die Konzentration des Flussmittelbades konstant zu halten, werden regelmäßig Flussmittel und Wasser zugegeben. Zur Vermeidung von Eiseneinschleppungen aus dem Beizbad sollten die Werkstücke vor dem Fluxen gründlich gespült werden. Eine sorgfältige Überwachung der Eisenkonzentration ist wichtig. Dennoch, eine totale Vermeidung eines Anstiegs des Eisengehaltes ist nicht möglich, so dass die Flussmittellösung periodisch ausgetauscht oder regeneriert werden muss.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierter Abfall, vorzeitiges Verwerfen von Flussmittelbädern wird vermieden.

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen.

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

C.4.5.2 Entfernung von Eisen aus dem Flussmittelbad durch Belüftung und Fällung von Eisen

Beschreibung:

Zur Verbesserung der Eisenfällung wird die Flussmittellösung belüftet. Danach wird die Lösung dekantiert, um den entstehenden Schlamm am Boden des Beckens zu entfernen. Hierdurch kann der Eisengehalt reduziert werden, wenn auch nicht auf sehr geringe Werte. [Com2 Wedge]

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierter Abfall.

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen.

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

C.4.5.3 Entfernung von Eisen aus dem Flussmittelbad durch Oxidation mit H_2O_2

Beschreibung: Siehe Kapitel D.7.1.1

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierter Abfall (verbrauchtes Flussmittel).

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen.
- Bestehende Anlagen, wenn Platz vorhanden ist.

Medienübergreifende Effekte:

- Erzeugt Eisenhydroxidschlamm (60 % Wasser, 6,5 % Zink, 20 % Eisen), der entsorgt werden muss.

Referenzanlagen: CM Jernvarer A/S, (Erfahrungszeitraum: 0,5 Jahre) [DK-EPA-93]

Technische Betriebsdaten:

Beispiel CM Jernvarer AIS:

CM Jernvarer AIS hat ein Regenerierungssystem für Flussmittelbäder installiert, das es der Firma ermöglicht, die Eisenverunreinigungen kontinuierlich aus dem Bad zu entfernen. Im Reinigungsverfahren wird Salzsäure neutralisiert, so dass Ammoniumchlorid, eine der beiden Komponenten des Bades, anfällt. Die optimale Badzusammensetzung wird durch eine berechnete Zugabe von zusätzlichem Zink- und Ammoniumchlorid auf Basis von chemischen Analysen erzielt. [DK-EPA-93]

Das System wurde auf kontinuierliche Reinigung von Flussmittellösung ausgelegt und reinigt etwa 5.000 Liter täglich. Mit dieser Kapazität könnte die Anlage eine Verunreinigung von Flussmittel durch Eisen reinigen, die in etwa einer Produktion von 10.000 Tonnen pro Jahr entspricht. Das Bad wird in einen Reaktor gepumpt, in dem über eine Redox- und pH-Wert-Kontrolle Wasserstoffperoxid und Ammoniakwasser zugegeben werden. Das Eisen wird oxidiert und als Eisenhydroxidschlamm ausgefällt. Das schlammhaltige Flussmittelbad wird in einem Schlamm-Eindicker gesammelt, in dem der Schlamm abgetrennt wird. Der Schlamm wird dann in einer Filterpresse entwässert, das Filtrat und das dekantierte Wasser aus dem Eindicker werden in einem Vorratstank aufgefangen und dann im Flussmittelbad wieder verwendet. Auch Flussmittelbäder mit sehr hohen Eisengehalten können in diesem System gereinigt werden. Es wird entweder langsam - vermischt mit weniger stark kontaminiertem Flussmittel - aufgegeben oder separat, in mehreren Behandlungsumläufen hintereinander gereinigt.

Verbrauchte Stripplösung kann ebenfalls behandelt werden. In diesem Fall ist eine Reduktion der Einsatzmenge notwendig, um nicht zu hohe Schlammkonzentrationen in der Flüssigkeit zu erhalten. Die Stripplösung enthält große Mengen an Zinkchlorid, das dem Flussmittelbad zudosiert wird. Da aber ein bestimmtes Verhältnis von Ammoniumchlorid zu Zinkchlorid im Flussmittelbad aufrechterhalten werden muss, kann es sein, dass der Einsatz von Stripplösung mengenmäßig begrenzt werden muss, um den Zinkchloridgehalt im optimalen Bereich zu halten. [DK-EPA-93]

Bei der Reinigung alter Flussmittellösungen wurde kein Ammoniumwasser zudosiert, da der pH-Wert bei dem gewünschten Wert von 4,5 blieb. Normalerweise liegt der Ammoniakverbrauch bei 2,4 Gramm 25 %iges Ammoniakwasser pro Gramm Eisen II (gelöstes Eisen). Dies entspricht einem Verbrauch von 1.800 kg Ammoniakwasser für die Regenerierung von 50 m³ Flussmittellösung.

Während der Einfahrphase gab es keine wesentlichen Probleme, und nach einigen geringfügigen Einstellungsänderungen läuft das System heute wie geplant mit minimalem Aufwand für Betrieb und Instandhaltung. Nach der Reinigung von alten Flussmittellösungen ist das System nun mit den in der Produktion genutzten Flussmittelbädern verbunden und wird dazu genutzt, bei diesen den Eisengehalt so gering wie möglich zu halten. Bislang wurden noch keine ausrangierten Stripplösungen in dem System aufgearbeitet. [DK-EPA-93]

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Das System kostete DKK 310.000 inklusive Ausrüstungsteilen, Installation, Inbetriebnahme und Beratung, aber ohne die zwei Lagertanks für gereinigte und noch nicht gereinigte Flussmittelbäder. Die Anlage wurde in den bestehenden Gebäuden untergebracht. In den ersten drei Betriebsmonaten wurden 50 m³ alter Flussmittellösung mit hohem Eisengehalt (14 - 15 g/l) aufgearbeitet. Die Kosten betragen:

| | |
|--|------------------|
| 270 l 35 %iges Wasserstoffperoxid à DKK 7,00 | DKK 1.890 |
| Entsorgung 4 Tonnen Filterkuchen à DKK 1.500 | DKK 6.000 |
| Strom | <u>DKK 1.000</u> |
| Gesamt | DKK 8.890 |

Direkte Einsparung gegenüber der Abgabe an Kommunekemi:

| | |
|---|--------------------|
| 50 m ³ altes Flussmittelbad nach Kommunekemi | DKK 75.000 |
| Flussmittelchemikalien: 20 Tonnen zu DKK 8.800 | <u>DKK 176.000</u> |
| Gesamt | DKK 251.000 |

In der Praxis betragen die Einsparungen nur etwa DKK 100.000, da das Flussmittelbad ansonsten manuell gereinigt und lediglich der Bodenschlamm an Kommunekemi abgegeben worden wäre. Es gibt auch eine Menge indirekter Einsparungen, die schwer zu quantifizieren sind. Der Zinkverbrauch wird stark sinken (5 – 10 %), wenn ein Flussmittelbad mit geringerem Eisengehalt verwendet wird, und die Bildung von Hartzink und Zinkasche wird reduziert werden. Die Amortisationszeit wird voraussichtlich weniger als 1 Jahr betragen. [DK-EPA-93]

Beispiel Galva 45:

Die Ergebnisse (Januar - April 1993) der Flussmittelregeneration bei Galva 45 in Frankreich waren wie folgt:

| | | Erste Linie (7m Bad) | Neue automatisierte Linie (3,5m Bad) |
|--|-------|-------------------------|---|
| Gesamtsalzgehalt | (g/l) | 461 | 450 |
| ZnCl ₂ % - NH ₄ Cl% | | 55 - 45 | 57 - 43 |
| Temperatur | (°C) | 46 | 50 |
| Fe | (g/l) | 0,9 | 0,38 |
| ZnCl ₂ oder NH ₄ Cl-Zugabe | | 0 | |

Vorteile im gereinigten Flussmittelbad

- Qualitätsverbesserung: Durch Einhalten eines sehr geringen Eisen- und Säuregehaltes im Flussmittelbad (unter 1 g/l), könnte die Krätzebildung stark reduziert und damit auch der Anfall von Fehlverzinkungen, die durch Krätzeinschlüsse im Zink verursacht werden, verringert werden. Eine gleichmäßigere, glänzendere Zinkschicht könnte erzielt werden. Eine geringere Anzahl von Fehlverzinkungen würde dazu führen, dass weniger Teile erneut verzinkt werden müssten.
- Reduktion des Zinkverbrauchs: Die Zinkaufnahme würde reduziert und die Bildung von Asche und Krätze verringert, was zu einer Reduktion des Zinkverbrauches führen würde.
- Erhöhung der betriebsinternen Rentabilität: Durch die Flussmittelproduktion und die Reduktion von Abwasser wurden die Kosten für Chemikalien und die Entsorgung der Eisenrückstände

kompensiert. Die direkten Einsparungen beliefen sich auf etwa 1,7 ECU pro Tonne verzinktes Gut.

- Ökologischer Prozess: Es wurde eine deutliche Reduktion in den Reststoffen festgestellt, da die Menge an verbrauchten Lösungen, die zur Flussmittelproduktion verwendet wurden, die Menge an neuen, festen Eisenreststoffen übersteigt.

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Betriebskosten können von Anlage zu Anlage schwanken. Sie hängen ebenfalls von der jeweiligen Produktion und insbesondere von der chemischen Zusammensetzung der Beizflüssigkeiten und der Spüllösungen, der Temperatur und der erforderlichen Zusammensetzung des Flussmittels ab. Der geschätzte Nutzen für den Einsatz von Flussmittelregenerierung in konventionellen Feuerverzinkereien ist in Tabelle C.4-1 aufgeführt.

| | Einheit | Spezifischer Verbrauch oder Produktion (Einheit/Tonne Fe) | Spezifische Einsparung (+) oder Kosten (-) (ECU/Einheit) | Spezifische Einsparung (+) oder Kosten (-) (ECU/Tonne Fe) |
|--|---------|---|--|---|
| <i>Verbräuche</i> | | | | |
| NH ₄ OH | l | 0,920 | -0,183 | -0,168 |
| H ₂ O ₂ | l | 0,345 | -0,731 | -0,252 |
| Krätze | kg | 0,310 | -0,519 | -0,161 |
| <i>Verbrauchte</i> | | | | |
| Beizlösung | kg | 8,330 | +0,094 | +0,783 |
| <i>Produktion</i> | | | | |
| Flussmittel | kg | 1800 | +0,926 | +1,667 |
| Fe-Filterkuchen | kg | 0,770 | -0,192 | -0,148 |
| GESAMT | | | | +1,721 |
| Bemerkung: Datenquelle [?] <i>Diese Daten basieren auf Betriebsdaten von Januar bis April 1993 der Feuerverzinkungs-linie von Galva 45. Die spezifischen Verbrauchs-/Produktionsdaten, wie Chemikalienkosten, können von Anlage zu Anlage variieren.</i> | | | | |

Tabelle C.4-1: Typische spezifische Verbräuche/Produktion und Kosten/Einsparungen für Flussmittelregeneration

Die Einsparungen aufgrund der Produktion von Flussmittelsalzen, des verringerten Zinkverbrauchs, der geringeren Anzahl von erneut zu verzinkenden Werkstücken und der verminderten Kosten für die Behandlung von verbrauchten Flussmittelbädern werden auf 13,79 ECU pro Tonne Verzinkungsgut geschätzt. Mit geschätzten Arbeitskosten von 0,74 ECU/t, wäre der Nettogewinn etwa 13,0 ECU/t. Für eine Feuerverzinkerei mit einer Jahresproduktion von 20.000 t lägen die jährlichen Einsparungen bei 261.000 ECU.

Die Einsparungen bei den Entsorgungskosten für verbrauchte Beizlösung berücksichtigen eine zeitlich begrenzte 30 %ige Subvention durch den französischen Staat. Unter normalen Bedingungen - ohne Unterstützung - wären die Einsparungen noch höher.

| Einsparungen | ECU/Tonne |
|---|------------------|
| (1) Flussmittelproduktion inkl. Chemikalienkosten und Abwasserreduktion | 1,72 |
| (2) Reduzierter Zinkverbrauch | 9,11 |
| (3) Reduktion erneut zu verzinkender Teile | 2,28 |
| (4) Vermeidung der Kosten für Behandlung von verbrauchtem Flussmittelbad | 0,68 |
| GESAMT: | 13,79 |
| Kosten: | |
| (5) Arbeit | 0,74 |
| <i>Netto Gewinn</i> | 13,05 |
| Bemerkung: Datenquelle [PURIFLUX]. Die Einsparungen sind geschätzte Werte, die bei der Anwendung des Regenerierungsprozesses in einer konventionellen Feuerverzinkerei mit 20000 t/Jahr erwartet werden. Sie können von Anlage zu Anlage variieren. | |

Tabelle C.4-2: Zusammenfassung der Einsparungen und Kosten

Motivation für die Implementierung:**Referenzliteratur:****C.4.5.4 Entfernung von Eisen aus dem Flussmittelbad durch elektrolytische Oxidation**

Beschreibung: Siehe Kapitel D.7.1.2

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierter Abfall (verbrauchtes Flussmittel).

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen.
- Bestehende Anlagen, wenn Platz vorhanden ist.

Medienübergreifende Effekte:**Referenzanlagen:****Technische und wirtschaftliche Betriebsdaten:****Beispiel Industrial Galvanizers Corporation:**

Die Anlage verzinkt 10.000 – 12.000 Tonnen pro Jahr, darunter einen erheblichen Anteil an Rohren und Serienprodukten. Die durchschnittliche Stahldicke, die in der Anlage behandelt wird, liegt bei etwa 3mm. [CEPT]

Die drei Betriebskostenarten, die der Verunreinigung des Flussmittelbades mit Eisen zugeordnet werden können, sind: Abwasserentsorgung, Zinkverbrauch und Chemikalienkosten. Die Kosten können von Anlage zu Anlage und auch innerhalb der Anlage variieren, je nach der Methode, die zur Kontrolle der Prefluxlösung eingesetzt wird. In der Fallstudie wurde ein Spülsystem zur Verringerung der Einschleppung von Säure und Eisen in die Prefluxlösung eingesetzt. [CEPT]

Eine Untersuchung der Betriebskosten vor und nach der Einführung der Regeneration zeigte die folgenden Kosteneinsparungen:

| | |
|--------------------|---------------|
| Abwasserentsorgung | 20,2 % |
| Krätzeproduktion | 27,6 % |
| Chemikalien | 10,5 % |
| Ascheproduktion | 39,0 % |
| Zink | 10,4 % [CEPT] |

Vorteile:

- Kein Überlauf aus der Spüle mehr; keine Notwendigkeit für eine Behandlung der Spüllösung.
- Minimierung der Menge Schlamm aus konventioneller Flussmittelbehandlung, die entsorgt werden muss.

Die Einsparungen haben die Erwartungen übertroffen. Sie kamen in den Bereichen Abwasserentsorgung, Zink- und Chemikalienverbrauch zum Tragen und beliefen sich in dieser Fallstudie auf mehr als A\$ 12,50 pro Tonne getauchter Stahl. Die ursprünglichen Vorhersagen über Kosteneinsparungen, die zur Rechtfertigung der Anlage herangezogen wurden, gingen von einer Amortisationszeit von 12 bis 24 Monaten aus. In der Praxis wurden die Vorhersagen weit übertroffen und die Amortisationsdauer lag bei 6 bis 9 Monaten. [CEPT]

Es wird angenommen, dass die zusätzlichen Einsparungen das Ergebnis von Verbesserungen im Anlagenmanagement sind, die bei der ursprünglichen Berechnung nicht berücksichtigt wurden. Die Verbesserungen sind vermutlich auf eine größere Aufmerksamkeit gegenüber Details im Arbeitsablauf zurückzuführen. Diese gesteigerte Aufmerksamkeit war eine direkte Folge der neuen Technologie. Somit hat die Regenerierungsanlage - zusammen mit der Überwachung der Bedingungen im Prefluxbad bewiesen - dass sie ein nützliches Instrument zur Überwachung von Metallverarbeitungslinien ist. [CEPT]

Nachteile:

Es wurde kommentiert, dass das System einen hohen operativen Aufwand mit sich bringt und dass es zu Problemen bei der Beschaffung von Ersatzteilen kommen kann (Lieferung aus Australien). [Com2 EGGA]

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

C.4.5.5 Entfernung von Eisen aus dem Flussmittelbad durch Ionenaustauschkolonnen

Beschreibung: Siehe Kapitel D.7.1.3

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierter Abfall (verbrauchtes Flussmittel).

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen.
- Bestehende Anlagen, wenn Platz vorhanden ist.

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Beispiel Anlage in den Niederlanden:

Vorteile:

- Reduzierte Zinkaufnahme von 9,5 auf < 7 %.
- Höhere Produktivität – Anstieg über 10 %.
- Geringere Produktion von Zinkasche.
- Geringere Rauchbildung.
- Verringerter Krätzeanfall von 8 t/2 Wochen auf 2 t/6 Wochen.
- Verbesserte Produktqualität. [Sprang-IG-97]

C.4.5.6 Wiederverwertung /Regenerierung von verbrauchtem Flussmittel-bad (extern)

Beschreibung: Siehe Kapitel D.7.2

Verbrauchte Flussmittelbäder werden zur Verwertung an Externe, normalerweise Flussmittelproduzenten abgegeben. Die Salze in der verbrauchten Flussmittellösung können zur erneuten Flussmittelproduktion verwendet werden.

Wesentliche ökologische Vorteile:

Anwendungsbereich:

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen: Th. Goldschmidt, Deutschland

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

C.4.6 Schmelztauchbeschichtung (Feuerverzinken)

C.4.6.1 Geschlossene Verzinkungskessel

Beschreibung:

Einhausungen in Kombination mit **Wäschern** oder **Gewebefiltern**. Bild C.4-8 und Bild C.4-9 zeigen Beispiele für Einhausungen.

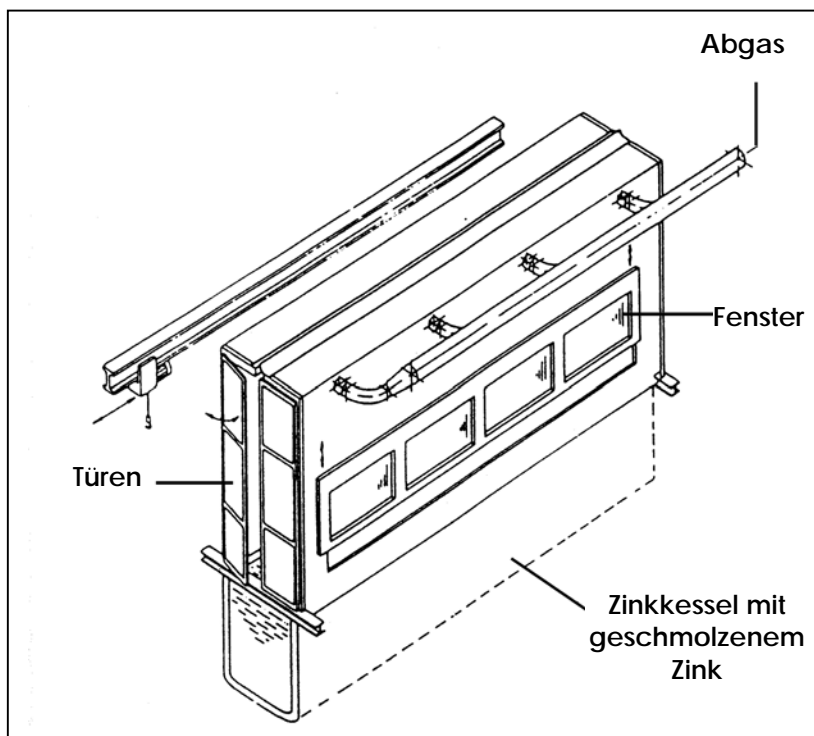


Bild C.4-8: Stationäre Einhausung
[Galva-94-1]

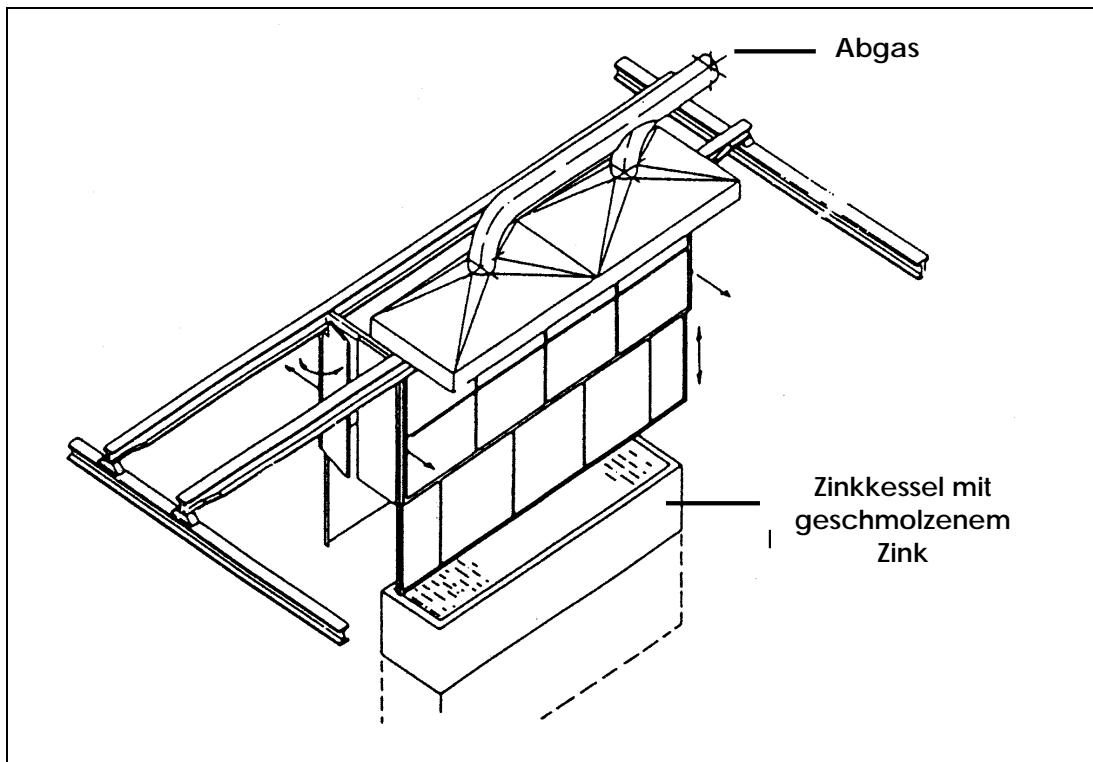


Bild C.4-9: Bewegliche Einhausung mit vertikal beweglichen Seitenwänden
[Galva-94-1]

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduktion der diffusen Luftemissionen (berichtet wurden 95 – 98 % Erfassung von Staub und anderen Emissionen [Com2 B]).
- Reduktion von Spritzern.
- Energieeinsparung durch reduzierten spezifischen Wärmeverlust des Verzinkungsbades. [Com2 EGGA]

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen.
- Längsbeschickung des Zinkbades.

Medienübergreifende Effekte:

- Energieverbrauch (elektrische Energie wird für die Absaugung, Filterreinigung und ggf. Filtererwärmung benötigt), aber im Vergleich zu anderen Absaugungen sind schwächere Absaugsysteme erforderlich (dies bedeutet, dass weniger Energie benötigt wird). [Com2 B]
- Nasswäscher: erzeugen Abwasser, die behandelt werden muss; es gibt weniger Recyclingmöglichkeiten als bei trockenem Filterstaub.

Referenzanlagen: Verzinkerei Rhein-Main GmbH, Groß-Rohrheim, Deutschland

Technische Betriebsdaten:

Tabelle C.4-3 vergleicht Beispiele für Staubemissionen und Dämpfe aus Verzinkungskesseln mit verschiedenen Abscheidetechniken.

| Schadstoff | Emission [mg/m ³] Keine Abscheidung | Emission [mg/m ³] Nasswäscher ^(1,2) | Emission [mg/m ³] Gewebefilter ⁽³⁾ |
|--------------------|--|---|--|
| Staub | 20 | < 1,7 | 4,2 - 4,6 |
| Zink | 2,3 | 0,11 - 0,38 | 0,49 - 0,52 |
| ZnCl | n.a. | 0,16 - 0,34 | n.a. |
| NH ₄ Cl | 7,4 | 0,02 - 0,05 | n.a. |
| NH ₃ | 2,6 | n.a. | n.a. |
| HCl | 23 | n.a. | n.a. |

Bemerkung: Datenquelle [Dan-EPA]
¹ Volumenstrom = 39500 m³
² Pb-Gehalt: 0,005 - 0,007 mg/m³
Cd-Gehalt: < 0,0002 mg/m³
³ Volumenstrom = 13400 m³

Tabelle C.4-3: Emissionskonzentration bei Verzinkungskesseln

Beispiele Verzinkerei Rhein-Main GmbH**Technische Betriebsdaten:**

| Schadstoff | Emission ¹⁾ in mg/m ³ |
|--------------------|---|
| Staub | < 1 |
| Zink | 0,03 |
| ZnCl | 0,1 |
| NH ₄ Cl | 32 |
| HCl | < 10 |

Bemerkung: Datenquelle [UBA-Hoesch-87]; Volumenstrom = 23400 m³/h; Abscheidesystem: Gewebefilter
1) Mittelwerte von 8 Einzelmessungen; durchschnittliche Messdauer 32 Minuten, gerechnet als absolute Tauchzeit mit jeweils 5 bis 8 Tauchvorgängen

Tabelle C.4-4: Emissionskonzentration bei Verzinkungskesseln

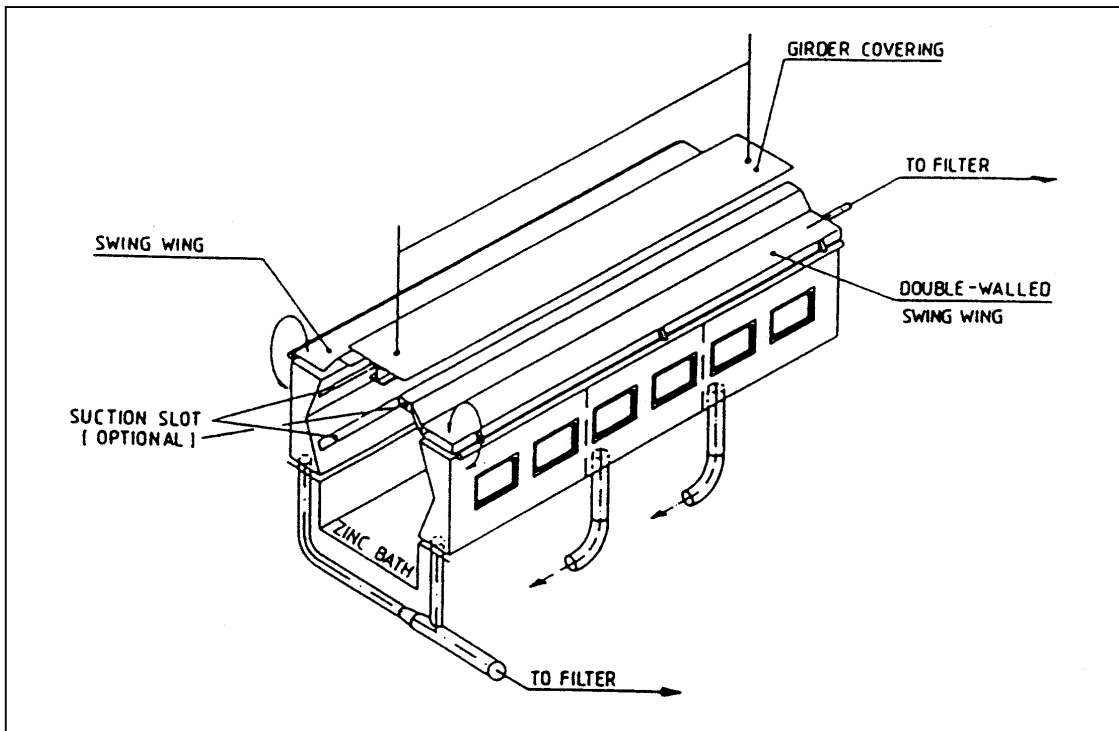
Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Bei der Verzinkerei Rhein-Main betragen die Investitionskosten DM 1.634.167 und die Betriebskosten DM 309.000 in 1985 für die Einhausung und den Gewebefilter. Die Betriebskosten beinhalten DM 259.000 für Kapitaldienste. [UBA-Hoesch-87]

Andere Quellen berichteten Staubemissionen beim Tauchprozess von 1 – 3 mg/m³ bei Einsatz eines Gewebefilters. [Flatt/Knupp]

Wirtschaftliche Betriebsdaten:**Motivation für die Implementierung:****Referenzliteratur:****C.4.6.2 Randabsaugung bei Verzinkungskesseln****Beschreibung:**

Randabsaugung in Kombination mit **Wäschern** oder **Gewebefiltern**



Girder covering = Trägerabdeckung
to filter = zum Filter
Double walled = doppelwandig
Swing wing = Flügeltüren
Suction slot = Absaugschlitze

Bild C.4-10: Zweiseitige Randabsaugung mit Hilfseinrichtungen
[Galva-94-1]

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen.

Medienübergreifende Effekte:

- Energieverbrauch (elektrische Energie wird für die Absaugung, Filterreinigung und ggf. Filtererwärmung benötigt), aber im Vergleich zu anderen Absaugungen sind schwächere Absaugsysteme erforderlich (dies bedeutet, dass weniger Energie benötigt wird). [Com2 B]
- Nasswäscher: erzeugen Abwasser, die behandelt werden muss; es gibt weniger Recyclingmöglichkeiten als bei trockenem Filterstaub.

Referenzanlagen: Fa. Wilhelm Hähn, Kreuztal-Ferndorf, Deutschland

Technische Betriebsdaten:

Beispiel Wilhelm Hähn, Deutschland

Tabellle C.4.-5 zeigt einige Beispiele von Emissionen aus Verzinkungskesseln unter verschiedenen Bedingungen.

| Messpunkt | As ³⁺ [µg/m ³] | Cd ³⁺ [µg/m ³] | Pb ²⁺ [µg/m ³] | Zn ²⁺ [mg/m ³] | NH ₄ ⁺ [mg/m ³] | Cl ⁻ [mg/m ³] | Staub [mg/m ³] |
|---|--|--|--|--|--|---|-------------------------------|
| Über der Zinkoberfläche ohne Absaugung | 106,9 | 117,2 | 125,3 | 44,5 | 197,9 | 14,3 | 384,6 |
| Über der Zinkoberfläche mit Absaugung | 1,4 | 2,9 | 53,1 | 0,9 | 0,2 | 1,2 | 0,5 |
| Rohgas | 3,6 | 5,1 | 49,0 | 6,2 | 17,5 | 7,4 | 24,1 |
| Reingas | 0,1 | 0,1 | 1,8 | 0,017 | 9,0 | 2,7 | 0,1 |
| Bemerkung: Datenquelle [UBA-Hähn-83] Basierend auf einer Fallstudie: Randabsaugung, 3380 m ³ /m ² h = 32958 m ³ /h, Abscheidung: Gewebefilter | | | | | | | |

Tabelle C.4-5: Beispiele von Emissionen

Die Emissionswerte sind Mittelwerte von sechs Einzelmessungen mit einer durchschnittlichen Messdauer von 18 Minuten, gerechnet als absolute Tauchzeit mit 2 - 4 Tauchvorgängen. Wiederholungsmessungen im Jahre 1996 bestätigen diese Resultate mit Werten für Staub <0,13 mg/m³ und für HCl von 0,9 mg/m³. Dies waren Mittelwerte aus vier Einzelmessungen mit einer durchschnittlichen Messdauer von 28 Minuten, gerechnet als absolute Tauchzeit mit 3-4 Tauchvorgängen.

Gewebefilter haben Abscheideleistungen von 99,6 %.

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Die Belastung des Produktes durch reine Emissionsminderungsmaßnahmen, wie Entlüftung bei Entfettung, Heißspülen, Flussmittel- und Zinkbad sowie Gewebefilter zur Staubabscheidung, lagen im Jahre 1983 bei durchschnittlich DM 32/t-Produkt. [UBA-Hähn-83]

Motivation für die Implementierung:**Referenzliteratur:****C.4.6.3 Raucharme Flussmittel****Beschreibung:**

Bei raucharmen Flussmitteln ist Ammoniumchlorid teilweise durch andere Alkalichloride (z.B. Kaliumchlorid) ersetzt.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduktion der Luftemissionen.
- Reduktion von Hartzink.

Tabelle C.4-6 vergleicht für herkömmliches Ammoniumchlorid-Flussmittel und für Kaliumchloridflussmittel die Anteile des Flussmittels, die emittiert werden, die auf dem Verzinkungsgut verbleiben und die in der Zinkasche enthalten sind.

| Flussmittel | Emission | Werkstück | Zinkasche |
|---|----------|-----------|-----------|
| ZnCl ₂ : 89 % NH ₄ Cl: 11 % Salzgehalt: 170 g/l | 33 % | 2 % | 65 % |
| ZnCl ₂ : 32 % KCl: 68 % Salzgehalt: 170 g/l | 19 % | 1 % | 80 % |
| Bemerkung: Datenquelle [ABAG] | | | |

Tabelle C.4-6: Emissionsvergleich von herkömmlichen und raucharmen Flussmitteln

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen.

Medienübergreifende Effekte:

- Anfall von Zinkaschen kann steigen (dies wurde von einigen Quellen berichtet).
- Raucharme Flussmittel erzeugen weniger sichtbaren Rauch. Die Sichtbarkeit bei Rauch ist jedoch abhängig von der Partikelgröße. Es besteht die Gefahr von kleineren und dafür weniger sichtbaren Rauchpartikeln mit größerem Gesundheitsrisiko durch lungengängigen Staub. [Com2 UK Galv]. Neuere Nachforschungen zeigten jedoch hinsichtlich der verschiedenen Flussmittel keine gesundheitlichen Bedenken und auch keine Bedenken hinsichtlich der Partikelgröße. [Piat 19.9]

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Flussmittel auf Basis von Zinkchlorid/Alkalichlorid erzeugen keinen zusätzlichen Beizeffekt beim Schmelztauchen und lösen somit nicht noch mehr Eisen. Hierdurch wird der Anfall von Hartzink reduziert, erfordert jedoch optimales Beizen in der Vorbehandlungsabteilung, um qualitativ hochwertige Beschichtungen zu erzielen. [ABAG]

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

C.4.6.4 Wiederverwertung von Filterstaub

Beschreibung:

Der in den Gewebefiltern abgeschiedene Staub besteht im Wesentlichen aus Ammoniumchlorid und Zinkchlorid (Flussmittel). Er wird gesammelt, abgepackt und in regelmäßigen Abständen an Flussmittelhersteller zur Wiederverwertung abgegeben. Die Wiederverwertung kann durch Öl- und Fettgehalte (weniger als 3 % ist notwendig) oder durch Dioxingehalte limitiert sein.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierter Abfall.

Anwendungsbereich:

- Neue und bestehende Anlagen mit Gewebefiltern.

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

C.4.6.5 Reduzierung des Hartzinkanfalls

Beschreibung:

Durch die folgenden Maßnahmen wird die Bildung von Hartzink reduziert:

- Ausreichendes Spülen nach der Beize.
- Kontinuierliche Regeneration des Flussmittelbades.
- Einsatz von Flussmitteln mit geringem Ammoniumchloridgehalt, die einen geringen Beizeffekt haben (Abtrag von Eisen).
- Vermeidung von lokaler Überhitzung in den extern geheizten Zinkkesseln (Reaktion mit der Kesselwand [Com D], [Com2 EGGA]).

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Weniger Abfall, effizientere Nutzung von Rohstoffen (Recycling von Hartzink nicht notwendig).

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen.

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

C.4.6.6 Reduzierung von Spritzern

Beschreibung:

Durch die folgenden Maßnahmen werden Spritzer reduziert:

- Ausreichendes Trocknen nach der Flussmittelbehandlung.
- Umgebung des Zinkkessels muss sauber gehalten werden, damit ein zur Rückgewinnung geeigneter Reststoff mit möglichst geringer Verunreinigung anfällt. [Com D]

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Weniger Abfall, effizientere Nutzung von Rohstoffen (Recycling von Spritzern zur Zinkrückgewinnung nicht notwendig).

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen.

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

C.4.6.7 Wiederverwertung von Zinkasche

Beschreibung:

Zinkkörner können durch Schmelzen aus der Zinkasche gewonnen und in den Zinkkessel zurückgegeben werden. Die Reduktion beträgt 60 – 70 %. Die verbleibende Zinkasche kann von speziellen Firmen weiter aufbereitet werden. [Com FIN]

- Spezielle Schmelztiegel werden zur Sammlung der Zinkasche verwendet.
- Die Zinkasche wird bei etwa 520 °C unter Rotationsbewegungen im Ofen geschmolzen. Das geschmolzene Zink (60 - 65 Gew.-%) wird in den Zinkkessel zurückgegeben. Die verbleibende Zinkasche wird gemahlen und an die Sekundärzinkindustrie verkauft.

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierte Abfallmenge.

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen.

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen: 4 Verzinkungsanlagen in Finnland, z.B. KS-Sinkki Oy, Lievestuore, Finnland [Com2 FIN]

Technische Betriebsdaten:

Mit der beschriebenen Technologie beträgt der zurückgewonnene Zinkanteil 11,5 kg/t Verzinkungsgut. Der Preis der Anlage liegt bei etwa 200.000 FIM. Zusätzliche Kosten fallen für die Mahlanlage für Zinkasche in Höhe von etwa 60.000 FIM an. Der Nettogewinn, wenn alle Kosten außer den Investitionskosten eingeschlossen werden, liegt bei etwa 2,20 – 2,80 FIM/kg rückgewonnenes Zink je nach dem Marktpreis für Zn.

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

C.4.6.8 Wärmerückgewinnung bei der Feuerung des Verzinkungskessels

Beschreibung:

Verzinkungskessel können mit gasförmigen oder flüssigen Brennstoffen befeuert werden. Die am häufigsten verwendete Methode zur Wärmerückgewinnung ist die Übertragung der Wärme der Verbrennungsgase auf Luft oder Wasser. Hierzu werden normalerweise Wärmetauscher mit Edelstahlrohren eingesetzt. Die Verbrennungsgase befinden sich auf der Rohrseite. Die Abgase werden bei 500 bis 700 °C, wenn der Ofen die volle Produktionskapazität fährt, eingeleitet. Der Wärmetauscher kann direkt in die Abgasleitung gesetzt werden, aber ohne (künstliche) Absaugung der Abgase können nur geringe Druckverluste zugelassen werden. Hierdurch wird der Wärmeübergang eingeschränkt.

Mantel- oder Röhrenwärmetauscher können zum Wärmetransfer auf Wasser oder Dampf eingesetzt werden, wobei das Abgas auf der Mantelseite ist. Eine gebräuchliche Variante sind Rippenrohre, die im Abgasstrom platziert werden. In diesem Fall ist das Wasser auf der Röhrenseite.

Es besteht die Möglichkeit, die Gase mit einem Gebläse durch den Wärmetauscher zu ziehen, was den Gesamtkoeffizient erhöht. Dies ist bei Gas-Wasser-Wärmetauschern üblich. Sowohl Wärmetauscher als auch Gebläse befinden sich in einer Leitung parallel zur Hauptabgasleitung, um Druckrückstau-Effekte auf den Ofen zu vermeiden. Das Gebläse hat einen geringen Energieverbrauch.

In einigen wenigen Fällen werden die Abgase in direkten Kontakt mit der Außenwand von Vorbehandlungsbecken gebracht, um die Wärme durch Strahlung und Konvektion abzugeben.

Wärmetauscher für Ölbrennstoffe und für oberflächenbeheizte Bäder erfordern, wegen des Vorhandenseins von SO₂ und Asche im Abgas ein spezielles Design. [Com2 EGGA]

Wesentliche ökologische Vorteile:

- Reduzierter Brennstoffverbrauch.

Anwendungsbereich:

- Neuanlagen und bestehende Anlagen.
- Kann im Prinzip bei allen Anlagen eingesetzt werden, abhängig von einer ökonomischen Analyse, die abhängt von Brennstoffkosten, thermischer Bewertung des Ofens und Bedarf für Abwärme.
- bei Zwei-Brenner-Systemen (kleine Kessel) normalerweise nicht interessant, da der Abwärmegehalt zu gering ist. Abwärmennutzung ist sehr häufig installiert bei 4- und 6-Brenner-Systemen.

Medienübergreifende Aspekte:**Referenzanlagen:****Technische Betriebsdaten:****Wirtschaftliche Betriebsdaten:**

Energieeinsparung im Bereich 15 – 45 kWh/t ‚schwarzer Stahl‘.

Motivation für die Implementierung: Kosten für Brennstoff.

Referenzliteratur: Handelsliteratur.

C.4.6.9 Wirkungsgrad der Kesselfeuerung/Kontrolle**Beschreibung:**

Die Betrachtung der Effizienz der Kesselfeuerung hat zwei Aspekte. Als erstes ist die Effizienz der Übertragung der Wärme von der Primärwärmequelle auf den Kessel zu betrachten, als zweites, wie die übertragene Wärme genutzt wird, um die Temperatur des Zinkessels zu halten.

Der Wirkungsgrad der Wärmeübertragung auf den Kessel wird durch die grundlegenden Prinzipien der Wärmeübertragung und Verbrennungstechnik bestimmt. Die Verbrennung von Gasen und Ölen resultiert in einem Strom von Verbrennungsgasen, die fühlbare und latente Wärme beinhalten. Dies entspricht typischerweise 45 – 55 % des kalorischen Eintrags des Brennstoffes bei maximalem Input. Ein kleiner Teil elektrischer Energie ist zum Betrieb der Gebläse, Pumpen oder Kompressoren, die bei Ölbeheizung gebraucht werden, notwendig. Der Einsatz von elektrischer Energie zu Heizzwecken beinhaltet aufgrund von Widerstandsverlusten und oft auch wegen der Kühlung von hitzeempfindlichen Teilen des Heizsystems Energieverluste. Die Verluste können bis etwa 15 % der gemessenen Energie betragen. Bei allen Feuerungsarten gibt es ebenfalls einen Wärmeverlust durch den Ofenmantel. Bei gut isolierten Öfen ist dieser Verlust gering, üblicherweise 2 % des Energieeinsatzes. Die Wärmeverluste steigen mit zunehmendem Energieeinsatz.

Wärmeverluste entstehen auch durch Strahlung und Konvektion an der Oberfläche der Metallschmelze und an herausragenden Teilen des Bades (z.B. am oberen Rand des Stahlkessels). Die Größe der Verluste hängt von der Oberfläche, den Umgebungsbedingungen und der Temperatur ab und liegt üblicherweise im Bereich von 15 bis 25 % der ursprünglich ins Bad eingetragenen Energie.

Die Wärmeverluste durch das Abgas können durch Optimierung des Verbrennungssystems und des Luftüberschusses sowie durch Reduzierung des Lufteintrittes in die Ofenummantelung verringert werden. Das niedrige Temperaturniveau, bei dem die Verzinkung stattfindet, bietet nur geringes Potential für eine Energieeinsparung durch Reduzierung der Wärmeverluste. Die Brenner müssen einen Regelbereich von ungefähr 15:1 gewährleisten.

Oberflächenverluste während des Betriebes können durch Badeinhausungen (abhängig von einer angemessenen Entlüftung) oder durch Begrenzung der offenen Badfläche auf das zum Tauchen nötige Maß reduziert werden. Wenn der Ofen mit der heißen Schmelze in Wartestellung ist, kann der Wärmeverlust durch isolierte Badabdeckungen reduziert werden. Eine Reduzierung der Badtemperatur bei Öfen in Wartestellung spart in den seltensten Fällen große Energiemengen ein, und bei Stahlkesseln führen zyklischen Temperaturschwankungen zu negativen Einflüssen auf den Zink-Eisen-Legierungsschutz und damit zu verringerten Standzeiten des Kessels.

Der Wirkungsgrad des Ofens wird auch durch das Steuerungssystem (das Kontrollsystem) bestimmt. Die höchsten Wirkungsgrade werden mit Regelungssystemen erzielt, die die Wärmezufuhr möglichst genau dem Wärmebedarf anpassen. Die Bestimmung des Wärme-Inputs erfolgt über die Temperatur des Zinkbades. Diese wird durch Thermoelemente bestimmt, die entweder in das Zinkbad eintauchen oder – bei Stahlkesseln - in der Kesselwand sitzen.

Abhängig von der Flexibilität des Heizsystems erfolgt die Regelung oft über PID (Proportional Integral Derivative) oder eine andere Kontrolllogik, um die Zinktemperatur so konstant wie möglich zu halten.

Zu den verfügbaren Verbrennungssystemen gehören Hoch/Tief-Varianten (Maximal- oder Minimalwärmezufuhr über einen gewissen Zeitraum), Modulation (die Wärmezufuhr variiert permanent zwischen Maximum und Minimum) oder pulsierende Varianten (eine kontinuierliche Abfolge von Maximum- und Minimumwärmezufuhr, die in einer mittleren Nettowärmezufuhr resultiert).

Wesentliche ökologische Vorteile:

Anwendungsbereich:

Medienübergreifende Effekte:

Referenzanlagen:

Technische Betriebsdaten:

Wirtschaftliche Betriebsdaten:

Motivation für die Implementierung:

Referenzliteratur:

C.4.6.10 Erfassung/Behandlung von Emissionen aus der Endbearbeitung von Rohren

→ Es wurden keine Informationen eingereicht.

C.5. BESTE VERFÜGBARE TECHNIKEN FÜR DISKONTINUIERLICHE FEUERVERZINKEREIEN

Zum Verständnis dieses Kapitels und seines Inhalts möge der Leser zum Vorwort dieses Dokuments zurückkehren, insbesondere zum fünften Abschnitt: „Anleitung zum Verständnis und zur Benutzung des Dokuments“. Die Bewertung der in diesem Kapitel vorgestellten Verfahren und der damit verbundenen Emissions- und/oder Verbrauchswerte oder Wertebereiche erfolgte iterativ in folgenden Schritten:

- Ermittlung der wichtigsten Umweltprobleme bei diskontinuierlichen Feuerverzinkereien. Unter den wichtigsten Aspekten sind Luftemissionen (HCl aus Beizen und Staub und gasförmige Emissionen aus dem Zinkkessel); verbrauchte Prozessbäder (Entfettungslösungen, Beiz- und Flussmittelbäder); ölhaltige Abfälle (z.B. aus der Reinigung von Entfettungsbädern) und zinkhaltige Reststoffe (Filterstaub, Zinkasche, Hartzink).
- Prüfung der wichtigsten Verfahren zur Behandlung dieser Umweltprobleme;
- Ermittlung der besten Umweltschutzleistungen auf der Grundlage der in der Europäischen Union und weltweit verfügbaren Daten;
- Prüfung der Bedingungen, unter denen diese Leistungen erreicht wurden, wie Kosten, medienübergreifende Wirkungen, wichtigste treibende Kräfte bei der Umsetzung dieser Verfahren;
- Auswahl der besten verfügbaren Techniken (BVT) und der damit verbundenen Emissions- und/oder Verbrauchswerte für diese Branche im Allgemeinen gemäß Artikel 2 Absatz 11 und Anhang IV der Richtlinie.

