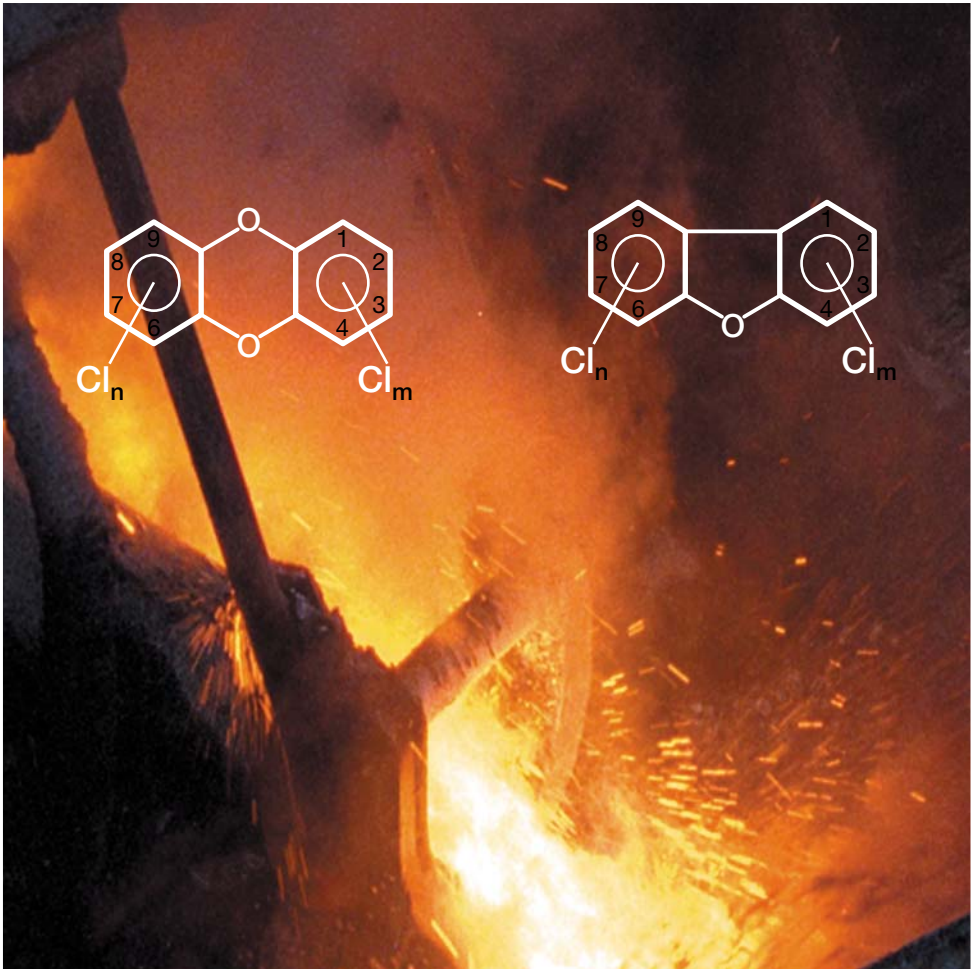


Auftreten von Dioxinen (PCDD/PCDF) bei der Metallerzeugung und Metallbearbeitung

BGI 722

BG-Information



VMBG

Vereinigung der Metall-
Berufsgenossenschaften

Informationsschriften

Anschläger (BGI 556)

Arbeiten an Bildschirmgeräten (BGI 742)

Arbeiten an Gebäuden und Anlagen vorbereiten und durchführen (BGI 831)

Arbeiten in engen Räumen (BGI 534)

Arbeiten unter Hitzebelastung (BGI 579)

Arbeitsplätze und Verkehrswege auf Dächern (BGI 5074)

Arbeitsschutz im Handwerksbetrieb (BGI 741)

Arbeitsschutz will gelernt sein – Ein Leitfaden für den Sicherheitsbeauftragten (BGI 587)

Arbeitssicherheit durch vorbeugenden Brandschutz (BGI 560)

Auftreten von Dioxinen (PCDD/PCDF) bei der Metall-erzeugung und Metallbearbeitung (BGI 722)

Belastungstabellen für Anschlagmittel (BGI 622)

Beurteilung der Gesundheitsgefährdung durch Schweißrauch – Hilfestellung für die schweißtechnische Praxis (BGI 616) – (als pdf unter www.vmbg.de)

Damit Sie nicht ins Stolpern kommen (BGI 5013)

Der erste Tag – Leitfaden für den Unternehmer als Organisationshilfe und zur Unterweisung von Neulingen (BGI 568)

Der Familienbetrieb – Das Wichtigste für Sicherheit und Gesundheit in Kleinbetrieben (BGI 5030)

Einsatz von Fremdfirmen im Rahmen von Werkverträgen (BGI 865)

Elektrofachkräfte (BGI 548)

Elektromagnetische Felder in Metallbetrieben (BGI 839)

Elektrostatisches Beschichten (BGI 764)

Fahrzeug-Instandhaltung (BGI 550)

Gabelstaplerfahrer (BGI 545)

Galvaniseure (BGI 552)

Gasschweißer (BGI 554)

Gebrauch von Hebechern und

Rundschildern aus Chemiefasern (BGI 873)

Gefährdungen in der

Kraftfahrzeug-Instandhaltung (BGI 808)

Gefahren beim Umgang mit Blei und

seinen anorganischen Verbindungen (BGI 843)

Gefahren durch Sauerstoff (BGI 644)

Gefahrstoffe in Gießereien (BGI 806)

Gießereiarbeiter (BGI 549)

Handwerker (BGI 547)

Hautschutz in Metallbetrieben (BGI 658)

Inhalt und Ablauf der Ausbildung

zur Fachkraft für Arbeitssicherheit (BGI 838)

Informationen zur Ausbildung

der Fachkraft für Arbeitssicherheit (BGI 838-1)

Instandhalter (BGI 577)

Jugendliche (BGI 624)

Keimbelastung wassergemischter Kühlschmierstoffe (BGI 762)

Kranführer (BGI 555)

Lackierer (BGI 557)

Lärm am Arbeitsplatz in der Metall-Industrie (BGI 688)

Leitern sicher benutzen (BGI 521)

Lichtbogenschweißer (BGI 553)

Maschinen der Zerspanung (BGI 5003)

Mensch und Arbeitsplatz (BGI 523)

Metallbau-Montearbeiten (BGI 544)

Montage, Demontage und Instandsetzung von Aufzugsanlagen (BGI 779)

Montage von Profiltafeln für Dach und Wand (BGI 5075)

Nitrose Gase beim Schweißen und bei verwandten Verfahren (BGI 743)

Praxishilfe für Unternehmer

– Schlosserei (BGI 751-1)

Praxishilfe für Unternehmer

– Kfz-Instandhaltung (BGI 751-2)

Praxishilfe für Unternehmer

– Heizung, Klima, Lüftung (BGI 751-3)

Praxishilfe für Unternehmer

– Galvanik (BGI 751-4)

Presseneinrichter (BGI 551)

Pressenprüfung (BGI 724)

Prüfung von Pfannen (BGI 601)

Rückengerechtes Verhalten beim Gerüstbau (BGI 821)

Schadstoffe beim Schweißen und bei verwandten Verfahren (BGI 593)

Schleifer (BGI 543)

Schutz gegen Absturz – Auffangsysteme sachkundig auswählen, anwenden und prüfen (BGI 826)

Schweißtechnische Arbeiten mit chrom- und nickellegierten Zusatz- und Grundwerkstoffen (BGI 855)

Sichere Reifenmontage (BGI 884)

Sichere Verwendung von Flüssiggas in Metallbetrieben (BGI 645)

Sicherer Umgang mit fahrbaren Hubarbeitsbühnen (BGI 720)

Sicherheit bei der Blechverarbeitung (BGI 604)

Sicherheit beim Arbeiten mit Handwerkszeugen (BGI 533)

Sicherheit beim Errichten und Betreiben von Batterieladeanlagen (BGI 5017)

Sicherheit durch Betriebsanweisungen (BGI 578)

Sicherheit durch Unterweisung (BGI 527)

Sicherheit und Gesundheitsschutz bei Transport- und Lagerarbeiten (BGI 582)

Sicherheit und Gesundheitsschutz durch Koordinieren (BGI 528)

Stress am Arbeitsplatz (BGI 609)

Tätigkeiten mit biologischen Arbeitsstoffen in der Metallindustrie (BGI 805)

Überwachung von Metallschrott auf radioaktive Bestandteile (BGI 723)

Umgang mit Gefahrstoffen (BGI 546)

Verringerung von Autoabgasen in der Kfz-Werkstatt (BGI 894)

Wenn die Seele streikt (BGI 5046)

Wiederholungsprüfung ortsveränderlicher elektrischer Betriebsmittel (BGI 5090)

Wolfram-Inertgasschweißen (WIG) (BGI 746)

Auf CD-ROM erhältlich:

„Prävention – Arbeitssicherheit und Gesundheitsschutz“

Auftreten von Dioxinen (PCDD/PCDF) bei der Metallerzeugung und Metallbearbeitung

Verantwortlich für den Inhalt:



MIMBG
Maschinenbau-
und Metall-
Berufsgenossenschaft

Inhaltsverzeichnis

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Vorwort | 4 |
| 1 Grundlagen | 6 |
| 1.1 Stoffliche Eigenschaften | 6 |
| 1.2 Gesundheitsgefahren | 6 |
| 1.3 Grenzwerte für PCDD/PCDF in der Luft am Arbeitsplatz | 10 |
| 2 Entstehung von PCDD und PCDF | 11 |
| 2.1 Voraussetzungen für die Bildung von PCDD und PCDF | 11 |
| 2.2 Quellen für PCDD/PCDF in technischen Prozessen | 13 |
| 2.3 Bildung von PCDD/PCDF in Brandfällen | 15 |
| 3 Vorschriften und Regelwerke | 18 |
| 4 Informationsermittlung und Gefährdungsbeurteilung | 25 |
| 5 Abschätzung der Dioxingefährdung bei der Metallerzeugung und -bearbeitung | 29 |
| 5.1 Erzeugung von Roheisen, Stahl und Ferrolegierungen | 32 |
| 5.1.1 Vorbehandlung der Eisenerze | 32 |
| 5.1.2 Roheisenerzeugung und -behandlung | 35 |
| 5.1.3 Stahlerzeugung | 35 |
| 5.1.3.1 Blasstahlerzeugung | 35 |
| 5.1.3.2 Elektrostahlerzeugung | 36 |
| 5.1.3.3 Sekundärmetallurgie | 36 |
| 5.2 Spanende und spanlose Formgebung von Stahl und Eisenlegierungen | 37 |
| 5.2.1 Einsatz von nicht wassergemischten Kühlschmierstoffen | 37 |
| 5.2.2 Einsatz der Minimalmengenschmierung bei der spanenden und spanlosen Formgebung von Edelstählen | 38 |
| 5.3 Erzeugung und Bearbeitung von Nichteisenmetallen (NE-Metalle) | 39 |
| 5.3.1 Edelmetallrecycling und Sekundärerzeugung von Edelmetallen | 39 |
| 5.3.2 Sekundärerzeugung von Magnesium | 39 |
| 5.3.3 Sekundärerzeugung von Aluminium | 40 |

| | | |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 5.3.4 | Sekundärerzeugung von Bleilegerungen | 45 |
| 5.3.5 | Sekundärerzeugung von Kupfer und Kupferlegierungen | 47 |
| 5.3.6 | Erzeugung von Zink | 49 |
| 5.4 | Gießerei | 53 |
| 5.4.1 | Eisengießerei | 53 |
| 5.4.2 | Leichtmetallgießerei für Aluminium | 55 |
| 5.4.3 | Aluminium-, Magnesium- und Zinkdruckguss | 56 |
| 5.5 | Umgang mit Filterstäuben | 57 |
| 5.5.1 | Dioxine in Filterstäuben | 60 |
| 5.5.2 | Schwermetalle in Filterstäuben | 64 |
| 5.6 | Schmieden, Pressen und pulvermetallurgische Verfahren | 67 |
| 5.6.1 | Herstellung von Gesenkschmiedeteilen | 67 |
| 5.6.2 | Herstellung von pulvermetallurgischen Erzeugnissen | 68 |
| 5.7 | Oberflächenveredelung und Wärmebehandlung. | 68 |
| 5.8 | Schneiden und Schweißen | 70 |
| 5.8.1 | Brennschneiden | 70 |
| 5.8.2 | Lichtbogenhand- und MAG-Schweißverfahren | 71 |
| 6 | Reinigungs- und Wartungsarbeiten in belasteten Bereichen | 73 |
| 7 | Strategien zur Verminderung der Entstehung von PCDD/PCDF. | 74 |
| 7.1 | Kontrolle der Ausgangsstoffe | 74 |
| 7.2 | Steuerung der Prozessbedingungen. | 74 |
| 8 | Schutzmaßnahmen | 76 |
| 8.1 | Technische Schutzmaßnahmen | 76 |
| 8.2 | Organisatorische Schutzmaßnahmen | 77 |
| 8.3 | Betriebsanweisung und Unterweisung | 77 |
| 8.4 | Persönliche Schutzmaßnahmen | 79 |
| 8.5 | Hygienemaßnahmen. | 80 |
| 9 | Arbeitsmedizinische Vorsorge | 82 |
| 10 | Übersicht der Arbeitsplatzbeurteilungen | 83 |

Mit dem umgangssprachlich verwendeten Trivialnamen „Dioxine“ werden polychlorierte Dibenzodioxine (PCDD) und Dibenzofurane (PCDF) bezeichnet. Es existieren 75 PCDD und 135 PCDF – je nach Chlorierungsgrad und Anordnung der Chloratome.