Die Beurteilung durch Sachverständige des Europäischen IPPC Büros und der einschlägigen technischen Arbeitsgruppe (TWG) hat bei jedem dieser Schritte und der Wahl der Darstellungsform eine Schlüsselrolle gespielt.

Auf Grundlage dieser Beurteilung werden in diesem Kapitel Techniken und – soweit dies möglich ist – die mit der Anwendung von BVT verbundenen Emissions- und Verbrauchswerte dargestellt, die insgesamt für den Sektor als geeignet angesehen werden und in vielen Fällen die derzeitigen Leistungen einiger Anlagen in diesem Industriezweig widerspiegeln. Sofern „mit den besten verfügbaren Techniken verbundene“ Emissions- oder Verbrauchswerte angegeben werden, ist dies so zu verstehen, dass diese Werte die Umweltschutzleistung darstellen, die als Ergebnis der Anwendung der beschriebenen Techniken in dieser Branche zu erwarten wäre. Dabei ist das mit der Definition von BVT verbundene Kosten-/Nutzen-Verhältnis bereits berücksichtigt. Es handelt sich jedoch nicht um Emissions- und Verbrauchsgrenzwerte, und sie sollten nicht als solche aufgefasst werden. In einigen Fällen mag es technisch möglich sein, bessere Emissions- oder Verbrauchswerte zu erreichen, aber wegen der damit verbundenen Kosten oder medienübergreifenden Erwägungen werden sie nicht als geeignete BVT für die gesamte Branche angesehen. Doch können solche Werte in bestimmten Fällen gerechtfertigt sein, wenn besondere Umstände dies fordern.

Die mit den BVT verbundenen Emissions- und Verbrauchswerte müssen gemeinsam mit den angegebenen Referenzbedingungen (z.B. Mittelungszeiträume) betrachtet werden.

Das oben beschriebene Konzept der „mit den BVT verbundenen Werte“ ist von dem an anderer Stelle in diesem Dokument verwandten Begriff „erreichbarer Wert“ zu unterscheiden. Wird ein

Wert bei Verwendung einer bestimmten Technik oder einer Kombination von Techniken als „erreichbar“ beschrieben, so ist dies so zu verstehen, dass die Einhaltung dieses Wertes über einen längeren Zeitraum in einer gut gewarteten und betriebenen Anlage bzw. einem Prozess unter Verwendung dieser Techniken erwartet werden kann.

Wo Kostendaten verfügbar waren, wurden sie zusammen mit der Beschreibung der im vorigen Kapitel vorgestellten Techniken genannt. Sie geben einen groben Hinweis auf die Größenordnung der damit verbundenen Kosten. Die tatsächlichen Kosten der Anwendung einer Technik hängen jedoch stark vom Einzelfall ab, z.B. von Steuern, Gebühren und den technischen Merkmalen der betreffenden Anlage. Solche standortspezifischen Faktoren können in diesem Dokument nicht erschöpfend behandelt werden. Liegen keine Kostendaten vor, dann beruhen die Schlussfolgerungen über die wirtschaftliche Vertretbarkeit der Techniken auf Beobachtungen bei bestehenden Anlagen.

Die allgemeinen BVT in diesem Kapitel sollen künftig als Referenz dienen, auf die sich die Leistungsbeurteilung einer bestehenden Anlage oder einer geplanten neuen Anlage bezieht. Auf diese Weise helfen sie bei der Festsetzung geeigneter, „BVT-gestützter“ Bedingungen für die Anlage oder bei der Festlegung allgemeiner bindender Vorschriften gemäß Artikel 9 Absatz 8. Voraussichtlich können Neuanlagen so geplant werden, dass sie zumindest die hier vorgestellten BVT-Werte oder sogar bessere Werte einhalten. Es ist auch bedacht, dass sich bestehende Anlagen in Richtung der allgemeinen BVT-Werte hinbewegen oder darüber hinausgehen können, je nach der im Einzelfall gegebenen technischen und wirtschaftlichen Anwendbarkeit.

Die BVT-Referenzdokumente setzen zwar keine gesetzlich bindenden Normen fest, doch sollen sie der Wirtschaft, den Mitgliedstaaten und der Öffentlichkeit als Richtschnur dafür dienen, welche Emissions- und Verbrauchswerte mit dem Einsatz spezieller Techniken zu erzielen sind. Geeignete Grenzwerte für jeden Einzelfall müssen unter Berücksichtigung der Ziele der Richtlinie über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung und lokaler Erwägungen ermittelt werden.

In diesem Kapitel werden die besten verfügbaren Techniken zur Verminderung der Umwelteinflüsse durch diskontinuierliche Feuerverzinkereien diskutiert. So weit wie möglich folgt die Struktur des Kapitels der Reihenfolge der Produktionslinie und identifiziert BVT für die einzelnen Prozessstufen. Jedoch können einige Maßnahmen, speziell Primär- oder Vorsorgemaßnahmen, nicht nur einem einzelnen Prozessschritt zugeordnet werden und werden daher der Gesamtanlage zugeordnet. Wo dies möglich ist und wo die vorhandenen Daten es zulassen, werden Emissionswerte, Wirkungsgrade oder Rezirkulierungsraten angegeben, als Indikation, welche Verbesserung durch den Einsatz der Maßnahme zu erwarten ist. Für einige der Techniken konnte der offensichtliche positive Effekt nicht durch einen exakten, numerischen Wert angegeben werden, dennoch wurden einige dieser Techniken als BVT ausgewählt.

Soweit nicht anders angegeben sind die im folgenden BVT-Kapitel gemachten Emissionsangaben Tagesmittelwerte. Für Luftemissionen beziehen sich die Werte auf Standardbedingungen von 273 K, 101.3 kPa, trockenes Abgas.

Emissionen ins Wasser werden angegeben als Tagesmittelwert einer Durchflussmengen bezogenen 24-Stunden-Mischprobe oder als durchflussmengenbezogene Mischprobe über die tatsächliche Betriebszeit (bei Anlagen, die nicht im 3-Schichtbetrieb arbeiten.)

Für **Entfettungsprozesse** in diskontinuierlichen Feuerverzinkereien sind die folgenden Techniken BVT:

- Sofern die Werkstücke nicht völlig fettfrei sind, Einschaltung einer Entfettungsstufe.
- Optimale Betriebweise des Bades zur Steigerung der Effizienz, beispielsweise durch intensive Badbewegung.
- Reinigung der Entfettungslösungen (durch Abskimmen, Zentrifugieren usw.) und Rückführung zwecks Verlängerung der Standzeit; Verwertung des ölhaltigen Schlammes (z.B. thermisch).

oder

- 'Biologische Entfettung' mit 'In situ'-Reinigung (Entfernen von Fett und Öl aus der Entfettungslösung) durch Bakterien

Primäre Maßnahme zur Minimierung der Umwelteinflüsse durch Beizen und Entzinken ist es, beide Arbeitsschritte in getrennten Behandlungstanks durchzuführen, da ‚Mischsäuren‘ (mit hohem Eisen-

und hohem Zinkgehalt) schwer zu regenerieren und zu verwerten sind. Solange es keine geeigneten Behandlungsverfahren für Mischsäuren gibt, ist das getrennte Beizen und Entzinken mit einer Wiederverwertung der verbrauchten Entzinkungslösung (extern oder betriebsintern, z.B. zur Rückgewinnung der Flussmittel) BVT für Neuanlagen und bestehende Anlagen.

Wenn eine Trennung von Beizen und Entzinken nicht möglich ist, z.B. wenn der vorhandene Platz nicht ausreicht, zusätzliche Beiz-/Entzinkungstanks aufzustellen, ist eine externe Verwertung der Mischsäuren zur Flussmittelproduktion BVT.

Es wurde von einer zentralen Behandlungsanlage für verbrauchte Mischsäuren mittels Lösemittelextraktion und von einer Feuerverzinkerei, die dieses Verfahren einsetzt, berichtet (siehe Kapitel C.4.3.8). Wo solche (externen) Behandlungsanlagen zur Verfügung stehen, wird die Rückgewinnung von HCl aus verbrauchten Mischsäuren mittels Lösemittelextraktion als eine mögliche Alternative zur Flussmittelrückgewinnung (siehe oben) angesehen.

Bei **HCl-Beizen** werden die folgenden Techniken als BVT zur Reduzierung von Umwelteinflüssen angesehen:

- Genaue Überwachung der Badparameter: Temperatur und Konzentration und Fahrweise im Bereich der in Teil D/Kapitel D.6.1 'Fahrweise offener Beizbäder' genannten Grenzen.
- Falls ein Betrieb außerhalb der in D.6.1 genannten Grenzen erwünscht ist, z.B. wenn erwärmte oder höherkonzentrierte HCl-Bäder genutzt werden, wird der Einbau einer Absauganlage und Behandlung der Abluft (beispielsweise durch Waschen) als BVT angesehen. Die verbundenen HCl-Emissionswerte liegen im Bereich 2 – 30 mg/Nm³.
- Besondere Aufmerksamkeit ist der tatsächlichen Beizwirkung des Bades und der Verwendung von Inhibitoren zur Vermeidung von Überbeizung zu schenken.
- Rückgewinnung der freien Säure aus der verbrauchten Beizlösung oder
 - externe Regeneration der Beizlösung.
- Entfernen von Zn aus der Säure.
- Nutzung der verbrauchten Beizlösung zur Flussmittelproduktion.

Neutralisation von verbrauchter Beizsäure und der Einsatz von verbrauchter Beizsäure zur Emulsionsspaltung werden nicht als BVT angesehen.

Generell ist es angeraten, zwischen den verschiedenen Vorbehandlungsbädern die Lösung gut abtropfen zu lassen. Darüber hinaus ist **Spülen** nach dem Entfetten und nach dem Beizen zur Vermeidung von Verschleppungen in das folgende Prozessbad und damit zur Verlängerung der Standzeiten dieser Bäder essentiell. BVT sind:

- Standspülen oder Spülkaskaden.
- Wiederverwendung des Spülwassers zum Auffüllen der vorgeschalteten Prozessbäder.
- Abwasserfreie Fahrweise (wenn in Ausnahmefällen Abwasser entsteht, ist eine Abwasserbehandlung erforderlich).

Bei der Flussmittelbehandlung sind eine Kontrolle der Badparameter und die Optimierung der Flussmittelmenge für die Minderung der Emissionen der nachfolgenden Verfahrensschritte wichtig. Für das Flussmittelbad selbst ist eine Regenerierung im Teilstrom (z.B. mittels H₂O₂, elektrolytischer Oxidation oder Ionenaustausch) oder, wenn die Installation einer Regenerierungsanlage nicht möglich ist, eine externe Regenerierung möglich. Sowohl betriebsinterne als auch externe Flussmittelregeneration wird als BVT angesehen.

Das Hauptproblem beim **Schmelztauchvorgang** sind die Luftemissionen, die durch die Reaktion des Flussmittels beim Tauchen entstehen. Die folgenden Techniken werden als BVT angesehen:

- Erfassen der beim Schmelztauchen entstehenden Emissionen durch Einhausung des Verzinkungskessels oder durch Randabsaugung sowie Staubabscheidung (z.B. mittels Gewebefilter oder Nassabscheider). Die hiermit verbundenen Staubemissionswerte sind $< 5 \text{ mg/Nm}^3$.
- Betriebsinterne oder externe Wiederverwertung des Staubes zur Flussmittelherstellung. Diese Stäube können gelegentlich Dioxine in geringen Konzentrationen enthalten, hervorgerufen durch Betriebsstörungen (wenn schlecht entfettete Werkstücke getaucht werden). Nur Rückgewinnungsprozesse, die dioxinfreie Flussmittel liefern, sind BVT

Obwohl die Möglichkeiten für eine Energieeinsparung durch Wärmerückgewinnung bei den Verzinkungskesseln wegen der geringen Volumenströme und der niedrigen Temperaturen (450°C) gering ist, entspricht es einer guten Betriebspraxis, diese Wärme zur Erzeugung von Warmwasser, das anderswo in der Anlage genutzt werden kann, oder für Trocknungsprozesse zu nutzen.

Für alle **zinkhaltigen Abfälle** (Krätze, Hartzink und Spritzer) ist eine separate Lagerung und der Schutz vor Regen und Wind sowie die Wiederverwertung in der Nichteisenmetallindustrie oder einem anderen Sektor zur Rückgewinnung der wertvollen Inhaltsstoffe BVT.

C.6. EMERGING TECHNIQUES FOR BATCH GALVANIZING

The process of galvanizing requires steel articles to be exposed to liquid zinc for sufficient time for the zinc and steel to react to form the galvanized coating. The thickness and nature of the coating are controlled by European standard. In recent years the quality of assets in the industry has improved markedly, but the fundamental nature of the process has not changed due to the limitations imposed by the need to expose heavy steel items to liquid zinc. There is, therefore, no emerging technique which is based on fundamentally different principles.

However, substantial efforts have been made, and continue to be made, to improve performance in the control of emissions to water and air.

The separation of Zn and Fe from mixed content pickle liquors has been a subject of interest for some time. Several processes have been developed and reported in the open literature. These techniques meet the requirements of BAT insofar as they maximise the recovery and recycling of contained values while continuing to limit emissions. Overall, the water balance of the galvanizing process is such that substantial make-up is required. In all cases reviewed by EGGA aqueous blow-down is recycled internally as part of make-up water. Build-up of unwanted constituents does not appear to be a difficulty. A variety of BAT-compliant processes is likely to emerge in the near to medium term future.

Similarly, investigations into the reduction of fume emissions at source, either by the use of low fume fluxes based on current fluxes or by the use of novel fluxing systems, are under way. The promised benefit of fume reduction at source is the possible substitution of the fabric filter by a simpler device such as a drop-out box with significant reduction in pressure drop and thus power requirement. These investigations are recent and reported in the open literature only to a limited extent. Early indications are that the technique produces a low but, nevertheless, slightly higher particulate emission than the standard flux / fabric filter system, but requires significantly less power. It is possible that judgement about the balance of on-site particulate emissions and power plant greenhouse gas emissions will be such that the technique could be regarded as BAT compliant. [EGGA 7/00]

Developments on a novel flux formulation (thermaflux, US patent) which claim a reduction of lead content in the galvanizing bath and reduction of metal spitting during dipping, were reported. Technical feasibility has still to be proofed; no application of this technique in batch galvanizing is known.

- Keine autorisierte Übersetzung -
(Übersetzung der Europäischen Kommission)

C.7. ABSCHLIESSENDE BEMERKUNGEN

Die folgenden Schlussfolgerungen und Empfehlungen betreffen den zeitlichen Ablauf der Untersuchungen, die Informationsquellen, die Verfügbarkeit und Qualität der Daten, den Konsens unter den Sachverständigen der technischen Arbeitsgruppe und Empfehlungen für die künftige Arbeit.

Zeitlicher Ablauf der Arbeiten

Die Erarbeitung des vorliegenden BREF-Dokuments nahm etwa zweieinhalb Jahre in Anspruch. Die wichtigsten Schritte waren dabei folgende:

- Erstes Treffen der technischen Arbeitsgruppe (Kickup-Meeting) 11. – 12.12.97
- Vorlage sachbezogener Informationen und Daten durch die technische Arbeitsgruppe:

| | |
|-------------------|------------------------|
| für die Kapitel 2 | Februar – Oktober 1998 |
| für die Kapitel 3 | April – Oktober 1998 |
| für die Kapitel 4 | Juli – Oktober 1998 |
- Erster Entwurf
Dezember 1998
- Erste Konsultationsrunde
16.12.98 – 12.2.99
- Auswertung der Bemerkungen und Überarbeitung des Entwurfs:
(Beantwortung der Bemerkungen, Klarstellungen und Bitte um zusätzliche Informationen)
Mai – Juli 1999
- Einreichung fehlender Informationen/Daten:
September – November 1999
- Zweiter Entwurf
Dezember 1999
- Zweite Konsultationsrunde
17.12.99 - 17.02.00
- Zweites Treffen der technischen Arbeitsgruppe
22.- 24.03.00
- Vorlagen zu strittigen Fragen, die beim 2. Treffen der technischen Arbeitsgruppe angeschnitten wurden:
28.03.00 – 19.07.00
- Konsultation zu 'neuen' Kapiteln *(überarbeitete Kapitel 5, Kapitel 7 Abschließende Bemerkungen und Empfehlungen, Zusammenfassung Kapitel 4: SCR und SNCR)*
21.07.00 – 18.08.00
- Endgültiger Entwurf

Informationsquellen

Insgesamt wurden 65 Berichte zu den verschiedenen Problemfeldern des Stahl verarbeitenden Sektors eingereicht. Diese Berichte enthalten sehr unterschiedliche Arten von Informationen (statistische Daten, Beschreibung von Herstellungstechnologien, Informationen zu bestimmten Umweltschutzmaßnahmen, darunter Fallstudien und Emissions-/Verbrauchsdaten). Bei ihrer Erarbeitung ging man von verschiedenen Standpunkten aus; die Mehrzahl von ihnen konzentriert sich nur auf einen Aspekt oder ein Medium, nur wenige behandeln alle umweltrelevanten Aspekte.

Von der Industrie zusammengestellte Unterarbeitsgruppen für Warmwalzen, Kaltwalzen und kontinuierliches Beschichten sowie die Europäische Vereinigung für Stückverzinkung (EGGA) brachten während der Arbeit am BREF-Dokument zur Stahlverarbeitung Berichte und Papiere über ihre Sektoren ein, in denen die eingesetzten Herstellungsverfahren und einige umweltrelevante Maßnahmen behandelt wurden. Deutschland legte einen Bericht über "Beste verfügbare Techniken in der deutschen Stahl verarbeitenden Industrie" vor.

Solche Unterlagen sind für die Qualität des Dokuments von entscheidender Bedeutung, aber wenn sie nicht bereits frühzeitig im Prozess eingereicht werden, ist ihr Nutzen möglicherweise begrenzt.

Verzögerungen bei der Vorlage wichtiger Informationen, insbesondere über die bei der Festlegung der BVT zu berücksichtigen Techniken, führten zu Verzögerungen bei der Veröffentlichung der Entwürfe dieses BREF-Dokuments.

Beste verfügbare Techniken

Beste verfügbare Techniken (BVT) wurden für alle drei Sparten der Stahlverarbeitung und für die einzelnen Produktionsschritte herausgearbeitet. Sie werden im Einzelnen in den drei Kapiteln 5 beschrieben, in denen auch Hintergrundinformationen und gegebenenfalls Begründungen für die Auswahl als BVT und für die gemeldeten, mit BVT erzielbaren Emissionswerte gegeben werden. Die Zusammenfassung enthält sämtliche BVT betreffenden Schlussfolgerungen.

Grad des Konsenses

In Teil A dieses BREF-Dokuments finden sich an mehreren Stellen unterschiedliche Auffassungen. Zu drei Bereichen konnte die technische Arbeitsgruppe keinen gemeinsamen Standpunkt formulieren:

- Mit BVT realisierbare Staubwerte für den Einsatz von Gewebefiltern/Elektrofiltern
- SCR und SNCR NO_x-Reduzierungsmaßnahmen für Nachwärmöfen
- S-Gehalt im Heizöl

Was die Staubemissionen betrifft, so war sich die technische Arbeitsgruppe darin einig, dass Entstaubung und der Einsatz von Gewebefiltern BVT sind, aber es gab zwei Meinungen über die mit Gewebefiltern erreichbaren Werte. Ausgehend von ihren Erfahrungen und ihrer Kenntnis der erzielten Staubwerte schlugen Vertreter der Branche den höheren Wert von 20 mg/Nm³ vor. Einige Mitgliedstaaten und umweltpolitische NRO betrachteten einen Wert unter 5 mg/Nm³ als den geeigneten mit BVT erreichbaren Wert für Gewebefilter; aber es lag kaum Zahlenmaterial vor, und für die meisten Anwendungsgebiete wurden keinen Daten zur Untermauerung dieser Auffassung präsentiert (siehe auch Empfehlungen für die künftige Arbeit).

Angaben und Daten zu SCR und SNCR in Nachwärmöfen wurden erst zu einem sehr späten Zeitpunkt zur Verfügung gestellt, nämlich während und nach dem zweiten Treffen der technischen Arbeitsgruppe. Einige Mitglieder der Arbeitsgruppe betrachteten diese Techniken als BVT, während andere die Ansicht vertraten, dass die verfügbaren Angaben über technische Einzelheiten und Wirtschaftlichkeit nicht ausreichten, um eine endgültige Entscheidung darüber zu treffen, ob SCR und SNCR als BVT gelten sollen oder nicht. Da diese Meinungsverschiedenheiten erst gegen Ende der Untersuchungen auftraten, reichte die Zeit zur Lösung der offen gebliebenen Fragen nicht aus (siehe auch Empfehlungen für die künftige Arbeit).

Die Frage der Begrenzung des S-Gehalts im Heizöl war ein weiterer Streitpunkt. Obwohl ein Grenzwert von S < 1% zu Emissionen von bis zu 1700 mg SO₂/Nm³ führen kann, sprachen sich einige Mitglieder der Arbeitsgruppe dafür aus, diesen Wert als BVT einzustufen. Andere vertraten die Ansicht, dass ein niedrigerer Grenzwert für Schwefel oder zusätzliche Maßnahmen zur Verminderung von SO₂ als BVT gelten sollte.

Über Teil B und C dieses BREF-Dokuments besteht weit reichende Übereinstimmung. Hier brauchte nicht auf unterschiedliche Auffassungen verwiesen zu werden. Alle am Informationsaustauschprozess beteiligten Parteien betrachten die Ergebnisse als vertretbar.

Empfehlungen für die künftige Arbeit

Fehlende Daten und Angaben zur Leistung der bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigenden Techniken, insbesondere über die erreichten Emissions- und Verbrauchswerte und die Wirtschaftlichkeit, wurden als Mangel dieses BREF-Dokuments bezeichnet. Alle Mitglieder der technischen Arbeitsgruppe und die interessierten Kreise sollten für künftige BREF-Überprüfungen weiterhin diese Daten und Angaben sammeln und sie zu einem möglichst frühen Zeitpunkt im Prozess zur Verfügung stellen.

Für eine beträchtliche Anzahl der bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigenden Techniken stehen keine Informationen oder nur technische Beschreibungen zur Verfügung. Angaben zu

Referenzanlagen und konkrete Leistungsdaten sind kaum vorhanden. Die fehlenden Angaben sollten für die Überarbeitung dieses Dokuments zur Verfügung gestellt werden. Einige der in Frage kommenden Techniken werden nachstehend genannt:

Teil A:

- Optimierte Wasserpumpen für Wasservorhänge
- Einsatz von Entfettungsbad-Kaskaden
- Vorentfettung mittels Heißwasser
- Nutzung der Abwärme zum Erwärmen des Entfettungsbades
- Elektrostatisches Ölen
- Optimierung des Ölsprays
- Optimierte Fertigbearbeitung
- Reinigung und Wiederverwendung der Schleifemulsion
- Abzugsystem (PRETEX/SBT)
- Verwendung der verbrauchten sauren Beizflüssigkeit außerhalb des Unternehmens

Teil C:

- Lagerung und Transport von Roh- und Hilfsstoffen
- Auffangen/Behandlung der bei der Fertigbearbeitung von Rohren entstehenden Emissionen

Teil D:

- Einsatz von Entfettungsbad-Kaskaden
- Vorentfettung mittels Heißwasser
- Adsorption von Tensiden und Öl (Ausfällen mit nachfolgender Filtration)
- Elektrolytisches Beizen
- Spülwasseraufbereitung mittels Ionenaustausch, elektrolytische Entfernung von Eisen, Umkehrosmose, oxidative Entfernung von Eisen.

In den Kapiteln 6 ‘In der Entwicklung befindliche Techniken’ werden mehrere Techniken vorgestellt. Die weitere Entwicklung und die Eignung dieser Techniken für die Stahlverarbeitung sind zu prüfen, bevor diese Techniken eventuell in Kapitel 4 ‘Bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigende Techniken’ und/oder Kapitel 5 ‘Beste Verfügbare Techniken’ einbezogen werden.

Kritisch angemerkt wurde die zu positive Darstellung einiger Techniken, da sie in erster Linie auf Informationen der Anbieter beruhten und nur die Vorteile hervorhoben. Dies gilt vor allem für die Rückgewinnung und Regenerierung der verbrauchten Behandlungsbäder, beispielsweise für die verbrauchten Beizflüssigkeiten oder die verbrauchten Entfettungs- und Flussmittelbäder. Die Industrie wird ersucht, Informationen sowie die mit bestimmten Techniken erzielten Ergebnisse zur Verfügung zu stellen und etwaige Probleme zu beschreiben.

Generell sind mehr Emissions- und Verbrauchsdaten notwendig, aber von besonderem Interesse sind Zahlen über die NO_x-Emissionen (Konzentrationen und spezifische Emissionen) für Öfen mit und ohne Luftvorwärmer. Diese Angaben würden eine gründlichere Beurteilung der Effizienz der zur Verringerung von NO_x durchgeführten Maßnahmen und die Abwägung der Vorteile und Nachteile der Energieeinsparungen gegenüber den NO_x-Emissionen ermöglichen.

Benötigt werden mehr Angaben zu den erzielten Staubemissionswerten in den verschiedenen Produktionsschritten beim Warm- und Kaltwalzen (Teil A), bei denen im BREF-Dokument auf unterschiedliche Auffassungen zu dem mit BVT realisierbaren Staubwert hingewiesen werden musste. So sollten insbesondere die Parteien, die den niedrigeren Wert von 5 mg/Nm³ befürworten, ihren Standpunkt mit Daten untermauern.

Es heißt, dass sich die Anzahl der mit SCR ausgerüsteten Anlagen (Stoßöfen) wahrscheinlich erhöhen wird. Bei der Überarbeitung des vorliegenden BREF-Dokuments sollten weitere Informationen über die Leistung und Anwendbarkeit von SCR und SNCR in Nachwärmöfen zur Verfügung stehen. Bei vorhandenen SCR- und SNCR-Anlagen kann man sich auf längere Einsatzzeiten stützen und so die

Kritik ausräumen, dass die bereitgestellten Informationen auf einer zu kurzen Einsatzzeit beruhen. Dann können auch eventuelle Meinungsverschiedenheiten darüber, ob diese Techniken BVT darstellen oder nicht, beseitigt werden.

Beim zweiten Treffen der Arbeitsgruppe wurde die Meinung geäußert, dass induktive Erwärmung für verschiedene Anwendungen in Öfen als BVT anzusehen sei. Im vorliegenden BREF-Dokument wird die Induktionserwärmung als eine zu berücksichtigende Technik eingestuft, aber es wurde darauf hingewiesen, dass die zur Verfügung gestellten Informationen nicht ausreichen um zu entscheiden, ob die Technik als BVT gelten kann. Weitere Informationen und Angaben sollten zusammengetragen werden, um diese Entscheidung zu ermöglichen.

Weiterhin wurden der Dioxingehalt des beim diskontinuierlichen Verzinken anfallenden Staubes und mögliche Risiken der Dioxinanreicherung bei der Verwertung des Staubs angesprochen. Die Bemühungen um die Beschaffung von Informationen und Angaben über den tatsächlichen Dioxingehalt des bei normalem Anlagenbetrieb entstehenden Staubes sollten fortgesetzt werden. Vorhandene Daten sollten dem IPPCB und der technischen Arbeitsgruppe zur Verfügung gestellt werden, damit sie dieses Problem beurteilen und das mögliche Risiko einschätzen können.

Es wird empfohlen, dieses BREF-Dokument im Jahr 2005 zu überprüfen.

Teil D

Techniken aus mehreren Untersektoren

Techniken, die in mehr als einem Untersektor bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind

Um die Wiederholung von Beschreibungen gewisser Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind, zu vermeiden, werden in Teil D detaillierte technische Beschreibungen und Informationen zu Techniken geliefert, die in mehreren Untersektoren zur Anwendung kommen können. Sektorenspezifische Aspekte der Techniken (wesentliche ökologische Vorteile, Anwendungsbereich, medienübergreifende Aspekte, Referenzanlagen, technische und wirtschaftliche Betriebsdaten, Motivation für die Implementierung und Referenzliteratur) werden in den entsprechenden Teilen (A, B, C) dieses Dokumentes dargestellt. In diesen Teilen erfolgen, falls erforderlich, Querverweise auf Teil D.

Best Available Technique Reference Document on Ferrous Metals Processing

| | | |
|--------|--|-----|
| D.1 | Öfen: Thermischer Wirkungsgrad | 403 |
| D.1.1 | Regenerativbrenner | 403 |
| D.1.2 | Rekuperatoren und rekuperative Brenner | 404 |
| D.2 | Öfen: NO _x Minderungsmaßnahmen | 406 |
| D.2.1 | NO _x -arme Brenner | 406 |
| D.2.2 | Begrenzung der Luftvorwärmtemperaturen | 408 |
| D.2.3 | Externe Abgasrückführung (AGR) | 410 |
| D.2.4 | Selektive Katalytische Reduktion (SCR) | 411 |
| D.2.5 | Selektive Nicht-Katalytische Reduktion (SNCR) | 412 |
| D.2.6 | Vergleich der NO _x -Minderungsmaßnahmen für Öfen | 413 |
| D.3 | Ölemulsionen | 415 |
| D.3.1 | Reinigung und Wiederverwendung von Emulsionen | 415 |
| D.3.2 | Behandlung von verbrauchten Emulsionen/Emulsions-spaltung | 415 |
| D.3.3 | Absaugung von Ölnebeln/Emulsionsdämpfen und Ölabscheidung | 418 |
| D.4 | Basische Entfettung | 418 |
| D.4.1 | Einsatz von Entfettungskaskaden | 418 |
| D.4.2 | Vorentfettung mit heißem Wasser | 418 |
| D.4.3 | Instandhaltung und Reinigung der Entfettungsbäder | 418 |
| D.4.4 | Behandlung von verbrauchten Entfettungsbädern | 420 |
| D.4.5 | Behandlung von basischem Abwasser | 421 |
| D.4.6 | Erfassung und Behandlung von Dämpfen aus Entfettungsbädern | 421 |
| D.5 | Beizen | 421 |
| D.5.1 | Betrieb von offenen Beiztanks | 421 |
| D.5.2 | Erfassung der Emissionen aus Beiztanks | 422 |
| D.5.3 | Abscheidetechniken für Säuregase, Dämpfe und Aerosole aus Beizen (und Säureregeneration) | 424 |
| D.5.4 | Beizen mit Salzsäure | 428 |
| D.5.5 | Beizen mit Schwefelsäure | 428 |
| D.5.6 | Elektrolytisches Beizen | 429 |
| D.5.7 | Beizen mit Mischsäure | 429 |
| D.5.8 | NO _x -Minderungsmaßnahmen für das Beizen mit Mischsäure | 429 |
| D.5.9 | Rückgewinnung der ungebundenen Säure | 437 |
| D.5.10 | Säureregeneration | 441 |
| D.5.11 | Behandlung von sauren Abfällen / saurem Abwasser | 451 |
| D.6 | Erwärmen von Prozesslösungen (säuren, emulsionen ...) | 452 |
| D.7 | Fluxen | 454 |
| D.7.1 | Innerbetriebliche Regenerierung von Flussmittel-bädern (Eisenentfernung) | 454 |
| D.7.2 | Externe Wiederverwertung von verbrauchter Flussmittellösung | 456 |
| D.8 | SPülen | 457 |
| D.8.1 | Effizienter (Mehrfach-) Einsatz von Spülwasser | 457 |
| D.8.2 | Behandlung von Spülwasser | 459 |
| D.9 | Prozesswasser- und Abwasserbehandlung | 459 |
| D.9.1 | Behandlung von öl- und zunderhaltigem Abwasser | 459 |
| D.9.2 | Kühlsysteme und Kühlwasserbehandlung | 465 |

Liste der Bilder

| | |
|---|-----|
| Bild D.1-1: Potentielle Brennstoffeinsparung durch Vorwärmung der Verbrennungsluft | 403 |
| Bild D.1-2: Schematische Darstellung eines Regenerativbrennersystems..... | 404 |
| Bild D.1-3: Schematische Darstellung eines rekuperativen Brenners | 405 |
| Bild D.1-4: Typische Abgasrekuperatoren | 405 |
| Bild D.2-1: Schema eines NOx-armen Brenners mit interner Abgasrückführung..... | 407 |
| Bild D.2-2: Beispielschema eines NOx-armen Brenners mit Luftstufung..... | 408 |
| Bild D.2-3: Einfluss der Luftvorwärmtemperaturen (im unteren Bereich) auf NOx-Emissionen | 409 |
| Bild D.2-4: Einfluss der Luftvorwärmtemperaturen (im oberen Bereich) auf NOx-Emissionen | 409 |
| Bild D.2-5: Einfluss der Abgasrückführung auf NOx-Emissionen..... | 410 |
| Bild D.3-1: Prinzip der Ultrafiltration | 418 |
| Bild D.4-1: Beispielhaftes Fließschema für die Filtration von Entfettungslösungen mittels Keramikmembran | 420 |
| Bild D.5-1: Begrenzungskurve für den Betrieb von offenen Beiztanks | 421 |
| Bild D.5-2: Verschiedene Absaugsysteme | 423 |
| Bild D.5-3: Bauweisen geschlossener Beiztanks..... | 423 |
| Bild D.5-4: Funktionsprinzip eines Füllkörperwäschers | 424 |
| Bild D.5-5: Funktionsprinzip eines querdurchströmten Füllkörperwäschers | 426 |
| Bild D.5-6: Funktionsprinzip eines Plattenwäschers | 426 |
| Bild D.5-7: Funktionsprinzip eines Dampffilters | 428 |
| Bild D.5-8: Schema der H ₂ O ₂ -Eindüsung in die zurückgeführte Beizsäure | 431 |
| Bild D.5-9: Schema für H ₂ O ₂ -Eindüsung ins Beizbad über ein Lochrohr [WireInd-10-97] | 431 |
| Bild D.5-10: Vakuumkristallisationsverfahren für H ₂ SO ₄ | 437 |
| Bild D.5-11: Eindampfverfahren zur Rückgewinnung von Säure | 438 |
| Bild D.5-12: Prinzip der Diffusiondialyse..... | 440 |
| Bild D.5-13: HCl-Regeneration mittels Wirbelschichtverfahren..... | 441 |
| Bild D.5-14: HCl-Regeneration mittels Sprühröstverfahren | 443 |
| Bild D.5-15: Fließschema des Prozesses zu Erzeugung von hoch-reinen Oxiden..... | 444 |
| Bild D.5-16: Sprühröstverfahren für Mischsäureaufbereitung | 445 |
| Bild D.5-17: Prinzip der Salzsäure-Regeneration mittels bipolarer Membran..... | 446 |
| Bild D.5-18: Verdampfungsprozess für Mischsäureregeneration [Com2 Fin]..... | 448 |
| Bild D.6-1: Prinzip eines Wärmetauschers..... | 452 |
| Bild D.6-2: Prinzip eines Tauchbrenners..... | 453 |
| Bild D.7-1: Fließschema für Flussmittelregeneration..... | 454 |
| Bild D.7-2: Schema des elektrolytischen Oxidationsverfahrens..... | 455 |
| Bild D.8-1: Spülsysteme | 457 |
| Bild D.9-1: Vertikaldurchströmtes Rundabsetzbecken..... | 459 |
| Bild D.9-2: Horizontaldurchströmtes Absetzbecken | 460 |
| Bild D.9-3: Schema eines Lamellenklärers | 460 |
| Bild D.9-4: Schneckenklärer | 461 |
| Bild D.9-5: Beispiel eines Kieselfilters mit Andeutung des Rückspülvorgangs..... | 462 |
| Bild D.9-6: Beispiel eines Drahtgewebefilters mit Andeutung des Rückspülvorgangs..... | 463 |
| Bild D.9-7: Belüfteter Feinzunderfang | 464 |
| Bild D.9-8: Magnetabscheider (Beispiel eines Hochgradienten MA) | 465 |

Liste der Tabellen

| | |
|--|-----|
| Tabelle D.2-1: Errechneter prozentualer Anstieg des Brennstoffverbrauches durch reduzierte Luftvorwärmung [ETSU-45]..... | 410 |
| Tabelle D.2-2: Vergleich von NO _x -Reduktionsmaßnahmen..... | 413 |
| Tabelle D.2-3: Geschätzte Kosten für NO _x -Reduktionsmaßnahmen für einen 50 MW Ofen..... | 414 |
| Tabelle D.5-1: Vergleich verschiedener NO _x -Minderungsmaßnahmen für das Beizen mit Mischsäure..... | 435 |
| Tabelle D.5-2: Überblick über Regenerierungs- und Rückgewinnungsprozesse | 449 |
| Tabelle D.8-1: Vergleich der Spülwasserverbräuche unterschiedlicher Spülsysteme | 458 |
| Tabelle D.9-1: Beispiel der mit belüfteten Feinzunderfängen erreichten Emissionswerte..... | 464 |

D.1 ÖFEN: THERMISCHER WIRKUNGSGRAD

Um den thermischen Wirkungsgrad von Öfen zu erhöhen, können die Abgase des Ofens zur Vorwärmung der Verbrennungsluft genutzt werden. Der thermische Wirkungsgrad nimmt mit steigender Luftvorwärmtemperatur zu. Der thermische Wirkungsgrad nimmt mit fallender Vorwärm- und Abgastemperatur ab. Das Diagramm in Bild D.1-1 zeigt die mögliche Brennstoffeinsparung durch Verbrennungsluftvorwärmung. Die tatsächlichen Werte können von diesen theoretischen Werten abweichen, da sie noch einer Reihe von anderen Einflüssen unterliegen.

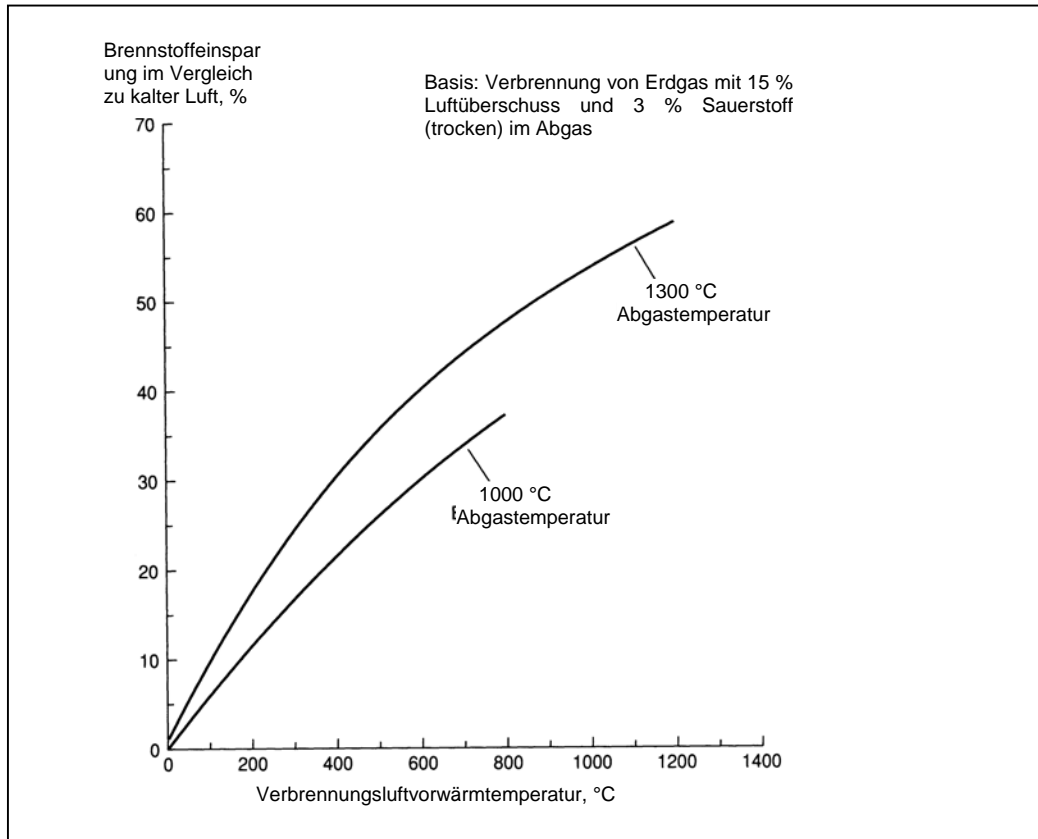


Bild D.1-1: Potentielle Brennstoffeinsparung durch Vorwärmung der Verbrennungsluft [ETSU-G76]

Generell existieren zwei Systeme: regenerative und rekuperative Systeme/Brenner.

D.1.1 Regenerativbrenner

Regenerative Systeme arbeiten mit zwei Wärmetauschern, die z.B. mit Gittersteinen oder Keramikugeln gefüllt sind. Bild D.1-2 zeigt ein Beispiel für ein solches Regenerativbrennersystem. Während der eine Brenner im Feuerungsmodus betrieben wird, wird der Wärmetauscher des anderen Brenners durch den direkten Kontakt mit den Abgasen erwärmt. Der Wärmetauscher des ersten Brenners erwärmt die eintretende Verbrennungsluft. Nach einer gewissen Zeit wird der Prozess umgeschaltet, so dass nun der andere Brenner feuert. Solche Systeme können Luftvorwärmtemperaturen von bis zu 1100 °C (und 1300 °C) erreichen, aber die tatsächlich erreichten Temperaturen hängen von der Abgaseintrittstemperatur ab. Aufgrund der Luftvorwärmung können NO_x-Emissionen bis zu 3000 mg/m³ auftreten. [CITEPA]

Eine spezielle Art von Regenerativbrennern sind Brenner mit eingebautem Wärmetauscher, deren Bauweise aufgrund des im Brenner integrierten Regeneratorbettes viel kompakter ist. Diese Brenner

eignen sich besonders für kleine Öfen und für den nachträglichen Einbau in Öfen, bei denen Platzmangel ein Problem darstellt.

Regenerative Systeme werden bevorzugt bei hohen Abgastemperaturen eingesetzt und erzielen Vorwärmtemperaturen von über 600 °C. Die Vorwärmtemperatur wird durch die Prozesstemperatur begrenzt und liegt im Allgemeinen 150 bis 200 °C unter der Prozesstemperatur. Für den Ofen können thermische Wirkungsgrade von 80 % und Brennstoffeinsparungen von bis zu 60 % erreicht werden. [EUROFER HR], [EUROFER CR]

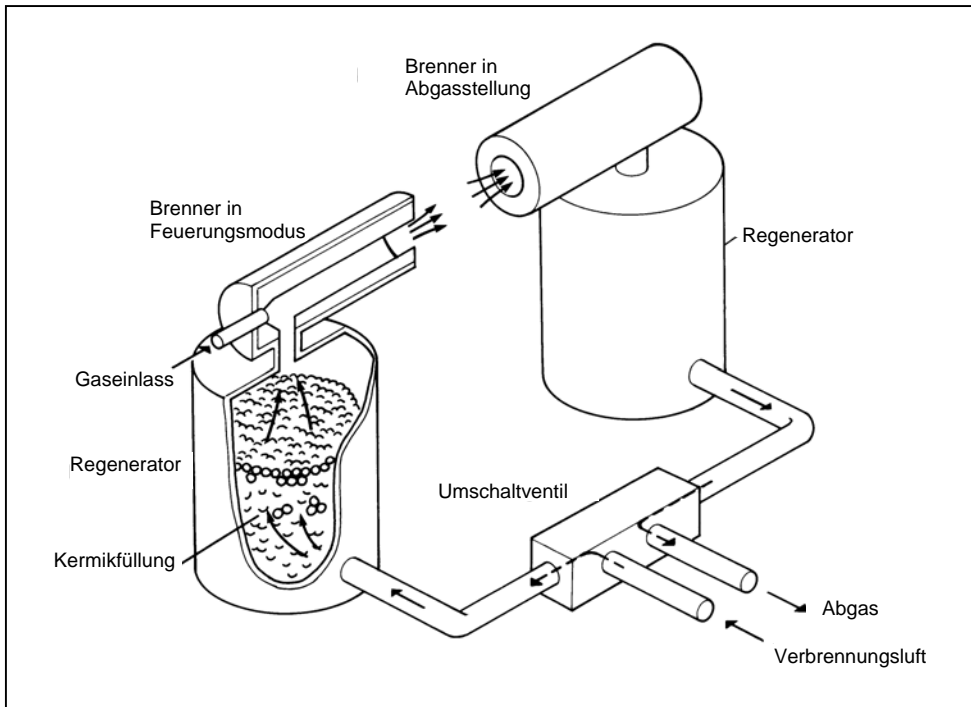


Bild D.1-2: Schematische Darstellung eines Regenerativbrennersystems
[ETSU-G76]

Regenerative Systeme sind besonders attraktiv für diskontinuierliche Prozesse, da diese im Allgemeinen keine Vorwärmzone enthalten. In kontinuierlichen Öfen mit einem zentralen Rekuperatorsystem können ähnliche thermische Wirkungsgrade durch eine lange, ungeheizte Vorwärmzone, in der die Wärme des Abgases durch Konvektion an das kalte Einsatzmaterial abgegeben wird, erzielt werden. [EUROFER HR]

D.1.2 Rekuperatoren und rekuperative Brenner

Ein Rekuperator ist ein Wärmetauscher in der Abgasleitung, der es ermöglicht, dass die Wärme kontinuierlich an die einströmende Verbrennungsluft abgegeben wird. Verschiedene Bauweisen stehen zur Verfügung. (Selbst-)Rekuperative Brenner haben einen integrierten Wärmetauscher zur Vorwärmung der Luft.

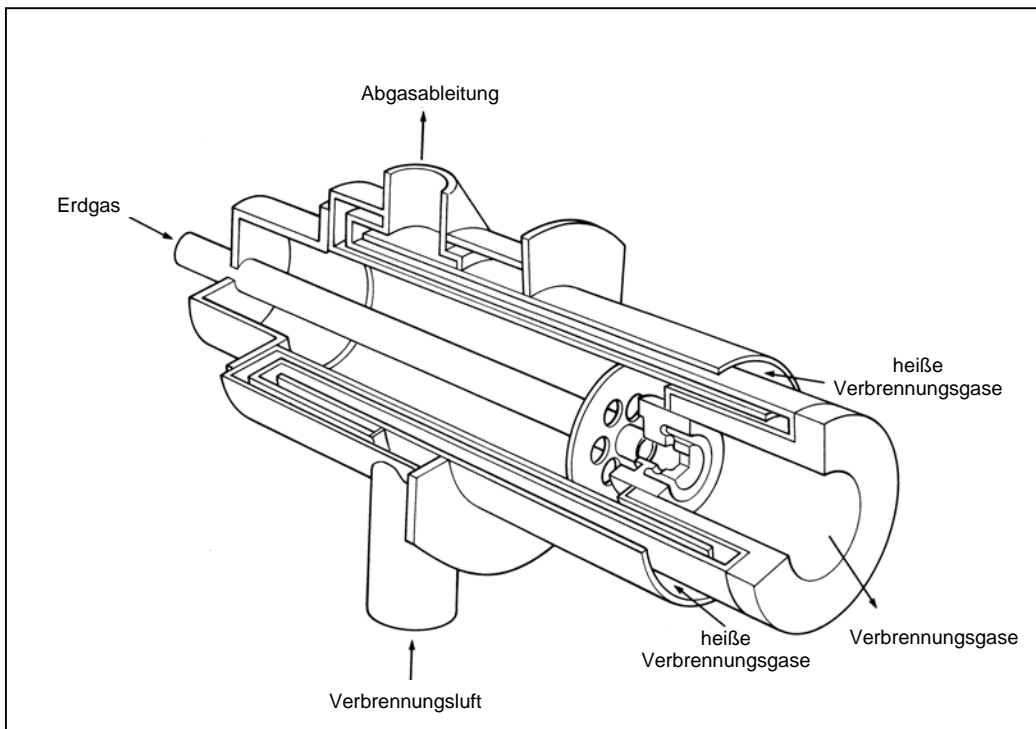


Bild D.1-3: Schematische Darstellung eines rekuperativen Brenners [ETSU-G76]

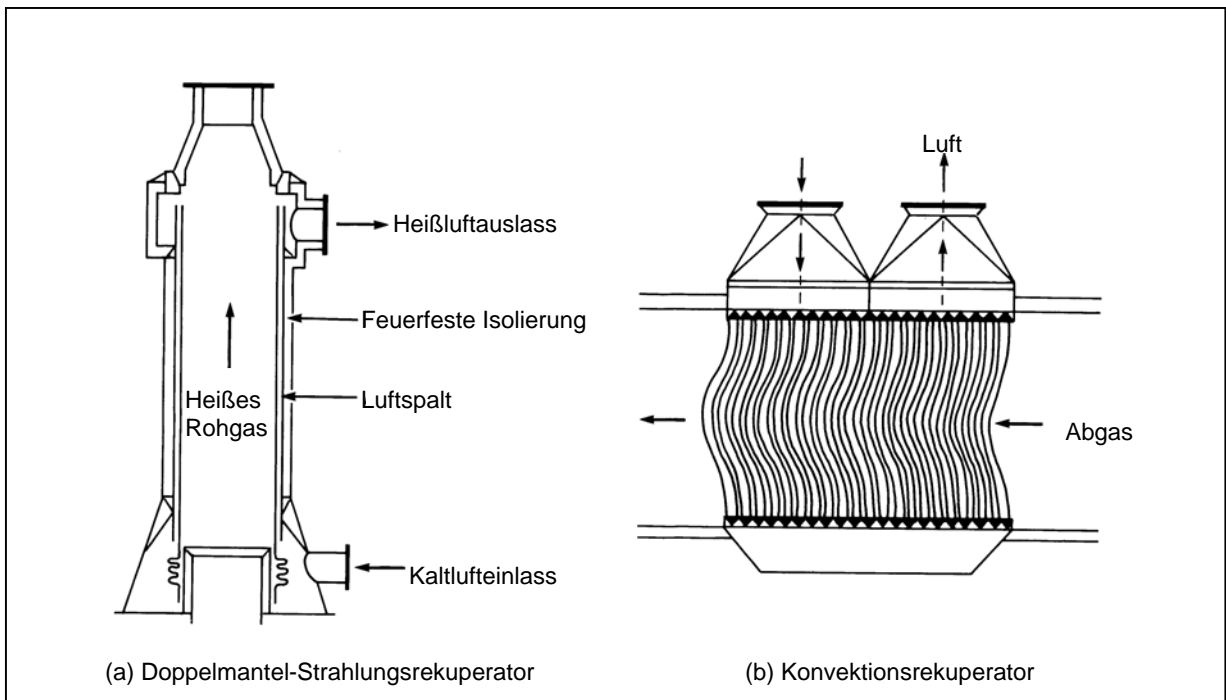


Bild D.1-4: Typische Abgasrekuperatoren [ETSU-G76]

Rekuperative Systeme ermöglichen – je nach Prozesstemperatur - Luftvorwärmtemperaturen von bis zu 550 oder 620 °C. Höhere Vorwärmtemperaturen sind technisch möglich, aber beinhalten erhöhte Kosten wegen der hitzeresistenten Materialien, die erforderlich wären. Ein thermischer Wirkungsgrad von ungefähr 65 % kann erreicht werden. [EUROFER HR]

D.2 ÖFEN: NO_x MINDERUNGSMAßNAHMEN

Die einfachste Methode zur Reduzierung von NO_x-Emissionen ist der Wechsel von ‚schmutzigem‘ zu ‚sauberem‘ Brennstoff; dies bedeutet: Wechsel zu Gas. Dies kann jedoch bei bestehenden Anlagen unmöglich sein, und in der Realität bestimmen vorhandene Betriebsgase, welcher Brennstoff für die Öfen eingesetzt wird. Auch ist für flüssige und feste Brennstoffe der Schwefelgehalt oft ein größeres Problem als der Stickstoff. [HMIP-95-003]

Eine andere einfache Methode ist es, die Luftvorwärmung einzuschränken. Dies senkt die NO_x-Emissionen im Abgas, resultiert aber auch in höheren Brennstoffverbräuchen und verursacht höhere CO₂-Emissionen. In diesem Fall muss ein ausgewogener Kompromiss zwischen Energieeffizienz und Emissionsminderung gefunden werden.

NO_x-Minderungsmaßnahmen werden in primäre und sekundäre Maßnahmen unterteilt. *Primäre Methoden* modifizieren den Verbrennungsprozess selbst, so dass die Entstehung von NO_x in der Brennkammer begrenzt wird. Dies geschieht normalerweise durch Kontrolle des zur Verfügung stehenden Sauerstoffes und/oder der maximalen Flammentemperatur. Solch eine Kontrolle kann am einfachsten erreicht werden durch eine Nachrüstung mit NO_x-armen Brennern, in denen Brennstoff- und Luftzufuhr sorgfältig geregelt werden, um eine gestufte Verbrennung zu erzielen. Andere Methoden, die so genannte flammenlose Brenner, externe Abgasrückführung oder Wassereindüsung einschließen, befinden sich noch in der Entwicklung und werden in Kapitel 6 beschrieben. [HMIP-95-003]

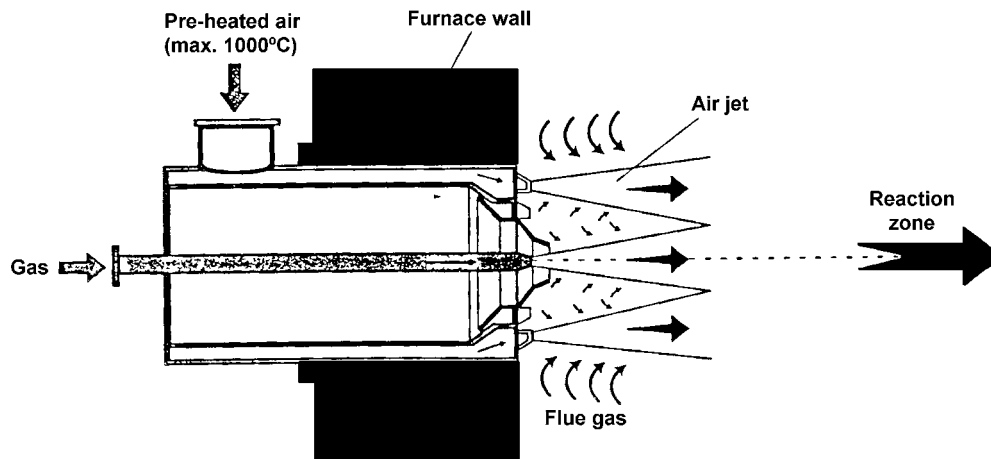
Sekundärmaßnahmen reinigen das Abgas durch Zerstörung des NO_x, das während der Verbrennung gebildet wurde. Methoden zur Entfernung von NO_x (NO und NO₂) aus dem Abgas werden in zwei Kategorien eingeteilt. Trockene Prozesse beinhalten die Umwandlung von NO_x zu N₂ durch Eindüsen eines Reduktionsmittels und können mit oder ohne Katalysator arbeiten. Die meisten Verfahren sind selektiv, d.h. sie entfernen nur NO_x, aber einige wenige Verfahren entfernen auch SO₂. Bei nassen Verfahren wird das Abgas durch eine wässrige Lösung geführt, die normalerweise NO_x und SO₂ gleichzeitig entfernt. [HMIP-95-003]

Das Problem von nassen Methoden ist die Entstehung großer Mengen von Abwasser, die vor einer Ableitung behandelt werden müssen. Im Gegensatz dazu generieren trockene Verfahren - außer verbrauchten Katalysatoren - keine Nebenprodukte, die deponiert werden müssen, und sind generell einfacher und ökonomischer als nasse Verfahren. Jedoch sind einige trockene Verfahren empfindlich gegenüber SO₂ und Staub im Abgasstrom. [HMIP-95-003]

D.2.1 NO_x-arme Brenner

‚NO_x-arme Brenner‘ ist der Sammelbegriff für eine Reihe von neuen Brennern, die gewisse Baumerkmale zur Reduzierung von NO_x-Emissionen beinhalten. Die Hauptmerkmale dieser Brenner sind eine Reduktion der maximalen Flammentemperatur, eine reduzierte Verweildauer in der Hochtemperaturzone und eine Reduzierung der Sauerstoffverfügbarkeit in der Verbrennungszone. Dies wird generell durch Luftstufung, Brennstoffstufung und/oder interne Abgasrückführung erreicht. [HMIP-95-003] Da es eine Vielzahl von unterschiedlichen Brennerbauarten gibt, die auch von Anbieter zu Anbieter variieren, zeigen Bild D.2-1 und Bild D.2-2 nur eine Auswahl der verschiedenen NO_x-armen Brenner, die verfügbar sind.

Die **Abgasrückführung** aus dem Ofen in die Flamme kann, wie in Bild D.2-1 dargestellt, durch die Bauweise des Brenners unterstützt werden. Dies reduziert die O₂-Konzentration im Luft/Brennstoff-Gemisch und führt zu einer ruhigeren Flamme mit geringerer Temperatur. Die Rückführung resultiert auch in einer chemischen Reduktion des NO_x im Abgas durch die Kohlenwasserstoffe im Brennstoff. [EUROFER HR]



Pre-heated air = Vorgewärmte Luft
 Furnace wall = Ofenwand
 Air jet = Luftstrahl

Reaction zone = Reaktionszone
 Flue gas = Abgas

Bild D.2-1: Schema eines NO_x-armen Brenners mit interner Abgasrückführung
 [ETSU-45]

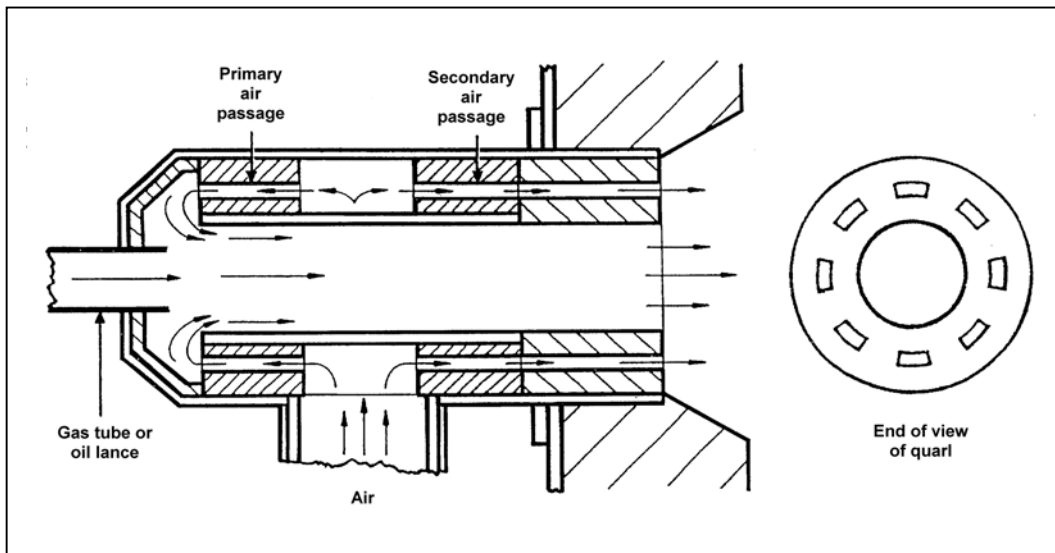
Eine weitere Reduktion der NO_x-Werte und der Abhängigkeit der Werte von der Luftvorwärmtemperatur kann durch Brenner erzielt werden, die eine höhere Strömungsgeschwindigkeit haben und bei denen die Flamme oft nicht mehr mit dem Brennerstein verbunden ist oder die einen getrennten Eintritt für Gas und Verbrennungsluft haben. [EUROFER HR]

Eine Gemeinsamkeit NO_x-armer Brenner ist die Bildung einer brennstoffreichen Zone innerhalb der Flamme. Diese begünstigt die Umwandlung des chemisch gebundenen Brennstoffstickstoffs zu N₂. Sie reduziert außerdem die maximale Flammentemperatur. Sowohl brennstoffbedingte als auch thermische NO_x-Bildungsmechanismen werden verzögert und so NO_x reduziert. Es gibt zwei Haupttypen von NO_x-armen Brennern, die beide mit gestaffelter Verbrennung arbeiten, um NO_x zu reduzieren und zwar Brenner mit Luftstufung und Brenner mit Brennstoffstufung.

Bei **Brennern mit Luftstufung** erfolgt die erste Stufe der Verbrennung in einer brennstoffreichen Zone bei einem für die Umwandlung des Brennstoffstickstoffs zu N₂ optimalen Brennstoff/Luft-Verhältnis (1,1 – 1,3). Eine zweite, brennstoffarme Verbrennungsstufe wird durch Zugabe von Sekundärverbrennungsluft in einer Weise betrieben, dass mit sorgfältiger Temperaturregelung zur Minimierung der Bildung von thermischen NO in dieser Zone eine vollständige Verbrennung stattfindet.

Es gibt verschiedene Designvarianten für luftgestufte Brenner, die sich in der Art der Erzeugung der beiden Verbrennungszonen unterscheiden. Bei aerodynamisch gestuften Brennern tritt die Verbrennungsluft durch eine Öffnung ein und die erste, brennstoffreiche Zone bildet sich durch die Strömungsdynamik. Bei extern gestuften Brennern sorgt ein separater Luftstrom für die vollständige Verbrennung. Bei gestuften Vorverbrennerbrennern wird die brennstoffreiche Zone in einer separaten Vorverbrennersektion erzeugt. Die wesentlichen Designfaktoren, die die Effektivität der Brenner mit Luftstufung bestimmen, sind die Temperatur und die Verweilzeit in der jeweiligen Zone. Nach Herstellerangaben beträgt die Reduktion an NO_x durch die Luftstufung 50 – 60 % im Rohgas. [HMIP-95-003]

Bei **Brennern mit Brennstoffstufung** wird die Bildung von NO in der primären Verbrennungszone zugelassen, aber in der sekundären, brennstoffreichen Zone - auch 'Wiederverbrennungszone' genannt - wird Brennstoff eingedüst, um das NO zu N₂ zu reduzieren. Weitere Luft wird in einer folgenden, tertiären Verbrennungszone zugegeben, um den überschüssigen Brennstoff zu verbrennen. Auch hierbei erfolgt eine sorgfältige Temperaturregelung, um die Bildung von thermischem NO zu minimieren. Zur Verbrennung in der sekundären Brennzonen wird Erdgas oder Kohle eingesetzt.



Gas tube = Gasleitung

Oil lance = Öllanze

Primary air passage = primäre Verbrennungsluft

Secondary air passage = sekundäre Verbrennungsluft

End view of quarl = Endansicht des Brennersteins

Bild D.2-2: Beispielschema eines NO_x-armen Brenners mit Luftstufung
[HMIP-95-003]

Bei beiden Typen von NO_x-armen Brennern sind die Schlüsselreaktionen bei der Umwandlung von NO zu N₂ in den brennstoffreichen Zonen diejenigen von NO und kleinen kohlenwasserstoff- und stickstoffhaltigen Radikalen (wie CH, CH₂, NH, NH₂, NCO), die unter den speziellen Gegebenheiten vorhanden sind. Die Mechanismen der NO_x-Chemie sind komplex und der Wirkungsgrad der hier beschriebenen NO_x-Reduktionsmaßnahmen hängt von einer Reihe von Faktoren ab. Hierzu zählen u.a. Brennerdesign, Betrieb, Brennstoffqualität (speziell der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen und Stickstoff im Brennstoff), Partikelgröße (besonders bei flüssigen und festen Brennstoffen) und Größenordnung der Anwendung.

Gestufte NO_x-arme Verbrennungseinheiten sind die am häufigsten eingesetzten Maßnahmen bei industriellen Öfen und bereiten kaum Schwierigkeiten bei der Installation. Einige, aber nicht alle Designarten weisen geringere Brenneraustrittsgeschwindigkeiten auf, was die Aerodynamik des Ofens verändern und zu Problemen mit der Wärmeverteilung führen kann. Ebenso kann sich die Flamme verlängern, was eine Erhöhung des Luftüberschusses notwendig machen würde, damit ein Kontakt der Flamme mit dem zu erheizenden Material verhindert wird. [HMIP-95-003]

NO_x-arme Brenner können komplexer und/oder größer sein als konventionelle Brenner und können hierdurch Probleme bei der Auslegung der Öfen oder bei Nachrüstungen verursachen. Investitionskosten für Nachrüstungen hängen von der Art und Größe des Ofens und davon, wie weit die neuen Brenner mit den vorhandenen Verbrennungseinrichtungen kompatibel sind, ab. Eine Erhöhung der Betriebskosten ist mit NO_x-armen Brennern nicht verbunden. ETSU-45]

D.2.2 Begrenzung der Luftvorwärmtemperaturen

Die NO_x-Emissionswerte nehmen mit steigender Vorwärmtemperatur, wie in Bild D.2-3 und Bild D.2-4 gezeigt, zu. Daher ist eine Begrenzung der Vorwärmtemperatur eine NO_x-Minderungsmaßnahme.

Auf der anderen Seite ist das Vorwärmen von Verbrennungsluft eine gebräuchliche Maßnahme zur Steigerung der Energieeffizienz von Öfen und zur Brennstoffeinsparung, wie in Kapitel D.2 beschrieben. Den Anstieg des Brennstoffverbrauches, der durch reduzierte Luftvorwärmung zu erwarten ist, zeigt Tabelle D.2-1.

Im Allgemeinen haben Anlagenbetreiber ein Interesse daran, den Brennstoffverbrauch zu reduzieren, da dies einen finanziellen Vorteil beinhaltet; zusätzlich senkt die Reduktion des Brennstoffverbrauches die Emissionen an Luftschadstoffen wie CO₂, SO₂ und Staub. Daher muss eine Abwägung erfolgen zwischen der Energieeffizienz und der Reduktion an SO₂ und CO₂ auf der einen und dem Anstieg der NO_x-Emissionen auf der anderen Seite. Bei einer Beibehaltung hoher Luftvorwärmtemperaturen können sekundäre NO_x-Minderungsmaßnahmen notwendig sein.

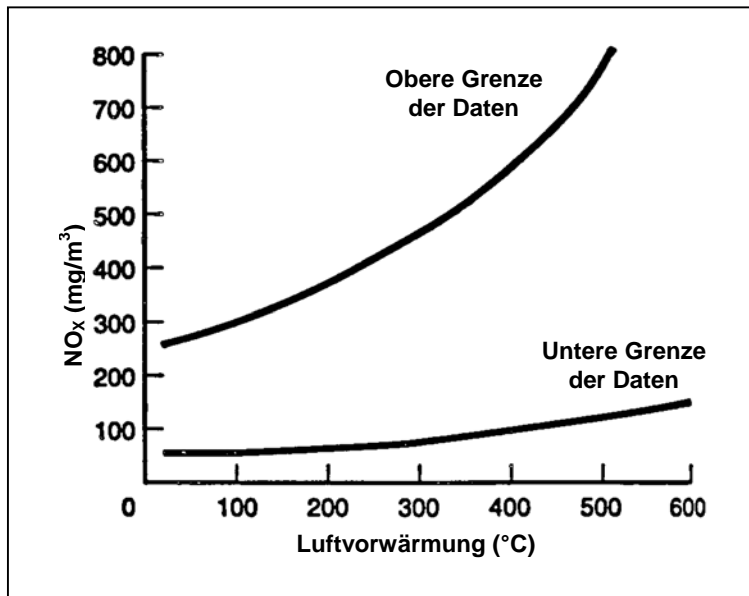


Bild D.2-3: Einfluss der Luftvorwärmtemperaturen (im unteren Bereich) auf NO_x-Emissionen¹ [ETSU-45]

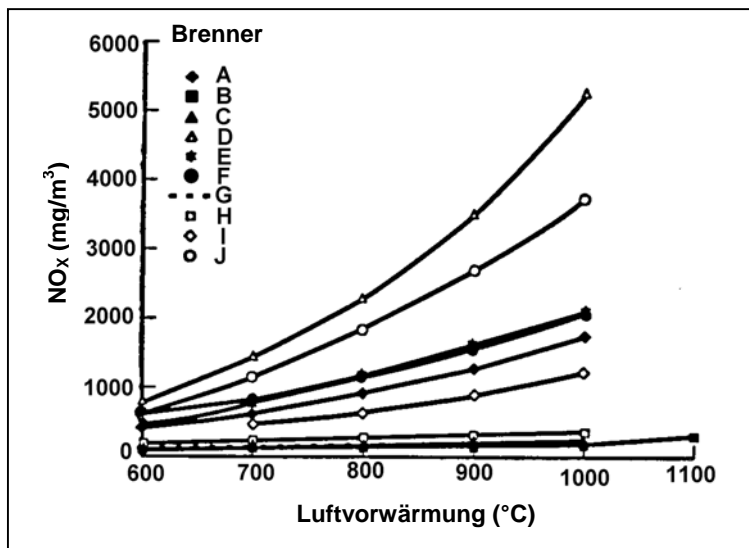


Bild D.2-4: Einfluss der Luftvorwärmtemperaturen (im oberen Bereich) auf NO_x-Emissionen² [ETSU-45]

¹ NO_x Konzentrationen ausgedrückt als mg/m³, korrigiert auf 3 % Sauerstoff, trockenes Abgas, 0°C und 101,3 kPa

² NO_x Konzentrationen ausgedrückt als mg/m³, korrigiert auf 3 % Sauerstoff, trockenes Abgas, 0°C und 101,3 kPa

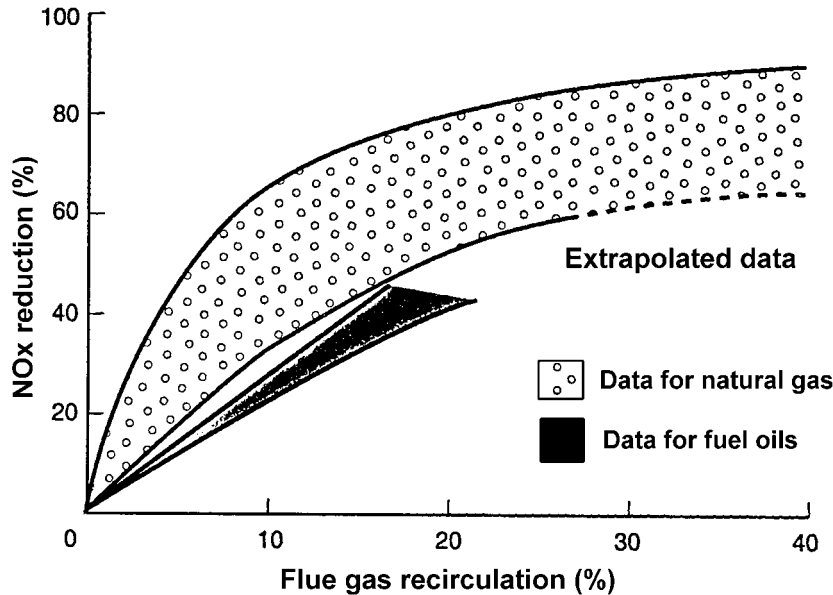
| | | Endluftvorwärmung [°C] | | | | | | | | |
|----------------------------|------|------------------------|-----|------|------|------|------|------|------|------|
| | | 1000 | 900 | 800 | 700 | 600 | 500 | 400 | 300 | 200 |
| Anfangsluftvorwärmung [°C] | 1000 | 0.0 | 6.0 | 12.6 | 19.9 | 28.3 | 37.7 | 48.6 | 60.4 | 74.5 |
| | 900 | | 0.0 | 6.3 | 13.1 | 21.1 | 30.0 | 40.3 | 51.4 | 64.7 |
| | 800 | | | 0.0 | 6.4 | 13.9 | 22.2 | 31.9 | 42.3 | 54.9 |
| | 700 | | | | 0.0 | 7.0 | 14.9 | 24.0 | 33.8 | 45.6 |
| | 600 | | | | | 0.0 | 7.4 | 15.9 | 25.0 | 36.0 |
| | 500 | | | | | | 0.0 | 7.9 | 16.4 | 26.7 |
| | 400 | | | | | | | 0.0 | 8.4 | 17.4 |
| | 300 | | | | | | | | 0.0 | 8.8 |
| | 200 | | | | | | | | | 0.0 |

Tabelle D.2-1: Errechneter prozentualer Anstieg des Brennstoffverbrauches durch reduzierte Luftvorwärmung [ETSU-45]

D.2.3 Externe Abgasrückführung (AGR)

Abgasrückführung (AGR) reduziert die maximale Flammentemperatur. Die Rückführung der Abgase in die Verbrennungsluft senkt den Sauerstoffgehalt auf 17 bis 19 %, reduziert die Flammentemperatur und damit auch die thermische NO_x-Bildung. [HMIP-95-003], [HR]

Die NO_x-Minderungen, die mit AGR erzielt werden können, sind in Bild D.2-5 dargestellt. Das Diagramm basiert auf einer Reihe von Testdaten.



NO_x reduction = NO_x-Reduktion
 Extrapolated data = hochgerechnete Werte
 Data for Natural gas = Werte für Erdgas

Data for oils = Werte für Öl
 Flue gas recirculation = Abgasrückführung

Bild D.2-5: Einfluss der Abgasrückführung auf NO_x-Emissionen [ETSU-45]

Daten aus verschiedenen Testreihen zeigten NO_x-Reduktionen von fast 70 – 80 % abhängig vom Anteil der Abgasrückführung (AGR 20 bis 30 %), von der Temperatur der rückgeführten Abgase und davon, ob die AGR bei einem NO_x-armen Brennersystem eingesetzt wurde. Die anteiligen

Reduktionen sind - verglichen mit Brennern mit gestufter Verbrennung – gering, aber die Gesamtreduktion hinsichtlich des Basislevel sollte größer sein. Allerdings liegen nicht genügend experimentelle Ergebnisse vor, um dies für Hochtemperatur-Industriebrenner zu quantifizieren. [HMIP-95-003]

Im Prinzip lässt sich eine AGR bei den meisten Öfen einbauen. Es kann jedoch in der Praxis beim Nachrüsten bestehender Anlagen wegen Platzmangel und erschwerten Zugangsmöglichkeiten zu Schwierigkeiten beim Einbau der erforderlichen Rohrleitungen kommen. [HMIP-95-003]

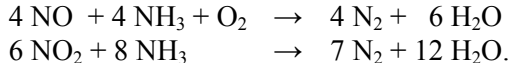
Es gibt mindestens einen Hersteller, der AGR in Verbindung mit seinen NO_x-armen Brennern anbietet.

Hinsichtlich des Betriebes gibt es Bedenken, dass es beim Herunterfahren der Öfen zu Instabilitäten der Flamme kommen könnte und dass ein erhöhter Wassergehalt in den Verbrennungsprodukten die Zunderbildung am Einsatzmaterial erhöhen könnte. [HMIP-95-003]

Einige Zweifel bestehen wie AGR bei Mehrfach-Brenner-Systemen angewendet werden kann. Außerdem könnte die variable Zusammensetzung von Brennstoffen (und damit der Abgasvolumenströme) zu Problemen in der Regelung des Verbrennungsprozesses führen. [EUROFER HR]

D.2.4 Selektive Katalytische Reduktion (SCR)

Das SCR-Verfahren ist die am weitesten entwickelte und verbreitetste Methode zur Abscheidung von NO_x aus dem Abgas. Der Prozess beinhaltet die Reduktion von NO und NO_x mit Ammoniak und einem Katalysator zu N₂. Die Gesamtreaktionen sind:



Das optimale Temperaturfenster für diese Reaktionen liegt bei 300 – 400 °C. Normalerweise wird Ammoniak leicht unterstoichiometrisch (0,9 – 1,0 Mol pro Mol NO_x) zugegeben, um eine Verschleppung zu unterdrücken. [HMIP-95-003], [ETSU-45], [HMIP-95-003]

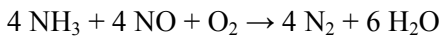
Der effektivste und am weitesten verbreitete Katalysator ist Vanadiumpentoxid (V₂O₅) auf einem TiO₂-Träger. Andere Substanzen mit katalytischen Eigenschaften sind Fe₂O₃ und CuO, die Edelmetalle Pt, Pd, Ru, Rh, Oxide der Metalle W, Mo, Cr, Co und Ni, einige Zeolite und Aktivkohle. Katalysatoren weisen die unterschiedlichsten Strukturen und Konfigurationen auf, um Verstopfungen durch Feststoffteilchen zu verringern – je nach dem, wie schwerwiegend das Problem ist. Katalysatoren in Form einer Honigwabe eignen sich in Festbettkonfigurationen, weil sie Feststoffpartikel durchlassen, ohne zu verstopfen. Eine Konfiguration mit beweglichem Katalysatorbett ermöglicht es, verbrauchtes oder verstopftes Katalysatormaterial fortlaufend zu regenerieren. Parallele Anordnungen sind ebenfalls geeignet. [HMIP-95-003]

Eine Deaktivierung durch ‚Vergiftung‘ (Na, K, As), Abnutzung oder Verunreinigung durch Feststoffe kann die Lebenszeit eines Katalysators beschränken. [EUROFER HR]

Der Wirkungsgrad der NO_x-Reduktion durch SCR hängt vom verwendeten Katalysator und von der Eingangskonzentration des NO_x ab. Werte von bis zu 95 % wurden berichtet, der typische Bereich lag zwischen 70 und 90 % [HMIP-95-003], [ETSU-gir-45]

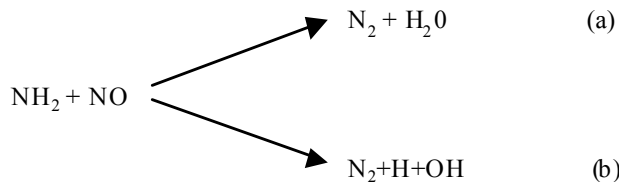
D.2.5 Selektive Nicht-Katalytische Reduktion (SNCR)

Bei diesem Verfahren, das auch als 'thermischer DeNO_x-Prozeß' bekannt ist, wird Ammoniak bei höheren Temperaturen direkt in das Abgas eingedüst, um NO ohne den Einsatz eines Katalysators zu N₂ zu reduzieren. Für eine maximale NO_x-Reduktion ist es notwendig, das Reduktionsmittel an einem Punkt im Prozess einzudüsen, wo die Temperatur des Abgases im erforderlichen Bereich ist. Für Ammoniak liegt dieser Bereich zwischen 850 °C und 1000 °C; für Harnstoff zwischen 950 °C und 1100 °C. Die Gesamtreaktion lautet:



Für diese Reaktion ist ein Überschuss an Sauerstoff im Abgas notwendig sowie eine Verweilzeit von 0,1 bis 0,4 Sekunden. Die Wirksamkeit in einem nur sehr engen Temperaturfenster ist charakteristisch für diesen Prozess. [HMIP-95-003]

Die Hauptschritte dieses Gasphasenreaktionsmechanismus sind:



Die Reaktionskette (b), die Radikale erzeugt, ist wichtig, um die Reaktion in Gang zu halten. Ansonsten würde die Reaktionskette schnell enden. Die Reaktion steht in Konkurrenz zu Reaktionen von NH₂ mit oxidierenden Radikalen (O, OH) zu NO. Diese Konkurrenz erklärt das enge Temperaturfenster für die SNCR. Bei Temperaturen unterhalb des optimalen Bereichs wird die NO_x-Reduktion beschränkt, weil die Radikale erzeugende Reaktionskette zum Erliegen kommt. Bei Temperaturen oberhalb des optimalen Bereichs überwiegt sie und es kommt unter dem Strich zu einer NO-Erhöhung. Additive können - durch Verschiebung des Gleichgewichtes der Reaktionen - den Temperaturbereich beeinflussen. [HMIP-95-003]

Ammoniak birgt ein Explosionsrisiko und eine sichere Lagerung ist mit finanziellen Auswirkungen verbunden. [HMIP-95-003]

D.2.6 Vergleich der NOx-Minderungsmaßnahmen für Öfen

| Technik | Vorteile | • Nachteile |
|---|--|---|
| NOx-arme Brenner | <ul style="list-style-type: none"> Mittlere bis hohe NOx-Reduktion Brennstoffverbrauch unverändert Keine oder geringe Erhöhung der Betriebskosten | <ul style="list-style-type: none"> Hohe Anlagenkosten Längere Flamme (?) Schlechtere Flammenform (?) Reduzierte Flammengeschwindigkeit (?) Schlechte/ungleichmäßige Temperaturverteilung (?) Reduzierte Flammenstabilität (?) Grosse Brenner (?) Schlecht runterzufahren (?) |
| Begrenzung der Luftvorwärmung | <ul style="list-style-type: none"> Kann einfach sein, ohne oder nur mit geringen Anlagenkosten Mittlere bis hohe NOx-Reduktion | <ul style="list-style-type: none"> Erhöhte Brennstoffkosten Effizienzminderung des Verbrennungssystems Reduzierte Flammenstabilität Reduzierte Flammengeschwindigkeit, daher ungleichmäßige (?) Ofentemperatur |
| Abgasrückführung | <ul style="list-style-type: none"> Mittlere bis hohe NOx-Reduktion Vergleichmäßigung der Temperaturverteilung (?) Mittlere Anlagenkosten (falls keine Änderungen im Verbrennungssystem notwendig) | <ul style="list-style-type: none"> Hohe Anlagenkosten (falls Änderungen im Verbrennungssystem notwendig) Erhöhte Brennstoff- und Elektrizitätskosten Mehr Platz erforderlich (insbesondere, wenn Aufrüstung des Verbrennungssystems notwendig) Reduzierte Flammenstabilität Effizienzminderung des Verbrennungssystems |
| SCR | <ul style="list-style-type: none"> Hohe NOx-Reduktion Verbrennungssystem nicht negativ beeinflusst | <ul style="list-style-type: none"> Sehr hohe Anlagenkosten Erhöhte Energie- und Betriebskosten Ammoniakschlupf Probleme bei Lagerung von Ammoniak Empfindlich gegenüber Schwankungen in Temperatur/Volumenstrom Erfordert spezielle Abgastemperatur |
| SNCR | <ul style="list-style-type: none"> Mittlere bis hohe NOx-Reduktion Verbrennungssystem nicht negativ beeinflusst | <ul style="list-style-type: none"> Hohe Anlagenkosten Erhöhte Energie- und Betriebskosten Ammoniakschlupf Probleme bei Lagerung von Ammoniak (falls nicht Harnstoff verwendet wird) Empfindlich gegenüber Schwankungen in Temperatur/Volumenstrom/ Stöchiometrie Erfordert spezielle Ofentemperatur |
| <p>Bemerkung: Quelle [ETSU-gir-45] (?) indiziert möglichen oder wahrscheinlichen Effekt</p> | | |

Tabelle D.2-2: Vergleich von NOx-Reduktionsmaßnahmen (wie in [ETSU-gir-45] berichtet)

| Technik | Typische Bandbreite der NO _x -Reduktion | Anfängliche Anlagenkosten (GBP '000) | Betriebskosten (GBP/GJ) | Gesamtkosten für das Verfahren (GBP '000/Jahr für 50 MW Ofen) | | | | | |
|---|--|--------------------------------------|---|---|-------------|-------------|------------|------------|------------|
| | | | | 2000 h/a | 3000 h/a | 4000 h/a | 5000 h/a | 6000 h/a | 8000 h/a |
| NO_x-arme Brenner | bis zu 97 | 328 | 0,0 | 53,7 | 53,7 | 53,7 | 53,7 | 53,7 | 53,7 |
| Begrenzung der Luftvorwärmung | | n.v. | 0,0257 für 50 % NO _x Reduktion | 92,5 | 139 | 185 | 231 | 278 | 370 |
| Abgasrückführung | bis zu 93 (44,74 15 % FGR) | 75,6 (631)* | 0,098 (0,072)* | 47,6 (129)* | 65,2 (142)* | 82,9 (154)* | 101 (167)* | 118 (180)* | 153 (206)* |
| SCR | bis zu 95 (Typisch 70 - 90) | 1100 - 2530 | 0,0722 | 205 - 438 | 218 - 451 | 231 - 464 | 244 - 477 | 257 - 490 | 283 - 516 |
| SNCR (mit NH₃) | Bis zu 85 (Typisch 50 - 60) | 350 - 650 | 0,0361 | 69,9 - 119 | 76,4 - 125 | 82,9 - 132 | 89,4 - 138 | 95,9 - 145 | 109 - 158 |
| Bemerkung: Quelle der Daten [ETSU-45] n.v. nicht verfügbar und in der Kalkulation als gering angesetzt gegenüber Betriebskosten. * Zahlen in Klammern beziehen sich auf Fälle, wo Brenner und Regenerator aufgerüstet werden mussten. NB1 Kosten bei Abgasrückführung bezogen auf 15 % FGR. Geschätzte Mehrkosten für Brennstoff = 3,2 % Erhöhte Betriebskosten für Gebläse (bezogen auf regenerative Brenner) = 1,6 % der Brennstoffkosten (0,32 % wenn Brenner/Regeneratoren aufgerüstet wurden.). NB2 Kosten für Wassereindüsung bezogen auf 15 kg (Wasser)/GJ (Brennstoff): Geschätzte Mehrkosten für Brennstoff = 11,8 % Kosten für Wasser nicht eingeschlossen. | | | | | | | | | |

Tabelle D.2-3: Geschätzte Kosten für NO_x-Reduktionsmaßnahmen für einen 50 MW Ofen (wie in [ETSU-gir-45] berichtet)

D.3 ÖLEMULSIONEN

D.3.1 Reinigung und Wiederverwendung von Emulsionen

Während des Betriebes nehmen Walzöle, Schmiermittel usw. Feststoffe, wie Stahlsplinter, Zunder und Staub auf. Mit zunehmender Verunreinigung beeinflussen diese Störstoffe die Qualität der Produkte und führen zu Betriebsstörungen. Damit die Emulsionen im geschlossenen Kreislauf gefahren werden können und um die Standzeit zu verlängern, wird die Kontaminierung genau kontrolliert.

Feststoffe können aus den Emulsionen mittels Schwerkraft in **Klärbecken**, in **Abscheidern**, **Maschenfiltern**, **magnetischen Abscheidern** usw. entfernt werden.

In Zentrifugen wird zur Entfernung von Feststoffen die Zentrifugalkraft ausgenutzt. Die verunreinigte Flüssigkeit wird in einen rotierenden Behälter gegeben und durch die Rotation an die Außenwand des Behälters gedrückt. Die Feststoffe sammeln sich an der Außenwand und verbleiben im Behälter, während die Flüssigkeit durch neu einströmende Flüssigkeit ersetzt wird. Wenn die maximale Beladung des Behälters mit Feststoffen erreicht ist, wird ein automatischer Reinigungsvorgang aktiviert. Die Zufuhr von verunreinigter Emulsion und die Rotation des Behälters werden gestoppt. Durch eine interne Kratzvorrichtung werden die Feststoffe von der Wand des Behälters gelöst und fallen in einen Vorratstrichter. [El-Hindi]

Je nach Korngröße der Feststoffe werden auch Maschenfilter oder Filtrationsmedien (Wegwerfpapier) verwendet. Die Flüssigkeit wird hierbei durch Schwerkraft, Druck oder Vakuum durch das Filtermedium, das die Feststoffe aufnimmt, gezwungen.

Trotz Reinigung kann ein teilweises Ausschleusen der Emulsion notwendig sein, um die Qualität zu erhalten.

D.3.2 Behandlung von verbrauchten Emulsionen/Emulsionsspaltung

Der Teilstrom, der ausgeschleust werden muss, muss vor Ableitung behandelt werden. Diese Behandlung stellt im Wesentlichen eine Trennung der wässrigen und ölhaltigen Phasen dar. Das gereinigte Wasser wird abgeleitet. Das abgetrennte Öl oder der ölhaltige Schlamm können, z.B. thermisch durch Verbrennung, verwertet werden. Es gibt diverse Emulsionsspaltverfahren, von denen jedes aus mehreren Prozessschritten besteht. Die zur Verfügung stehenden Behandlungsverfahren umfassen:

- Thermisch: Verdampfung und Spaltung mit chemischen Zusätzen.
- Chemisch: Spaltung durch Säure, Spaltung durch Salz, kombinierte Zugabe von Gerinnungsmitteln und Polyelektrolyten.
- Flotation.
- Adsorption.
- Elektrolytische Verfahren.
- Membranfiltration (Ultrafiltration, Umkehrosmose).

D.3.2.1 Thermische Behandlung/Thermische Emulsionsspaltung/Verdampfung

Beim thermischen Aufbrechen von Emulsionen wird eine Wärmequelle, z.B. ein internes Heizrohr oder ein Tauchbrenner verwendet, um die Temperatur der Emulsion zu steigern, so die

Verdampfungsrate zu erhöhen und das Wasser auszutreiben. Dieses tritt als Wasserdampf aus; zurück bleibt eine aufkonzentrierte Ölphase. [El-Hindi]

Die mit Wasserdampf gesättigte Luft wird über Flüssigkeitsabscheider (Koaleszenzabscheider) geleitet, um in der Luft noch enthaltene Tröpfchen des Kühlmittels zurückzuhalten. Optional kann in den Abgasstrom ein Kühler mit einer wassergekühlten Kühlschlange eingebaut werden, um das Wasser als Kondensat zurückzugewinnen. Das so zurückgewonnene Wasser kann zur Auffrischung in das Emulsionsystem zurückgegeben werden. [El-Hindi]

Das zurückbleibende, aufkonzentrierte Öl wird weiter eingekocht, um noch mehr Wasser auszutreiben. Durch thermische Spaltung können Emulsionen mit einer Anfangskonzentration von 5 bis 7 % auf 90 % Ölgehalt (10 % Wasser) eingedampft werden. Je mehr Wasser entfernt wird, desto geringer werden das zu entsorgende Volumen und die Kosten. Mit steigendem Ölgehalt steigt auch die Möglichkeit einer Verwertung durch Verbrennung. [El-Hindi]

D.3.2.2 Chemische Behandlung von Emulsionen

Beim Spalten mit Säure /Salz wird das emulgierte Öl weitestgehend im Schlamm adsorbiert und wird nicht als Ölphase abgetrennt. Durch die Zugabe von Säure, Eisen-/Aluminiumsalzen oder Polyelektrolyten wird die Emulsion destabilisiert, weil die Ladung der Kolloidölpartikel neutralisiert wird. Das Spalten von Emulsionen mit Säure oder Salzen ist, wegen der großen Mengen an Neutralisationsschlamm und der Verunreinigung des Abwassers mit Salzen, nicht Stand der Technik. Säure/Salze können als Nachbehandlung in kombinierten Prozessen eingesetzt werden, wenn nur noch geringe Ölmengen entfernt werden müssen.

Polyelektrolyte, die in der Ölphase löslich sind (so genannte ‚organische Spalter‘, z.B. drei- oder vierwertige Polyamide), führen während des Spaltprozesses nicht zur Schlammbildung, sondern liefern eine flüssige Ölphase, die entfernt und verwertet werden kann. Dieser Prozess kann für die Behandlung von Emulsionen mit hohem Ölgehalt eingesetzt werden (eine gut geeignete Vorbehandlung, wenn in Kombination mit anderen Prozessen). Polyelektrolyte (oft in Verbindung mit Absorbens), durch die das emulgierte Öl in Flocken gebunden wird und als Schlamm entfernt werden kann (Flotation oder Sedimentation), sollten nur bei geringen Ölgehalten (weniger als 300 mg/l) eingesetzt werden, um den Verbrauch an Flockungsmitteln und das entstehende Schlammvolumen und damit auch die Kosten zu reduzieren. Wenn eine Kombination von Behandlungsschritten angewendet wird, kann eine Flotation als Nachbehandlung eingesetzt werden. [Com2 D]

D.3.2.3 Flotation

Flotation ist ein Gravitationsabscheideverfahren, das die unterschiedliche Dichte zweier Medien ausnutzt. In Becken mit wenig Badbewegung sammelt sich die leichtere Substanz (z.B. Öl) an der Oberfläche der schwereren Substanz (z.B. Wasser). Auch schwerere Substanzen (z.B. Flocken) können an der Wasseroberfläche gesammelt werden, wenn sie durch anhaftende Luftblasen leichter gemacht werden. Die Bläschen müssen kleiner sein als die Flocken, da sie sonst nicht an diesen haften. Kleine Bläschen werden normalerweise durch gemeinsames Einleiten von unter Druck stehendem Wasser und Gas (Entspannungsflotation), elektrolytisch (Wasserspaltung in Wasserstoff und Sauerstoffbläschen) oder durch große Scherkräfte (mechanische Dispergierung von Gas in Wasser) erzeugt. [Com2 A]

Das Aufbrechen von Emulsionen mittels Flotation beinhaltet normalerweise zwei Schritte: zunächst chemisches Aufbrechen der Emulsion (durch Zugabe von Säure, Flockungsmitteln und Polyelektrolyten oder elektrochemisch durch Auflösen der Anode), gefolgt von der Flotation zur Abtrennung der Flocken und des Wassers. [Com2 A]

Der aufschwimmende Flotationsschlamm (Flotat) wird mechanisch von der Oberfläche entfernt. Flotationsverfahren können u.a. nach der Art der Erzeugung der Gasbläschen unterschieden werden:

- Entspannungsflotation (Einleiten von luftgesättigtem, unter Druck stehendem Wasser).
- Elektroflotation (elektrolytisches Zersetzen von Wasser mit Bildung von Wasserstoff- und Sauerstoffbläschen).
- Dispersionsflotation (Erzeugung von Mikrobläschen durch das Eindüsen von Wasser durch ein Hohlrohr).

Wenn für die Emulsionsspaltung Polyelektrolyte anstelle von Säuren/Salzen eingesetzt werden, entsteht keine zusätzliche Feststoffmenge. [Com2 D]

D.3.2.4 Adsorption

Adsorption beinhaltet das Anhaften von Ölpartikeln an einem festen oder semifesten Adsorptionsmittel. Das Adsorptionsmedium kann ein stabiles Feststoffbett (z.B. Aktivkohle), durch das die Emulsion fließt, sein oder pulverförmige Feststoffe (z.B. Aktivkohle) oder semifeste Flocken (z.B. Eisenhydroxid), die in der Flüssigkeit verteilt werden. Pulver oder Flocken müssen am Ende durch Sedimentation, Flotation oder Filtration aus der Flüssigkeit entfernt werden. [Com2 A]

Das mit Öl belastete Adsorptionsmittel muss, wenn es verbraucht ist, entsorgt werden und wie Schlamm behandelt oder verbrannt werden (in manchen Fällen bei Festbettadsorbern kann es auch regeneriert werden).