Die Toxizität der einzelnen PCDD und PCDF unterscheidet sich erheblich. „Dioxine“ werden mit Ausnahme zu Forschungszwecken nicht zielgerichtet hergestellt, sondern entstehen als unerwünschte Nebenreaktion bei vielen thermischen Prozessen. Sie finden sich u. a. im Ruß und der Asche von Heizungsanlagen, in Müllverbrennungsanlagen, bei chemischen Produktionsprozessen und auch bei einigen Verfahren der Metallherzeugung und -bearbeitung. „Dioxine“ treten hauptsächlich bei industriellen Prozessen auf, bilden sich jedoch auch bei unvorhergesehenen Ereignissen, z. B. als Schadstoff bei Bränden, und hier insbesondere bei Anwesenheit von chlorhaltigen Materialien.

Betriebsstörungen, die zur Freisetzung von „Dioxinen“ führten, zeigten, dass große Unsicherheiten bei der Gefahrenabschätzung bestehen.

Es existiert zwar ein umfangreiches Angebot an Literatur zum Thema „Dioxine“, jedoch nicht immer in allgemein verständlicher Form und nicht immer praxisrelevant.

Von einem Arbeitskreis, bestehend aus Vertretern der Metall-Berufsgenossen-

schaften sowie des Berufsgenossenschaftlichen Institutes für Arbeitsschutz (BGIA), wurden umfangreiche Untersuchungen und Messungen hinsichtlich der PCDD/PCDF-Belastung in Arbeitsbereichen der Metallherzeugung und -bearbeitung durchgeführt. Hierbei wurden bereits vorhandene Untersuchungen eingebunden und weitere Bereiche, in denen eine PCDD/PCDF-Bildung nicht ausgeschlossen werden konnte, untersucht.

Neben den vorgenannten Untersuchungen wurde im August 2002 ein Kooperationsprogramm „Einstufung und Kennzeichnung von Filterstäuben beim Umgang und Inverkehrbringen in Betrieben der Metallherzeugung“ gestartet. Kooperationspartner sind die Verwaltungsgemeinschaft der Maschinenbau- und Metall-Berufsgenossenschaft und der Hütten- und Walzwerks-Berufsgenossenschaft, die Landesanstalt für Arbeitsschutz NRW und das Staatliche Amt für Arbeitsschutz Essen.

Die Untersuchungsergebnisse beider Arbeitskreise finden in der neuen BGI „Dioxine“ ihren Niederschlag.

Untersuchungsergebnisse aus folgenden Bereichen werden beschrieben:

- Erzeugung von Roheisen, Stahl und Ferrolegierungen,
- spanende und spanlose Formgebung von Stahl- und Eisenlegierungen,
- Erzeugung und Bearbeitung von Nichteisenmetallen,

- Gießereiindustrie,
- Umgang mit Filterstäuben,
- Schmieden, Pressen und pulvermetallurgische Verfahren,
- Oberflächenveredelung und Wärmebehandlung und
- Schneiden und Schweißen.

Wichtig ist es, die Ergebnisse präventiv nutzbar zu machen. Hier steht die Vermeidung und Verminderung der Entstehung von „Dioxinen“ in technischen Prozessen, z. B. durch Substitution von Ausgangsstoffen oder Steuerung der Prozessbedingungen, im Vordergrund. Erfolgreiche Strategien zur Verminderung

der Entstehung von PCDD/PCDF werden beschrieben.

Verbleibende Gefährdungen müssen durch geeignete Maßnahmen möglichst gering gehalten werden, wobei die Verfahrensdurchführung im geschlossenen System Vorrang hat.

Tätigkeiten in belasteten Bereichen, z. B. die Durchführung von Reinigungs- und Wartungsarbeiten, lassen sich nicht vermeiden. Durch geeignete Maßnahmen, wie persönliche Schutzausrüstungen, Hygienemaßnahmen und organisatorische Schutzmaßnahmen, lassen sich auch bei diesen Tätigkeiten die Gefährdungen minimieren.

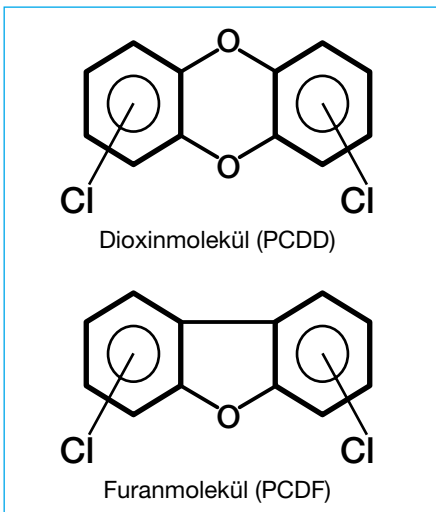
1 Grundlagen

1.1 Stoffliche Eigenschaften

Polychlorierte Dibenzo-Dioxine (PCDD) und polychlorierte Dibenzo-Furane (PCDF), umgangssprachlich als „Dioxine“ bezeichnet, sind chlorierte tricyclische aromatische Verbindungen, bei denen zwei Benzolringe über zwei bzw. ein Sauerstoffatom(e) miteinander verbunden sind. Nicht betrachtet werden im Rahmen dieser Informationsschrift die polybromierten Dibenzo-Dioxine und -Dibenzo-Furane, da diese bei Verfahren der Metall-erzeugung und -bearbeitung bedeutungslos sind.

Dioxine sind chemisch sehr reaktionsträge, d. h. sie reagieren nicht mit Säuren und Laugen. Es kommt erst bei erhöhter Temperatur zur Reaktion.

Bild 1-1: Molekülstrukturen



Die thermische Stabilität ist sehr hoch. Von kurzwelligem Licht werden Dioxine und Furane abgebaut, indem ein Chloratom abgespalten wird. Es gibt eine Vielzahl verschiedener chlorierter Dibenz-Dioxine. Spielt man alle Varianten der Chlorsubstituenten durch, stellt man fest, dass es außer dem gut untersuchten hochgiftigen 2,3,7,8-Tetrachlor-dibenzo(p)dioxin (TCDD, „Seveso-Dioxin“) 74 andere chlorierte Dioxine gibt. Dazu kommen noch 135 verschiedene chlorierte Dibenzo-Furane, die sich von Dioxinen nur dadurch unterscheiden, dass im mittleren Ring ein Sauerstoffatom weniger vorhanden ist.

1.2 Gesundheitsgefahren

Dioxine (PCDD/PCDF) sind fettlösliche Verbindungen, die insbesondere im Fettgewebe gespeichert und angereichert werden. Nach der Akkumulation im Körperfett verläuft der Abbau sehr langsam. Die Halbwertszeiten sind u. a. abhängig vom Alter und der Masse an Fettgewebe. Die Halbwertszeit von TCDD wurde in einer Reihe von Studien an exponierten Erwachsenen abgeschätzt, wobei Werte zwischen 3,5 und 11,3 Jahren ermittelt wurden.

Beim Menschen wirken Dioxine bereits in kleinsten Dosen schädlich auf das Hormon- und Immunsystem. Im Tierversuch zeigten sich entwicklungsschädigende und reproduktionstoxische (Beinträchtigung der Fortpflanzungsfähig-

keit) Wirkungen. Vonseiten der WHO wurde die duldbare tägliche Aufnahme, Tolerable Daily Intake (TDI), auf 4 pg internationale Toxizitätsäquivalente (TE) pro kg Körpergewicht und Tag festgesetzt [1, 2].

Die Aufnahme von Dioxinen und Furanen in den menschlichen Organismus wird entscheidend von folgenden drei Faktoren bestimmt:

- Aufnahmeweg,
- Trägermaterial (Matrix) und
- Typ des jeweils betrachteten Dioxins/Furans.

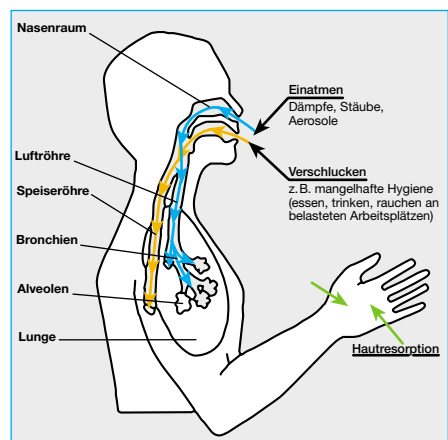
Der Aufnahmeweg

Daten aus zahlreichen Industrieländern belegen, dass die Höhe der Dioxinkonzentrationen im Blutfett bei nicht beruflich exponierten Personen durch die Qualität des Konsums von Lebensmitteln bestimmt wird. So liegen die Abschätzungen zwischen 90 und 95 % für die Dioxinaufnahme über die Nahrung. Unterstellt wird eine tägliche Aufnahme von 50 bis 200 pg TE/Tag [1] oder 1 bis 3 pg TE/kg Körpergewicht/Tag für eine 60 kg schwere Person [2]. Die Menge der aufgenommenen PCDD/PCDF über den Verzehr von Lebensmitteln ist abhängig von den individuellen Konsumgewohnheiten. PCDD/PCDF finden sich als fettlösliche Verbindungen in Fleisch-, Fisch- und Milchprodukten in höherem Maß als in pflanzlichen Lebensmitteln. Aber auch in

Blattgemüsesorten, angebaut in der Nähe von Dioxinemissionsquellen, fanden sich bemerkenswerte Konzentrationen [3]. Nur etwa 2 bis 5 % der Dioxine werden bei nicht beruflich exponierten Personen über die Atemluft aufgenommen.

An belasteten Arbeitsplätzen stehen die Einatmung dioxin- und furanhaltiger Stäube sowie der Hautkontakt im Vordergrund. Die Aufnahme über die Lunge scheint ähnlich gut vonstatten zu gehen wie über den Magen-Darm-Trakt. Tierexperimente deuten darauf hin, dass Dioxine, wenn auch sehr langsam, die Hautbarriere überwinden können. Als weiterer Aufnahmeweg kommt die orale Aufnahme hinzu. Zu einer oralen Aufnahme kommt es häufig durch mangelnde Hygiene, z. B. durch Hand-Mund-Kontakt beim Essen, Trinken oder Rauchen.

Bild 1-2: Aufnahmewege von Dioxinen in den menschlichen Körper



Trägermaterial (Matrix)

Es ist von erheblicher Bedeutung, welches Medium den Dioxinen und Furanen als Trägermaterial dient. So werden an Erde, Flugasche oder Aktivkohle gebundene PCDD/PCDF über den Verdauungstrakt schlechter aufgenommen als solche, die im Fett von Nahrungsmitteln gelöst aufgenommen werden.

Typ des jeweils betrachteten Dioxins/Furans

Dioxine weisen in der Toxizität der einzelnen Verbindungen beträchtliche Unterschiede auf.

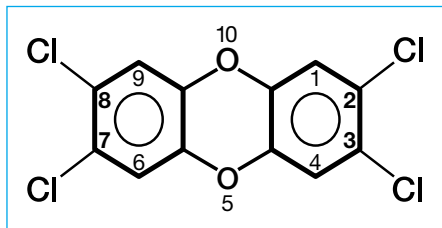
Bild 1-3: Toxizität verschiedener Dioxine (nach Michael Schwenk, 1984)

| Versuchstier Meerschweinchen | |
|-------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| Verbindung | LD ₅₀ ¹⁾ (µg/kg) relativ zu TCDD |
| 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo(p)dioxin (TCDD) | 1 |
| 1,2,3,7,8-Pentachlordibenzo(p)dioxin | 3 |
| 1,2,4,7,8-Pentachlordibenzo(p)dioxin | 1 125 |
| 2,3,7-Trichlordibenzo(p)dioxin | 30 000 |
| 2,8-Dichlordibenzo(p)dioxin | 300 000 |

1) letale Dosis: d. h. LD₅₀ = Dosis, bei der 50 % der Versuchstiere sterben

Wegen der Vielzahl der möglichen chlorierten Dibenzo-Dioxine und Dibenzo-Furane wurden den Einzelnen so genannten „kongeneren“ Toxizitätsäquivalenzfaktoren (TE) zugeordnet. Die beträchtliche Zahl von 210 Molekülstrukturen beruht auf den verschiedenen Anordnungsvarianten der bis zu acht Chloratomen am Molekülgerüst. Ein TE beschreibt die Toxizität eines polychlorierten Dibenzo-Dioxins oder Dibenzo-Furans relativ zur Toxizität von 2,3,7,8-TCDD (Bild 1-4), wobei dessen Toxizität gleich 1 gesetzt wird.

Bild 1-4: „Seveso-Dioxin“
2,3,7,8-Tetrachlordibenzo(p)dioxin oder in Kurzform: 2,3,7,8-TCDD



(Weitere Erläuterungen hierzu vgl. Abschnitt 3 „Vorschriften und Regelwerke“.)

Eine Vielzahl von Studien belegt, dass TCDD/PCDF in Tierexperimenten und beim Menschen ein breites Wirkungsspektrum hervorrufen [1, 2]. Entwicklungsschädigungen und Beeinträchtigung der Fortpflanzungsfähigkeit bei Affen und Ratten fanden sich ab Einzeldosen von etwa 50 ng TCDD/kg Körpergewicht.

Als niedrigste tägliche Dosis, bei der noch eine toxische Wirkung beobachtet wurde,

legte die WHO anlässlich eines Expertentreffens 1997 in Stockholm einen Bereich von 14 bis 37 pg TE/kg Körpergewicht fest [2].

Beim Menschen führten hohe PCDD/PCDF-Belastungen zu einer Vielzahl von Erkrankungen [1, 2, 4].

Beschrieben wurden u. a.

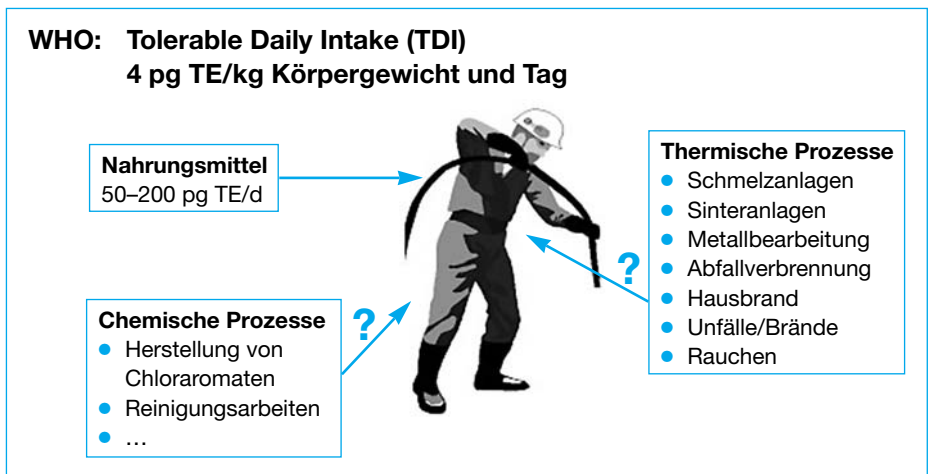
- Beeinträchtigungen des Immunsystems,
- Hauterkrankungen,
- Leberschäden und
- Krebserkrankungen durch TCDD.

Von besonderer Bedeutung sind die sieben PCDD und zehn PCDF, die an den Positionen 2, 3, 7 und 8 chlosubstituiert sind (Bild 1-4 auf Seite 8). Unter diesen ist insbesondere das 2,3,7,8-Tetrachlor-

dibenzo(p)dioxin (TCDD) „Seveso-Dioxin“ gut untersucht. TCDD hat sich im Tierversuch als krebserzeugend und die Bildung von Krebserkrankungen fördernd (tumorpromovierend) erwiesen. Beschrieben werden diverse Zielorgane. Daneben belegen epidemiologisch ermittelte Daten von belasteten Personengruppen einen Zusammenhang zwischen erhöhten Tumorraten und einer TCDD-Exposition.

Die einstufigsrelevante krebserzeugende Wirkung des TCDD stützt sich im Wesentlichen auf die Begründung der Bewertungen der International Agency for Research on Cancer (IARC, Lyon) von 1997 und der Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe (MAK-Kommission) der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) von 1999 [5].

Bild 1-5: Aufnahmewege von „Dioxinen“



1.3 Grenzwerte für PCDD/PCDF in der Luft am Arbeitsplatz

Entsprechend der TRGS 900, Grenzwerte in der Luft am Arbeitsplatz „Luftgrenzwerte“, Ausgabe August 2004, galt für chlorierte Dibenzo-Dioxine und -Furane ein TRK-Wert von 50 pg TE/m³ Luft mit einer Spitzenbegrenzungskategorie von 4. Nach In-Kraft-Treten der neuen Gefahrstoffverordnung am 1. Januar 2005 hat der bisherige TRK-Wert keine Rechtsgrundlage mehr.

Anmerkung:
Das Atemminutenvolumen (AMV), hierunter versteht man das Produkt aus Atemzugvolumen und der Atemfrequenz, beträgt bei mittelschwerer Arbeit (ca. 75 bis 120 Watt) gesunder männlicher Personen 60 bis 90 l Luft/Minute. Diese Werte sind individuell stark abweichend, da alters-, größen- und geschlechtsabhängig.

Unterstellt man ein durchschnittliches AMV von 30 l Luft/Minute innerhalb einer Arbeitsschicht, so liegt der Luftumsatz während einer 8-Stunden-Schicht bei ca. 14,4 m³. Dementsprechend nimmt ein Beschäftigter bei einer Konzentration von 50 pg TE/m³ in der Luft am Arbeitsplatz (bisheriger TRK-Wert) bis zu 720 pg TE PCDD/PCDF auf. Bei einem Körpergewicht eines erwachsenen Mannes von 80 kg entspricht dies bei Annahme einer vollständigen Resorption 9 pg TE/kg

Körpergewicht. Hinzu kommt noch die Dioxinfracht über die Nahrungsmittel (ca. 1,5 pg TE/kg und Tag).

Wie im Abschnitt 2.2 beschrieben, wurde vonseiten der WHO die duldbare tägliche Aufnahme, Tolerable Daily Intake (TDI), auf 4 pg internationale Toxizitätsäquivalente (TE) pro kg Körpergewicht und Tag festgesetzt.

Literatur

- [1] Schrenk D., Fürst P.: WHO setzt Werte für die tolerierbare tägliche Aufnahme an Dioxinen neu fest. Nachr. Chem. Tech. Lab. 47, 313 - 316 (1999)
- [2] Executive Summary: Assessment of the health risk of dioxins: re-evaluation of the Tolerable Daily Intake (TDI), WHO European Centre for Environment and Health (1998)
- [3] Ministerium für Umwelt, Raumordnung und Landwirtschaft des Landes NRW: Bericht über Messungen von Dioxin-emissionen und -immissionen sowie Dioxinminderungsmaßnahmen im Land Nordrhein-Westfalen
- [4] Knecht U., Manz A., Walter D., Woitowitz H.-J.: Arbeitsbedingte Gefährdung durch halogenierte Dioxine und Furane. Wirtschaftsverlag NW 1999 (Schriftenreihe der Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin, Sonder-schrift S. 54)
- [5] Ausschuss für Gefahrstoffe (AGS), Begründung zur Bewertung von 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo(p)dioxin (CAS-Nr.: 1746-01-6), Stand September 2003

2 Entstehung von PCDD und PCDF

2.1 Voraussetzungen für die Bildung von PCDD und PCDF

Obwohl Dioxine und Furane niemals Ziel einer Produktion waren, sind sie weit verbreitet vorkommende Stoffgruppen. Ihre Bildung geschieht ungewollt, wobei als Quellen für den Eintrag in die Umwelt zum einen Produktion und Verwendung chlororganischer Produkte und zum anderen thermische Prozesse eine Rolle spielen (vgl. Abschnitt 2.2).

Dabei werden heute Neueinträge in die Atmosphäre in erster Linie durch thermische Prozesse verursacht [1]. Seit 1990 geht die Gesamtemission an Dioxinen kontinuierlich zurück. Sie dürfte zurzeit bei ca. 0,3 bis 1,0 kg TE¹⁾ pro Jahr liegen, während in den 80er Jahren noch 1 bis 2 kg TE pro Jahr (zuzüglich des Eintrags durch Erzeugung und Verwendung chlororganischer Produkte) emittiert wurden. Es ist zu erwarten, dass sich dieser Trend – bedingt durch Maßnahmen zur Emissionsminderung – weiter fortsetzen wird [2].

Die relativ leichte Bildung von Dioxinen und Furanen ist darauf zurückzuführen, dass die Strukturen der entstehenden Verbindungen (vgl. Abschnitt 1) äußerst stabile Atomanordnungen darstellen, die zudem in Abhängigkeit von ihrem Chlorierungsgrad gegenüber Reaktionen mit Sauerstoff geschützt sind [3].

Hauptbildungsweg bei der Entstehung von Dioxinen und Furanen dürften Reak-

tionen mit den entsprechenden Vorläufer-substanzen sein. Wichtige Vorläufer-substanzen sind z. B. Chlorphenole oder Chlorbenzole, wie sie z. B. bei der Herbizidherstellung (Unkrautvernichter) notwendig sind [4, 5].

Dioxine bilden sich jedoch auch ohne die vorgenannten organischen Vorläufermoleküle. So genügt es, wenn Chlor in Form anorganischer Salze vorliegt. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kohlenstoff und Sauerstoff kann es bei Temperaturen oberhalb 250 °C zur Dioxinbildung kommen. Diese als „De-Novo-Synthese“ [6] bezeichnete Radikalreaktion wird durch Kupfer und andere Metalle katalysiert.

Dioxine und Furane entstehen bei jeder Art von Pyrolyseprozessen/Verbrennungsvorgängen, an denen neben Kohlenstoffverbindungen auch anorganische oder organische Chlor- bzw. Halogenverbindungen beteiligt sind.

Ein Eintrag von Dioxinen in die Umwelt hat also bereits im vorindustriellen Zeitalter stattgefunden, etwa durch Waldbrände, beim Verglimmen von Torf oder durch die früher übliche Verfeuerung von Holz zu Heizzwecken [7].

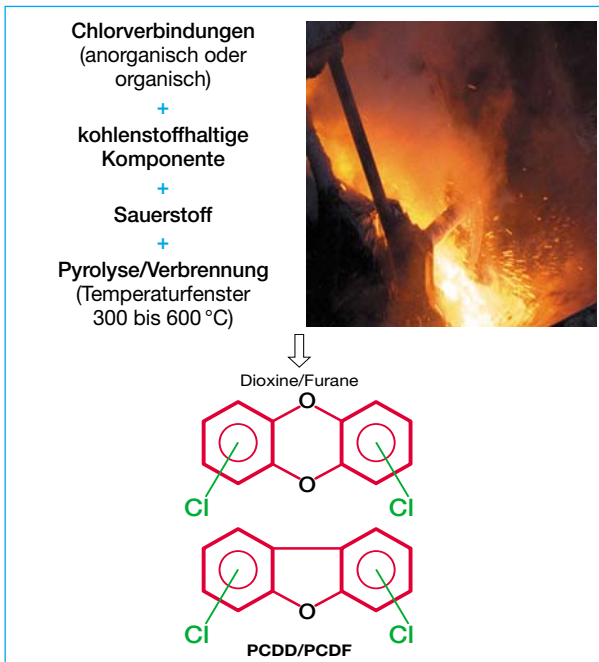
Aber auch der normale Hausbrand, die normale Verheizung von Holz wie auch von Kohle in Haushalten, führt zu einer Bildung und damit Emission von Dioxinen. Schätzungsweise sind ca. 1,5 % der Naturstoffe chlorhaltig [8]. Jedoch geht man davon aus, dass früher die Dioxinbelastung annähernd um den Faktor

¹⁾ TE = Toxizitätsäquivalente, vgl. Abschnitt 1.3

100 niedriger war als heute. Der rapide Anstieg der Dioxinbelastung in den Jahren 1920 bis 1950 ist mit hoher Wahrscheinlichkeit auf Einflüsse durch den Menschen zurückzuführen.