Festbettadsorber und pulverförmige Adsorber sind nur praktikabel bei geringen Ölgehalten, da das Adsorptionsmittel ansonsten zu schnell verbraucht und das Verfahren somit zu teuer wird. Solche Adsorber sind als Hauptemulsionsbehandlung nicht gebräuchlich, sondern werden als Nachbehandlung bei anderen Emulsionsbehandlungsverfahren eingesetzt. [Com2 A]

Eine besondere Art Adsorber sind Koaleszenzabscheider. Diese Filter bestehen aus regelmäßigen oder unregelmäßigen Maschennetzen oder Keramikfüllungen, die kleine Tropfen dazu bringen, sich zu verbinden und an der Füllung zu haften. Wenn das gesammelte Ölvolumen steigt, lösen sich (größere) Öltropfen und bewegen sich an die Oberfläche, von wo sie abgeschöpft werden können. Koaleszenzabscheider werden gelegentlich als Vorabscheider eingesetzt, um freie Öltröpfchen aus Emulsionen zu entfernen. [Com2 A]

Beim Einsatz von Adsorbern zur Behandlung von verbrauchten Emulsionen werden große Mengen an Chemikalien benötigt und beachtliche Mengen an ölhaltigen Schlämmen erzeugt. [Com2 D]

D.3.2.5 Elektrolytische Emulsionsspaltung

Bei elektrolytischer Emulsionsspaltung wird eine Aluminiumanode aufgelöst, die entstehenden Schlammflocken binden das Öl und schwimmen auf. Um die Abtrennung zu verbessern, können Polyelektrolyte zugegeben werden; hierdurch erfolgt zusätzlich die Einstellung des pH-Wertes und der elektrischen Leitfähigkeit.

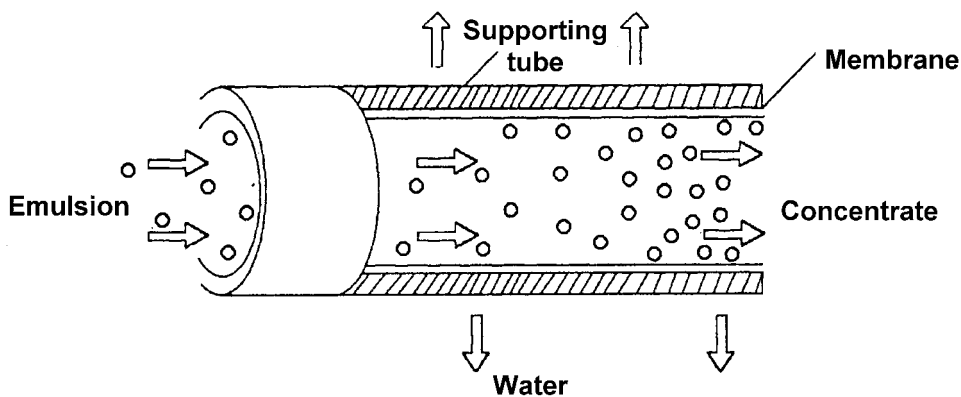
Das gesamte enthaltene Öl wird als Schlamm entfernt. Es wird keine verwertbare Ölphase erzeugt. [Com2 D]

D.3.2.6 Ultrafiltration

Eine erfolgreiche Alternative für Emulsionen mit geringem Anfangsölgehalt (< 2 %) ist der Einsatz von Ultrafiltration (UF), siehe Bild D.3-1, um auf mechanischem Weg Öle oder Seifen abzutrennen.

Das Öl wird beim Durchgang durch eine Membran auf molekularem Level abgetrennt. Die Membran hält Ölmoleküle zurück, während Wassermoleküle ungehindert passieren können. Das durchtretende Wasser wird 'Permeat', das zurückbleibende Öl 'Konzentrat' genannt. Üblicherweise liegt die Ölkonzentration im Konzentrat unter 25 %, limitierender Faktor ist die Verstopfung der Membranporen. Wegen der Verstopfung müssen die Filterpatronen der Ultrafiltration regelmäßig rückgespült werden. [El-Hindi]

Die durchschnittliche Abtrennungsleistung einer UF in Bezug auf normales Industrierwasser beträgt ca. 40 l/h pro m² Filterfläche. [EUROFER HR]



Supporting tube = Trägerrohr
Concentrate = Konzentrat

Water = Wasser

Bild D.3-1: Prinzip der Ultrafiltration
[Fichtner]

D.3.3 Absaugung von Ölnebeln/Emulsionsdämpfen und Ölabscheidung

Emulsionsdämpfe von Walzgerüsten werden abgesaugt und über Abscheider gereinigt. Es werden mit Blechen und Prallplatten ausgerüstete Abscheider oder Maschenpolster zur Abtrennung des Öls aus der abgesaugten Luft und in manchen Fällen auch Elektrofilter verwendet. Der Wirkungsgrad der Abscheidung beträgt > 90 %.

D.4 BASISCHE ENTFETTUNG

D.4.1 Einsatz von Entfettungskaskaden

→ Es wurden keine Informationen eingereicht.

D.4.2 Vorentfettung mit heißem Wasser

(Entfetten mit heißem Wasser (60–80 °C) kann 99 % des Öls entfernen.)

→ Es wurden keine weiteren Informationen eingereicht.

D.4.3 Instandhaltung und Reinigung der Entfettungsbäder

Hohe Ölgehalte machen Entfettungslösungen unbrauchbar. Daher werden Reinigungsmaßnahmen zur Verlängerung der Standzeit durchgeführt. Die folgenden Methoden werden eingesetzt:

D.4.3.1 Mechanische Reinigung

Schlamm, eine Mischung aus Öl, anderen Verunreinigungen und verbrauchtem Entfetter, sammelt sich am Boden von Entfettungsbädern und kann mit **Kratzern** entfernt werden. Schwebstoffe können durch Sedimentation in **Schwerkraftabscheidern** entfernt werden.

Da die Emulsionen, die von den Entfettungsmitteln und den Ölen/Fetten von der Metalloberfläche gebildet werden, in der Regel instabil sind, schwimmt das Öl/Fett nach einiger Zeit in den ruhigen Zonen des Bades auf. Solche ruhigen Zonen können durch das Design des Entfettungsbeckens geschaffen werden oder wenn dies nicht möglich ist, z.B. wenn die Entfettungslösung gesprüht wird, durch die Installation eines Extratanks, in dem sich das Öl/Fett absetzen kann, realisiert werden. Das aufschwimmende Öl/Fett wird durch **Abschöpfer**, **Ablaufrinnen** usw. entfernt.

Mit diesen Methoden, die einfach die Schwerkraft ausnutzen (Abtrennzeit: einige Stunden), kann die Standzeit von Entfettungsbädern auf das 2- bis 4-fache verlängert werden. Der abgezogene Schlamm enthält Öl, Fett, Entfettungsmittel, Zunder, Rost, Staub etc. und wird normalerweise deponiert. [ABAG], [Fichtner]

Eine effektivere Abtrennung wird durch den Einsatz von **Zentrifugen** oder Hydrozyklonen, die Öl und Wasser innerhalb von Sekunden trennen, erzielt. Sehr kleine Öl- und Fetttropfchen werden leichter abgetrennt; die ölreiche Phase enthält nur 5 - 10 % Wasser und der unerwünschte Austrag von Entfettungsmitteln wird vermieden. Die Standzeit von Entfettungsbädern kann so bis zu 16-fach verlängert werden. [ABAG]

D.4.3.2 Magnetabscheider / Magnetfilter

Magnetabscheider können eingesetzt werden, um die Mischung aus feinen Eisenteilchen und Öl aus Entfettungsbädern zu entfernen.

→ Es wurden keine weiteren Informationen eingereicht.

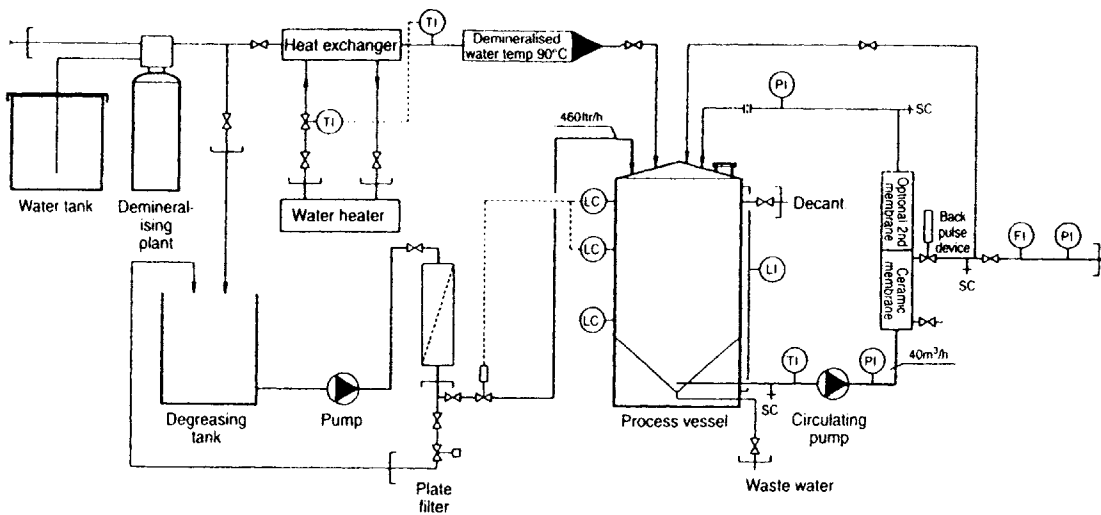
D.4.3.3 Adsorption von Tensiden und Öl (Fällung gefolgt von Filtration)

→ Es wurden keine Informationen eingereicht.

D.4.3.4 Membranfiltration

Bei **Mikro-** und **Ultrafiltration** (siehe auch Bild D.3-1: Prinzip der Ultrafiltration) wird die Entfettungslösung durch Membranen gepumpt (3 - 8 bar) in denen Öl, Fett und verbrauchte Tenside aufgrund ihrer Molekülgröße zurückgehalten werden. Zum Schutz der Membranen wird die Entfettungslösung in Absetzbecken oder durch andere Verfahren vorher von Feststoffen gereinigt. Mikro- und Ultrafiltration verlängern die Standzeit von Entfettungsbädern um das 10- bis 20-fache. [ABAG]

Bild D.4-1 zeigt das Fließschema einer solchen Filtrationsanlage. Im Normalbetrieb wird die Entfettungslösung aus dem Bad in einen Standardplattenfilter gepumpt, wo alle Feststoffe entfernt werden. Das Filtrat kommt dann in einen Vorratsbehälter, auch als Rückführbehälter bekannt. Der Kessel enthält die konzentrierte Entfettungslösung. [Sprang-IG-97]



- | | |
|---|--------------------------------------|
| Water tank = Wassertank | Circulating pump = Zirkulationspumpe |
| Demineralising plant = Demineralisierungsanlage | Decant = Abschlammung |
| Heat exchanger = Wärmetauscher | Process vessel = Prozesskessel |
| Water heater = Wassererhitzung | Waste water = Abwasser |
| Demineralised water tem. = Temperatur des demineralisierten Wassers | Plate filter = Plattenfilter |
| Optional 2nd membrane = Optionale 2te Membran | Pump = Pumpe |
| Ceramic membrane = Keramikmembran | Degreasing tank = Entfettungsbad |

Bild D.4-1: Beispielhaftes Fließschema für die Filtration von Entfettungslösungen mittels Keramikmembran
[Sprang-IG-97]

Eine zweite Pumpe zwingt die Entfettungslösung mit hoher Geschwindigkeit und unter hohem Druck (ungefähr 2,5 bar) durch die Membransektion. Das freie Öl und das durch Tenside gelöste Öl werden durch die Membran herausgefiltert, während die klare Flüssigkeit und die freien Tenside hindurchströmen und ins Entfettungsbad zurückgeführt werden. So wird anfallendes Öl während des normalen Betriebes entfernt. Die Entfettungslösung wird über den Vorratsbehälter im Kreis gefahren und mit der Zeit steigt die Ölkonzentration. Ist die Ölkonzentration hoch genug, wird die Einheit abgeschaltet und die Flüssigkeit im Vorratsbehälter kann sich absetzen (Öl und Wasser). Nach einiger Zeit wird ein Zwei-Stufen-Prozess eingeleitet. Zunächst wird das Öl vom Wasser getrennt. Um die aktiven Tenside, eine Basiskomponente des Entfettungsbades, zurückzugewinnen, wird im zweiten Schritt ein Thermoschock eingesetzt. Durch diesen Schock setzen die Tenside noch eingeschlossenes Öl frei, das sich in einer zweiten Phase absetzt. Die Abtrennung ist sehr effektiv und hochwertiges Öl wird zurückgewonnen. [Sprang-IG-97]

D.4.4 Behandlung von verbrauchten Entfettungsbädern

Obwohl Entfettungsbäder gereinigt werden und die Entfettungslösung über einen gewissen Zeitraum im Kreis gefahren/wiederverwendet werden kann, müssen Entfettungsbäder irgendwann entsorgt oder Teilströme kontinuierlich ausgeschleust werden, um die Entfettungsqualität aufrechtzuerhalten. Zur Reduzierung der Ölbelastungen können dieselben Maßnahmen, wie beim Brechen und Spalten von Emulsionen beschrieben, angewendet werden (siehe vorheriges Kapitel).

Der anfallende ölhaltige Abfall kann je nach Ölgehalt verwertet werden, z.B. durch Verbrennung. Das Filtrat oder die bereits entölte Wasserphase wird in der Abwasserbehandlung weiter gereinigt (siehe folgendes Kapitel D.4.5).

D.4.5 Behandlung von basischem Abwasser

Teilströme aus der Entfettungsbadreinigung, Spülwasser aus der elektrolytischen Entfettung und Abwasser vom Dressiergerüst, das nicht im Walzwerk wiederverwendet werden kann, müssen vor einer Ableitung behandelt werden. Diese Abwässer werden normalerweise mit Kalk oder HCl neutralisiert, gefiltert und abgeleitet. Der Schlamm wird in Filterpressen entwässert und deponiert.

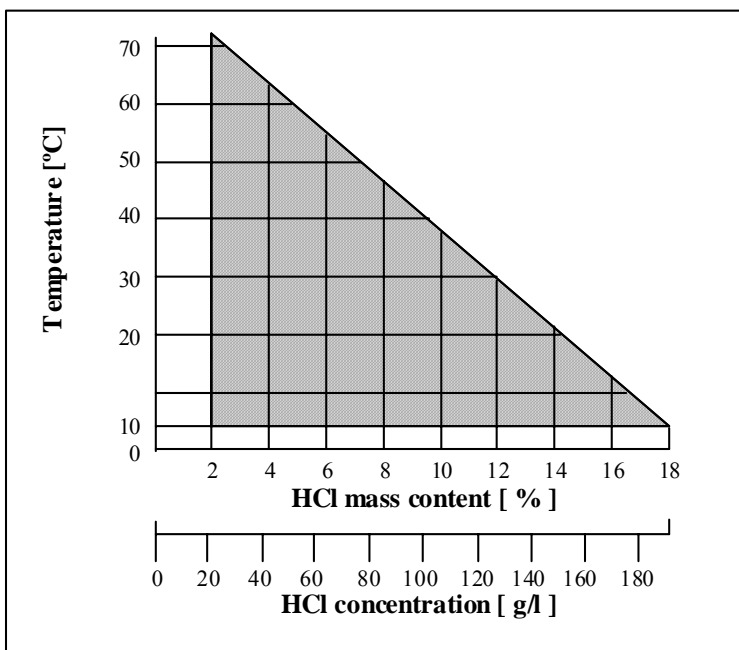
D.4.6 Erfassung und Behandlung von Dämpfen aus Entfettungsbädern

Dämpfe, die beim Entfetten entstehen, werden mit den üblichen Einrichtungen, wie geschlossenen Entfettungstanks, Absaughauben usw., erfasst und abgesaugt. Die abgesaugte Luft wird mittels **Nebelabscheider** gereinigt. Die Abscheidung basiert auf der Trägheit der Masse. Partikel (flüssig oder fest) mit einer gewissen Masse und Geschwindigkeit tendieren dazu ihre Richtung beizubehalten. Wenn sie auf Hindernisse stoßen, werden sie aufgrund ihrer Trägheit vom Trägergasstrom getrennt. Die Hindernisse werden durch einfache Wände, Füllungen (Drahtmaschen), Labyrinth usw. gebildet. [Com-CC-2]

D.5 BEIZEN

D.5.1 Betrieb von offenen Beiztanks

Der Chlorwasserstoffgehalt in der Gasphase über einem Salzsäurebeizbad hängt zum größten Teil von der Badtemperatur und von der Konzentration ab und ist durch das thermodynamische Gleichgewicht und den Dampfdruck der Säure bestimmt.



Mass content = Massengehalt

Concentration

=

Konzentration

Bild D.5-1: Begrenzungskurve für den Betrieb von offenen Beiztanks [VDI-RL-2579], [Galv-BAT-E]

Bild D.5-1 zeigt die Begrenzungskurve für den Betrieb offener Salzsäurebeiztanks, wie in [VDI-RL-2579]¹ vorgegeben.

Die Erfahrung hat gezeigt, dass die Chlorwasserstoff-Emissionen aus den Beizbädern unter 10 mg/m^3 liegen, wenn der Betriebspunkt (Temperatur und Konzentration der HCl) im schattierten Bereich des Diagramms liegt. [VDI-RL-2579] Durch genaue Kontrolle der Prozessparameter (Temperatur, Konzentration) und durch Sicherstellung, dass die Badparameter innerhalb der vorgegebenen Grenzen liegen, können Dampfabsaugeinrichtungen und Abscheidesysteme überflüssig werden.

Während des Betriebes steigt die Konzentration an Eisenchlorid im Beizbad. Dies verstärkt den Beizeffekt. Gleichzeitig beeinflusst Eisenchlorid in der Salzsäure den Dampfdruck der Säure genauso, als wenn die Konzentration der Säure erhöht wird. Verglichen mit einer 10%igen Säurelösung zeigt eine Beizsäure mit 1 % HCl und 6 % Eisen bei 140 °F (60 °C) den 5fachen Dampfdruck. [Esco 3]

Daher muss bei der Bestimmung des optimalen Betriebsbereiches hinsichtlich der Emissionsreduzierung die Eisenchloridkonzentration berücksichtigt werden.

Ein anderer Aspekt, der die Menge des Säuredampfes über dem Beizbad beeinflusst, ist die Luftbewegung über dem Bad. Unter der Annahme, dass die Luft über dem Beizbad absolut stillsteht, käme die Verdampfung aus der Säure zu einem Halt, sobald das durch den Dampfdruck bestimmte Gleichgewicht erreicht ist. Ein mehr oder weniger starker und konstanter Luftzug über dem Beizbad trägt den Säuredampf fort und hält den Verdampfungsprozess in Gang. Die Konsequenz ist nicht nur ein erhöhter Säureverbrauch, sondern auch eine erhöhte Säureemission. Die Luftbewegung und - im Falle von Absaugsystemen - die Absaugrate sollten daher so gering wie möglich gehalten werden.

D.5.2 Erfassung der Emissionen aus Beiztanks

Zur Erfassung von Luftemissionen aus Beizbädern und/oder anderen Prozessbädern stehen eine Reihe von unterschiedlichen Designs und Techniken zur Verfügung. Bild D.5-2 zeigt eine Auswahl verschiedener Absaugsysteme, wie sie bei konventionellen offenen Beiztanks eingesetzt werden.

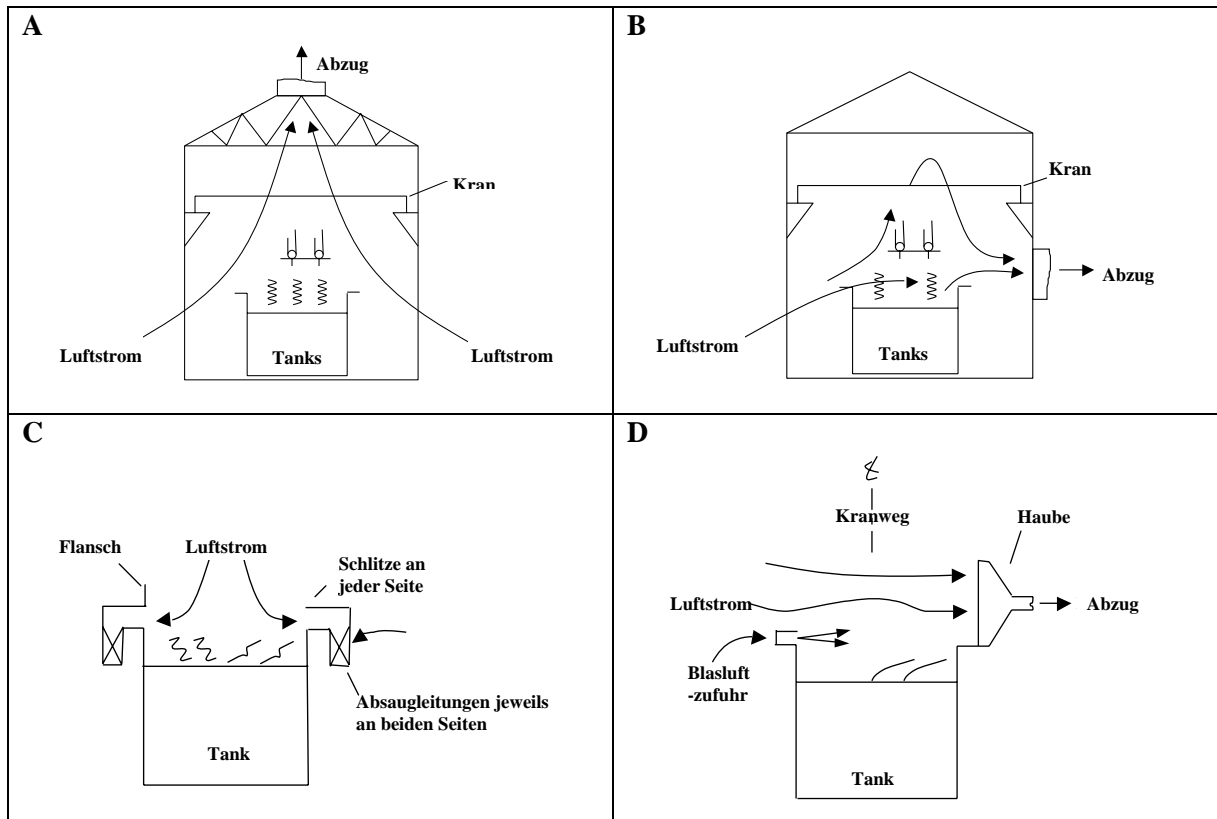
Je offener und je weiter entfernt die Absaugeinrichtung von der eigentlichen Emissionsquelle ist, desto kleiner ist die Erfassungsrate und desto größer müssen die abgesaugten Volumina sein, um einen akzeptablen Wirkungsgrad der Erfassung zu erzielen. Decken- und Wandabsaugungen sind in der Regel einfacher zu installieren und billiger, führen aber zu großen Volumenströmen, großen Absaug- und Abscheideeinrichtungen. Darüber hinaus dienen das Gebäude selbst und das Dach als Sammelhauben für Säureemissionen und verschleißten dementsprechend schnell. Dies gilt auch für alle Anlagenteile, Kräne und Hebevorrichtungen in der Nähe der Beiztanks und im Gebäude.

Rand- und Querabsaugungen sind so angelegt, dass nur der Raum über dem Beizbad abgesaugt wird, und führen so zu viel geringeren Volumenströmen.

Diskontinuierliche Prozesse erfordern normalerweise offene, leicht zugängliche Tanks, um die Werkstücke ins Bad zu tauchen und herauszuheben. Daher sind hier nur die erstgenannten Maßnahmen anwendbar.

Die effektivste Art der Erfassung von Emissionen von Beizbädern sind jedoch vollständig geschlossene/verschlossene Tanks, wie in Bild D.5-3 gezeigt. Diese Tanks können bei kontinuierlichen Prozessen (z.B. Beizen von Band und Draht) eingesetzt werden, wo der Stahl/Draht durch eine schmale Öffnung in den Beiztank geleitet wird. Die Tanks werden unter leichtem Unterdruck gehalten, um ein Austreten von Dämpfen zu vermeiden.

¹ VDI-Richtlinie zur Reinhaltung der Luft für Feuerverzinkereien, (VDI Verein Deutscher Ingenieure)



A: Dachabsaugung
C: Randabsaugung

B: Wandabsaugung
D: Seiten-/Querabsaugung

Bild D.5-2: Verschiedene Absaugsysteme basierend auf [Stone]

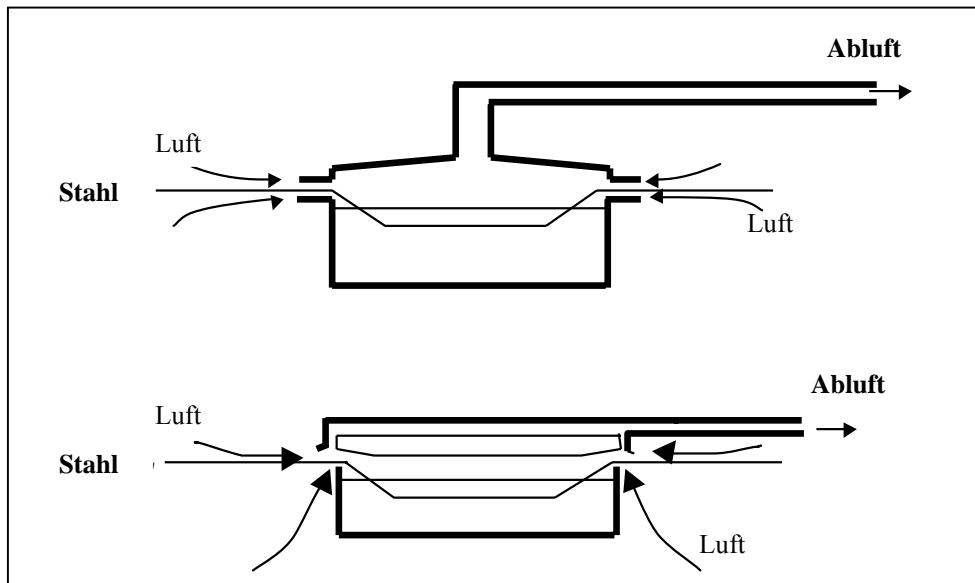


Bild D.5-3: Bauweisen geschlossener Beiztanks [ESCO x]

D.5.3 Abscheidetechniken für Säuregase, Dämpfe und Aerosole aus Beizen (und Säureregeneration)

Nasswäschersysteme werden eingesetzt, um Säuregase, Aerosole oder Dämpfe aus dem Abgas zu entfernen. Die Gase oder Flüssigkeiten werden durch intensiven Kontakt mit dem Waschmedium von diesem absorbiert. Absorptionssysteme arbeiten mit Wasser oder nichtwässrigen Waschmedien. Die Auswahl des geeigneten Waschreagenzes hängt dabei von den Eigenschaften des abzuscheidenden Schadstoffes ab.

Wasser eignet sich zur Absorption von löslichen Säuren, wie Salzsäure und Flußsäure, und auch für Ammoniak. Alkalische Lösungen eignen sich für weniger lösliche, saure Gase, wie Schwefeldioxid, Schwefelwasserstoff und Chlor. [Martin]

Gasabsorber benötigen eine große Flüssigkeit/Gas-Kontaktfläche über die die Absorption stattfinden kann. Diese wird normalerweise durch mit Flüssigkeit beschichtetes Füllmaterial oder durch Tropfen-/Blasenbildung erzielt. Außerdem muss neues Absorbens nachgeliefert werden können, um die Absorptionsgeschwindigkeit hoch zu halten.

Die Größe der Kontaktfläche und der Konzentrationsgradient (Antriebskraft für die Reaktion) sind wichtige Designparameter für die Gasabsorption. Die Reaktionsfläche wird durch das Füllmaterial oder die Tröpfchengröße bestimmt. Gas- und Flüssigkeitsvolumenfluss und der Druckverlust über den Absorber beeinflussen den Reaktionsantrieb, den Wirkungsgrad und in einigen Fällen auch die Reaktionsfläche (Tröpfchenbildung). In den folgenden Abschnitten werden die Nasswäschersysteme, die zur Reinigung von Abgas aus Säurebeizen verwendet werden, beschrieben.

Füllkörperwäscher (Bild D.5-4) bestehen im Wesentlichen aus einem Füllkörperbett auf Stützgittern, Vorrichtungen zur Flüssigkeitsverteilung, Ein- und Ableitungen für Gas und Flüssigkeit und einem Nebelabscheider.

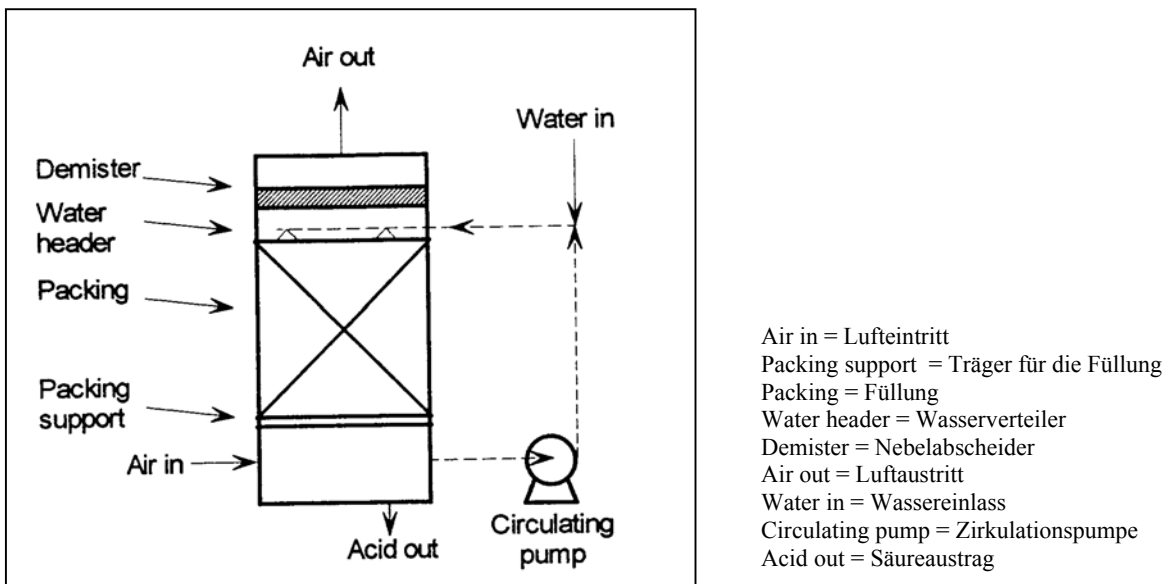


Bild D.5-4: Funktionsprinzip eines Füllkörperwäschers
 [ESCO 2]

Das Washwasser wird üblicherweise von oben auf die Füllkörper gegeben und fließt infolge der Schwerkraft über die Füllkörper nach unten, während das Gas von unten in den Wäscher geleitet und auf dem Weg nach oben durch die Füllkörper gewaschen wird. Bei diesem *Gegenstrom*-Design ist das Gas mit der größten Schadstoffkonzentration in Kontakt mit dem am meisten verunreinigten Washwasser und das saubere Abgas mit dem sauberen Washwasser. Andere Bauweisen, bei denen

Flüssigkeit und Gas in die gleiche Richtung oder quer zueinander strömen, sind ebenfalls möglich. [ESCO 2]

Um einen gleichmäßigen Fluss und guten Kontakt von Luft und Wasser zu erzielen, muss das Wasser gleichmäßig über die Füllung verteilt werden. Dies geschieht über Verteilerköpfe mit Sprühdüsen. Um den Fluss des Gases durch das gesamte Füllbett zu gewährleisten, wird dieses durch Stützvorkehrungen gehalten. Diese Stützen müssen offen genug sein, damit das Wasser und die Luft ohne großen Druckverlust hindurchströmen können, aber stark genug, um die Füllung zu halten, auch wenn sie belastet und mit Wasser gefüllt ist. [ESCO 2]

Ein Nachteil von Füllkörperwäschern ist ihr hoher Wasserbedarf. Um richtig funktionieren zu können, benötigen sie etwa 200 gpm Wasser für 20000 cfm Luft (dies entspricht 1,34 l/m³). Daher arbeiten die meisten Füllkörperwäscher mit einer Rezirkulationspumpe, die - anstelle von Frischwasser - das Wasser vom Boden des Wäschers wieder nach oben pumpt. Ein kleiner Anteil von Frischwasser wird kontinuierlich zugegeben, um die aus der Luft entfernte Säure mit dem Überlauf abzuführen. Die Nachteile dieses Verfahrens sind: [ESCO 2]

- Die Pumpe muss gewartet werden.
- Das Wasser, das von oben auf den Wäscher gegeben wird, ist bereits kontaminiert, so dass die Vorteile eines Gegenstromwäschers nicht mehr gegeben sind.
- Im Wasser enthaltener Schmutz wird zurückgepumpt auf die Füllung, wo er sich absetzen und die Verteilerköpfe verstopfen kann. [ESCO 2]

Im Vergleich zu Plattenwäschern erzeugen Füllkörperwäscher einen großen Volumenstrom schwach konzentrierter Säure.

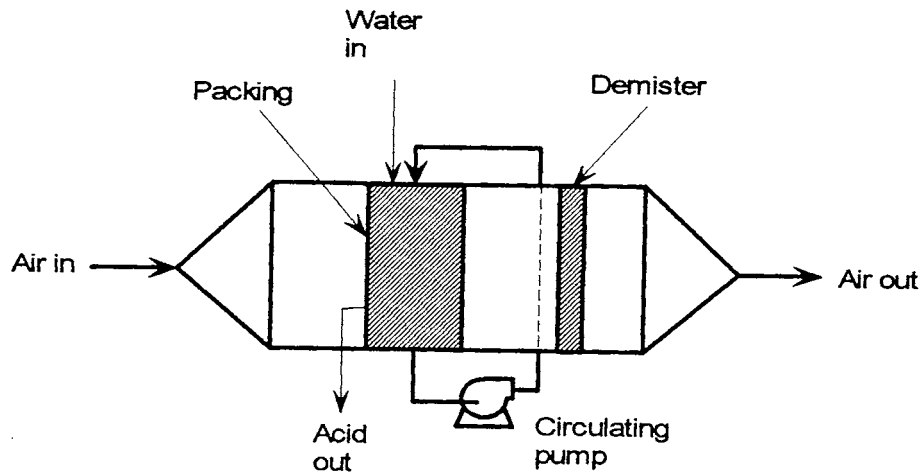
Höhere Wirkungsgrade können in Füllkörperwäschern durch Erhöhung der Bauhöhe erzielt werden. [ESCO 2]

Die Stärke von Füllkörperwäschern ist ihre einfache Bauweise, ihre Unempfindlichkeit gegenüber schlechter Installation und ihre Fähigkeit, große Schwankungen im Gasvolumenstrom verarbeiten zu können. Dennoch, zur Aufrechterhaltung des Designwirkungsgrades eines Füllkörperwäschers (im Gegensatz zum einfach-in-Betrieb-halten, wobei das Abgas einfach nur hindurchströmt) bedarf es einer sorgfältigen Instandhaltung, um die Zirkulationspumpe in Gang, die Wasserverteilung gleichmäßig und die Füllung sauber zu halten. [ESCO 2]

Konventionelle Füllkörperwäscher sind vertikale Türme, in denen die Luft von unten nach oben strömt und das Wasser von oben nach unten. Eine Variante sind **Querstromwäscher** (Bild D.5-5). In ihnen fließt das Abgas horizontal durch die Füllung, während die Waschflüssigkeit von oben nach unten, quer zum Gasstrom fließt. Das Funktionsprinzip ist das gleiche wie beim konventionellen Wäscher; eine Zirkulationspumpe wird weiterhin benötigt, um die Füllung nass zu halten. [ESCO 2]

Vorteile von querdurchströmten Wäschern sind die geringere Bauhöhe und die Tatsache, dass die Rohrleitungen für gewöhnlich einfacher und billiger sind als bei vertikalen Wäschern. Allerdings ist der Wirkungsgrad querdurchströmter Wäscher bei der Entfernung von löslichen Gasen geringfügig schlechter als bei vertikalen Gegenstromwäschern. [ESCO 2]

Eine Weiterentwicklung des Querstromwäschers bedient sich des Mehrstufen-Waschprinzips von Plattenwäschern. Mehrere Füllkörperpackungen, jede mit einem eigenen Wasserkreislauf, werden hintereinander geschaltet. Die Packungen sind eher strukturiert (geordnet) als unregelmäßig. Diese weiterentwickelten Wäscher haben einen hohen Druckabfall und werden derzeit nicht bei Beizanlagen eingesetzt. Einfache Querstromwäscher mit unregelmäßiger Füllung sind hingegen weit verbreitet. [ESCO 2]

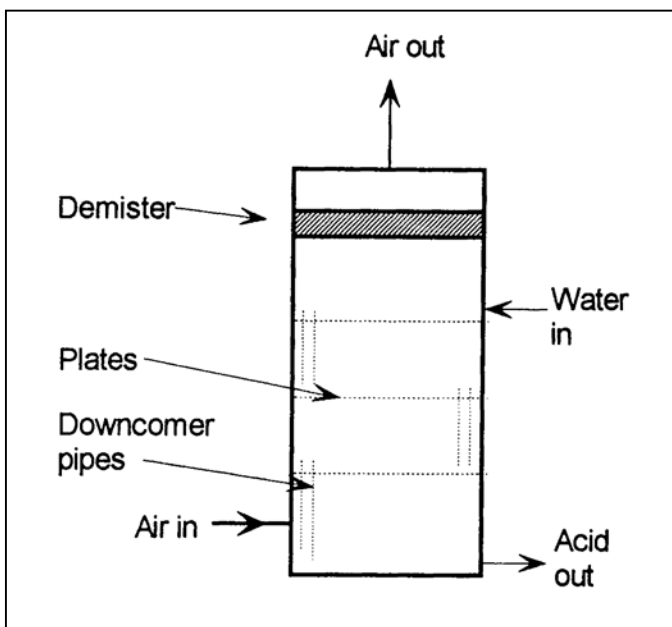


Air in = Lufteinlass
 Packing = Füllung
 Water in = Wassereinlass
 Demister = Nebelabscheider

Air out = Luftaustritt
 Circulating pump = Zirkulationspumpe
 Acid out = Säureaustrag

Bild D.5-5: Funktionsprinzip eines querdurchströmten Füllkörperwäschers
 [ESCO 2]

Plattenwäscher (Bild D.5-6) bestehen aus einem vertikalen Turm mit verschiedenen horizontalen, perforierten Plattformen (Siebplatten). Dicht über den Öffnungen in den Platten sind Prallbleche angebracht. Die Waschflüssigkeit wird oben in den Wäscher geleitet und fließt über die einzelnen Bleche. Das zu reinigende Gas wird von unten in den Wäscher geleitet und strömt durch die Löcher der Platten nach oben. Die Geschwindigkeit des Gases ist ausreichend, um das Auslaufen der Waschflüssigkeit zu verhindern. [Martin]



Air in = Lufteinlass
 Downcomer pipes = Fallrohre
 Plates = Platten
 Demister = Nebelabscheider
 Air out = Luftaustritt
 Water in = Wassereinlass
 Acid out = Säureaustrag

Bild D.5-6: Funktionsprinzip eines Plattenwäschers
 [ESCO 2]

Der Wirkungsgrad der Absorption kann durch eine Erhöhung der Plattenanzahl (Vergrößern der Bauhöhe) und durch eine Steigerung der Durchflussrate der Waschflüssigkeit erhöht werden. [Martin]

Da das Wasser auf jeder Platte stehende Pfützen bildet, wird nur ein geringer Wasserfluss für effektiven Kontakt benötigt. Ein gewisser Wasserstrom ist notwendig, um die gelösten Schadstoffe auszuschleusen und einen gewissen Flüssigkeitsverlust durch die Öffnungen (aufgrund von Oberflächenspannungseffekten) auszugleichen. Im Allgemeinen sind bei diesen Wäschern Zirkulationspumpen unnötig. Außerdem arbeiten sie im echten Gegenstrom. [ESCO 2]

Plattenwäscher sind einfach und enthalten keine beweglichen Teile, aber erfordern eine sorgfältige Installation, um sicherzustellen, dass die Platten horizontal sind, und um einen gleichmäßigen Fluss zu gewährleisten. [ESCO 2] Sie sind anfällig für Verstopfen und Anbacken und eignen sich nicht für schäumende Flüssigkeiten. [Martin]

Die Vorteile von Plattenwäschern liegen in ihrem geringen Instandhaltungsaufwand und ihrem (geringen) Durchlaufwasserstrom, der hochkonzentrierte Lösungen erzeugt, die sich zur Rückführung in den Beiztank eignen. Allerdings ist die Installation aufwendig (Ausrichtung der Platten), und die Wäscher können nur begrenzte Schwankungen im Volumenstrom verkraften. [ESCO 2]

Um den Auslegungswirkungsgrad bei einem Plattenwäscher aufrechtzuhalten, bedarf es lediglich eines ausreichenden Wasserflusses auf die oberste Platte und eines Gasvolumenstroms innerhalb der vorgesehenen Bandbreite. Die berichteten Wasserverbräuche lagen zwischen 0,06 und 0,13 l/m³. [ESCO 2]

Schlüsselemente von Wäschern – wie oben gezeigt – sind **Nebelabscheider** (Tröpfchen-/Flüssigkeitsabscheider). Diese stellen sicher, dass die aus dem Wäscher austretende Luft von jeglichen Wassertropfen frei ist. [ESCO 2]

Nebelabscheider arbeiten alle nach dem Prinzip, dass Luft die Richtung schneller ändern kann als Wassertropfen. Die Luft wird durch Kanäle oder Gänge mit vielen Richtungswechseln geleitet; die Wassertropfen setzen sich an der Oberfläche ab, wo sie sich zu größeren Tropfen vereinigen, die zu schwer sind, um mit der Luft ausgetragen zu werden. [ESCO 2]

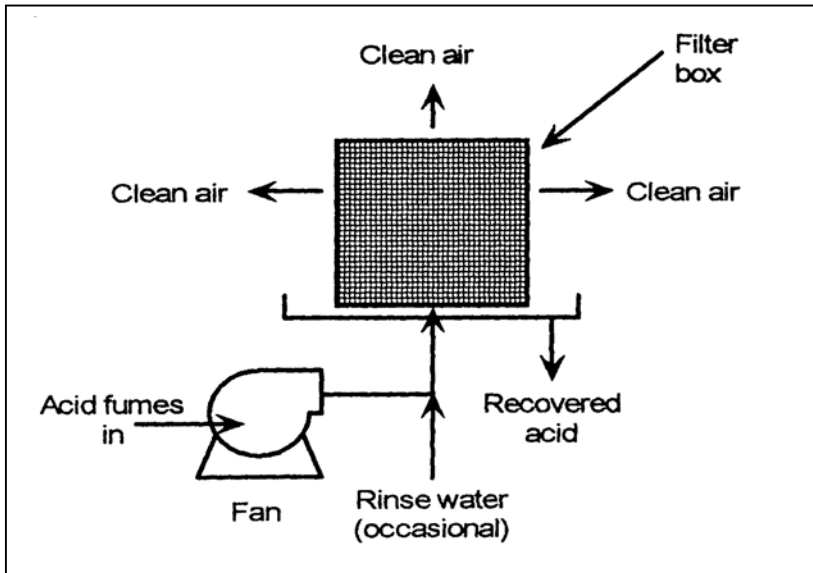
Es gibt zwei Hauptbauarten von Nebelabscheidern: mit gewirkten Netzwerken (*knitted mesh*) und mit Zickzack-Prallblechen (*chevron baffles*).

Nebelabscheider mit Netzwerken sind einfach zu installieren und zu handhaben und trennen das Wasser durch Agglomeration an feinen Kunststofffasern ab. Nachteilig ist, dass sie auch Staub abscheiden und die feinen Kunststofffasern mit der Zeit verschleißten. Am Ende (nach 3 bis 5 Jahren) verstopfen abgeschiedener Staub und Faserabrieb den Nebelabscheider und er muss ersetzt werden. [ESCO 2]

Nebelabscheider mit Prallblechen bestehen aus einem Satz von parallelen, S-förmigen, dünnen Platten, durch die das Abgas geleitet wird; das Wasser wird durch Kontakt mit den Platten abgeschieden. Diese Art von Abscheidern ist unempfindlich gegen Verstopfen und hat eine fast unbegrenzte Standzeit. [ESCO 2]

Beide Bauarten entfernen über 99,99 % der im Wäscher erzeugten Tröpfchen. [ESCO 2]

In einem **Dampfabscheider** (siehe Bild D.5-7) wird die Luft mit geringer Geschwindigkeit durch ein kompaktiertes Faserbett geleitet. Dabei treffen die Tröpfchen auf die Fasern, agglomerieren und werden letztendlich so groß, dass sie, der Schwerkraft folgend, herausfließen. Da diese Filter auch Staub aus der Luft abscheiden, ist von Zeit zu Zeit ein Waschzyklus zur Reinigung notwendig. Jedoch verbraucht dieser Filter im Gegensatz zu Füllkörper- und Plattenwäschern, die normalerweise kontinuierlich einige Gallonen pro Minute Wasser verbrauchen, lediglich 30 - 50 Gallonen/Tag (entsprechend 114 – 190 Liter/Tag) für Spülvorgänge, und dieses Wasser kann in den Beiztank zurückgeführt werden (,abwasserfreier' Wäscher). [ESCO 2]



Acid fumes in = Eintrag der Säuredämpfe
 Clean air = gereinigte Luft
 Filter box = Filterkasten

Recovered Acid = zurückgewonnene Säure
 Rinse water (occasional) = Spülwasser (gelegentlich)
 Fan = Gebläse

Bild D.5-7: Funktionsprinzip eines Dampffilters
 [ESCO 2]

D.5.4 Beizen mit Salzsäure

Bei Salzsäurebeizen sind Füllkörper- und Plattenwäscher weit verbreitete und geeignete Abgasreinigungseinrichtungen, jedoch haben Plattenwäscher den Vorteil, dass sie geringe Mengen an relativ stark konzentrierter Säure erzeugen, die in den Beiztank zurückgeführt werden kann. So wird Säure zurückgewonnen, die ansonsten verloren wäre und entsorgt werden müsste. Hierdurch werden auch die Entsorgungskosten reduziert. [ESCO 2]

Ein Problem, das manchmal bei HCl-Beizen auftritt ist die Bildung von Aerosolen. Dies sind sehr feine Flüssigkeitströpfchen, die sich wie ein Gas verhalten jedoch bereits Flüssigkeit sind. Sie passieren konventionelle Wäscher ungehindert. Die Entstehung solcher Aerosole ist nicht genau geklärt, aber sie scheinen sich zu bilden, wenn das Abgas der Beizlinie sehr warm ist und plötzlich gekühlt wird (z.B. durch Vermischung mit anderen, kälteren Luftströmen). Dies passiert normalerweise nur in Hochtemperatur-Bandbeizanlagen, die sehr dichte Badabdeckungen haben, oder in Säureregenerationsanlagen. [ESCO 2]

Die Prozessbedingungen sollten so gewählt werden, dass eine HCl-Aerosolbildung vermieden wird. Ist dies nicht möglich, so ist die Installation von Sprühzonen oder der Einsatz von Hochenergiewäschern (wie z.B. Venturiwäschern), ein Kühlwäscher oder ein Agglomerationsfilter notwendig. [ESCO 2], [Rituper-93]

Füllkörperwäscher erzielen HCl-Emissionen von unter 10 mg/m^3 [Rituper-93]

D.5.5 Beizen mit Schwefelsäure

Schwefelsäurebeiztanks emittieren keine Säuredämpfe, jedoch erzeugen sie sehr feine Tröpfchen – von fast Aerosolgröße. Diese Tröpfchen entstehen durch das Zerplatzen von feinen Wasserstoffbläschen, die beim Beizprozess durch Reaktion der Säure mit dem Stahl des Beiztanks entstehen. Die Tröpfchen bilden den Säurenebel, der in der Nähe von Schwefelsäurebeizbädern gerochen werden kann. [ESCO 2]

Die Tröpfchen sind nicht fein genug, um echte Aerosole zu sein, aber sie sind fein genug, um in konventionellen Tröpfchenabscheidern nicht abgeschieden zu werden. Eine Abscheidung dieser Tröpfchen erfolgt auf rein mechanischem Weg – die Säuretröpfchen müssen auf eine Oberfläche treffen und dort agglomerieren, bis sie groß genug sind, um sich von der Luft zu trennen. Füllkörper- und Plattenwäscher sind hierfür erfolgreich eingesetzt worden, und Querstrom-Wäscher sind genauso effektiv wie vertikale Gegenstromwäscher. Ein anderer Abscheider, der erfolgreich für Schwefelsäureabtrennung eingesetzt wurde, ist der Dampffilter. [ESCO 2]

Eine Kombination von Intensivsprühzone und Tröpfchenabscheider (Nebelabscheider) erzielt H₂SO₄-Emissionswerte von 5 – 10 mg/m³. [Rituper]

D.5.6 Elektrolytisches Beizen

→ Es wurden keine Informationen eingereicht.