Die relativ mäßigen Temperaturen bei konventionellen Verbrennungsprozessen bieten gute physikalisch-chemische Voraussetzungen für die Bildung von Dioxinen und Furanen. Im Temperaturbereich um 300 °C verläuft die Bildung am schnellsten und nimmt dann bis 600 °C wieder ab. Sauerstoffmangel und die Anwesenheit von Kupfersalzen för-

dern die Bildung im niedrigen Temperaturbereich. Auf der anderen Seite sorgen Kupfersalze bei Temperaturen über 600 °C auch für einen schnelleren Zerfall der Dioxine/Furane. Allerdings hatte die Zugabe von Kupfersalzen in Müllverbrennungsanlagen keinen Einfluss auf Bildungs- oder Rückbildungsmechanismen von Dioxinen. Generell lässt sich feststellen, dass Dioxine und Furane im Temperaturbereich zwischen 600 °C und 800 °C relativ stabil sind und erst bei weiterer Temperaturerhöhung ein merklicher Zerfall durch Pyrolyse oder durch Reaktion mit Sauerstoff beobachtet wird.



*Bild 2-1:
Schema des Bildungs-
mechanismus von
PCDD/PCDF*

Literatur

- [1] Report der gewerblichen Berufsgenossenschaften, der Unfallversicherungsträger der öffentlichen Hand und des BGIA: Dioxine am Arbeitsplatz, Druck Center Meckenheim (1997)
- [2] Batz, R.: Ergebnisse und Schlussfolgerungen aus dem Dioxinmessprogramm bei Anlagen zur Gewinnung von Metallen, UTA Umwelt Technologie Aktuell 7, Heft 3/96, 242-248 (1996)
- [3] Ballschmiter, K.: Chemie und Analytik der Polychlordibenzodioxine (Dioxine) und Polychlordibenzofurane (Furane). „Dioxin in der Umwelt“, VCI Schriftenreihe 1/85, 8-12 (1985)
- [4] Ballschmiter, K.; Zoller, W.; Scholz, Ch.; Nottrodt A.: Occurrence and absence of polychlorodibenzofurans and polychlorodibenzodioxins in fly ash from municipal incinerators. Chemosphere 12, 585-594 (1983)
- [5] Dransfeld P.: Mechanismen der Dioxinbildung und -zerstörung. Vortrag im Rahmen des Seminars „Dioxin- und NO_x-Minimierungstechniken“ am 17./18. September 1991
- [6] Hagenmaier, H. et. al.: Dioxin - eine technische, analytische, ökonomische und toxikologische Herausforderung VDI-Berichte 634, VDI-Kommission Reinhaltung der Luft, S. 557-584, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1987
- [7] Meharg, A. A. und Killham, K.: A pre-industrial source of dioxins and furans. Nature, 421, 909-910 (2003)
- [8] Geckeler, K. E.; Eberhardt W.: Biogene Organochlorverbindungen – Vorkommen, Funktion, Umweltrelevanz. Naturwissenschaften 82, 2-11 (1995)

2.2 Quellen für PCDD/PCDF in technischen Prozessen

In Abhängigkeit von den vielfältigen Entstehungsmöglichkeiten für Dioxine und Furane ergeben sich mindestens ebenso viele potenzielle Quellen für Emissionen. Dementsprechend lassen sich einzelne Einträge in die Umwelt nur selten definitiv einer bestimmten Quelle zuordnen. Ebenso ist es nicht möglich, durch Aufsummation bekannter Quellen auf die Gesamtbelastung durch Dioxine und Furane zu schließen, zumal eine Differenzierung zwischen Emissionen und Immissionen anhand von Kongenerenmustern in der Regel nicht gelingt.

Die Anreicherung von Dioxinen und Furanen erfolgt in Böden, Sedimenten und Klärschlämmen sowie in biologischem Material, wobei die Dioxine und Furane zunächst in die Luft emittiert (z. B. als Dampf – wie die meisten tetrachlorierten Dioxine – oder adsorbiert an Aerosolen – wie viele hepta- und octachlorierten Dioxine und Furane) und dann in Abhängigkeit von ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften mehr oder weniger schnell abgeschieden werden. Innerhalb dieses Zeitraums beginnt bereits der photochemische Abbau niedriger chlorierter, leichterflüchtiger Dioxine und Furane [1].

Chemische Industrie

In der Vergangenheit war die chemische Industrie eine der wesentlichen Quellen für den Eintrag von Dioxinen und Furanen in die Umwelt. Zu nennen wären hier die

Produktion und Verwendung bestimmter chlororganischer Produkte. Der Eintrag von Dioxinen/Furanen erfolgt hauptsächlich durch Verwendung und Weiterverarbeitung dieser Chemikalien, die als technische Produkte z. T. erhebliche Verunreinigungen mit Dioxinen und Furanen aufwiesen.

Besonders die breite Anwendung von polychlorierten Biphenylen (PCB) auch in offenen Systemen (z. B. als Kühllöle), Pentachlorphenol (PCP) als Holzschutzmittel und 2,4,5-T (Trichlorphenoxyessigsäure) in der Landwirtschaft führte innerhalb eines relativ kurzen Zeitraums zu einer deutlichen Erhöhung der Dioxin- und Furanbelastung der Böden [2, 3].

Zur Emissionsminderung aus diesen Quellen trugen sicherlich auch eine Reihe von Verwendungsverböten sowie die Substitution (Austausch) chlorhaltiger Stoffe in bestimmten Anwendungsbereichen bei, sodass die chemische Industrie vordergründig als Ursache für Altlasten anzusehen ist.

Chlorchemie

Die Chlorchemie ist heute durch Änderung von Produktions- und Synthesewegen nur in geringem Maße an Neueinträgen beteiligt. Die unmittelbare Emission mit Abgasen aus diesen Prozessen liegt unter $0,1 \text{ ng TE/m}^3$ [2].

Müllverbrennung

Für den Dioxin-Eintrag waren früher Abfall-Verbrennungsanlagen eine wichtige

Quelle. So lagen die Gesamtemissionen der deutschen Anlagen im Jahre 1990 bei 400 g TE. Durch technische Maßnahmen konnten die derzeitigen Emissionen auf weniger als 2 g TE pro Jahr gesenkt werden [4].

Zellstoff- und Papierindustrie

Durch Verzicht auf die Chlorbleiche wird in Deutschland nur noch Sulfitzellstoff produziert, der frei von Dioxinen und Furanen ist. Durch den Import von Sulfatzellstoff, der z. T. bis zu $1,3 \text{ ng TE/kg}$ Dioxine/Furane enthalten kann, werden jedoch auch weiterhin Dioxine und Furane in die Umwelt eingetragen.

In der Papierindustrie ist besonders der Verwendung von Altpapier Aufmerksamkeit zu schenken. Altpapierfraktionen, die einen hohen Anteil an Wellpappe enthalten, können mit Pentachlorphenol belastet sein [5]. Herstellungsbedingt ist Pentachlorphenol häufig mit Dioxinen (insbesondere Octachlordibenzo-p-dioxin) verunreinigt.

Quellen aus der Metallerzeugung und -bearbeitung

Bei einer Vielzahl thermischer Prozesse aus dem Bereich der Metallerzeugung und -bearbeitung ist die Bildung von Dioxinen denkbar. Die im Rahmen dieser Broschüre betrachteten Bereiche sind hier nur kurz aufgelistet, eine genauere Darstellung erfolgt im Abschnitt 5.

Auflistung der untersuchten Bereiche:

- Erzeugung von Roheisen, Stahl und Ferrolegerungen
- Spanende und spanlose Formgebung von Stahl- und Eisenlegierungen
- Erzeugung und Bearbeitung von Nichteisenmetallen
- Gießereiindustrie
- Umgang mit Schlacken und Filterstäuben
- Schmieden, Pressen und pulvermetallurgische Verfahren
- Oberflächenveredelung und Wärmebehandlung
- Schneiden und Schweißen

Zusätzlich werden im Abschnitt 6 Reinigungs- und Wartungsarbeiten in belasteten Bereichen der Metallerzeugung und -bearbeitung betrachtet.

Literatur

- [1] Fiedler, H.; Hutzinger, O.; Timms, C. W.: Dioxins: Sources of environmental load and human exposure, *Toxicol. Environ. Chem.* 29, 157–234 (1990)
- [2] BGA: Dioxine und Furane – ihr Einfluss auf Umwelt und Gesundheit, *Bundesgesundheitsbl.* 36, Sonderheft 5/93, 1–14 (1993)
- [3] Lahl, U.; Zeschmar-Lahl, B.: Kompost im Teufelskreis, *Müllmagazin* 4/91, 28–31 (1991)
- [4] Umweltbundesamt: Dioxine in der Umwelt (2004)
- [5] Schulkies, V.: Einfluss der getrennten Sammlung von graphischem und Verpackungspapier auf den Schadstoffgehalt im Altpapier am Beispiel von PCP und PAK, Dissertation TU Dresden 2001

2.3 Bildung von PCDD/PCDF in Brandfällen

Jedes Brandereignis führt zu einer Vielzahl von Gefahrstoffen. Die entstehenden Stoffe sind abhängig von der Art der verbrannten Materialien. In der Gasphase gehören Kohlenmonoxid, Blausäure, Chlorwasserstoff und Stickoxide zu den gefährlichsten Stoffen, da sie akut toxisch wirken.

Bei der erkalteten Brandstelle stehen die polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK), Dioxine (PCDD/PCDF) und polychlorierte Biphenyle (PCB) im Blickpunkt.

Bild 2-2: Kalte Brandstelle in einem Lager



Mit einer Dioxinbildung ist insbesondere dann zu rechnen, wenn chlororganische Verbindungen verbrennen. Im Vordergrund stehen hier PCB (z. B. als Weichmacher in Dichtungsmassen, Lacken, Klebstoffen) aber auch chlorhaltige Kunststoffe, wie PVC. Dies sollte bei Kabelbränden bedacht werden. Dioxine sind

nicht wasserlöslich und dringen daher nicht so leicht wie Salzsäure in die Baustoffsubstanz ein. Sie werden von dem bei den Bränden gebildeten Ruß adsorbiert und finden sich an der „kalten Brandstelle“ im abgelagerten Ruß (vgl. Abschnitt 5). Durch schnelle Entfernung des frischen, d. h. noch nicht verkrusteten Rußbelages, lassen sich die Dioxine nahezu vollständig entfernen [1]. Diese Reinigung muss fachgerecht unter Einhaltung geeigneter Hygienemaßnahmen durchgeführt werden (vgl. hierzu Abschnitte 6 und 8.4).

Hierzu ist eine fachkundig durchgeführte Gefährdungsbeurteilung erforderlich. Von entscheidender Bedeutung für die Abschätzung, ob Schadstoffe in solchen Mengen entstanden sein können, die eine analytische Untersuchung notwendig machen, sind Art und Menge des Brandgutes, der Brandverlauf und die Abführung des Brandrauches. Unterstützend kann die Leitlinie des GDV zur Brandschadensanierung, VDS 2357 [2] herangezogen werden. Hier werden unter Berücksichtigung der vorgenannten Parameter die Gefahrenbereiche und die erforderlichen Maßnahmen beschrieben.

Bild 2-3 gibt hierzu eine schematische Übersicht.

Entsprechend der TRGS 557 (vgl. Abschnitte 3 und 5) in Verbindung mit der TRGS 102 lfd. Nr. 42 galt für chlorierte Dioxine und Furane ein Luftgrenzwert von 50 pg TE/m^3 . Diese werden im E-Staub bestimmt. E-Staub ist der gesamte ein-

atembare Staubanteil. Diese Regelung findet keine Anwendung nach Brandereignissen! Da, wie beschrieben, die Dioxine an der kalten Brandstelle im abgelagerten Ruß zu finden sind, werden die Sanierungszielwerte in Flächenbelastungen (ng TE/m^2) angegeben.

Vom Umweltbundesamt (UBA) wurde gemeinsam mit der Bund/Länder-Arbeitsgruppe „Dioxine“ nach Bränden für Räume, in denen ständig Menschen leben, ein

- Innenraum-Schwellenwert von 10 ng TE/m^2 festgelegt.

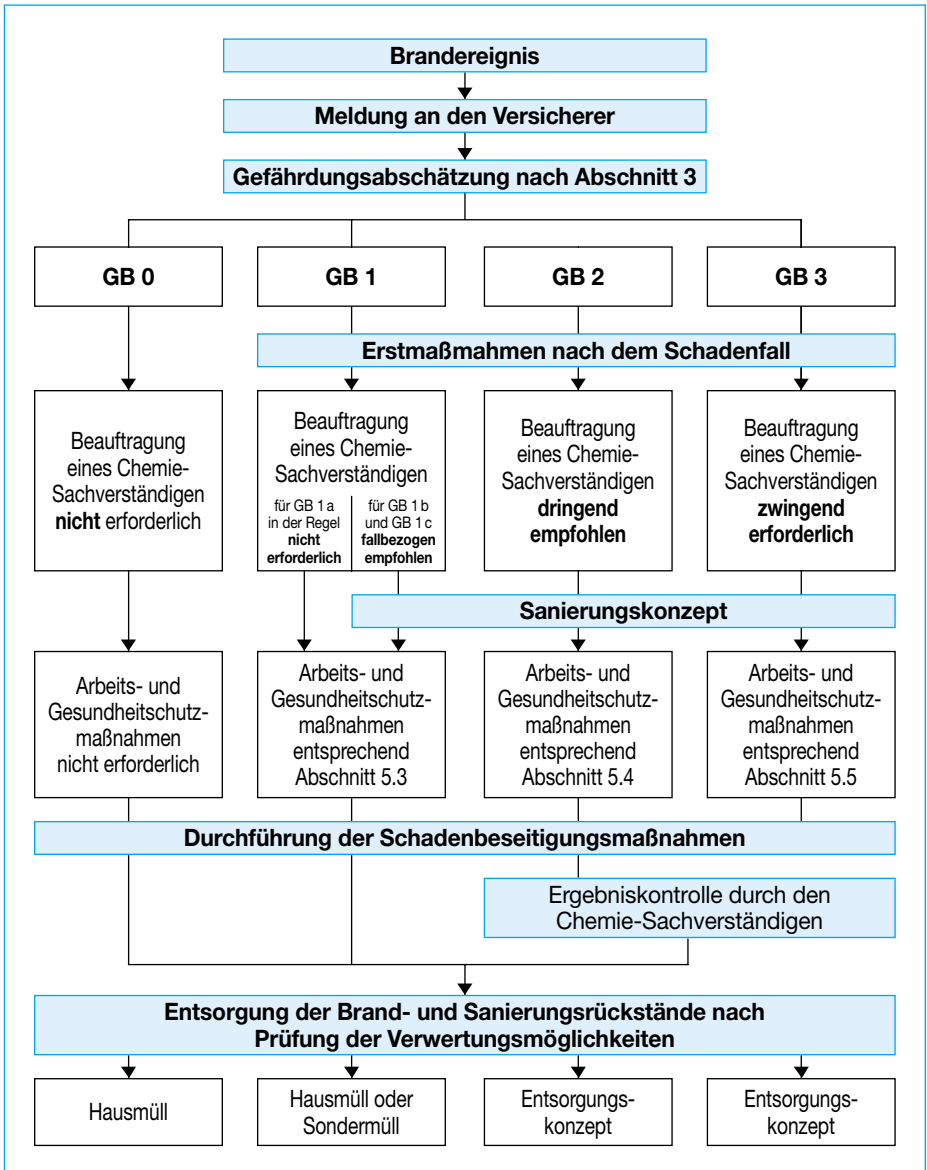
Für Produktionsräume wird vom VDS

- ein Sanierungsziel von 50 ng TE/m^2 vorgegeben.

Literatur

- [1] Weiss, A.: Dioxine und Brandschäden, Bulletin BVD/SPI, 2, 9 - 14 (1988)
- [2] Gesamtverband der Deutschen Versicherungswirtschaft (GDV): Richtlinie zur Brandschadensanierung, VdS 2357 (2002)

Bild 2-3: Ablaufschema für die Brandschadensanierung nach VDS 2357



3 Vorschriften und Regelwerke

Belastungen mit Dioxinen ergeben sich aus der Freisetzung in Prozessen und aus Materialien, die hierbei verwendet werden oder im Prozess anfallen. Diese Materialien sind neben dem Gehalt an wertvollen Sekundärrohstoffen zum Teil mit gefährlichen Stoffen, wie Dioxinen und Furanen (Dibenzo-p-Dioxine und Dibenzo-Furane) sowie Schwermetallen belastet. Untersuchungen zeigen, dass dies insbesondere für Filterstäube gilt. Zum Schutz vor Gesundheitsgefahren beim Umgang sind daher geeignete Maßnahmen festzulegen. Dazu muss das Gefährdungspotenzial des Materials bekannt sein, das sich aus den Gefährlichkeitsmerkmalen der im Material enthaltenen Stoffe ergibt.

Die Bewertung eines Materials wird am Beispiel von Filterstäuben erläutert.

Filterstäube sind gemäß § 3 Ziffer 4 des Chemikaliengesetzes (ChemG) Zubereitungen, d. h. aus zwei oder mehreren Stoffen bestehende Gemenge oder Gemische [1]. Nach § 13 ChemG in Verbindung mit dem 2. Abschnitt der Gefahrstoffverordnung (GefStoffV) hat der Hersteller oder Einführer eine Zubereitung einzustufen, zu verpacken und zu kennzeichnen [2]. Der Arbeitgeber hat zudem entsprechend dem 3. und 4. Abschnitt der Gefahrstoffverordnung Schutzmaßnahmen bei Tätigkeiten mit Gefahrstoffen festzulegen.

Filterstäube gelten als Abfälle zur Verwertung oder Beseitigung im Sinne des Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetzes [3]. Von den o. g. Vorschriften

zum Inverkehrbringen sind lediglich Filterstäube, die als Abfälle im Sinne des § 3 Abs. 1 des Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetzes abgegeben, d. h. beseitigt werden sollen, ausgenommen. Die Vorschriften gelten jedoch auch für diese Filterstäube uneingeschränkt.

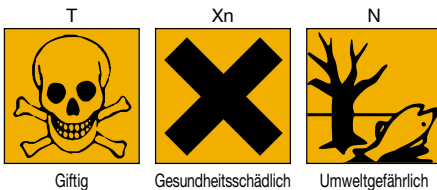
Filterstäube stellen Gefahrstoffe dar, wenn sie gemäß § 19 Abs. 2 Ziffer 1 ChemG gefährliche Stoffe enthalten, welche die in § 3a ChemG aufgelisteten Gefährlichkeitsmerkmale oder sonstige chronisch schädigende Eigenschaften besitzen. Diese Gefährlichkeitsmerkmale werden im § 4 GefStoffV beschrieben. Im Zusam-

Bild 3-1: Big-Bag mit Filterstaub



menhang mit Dioxinen und Furanen sowie Schwermetallen sind insbesondere die Gefährlichkeitsmerkmale giftig, gesundheitsschädlich, sensibilisierend, krebserzeugend, fortpflanzungsgefährdend und umweltgefährlich relevant.

Bild 3-2: Gefahrstoffsymbole



Gemäß § 5 Abs. 1 der GefStoffV gilt für Stoffe, die in Anhang I der Richtlinie 67/548/EWG (Stoffliste in der Stoffrichtlinie) aufgeführt sind, die dort festgelegte Einstufung (vgl. hierzu auch den BGIA-Report „Gefahrstoffliste 2005“ des HVBG) [4]. Stoffe, die hier nicht aufgeführt sind, muss der Hersteller oder Einführer nach Anhang VI der RL 67/548 einstufen. Zubereitungen sind gemäß § 5 Abs. 2 GefStoffV nach der Richtlinie 1999/45/EG (Zubereitungsrichtlinie) einzustufen, wenn sie einen Stoff mit mindestens einem Gefährlichkeitsmerkmal nach § 4 GefStoffV enthalten [5].

Nach Artikel 3 der Zubereitungsrichtlinie (RL 1999/45/EG) werden die gefährlichen Eigenschaften bestimmt aufgrund

- der physikalisch-chemischen Eigenschaften (Artikel 5 der RL 1999/45/EG),

- der gesundheitsgefährdenden Eigenschaften (Artikel 6 der RL 1999/45/EG) und
- der umweltgefährlichen Eigenschaften (Artikel 7 der RL 1999/45/EG).

Die gefährlichen Eigenschaften von Zubereitungen werden ermittelt nach

- der konventionellen Methode (Berechnung) aus den Konzentrationen und Einstufungen der Komponenten der Zubereitung, wobei sich bei Metallverbindungen der Grenzwert auf den Metallgehalt als analytische Berechnungsbasis bezieht (vgl. hierzu Anhang I der RL 67/548 „Stoffliste“) oder
- der experimentellen Methode nach Methoden des Anhang V der RL 67/548/EWG.

Die Versuchsdurchführungen sind nach den im Rahmen des OECD-Programms für Prüfrichtlinien entwickelten Methoden und den Grundsätzen der guten Laborpraxis vorzunehmen. Die Einstufung erfolgt aufgrund von experimentellen Ergebnissen nach den Kriterien des Anhang VI der RL 67/548/EWG.

Die Ergebnisse der experimentellen Methode haben Vorrang vor denen der konventionellen Methode.

Wer einen Filterstaub als Abfall zur Verwertung annimmt, hat Anspruch auf ein Sicherheitsdatenblatt gemäß § 6 GefStoffV und kann diesem die für den Umgang erforderlichen Stoffinformationen und Schutzmaßnahmen entnehmen.

Fällt ein Filterstaub im Betrieb an, hat der Arbeitgeber auf der Grundlage der im Filterstaub enthaltenen Stoffe dessen Gefährlichkeit zu ermitteln.

Hierzu ist eine Analyse der enthaltenen Stoffe erforderlich. Für jeden einzelnen Stoff kann, wie oben beschrieben, in der Stoffliste ermittelt werden, welche Gefährlichkeitsmerkmale vorliegen.

In der Stoffliste werden auch teilweise stoffspezifische Konzentrationsgrenzen für die Einstufung und Kennzeichnung in Zubereitungen benannt.

Sind hier keine Grenzwerte eingetragen, sind die in der Zubereitungsrichtlinie festgelegten Konzentrationsgrenzen für die einzelnen Gefährlichkeitsmerkmale heranzuziehen. Über eine Berechnung wird die Einstufung festgelegt.

Sind Dioxine und Furane in Filterstäuben enthalten, ist Folgendes zu berücksichtigen:

1. Als Stoff war 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo(p)dioxin (2,3,7,8-TCDD) als krebserzeugend Kategorie 2 eingestuft. Für Zubereitungen wurde auf § 35 Abs. 3 GefStoffV (01.06.2003) verwiesen. Das Gefährlichkeitsmerkmal „krebserzeugend“ war ab einer Konzentration von 2 µg/kg 2,3,7,8-TCDD in der Zubereitung zu berücksichtigen.

Diese Festlegung aus der GefStoffV (01.06.2003) wurde in der TRGS 905, Ausgabe Juli 2005, übernommen.

2. In der TRGS 900 – Grenzwerte in der Luft am Arbeitsplatz „Luftgrenzwerte“ war, wie im Abschnitt 1.3 beschrieben, für chlorierte Dibenzodioxine und -Furane ein Grenzwert (TRK) von 50 pg/m³ festgelegt [6]. Aus dem Gehalt an Dioxinen und Furanen in Filterstäuben kann abgeschätzt werden, ob dieser Wert bei Vorliegen des Staubgrenzwertes von 3 bzw. 10 mg/m³ erreicht werden kann. Da es in der GefStoffV (01.01.2005) keine TRK-Werte mehr gibt, kann unter Berücksichtigung dieses technisch basierten Wertes lediglich eine vorhandene Belastung dokumentiert werden. Schutzmaßnahmen bei Vorkommen von Dioxinen und Furanen sind der TRGS 557 zu entnehmen [7].