D.5.7 Beizen mit Mischsäure

Edelstahl wird in einer Mischung aus Salpetersäure und Flußsäure gebeizt. Salpetersäure ist eine Flüssigkeit mit niedrigem Siedepunkt, während Flußsäure (HF) ein Gas (wie HCl) ist; daher emittieren Mischsäurebeiztanks Dämpfe. Darüber hinaus emittieren sie Tröpfchen, die durch das Zerplatzen von Stickstoffoxidblasen entstehen. Jedoch sind diese Tröpfchen nicht so fein wie die Schwefelsäuretropfen beim Beizen von Kohlenstoffstahl, und sie stellen ein kleineres Problem dar. [ESCO 2]

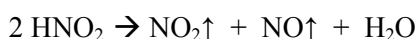
Salpetersäuredämpfe sowie Flußsäuredämpfe und -tröpfchen können leicht mittels Füllkörper- oder Plattenwäscher unter Einsatz von geringen Wassermengen abgeschieden werden. [ESCO 2] Sollten jedoch Aerosole vorhanden sein, kann für eine effektive Aerosolabscheidung eine intensive Sprühzone notwendig sein. [DFIU]

NO_x-Gase sind jedoch nicht leicht zu entfernen, da sie keine hohe Löslichkeit in Wasser haben (siehe Kapitel D.6.8.3 – D.6.8.5 für NO_x-Minderungsmaßnahmen). [ESCO 2]

Ein Problem, das bei HF-Wäschern auftreten kann, sind Anbackungen, die durch Ablagerung von unlöslichen Kalziumfluoriden entstehen. Diese entstehen durch Reaktion von hartem (kalziumhaltigem) Wasser mit der Flußsäure und können die Absorberfüllung, Auslaufrohre, Fallrohre oder Rezirkulationsleitungen verstopfen. Die beste Möglichkeit, dies zu verhindern, ist die Installation eines Wasserenthärter zur Entfernung von Kalzium aus dem Waschwasser. [ESCO 2]

D.5.8 NO_x-Minderungsmaßnahmen für das Beizen mit Mischsäure

Beim Beizen von Edelstahl mit Mischsäure reagiert die Salpetersäure mit dem Metall oder mit den Metalloxiden und wird zu salpetriger Säure (HNO₂) reduziert, die wiederum im Gleichgewicht steht mit einer Mischung aus Stickoxiden.



Im Falle von diskontinuierlichen Beizprozessen (z.B. bei Edelstahlrohren) wird bei Raumtemperatur gebeizt. Diskontinuierliche Prozesse verwenden normalerweise offene Tanks, bei denen durch geringere Temperaturen und längere Beizzeiten (z.B. 60 – 90 Minuten) die Emissionsrate an NO_x-Dämpfen reduziert wird.

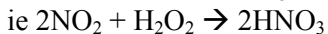
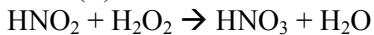
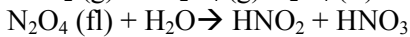
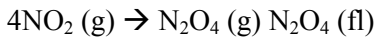
Das Beizen von Band, Blechen oder Draht, wenn kontinuierlich durchgeführt, erfordert höhere Säuretemperaturen, um ein effektives Beizergebnis in kurzer Zeit (normalerweise 2 - 4 Minuten) zu erzielen. Im Folgenden werden die zur NO_x-Unterdrückung und -minderung zur Verfügung stehenden Maßnahmen beschrieben.

D.5.8.1 NO_x-Unterdrückung durch Eindüsen von Wasserstoffperoxid (oder Harnstoff)

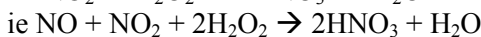
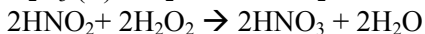
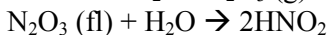
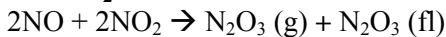
Die Reaktion von Wasserstoffperoxid (H₂O₂) und NO_x findet in der flüssigen Phase statt, in der NO_x mit Wasser zu salpetriger Säure reagiert (HNO₂).

HNO₂ ist relativ instabil und zersetzt sich sogleich zu NO₂, NO und H₂O. Das NO_x würde aus dem Prozess emittiert werden, jedoch in Anwesenheit von H₂O₂ oxidiert das HNO₂ schnell zum stabileren HNO₃. So wird die Rückreaktion und Emission von NO_x vermieden. Dieser Vorgang wird durch die folgenden chemischen Reaktionen beschrieben:

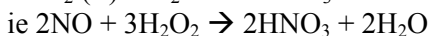
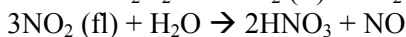
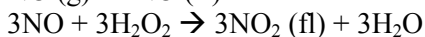
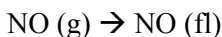
NO₂



NO/NO₂



NO



Der Schlüssel zu einem optimalen Einsatz von Wasserstoffperoxid bei der NO_x-Unterdrückung durch Zugabe zum Beizbad besteht in einer effektiven Mischung.

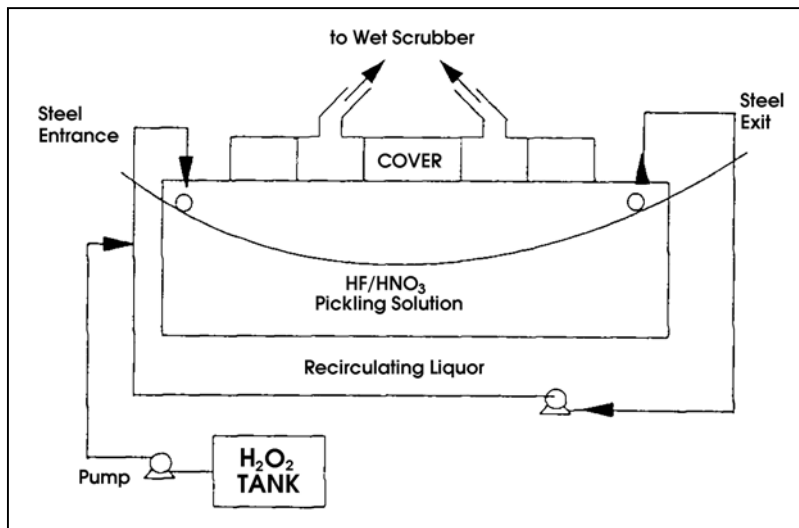
Wenn Wasserstoffperoxid in eine Beizflüssigkeit gegeben wird, die sowohl Stickstoffoxide als auch Übergangsmetallionen enthält, wird es entweder das NO_x gemäß der oben angegebenen Reaktionen oxidieren, oder es wird durch Reaktion mit den Metallionen selbst katalytisch zersetzt.

NO_x-Unterdrückung durch H₂O₂-Eindüsung in den Rezirkulationskreislauf

Austenitische Stähle reagieren im Allgemeinen endothermisch beim Beizen, während ferritische Stähle aufgrund der Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung exotherm sind. Daher wird eine Temperaturkontrolle installiert. Ein übliches Verfahren ist ein Rezirkulationskreislauf, bei dem die Beizflüssigkeit entweder über eine Heizeinrichtung oder einen Kühler zurückgeführt wird.

Eine effektive Methode, H₂O₂ und die Beizflüssigkeit zu mischen, ist die Injektion des Wasserstoffperoxids in die rückgeführte Beizlösung. Der Beiztankinhalt wird mit einer Geschwindigkeit im Kreis gepumpt, dass das Bad bis zu zehnmal in der Stunde ausgetauscht wird. Wasserstoffperoxid (35 %) wird, abhängig von den jeweiligen Prozessbedingungen, mit bis zu 1 Liter pro Minute zudosiert. Ein Schema dieses Verfahrens ist in Bild D.5-8 gegeben.

Durchgeführte Versuche haben für die NO_x-Unterdrückung mit dieser Methode Wirkungsgrade von über 90 % gezeigt.



Steel Entrance = Stahleintritt
 to Wet Scrubber = zum Nasswäscher
 Cover = Abdeckung

Steel Exit = Stahlaustritt
 Pickling Solution = Beizlösung
 Recirculating Liquor = Beizlösungsrückführung

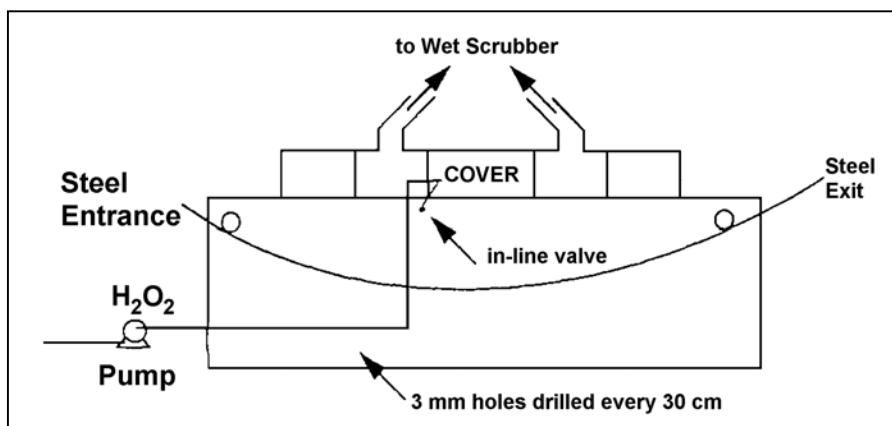
Bild D.5-8: Schema der H₂O₂-Eindüsung in die zurückgeführte Beizsäure [WireInd-10-97]

NO_x-Unterdrückung durch H₂O₂-Eindüsung ins Beizbad über ein Lochrohr

Die Anlagenkosten für die Installation eines Rezirkulationskreislaufs können sehr hoch sein, wenn lediglich ein statisches Beizbad vorhanden ist. Daher ist eine Alternative der H₂O₂-Zugabe die unmittelbare Zugabe ins Beizbad durch direktes Eindüsen über ein gegabeltes Lochrohr. Dabei wird ein einfaches Tauchrohr aus Polypropylen mit 30 mm Durchmesser und mit 3-mm-Bohrungen im Abstand von 150 mm ins Bad eingelassen. [WireInd-10-97]

Aufgrund der großen Menge an unlöslichen Bestandteilen, die sich in der Beize bildet, wird das Tauchrohr mit den Bohrungen so angeordnet, dass diese im 45 ° Winkel nach unten zeigen, um ein Verstopfen zu verhindern. Das Tauchrohr wird auf der Stahleintrittsseite des Bades, gleich unterhalb des Stahlbandes positioniert, um Berührungen mit dem Band zu vermeiden und um die durch das Band verursachten Strömungen zur Durchmischung des H₂O₂ und der Säure zu nutzen. Ein Schema dieses Verfahrens ist in Bild D.5-9 wiedergegeben.

Durchgeführte Versuche haben für die NO_x-Unterdrückung mit dieser Methode Wirkungsgrade von über 90 % gezeigt. [WireInd-10-97]



Steel Entrance = Stahleintritt
 to Wet Scrubber = zum Nasswäscher
 Cover = Abdeckung

Steel Exit = Stahlaustritt
 in-line valve = Inline-Ventil
 3 mm holes drilled every 30 cm = 3mm-Bohrungen alle 30 cm

Bild D.5-9: Schema für H₂O₂-Eindüsung ins Beizbad über ein Lochrohr [WireInd-10-97]

NO_x-Unterdrückung durch H₂O₂-Eindüsung in eine Sprühbeize

Ein weiteres Beispiel für die NO_x-Unterdrückung mittels Wasserstoffperoxid ist die Anwendung in der Sprühkammer beim Sprühbeizen von Edelstahlblechen. Die salpeter- und flußsäurehaltige Beizflüssigkeit wird von beiden Seiten auf das Edelstahlblech gesprüht. Die Beizlösung wird dann aus der Sprühkammer in den Vorratsbehälter zurückgeführt, von wo sie wieder zum Beizen eingesetzt wird. [WireInd-10-97]

An einer Anlage wurde ein Pilotversuch durchgeführt, bei dem Wasserstoffperoxid in die Säurerückführung eingedüst wurde. Es zeigte sich, dass mehr als 90 % der NO_x-Emissionen innerhalb von 10 Minuten nach Wasserstoffperoxideindüsung unterdrückt wurden. Dies zeigt, dass die Unterdrückungsreaktion am Ort der NO_x-Entstehung ansetzt. [WireInd-10-97] Andere Quellen berichteten von bis zu 70 % NO_x-Reduktion [fmp012].

Die NO_x-Unterdrückung mittels Wasserstoffperoxid hat keinen negativen Einfluss auf die Qualität des Edelstahlproduktes. [WireInd-10-97]

Vorteile der NO_x-Unterdrückung durch Wasserstoffperoxid:

- Wasserstoffperoxid wandelt NO_x in situ in Salpetersäure um; dadurch wird der Salpetersäureverbrauch reduziert (in einigen Fällen um 20 – 30 %).
- Es sind keine größeren anlagentechnischen Veränderungen notwendig.
- Bestehende Wäscher für Flußsäure können ohne Neutralisation der Waschflüssigkeit betrieben werden, da die entstehende schwache Flußsäure in den Prozess zurückgeführt werden kann.

D.5.8.2 Salpetersäurefreies Beizen von Edelstahl

Beim Beizen mit Mischsäure liefert die Salpetersäure eine Säure und ein Oxidationsmittel für den Beizprozess. Theoretisch kann die Säurewirkung durch Schwefelsäure und das Oxidationsmittel durch Wasserstoffperoxid ersetzt werden so, dass eine salpeterfreie Beizlösung entsteht.

In Europa wurden Versuche in verschiedenen Stahlwerken durchgeführt, bei denen diese Technik erfolgreich zum Beizen von Edelstahl eingesetzt wurde. [WireInd-10-97]

Dieses Verfahren basiert auf der oxidierenden Wirkung von dreiwertigen Eisenionen. Der Gehalt an dreiwertigen Eisenionen in der Beizlösung wird auf einem Minimum von 15 g/l gehalten. Dies wird durch Zugabe eines Oxidationsmittels zur Oxidierung der während des Beizvorgangs entstehenden zweiwertigen Eisenionen (Fe²⁺) zu dreiwertigen Ionen (Fe³⁺) erzielt.

Als Oxidationsmittel wird normalerweise Wasserstoffperoxid gewählt, da es keine Fremdionen ins Beizbad einführt. Die Zugabeverfahren sind im Wesentlichen dieselben, wie bei der NO_x-Unterdrückung. Diese Behandlung kann bei allen Produktionsverfahren angewendet werden, d.h. beim kontinuierlichen ebenso wie beim diskontinuierlichen Beizen. [WireInd-10-97]

Die Reaktionen von HF/H₂O₂-Mischungen mit Edelstahl sind bei hohen Beiztemperaturen (ca. 50 – 60 °C) viel weniger aggressiv als die von HF/HNO₃. Beim Beizen bei Raumtemperatur (20 – 25 °C) ist allerdings das Gegenteil der Fall. [WireInd-10-97]

Zusätze, wie nicht-ionische Tenside und Korrosionsbeschleuniger, werden dem Beizbad zugegeben, um den Beizwirkungsgrad aufrechtzuerhalten. Stabilisatoren werden zugegeben, um die Lebensdauer von Wasserstoffperoxid im Beizbad zu verlängern. [WireInd-10-97]

Durchgeführte Pilotversuche haben gezeigt, dass salpeterfreies Beizen gegenüber dem konventionellen Salpetersäure/Flußsäurebeizen eine Reihe von Vorteilen hat. [WireInd-10-97]

Berichtete Vorteile von salpeterfreiem Beizen auf Basis von Wasserstoffperoxid

- In einigen Fällen kürzere Beizzeiten.

- Reduzierter Schlammanfall.
- Längere Badstandzeiten.
- Weitestgehend reduzierte Korngrenzenkorrosion.
- Weniger aggressives Beizen, was bedeutet, dass der Angriff auf die Metalloberfläche und der Beizverlust reduziert sind.
- Reduzierte NO_x-Emissionen und reduzierte Nitrate im Abwasser (in der Tat gibt es eine Reduzierung der Abwassermenge pro Tonne Produkt pro Bad).
- Fällung des Abwassers kann mit Kalk erfolgen.
- Meistens sind keine wesentlichen Modifikationen erforderlich, um den bestehenden Beizprozess anzupassen. Mit Ausnahme von einfachen Kontrollsystemen sind keine wesentlichen Ausrüstungen erforderlich.
- Die Auflösung des Produktes ist reduziert, und es gibt die Chance einer Verbesserung der Produktqualität.

Salpeterfreies Beizen auf Basis von Wasserstoffperoxid kann bei niedrigen Temperaturen effektiv angewendet werden. Im Vergleich zum konventionellen Mischsäurebeizen, das Betriebstemperaturen von ungefähr 60 °C benötigt, um effektiv zu sein, ergeben sich daher Einsparungen bei den Heizkosten. [WireInd-10-97]

D.5.8.3 Absorptionswäscher

Nasswäscher, wie in Kapitel D.6.3 beschrieben, werden eingesetzt, um NO_x-Dämpfe aus Mischsäurebeizen abzuscheiden. Da NO und NO₂ in Wasser unlöslich oder nur schwer löslich sind, werden andere Waschflüssigkeiten, wie NaOH, H₂O₂ oder Harnstoff, eingesetzt.

Der Wirkungsgrad von NaOH-Wäschern hängt von der NO_x-Konzentration und vom NO:NO₂-Verhältnis im Abgas ab. Um befriedigende Reduktionen zu erzielen, sind lange Oxidationszeiten oder mehrstufige Wäscher erforderlich.

Zur Verbesserung des Wirkungsgrades der NO_x-Abscheidung werden zwei oder mehr Kolonnen installiert. Ein Teil fungiert als Reduktionskolonnen, ein anderer als Oxidationskolonnen. Die Reduktionskolonnen werden im Gegenstrom mit NaOH und einem Reduktionsmittel, Natriumhydrosulfid (NaHS), betrieben. Das Reduktionsmittel (zusammen mit dem hohen pH-Wert) reduziert das am Boden der Kolonne eingeleitete NO₂ zu Stickstoff und wäscht und neutralisiert ggf. freie Säure, die im Abgas enthalten ist. Frisches NaOH und NaHS werden der Waschflüssigkeit entsprechend dem pH-Wert und dem Redox-Potential zugegeben. [LUDL]

Der Gasstrom der Reduktionskolonne wird dann in die Oxidationskolonne geleitet, wo NO zu NO₂ oxidiert wird. Das Gas tritt von oben ein und strömt bei einem niedrigen pH-Wert im Gleichstrom mit der Oxidationsflüssigkeit (z.B. Natriumchlorit - NaClO₂). Das Natriumchlorit bildet Chlordioxid (ClO₂), das das NO oxidiert. Frischsäure und NaClO₂ werden entsprechend dem pH-Wert und dem Redox-Potential zugegeben. Der Reduktions-/Oxidationszyklus kann wiederholt werden, um ausreichende Reduktionsraten zu erzielen. [LUDL]

Wenn H₂O₂ zum Waschen eingesetzt wird, besteht die Waschflüssigkeit üblicherweise aus einer Mischung von HNO₃ und H₂O₂ mit typischen Konzentrationen von 20 Gew.-% und 0,5 Gew.-%. Vorteil des Einsatzes von H₂O₂ ist, dass als Nebenprodukt des Waschprozesses Salpetersäure anstelle von Natriumnitrat (beim Einsatz mit Natronlauge) entsteht. Diese fällt in ausreichend starker Konzentration an und kann in den Beizprozess zurückgeführt werden. Dadurch wird nicht nur der Anfall an Natriumnitrat, der deponiert werden muss, sondern auch der Verbrauch an Salpetersäure reduziert. [CITEPA]

D.5.8.4 Selektive Katalytische Reduktion (SCR)

→ Beschreibung siehe Kapitel D.2.4.

D.5.8.5 Selektive Nicht-katalytische Reduktion (SNCR)

→ Beschreibung siehe Kapitel D.2.5.

D.5.8.6 Vergleich der NO_x-Minderungsmaßnahmen für das Beizen mit Mischsäure

Tabelle D.5-1 vergleicht die unterschiedlichen NO_x-Minderungsmaßnahmen und gibt einen Überblick über die Kosten.

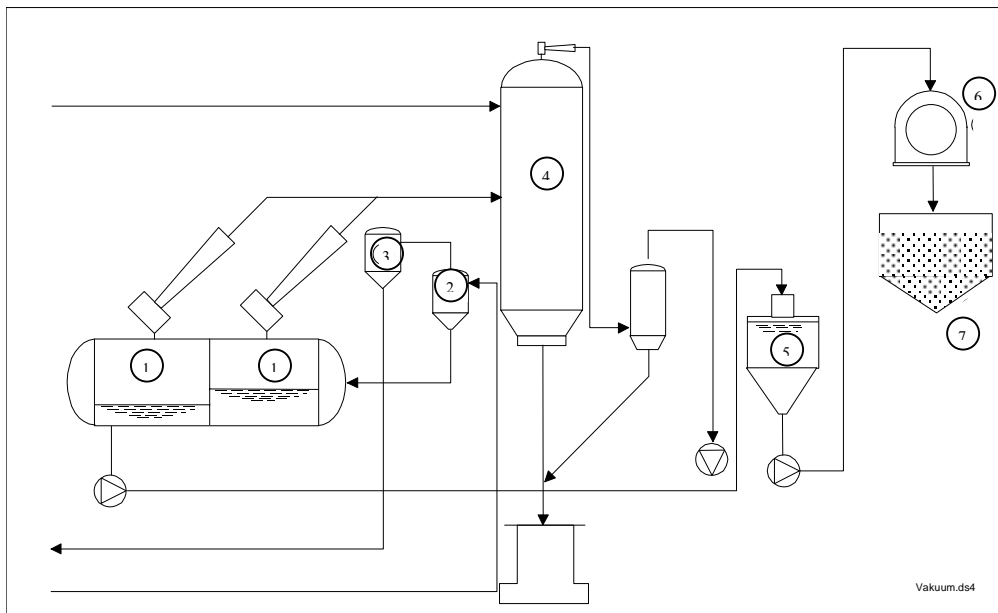
| | NOx Unterdrückung durch Eindüsung | | Salpetersäure-freies Beizen von Edelstahl ² | Absorptive Wäscher | | Selektive Katalytische Reduktion | Selektive Nicht-katalytische Reduktion |
|---|-----------------------------------|------------------------|--|---------------------|-------------------------------|----------------------------------|--|
| | H ₂ O ₂ | Harnstoff ¹ | | NaOH | H ₂ O ₂ | | |
| Anlagenkosten | niedrig | niedrig | | hoch | hoch | sehr hoch | |
| Variable Kosten | hoch | niedrig | | niedrig | hoch | niedrig | |
| HNO₃ Verbrauch | niedriger | höher | | kein Einfluss | niedriger | kein Einfluss | |
| NOx Reduktion | sehr hoch | sehr hoch | | niedrig | sehr hoch | sehr hoch | |
| Nebenprodukte | zurückgewonnen | kein Problem | | schwer zu entsorgen | zurückgewonnen | kein Problem | |
| Oberflächenqualität des Stahls | besser ³ | besser ³ | | kein Einfluss | kein Einfluss | kein Einfluss | |
| 1 Kommentar: Harnstoffeindüsung kann zu Ammoniakverbindungen im Abwasser führen [Com2 CR] 2 Kommentar: nur begrenzte Anwendungsmöglichkeit [Com2 CR] 3 Kommentar: weder Harnstoff- noch Wasserstoffperoxideindüsung verbessern die Oberflächequalität [Com2 CR] | | | | | | | |

Tabelle D.5-1: Vergleich verschiedener NOx-Minderungsmaßnahmen für das Beizen mit Mischsäure (wie in [CITEPA] berichtet)

D.5.9 Rückgewinnung der ungebundenen Säure

D.5.9.1 Kühl-Kristallisationsverfahren (H_2SO_4)

Die Rückgewinnung von Schwefelsäure durch das Kristallisationsverfahren basiert auf den Löslichkeitsverhältnissen von Wasser, Schwefelsäure und Eisensulfat. Eisensulfat ist bei höheren Temperaturen löslicher und kristallisiert beim Abkühlen aus der gesättigten Lösung aus. Zur Rückgewinnung von freier Schwefelsäure aus verbrauchten H_2SO_4 -Beizbädern wird in der Industrie normalerweise das Heptahydrat-Kristallisationsverfahren, das zur Bildung von $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ führt, eingesetzt. Was die Kühlungsmethode betrifft, stehen Kristallisationsverfahren mit indirekter Kühlung, Zyklonkristallisation und Vakuumkühlkristallisation zur Regenerierung zur Verfügung. Durch die Behandlung von verbrauchter Beizlösung mittels Kristallisationsverfahren entfällt die Notwendigkeit, die restliche freie Säure zu neutralisieren. Außerdem wird das Eisen als Heptahydrat abgeschieden und muss ebenfalls nicht neutralisiert werden. Durch das Kristallisationsverfahren wird eine signifikante Verbesserung im Abwasserbereich und eine Reduktion der Salzbelastung erreicht. Als Beispiel zeigt Bild D.5-10 das Vakuumkristallisationsverfahren.



- | | |
|-----------------------|------------------|
| 1. Kristallisierer | 5. Eindicker |
| 2. Vorkühler | 6. Rundsortierer |
| 3. Säurekondensierung | 7. Sulphatvorrat |
| 4. Nebenkondensierung | |

Bild D.5-10: Vakuumkristallisationsverfahren für H_2SO_4
[DFIU98]

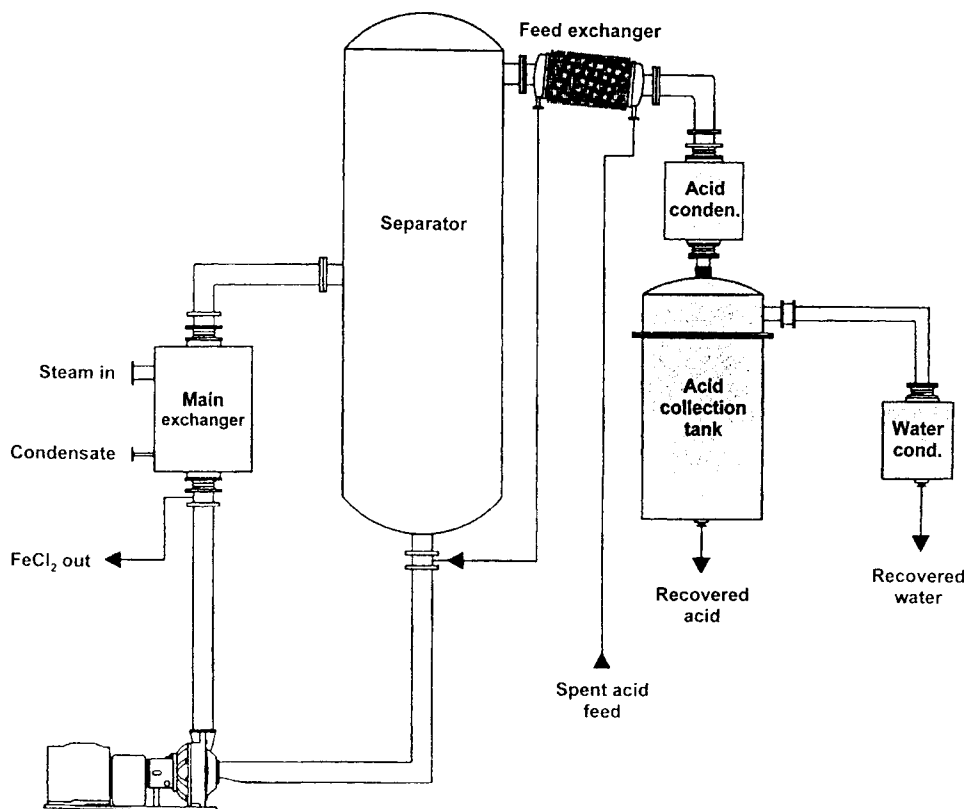
D.5.9.2 Eindampfverfahren zur Rückgewinnung von Salzsäure

Das Eindampfverfahren zur Rückgewinnung von HCl ist ein Blitz-Verdampfungsprozess mit kontrollierter zwei-stufiger Kondensation/Separation. Die verbrauchte Säure wird sehr stark erhitzt (überhitzt), um die Säure und das Wasser vom verbrauchten Teil zu trennen. Es bleibt eine konzentrierte Eisenchloridlösung zurück.

Die verbrauchte Säurelösung wird über einen Filter und einen vorgeschalteten Wärmetauscher der Rückgewinnungseinheit zugeführt. Im Wärmetauscher wird die Restwärme der Säure- und Wasserdämpfe aus dem Verdampfungsprozess zur Vorwärmung genutzt. Die vorgewärmte

verbrauchte Säurelösung wird schnell über den Hauptwärmetauscher in den Separationskessel geleitet, wo das Wasser und die Säure verdampfen. Säure und Wasserdampf werden kontinuierlich aus der verbrauchten Lösung ausgetrieben, bis die Lösung eine Temperatur von 110 °C erreicht. Bei dieser Temperatur hat die Lösung den Sättigungspunkt erreicht und wird aus dem Separator entfernt. Eine programmierbare Kontrolleinheit regelt automatisch den Zufluss von verbrauchter Lösung in den Prozess und die Austragsmenge von Eisenchloridkonzentrat, das aus dem Prozess entfernt und in einem Vorratsbehälter gesammelt wird. [Cullivan-IG-97]

Aufgrund der Ausdehnung der Dämpfe im Separator strömen die Säure- und Wasserdämpfe durch den vorgeschalteten Wärmetauscher in den Säurekondensator. Auf ihrem Weg nach unten durch den Kondensator kondensieren die Säure und ein Teil des Wasserdampfes aus. Die Konzentration der Säure wird kontrolliert, um die richtige Qualität in den Beizprozess zurückzuführen. Der verbleibende Wasserdampf wird über einen Wasserkondensator geleitet, wo er abgekühlt und mittels Wäscher von Restsäure befreit wird. Da die verbleibenden Dämpfe gekühlt und auskondensiert werden, verlassen keine Dämpfe den Prozess. Das Kondensat kann wiederverwendet werden, z.B. als Spülwasser im Beizprozess.



FeCl₂ out = FeCl₂-Austrag
 Condensate = Kondensat
 Steam in = Dampf ein
 Main exchanger = Hauptwärmetauscher
 Separator = Abscheider
 Feed exchanger = Wärmetauscher für Einsatz

Acid conden. = Säurekondensierung
 Acid collection tank = Säuresammeltank
 Water conden. = Wasserkondensierung
 Recovered water = rückgewonnenes Wasser
 Recovered acid = rückgewonnene Säure
 Spent acid feed = Einspeisung verbrauchter Säure

Bild D.5-11: Eindampfverfahren zur Rückgewinnung von Säure
 [Cullivan-IG-97]

Mit Hilfe eines optionalen Heizkreislaufs im Bereich der Säurekondensation kann jede gewünschte Säurekonzentration erzeugt werden. Da die zurückgewonnene Säure aber typischerweise im Konzentrationsbereich von 5 bis 15 % anfällt, sind die zusätzlichen Kosten normalerweise nicht gerechtfertigt. Die zurückgewonnene Säure ist stark genug für den Beizprozess und wird beim Nachschärfen mit höher konzentrierter HCl gemischt. [Cullivan-IG-97]

Der Prozess ist einfach zu betreiben. Da nur wenige bewegliche Teile notwendig sind und die Säuredämpfe das System im Wesentlichen während des Betriebs reinigen, sind Stillstandzeiten für Wartungsmaßnahmen an den Wärmetauschern und Reaktionsbehältern erwiesenermaßen selten. Normale Instandhaltung umfasst den Austausch von Filtern, Wartung von Pumpen und Überprüfung von Reaktionsbehältern und Kühlturmkreisläufen, um eine optimale Funktion sicherzustellen. [Cullivan-IG-97]

D.5.9.3 Retardationsverfahren (HCl, H₂SO₄, HF/HNO₃)

Das Funktionsprinzip beruht auf der Adsorption von freier, nicht dissoziierter Säure an Ionenaustauscherharzen, während die gelösten Metalle das Harzbett passieren. In Rückspülprozessen mit Wasser wird die adsorbierte Säure wegen des unterschiedlichen osmotischen Druckes wieder freigesetzt. Die Rückgewinnungsraten für freie Säure betragen für Salzsäure und Schwefelsäure 80 – 90 %. Die Vorteile des Verfahrens liegen im geringen apparativen Aufwand und Platzbedarf. Der Energieverbrauch der Regenerierungsprozesse beschränkt sich auf elektrische Energie und variiert, abhängig vom Durchsatz, zwischen ca. 0,25 und 0,40 kWh/kg Eisen. Der Bedarf an demineralisiertem Wasser liegt bei etwa 1 m³/m³ regenerierter Beizlösung. [Com D], [Fichtner]

Der Einsatz von Retardationsverfahren ist möglich, wenn der Säureverbrauch mindestens 40 l/h beträgt. Der durchschnittliche Metallgehalt der Beizlösung sollte 50 - 60 g/l nicht überschreiten. Der entstehende Abfall, bestehend aus einer Metallsalzlösung, kann verwertet werden. [Com D], [Fichtner]

D.5.9.4 Diffusionsdialyse (HCl, H₂SO₄, HF/HNO₃)

Die Diffusionsdialyse nutzt Ionenaustauschmembranen, die die beiden unterschiedlichen Flüssigkeiten, verbrauchte Säure und demineralisiertes Wasser, voneinander trennen. Antriebskraft für den Prozess ist das Konzentrationsgefälle in den beiden Lösungen. Spezielle Anionenaustauschmembranen mit einer positiv geladenen Oberfläche in ihrer Polymerstruktur ermöglichen die Diffusion der dissoziierten Säure (Anionen) durch die Membran, während Kationen (Metalle) durch ihre positive Ladung zurückgehalten werden. Das Wasserstoffion ist eine Ausnahme. Aufgrund seiner geringen Größe diffundiert es mit den Anionen durch die Membran. [OSMOTA]

Die Membranen werden ähnlich wie in einer Filterpresse nebeneinander angeordnet. Die übliche spezifische Kapazität liegt bei 0,5 - 2 l/hm². Das demineralisierte Wasser und die verbrauchte Säure werden im Gegenstrom durch die Zellen geleitet, wobei das demineralisierte Wasser die freie Säure aufnimmt. Das so entstandene 'Diffusat' wird in den Beizprozess zurückgeführt. Der andere Teilstrom – 'Dialysat' – wird in den meisten Fällen der Neutralisation zugeführt. In einigen Fällen kann dieser Teilstrom auch rezirkuliert oder weiterbehandelt werden. [OSMOTA]

Seit Jahren wird die Diffusionsdialyse erfolgreich für H₂SO₄, HCl, HNO₃ und HF eingesetzt. Es ist möglich, 80 – 85 % der freien Säure von verbrauchten Beizbädern zurückzugewinnen und in einer gereinigten Form mit ca. 5 % Metallverunreinigung zurückzuführen. [OSMOTA]

Die Lebensdauer der Membranen beträgt normalerweise 3 - 5 Jahre, aber sie kann durch oxidierende Substanzen, wie Wasserstoffperoxid, Chromsäure, Salpetersäure mit Konzentrationen über 20 % sowie durch Temperaturen über 45 °C und durch organische Substanzen, wie Tenside, Öle, Fette, Lösungsmittel oder Reiniger reduziert werden. In den meisten Fällen, in denen organische Substanzen zum Faulen der Membranen führen, kann eine Vorbehandlung der Rohlösung mit Aktivkohle helfen. [OSMOTA]

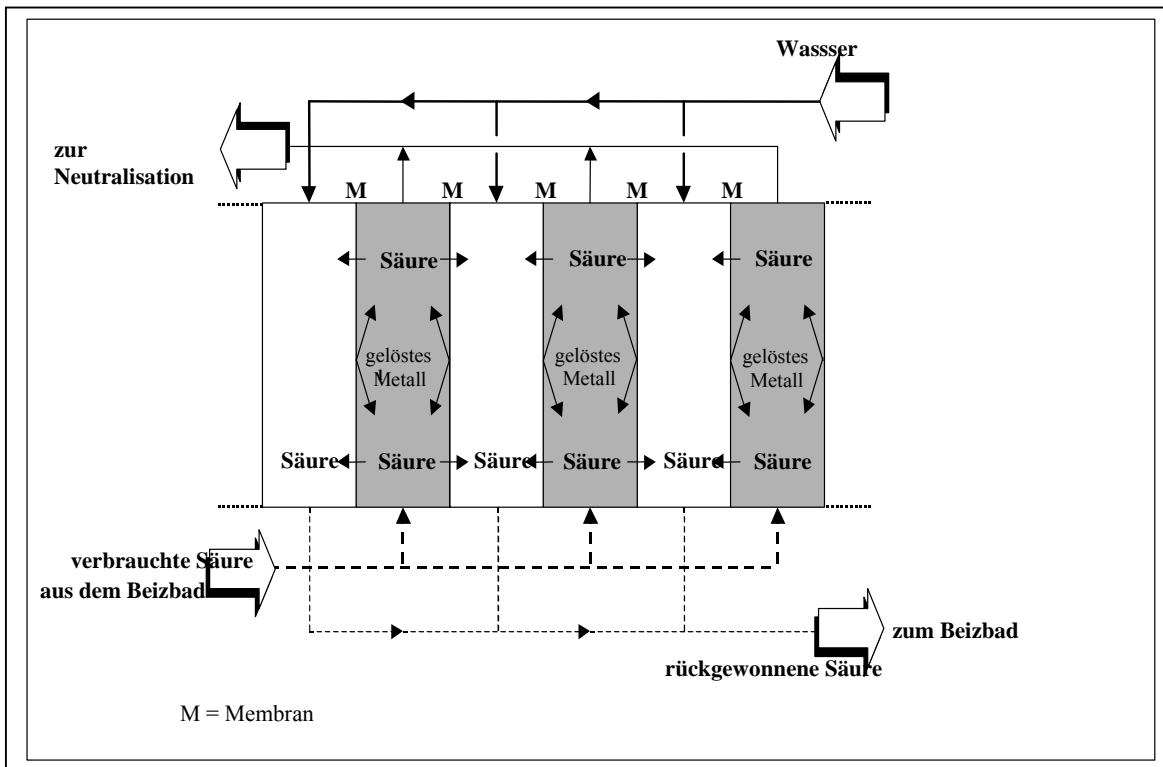


Bild D.5-12: Prinzip der Diffusiondialyse
[Fichtner]

Vorteile der Diffusionsdialyse sind der geringe Bedarf an Apparaten und Platz und die geringen Betriebskosten. Der Energiebedarf beschränkt sich auf die Elektrizität für die Pumpen und liegt zwischen 0,1 und 0,23 kWh pro kg entferntes Eisen. Der Bedarf an demineralisiertem Spülwasser liegt bei ungefähr 1 m³/m³ regenerierter Beizlösung. Die Diffusionsdialyse kann eingesetzt werden, wenn der Säureverbrauch mindestens 60 l/h beträgt. Der durchschnittliche Metallgehalt in den Beizlösungen sollte 50 - 60 g/l nicht überschreiten. [Com D], [Fichtner]

Weitere berichtete Vorteile des Verfahrens:

- Geringer Energiebedarf.
- Erhebliche Reduzierung des Frischsäurebedarfs, sowie der Neutralisationserfordernis und der Entsorgungskosten.
- Geringe Instandhaltungskosten.
- Lange Standzeit der Membran.
- Kurze Amortisationszeit. [OSMOTA].

D.5.10 Säureregeneration

D.5.10.1 Pyrohydrolyse

D.5.10.1.1 Wirbelschichtverfahren (HCl)

Basis dieses Prozesses ist die thermische Zersetzung der verbrauchten Lösung, die bei hohen Temperaturen in Gegenwart von Wasserdampf und Sauerstoff zu Salzsäure und Eisenoxid umgewandelt wird:

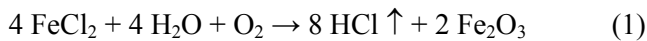
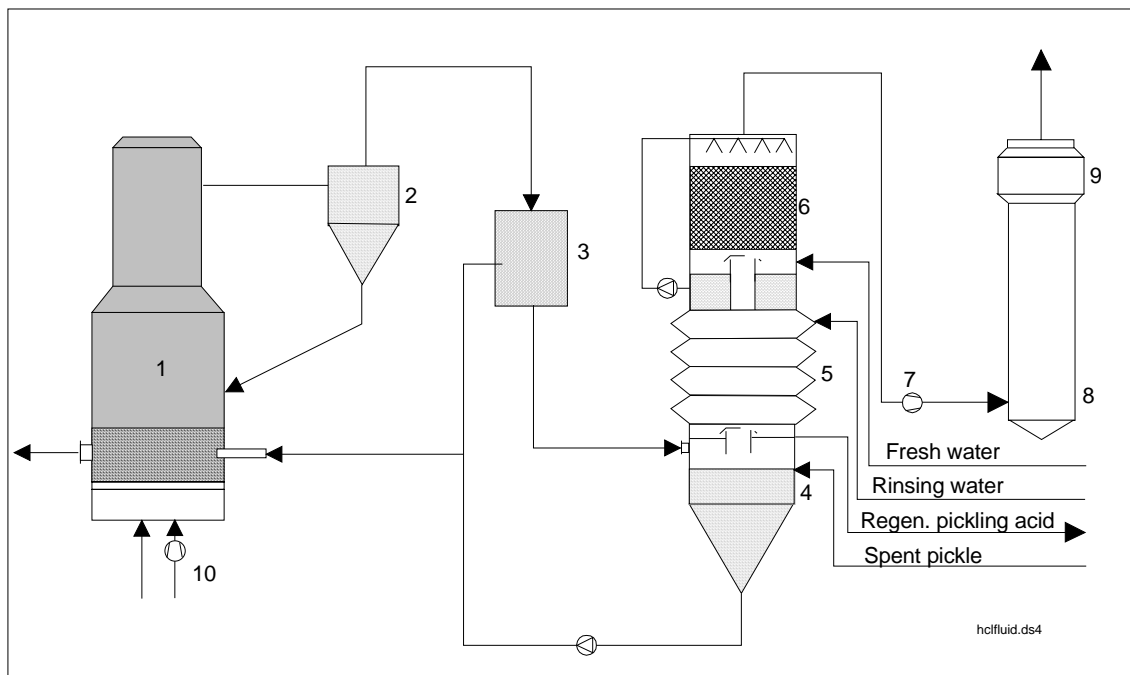


Bild D.5-13 zeigt die wesentlichen Teilprozesse der Säureregeneration mittels Wirbelschichtverfahren. Die verbrauchte Beizlösung wird in einen Separationskessel gepumpt und wird dann in einem Venturi-Kreislauf durch heiße Gase des Reaktors aufkonzentriert. Ein Teil der konzentrierten Beizlösung wird aus diesem Kreislauf kontinuierlich ausgeschleust und dem Wirbelschichtreaktor zugeführt. In der Wirbelschicht, die aus Eisenoxidgranulat besteht, werden Säure und Wasser bei Temperaturen von etwa 850°C verdampft und Eisenchlorid wird gemäß der Reaktionsgleichung (1) in Eisenoxid und Salzsäuregas umgewandelt.



1. Wirbelschichtreaktor
2. Zyklon
3. Venturi-Wäscher
4. Abtrennkessel
5. Absorber

6. Nasswäscher
7. Abgasventilator
8. Kamin
9. Nebelabscheider
10. Gebläse

Fresh water = Frischwasser
 Rinsing water = Spülwasser
 Regen. pickling acid = Regenerierte Beizsäure
 Spent pickle = Verbrauchte Beizsäure

Bild D.5-13: HCl-Regeneration mittels Wirbelschichtverfahren [DFIU98]

Wachstum und Neubildung von Eisenoxidkörnern in der Wirbelschicht werden so kontrolliert, dass ein staubfreies Granulat mit einer Korngröße von 1 bis 2 mm und mit einer Schüttdichte von 3,5 t/m³ entsteht. Das Granulat wird kontinuierlich am Boden des Reaktors abgezogen und mittels vibrierender gekühlter Rutschen und vibrierender Schneckenförderer in den Oxidvorratsbehälter transportiert.

Die heißen Abgase des Reaktors enthalten Salzsäuregas, überhitzten Dampf, Verbrennungsprodukte und kleine Mengen an Eisenoxidstaub, der in Zyklonen abgeschieden und in die Wirbelschicht zurückgeführt wird. Das Abgas wird anschließend in einem Venturiwäscher auf eine Temperatur von etwa 100°C gekühlt. Die thermische Energie des Abgases wird genutzt, um die verbrauchte Beizlösung aufzukonzentrieren, bevor sie in den Reaktor chargiert wird. Sehr feine Staubpartikel werden mittels Wäscher aus dem Gasstrom entfernt.

Vom Venturiwäscher wird der gekühlte Gasstrom den Absorbern zugeführt, wo HCl adiabatisch in einer Mischung aus Spülwasser der Beize und Frischwasser absorbiert wird. Die Salzsäure, die so produziert wird, hat eine Konzentration von ungefähr 18 Gew.-% und wird entweder direkt in die Beize zurückgeführt oder in einem Vorratsbehälter gelagert. Nach dem Wäscher und einem Nebelabscheider ist das Abgas HCl-frei und wird an die Atmosphäre abgegeben.

Das Eisenoxidgranulat kann als Rohstoff in verschiedenen Industrien eingesetzt werden. Die wichtigsten Verwertungswege sind hierbei: die Produktion von magnetischen Materialien (z.B. Hart- und Weichferrite), die Herstellung von Eisenpulver für die Produktion von gesinterten Teilen und geschweißten Elektroden und der Zusatz bei der Produktion von Magnetbändern, Strahlmitteln, Kacheln, Glas, Kosmetika und Farben.

Der beschriebene Wirbelschichtprozess für die HCl-Regeneration kann verbrauchte Beizlösungen mit jeglicher Eisenkonzentration verarbeiten. Auch bei den hohen Eisenkonzentrationen der vorkonzentrierten Beizflüssigkeit (bis zu 250 g/l) verstopfen die Leitungen nicht. Sogar verbrauchte Beizlösung mit einem hohen Schlammgehalt (z.B. aus Beizen für Siliziumstahl) kann dank eines speziellen Eindüsungssystems ohne Schwierigkeiten verarbeitet werden.

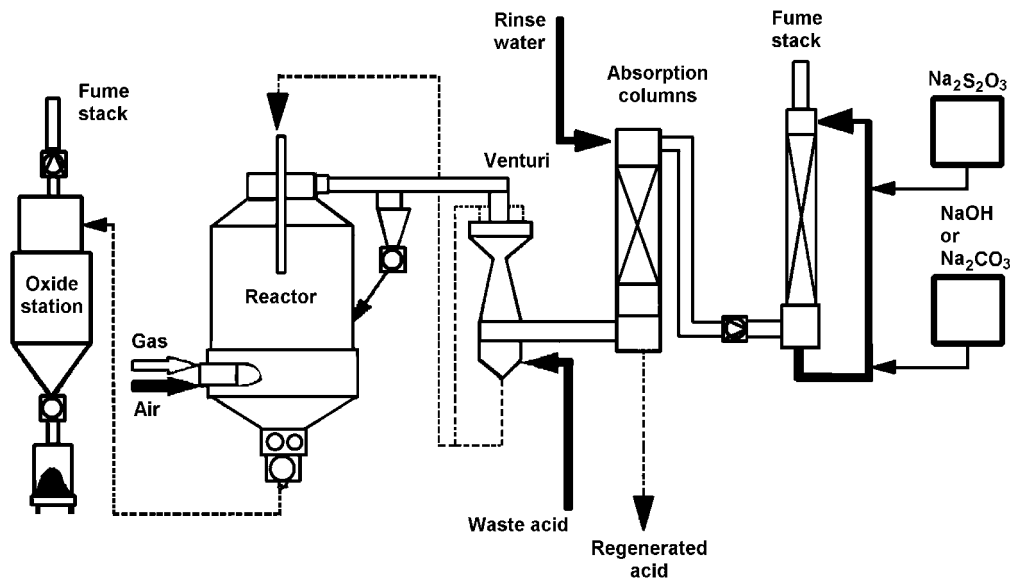
Der Wirkungsgrad ist hier wesentlich höher als 99 %, da die zurückgewonnene Säure im Gegensatz zu anderen Regenerierungsverfahren, bei denen bis zu 10 g Fe⁺⁺/Liter anfallen, nahezu Fe⁺⁺-frei ist. [Rituper-1]

D.5.10.1.2 Sprühröstung (HCl, HF/HNO₃)

Eine andere Regenerierungsmöglichkeit für **Salzsäure** ist das Sprühröstverfahren. Das Prinzip des Verfahrens ist für alle Sprühröstverfahren gleich, jedoch unterscheiden sich die technischen Ausrüstungen. Ein Beispiel ist in Bild D.5-14 gezeigt. Die pyrohydrolytische Trennung von Eisenchlorid und Wasser erfolgt bei einer Temperatur von ungefähr 450°C (Reaktionstemperatur bei Sidmar: 600 °C) im Sprühröstreaktor. Die verbrauchte Säure wird in einen Venturirekuperator gegeben, in dem die Abgase vom Reaktor gekühlt werden und die Säure vorkonzentriert wird. Das Konzentrat wird dann von oben direkt in den befeuerten Reaktor gesprüht. Die heißen Gase lassen die feinen Tröpfchen auf dem Weg nach unten verdampfen. Das Eisenchlorid wird durch Dampf und Sauerstoff gemäß der folgenden Reaktionsgleichung (1) in HCl-Gas und Eisenoxid gespalten:



Das so gebildete Eisenoxid wird am Boden des Reaktors gesammelt und pneumatisch in einen Eisenoxidbehälter gefördert. Das Schüttgewicht des Pulvers liegt zwischen 0,3 – 0,4 t/m³ (0,48 – 0,6 bei Sidmar). Das Oxid ist ein wertvoller Rohstoff für die Produktion von magnetischen Materialien (wie z.B. Hart- und Weichferrite).



Oxide station = Oxidbehälter
 Air = Luft
 Reactor = Reaktor
 Venturi = Venturi-Wäscher

Rinse water = Spülwasser
 Waste acid = verbrauchte Säure
 Absorption column = Adsorptionsturm
 Fume stack = Abgaskamin

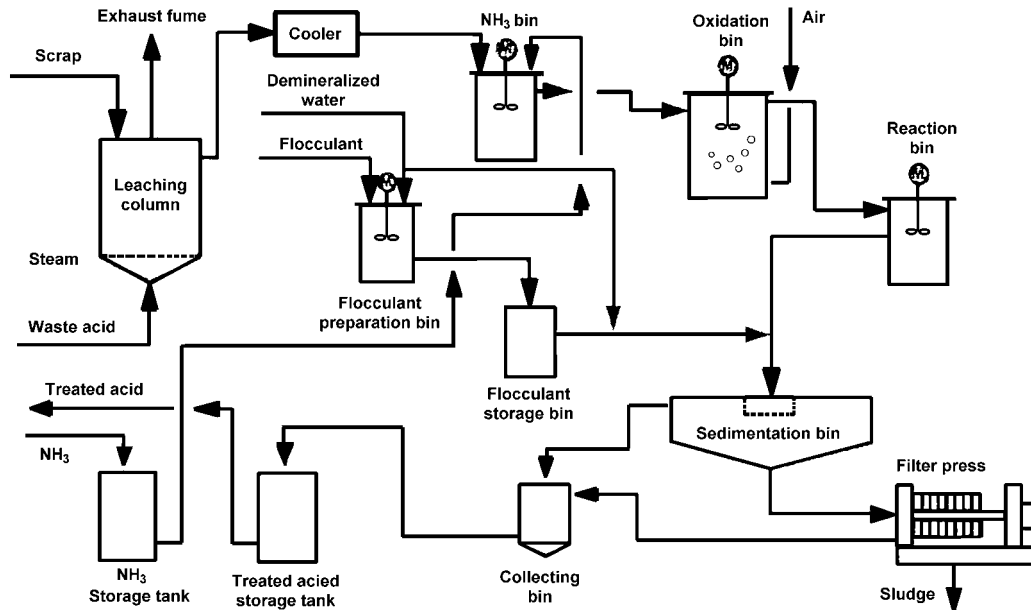
Bild D.5-14: HCl-Regeneration mittels Sprühröstverfahren [Karner-1]

Salzsäuregas, Dampf und Verbrennungsgase werden über den Vorverdampfer einem Absorber zugeleitet. Das Abgas wird mittels Alkaliwäsche gereinigt und dann in die Atmosphäre abgeleitet. Das entstehende Eisenoxid wird gemäß seiner Qualität verwertet.

HCl-haltige Gase werden in adiabatischen Waschtürmen absorbiert. Als Waschmedium kann Wasser aus der Beizlinie verwendet werden. Die anfallende HCl (ca. 18%ig) kann in den Beizprozess zurückgeführt werden. Das Abgas der Absorptionseinheit wird in alkalischen Wäschern unter Zugabe von Natriumthiosulfat gereinigt. Die erzielten Emissionswerte liegen für HCl und freies Cl_2 unter 2 mg/m^3 .

Für die in der Ferritindustrie eingesetzten Eisenoxidnebenprodukte entstand in den letzten Jahren ein Bedarf an sehr hohen Qualitäten. Neben den physikalischen Eigenschaften, wie spezifische Oberfläche, Korngröße und Dichte, die für die Feststoffreaktionen von Eisenoxid mit Mangan-, Nickel- und Zinkoxid maßgebend sind, ist auch der Reinheitsgrad überaus wichtig. Daher wurde ein Prozess entwickelt zur Herstellung von **hochreinem Eisenoxid** mit besonders niedrigem Gehalt an Silizium, Phosphor und Schwermetallen (wie Chrom, Nickel oder Kupfer). Dieser Prozess ist in Bild D.5-15 dargestellt und besteht aus den folgenden Prozessschritten:

- Reduktion der freien Säure durch Schrott und Zementierung der Schwermetalle.
- Anheben des pH-Wertes durch Ammoniakzugabe.
- Teilweise Oxidation von Fe_2^+ zu Fe_3^+ , was zu einer spezifischen Adsorption von Si und P zu Ferrit- und Aluminiumhydroxid führt.
- Filtration, um den Hydroxidschlamm zu entfernen.

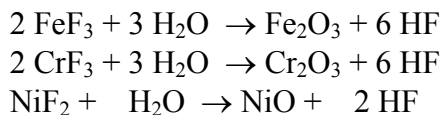


Scrap = Schrott
 Exhaust fume = Abgas
 Cooler = Kühler
 Demineralized water = demineralisiertes Wasser
 Flocculant = Flockungsmittel
 NH3 bin = NH3-Behälter
 Oxidation bin = Oxidationsbehälter
 Air = Luft
 Reaction bin = Reaktionsbehälter
 Steam = Dampf
 Leaching column = Laugungskolonne

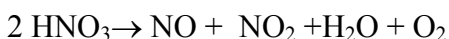
Preparation bin = Vorbereitungsbehälter
 storage bin = Vorratsbehälter
 Sedimentation bin = Absetzbecken
 Filter press = Filterpresse
 Sludge = Schlamm
 Collecting bin = Sammelbehälter
 storage tank = behandelte Säure
 NH3 storage tank = NH3 Lagertank
 Treated acid = behandelte Säure
 Waste acid = verbrauchte Säure

Bild D.5-15: Fließschema des Prozesses zu Erzeugung von hoch-reinen Oxiden [Karner-1]

Der Sprühröstprozess für die Regenerierung von **Mischsäuren** aus Edelstahlbeizen ist dem der Salzsäure sehr ähnlich, beinhaltet allerdings noch einen isothermen Absorptionsschritt und eine Abgasreinigung für NO_x mit katalytischem Konverter. Die verbrauchte Beizlösung, die Fluoridkomplexe von Eisen, Chrom, Nickel und Nebenmetalle sowie freie Fluß- und Salpetersäure enthält, wird zunächst in einen Vorverdampfer geleitet, wo sie durch die heißen Abgase des Reaktors zum Teil eingedampft wird. Die vorkonzentrierte Beizlösung wird über Düsen in den Reaktor chargiert. Dort findet gemäß den folgenden Reaktionsgleichungen die Zersetzung statt:



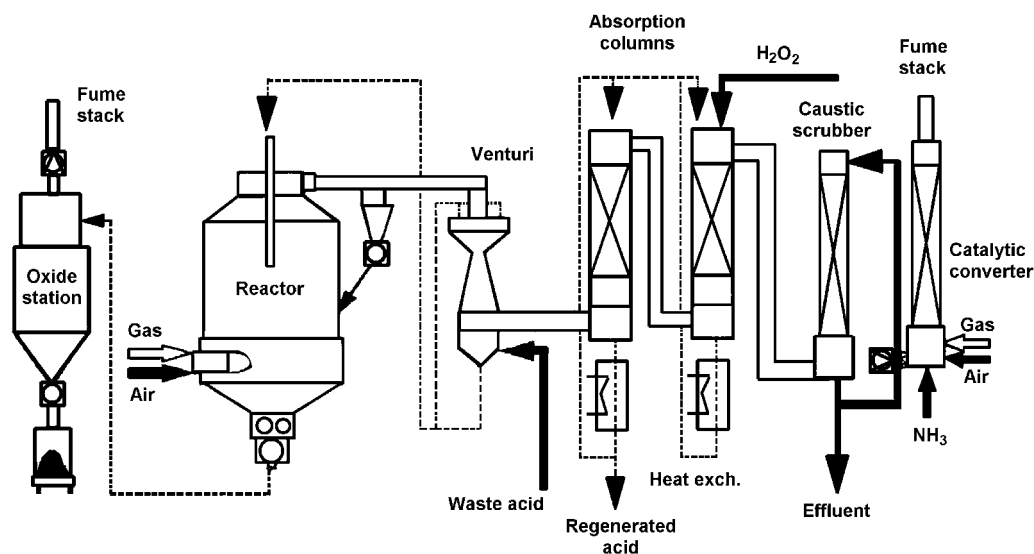
Zusätzlich wird Salpetersäure teilweise zu Stickoxiden zersetzt:



Der Reaktor wird durch Erdgasbrenner (oder mit anderen Gasen betriebene Brenner) direkt befeuert. Die gemischten Metalloxide werden am Boden des Reaktors gesammelt und dort bei 500 bis 600 °C gehalten, um den Fluoridgehalt auf unter 1,5 % zu senken. Die Oxide werden normalerweise pelletiert und können in einem Elektrolichtbogenofen verwertet werden. [Karner-1], [Com-Karner]

Die Reaktorabgase, die Wasserdampf, Verbrennungsgase, HF, HNO₃ und NO_x enthalten, werden über eine zweistufige Absorptionseinheit gereinigt, in der gekühlte rezirkulierte Säure als Absorbens genutzt wird. Wasserstoffperoxid wird in der zweiten Kolonne zugegeben, um NO zu NO₂ zu oxidieren, das leichter absorbierbar ist. Im Gegensatz zur Salzsäureregeneration erfolgt die Absorption isotherm, d.h. die Flüssigkeit in Kolonne 2 wird rückgeführt und über externe Wärmetauscher gekühlt. In den Absorptionskolonnen wird eine Säure erzeugt, die die gesamte freie und gebundene Flußsäure und bis zu 85 % der Salpetersäure enthält. Sie kann wieder im Beizprozess eingesetzt werden. [Karner-1], [Com-Karner]

Nach den Absorptionskolonnen wird das Abgas zunächst in alkalischen Wäschern gereinigt, um die Spuren von Flußsäure zu entfernen. Die Restgase, die immer noch NO_x der Salpetersäure enthalten, werden durch selektive katalytische Reduktion mit NH₃, Harnstoff oder Ammoniakverbindungen gereinigt. So wird NO_x zu harmlosem Stickstoff und Wasser umgewandelt. Bild D.5-16 zeigt das Fließschema eines solchen Sprühhörstverfahrens für Mischsäuren (Pyromars-Verfahren). [Karner-1], [Com-Karner]



Oxide station = Oxidbehälter

Fume stack = Abgaskamin

Air = Luft

Reactor = Reaktor

Waste acid = verbrauchte Säure

Absorption column = Absorptionskolonne

Caustic scrubber = kaustischer Wäscher

Catalytic Converter = katalytische Umwandlung

Effluent = Abwasser

Heat exch. = Wärmetauscher

Regenerated acid = regenerierte Säure

Bild D.5-16: Sprühhörstverfahren für Mischsäureaufbereitung

[Karner-1]

D.5.10.2 Elektrolytische Regeneration (HCl, H₂SO₄)

Die elektrolytische Regeneration beruht auf der Eisenausscheidung an der Kathode einer Elektrolysezelle und der Wasserspaltung und Säure(rück)bildung an der Anode.

Für HCl ist eine Rückgewinnung der freien und an Eisen gebundenen Säure möglich, aber gleichzeitig wird mit der Wasserspaltung an der Anode Chlorgas gebildet. Dies macht eine Abgasabsaugung und -reinigungseinrichtung notwendig.

Bei der Regenerierung von H_2SO_4 wird ein zusätzlicher Elektrolyt (Ammoniumsulfat) eingesetzt und Kathode und Anode sind durch eine Ionenaustauschmembran getrennt. Eisen wird auf den kathodischen Edelstahlplatten abgeschieden, während die Sulfationen im anodischen Teil wieder H_2SO_4 bilden, das in den Beizprozess zurückgeführt werden kann.

D.5.10.3 Bipolare Membran (HF/HNO_3)

Die Säureregeneration mit bipolaren Membranen umfasst eine Kombination von Verfahrensschritten. Zunächst wird die freie Säure zurückgewonnen, z.B. durch Diffusionsdialyse. Dann wird die verbleibende gebundene Säurelösung mit Kalilauge (KOH) neutralisiert. Hierbei entstehen Metallhydroxide und -salze, wie Kaliumchlorid (KCl) oder – bei Mischsäuren - Kaliumfluorid (KF). Die Metallhydroxide werden als Schlamm ausgefällt und weiter behandelt, z.B. entwässert. Durch gründliches Waschen der Metallhydroxide werden nahezu alle Chloride und Fluoride in Lösung überführt. Die KCl/KF-haltige Salzlösung wird durch Elektrodialyse weiter aufkonzentriert; das hierbei anfallende Wasser kann zum Waschen der Metallhydroxide eingesetzt werden. [Fichtner]

Das Verfahren mittels der bipolaren Membran ist ein elektrisch bedingtes Membranverfahren ähnlich der Elektrodialyse. Es verwendet ebenso eine Ionenaustauschmembran, um selektiv die unterschiedlich geladenen Ionen der Lösung zu trennen, aber es unterscheidet sich in den Eigenschaften der Wassertrennung durch die bipolare Membran. [EC Haskoning]

Die Membranen bestehen aus zwei getrennten, entgegengesetzt geladenen Ionenaustauschmembranen. Durch Anlegen einer elektrischen Spannung wandern die Kationen der Salzlösung (Kalium) durch die Kationenaustauschmembran in einen parallelen Wasserstrom. Die Anionen (Chloride, Fluoride) passieren die Kationenaustauschmembran in einen anderen parallelen Wasserstrom. Aufgrund der bipolaren Membran dissoziiert das Wasser kontinuierlich in H^+ und OH^- . Mit den Anionen und Kationen der Salzlösung werden Säure und Base, in diesem Fall KOH, gebildet. Die Säure wird in den Beizprozess zurückgeführt, die KOH der Neutralisation zugeführt. [Fichtner]

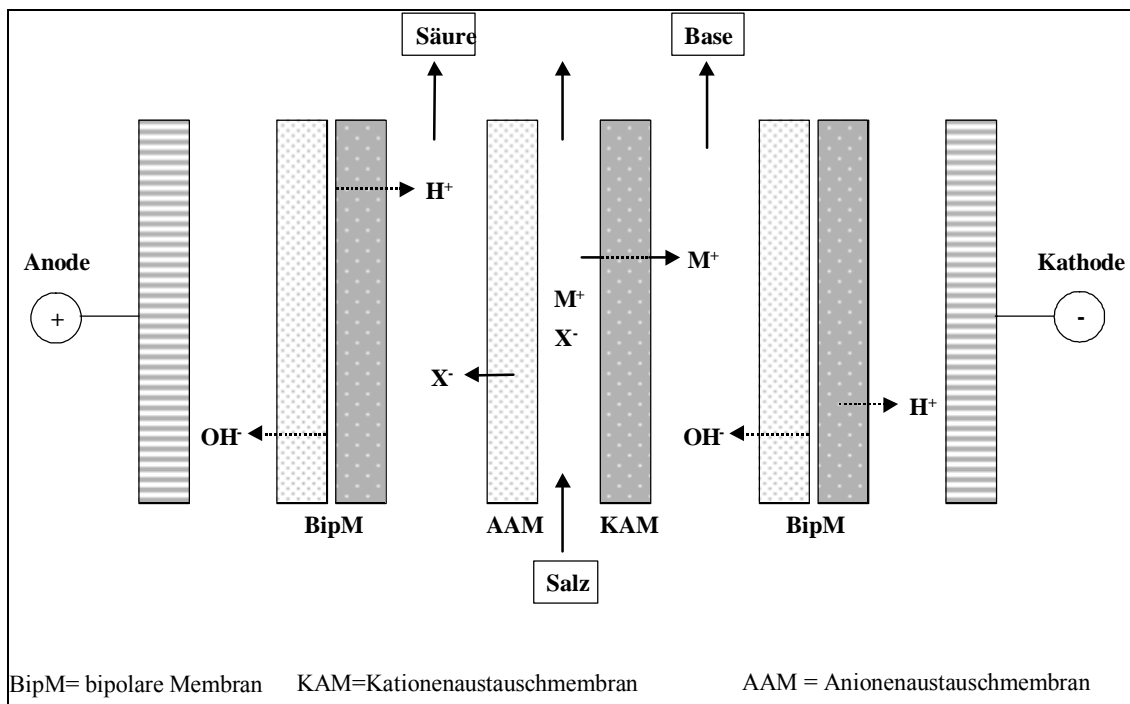
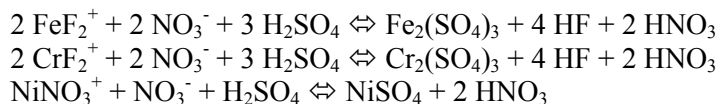


Bild D.5-17: Prinzip der Salzpaltung mittels bipolarer Membran
[Fichtner]

D.5.10.4 Eindampfverfahren für HF/HNO₃

Bei diesem Eindampfverfahren wird die verbrauchte Beizlösung zusammen mit Schwefelsäure bei 80 °C unter Vakuum aufkonzentriert, um HNO₃ und HF auszutreiben, die dann auskondensiert und rezirkuliert werden. Das ausgeschiedene Metallsalz wird mit Ca(OH)₂ (Kalkmilch) neutralisiert.

Die verbrauchte Beizlösung wird zusammen mit Schwefelsäure, die im Kreislauf geführt wird, in einen Vakuumverdampfer gegeben. Hier wird die Mischsäure auf 80 °C aufgeheizt. Schwefelsäure wird solange zugegeben, bis eine Konzentration von mindestens 60 % erreicht wird. Diese Konzentration stellt eine hohe Ausbringung an rückgewonnener Säure sicher. Metallfluoride und Nitrate bilden Metallsulfate und freigesetzte Säure. Die Reaktionen laufen gemäß den folgenden Reaktionsgleichungen ab:



Wasser, HF und HNO₃ werden verdampft und dann kondensiert. Der Überlauf des Kondensators wird in den Produkttank geleitet.

Die Metalle bilden in starker Schwefelsäurelösung komplexe Sulfatketten, die zu einer unvollständigen Kristallisation der Metallsulfate führen. Die Komplexe werden durch Erhöhung der Temperatur und der H₂SO₄-Konzentration zerstört, was zur Ausscheidung der Metalle und zur Verdampfung der Säurereste (HF und HNO₃) führt. Dieser Prozess erfolgt in Verdampfern mit Tauchbrennern.

Durch eine lange Verweilzeit im Verdampfungs-Kristallisationskreislauf werden die Filtereigenschaften der bei 80 °C gebildeten Sulfatsalze verbessert. Der Sulfatschlamm aus dem Kristallisationstank wird in einen konischen Eindicker gepumpt. Der Unterlauf des Eindickers wird zur Abtrennung der Metallsulfate in einer Filterpresse entwässert. Das Filtrat wird in den Kristallisator zurückgepumpt, der Sulfatfilterkuchen in einem Neutralisationsreaktor mit Kalk vermischt.

Die Wärmebehandlung erfolgt in einem Verdampfer mit Tauchbrenner, bei dem Verbrennungsgase durch ein Tauchrohr unterhalb der Flüssigkeitsoberfläche eingeleitet werden. Eine Schwefelsäurekonzentration von 80 % wird bei 150 °C erreicht. Die Verbrennungsabgase werden zur Rückgewinnung von HF und HNO₃ in Venturiwäschern gewaschen. Diese Lösung wird mit dem Hauptbeizsäurestrom vermischt, der im Vakuumverdampfer kondensiert wird. Der Unterlauf des Tauchbrennerverdampfers wird in den Kristallisationstank geleitet.

Eine positive Eigenschaft dieses Verfahrens ist, dass die Konzentration der Fluoride und Nitrate in den rückgewonnenen Säuren kaum verändert wird. Ein leichter Anstieg der Konzentrationen stellt eine ausgewogene Wasserbilanz der Beizlinie sicher.

Für die Prozessanlagen müssen hochqualitative Materialien verwendet werden. Spezielle korrosionsresistente Stähle und Fluorcarbonpolymere werden am häufigsten eingesetzt. Das Fließschema des Outokumpu Prozesses zur Säurerückgewinnung ist in Bild D.5-18 dargestellt.

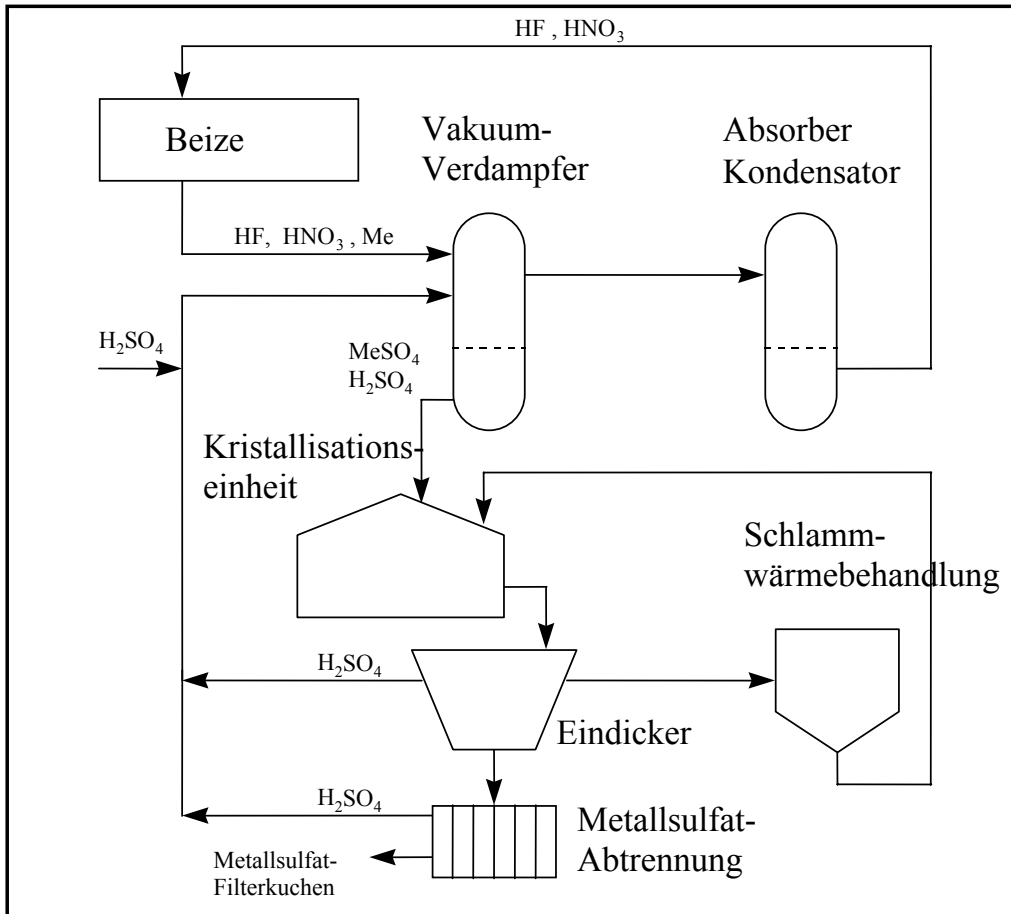


Bild D.5-18: Verdampfungsprozess für Mischsäureregeneration [Com2 Fin]

D.5.10.5 Überblick über Regenerations- und Rückgewinnungsverfahren

Die folgende Tabelle D.5-2 gibt einen Überblick über die Techniken, die für die Säureregeneration und Säurerückgewinnung zur Verfügung stehen.

| Prozesse zur Rückgewinnung und Regeneration von verbrauchter Säuren aus HCl Beizanlagen | | | | | | | |
|--|---|---|---|---|--|--|---|
| | Pyrohydrolyse | Retardation | Dialyse | Elektrolytische Oxidation | Elektrolytische Fe-Ausscheidung | Chemische Oxidation | Ionenaustausch |
| 1. Prozessprinzip | Regeneration | Rückgewinnung freier HCl | Rückgewinnung freier HCl | Umwandlung von FeCl ₂ zu FeCl ₃ | Regeneration von HCl Elektrolyse | Umwandlung von FeCl ₂ zu FeCl ₃ | Rückgewinnung freier HCl |
| 2. Andere Produkte | Eisenoxide | - | - | FeCl ₃ | Eisengranulat | FeCl ₃ | FeCl ₃ |
| Abfälle zur Entsorgung | - | Saure FeCl ₂ -Lösung | Saure FeCl ₂ -Lösung | - | - | - | - |
| 3. Regenerationsrate Säure gesamt | > 99 % | Zur Neutralisation | Zur Neutralisation | > 95 % | > 95 % | > 95 % | |
| freie Säure | | 75 - 90 % | 75 - 90 % | | | | 50 - 70 % |
| 4. Einsatzmittel bei der Regeneration | - Elektrische Energie - Erdgas - Frisch- und Abwasser | - Elektrische Energie - VE-Wasser | - Elektrische Energie - VE- Wasser | - Elektrische Energie - Salzsäure | - Elektrische Energie | - Elektrische Energie - HCl + Luft oder Cl ₂ oder HCl + H ₂ O ₂ | - Elektrische Energie - VE- Wasser - Oxidationsmittel wie für chemische Oxidation |
| 5. Anwendungsgebiet l/h | > 300 | > 40 | > 60 | > 20 | > 20 | > 20 | > 40 |
| 6. Komplexität der Anlage | Hoch | Niedrig | Mittel | Niedrig | Mittel | Mittel | Hoch |
| 7. Platzbedarf | Groß | Gering | Mittel | Gering | Gering | Mittel | Mittel |
| 8. Nutzen-/ Kostenverhältnis | Hoch | Mittel | Mittel | Mittel | Mittel | Niedrig | Niedrig |
| 9. # Anlagen¹ | ca. 250 | ca. 15 | ca. 5 | 2 | ??? | ??? | 1 |
| Prozesse zur Rückgewinnung und Regeneration von verbrauchter Säuren aus H ₂ SO ₄ Beizanlagen | | | | | | | |
| | Kristallisation (indirekt zyklon- oder vakuumgekühlt) | Retardation | Dialyse | Elektrolytische Oxidation | Prozess mit HCl und Pyrolyse | Kristallisation und Röstung | Ausscheidung mit Lösungsmitteln |
| 1. Prozessprinzip | Rückgewinnung freier H ₂ SO ₄ | Rückgewinnung freier H ₂ SO ₄ | Rückgewinnung freier H ₂ SO ₄ | Regeneration | Regeneration | Regeneration | Rückgewinnung freier H ₂ SO ₄ |
| 2. Andere Produkte | FeSO ₄ ; 7H ₂ O | - | - | Eisengranulat | Eisenoxid | Eisenoxid | Eisenoxid |
| Abfälle zur Entsorgung | (wenn Cr, Ni, Zn vorhanden sind) | Saures FeSO ₄ zur Neutralisation | Saures FeSO ₄ zur Neutralisation | - | - | - | (wenn Cr, Ni, Zn vorhanden sind) |
| 3. Regenerationsrate Säure gesamt | | | | > 99 % | > 95 % | > 95 % | |
| freie Säure | > 99 % | 80 - 90 % | 75 - 85 % | | | | > 99 % |
| 4. Einsatzmittel bei der Regeneration | - Elektrische Energie - Dampf - Kühlwasser | - Elektrische Energie - VE-Wasser | - Elektrische Energie - VE- Wasser | - Elektrische Energie - zusätzliche Elektrolyte im Kreislauf | - Elektrische Energie - Erdgas - Kühlwasser - HCl im Kreislauf durch Frisch- und Spülwasser | - Elektrische Energie - Dampf - Erdgas - Kühlwasser - Frisch- und Spülwasser | - Elektrische Energie - Dampf - Kühlwasser - Lösemittel in Kreisläufen |
| 5. Anwendungsgebiet l/h | > 200 | > 40 | > 60 | > 20 | > 500 | > 500 | > 200 |
| 6. Komplexität der Anlage | Mittel/ Hoch | Niedrig | Mittel | Mittel | Hoch | Hoch | Hoch |
| 7. Platzbedarf | Mittel/ Groß | Gering | Mittel | Mittel | Groß | Groß | Mittel |
| 8. Nutzen-/ Kostenverhältnis | Mittel | Mittel | Mittel | Mittel | Niedrig | Niedrig | Niedrig |
| 9. # Anlagen¹ | ca. 80 | ca. 30 | ca. 5 | 2 | 1 | 1 | n.a. |

Tabelle D.5-2: Überblick über Regenerierungs- und Rückgewinnungsprozesse (wie von [DFIU99] berichtet)

| Prozesse zur Rückgewinnung und Regeneration von verbrauchter Säuren aus HNO ₃ / HF Beizanlagen | | | | | | | | |
|---|---|--|--|--|--|---|--|---|
| | Extraktion mit Lösungsmitteln | Retardation | Dialyse | Kristallisation | Pyrohydrolyse | Bipolare Membranen | Outokumpu Prozess ² | Kawasaki Prozess |
| 1. Prozessprinzip | Vollständige Regeneration | Regeneration freier Säuren | Regeneration freier Säuren | Regeneration freier Säuren | Vollständige Regeneration | Vollständige Regeneration | Vollständige Regeneration | Vollständige Regeneration |
| 2. Regenerat / reg. Säure | Gesamtes HNO ₃ und HF | Freies HNO ₃ und HF | Freies HNO ₃ und HF | Freies HNO ₃ und HF | Gesamtes HNO ₃ und HF | Gesamtes HNO ₃ und HF | Gesamtes HNO ₃ und HF | Gesamtes HNO ₃ und HF |
| 3. Andere Produkte | - | | | Metallfluoride | Metalloxide | Metallhydroxide | Ni(OH) ₂ | Eisenoxid |
| Abfälle zur Entsorgung | Metallsalz-Lösung | Metallsalz-Lösung | Metallsalz-Lösung | | | | Metallhydroxide | Metallsalz-Lösung |
| 3. Regenerationsrate | HNO ₃ 80 - 95 % HF 50 - 65 % | | | | HNO ₃ 80 - 90 % HF 90 - 99 % | HNO ₃ 90 - 95 % HF 90 - 97 % | HNO ₃ > 97 % HF 99 % | HNO ₃ 75 - 90 % HF 85 - 95 % |
| freie Säure | | HNO ₃ 80 - 95 % HF 80 - 90 % | HNO ₃ 85 - 95 % HF 80 - 90 % | HNO ₃ 80 - 95 % HF 50 - 55 % | | | | |
| 4. Einsatzmittel bei der Regeneration | - Elektrische Energie - H ₂ SO ₄ - Kühlwasser - TBP im Kreislauf - Aktivkohle | - Elektrische Energie - VE-Wasser | - Elektrische Energie - VE- Wasser | - Elektrische Energie - Kühlwasser | - Elektrische Energie - Erdgas - Kühlwasser - Frisch- und Abwasser - H ₂ O ₂ o. ä. | - Elektrische Energie - Ätzkalilösung im Kreislauf - Kieselerde | - Elektrische Energie - H ₂ SO ₄ im Kreislauf - Propan - Kalkstein - Dampf - Kühlwasser | - Elektrische Energie - Extraktionsmittel TBP und D2EHPA im Kreislauf - NH ₄ HF ₂ im Kreislauf - Erdgas, - Frischwasser |
| 5. Anwendungsgebiet l/h | >300 | >40 | >60 | >300 | >500 | >100 | 4500 | >1000 |
| 6. Komplexität der Anlage | Mittel | Niedrig | Mittel | Mittel | Hoch | Hoch | Mittel | Sehr hoch |
| 7. Platzbedarf | Mittel | Gering | Mittel | Mittel | Groß | Mittel | Mittel | Sehr groß |
| 8. Nutzen-/ Kostenverhältnis | Mittel | Mittel | Mittel | Niedrig | Mittel | Mittel | Mittel | Mittel |
| 9. # Anlagen¹ | 2 | ca. 30 | ca. 5 | 1 | 2 | 2 | 2 | 1 |

¹ weltweit, im Jahr 1990, Produktions- und Pilotanlagen
² Datenquelle [Com2 FIN]

Fortsetzung Tabelle D.5-2: Überblick über Regenerierungs- und Rückgewinnungsprozesse (wie von [DFIU99] berichtet)

D.5.11 Behandlung von sauren Abfällen / saurem Abwasser

D.5.11.1 Neutralisation von saurem Abwasser

Saures Abwasser aus der Spülung, aus den Wäschern der Abgasreinigung der Beiztanks oder aus Reinigungsprozessen (Säuberung der Anlage), das nicht in anderen Prozessen der Anlage verwertet werden kann, wird neutralisiert (z.B. durch Zugabe von alkalischem Abwasser aus anderen Bereichen) und zur Reduktion der Schadstoffbelastung behandelt, bevor es abgeleitet wird. Gelöste Metallionen werden in Hydroxide oder wenig lösliche Salze überführt und in einer nachfolgenden Sedimentation, manchmal unter Zugabe von Flockungsmitteln, abgeschieden. Der abgeschiedene Metallschlamm wird in Filterpressen entwässert und dann deponiert.

Die Neutralisation von verbrauchten Beizbädern erzeugt große Mengen an Schlamm. Dieser Schlamm besteht zum größten Teil aus Eisenhydroxid und Wasser und kann, solange keine unerwünschten Metalle (z.B. Zink) oder andere Bestandteile enthalten sind, in der Eisenproduktion verwertet werden. Eine Vermischung von Abwasserströmen und Schlämmen, die eine Verwertung erschwert, sollte vermieden werden.

Die Neutralisation kann auch große Mengen an Neutralsalzen (wie z.B. NaCl, CaCl₂, Na₂SO₄, CaSO₄) erzeugen, von denen die meisten eine sehr hohe Löslichkeit in Wasser besitzen und die mit dem behandelten Abwasser emittiert werden. Eine Abtrennung aus dem Abwasser ist nur mit sehr speziellen und in den meisten Fällen unökonomischen Anlagen (Umkehrosmose, Elektrodialyse oder Verdampfung, gefolgt von Ionentauschern und Konzentrateindampfung mit Salztrocknung) möglich. Auch wenn diese Salze abgeschieden werden, ist ihre Verwertbarkeit durch die Mischzusammensetzung begrenzt und die Deponierung kann aufgrund der Löslichkeit beschränkt sein. [EUROFER CR]

Es muss zwischen Neutralisationsschlämmen aus Edelstahlbeizen und aus Beizanlagen für unlegierten Stahl unterschieden werden. Schlämme aus der Neutralisation von Mischsäureabfällen werden normalerweise deponiert, da eine Verwertung nicht möglich ist. [Com2 CR]

D.6 ERWÄRMEN VON PROZESSLÖSUNGEN (SÄUREN, EMULSIONEN...)

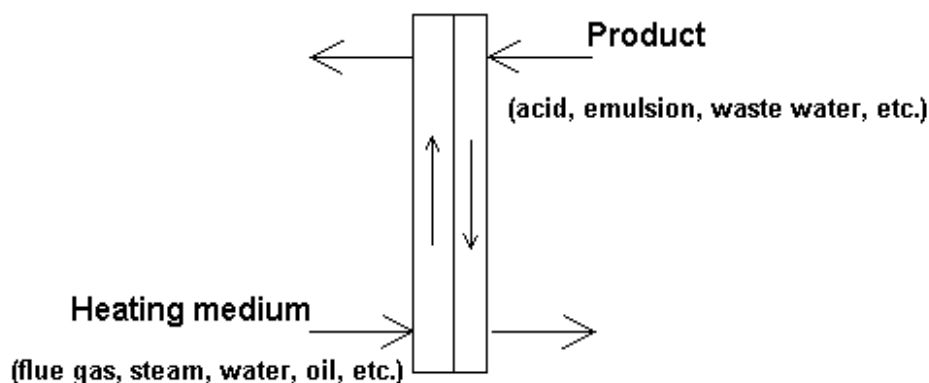
Das Erwärmen von Prozesslösungen ist an verschiedenen Stellen bei der Eisenmetallverarbeitung notwendig, z.B. beim Erwärmen von Beizsäure, bei Emulsionsspaltung oder bei der Reduzierung/Eindampfung von Abwasser. Im Prinzip stehen zwei Techniken zur Verfügung: **Wärmetauscher** und **Tauchbrenner**. Das jeweilige Funktionsprinzip für Wärmetauscher und Tauchbrenner ist in Bild D.6-1 bzw. Bild D.6-2 dargestellt.

Die früher eingesetzte Technik des Eindüsens von Dampf (z.B. zur Erwärmung von Beizsäure) wird hier nicht näher betrachtet, da diese zu einer unnötigen Verdünnung des Prozessbades führt.

In Wärmetauschern sind das Heizmedium und die zu heizende Flüssigkeit voneinander getrennt, es findet keine Durchmischung (oder Kontamination) statt. Bei Tauchbrennern wird das Heizmedium, heiße Verbrennungsgase, direkt in die zu heizende Flüssigkeit geleitet, und beide werden vermischt. Beide Heizmethoden haben Vor- und Nachteile, ihre Anwendung hängt bis zu einem gewissen Grad von den individuellen Gegebenheiten der jeweiligen Anlage ab.

In den Fällen, in denen Abwärme in Form von Dampf oder eines anderen Heizmediums (mit geringerer Temperatur) zur Verfügung steht, werden üblicherweise Wärmetauscher eingesetzt. Es gibt verschiedene Bauarten für Wärmetauscher (Röhren oder Platten), je nach den chemischen Eigenschaften des zu heizenden Produktes und/oder des Heizmediums müssen qualitativ hochwertige Materialien verwendet werden. Wärmetauscher benötigen eine große Oberfläche für den Wärmeübergang.

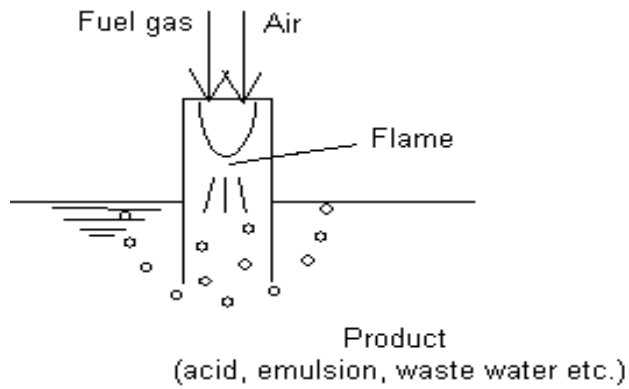
Steht Brenngas in ausreichendem Maße zur Verfügung oder müsste Dampf erst noch erzeugt werden, kann es sinnvoll sein, den Brenner direkt zum Aufheizen zu verwenden und so den Wirkungsgrad zu erhöhen. Ein Nachteil ist, dass das Produkt mit CO₂, SO₂, NO_x etc. kontaminiert wird, was zu Problemen führen kann. Außerdem könnten Teile des Produktes (z.B. Säuredampf, Tröpfchen) mit dem Abgas ausgetragen werden und somit eine Abgasbehandlung notwendig machen. [VOEST]



Heating medium = Heizmedium
 Flue gas = Abgas
 Steam = Dampf
 Water = Wasser

Oil = Öl
 Acid = Säure
 Waste water = Abwasser

Bild D.6-1: Prinzip eines Wärmetauschers
 [VOEST]



Fuel gas = Brenngas
Air = Luft
Flame = Flamme

Product = Produkt
Acid = Säure
Waste water = Abwasser

Bild D.6-2: Prinzip eines Tauchbrenners
[VOEST]

Es wurden einige Vorteile von Tauchbrennern berichtet: Neben finanziellen Einsparungen wurde geringerer Energie- und Säureverbrauch angeführt.

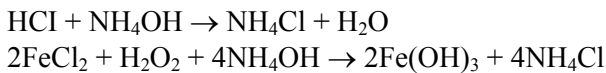
D.7 FLUXEN

D.7.1 Innerbetriebliche Regenerierung von Flussmittel-bädern (Eisenentfernung)

Während des Betriebes steigt die Eisenkonzentration in Flussmittelbädern an. Ab einem bestimmten Wert werden die Flussmittellösungen unbrauchbar. Um die Flussmittellösung zurückzuführen zu können, muss das Eisen entfernt werden. Dies erfolgt kontinuierlich oder chargenweise.

D.7.1.1 Eisenentfernung mittels Ammoniak und H₂O₂-Oxidation

Durch Zugabe von Ammoniak (zur Einstellung des pH-Wertes) und H₂O₂ (als Oxidationsmittel) wird Eisen als Fe(OH)₃ abgeschieden und NH₄Cl wird gemäß den folgenden Reaktionsgleichungen gebildet:



Der abgeschiedene Eisenhydroxidschlamm wird abgezogen und deponiert.

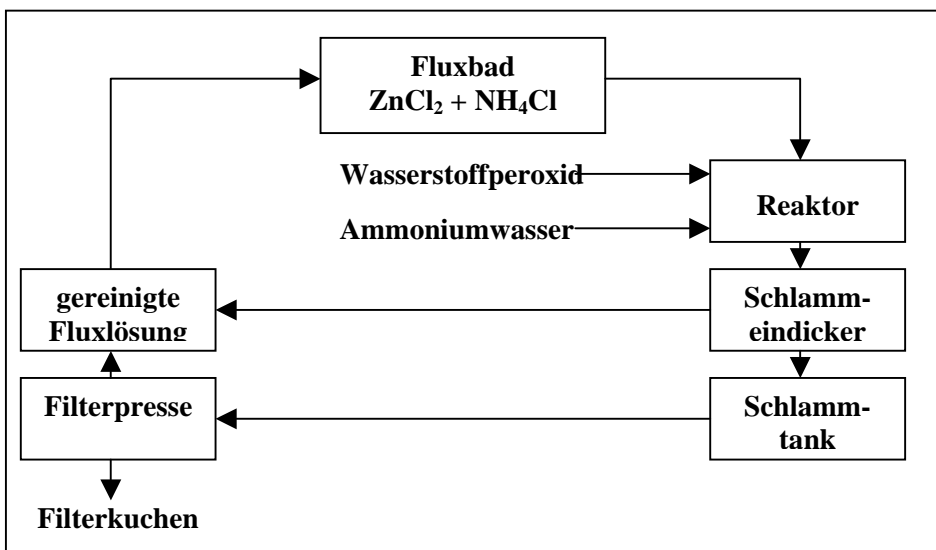
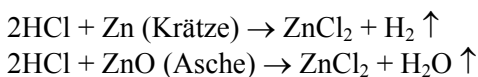


Bild D.7-1: Fließschema für Flussmittelregeneration
[DK-BAT-93]

Zink, das ursprünglich in der Lösung enthalten oder durch Verzinkungsgut, welches mit Lösungen aus der Spüle oder dem Beizbad benetzt ist, eingetragen wird, verbleibt als ZnCl₂.