3. Nach der Chemikalien-Verbotsverordnung (ChemVerbotsV) sind im Abschnitt 4 des Anhangs Verbote und Beschränkungen des Inverkehrbringens von Dioxinen und Furanen u. a. in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und Konzentration einzelner Kongenere in Zubereitungen aufgelistet [8]. Dies kann bei Filterstäuben dazu führen, dass sie als Abfälle zur Verwertung nur eingeschränkt in Verkehr gebracht werden dürfen.

4. Je nach Konzentration bestimmter Dioxine und Furane in Zubereitungen sind Mengenschwellen für Betriebsbereiche nach Störfallverordnung zu berücksichtigen [9].

In der Regel ist die Konzentration an 2,3,7,8-TCDD in Filterstäuben so

gering, dass keine Einstufung nach GefStoffV erfolgt.

Hinsichtlich weiterer Inhaltsstoffe, bei denen es sich im Wesentlichen um Metallverbindungen handelt, ist Folgendes zu beachten (vergleiche auch Abschnitt 5.5):

Filterstäube werden als Sekundärrohstoffe aufgrund ihrer Gehalte an Wertstoffen, wie Zinkverbindungen, geschätzt. Sie enthalten jedoch auch Schwermetalle, wie Blei- und Cadmiumverbindungen. Die Verbindungen liegen in der Regel als Oxide vor, da die Stäube thermische Prozesse durchlaufen haben. Zum Teil kommen auch Arsen- und Nickelverbindungen u. Ä. vor. Blei- und Cadmiumverbindungen bestimmen dann die Gefährlichkeit von Filterstäuben.

Es kommt im Wesentlichen zu Einstufungen mit den Gefährlichkeitsmerkmalen fruchtschädigend (R_E 1), fort-

pflanzungsgefährdend (R_F 3), gesundheitsschädlich und umweltgefährlich.

Diese Einstufungen führen zur Kennzeichnung mit T (giftig) und N (umweltgefährlich).

Sind Zubereitungen bei Zuordnung der R-Sätze R 50/53 oder R 51/53 mit N zu kennzeichnen, ist Filterstaub entsprechend dem ADR (Europäisches Übereinkommen über die internationale Beförderung gefährlicher Güter auf der Straße) als Gefahrgut zu deklarieren (UN-Nummer 3077).

Hinweise:

1. Zukünftige Bewertung von Blei- und Cadmiumverbindungen

In der MAK- und BAT-Werte-Liste 2004 der DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft) werden Cadmium und seine anorganischen Verbindungen auf der Basis von epidemiologischen Daten als krebserzeugend für den Menschen bewertet und damit in die Kanzerogenitäts-Kategorie 1 eingruppiert.

Bild 3-3: Tabelle mit Einstufung/Kennzeichnung am Beispiel Bleiverbindungen

| Einstufung | Kennzeichnung | Konzentrationsgrenzen | Kennzeichnung der Zubereitung |
|-----------------------------------|-----------------------------|-----------------------|-------------------------------|
| Repr. Cat. 1; R 61 | T, N | 25 % ≤ C: | T, N; R 61-20/22-33, 62-50/53 |
| | | 5 % ≤ C < 25 %: | T, N; R 61, 20/22-33-62-51/53 |
| Repr. Cat. 3; R 62 | R: 61, 20/22, 33, 50/53, 62 | 2,5 % ≤ C < 5 %: | T, N; R 61, 20/22-33-62-51/53 |
| | | 1 % ≤ C < 2,5 %: | T; R 61, 20/22-33-52/53 |
| | | 0,5 % ≤ C < 1 %: | T; R 61-33, 52/53 |
| Xn; R 20/22 R 33 N; R 50/53 | S: 53, 45, 60, 61 | 0,25 % ≤ C < 0,5 %: | R 52/53 |
| | | | |

Der MAK-Wert für Blei wurde wegen erwiesener genotoxischer Wirkung gestrichen. Die Einstufung in die Kanzerogenitäts-Kategorie 3B wird im kommenden Jahr anhand der neuen Erkenntnisse aus der Epidemiologie und der Tierversuche überprüft.

2. Gefährlichkeitsmerkmal „umweltgefährlich“

Das Gefährlichkeitsmerkmal umweltgefährlich wird aufgrund der Gehalte an Blei- und Cadmiumverbindungen im Zusammenhang mit Filterstäuben bislang nur selten berücksichtigt. Ein Teil der Filterstäube in der Zinkindustrie, die nach der oben beschriebenen Berechnungsmethode als umweltgefährlich einzustufen sind, wurden auf Veranlassung der Betriebe experimentell untersucht. Die Bestimmung des Merkmals „umweltgefährlich“ gemäß Anhang III Teil C der RL 1999/45/EG umfasst mindestens die folgenden drei Tests des Anhanges V Teil C der RL 67/548/EWG: akute Toxizität für Fische, akute Toxizität für Daphnien, Algeninhibitionstest.

Bei diesen Untersuchungen ergab sich durchweg das Ergebnis nicht umweltgefährlich, obwohl der Anteil der als umweltgefährlich eingestuftten Stoffe in der Zubereitung z. T. bei über 60 % lag und die Berücksichtigungsgrenze bei 0,25 bis 25 % liegt. Ursache ist offensichtlich die Schwerlöslichkeit der Stoffe in der Zubereitung, die bei der Ausführung der Tests nicht angemessen berücksichtigt wurde. Als umweltgefährlich eingestufte Filterstäube sind im Rahmen der Prüfung nach Störfallverordnung relevant.

Ab Oktober 2005 wurde Zinkoxid als umweltgefährlich eingestuft – entsprechend der Richtlinie 2004/73/EG der Kommission vom 29. April 2004 zur Anpassung der Richtlinie 67/548 des Rates zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften für die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung gefährlicher Stoffe an den technischen Fortschritt – und ist damit als weitere Komponente bei der Bewertung eines Filterstaubs zu beachten.

Bevor der Arbeitgeber Arbeitnehmer mit Tätigkeiten mit Gefahrstoffen beschäftigt, hat er zur Feststellung der erforderlichen Maßnahmen die mit den Tätigkeiten verbundenen Gefahren zu ermitteln und zu beurteilen (§ 7 GefStoffV – vgl. hierzu Abschnitt 4).

Sind die Filterstäube aufgrund ihrer Zusammensetzung eingestuft, richten sich die Schutzvorschriften nach den Sicherheitsratschlägen, welche den R-Sätzen zugeordnet sind sowie dem Ergebnis der Gefährdungsbeurteilung unter Beachtung der konkreten Vorgaben in den Technischen Regeln für Gefahrstoffe.

Neben der grundsätzlichen Beachtung der Rangfolge der Schutzmaßnahmen (geschlossenes System, kein Hautkontakt, Absaugung, Lüftung, persönliche Schutzausrüstungen) sind bei Filterstäuben Anforderungen aus den TRGS 557 (Dioxine) und 505 (Blei) zu berücksichtigen [10]. Gemäß der Bekanntmachung des BMA vom 31. Dezember 2004 zur Anwendung der TRGS vor dem Hintergrund der neuen Gefahrstoffverordnung können die bisherigen technischen Regeln jedoch auch künftig als Auslegungs- und Anwendungshilfe herangezogen werden, sofern sie nicht im Widerspruch zur neuen Verordnung stehen.

Unter Berücksichtigung des Staubgrenzwertes ist es möglich, Abschätzungen hinsichtlich der Belastung eines Arbeitsbereiches mit Gefahrstoffen aufgrund der Konzentration im Filterstaub vorzu-

nehmen. Besteht der Verdacht, dass ein belasteter Bereich vorliegt, sind gegebenenfalls Arbeitsplatzmessungen im Rahmen einer Arbeitsbereichsanalyse (TRGS 402, 403) vorzunehmen [11, 12].

Belastungen können beim Umgang mit Filterstäuben an Übergabe- und Verladestellen, bei Tätigkeiten an den Staubabscheidesystemen sowie bei der Weiterverarbeitung auftreten. Es sollten geschlossene Systeme, Kapselung, Silotransport u. Ä. angestrebt werden.

Bei bestimmten Tätigkeiten, z. B. Wartung und Instandhaltung an Filteranlagen oder Filterwechsel, ist das Tragen persönlicher Schutzausrüstungen unumgänglich. Wichtig ist die konsequente Umsetzung hygienischer Maßnahmen im Betrieb. Hier bietet insbesondere die arbeitsmedizinische Vorsorge und die Beobachtung der Blutbleibelastung ein gutes Kriterium, um die Anwendung von Arbeitsschutzmaßnahmen durch die Beschäftigten zu überprüfen.

Bild 3-4: Filteranlage einer Buntmetallgießerei



Literatur

- [1] Gesetz zum Schutz vor gefährlichen Stoffen (Chemikaliengesetz – ChemG) vom 20. Juni 2002 (BGBl. I S. 2090) in der zurzeit geltenden Fassung
- [2] Verordnung zur Anpassung der Gefahrstoffverordnung an die EG-Richtlinie 98/24/EG und andere EG-Richtlinien vom 23. Dezember 2004 (BGBl. Teil I Nr. 74) Artikel 1: Verordnung zum Schutz vor Gefahrstoffen (Gefahrstoffverordnung – GefStoffV), In Kraft getreten am 01.01.2005
- [3] Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Beseitigung von Abfällen (KrW-/AbfG – Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz) vom 27. September 1994 (BGBl. I S. 2075) in der zurzeit geltenden Fassung
- [4] Richtlinie 67/548/EWG des Rates vom 27. Juni 1967 zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften für die Einstufung, Verpackung und Kennzeichnung gefährlicher Stoffe (ABl. EG Nr. L 196 S. 1) in der zurzeit geltenden Fassung
- [5] Richtlinie 1999/45/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 31. Mai 1999 zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften der Mitgliedsstaaten für die Einstufung, Verpackung und Kennzeichnung gefährlicher Zubereitungen (ABl. EG Nr. L 200 S. 1) in der zurzeit geltenden Fassung
- [6] Technische Regeln für Gefahrstoffe Grenzwerte in der Luft am Arbeitsplatz „Luftgrenzwerte“, TRGS 900, 10/2000 in der aktuellen Fassung
- [7] Technische Regeln für Gefahrstoffe „Dioxine (polyhalogenierte Dibenzo-p-Dioxine und Dibenzo-Furane)“, TRGS 557, Juli 2000
- [8] Verordnung über Verbote und Beschränkungen des Inverkehrbringens gefährlicher Stoffe, Zubereitungen und Erzeugnisse nach dem Chemikaliengesetz (Chemikalien-Verbotsverordnung – ChemVerbotsV) vom 25. Juni 2003 (BGBl. I S. 868) in der zurzeit geltenden Fassung
- [9] Zwölfte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes 12. BImSchV – Störfallverordnung vom 26. April 2000 (BGBl. I 2000 S. 603) in der zurzeit geltenden Fassung
- [10] Technische Regeln für Gefahrstoffe „Blei und bleihaltige Gefahrstoffe“, TRGS 505, April 1996
- [11] Technische Regeln für Gefahrstoffe „Ermittlung und Beurteilung der Konzentrationen gefährlicher Stoffe in der Luft in Arbeitsbereichen“, TRGS 402, November 1997
- [12] Technische Regeln für Gefahrstoffe „Bewertung von Stoffgemischen in der Luft am Arbeitsplatz“, TRGS 403, Oktober 1989

4 Informationsermittlung und Gefährdungsbeurteilung

Bei der Beurteilung der Arbeitsbedingungen nach § 5 des Arbeitsschutzgesetzes hat der Arbeitgeber zunächst festzustellen, ob die Beschäftigten Tätigkeiten mit Gefahrstoffen durchführen oder ob Gefahrstoffe bei diesen Tätigkeiten entstehen oder freigesetzt werden. Ist dies der Fall, so hat er nach § 7 GefStoffV alle hiervon ausgehenden Gefährdungen für die Gesundheit und Sicherheit der Beschäftigten zu beurteilen.

Die Ausführungen in diesem Abschnitt gelten nur für den Umgang mit Stoffen, Zubereitungen und Erzeugnissen, die „Dioxine und Furane“ (PCDD/PCDF) enthalten oder aus denen diese entstehen können. Sie gelten auch für Wartungs- und Instandhaltungsarbeiten, jedoch nicht für Sanierungs- und Abrucharbeiten sowie unfallartige Ereignisse. Bei letztgenannten Ereignissen können folgende Regeln und Leitlinien angewendet werden (vgl. auch 2.3):

- Leitlinie zur Brandschadensanierung des Verbandes der Sachversicherer [1]
- BGR 128 – Richtlinien für Arbeiten in kontaminierten Bereichen [2]

Die Gefährdungsbeurteilung muss folgende Punkte umfassen:

1. **Gefährliche Eigenschaften der Stoffe oder Zubereitungen.**
Das heißt, der Arbeitgeber hat zu prüfen, ob PCDD/PCDF in den Arbeitsstoffen enthalten sind oder diese verfahrensbedingt in dem zu beur-

teilenden Arbeitsbereich neu gebildet werden können.

2. **Informationen des Herstellers oder Inverkehrbringers zum Gesundheitsschutz und zur Sicherheit, insbesondere im Sicherheitsdatenblatt nach § 6 GefStoffV.**

Beispielhaft hierfür ist der Umgang mit Filterstäuben aus der Metallherzeugung. Vergleiche Abschnitt 5.5: Wer einen Filterstaub als Abfall zur Verwertung annimmt, hat Anspruch auf ein Sicherheitsdatenblatt gemäß § 6 GefStoffV und kann diesem die für den Umgang erforderlichen Stoffinformationen und Schutzmaßnahmen entnehmen.

3. **Ausmaß, Art und Dauer der Exposition unter Berücksichtigung aller Expositionswege.**

Dabei sind die ermittelten Dioxinkonzentrationen in der Luft sowie verfahrens- und stoffspezifische Kriterien zu berücksichtigen. Grundlagen hierzu sind in den Abschnitten 1 und 2 beschrieben. Verfahrensspezifische Kriterien finden sich in den Untersuchungen von Verfahren der Metallherzeugung und -bearbeitung.

4. **Physikalisch-chemische Wirkungen.**

Von Bedeutung für das Abscheideverhalten von Dioxinen sind Kenntnisse darüber, in welchem Aggregatzustand (dampfförmig oder partikulär an Staub gebunden) diese in der Luft von Arbeitsbereichen auftreten.

Dampfförmige Dioxine durchdringen z. B. partikelfiltrierende Atemschutzgeräte.

Dioxine und Furane (PCDD/PCDF) sind schwerflüchtig, sodass sie bei Raumtemperatur an der Oberfläche von Feststoffen haften. In der Luft treten sie an Staub gebunden auf. Während des Bildungsprozesses und beim Kontakt mit heißen Oberflächen können sie zum Teil dampfförmig vorliegen. PCDD/PCDF mit niedrigem Chlorierungsgrad verdampfen deutlich leichter als die höherchlorierten [3]. Bereits bei Temperaturen deutlich unterhalb 100 °C tritt ein deutlicher Dampfanteil auf. Arbeitsbereiche, in denen Dioxine und Furane zum Teil in der Dampfphase auftreten, sind z. B. Ofenbereiche, Schweißarbeiten an belasteten Teilen.

5. Möglichkeiten einer Substitution.

Dioxine und Furane entstehen als Verunreinigungen bei thermischen Prozessen. Ziel bei der Reaktionsführung ist nicht die Substitution von PCDD/PCDF, sondern deren Bildung zu vermeiden. Hier bestehen je nach Verfahren zahlreiche Möglichkeiten, z. B. Auswahl der Edukte, Temperaturführung, Optimierung der Verbrennung.

6. Arbeitsbedingungen und Verfahren, einschließlich der Arbeitsmittel und der Gefahrstoffmenge.

Hierzu gehören

- die technischen und betriebsspezifischen Kenntnisse über den Arbeitsbereich und den Arbeitsablauf

(Tätigkeiten, Anlagenart, Verfahrensweise, Menge, Temperatur, Druck, Emissionsorte, Aufenthaltsdauer der Versicherten) und

- das Wissen über die auftretenden Mengen an PCDD/PCDF-haltigen Zubereitungen. Hierbei sind die Einsatzstoffe und deren Verunreinigungen, Zwischenprodukte und Reaktionsprodukte in die Gefährdungsbeurteilung einzubeziehen.

7. Arbeitsplatzgrenzwerte und biologische Grenzwerte.

Nach In-Kraft-Treten der neuen Gefahrstoffverordnung am 1. Januar 2005 hat, wie im Abschnitt 1.3 beschrieben, der bisherige TRK-Wert von 50 pg TE/m³ keine Rechtsgrundlage mehr. Bis zur Festlegung eines neuen Grenzwertes durch den AGS wird der zuletzt geltende Grenzwert von **50 pg/m³** zugrunde gelegt (vgl. Abschnitt 1.3).

Aus dem Gehalt an Dioxinen und Furanen in den Stäuben kann rechnerisch abgeschätzt werden, ob der „alte“ Luftgrenzwert von 50 pg TE/m³ bei Vorliegen des E-Staub-Grenzwertes von 10 mg/m³ erreicht werden kann (vgl. Abschnitt 5).

Ein biologischer Grenzwert besteht zurzeit für PCDD/PCDF nicht. Bei der Normalbevölkerung liegen die Blutspiegel zwischen 20 und 60 pg TE pro Gramm Blutfett. Die bestimmenden Faktoren hierbei sind u. a. Lebensalter, Anteil des Fettgewebes,

Ernährungsgewohnheiten, individuelle Stoffwechsellkapazität.

8. Wirksamkeit der getroffenen oder zu treffenden Schutzmaßnahmen.

Lässt sich die Gefährdung durch Dioxine und Furane entsprechend Punkt 5 nicht beseitigen, hat der Arbeitgeber diese durch Maßnahmen in der Rangordnung (vgl. § 9 GefStoffV)

- Technische Maßnahmen
 - Organisatorische Maßnahmen
 - Verhaltensbezogene Maßnahmen
 - Persönliche Schutzausrüstungen
- auf ein Mindestmaß zu verringern.

Der Arbeitgeber hat die Wirksamkeit der vorgenannten Maßnahmen zu quantifizieren (Arbeitsplatzmessungen, Biomonitoring).

9. Schlussfolgerungen aus durchgeführten arbeitsmedizinischen Vorsorgeuntersuchungen.

Versicherte in PCDD/PCDF-belasteten Bereichen sind entsprechend der TRGS 557 arbeitsmedizinischen Vorsorgeuntersuchungen in Anlehnung an den BG-Grundsatz G 40 zu unterziehen (vgl. Abschnitt 9).

Schlussfolgerungen resultieren aus folgenden Untersuchungen:

Anamnese von Hauterkrankungen, vor allem auf akneähnliche Erkrankungen (Chlorakne).

Neben den im G 40 genannten Punkten sind besondere Veränderungen der Leber, der Schilddrüse und neurologische Störungen zu beachten.

Analyse von PCDD/PCDF im Blutfett: Ergeben sich bei der Arbeitsanamnese Hinweise auf eine frühere Belastung, so lassen sich aufgrund der langen Verweilzeiten von PCDD/PCDF im Körper nach erfolgtem Biomonitoring Aussagen zur beruflichen Exposition machen. Hierbei gibt das Kongenerenmuster (Fingerprint) Hinweise auf die Expositionsquellen.

Der Arbeitgeber darf eine Tätigkeit mit Gefahrstoffen erst aufnehmen lassen, nachdem eine Gefährdungsbeurteilung vorgenommen und die erforderlichen Schutzmaßnahmen getroffen wurden. Die Gefährdungsbeurteilung darf nur von fachkundigen Personen durchgeführt werden.

Der Arbeitgeber hat die Gefährdungsbeurteilung unabhängig von der Zahl der Beschäftigten und vor Aufnahme der Tätigkeit zu dokumentieren. In der Dokumentation ist anzugeben, welche Gefährdungen am Arbeitsplatz auftreten können und welche Maßnahmen durchgeführt werden müssen.

Die Gefährdungsbeurteilung ist zu aktualisieren, wenn maßgebliche Veränderungen dies erforderlich machen oder wenn sich eine Aktualisierung aufgrund der Ergebnisse der arbeitsmedizinischen Vorsorge als notwendig erweist.

Bei der Gefährdungsbeurteilung sind auch Tätigkeiten innerhalb des Unternehmens oder Betriebes zu berücksichtigen, bei denen anzunehmen ist, dass auch

nach Ausschöpfung sämtlicher technischer Maßnahmen die Möglichkeit einer Exposition gegenüber Dioxinen und Furanen besteht (z. B. Wartungsarbeiten).

Darüber hinaus sind auch andere Tätigkeiten, wie Bedien- und Überwachungstätigkeiten, zu berücksichtigen, sofern diese zu einer Gefährdung von Beschäftigten durch Dioxine und Furane führen können.

Die mit den Tätigkeiten verbundenen Gefährdungen durch Inhalation, Hautkontakt und mangelnder Hygiene (orale Aufnahme von Dioxinen und Furanen, vgl. Abschnitt 8.4) sind unabhängig voneinander zu beurteilen und in der Gefährdungsbeurteilung zusammenzuführen.

Treten bei einer Tätigkeit mehrere Gefahrstoffe gleichzeitig auf, ist eine mögliche

Wechsel- oder Kombinationswirkung der Gefahrstoffe mit Einfluss auf die Gesundheit und Sicherheit der Beschäftigten bei der Gefährdungsbeurteilung zu berücksichtigen.

Literatur

- [1] Gesamtverband der Deutschen Versicherungswirtschaft (GDV), Postfach 10 37 53, 50477 Köln: Richtlinie zur Brandschadensanierung, VdS 2357 (2002)
- [2] BG-Regel "Kontaminierte Bereiche" (BGR 128), Ausgabe 1997, aktualisierte Fassung 2002
- [3] Report der gewerblichen Berufsgenossenschaften, der Unfallversicherungsträger der öffentlichen Hand und des BGIA: Dioxine am Arbeitsplatz, Druck Center Meckenheim (1997)

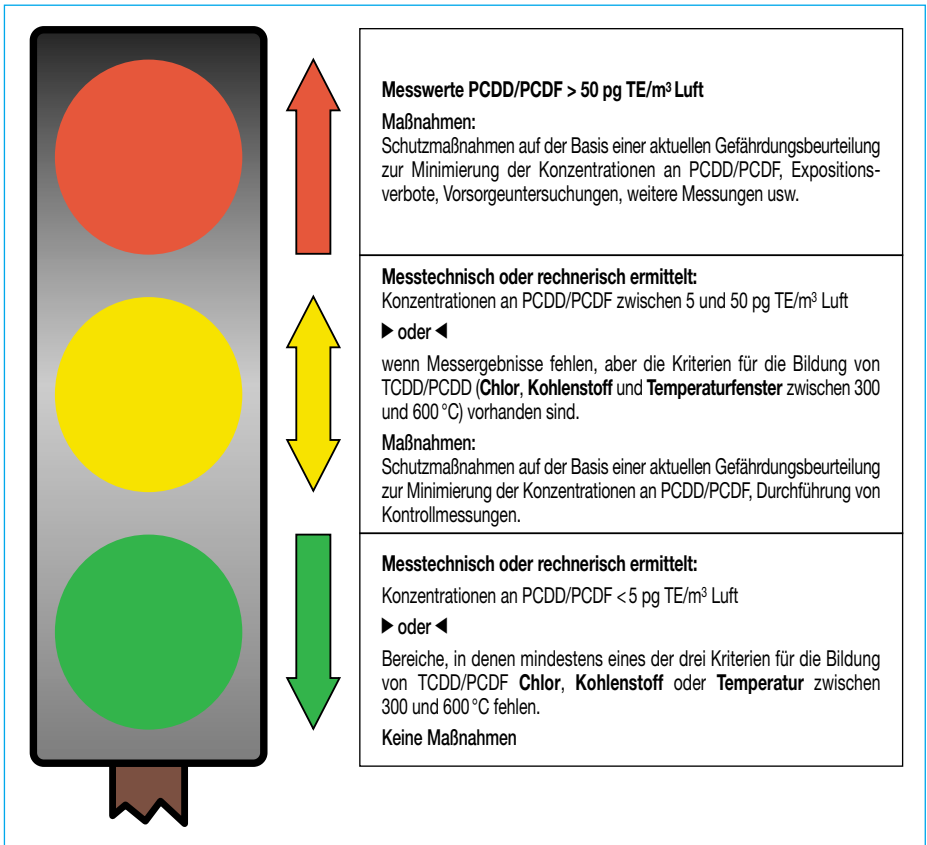
5 Abschätzung der Dioxingefährdung bei der Metallerzeugung und -bearbeitung

Die Abschätzung von Gefährdungen durch Dioxine in den nachfolgend beschriebenen Arbeitsbereichen erfolgt nach einem System, dem die Ampelfarben zugrunde gelegt wurden. Zur Bewertung der für die jeweiligen Arbeitsbereiche erhaltenen Messgröße (angegeben in pg TE/m^3 Luft) wird bis zur Festlegung eines neuen

Grenzwertes durch den AGS der zuletzt geltende Grenzwert von 50 pg/m^3 zugrunde gelegt (vgl. Abschnitt 1.3).