Normalerweise ist das erzeugte Verhältnis von NH₄Cl zu ZnCl₂ größer als es von den meisten Galvanisierern benötigt wird, und die erzeugte Salzmenge reicht nicht aus, den Verbrauch von Flussmittel zu ersetzen. Dieses kann durch verbrauchte Beizlösung oder durch Entzinkungslösung, die eine Erhöhung der Flussmittelsalze verursacht, ersetzt werden. Eine andere Möglichkeit, das NH₄Cl/ZnCl₂-Verhältnis der erzeugten Salze zu beeinflussen, ist eine Vorreaktion der verbrauchten Beizlösung oder der verbrauchten Entzinkungslösung mit Krätze oder Asche, um ZnCl₂ anstelle von NH₄Cl zu erzeugen.

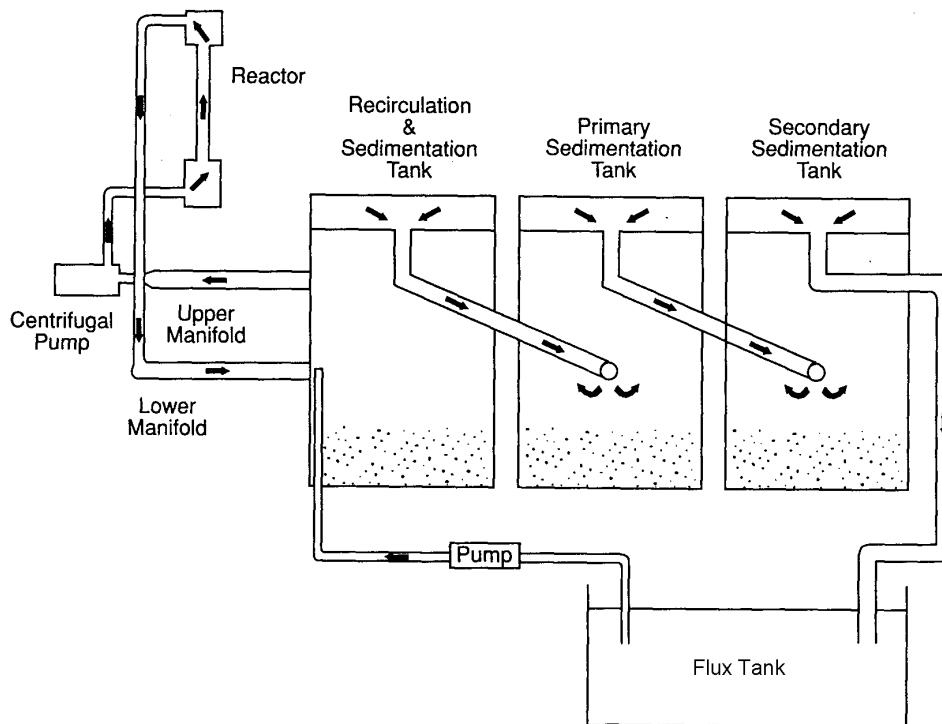


Eine automatische pH-Wert- und Redox-Kontrolle ermöglicht eine selektive Eisenausscheidung (mit ca. 50 % Eisen in den Feststoffen) und ein geringes Oxidierungspotential, was eine Zerstörung organischer Additive im Flussmittelbad verhindert. Um eine maximale Eindickung und Filtrationswirkung zu erhalten, wird ein selektives Flockungsmittel zugegeben, das zu einer großen Absetzrate für Feststoffe, Klarheit des Überlaufs und verbesserte Filtration des Ablaufs führt. Ein Feststoffgehalt des Filterkuchens von ungefähr 50 % ist erreichbar.

Es ist möglich, eine Flussmittellösung zu erzeugen, die den Erfordernissen beim Galvanisieren entspricht. Für eine optimale Zusammensetzung kann eine Zugabe von Zinkchlorid oder Ammoniumchlorid notwendig sein. [DK-BAT-93]

D.7.1.2 Eisenentfernung mittels elektrolytischer Oxidation

Das elektrolytische Oxidationsverfahren besteht aus einem oder mehreren Reaktionsmodulen für die elektrolytische Oxidation des gelösten Eisens und einer Reihe von Sedimentationstanks zum Ausscheiden des Fällungsproduktes. Ein Fließschema ist in Bild D.7-1 gezeigt.



Centrifugal pump = Kreiselpumpe
 Upper/ lower manifold = oberes/unteres Verteilerrohr
 Reactor = Reaktor

Recirculation & Sedimentation Tank = Rezirkulations- & Absetzbecken
 Primary/Secondary = Primär/sekundär
 Pump = Pumpe

Bild D.7-2: Schema des elektrolytischen Oxidationsverfahrens

[Choice/Barr-IG-94]

Im Reaktor werden zweiwertige Eisen(II)-Ionen zu dreiwertigen Eisen(III)-Ionen oxidiert und als Hydroxid ausgefällt. Dabei wird Säure gebildet. Als Ergebnis dieser Änderungen sinkt die Konzentration des gelösten Eisens und die Säurekapazität der Lösung, welche den Reaktor verlässt. Hierdurch und durch das kontinuierlich Eingetragen von Spülwasser oder Beizlösung in den Hauptflussmittel tank sind Eisen und Säurekapazität im Rezirkulationstank geringer als im Haupttank. Das Verhältnis der Konzentrationen in den beiden Tanks hängt von einer Reihe von Faktoren ab, aber Konzentrationen von praktisch Null Gramm im Rezirkulationstank und von weniger als 2 Gramm pro

Liter im Haupttank können leicht erreicht werden; sogar Konzentrationen von 1 g/l oder weniger sind bei sorgfältigem Betrieb möglich. [Choice/Barr-IG-94]

- Das System basiert auf der Chloridbilanz, und alle aus der Spülung in den Flussmittel tank eingetragenen Chloride werden zur Bildung/Auffrischung von Zinkammoniumchlorid verwendet.
- Eisen wird entfernt.
- eine Abwasserbehandlung ist nicht erforderlich.
- eine Weiterleitung des Spülwassers in die Beiztanks ermöglicht signifikante Einsparungen bei den Kosten für Säure.
- Wasserverbrauch und Kosten werden minimiert. [Choice/Barr-IG-94]

Es wurden mögliche Schwierigkeiten bei der Beschaffung von Ersatzteilen angeführt, da der Lieferant in Australien sitzt. [Com2 EGGA]

D.7.1.3 Eisenentfernung mittels Ionenaustauscher

Beim Ionenaustauschverfahren werden Harze eingesetzt, um das Eisen zu absorbieren. Da dieses Verfahren empfindlich auf Feststoffpartikel reagiert, muss die Flussmittellösung zunächst gefiltert werden. Dies kann in Standardplattenfiltern erfolgen. Durch Zugabe von konzentrierter NaOH wird der pH-Wert eingestellt. Durch ständiges Rühren in der Neutralisationseinrichtung wird eine homogene Mischung erzeugt, die dann durch die Ionenaustauschkolonnen gepumpt wird, wo das Eisen absorbiert wird. Anschließend wird die Flüssigkeit in das Spülbad/Flussmittelbad zurückgepumpt. Wenn die Harze mit Eisen gesättigt sind, müssen sie ‚gestrippt‘ und regeneriert werden. Die Strippungs-/Regenerierungslösung wird aus einem Vorratsbehälter über die Kolonnen in einen anderen Behälter umgepumpt, wobei in der Kolonne ein Austausch von Eisen und Säure stattfindet. Eisen wird in HCl gelöst, während die Säure am Harz absorbiert wird. [Sprang-IG-97]

D.7.2 Externe Wiederverwertung von verbrauchter Flussmittellösung

D.7.2.1 NH₃ Entfernung, Ausscheidung und teilweise Verwertung zur Produktion von frischer Flussmittellösung

→ Keine wurden keine Informationen eingereicht.

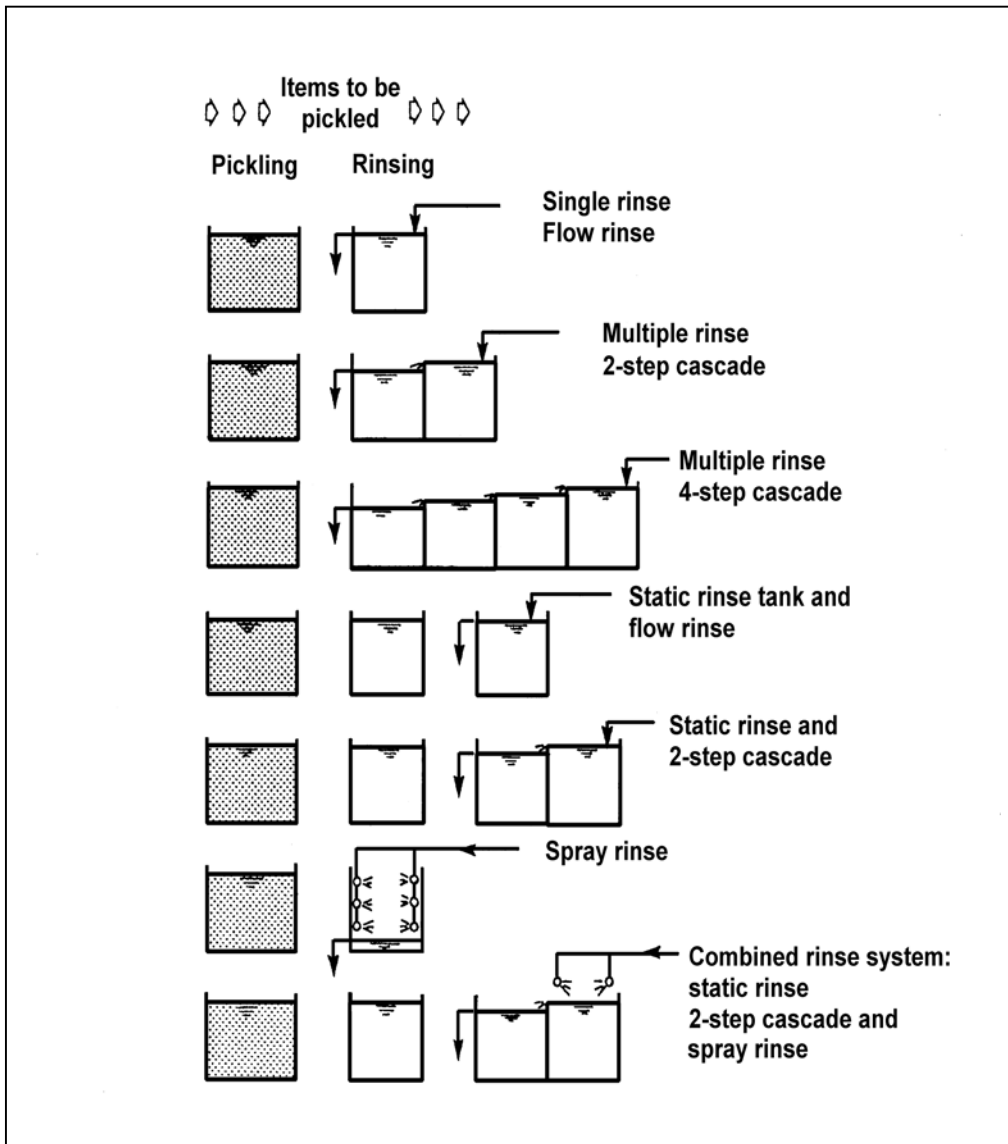
D.7.2.2 H₂O₂ Oxidation und Verwertung zur Produktion von frischer Flussmittellösung

→ Keine wurden keine Informationen eingereicht.

D.8 SPÜLEN

D.8.1 Effizienter (Mehrfach-) Einsatz von Spülwasser

Bild D.8-1 zeigt die Varianten der gängigen Spültechniken, von überholten Durchlaufspülen bis hin zu komplizierten kombinierten Spülsystemen. Die zugehörigen Wasserverbräuche sind in Tabelle D.8-1 wiedergegeben. Aufgrund des hohen Wasserverbrauches bei (Einmal-) Durchlaufspülen ist diese Technik nicht mehr akzeptabel. Mehrfachspülen (Kaskaden) und Standspülen führen zu ausreichend hohen Konzentrationen, die eine **Verwertung in vorgeschalteten Prozessbädern** oder einen Einsatz von **Regenerierungs- und Rückgewinnungsmaßnahmen** erlauben.



Items to be pickled = Beizgut
 Pickling = Beize
 Rinsing = Spülung
 Single rinse /flow rinse = (einmal) Durchlaufspüle
 Multiple rinse = Mehrfachspülung

2/4-step cascade = Kaskade mit 2/4 Stufen
 Static rinse (tank) = Standspüle
 Spray rinse = Sprühspüle
 Combined rinse system = kombiniertes Spülsystem

Bild D.8-1: Spülsysteme
 [Rituper93]

| Konzentration im Beizbad [g/l] | | 100 | | | | 200 | | | | 600 | | | |
|---|------------------|---|--------|----------------|----------------|---|----------------|--------|----------------|---|----------------|----------------|------------------|
| Restkonzentration im letzten Spülbad [mg/l] | | 5 | 10 | 20 | 50 | 5 | 10 | 20 | 50 | 5 | 10 | 20 | 50 |
| Spülkriterium | | $2 \cdot 10^4$ | 10^4 | $5 \cdot 10^3$ | $2 \cdot 10^3$ | $4 \cdot 10^4$ | $2 \cdot 10^4$ | 10^4 | $4 \cdot 10^3$ | $1,2 \cdot 10^5$ | $6 \cdot 10^4$ | $3 \cdot 10^4$ | $1,2 \cdot 10^4$ |
| Spülsystem | Anzahl der Bäder | Spülwasserverbrauch [m ³ /h] | | | | Spülwasserverbrauch [m ³ /h] | | | | Spülwasserverbrauch [m ³ /h] | | | |
| Durchlaufspüle | 1 | 2000 | 1000 | 500 | 200 | 4000 | 2000 | 1000 | 400 | 12000 | 6000 | 3000 | 1200 |
| 2-Stufen Kaskade | 2 | 14,1 | 10 | 7,1 | 4,5 | 20 | 14,1 | 10 | 6,3 | 34,6 | 24,5 | 17,3 | 11 |
| 3-Stufen Kaskade | 3 | 2,7 | 2,1 | 1,7 | 1,3 | 3,4 | 2,7 | 2,1 | 1,6 | 5,0 | 4,0 | 3,1 | 2,3 |
| 4-Stufen Kaskade | 4 | 1,2 | 1,0 | 0,9 | 0,7 | 1,4 | 1,2 | 1,0 | 0,8 | 1,9 | 1,6 | 1,3 | 1,0 |
| Stand- und Durchlaufspüle | 2 | 400 | 200 | 100 | 40 | 800 | 400 | 200 | 80 | 2400 | 1200 | 600 | 240 |
| Standspüle 2-Stufen Kaskade | 3 | 6,3 | 4,5 | 3,2 | 2,0 | 9,0 | 6,3 | 4,5 | 2,9 | 15,5 | 11,0 | 7,7 | 4,9 |
| Standspüle 3-Stufen Kaskade | 4 | 1,6 | 1,3 | 1,0 | 0,7 | 2,0 | 1,6 | 1,3 | 0,9 | 2,9 | 2,3 | 1,8 | 1,3 |
| Sprühspüle Wirkungsgrad 100 % | 1 | 9,9 | 9,2 | 8,5 | 7,6 | 10,6 | 9,9 | 9,2 | 8,3 | 11,7 | 11,0 | 10,3 | 9,4 |
| Sprühspüle Wirkungsgrad 30 % | 1 | 3,3 | 3,1 | 2,9 | 2,6 | 3,6 | 3,3 | 3,1 | 2,8 | 4,0 | 3,7 | 3,5 | 3,2 |

Bemerkung: Ausschleppung 100 l/h

Tabelle D.8-1: Vergleich der Spülwasserverbräuche unterschiedlicher Spülsysteme [Rituper93]

D.8.2 Behandlung von Spülwasser

Ionenaustauscher, elektrolytische Eisenentfernung, Umkehrosmose, oxidierende Eisenentfernung

→ Es wurden keine Informationen eingereicht.

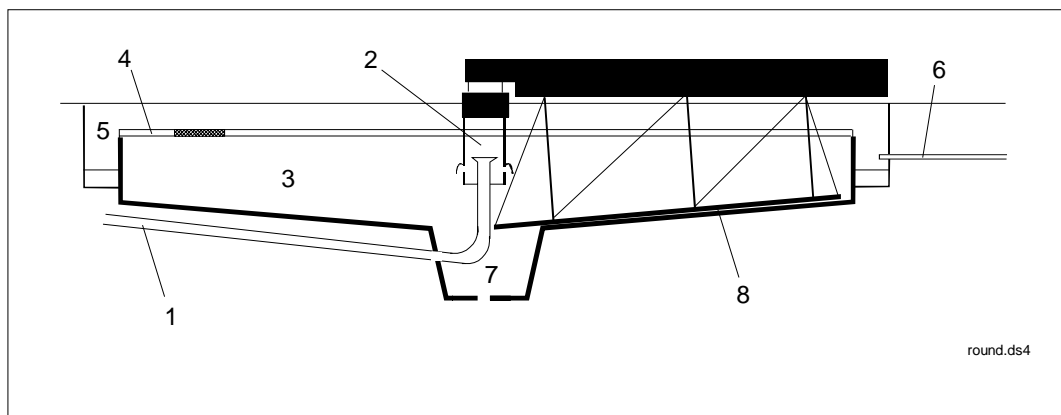
D.9 PROZESSWASSER- UND ABWASSERBEHANDLUNG

D.9.1 Behandlung von öl- und zunderhaltigem Abwasser

In den meisten Fällen wird Grobzunder gleich am Anfallort in **Zundergruben** (kleine Gravitationsabscheider) abgeschieden, um Anlagen vor Beschädigung zu schützen, z.B. wenn das zunderhaltige Abwasser mittels Pumpen befördert werden muss. Zundergruben können den Schwebstoffgehalt im Abwasser (Durchfluss 20 - 40 m³/(m²h)) von 200 - 800 mg/l bis auf 60 - 100 mg/l reduzieren. Der Vorteil von dezentralisierten Zunderfängen ist, dass keine Sedimentation /Ablagerung in den Spülrippen und damit weniger Korrosion stattfindet.

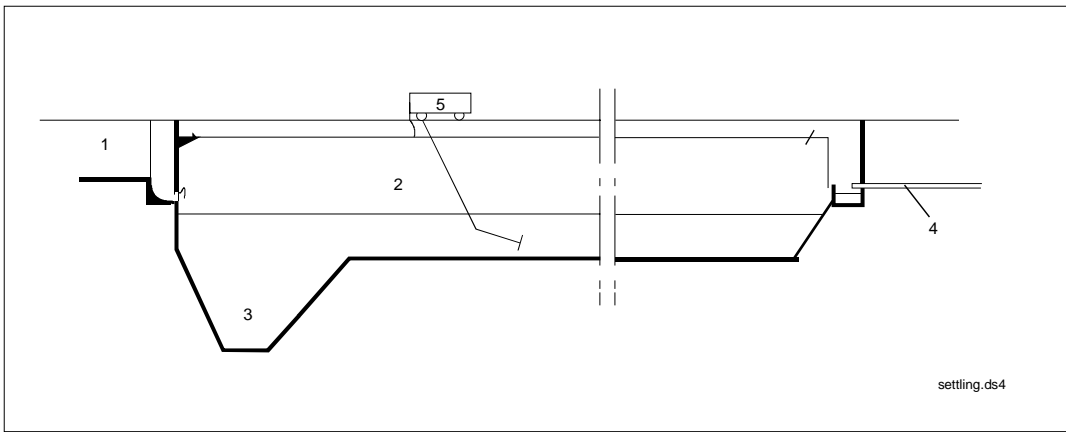
Zur weiteren Behandlung (Zwischenbehandlung) wird das Wasser normalerweise physikalisch in Absetzbecken behandelt, um Grobzunder und Öl abzutrennen. Es stehen verschiedene Bauarten, vertikal und horizontal durchströmte **Absetzbecken**, zur Verfügung. Bild D.9-1 und Bild D.9-2 zeigen Beispiele solcher Schwerkraftabscheider.

Das Prinzip dieser Abscheider ist, dass grobe, schwere Partikel sich am Boden des Beckens absetzen, während der größte Teil des dispergierten Öls an die Oberfläche steigt. Das Wasser wird über einen Überlauf mit einer Ölbarriere, die verhindert, dass mit dem gereinigten Wasser Öl ausgetragen wird, abgeleitet. Die abgeschiedenen Feststoffe werden mit Bodenräumern in einen Sammeltrichter befördert, von wo aus sie - mittels Pumpen oder Absaugleitungen - ausgetragen werden können.



- | | |
|--------------------------|---------------------------|
| 1 Abwasserzulauf | 5 Reinwassersammelleitung |
| 2 Wasserverteiler | 6 Reinwasserablauf |
| 3 Absetzbecken Reservoir | 7 Schlammtrichter |
| 4 Reinwasserüberlauf | 8 Bodenräumer |
- (Absaugleitungen für Schlammaustrag sind nicht gezeigt)

Bild D.9-1: Vertikaldurchströmtes Rundabsetzbecken
[DFIU98]



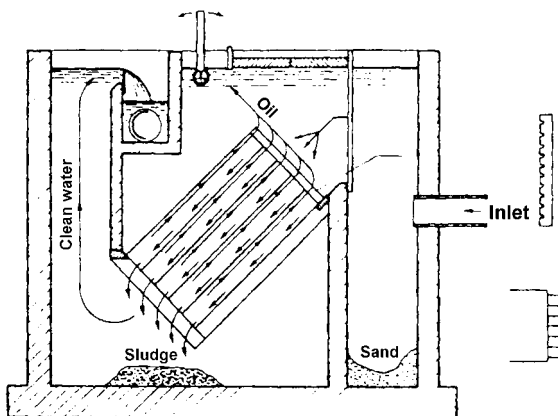
- | | |
|------------------------------------|--------------------|
| 1 Abwasserzulauf | 4 Reinwasserablauf |
| 2 für Sedimentation nutzbarer Raum | 5 Schlammkratzer |
| 3 Schlammsammeltrichter | |

Bild D.9-2: Horizontaldurchströmtes Absetzbecken
[DFIU98]

Die erreichbare Reduktion hängt von der Tankgröße, der Korngrößenverteilung, der Zugabe von Flockungsmitteln und dem Ölgehalt ab. Absetzbecken können Schwebstoffgehalte von 40 - 80 mg/l auf 20 - 35 mg/l reduzieren (Durchfluss 4 - 15 m³/(m²h)).

Eine andere Art von Schwerkraftabscheidern sind **Schneckenklärer (Schneckenentwässerer)** und **Lamellenklärer**, die im Vergleich zu Absetzbecken eine kompaktere Bauweise haben. In Lamellenklärern (Bild D.9-3) wird das einströmende Wasser über eine Reihe von schräggestellten Blechen (Lamellen) geleitet. Die Absetzhöhe ist viel geringer. Die abgeschiedenen Feststoffe rutschen entlang der Platten herunter, während das Öl an der Unterseite der Bleche nach oben steigt und dort durch Skimmer abgesammelt wird. Das gereinigte Wasser wird über ein Überlaufwehr abgeleitet. Die Sedimente werden am Boden, z.B. durch Förderschnecken, ausgelesen.

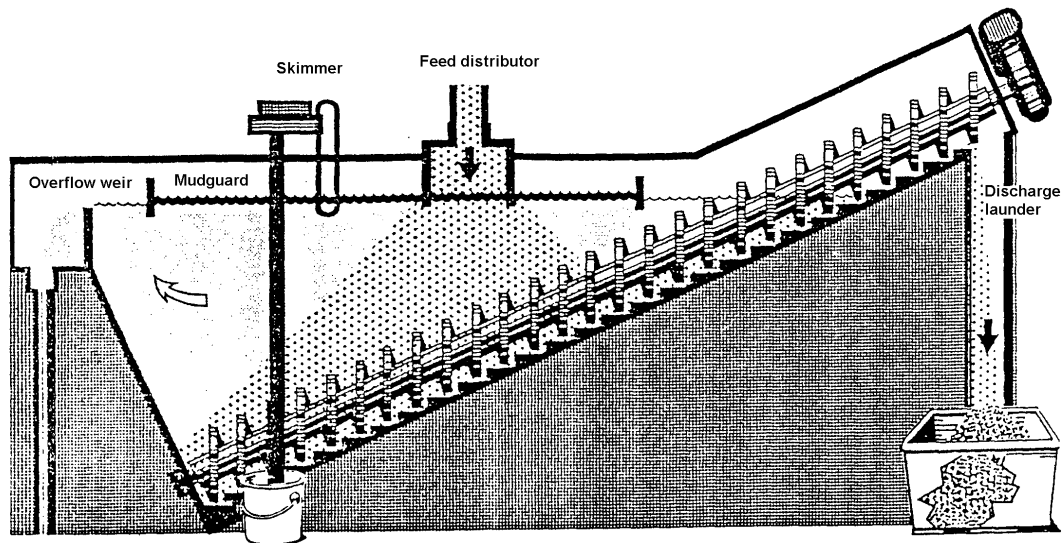
Schneckenklärer (siehe Bild D.9-4) sind im Wesentlichen Tanks mit einem schrägen Boden. Die Feststoffe, die sich aufgrund der Schwerkraft absetzen, werden durch die rotierende Schraube, die teilweise in die Sedimente hineinragt, ausgelesen.



Clean water = saubere Wasser
Sludge = Schlamm

Oil = Öl
Inlet = Einlauf

Bild D.9-3: Schema eines Lamellenklärers
[Fichtner]



Overflow weir = Überlaufwehr
Mudguard = Schlammabscheider
Skimmer = Abschöpfer

Feed distributor = Einlaufverteiler
Discharge launder = Austrag

Bild D.9-4: Schneckenklärer
[BSW-WWT-90]

In **Zentrifugalabscheidern** werden Zunderpartikel durch die Zentrifugalkraft an die Wand gepresst. An der Wand der Abscheidekammer sinken die Zunderpartikel nach unten in einen Auffangbehälter. Wenn dieser voll ist, setzt ein automatischer Austragvorgang ein. Nachteil dieses Verfahrens ist, dass keine Ölabtrennung möglich ist.

Öl, das an der Oberfläche schwimmt, wird durch **Ölabschöpfer** (Skimmer) entfernt. Das Öl haftet an Endlosbändern oder Schläuchen, die im Bad hängen. Mit diesen Bändern und Schläuchen wird das Öl zu Ablaufrinnen außerhalb des Absetzbeckens befördert und abgestreift. Anstelle eines Endlosbandes kann auch ein Rad eingesetzt werden.

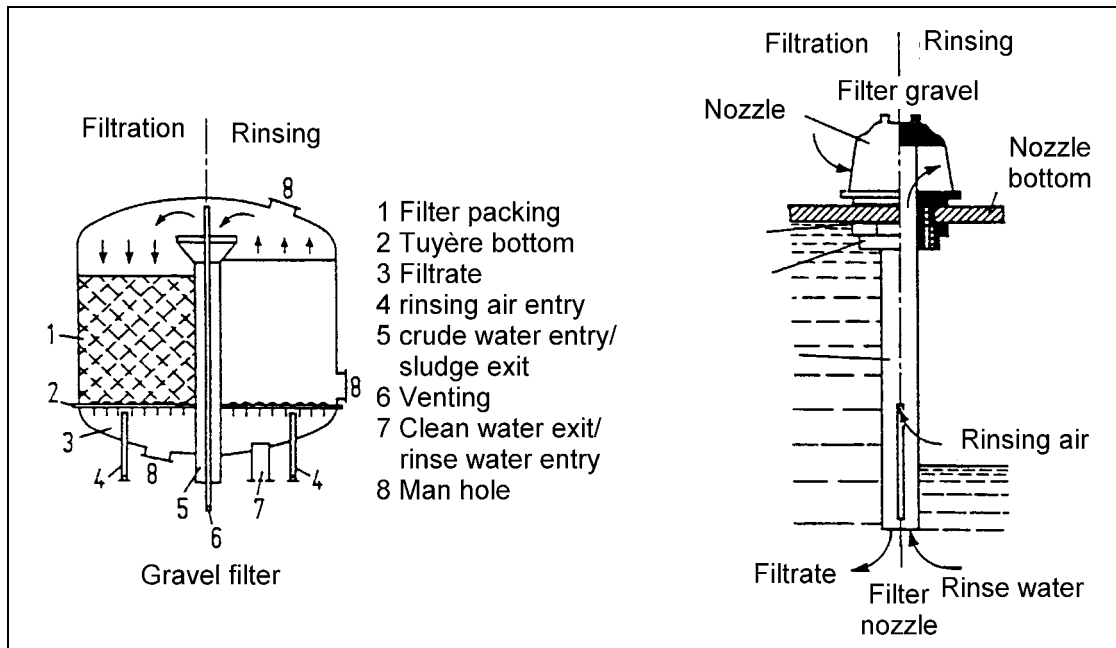
Die Feinreinigung findet in **Kies-** oder **Sandfiltern** statt (Bild D.9-5). Das Wasser fließt von oben nach unten durch das Filtermedium, und so werden große Mengen an Zunder, Schlamm und Öl zurückgehalten. Je nach Reinigungssystem können diese Filter alle Stoffe bis zu einer Korngröße von 1 Mikron aus dem Wasser entfernen. Das gereinigte, aber immer noch thermisch belastete Wasser, wird in Kühltürmen auf die erforderliche Rezirkulationstemperatur gekühlt. Kies- und Sandfilter müssen gereinigt werden, um Feststoffe und Kohlenwasserstoffe zu entfernen. Die Filter werden in definierten Zeitabständen, oder wenn ein vorgegebener Filterwiderstand erreicht wird, rückgespült. Die Rückspülung erfolgt mit Wasser oder Luft. Das zur Rückspülung benötigte Wasser beträgt in etwa 1 – 3 % des gereinigten Wassers.

Einige Sandfilter werden kontinuierlich rückgespült. Dabei fließt das Wasser von unten nach oben durch das Filtermedium. Kontinuierlich wird Sand nach oben befördert und gewaschen. Der gereinigte Sand fällt oben auf das Filtersandbett.

Rückspülwasser ist normalerweise hoch belastet und wird entweder in den Vorbehandlungsanlagen, wenn nötig unter Zugabe von Flockungsmitteln, oder getrennt in separaten Schlammbehandlungseinheiten behandelt.

Zur **Behandlung von Rückspülwässern** der Sandfilter wird das Wasser durch Zugabe von Flockungsmitteln eingedickt und in Sedimentationsstufen geklärt. Das Flockungsmittel wird dem Rückspülwasser in einer Vorreaktionskammer zugegeben und vermischt. In der zentralen Kammer setzt sich der Schlamm ab. Das gereinigte Wasser wird über ein Überlaufwehr abgeleitet und wieder dem Sandfiltersystem zugeführt. Mit Kratzvorrichtungen wird der Schlamm am Boden eingesammelt und abgezogen.

Wenn der anfallende Schlamm zu viel Wasser enthält, wird eine Presse zur Entwässerung eingesetzt. Solch eine Presse kann als Filterpresse, Membranfilterpresse oder als Zentrifuge ausgebildet sein. Das gefilterte Wasser wird in den Eindicker zurückgeleitet. [EUROFER HR]

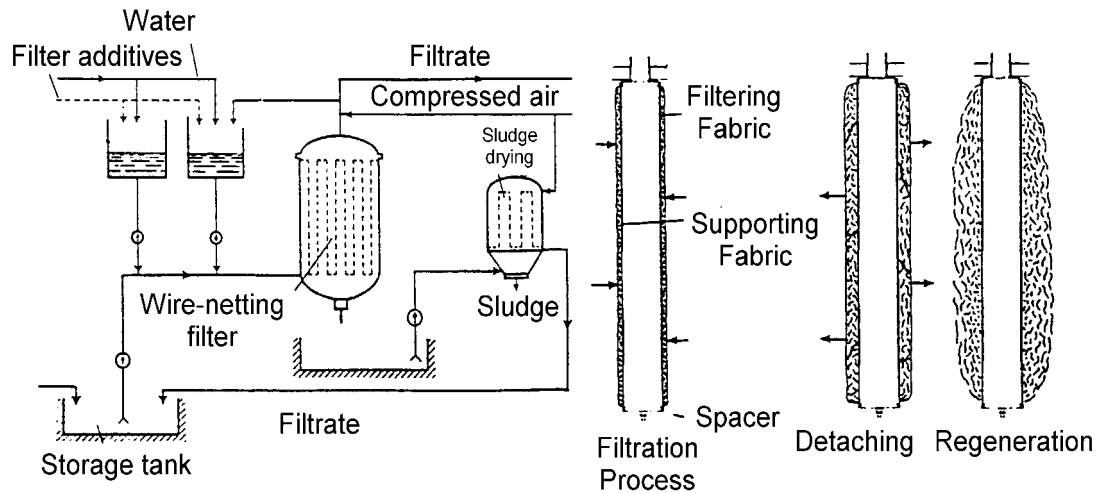


Rinsing = Spülen
 Gravel filter = Kiesfilter
 Filter packing = Filterschüttung
 Tuyere bottom = Stützboden
 Filtrate = Filtrat
 rinsing air entry = Spüllufteinlass
 crude water entry = Rohwassereintritt
 sludge exit = Schlammaustrag
 Venting = Belüftung

Clean water exit = Reinwasseraustrag
 rinse water entry = Spülwassereinleitung
 Filter gravel = Fliterkies
 Nozzle = Düse
 Nozzle bottom = Düsenboden
 Rinsing air = Spülluft
 Filter nozzle = Filterdüse
 Rinse water = Spülwasser

Bild D.9-5: Beispiel eines Kiesfilters mit Andeutung des Rückspülvorgangs
 [Theobald]

Eine weitere Option zur Feinreinigung von vorgeklärten Abwässern sind Filter, die aus **zylindrischen Drahtgeflechtfilterelementen** bestehen (siehe Bild D.9-6).



Water = Wasser
 Filter additives = Filteradditive
 Filtrate = Filtrat
 Compressed air = Druckluft
 Filtering fabric = Filtergewebe
 Supporting fabric = Stützgewebe
 Spacer = Abstandhalter

Filtration process = Filtrationsprozess
 Detaching = Ablösung
 Regeneration = Regenerierung
 Sludge drying = Schlamm-trocknung
 Wire-netting filter = Drahtgewebefilter
 Storage tank = Vorratstank

Bild D.9-6: Beispiel eines Drahtgewebefilters mit Andeutung des Rückspülvorgangs [Theobald]

Die Betriebsphasen dieser Filter werden unterschieden in

- Startphase, während der sich eine Filterhilfsschicht auf dem Maschengewebe aufbaut.
- Filtrationsphase, während der weiteres Filterhilfsmittel aufgeschichtet wird, um Filtrat und Schlamm-schicht durchlässig zu halten.
- Rückspülphase, während der die Filter durch Umkehrung der Fließrichtung gereinigt werden.

Schlamm aus der Rückspülung kann direkt entwässert werden und muss vor der Verwertung (z.B. in der Sinteranlage) nur speziell behandelt werden, wenn die Ölgehalte zu hoch sind. [Theobald]

Für eine effizientere Zwischenreinigung und für eine verbesserte Abtrennung von Zunder und Öl wurden so genannte **belüftete Feinzunderfänge**, wie in Bild D.9-7 gezeigt, entwickelt. Diese vereinigen die Prinzipien der Sedimentation und der Flotation. Feststoffe setzen sich am Boden ab und werden durch Kratzvorrichtungen entfernt, während Luft eingedüst wird (Luftbläschen), die das Aufschwimmen des Öls verbessern.

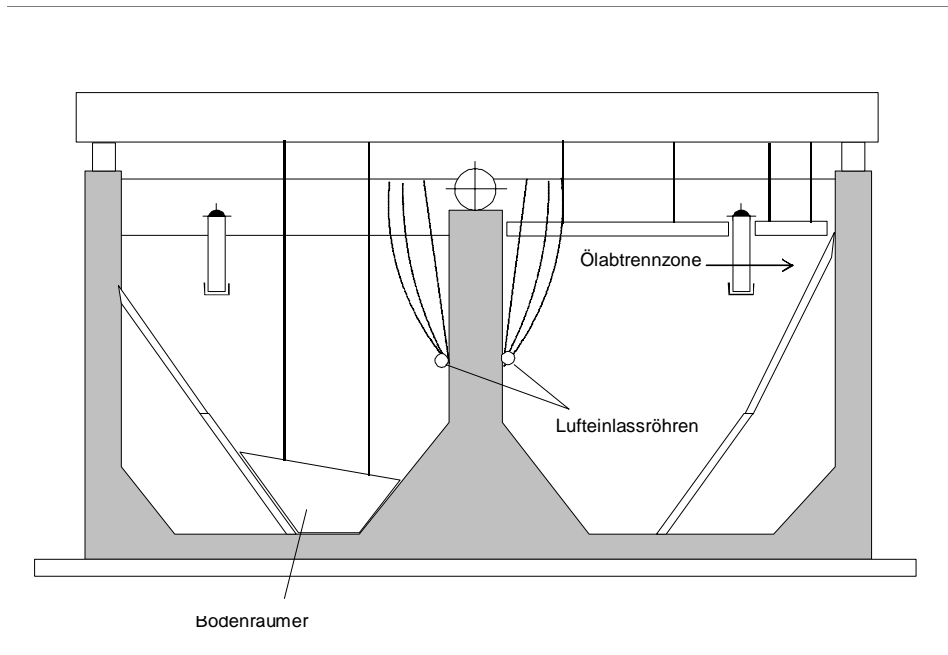


Bild D.9-7: Belüfteter Feinzunderfang
[DFIU 98]

Durch die Bewegung wird das vom Feinzunder absorbierte Öl abgewaschen. Die verbesserte Trennung von Öl und Zunder und der dadurch gesenkte Ölgehalt im Zunder, verbessern die Wiederverwertungsmöglichkeiten. Mit Verweilzeiten von 15 bis 30 Minuten und Durchflussmengen von 15 - 20 m³/(m²h) können belüftete Feinzunderfänge Reduktionsraten von 99 % für Partikel > 63 µm und 20 - 80 % für Partikel zwischen 31 - 63 µm (abhängig von der Korngrößenverteilung) erzielen. [DFIU98], [Theobald],

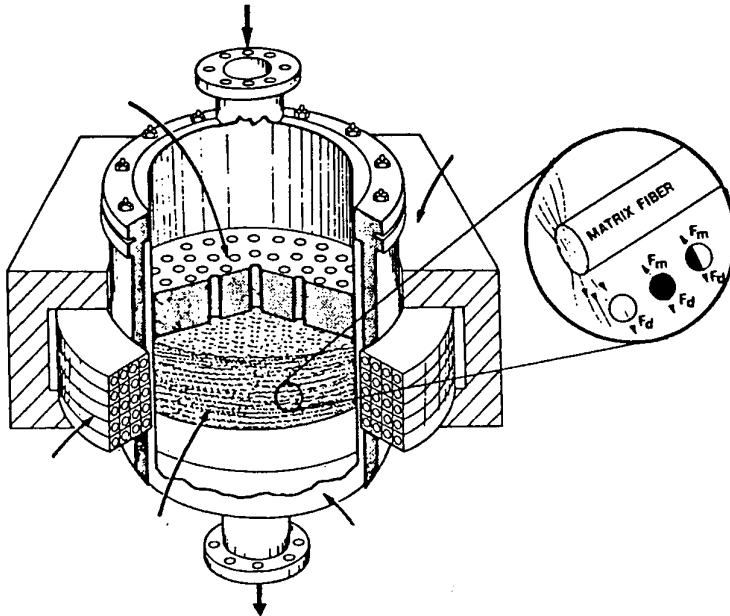
| | Einlass [mg/l] | Auslass [mg/l] | Reduktion [%] |
|---------------------------------|-------------------|-------------------|------------------|
| Schwebstoffe | 32,3 | 25,8 | 20,1 |
| Sinkstoffe | 95,5 | 44,2 | 53,7 |
| Fe gesamt | 43,5 | 24,6 | 43,4 |
| Kohlenwasserstoffe ¹ | 2,0 | 1,3 | 35,0 |

Bemerkung: Datenquelle [StuE-111-3]
¹ Bestimmt gemäß DIN 38 409, Teil 18, 1981

Tabelle D.9-1: Beispiel der mit belüfteten Feinzunderfängen erreichten Emissionswerte

Eine Reduzierung der Öl- und Fettgehalte durch Einsatz von belüfteten Feinzunderfängen als Vorreinigungsstufe vor Kies- oder Sandfilter kann den Betrieb der Filter verbessern. Die Intervalle für die Rückspülung werden durch die geringere Belastung verlängert, und die Verstopfung der Filter durch Öl und Fette wird minimiert. [UBA-Kloekner-82]

Walzzunder kann wegen seiner ferro-magnetischen Eigenschaften auch durch **Magnetfilter** (siehe Beispiel in Bild D.9-8) entfernt werden. Eine Spule erzeugt ein Magnetfeld, in dem das Stahlgehäuse des Filters und die Matrix aus Fasern magnetisiert werden (Verstärkung). Aufgrund des hohen Gradienten werden auch kleine ferro-magnetische Partikel, wie Feinzunder, angezogen.



Matrix fiber = Matrixfasern

Bild D.9-8: Magnetabscheider (Beispiel eines Hochgradienten MA)
[Svedala]

D.9.2 Kühlsysteme und Kühlwasserbehandlung

Um Kühlwasserkreisläufe geschlossen betreiben und so den Wasserverbrauch reduzieren zu können, muss das Kühlwasser rückgekühlt und behandelt werden.

Die Kühlung erfolgt entweder durch Verdampfung in Kühltürmen, durch Wärmetauscher oder in Hybrid-Kühltürmen (Mischformen). In zwangsbelüfteten Gegenstrom-**Kühltürmen** wird das Wasser auf Gitter in den Zellen des Turms gesprüht und fließt über die Blöcke in das Auffangbecken. Seitlich oder oben angebrachte Gebläse saugen Umgebungsluft an, die dann im Gegenstrom an dem Wasser vorbeistreicht und dieses kühlt. Durch Kontrolle des Luftstroms wird die Kühlwirkung gesteuert. Die Entsalzung wird über Messungen der elektrischen Leitfähigkeit geregelt. Falls notwendig werden Dispergierungsmittel, Natriumhypochlorit und Biozide (zur Vermeidung von Bakterien- und Pilzwachstum) sowie Säure oder Basen (pH-Wert) zugegeben. [EUROFER HR]

Platten-Wärmetauscher bestehen aus Platten mit Durchflusskanälen, die zu Paketen zusammengefasst werden. Durch die Platten wird alternierend warmes Abwasser und kaltes Kühlwasser gepumpt. Der Wärmeübergang findet durch die Wände der Platten statt. [EUROFER HR]

In **Hybrid-Kühltürmen** ist im oberen Teil des Kühlturms ein Plattenwärmetauscher installiert. Im unteren Teil wird das Wasser durch Verdunstung gekühlt. Durch den Wärmetauschers wird die zu 100 % gesättigte feuchte Luft erwärmt und kondensiert später und weniger intensiv.

Bei Planung und Bau von Kreislaufwasserbehandlungen mit Kühltürmen müssen die geographischen Gegebenheiten einer Anlage berücksichtigt werden. Wegen der Verdampfung bei der Rückkühlung kann es, insbesondere in Zentraleuropa, zu permanenter Nebelbildung (sog. Industrieschnee) kommen. [EUROFER HR]

ANNEXES

Best Available Technique Reference Document on Ferrous Metals Processing

| | |
|----------------------------|-----|
| Annex I. Monitoring..... | 471 |
| Annex II. Legislation..... | 473 |
| Glossary | 483 |
| References | 487 |

ANNEX I. MONITORING

On issues specific to the ferrous metals processing sector, it was reported during the 2nd TWG meeting that there are difficulties in measuring acid fumes (especially HF and in low concentration ranges) and on measuring fugitive emissions.

It was also mentioned that for discontinuous sampling, the sampling period and number of samples taken should be sufficient to demonstrate that the results are reflective of the actual performance.

No further information on monitoring was submitted.

ANNEX II. LEGISLATION

No other information on legislation regarding the ferrous metals processing than that presented in this annex was submitted. In cases where the legislation of certain Member States is missing, that information was not made available to the Bureau.

1. HELCOM and PARCOM Recommendations

In the following HELCOM and PARCOM recommendations regarding ferrous metals processes are summarized:

HELCOM Recommendation 11/7

1. As of January 1st 1995 dust emissions from processes (including rolling, furnaces in rolling mills and cutting) in the iron and steel industry should be avoided or collected and filtered before being allowed to enter into the atmosphere.
2. Fugitive emissions from all processes should be avoided as far as technically feasible e.g. by encapsulation, evacuation hoods combined with good housekeeping practices.
3. Fabric filters or technology environmentally equivalent should be used for dust cleaning e.g. in sintering plants, for secondary gases from blast furnaces and basic oxygen furnaces, in electric arc furnaces and at cutting and grinding operations.

When these technologies are used the particulate matter content of the filtered gases should, as a guiding value, not exceed 10 mg/m^3 (ndg). In any case, the particulate matter content of the filtered gases should not exceed 50 mg/m^3 (ndg).

4. A good process and device control and regular monitoring should be maintained in order to keep emissions low. From 1987 dust emissions shall be continuously monitored if the particulate emission is 5 kg/h or more or the cadmium emission is 5 g/h or more and that installations with a particulate emission of 2 to 5 kg/h shall be equipped with measuring instruments which continuously determine waste gas opacity, e.g. optical transmission.

HELCOM Recommendation 17/5

1. General requirements

- process water, polluted cooling water and polluted stormwater should be treated separately from unpolluted cooling water at each plant
- installation of closed water systems should be developed for process water and polluted cooling water in order to reach a circulation rate of at least 95 %
- production processes, utilization of by-products, waste- and storm-water treatment technology should be developed in order to minimise discharges
- internal and external measures should be taken to minimise accidental discharges (e.g. installation of sufficient storage capacity for untreated waste waters)
- sludges should be disposed of in a manner causing minimal environmental hazard, preferably by treating and entering the sludges to the blast furnace, sintering plant or electric arc furnace

2. Requirements to the effluent of the plant

After having fulfilled the general requirements under 1, the following limit values should not be exceeded as annual mean values:

Hot Rolling: Suspended Solids 50 g/t (or 1 t/a) Oil 10 g/t (or 0.2 t/a for existing plants only)
Cold Rolling: Suspended Solids 10 g/t Oil 5 g/t

HELCOM Recommendation 13/6

Definition of best environmental practice

PARCOM Recommendation 92/3 concerning limitation of pollution from new secondary steel production and rolling mills

Contracting parties to the convention for the prevention of marine pollution from land-based sources agree that:

Measures should be taken to reduce NO_x emissions at pickling plants where nitric acid is used and NO_x emissions (as NO₂) exceed 5 tonnes /year. The measures should aim at a reduction rate of at least 70 %.

At least 95 % process water (i.e. water from direct cooling) should be recirculated from hot rolling and continuous casting machines.

The discharges of suspended solids (s.s.) and oil in bleed from process water systems from hot rolling should not exceed 50 g/tonne processed steel for suspended solids and 10 g/tonne for oil.

Before discharging spent oil emulsions from cold rolling, treatment by e.g. ultrafiltration should be carried out. The discharges from cold rolling should not exceed 10 g/tonne for s.s. and 5 g/tonne processed steel for oil. For plants with integrated waste water systems the total annual discharge should not exceed the sum of the annual production multiplied with the values above for each process.

Waste water flow from pickling should be reduced as far as possible. Discharges of metals from pickling plants should be limited as follows:

| | | |
|---------|-----|------|
| Ni | 1 | mg/l |
| Cr-tot | 1 | mg/l |
| Cr (VI) | 0.1 | mg/l |
| Zn | 2 | mg/l |
| Cd | 0.2 | mg/l |

(maximum concentration of metals in effluent water in unfiltered samples)

In pickling plants using more than 20 tonnes of nitric acid per year, measures should be taken in order to reduce the nitrate discharges by applying acid regeneration, or equally efficient method.

Recovery of metals from all zinc-rich (zn concentration above 16 %) filter dust and filterdust from all stainless steel production should be carried out.

PARCOM Recommendation 90/1 of 14 June 1990 on the definition of the best available technology for secondary iron and steel plants

The Paris Commission agrees that as a minimum the following measures constitute the best available technology for secondary iron and steel plants:

- Fabric filters for dust cleaning or equally efficient arrestment system at cutting, grinding and scarfing operations
- Regeneration of pickling baths and closing of rinse water systems
- Addition of hydrogen peroxide to pickling baths containing nitric acid or any equivalent measure which enables reduction on NO_x to the atmosphere

- Sedimentation combined with filtration of waste water from continuous casting and rolling. Recirculation or re-use of the water.
- Metal recovery from filter dust.

2. GENERAL AUSTRIAN EMISSION LIMITS VALUES INTO AIR

(see also ordinance Nr. 160)

2.1. Installations for Heating / Reheating / Heat Treatment

(see BGBl. II Nr. 160, page 727, para. 5)

| | |
|---|--|
| SO ₂ emission limit value, using coke oven gas | 300 mg/Nm ³ |
| NO _x emission limit value, using preheated air | 750 mg/Nm ³ (calc. as NO ₂) |
| NO _x emission limit value, not using preheated air | 500 mg/Nm ³ (calc. as NO ₂) |
| O ₂ reference value for gas or liquid fuels is 5 % (details see page 726 of the ordinance) | |

2.2 Installations for Acid Surface Treatment

(see BGBl. II Nr. 160, page 727, para. 7)

| | |
|--|--|
| SO ₂ emission limit value | 300 mg/Nm ³ |
| NO _x emission limit value | 500 mg/Nm ³ (calc. as NO ₂) |
| O ₂ reference value for gas or liquid fuels is 3 %, for solid fuels 6 % (details see page 726 of the ordinance) | |

The above limit value are half hourly mean values and have to be applied to new plants. Old plants have to reach these values 5 years later, after this ordinance is entering into force, that means in June 2002. More details are listed in the ordinance.

2.3 General Austrian Emission Limits into Water

Waste water Emission Limit Values for hot / cold metal treatment (rolling, forging, pressing, drawing,..); for more details see page 2835 – 2838 of the ordinance (BGBl. 345/1997)

| | Hot forming (pp. 2835) | | Cold forming (pp. 2836) | |
|--|------------------------|-------------------------------------|-------------------------|-------------------------------------|
| | running water | public discharge channel | running water | public discharge channel |
| General Parameter | | | | |
| Temperature | 30 °C | 35 °C | 30 °C | 35 °C |
| Fish toxicity G_F | 2 | no affect on biological degradation | 4 | no affect on biological degradation |
| Filter out matter | 50 mg/l | 200 mg/l | 50 | 200 |
| pH value | 6.5 – 8.5 | 6.5 – 9.5 | 6.5 – 8.5 | 6.5 – 9.5 |
| Inorganic parameter | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l |
| Chromium as Cr | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| Chromium-VI as Cr | | | 0.1 | 0.1 |
| Iron as Fe | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 |
| Copper as Cu | | | 0.5 | 0.5 |
| Nickel as Ni | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| Zinc as Zn | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| Fluoride as F | | | 30 | 30 |
| Nitrate as N | | | 20 | - |
| Nitride as N | | | 1.5 | 10 |
| Ammonium as N | 5.0 | 5.0 | | - |
| Phosphor as P | 2.0 | | 2.0 | - |
| Organic parameter | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l |
| Chem. Oxygen demand, CSB calc. as O₂ | 75 | | 200 | - |
| Sum of organic comp. | 10 | 20 | 10 | 20 |

Table 2-1: Waste water Emission Limit Values

This ordinance was entering into force in 1998 for new plants. Old plants have to fulfil the requirements within the next 7 years, which means until 2005. For further information related to monitoring see §3 and 4 of the ordinance.

3. CURRENT GERMAN LEGISLATION RELEVANT FOR FERROUS METAL PROCESSING ACTIVITIES

Important regulations relevant to ferrous metals processing activities in Germany are laid down in the BImSchG (Federal Immission Control Act), the WHG (Federal Water Act) and the KrW-/AbfG (Waste Avoidance, Recycling and Disposal Act for the Promotion of Closed Substance Waste Management and Ensuring Environmental Compatible Waste Disposal). Germany uses a segregated media licensing system for different environmental media, but the final decision on an installation is reached by the assessment of environmental impacts to all media by the local authorities. Also noise requirements are considered in the licensing procedure. Germany aims at favouring pollution prevention in the licensing procedure. The „precautionary principle“ has a legal status which permits the setting of standards. Legal standards are not subject to any negotiation in the licensing process in Germany.

In compliance with the federal structure of Germany, the implementation of environmental laws and decrees is under the responsibility of the federal states (Bundesländer), which may implement the administrative procedure differently. For new plants, that are regarded as relevant with respect to emissions and releases into the environment, also an environmental impact assessment is required during the licensing procedure (cf. Gesetz über die Umweltverträglichkeitsprüfung, UVPG).

| Area | Legal Basis | Regulations and ordinances |
|---------------------------|--|---|
| Transport | Verkehrsrecht | Gefahrgutverordnung Straße Gefahrgutverordnung Schiene Gefahrgutverordnung Binnenschifffahrt |
| Health and safety at work | Chemikaliengesetz (ChemG) Gewerbeordnung | Chemikalienverbotsordnung Gefahrstoffverordnung TA Lärm Arbeitsstättenverordnung und -richtlinien |
| Emissions | Bundes-Immissionsschutzgesetz (BImSchG) Wasserhaushaltsgesetz (WHG) | Bundes-Immissionsschutzverordnungen Bundes-Immissionsschutzverwaltungsvorschriften TA Luft TA Lärm Katalog wassergefährdender Stoffe Abwasserverwaltungsvorschriften Indirekteinleiterverordnungen der Länder |
| Waste | Abfallgesetz (AbfG) Kreislaufwirtschaftsgesetz (KrW.-/AbfG) | Abfall- und Reststoffüberwachungsverordnung Abfallbestimmungsverordnung Reststoffbestimmungsverordnung TA Abfall TA Siedlungsabfall |

Table 3-1: Legal basis and regulations alongside the product line

Table 3-1 gives an overview of the German legal basis and regulations for environmental protection in Germany alongside the product line. In the following, a selection of most important acts, regulations and requirements concerning air and water quality for ferrous metals processing activities is presented.

3.1 German regulations concerning air quality

The basic law for air pollution control and noise abatement in Germany is the Federal Immission Control Act (Bundes-Immissionsschutzgesetz, BImSchG). It primarily aims towards the protection of the medium air, but it also applies to the media water and land in case pollution is introduced via the air. The BImSchG is complemented by 21 ordinances and the Technical Instructions on Air Quality (TA Luft). Especially the TA Luft specifies in more detail requirements to be met by installations subject to licensing. The next sections present important acts and ordinances of German air pollution prevention in more detail.

3.1.1 Federal Immission Control Act (Bundes-Immissionsschutz-gesetz, BImSchG)

The BImSchG is the legal instrument for monitoring air pollution. Immission as defined within the law comprises air pollutants, and also noise, vibration, light, heat, radiation and associated factors affecting humans as well as animals, plants or other things. This concept already implements the idea of cross-media effects to a certain extent. The BImSchG requires federal authorities to issue ordinances identifying the types of facilities, which are subject to licensing, set licensing requirements for these facilities, and impose emission limit values and technical control requirements for all facilities, whether licensed or not.

Especially article 5(1)3 BImSchG aims at the avoidance and minimisation of wastes and residues. The paragraph emphasises the cross-media effects of industrial production.

The concept of "state of the art technology" defined in the BImSchG is similar to the one of BAT:

State of the art as used herein shall mean the state of development of advanced processes of facilities or modes of operation which is deemed to indicate the practical suitability of a particular technique for restricting emission levels. When determining the state of the art, special consideration shall be given to comparable processes, facilities or modes of operation that have been successfully proven in practical operation. (Article 3 paragraph 6 BImSchG)

In principle, "state of the art technology" is stated in terms of emission limits set by the licensing authority, the choice of technology to comply with the emission limit levels is left to industry. Necessary precautions against harmful effects on the environment are to be taken in particular by using control measures corresponding to the state of the art. Depending on the mass flow, some substances have to be measured continuously (eg. SO_x, NO_x, and particulates). Some relevant ordinances as well as selected requirements of the BImSchG are briefly presented in the following.

3.1.1.1 Ordinance on installations subject to licensing (4. BImSchV)

The 4. BImSchV (Ordinance on installations subject to licensing) lists all installations that are subject to licensing under the BImSchG. According to this ordinance (cf. Annex, row 1, N° 3.5 and 3.6) installations for the rolling of metals and for scarfing have to undergo a formal licensing procedure, regardless if they are new installations or substantial alterations to location, nature or operation of existing installations.

3.1.1.2 Technical Instructions on Air Quality (TA Luft)

The Technical Instructions on Air Quality (TA Luft) have been set up as general administrative regulations related to §48 BImSchG. The TA Luft further specifies the requirements to be met by installations subject to licensing. It prescribes limit values for most air pollutants as well as structural and operational requirements designed to limit diffuse emissions. Specific regulations for ferrous metals processing activities by the TA Luft, directing at the avoidance and minimisation of air pollution, are laid down in N° 3.3.3.6.1 (plants for rolling metals, heating and heat treatment furnaces) in N° 3.3.3.9.1. (galvanising installations), and in N° 3.3.3.10.1

(installation for surface treatment of metals using HNO₃). Requirements set out are listed in Table 3-2.

| N° in TA Luft | Reference | Specification |
|-------------------------|-----------------------|--|
| 3.3.3.6.1 (rolling) | Reference quantity | Emissions values refer to a volume content of oxygen in waste gas of 5 out of 100 |
| 3.3.3.6.1 (rolling) | Nitrogen oxides *) | Emissions of nitrogen monoxide and nitrogen dioxide in the waste gas of plants operating air preheating of 200°C or more must not exceed the mass concentration given in the figure below (Fig. 8-1), given as nitrogen dioxide; possibilities, to control emissions by fuel engineering and other state of the art measures are to be employed. |
| 3.3.3.6.1 (rolling) | Sulphur oxides | If burnable gases are used in an interrelated production between an iron and steel works and a coking plant, sulphur oxide emissions may not exceed the emission value according to enclosure 1 to §16, 13 th BImSchV. |
| 3.3.3.9.1 (galvanising) | Waste gas cleaning | Installations for galvanising, using fluxes, are to be equipped with waste gas capturing devices like encapsulation or hoods; waste gases need to be ducted to a waste gas cleaning facility. |
| 3.3.3.9.1 (galvanising) | Dust | Dustlike emissions in waste gases must not exceed 10mg/m ³ (STP). |
| 3.3.3.9.1 (galvanising) | Chlorine compounds | Emissions of gaseous inorganic chlorine compounds in waste gas must not exceed 20mg/m ³ (STP), given as hydrogen chloride. |
| 3.3.3.9.1 (galvanising) | Emission measurements | The result of a single measurement is to be determined by several dipping processes; measuring time corresponds to the sum of single dipping times and shall cover usually ½ hour; dipping time is the period between the 1 st and the last contact of the galvanised piece with the galvanising bath. |

Table 3-2: Technical requirements

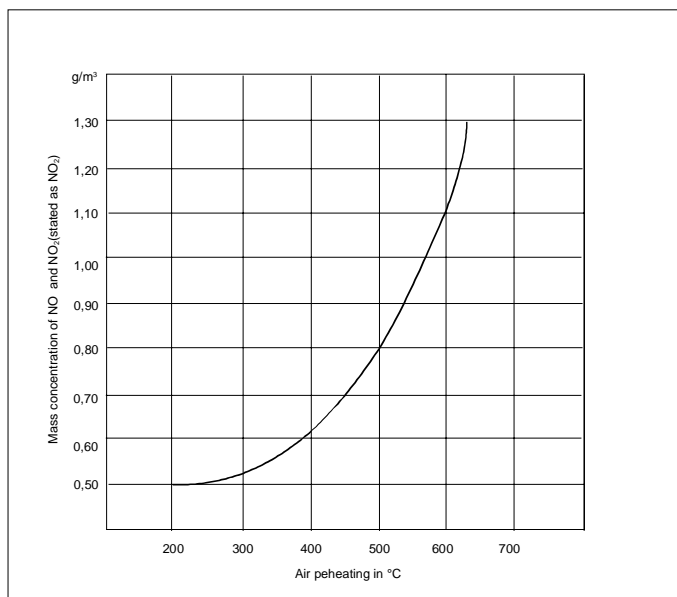


Figure 3-1: NO_x emission limits TA Luft

*) : The German *Länderausschuß für Immissionsschutz (LAI)* agreed on the 6th and 8th Mai of 1991 in Bayreuth to put in concrete terms the making dynamic of the TA Luft for heating and heat treatment furnaces and settled the following emission values for NO_x:

new plants - 500mg/m³

existing plants with combustion air preheating

- up to 450°C: 500mg/m³

- over 450°C: target value 500mg/m³

In case of using coke oven gas:

- investigation of the individual case with a target value of 500mg/m³

Since the TA Luft was enacted in 1986, local authorities sometimes demand stricter emission limit values.

3.1.1.3 Technical Instruction on Noise Abatement (TA Lärm)

The Technical Instruction on Noise Abatement (TA Lärm) sets limits for noise emissions by the operation of a facility, specified for various areas. The construction, operation or altering of a facility is granted only if the emission limits allowed for a specific area are not exceeded and if state-of-the-art noise protection measures are employed.

3.1.2 German regulations concerning the water quality

With respect to water management, each discharge, wherever it is located, has to comply with the Federal Water Act (Wasserhaushaltsgesetz, WHG). The WHG is the legal instrument for water pollution control, analogous to the BImSchG for control of air pollution. Regulations of the WHG cover waste water streams generated by various industrial processes, including ferrous metals processing activities. According to the WHG, the use of surface, coastal, and ground waters requires approval of the competent authority. Water protection legislation in Germany is implemented by the Ordinance on Waste Water (Abwasserverordnung, AbwV) and by general administrative regulations concerning minimum requirements to be met by discharges, irrespective of the quality of the receiving medium. Generally, frame regulations for water protection are provided on a federal level, but the federal states also add to water legislation by complementary regulations. The WHG is furthermore complemented by the discharge levy act (Abwasserabgabengesetz: AbwAG). Tariffs are related to the mass and possible hazard of the discharged waste water according to Table 8-3. For discharge of sewage, that exceeds the mentioned threshold values for concentrations or annual freights, the discharging party has to pay a fee related to the given units of measurement.

| Hazardous Substances | Units of measurement (relating to a unit of hazard) | Threshold values | |
|---|--|---|-----------------|
| | | Concentrations | Annual freights |
| Oxydizable substances (given as COD) | 50 kg Oxygen | 20 mg/l | 250 kg |
| Phosphor | 3 kg | 0.1 mg/l | 15 kg |
| Nitrogen | 25 kg | 5 mg/l | 125 kg |
| Organic Halogen compounds as AOX | 2 kg Halogen, calculated as Cl | 100 µg/l | 10 kg |
| Mercury & compounds. | 20 g | 1 µg/l | 0.1 kg |
| Cadmium & compounds | 100 g | 5 µg/l | 0.5 kg |
| Chromium & compounds | 500 g | 50 µg/l | 2.5 kg |
| Nickel & compounds | 500 g | 50 µg/l | 2.5 kg |
| Lead & compounds | 500 g | 50 µg/l | 2.5 kg |
| Copper & compounds | 1000 g | 100 µg/l | 5 kg |
| Fish toxicity | 3,000 m ³ discharges / G _F | G _F =2 (dilution factor for non-lethality for fishes of the discharge) | |

Table 3-4: Thresholds according to the discharge levy act

Minimum requirements are placed on sewage lines from certain legally fixed sources. Annex 24a of the AbWV (Abwasserverordnung, AbWV) deals inter alia with ferrous metals processing activities. This Annex applies inter alia to waste water generated by the following processes: continuous casting, hot forming, hot production of tubes, cold production of strip, cold production of tubes, sections, bright steel, wire, continuous surface treatment of semi finished and finished steel products. In section 2.1.2 of that Annex requirements are stated to minimise the level of harmful substances in the waste water. Table 8-7 provides important restrictions established by the AbWV, especially for warm and cold forming. Excluded from this regulation is waste water from cooling systems for the indirect cooling of industrial processes and process water treatment. Waste water obtained by these activities is subject to the provisions laid down in Annex 31, AbWV. Table 8-8 gives relevant requirements to discharges of this Annex 31. If the stated values are not observed, approval for the discharge of waste water will be denied. Effluents of batch galvanising installations also need to comply with the provisions of Annex 40, AbWV.

| Hazardous Substances / Process | Hot forming | Hot production of tubes | Cold production of strip | Cold production of tubes, ... | Cont. surface treatment |
|--|-------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------------|-------------------------|
| Chemical Oxygen Demand COD | 40 mg/l | 200 mg/l | 200 mg/l | 300 mg/l | 300 mg/l |
| Iron | 5 mg/l | 5 mg/l | 3 mg/l | 5 mg/l | 5 mg/l |
| Hydrocarbons | 5 mg/l | 10 mg/l | 10 mg/l | 10 mg/l | 5 |
| Nitrogen from nitrite (NO ₂ -N) | - | - | 5 mg/l | 5 mg/l | - |
| Total phosphorus | - | - | 2 mg/l | 2 mg/l | 2 mg/l |
| Fluoride | - | - | 30 mg/l | 30 mg/l | - |
| Lead | - | - | - | - | 0.5 mg/l |
| Chromium, total | 0.2 mg/l | 0.5 mg/l | 0.5 mg/l | 0.5 mg/l | 0.5 mg/l |
| Chromium VI | - | - | 0.1 mg/l | 0.1 mg/l | 0.1 mg/l |
| Copper | - | - | - | - | 0.5 |
| Nickel | 0.2 mg/l | 0.5 mg/l | 0.5 mg/l | 0.5 mg/l | 0.5 mg/l |
| Zinc | 2 mg/l | 2 mg/l | 2 mg/l | 2 mg/l | 2 mg/l |
| Tin | - | - | - | - | 2 mg/l |
| Cyanide | - | - | - | - | 0.2 mg/l |
| Fish toxicity as thinning factor | 2 | 2 | 6 | 6 | 6 |
| AOX | - | - | - | - | 1 mg/l |

Table 3-5: Requirements to discharges from the iron and steel production (Annex 24, AbwV)

Most federal state constituted complementary regulations for indirect discharges. These Directives usually are applicable to industrial plants, as long as no federal regulations are provided. However, as most plants concerned are directly discharging waste water and therefore have to comply with the corresponding regulations for direct discharge, the Directives on Indirect Discharges are of minor interest.

| Hazardous Substances | Minimal Requirements |
|---|-----------------------|
| Chemical Oxygen Demand COD | 40 mg/l |
| Phosphor compounds, given as P | 3 mg/l |
| Zinc | 4 mg/l |
| AOX | 0.15 mg/l |
| Available residual chlorine | 0.3 mg/l |
| Chromium compounds | must not be contained |
| Mercury compounds | must not be contained |
| Nitrite | must not be contained |
| Metal organic Compounds (Metal-Carbon-Compound) | must not be contained |

Table 3-6: Requirements to discharges from cooling systems of industrial processes (Annex 31, AbwV)

3.1.3 German regulations concerning the waste management and disposal of hazardous materials

Waste legislation in Germany is laid down in the Act on Waste Prevention and Treatment (Abfallgesetz, AbfG). It is applied to the use and storage of waste, i.e. to substances to be disposed of by the processor or to substances whose proper treatment is necessary to protect the environment. Additional requirements refer to waste from particular installations.

Legislation laying down measures aiming towards „avoidance, utilisation and disposal“ of waste is set down in the Recycling and Waste Management Act (Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz, KrW-/AbfG), which came into force in October 1996 and is the most important part of the new AbfG. It broadens the entire national waste concept and sets new priorities with regard to the avoidance of and the duty to utilise waste. The KrW-/AbfG also codifies manufacturer’s product responsibility.

For administrative procedures, technical guidelines on waste (TA Abfall) and on municipal waste (TA Siedlungsabfall) are of relevance. Furthermore, an administrative instruction, technical guideline on special wastes (TA Sonderabfall), regulates the handling of special waste. Facilities for treating waste have to fulfil requirements regulated in special decrees, based on Art. 5 BImSchG.

A working group of the federal states on waste (Länderarbeitsgemeinschaft Abfall, LAGA) issued a categorisation of waste types, comprising 589 types of waste, of which 333 have priority for control (*LAGA-Abfallartenkatalog*). This catalogue was valid till 12/31/1998 and has been replaced by the European waste catalogue (EWC) in the following. To facilitate the change from the LAGA catalogue to the EWC, the German LAGA worked out an interim catalogue (*LAGA-Umsteigekatalog*). Table 8-9 summarises the classification of selected relevant substances generated within ferrous metals activities.

| Type of Waste | LAGA Waste Key ¹ | EWC Waste Key / remarks |
|---|-----------------------------|--|
| Scale | 351 02 | 120199 |
| Dismantled refractories | 31103 | 100206 |
| Eisenhaltiger Staub ohne schädli. Beim. | 35101 | 120102 |
| Ferrous scrap | 35103 | 170405 |
| Zinc dross | 35309 | 170404 |
| Iron hydroxide | 51309 | 110104, 190201 |
| Iron chloride (FeCl ₃) | 51519 | 060305 |
| Spent pickle | 52102 | 060101, 060102, 060103, 060105, 110105 |
| Cooling agents | 54401 | 120110 |
| Rolling mill sludge | 54701 | 130501 |
| Sludge from oil separation | 54703 | 130502 |

Table 3-7: Selected LAGA/EWC numbers for wastes resulting from selected FMP activities

¹ Classification with reservation

GLOSSARY**Substances**

| | |
|---------------------------------|--------------------------|
| Ca | Calcium |
| Ca(OH) ₂ | Calcium hydroxide |
| CaCl ₂ | Calcium chloride |
| Cd | Cadmium |
| CO | Carbon monoxide |
| CO ₂ | Carbon dioxide |
| Cr | Chromium |
| Cu | Copper |
| Fe | Iron |
| FeCl ₂ | Iron chloride |
| Fe ₂ O ₃ | Iron oxide, ferric oxide |
| FeO _x | |
| HCl | Hydrochloric Acid |
| HF | Hydrofluoric Acid |
| Hg | Mercury |
| H ₂ SO ₄ | Sulphuric acid |
| Mn | Manganese |
| N ₂ | Molecular nitrogen |
| NaCl | Sodium chloride |
| NO ₂ ⁻ | Nitrite |
| NO _x | Nitrogen Oxides |
| Na ₂ SO ₄ | Sodium sulphate |
| Ni | Nickel |
| NH ₃ | Ammonia |
| NH ₄ Cl | |
| NO | Nitric oxide |
| NO ₂ | Nitrogen dioxide |
| Pb | Lead |
| SO ₂ | Sulphur dioxide |
| Zn | Zinc |
| ZnCl ₂ | Zinc chloride |

Units

| | |
|-----------------|---|
| euro | currency unit of EU (participating Member States) |
| Pa | Pascal |
| °C | Degree centigrade/Celsius |
| g | gram |
| kg | kilogram |
| t | metric tonne (1000kg) |
| min | minutes |
| mm | millimetre |
| cm | centimetre |
| m | metre |
| m ² | square metre |
| m ³ | cubic metre |
| Nm ³ | m ³ at 273K, 101.3kPa, dry |
| kWh | kilowatt hour |
| kWth | kilowatt thermal |
| J | joule |
| s | second |
| h | hour |
| d | day |
| y | year |
| t/d | tonnes per day |
| t/y | tonnes per year |
| bar | 10 ⁵ Pa |
| l | litre |
| vol% | Percentage of the volume |
| Mt/a | Million of tonnes per annum |

Prefixes

| | | |
|---|-------|------------------|
| μ | micro | 10 ⁻⁶ |
| m | milli | 10 ⁻³ |
| c | centi | 10 ⁻² |
| k | kilo | 10 ³ |
| M | mega | 10 ⁶ |
| G | giga | 10 ⁹ |

Abbreviations

| | |
|-------------------------------|--|
| ∅ | Average |
| BAT | Best available technique as defined in Article 2(11) of the IPPC Directive |
| BF | Blast Furnace |
| BFG | Blast Furnace Gas |
| BOF | Basic Oxygen Furnace |
| BREF | BAT reference document |
| CC | Continuous coating/continuous coated |
| COD | Chemical oxygen demand indicating the amount of chemically oxidisable organic matter in the waste waters |
| COG | Coke Oven Gas |
| CR | Cold rolling/cold rolled |
| EIPPCB | European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau |
| EP | Electrostatic Precipitator |
| €or EUR | European currency unit |
| FF | Fabric Filter |
| FMP | Ferrous metals processing |
| HC | Hydrocarbon |
| HN _x gas | Nitrogen-hydrogen mixture |
| HOWAQ | Hot water quench |
| HR | Hot rolling/hot rolled |
| HTC | Hourly technical capacity |
| H ₂ O ₂ | Hydrogen peroxide |
| IEF | Information exchange forum |
| n.a. | Not available |
| NG | Natural gas |
| PCDD/F | Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins/Furans |
| ppm | Parts per million |
| SCR | Selective non-catalytic reduction |
| SNCR | Selective non-catalytic reduction |
| SS | Suspended solids (in waste water) |
| TSS | Total suspended solids (in wastewater) |
| TWG | Technical working group |
| VOC | Volatile organic compounds |

Definitions of terms

| | |
|-------------------------|--|
| Mixed acid/mixed liquor | HCl used for pickling of steel and for stripping of galvanized steel |
| Mixed acid | A mixture of nitric and hydrofluoric acids, used to pickle stainless steel |
| Stripping | De-zincing of steel by immersion in acid (HCl) |

REFERENCES

[ABAG]

ABAG (Magdalena Sordo, Dominik Toussaint), 1993

Vermeidung von Abfällen durch abfallarme Produktionsverfahren – Feuerverzinkereien -

[ABAG-BIO]

Kunz, P. 1996

Reststoffvermeidung durch ein biologisches Entfettungsspülbad in einer Feuerverzinkerei

[ABAG-Flux]

Fraunhofer Institut, ISI (D)

Toussaint, D.; Rotter, U. 1995

Aufbereitung von Altfluxen aus Feuerverzinkereien

[AC-Kolloq]

J. Schultes, R. Degel

Moderne Prozeßroute zur Erzeugung neuer Flachprodukte (Vortrag 23)

12. Aachener Stahl Kolloquium 19.-20.6.1997

[algoma.com]

Website, 1998

Direct Strip Production Complex (DSPC)

[Bed-95]

Beddows & Company, 1995

The EU Cold Rolled Strip Industry

[Bekaert94]

N.V. Bekaert S.A., 1994

Company Information on Wire Technology

[Bekaert98]

Bekaert, Bert Gielen, 1998

Personal Information from Bert Gielen on Purpose and short description of processes in Wire Industry

[BG-Com]

Personal communication Mr. Gielen, Bekaert

[BGielen 31.3]

Personal communication Mr. Gielen, Bekaert

[BSW-WWT-90]

Prof. Dr. Schwandtner, 1990

BSW. Abwasserbehandlung (Stand Mai 1990)

Badische Stahlwerke Aktiengesellschaft

[CC-11/99]

Input from CC-Shadow Group. EUROFER

[CEAM]

Centro de Estudios y Asesoramiento Metalúrgico, 1995

La fabricación de tubos de acero en la Comunidad (Steel Tube Production in the Community)

[CET]

Comité Européen de la Tréfilerie, 1998

The european steel wire-drawing industry: description

[CET-BAT]

Personal communication Mr. Bert Gielen

[Choice-Barr]

G. Choice, N. Barr

A continuous electrolytic preflux treatment unit

[CITEPA]

CITEPA, 1994

Technical Note on BAT to reduce emissions of pollutants into the air from hot and cold rolling mills in iron and steel industry,

[Com A]

Comments on 1st draft FMP from Austria

[Com2 A]

Comments on 2nd draft FMP from Austria

[Com2 B]

Comments on 2nd draft FMP from Belgium

[Com BG]

Comments on 1st draft FMP from Bert Gielen

[Com2 BG]

Comments on 2nd draft FMP from Bert Gielen

[Com BG2]

Comments on 1st draft FMP from Bert Gielen, additional

[Com BG3]

Comments on 1st draft FMP from Bert Gielen, additional

[Com-CC-2]

Comments on 1st draft FMP from Continuous Coating Shadow Group

[Com2 CC]

Comments on 2nd draft FMP from Continuous Coating Shadow Group

[Com CR]

Comments on 1st draft FMP from Cold Rolling Shadow Group

[Com2 CR]

Comments on 2nd draft FMP from Cold Rolling Shadow Group

[Com D]

Comments on 1st draft FMP from Germany

[Com2 D]

Comments on 2nd draft FMP from Germany

[Com DK]

Comments on 1st draft FMP from Denmark

[Com E]

Comments on 1st draft FMP from Spain

[Com EGGA]

Comments on 1st draft FMP from EGGA

[Com2 EGGA]

Comments on 2nd draft FMP from EGGA

[Com FIN]

Comments on 1st draft FMP from Finland

[Com2 FIN]

Comments on 2nd draft FMP from Finland

[Com HR]

Comments on 1st draft FMP from Hot Rolling Shadow Group

[Com2 HR]

Comments on 2nd draft FMP from Hot Rolling Shadow Group

[Com I]

Comments on 1st draft FMP from Italy

[Com Karner]

Comments on 1st draft FMP, e-mail from Karner

[Com NL]

Comments on 1st draft FMP from Netherland

[Com UK]

Comments on 1st draft FMP from UK

[Com2 UK Galv]

Comments on 2nd draft FMP from UK Galvanisers

[Com VDMA]

Comments on 1st draft FMP from VDMA

[Com2 Wedge]

Comments on 2nd draft FMP from Wedge Group

[Corus 31.8]

Personal communication Corus

[Cullivan-IG-97]

Cullivan, B.

Beta Control Systems Inc, USA, 1997

Zero Discharge Yields Enhanced Production

[Dan-EPA]

Danish Environmental Protection Agency, 1998

Personal Information from the Danish EPA on EU BAT for Ferrous Metal Processing

[Dammann]

Dr. Ing. E. Dammann

Anlagen nach dem Stand der Technik für die Prozeßwasserbehandlung in Warmwalzwerken und Stranggießanlagen

[Danieli]

Lordo, W.

Danieli Wean

Metal Bulletins International Coated Coil Conference, 1997

Flexible Hot Dip Galvanizing with In-line Pickling Process for Evolving Markets

[DFIU 96]

Rentz, O.; Püchert, H.; Penkuhn, T.; Spengler, T.

Stoffstrommanagement in der Eisen- und Stahlindustrie

(Material Flow Management in the Iron and Steel Industry)

E. Schmidt Verlag, Berlin (1996)

[DFIU 98]

Rentz, O., 1998

BAT in the German Ferrous Metals Rolling Industry (Chapters 1-3)

[DFIU 99]

Rentz, O., 1999

BAT in the German Ferrous Metals Rolling Industry Final

[DK 30.6]

Personal communication DK

[DK-EPA-93]

Batch Hot-dip Coating of Fabricated Steel Products

DK-EPA; BAT-note (1993)

[DK-EPA-98]

Danish Environmental Protection Agency, 1998

Personal Communication, on EU BAT for Ferrous Metal Processing

[EC Haskoning]

European Commission

Techno-economic Study on the Reduction Measures, Based on Best Available Technologies, of Water Discharges and Waste Generation from Primary and Secondary Iron & Steel Industry

Final report prepared by Haskoning NL-Nijmegen (1993)

[EC Study]

C. Roederer and L. Gourtsoyannis

Coordinated study "Steel-Environment"

DG XII-EUR 16955 EN (1996)

[EGGA]

Input EGGA

[EGGA5/98]

European General Galvanizers Association, 1998

Briefing note on General Galvanizing industry

[EGGA/99]

EGGA, General Assembly 98, Gothenburg, Sweden

[EGGA7/99]

Personal communication EGGA

[EGGA8/99]

Personal communication EGGA

[EGGA7/00]

Personal communication EGGA

[EGKS95]

European Coal and Steel Community (ECSC), 1996

ECSC Investments

[El-Hindi]

El-Hindi, L.

Fitertech, Inc. USA

A study in Waste Minimization Techniques for Modern Wire and Cable Facilities (Abstract)

[EPA-453]

National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants for Steel Pickling – HCl Process Facilities and Hydrochloric Acid Regeneration Plants – Background Information for Promulgated Standards

U.S. Environmental Protection Agency, Office of Air Quality Planning and Standards, Research Triangle Park, NC 27711, December 1998, No. EPA-453/R-98-010b

[ERM95]

ERM-Environmental Resources Management, 1995, Reference 1658

Technical Note on BAT to Reduce Emissions of Pollutants into the Air from the Coating of Steel Coil

[ESCO1]

Stone, J.

Esco Engineering, 1998

The Whys and Hows of Waste Water Treatment for Picklers

[ESCO2]

Stone, J.

Esco Engineering, 1998

The Whys and Hows of Pickle Line Fume Scrubbers

[ESCO3]

Stone, J.

Esco Engineering, 1997

The Whys and Hows of Hydrochloric Acid Pickling

[ETSU-CS-263]

Kirk, J.

Good Practice Programme ETSU (Good Practice - Case Study 263) 1995

Hot charging practice for continuous steel reheating furnaces

[ETSU-FP15]

Best Practice Programme (New practice – Final Profile 15), 1991

Oxygen trim on a steel re-heat furnace

[ETSU-FP-64]

Best Practice Programme (New practice – Final Profile 64), 1992

Integral bed burners in a small continuous furnace

[ETSU-G76]

The Energy Technology Support Unit (ETSU), 1993

Continuous Steel Reheating Furnaces: Specification, Design and Equipment

[ETSU-G77]

The Energy Technology Support Unit (ETSU), 1993

Continuous Steel Reheating Furnaces: Operation and Maintenance

[ETSU-GIR-45]

Energy Efficiency Office, General Report No. 45, 1996

NO_x Reduction Technology for Steel Reheating and Heat Treatment Furnaces

[ETSU-NP-54]

The Energy Technology Support Unit (ETSU), 1993

Dual-Fuel Regenerative Burners on a Large Re-Heating Furnace

[EUROFER 17.4]

Personal communication EUROFER

[EUROFER 31.3]

Personal communication EUROFER

[EUROFER 30.6]

Personal communication EUROFER

[EUROFER 2.7]

Personal communication EUROFER

[EUROFER 3.4]

Personal communication EUROFER

[EUROFER 6.9]

Personal communication EUROFER

[EUROFER CC]

EUROFER, Task Group Coating, 1998

**Technical note on the BAT to the Integrated Pollution Prevention and Control. Draft:
Coating of Steel Coil Hot Dip Processes**

[EUROFER CR]

EUROFER, Task Group Cold Rolling, 1998

Technical note on the BAT to the Integrated Pollution Prevention and Control. Draft: Cold Rolling Mill

[EUROFER HR]

EUROFER, Task Group Hot Rolling, 1998

Technical note on the BAT to the Integrated Pollution Prevention and Control. Draft: Hot Rolling Mill

[EUROSTAT]

Eurostat, 1993

The Iron and Steelworks Plants in the European Union

[Euro-Strategy]

EuroStrategy Consultants, 1995

The Community Wiredrawing Industry (Final Report)

[Fichtner]

Fichtner, 1994

Hessisches Vollzugs-programm zur durchführung des reststoffvermeidungs- und -verwertungsgebotes nach 5-I-3 bimschg

[FIN 28.3]

Personal communication Finland

[Flem BAT]

P.Vercaemst, P.Van den Steen, R. Dijkmans, 1999

Best available Techniques (BAT) for Hot Dip Galvanising,
Vito, 1999/PPE/R/037

[fmp012]

UK, EA, 1993

Chief Inspector's Guidance to Inspectors, Process Guidance Note IPR 4/11 (Processes for the Manufacture or recovery of Nitric Acid and Processes Involving the Manufacture or Release of Acid-Forming Oxides of Nitrogen)

[GALVA-94-1]

W. Riekehof (Hosokawa Mikropul GmbH), 1994

Proceeding of Intergalva 1994

Emission control of air pollutants in Hot Dip Galvanizing Plants

[GALVA-97-1]

V, Hagebölling (Radebeul Gialvanizers)

Proceeding of Intergalva 1997

Zinkopal – A new dimension in corrosion protection for small parts

[Galv-BAT-E]

Fundación Entorno, Junio 1999

Instalaciones para la transfromación de metales ferrosos (epígrafe 2.3.c)

[Germany 7.4]

Personal communication Germany

[HMIP]

Department of the Environment HMIP Commissioned Research (1993), DoE/HMIP/RR/066
Davy Consultants, Davy Energy and Environmental, Ashmore House, Stockton-On-Tees (1993)
Pollution Control for Casting and Shaping of Iron and Steel, Ferrous and Special Alloys

[HMIP-95-003]

R.M. Davies, J. Sykes, D.R. Williams
Inspectorate of Pollution, Department of the Environment, 1995, DOE/HMIP/RR/95/003
The Control of the Emissions of Oxides of Nitrogen from Certain Combustion Processes

[HR]

EUROFER, Task Group Cold Rolling, 1998
Technical note on the BAT to de Integrated Pollution Prevention and Control. Draft: Hot Rolling Mill, Chapter 2

[IISI]

IISI, 1997
Steel industry and the environment - technical and management issues

[Input-CR-1]

Input Cold Rolling Shadow Group,

[Input-HR-1]

Daniël Van Roosbroeck
SIDMAR N.V. 1999

[Karner-1]

Karner, W.; Hofkirchner, W.
Metallurgical Plant and Technology International 1996, Vol. 19; n° 2
Modern Pickling and Acid Regeneration Technology

[LUDL]

Pengidore A., Cserr, G. Jr.
Chemical Pickling Process at Alleghy Ludlum's n° 91 Anneal and Pickle Line
AISE annual convention, 1996, Vol. 1, pages 187 -198

[Metall94]

Pempera, F.G., Frommann, K.
Metallurgica, 1994
Turbulence Pickling Technology for Carbon Steel and Stainless Steel Strip (abstract)

[Met-Plant-Int-1-94]

Anstots, T. Giesa, D., Spieckermann, K., Wuppermann, C.D.
Metallurgical Plant and Technology International, 1994 . Vol. 17, n° 1
The New Annealing and Pickling Line for Wide Stainless Strip in the Krefeld Works of Thyssen Stahl AG

[Near-Net-Shape]

J.K. Brimacombe, I.V. Samarasekera
The challenges of thin slab casting
Near-Net-Shape Casting in the Minimills, Proceedings of the international Symposium 96,
Metallurgical Society of the Canadian Institute of Mining

[N.Stone2]

J.N. Stone

49th Annual Convention Wire Association International Toronto, 1979

Design your pickle line for pollution control

[Oekopol 7.9]

Personal communication Oekopol

[OSMOTA]

Deuschle, A.,

OSMOTA Membrantechnik GmbH, Germany

AESF Conference on Environmental Control for the Surface Finishing Industry, 1993

Difussion Dialysis - An Economical Technology for Recovery of Acids From Pickling Processes

[Pan-97]

European Commission, 1997

Panorama of EU Industry

[Piat 19.9]

Personal communication Galvanizers Association (Mr. Piatkiewicz)

[Rituper-1]

Rituper, R.

Iron and Steel Engineer 1995 Vol. 72; n° 11

High-Performance Effluent-free Pickling Plants with Fluid Bed Hydrochloric Acid Regeneration

[Rituper-93]

Dr. R. Rituper: Beizen v. Meatllen

Schriffreihe Galvano technik

Eugen G. Leuze Verlg Saulgan 1993

[SIDMAR]

Personal communication SIDMAR

[Sprang-IG-97]

Sprang, W.J.A.M.

Bammens Groep BV, Netherlands, 1997

New Separation Techniques for Galvanizing Plants

[SSAB]

G. Andersson

Pollution Prevention in the Hot Strip Mill

European Symposium on Environmental Control in the Steel Industry

International Iron and Steel Institute 1995, pages 311 - 328

[STAT97]

Wirtschaftsvereinigung Stahl 1997

Statistical Year-book of the Steel Industry 1997

[Stone]

Neil Stone, J.

Economical fume control in pickle houses

[StTimes 6/93]

Saving energy in continuous reheat furnaces

Steel Times, June 1994, pages 267 - 268

[StuE-96-7]

Maximilian Zur und Gerhard Reimann, Dortmund, 1976

Anwendung von Zweistoff-Filtern zur Kreislauf-Wasserbehandlung in einem Warmbreitbandwalzwerk

Stahl und Eisen 96 (1976) Nr. 7

[StuE-111-3]

Dammann, E.; Uphoff, R.; Kucera, J. (1994)

Belüftete Feinzunderfäzür Behandlung von Prozeß-wasser aus Stranggießanlagen und Warmwalzwerken

[StuE-113-10]

Arnold J., Gante, D., Hoffmann G.W., Meyer O.

Stahl u. Eisen 113 (1993) n° 10

Strategie und Anlagentechnik der Energiewirtschaft der Preussag Stahl AG

[StuE-114-1]

Klose, R.; Uphoff, R.; Kucera, J. (1994)

De-oiling of millscale sludge by a wet-mechanical procedure

[StuE-114-9]

J. Szekely, G. Trapagada

Zukunftsperspektiven fuer neue Technologien in der Stahlindustrie

Stahl und Eisen 114 (1994) Nr. 9

[StuE-116-11]

U. Grobe, P. Jakobshagen W. Schupe

Stahl und Eisen 116 (1996) Nr. 11

Einsatz von Optimierungsrechnern an den Erwärmungsanlagen eines Rohrwalzwerkes

[StuE-117-5]

F. T. Münch

Stahl und Eisen 117 (1997) Nr. 5

Leistungssteigerung und Einsparung von Wärmeenergie bei er Warmbandherstellung

[StuE-118-2]

Claus Hendricks, Horst Michael Aichinger, Michael Joksch und Hans Peter Domels, 1988

Energieaspekte und gegenwärtiger Verbrauch an Energierohstoffen der Weltstahlerzeugung

Stahl und Eisen 118 (1998) Nr. 2

[StuE-118-5]

B. Eng., M. Albedyhl, C. Klinkenberg, H. Langner, H. Pircher and K. Wünnenberg

Stahl und Eisen 118 (1998) Nr. 5

Werkstoffliche Aspekte des Dünnbrammengießens

[Svedala]

M. Wallin, B. Schlittler

Novel Techniques for reclamation of Water and Scale-products in Steel Mill Operations

Svedala Industries, 1996

- [Tech Metal]
Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie-Leipzig (1990)
Vortrag anlässlich der Mitgliederversammlung des Industrieverbands Feuerverzinken am 1997
- [Theobald]
Theobald, W.
Hintergrundpapier zum Anhang 24 (Anforderungen an die Eisen- und Stahlindustrie) zur Rahmen-Abwasserverordnung nach § 7a Wasserhaushaltsgesetz
- [UBA-Hähn-83]
Dietrich Hähn, 1983
Entwicklung einer fortschrittlichen Minderungs-technologie zur Luftreinhaltung an einer Feuer-verzinkungsanlage
- [UBA-Hoesch-87]
W. Ackermann, a-a. Kaskas, 1987
**Altanlagenprogramm des Bundesministers des Innern
Verminderung der eEmissionen einer Feuerverzinkungsanlage für Fertigtelle**
- [UBA-Huster-85]
H-W. Lieber, H. Rasch, 1985
**Altanlagenprogramm des Bundesministers des innern
Emissionsminderung durch Abgas erfassung und Abgasreinigung in einem Stückverzinkungsbetrieb**
- [UBA-Kloeckner-82]
G. Bastisch, 1996
Klößner Stahl GmbH, Bremen
**Investitionen zur Verminderung von Umweltbelastungen
Programm des Bundesministers für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit**
- [UK-5/98]
Andrew Bond
Environment Agency, 1998
British Steel Hot Dipped Tinning Process, Brierley Hill, West Midlands
- [Ullman's]
Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. edition
Steel
VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim Vol. A 25 (1994) 63-307
- [SVHG]
Siegener Vereinkerei Holding GmbH, 1997
Vortrag anlässlich der Mitgliederversammlung des Industrieverbands Feuerverzinken am 1997
- [Vanroosb 3.4]
Personal communication Vanroosbroeck
[VDI-RL-2579]
Verein Deutscher Ingenieure, 1988
VDI – Richtlinie 2579
Emission Control Hot-Dip Zinc Galvanizing Plants
- [Vercaemst 27.7]
Personal communication Vercaemst

References

[Vercaemst 30.3]
Personal communication Vercaemst

[Weigel]
Personal Communication
Stahl werke BREMEN
Anlage-Nr.: 3.5

[Welzel]
Welzel, K.
Maßnahmen zur Emissionsminderung bei Feuerverzinkungsanlagen
100(1979) H.11 Haustechnik - Bauphysik - Umwelttechnik gi S 10/340

[WireInd-10-97]
Sanders, N.J.
Wire Industry, 1997 Vol. 64 n° 10; issue 766
Hydrogen Peroxide Technology for NOx Suppression and Nitric Acid-free Pickling of Stainless Steel Wire and Wire Production

[WOLL]
Woll, R.
ZF-Getriebe GmbH
Betriebsinterne Entsorgung von Hülschmieremulsionen Durch Kombination von Organischer Vorspaltung und Mehrstufiger Membrantechnik - Abwasserfrei und Abfallminimiert