Berücksichtigung finden sämtliche in der Chemikalienverbots-Verordnung (vgl. Abschnitt 3) genannten polychlorierten Dibenzo-Dioxine und Dibenzo-Furane.

Bild 5-1: Einteilung der drei Bereiche (Ampelsystem)



Zur Gefährdungsbeurteilung werden folgende drei Bereiche definiert:

Grün

(keine Maßnahmen)

- Alle Messwerte unter 5 pg TE/m³ Luft.
- Bereiche, in denen rechnerisch der Wert von 5 pg TE/m³ nicht erreicht wird.
- Bereiche, in denen mindestens eines der drei Kriterien Chlor, Kohlenstoff oder Temperatur zwischen 300 und 600 °C fehlt.

Gelb

(Schutzmaßnahmen, Kontrollmessungen)

- Der messtechnische oder rechnerische Bereich liegt zwischen 5 und 50 pg TE/m³ Luft.
- Bereiche, in denen Messergebnisse fehlen, in denen aber Dioxine vermutet werden können/müssen (die Kriterien Chlor, Kohlenstoff und Temperaturfenster sind vorhanden).

Rot

(Schutzmaßnahmen, Expositionsverbote, PSA, weitere Messungen)

- Alle Bereiche mit Messergebnissen oberhalb von 50 pg TE/m³ Luft.

Ermittlung der Konzentration von Dioxinen und Furanen in der Luft von Arbeitsbereichen

1. PCDD/PCDF treten bei Raumtemperatur überwiegend an Stäuben angelagert auf. Im Verlauf der vollständigen Ablagerung von Stäuben und Rauchen werden sie dort eingebettet. Die Bestimmung der Konzentration von luftgetragenen Dioxinen und Furanen in der Luft von belasteten Arbeitsbereichen (**Rotbereich** ggf. **Gelbbereich**) erfolgt im E-Staub.

Entscheidend für die Staubmessung ist, dass im Arbeitsbereich keine thermischen Belastungen auftreten, z. B. Ofenbereich, Kesselhaus, Schweißen von belasteten Teilen usw., da PCDD/PCDF in der Nähe heißer Quellen auch dampfförmig auftreten.

2. Besteht der Verdacht auf das Vorliegen einer Belastung durch PCDD/PCDF in der Luft von Arbeitsbereichen (**Gelbbereich**), so kann der Arbeitgeber bei vorhandener Staubanalyse und unter Berücksichtigung des E-Staub-Grenzwertes von 10 mg/m³ Luft die Belastung rechnerisch abschätzen. Hierbei unterstellt man, dass der analytisch exakt ermittelte Dioxingehalt einer repräsentativen Materialprobe auf luftgetragene Stäube, also auf den E-Staub, 1:1 übertragbar ist.

Die folgenden Randbedingungen sind bei diesem vereinfachten Ermittlungs-

verfahren entsprechend der TRGS 557 [1] „Dioxine“ zu beachten:

- Das Analysengut muss repräsentativ für den über mehrere Arbeitsschichten auftretenden Staub sein.
- Das Analysengut muss in Bezug auf die Korngröße repräsentativ für den in der Luft am Arbeitsplatz vorkommenden Staub sein.
- Aus einer Arbeitsbereichsanalyse ist eine Aussage über die E-Staub-Belastung des Arbeitsbereiches vorhanden.
- Die Probenahme des Analysengutes erfolgt deutlich unter 100 °C, um den gasförmigen Bestandteilen die Kondensation zu ermöglichen.

Literatur

[1] Technische Regeln für Gefahrstoffe: (TRGS 557) „Dioxine (polyhalogenierte Dibenzo-p-Dioxine und Dibenzo-Furane)“, BArbBl. Heft 7/2002 S. 80

Sind diese Randbedingungen erfüllt, kann folgendes Rechenverfahren zur Abschätzung der Dioxinkonzentration in der Luft von Arbeitsbereichen angewendet werden:

| |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $C_D = C_{Mat} \cdot C_{E-Staub}$ |
| C_D = errechnete Dioxin/Furan (PCDD/PCDF)-Konzentration [$\mu\text{g TE}/\text{m}^3$] in der Luft im Arbeitsbereich |
| C_{Mat} = Dioxin/Furan-Konzentration im Analysengut [$\mu\text{g TE}/\text{mg}$] |
| $C_{E-Staub}$ = „E-Staubkonzentration“ im Arbeitsbereich [mg/m^3] |

Wenn nach der vorgenannten rechnerischen Abschätzung die PCDD/PCDF-Konzentration $C_D < 5 \mu\text{g TE}/\text{m}^3$ (1/10

Luftgrenzwert) beträgt, so wird dieser Bereich als nicht belastet angesehen.

Bei Konzentrationen $> 5 \mu\text{g TE}/\text{m}^3$ muss durch Raumlufmessungen die Einhaltung des Luftgrenzwertes nachgewiesen werden.

Zur Hilfestellung eine Übersicht zu den verwendeten Einheiten:

$$1 \text{ mg} = 1 \times 10^{-3} \text{ g}$$

$$1 \mu\text{g} = 1 \times 10^{-6} \text{ g}$$

$$1 \text{ ng} = 1 \times 10^{-9} \text{ g}$$

$$1 \text{ pg} = 1 \times 10^{-12} \text{ g}$$

PCDF/PCDD-Konzentrationen von Materialproben werden häufig in $\mu\text{g TE}/\text{kg}$ angegeben. Dies hat den Vorteil, dass der Analysenwert direkt in die Formel für C_{Mat} eingesetzt werden kann ($1 \mu\text{g TE}/\text{kg} = 1 \text{ ng TE}/\text{g} = 1 \text{ pg TE}/\text{mg}$).

Beispiel:

- PCDD/PCDF-Konzentration im Analysengut C_{Mat} beträgt $2,5 \mu\text{g TE}/\text{kg}$
- E-Staubkonzentration im Arbeitsbereich $C_{E-Staub}$ beträgt $5 \text{ mg}/\text{m}^3$

$$C_D = C_{Mat} \cdot C_{E-Staub}$$

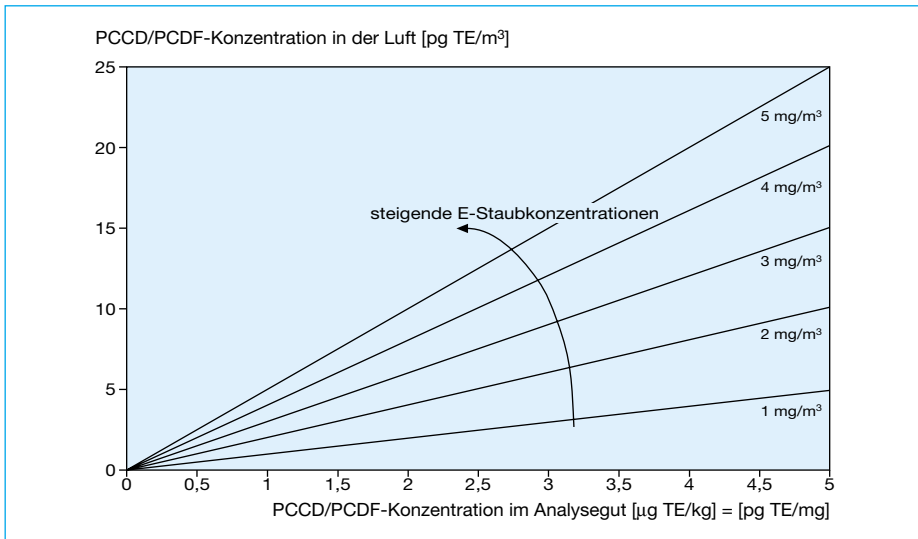
$$C_D = 2,5 \text{ pg}/\text{mg} \cdot 5 \text{ mg}/\text{m}^3$$

$$C_D = 12,5 \text{ pg}/\text{m}^3$$

Das Beispiel zeigt eine PCDD/PCDF-Konzentration C_D von $12,5 \text{ pg}/\text{m}^3$ im Arbeitsbereich (**Gelbbereich**). Dieser Bereich gilt als belasteter Bereich. Durch Raumlufmessungen muss die Einhaltung des TRK-Wertes nachgewiesen werden.

In Bild 5-2 auf Seite 32 wird das Rechenverfahren graphisch dargestellt.

Bild 5-2: Graphische Abschätzung der Dioxinkonzentration in der Luft bei Kenntnis der E-Staubkonzentration und des Dioxingehaltes in der Materialprobe



5.1 Erzeugung von Roheisen, Stahl und Ferrolegierungen

5.1.1 Vorbehandlung der Eisenerze

Eine „Vorbehandlung“ der Eisenerze erfolgt in der Sinteranlage. Sie ist ein Teil des Hochofenbetriebes. Dort wird als Vorstufe der Roheisenerzeugung Feinerz mit Koks und Kalk bei ca. 1 200 °C zusammengebacken und anschließend gebrochen. Zusätzlich werden bestimmte hochwertige Kreislaufstoffe aus dem Bereich der Eisen- und Stahlindustrie eingesetzt.

Hierbei handelt es sich je nach Genehmigung um Gichtgasstaub, ölfreien Zunder und Staub aus den Filtern der Sinteranlage

(über diese Filter wird die Abluft und die Raumluft der Sinteranlage geführt).

An folgenden Punkten einer ausgewählten Sinteranlage wurden Messungen der Dioxine und Furane in der Luft durchgeführt (Bild 5-3):

Bild 5-3: Dioxin- und Furan-Messungen an einer Sinteranlage

| Messort | Anzahl |
|---------------------------------------------|--------|
| Außenluft an der dem Wind zugewandten Seite | 1 |
| Leitwarten | 2 |
| Sinterband Ofenbühne | 4 |
| Sinterband Stachelbrecher | 1 |
| Filteranlage | 1 |

Die Messorte in der Sinteranlage sind nach Dauerarbeitsplätzen (Leitwarten) und vorübergehenden Arbeitsplätzen zu unterscheiden.

Arbeitsplätze, an denen sich Mitarbeiter nur bei Wartung und Reparatur aufhalten, befinden sich im Elektrofilter und auf der Ofenbühne.

Dort laufen zwei Sinterbänder. An diesen befindet sich an einem Ende der Ofen, mit dem der Sinter gezündet wird und am anderen Ende der Stachelbrecher, in dem der zusammengebackene Sinter zerkleinert wird.

Bei den Messungen stand jeweils ein Band wegen Reparaturarbeiten still.

Die Messpunkte bei der ersten Messkampagne befanden sich neben dem stehenden Band und am Stachelbrecher. Aufgrund der Höhe des Messwertes am Sinterband erfolgte dort eine Wiederholungsmessung. Dazu wurden drei Messpunkte am Sinterband festgelegt:

1. Anfang des stehenden Sinterbandes
2. Ende des stehenden Sinterbandes
3. zwischen den beiden Sinterbändern

Zusätzlich wurde an der Sinteranlage zum Vergleich eine Außenluftmessung an der dem Wind zugewandten Seite durchgeführt.

Bild 5-4 zeigt die Messwerte in einer Tabelle. Die Berechnung der Werte erfolgte nach dem TE-Wert-Konzept (NATO/CCMS).

Bild 5-4: Messwerte in der Luft an Arbeitsplätzen

| Ort der Messung | Bereich | Messwerte (µg TE/m³) |
|------------------------------------------------|---------|----------------------|
| Sinteranlage (1. Messserie) | | |
| Außenluft (dem Wind zugewandte Seite) | grün | 0,23 |
| Leitwarte (Sinterband) | grün | 0,65 |
| Leitwarte (Verladung) | grün | 0,18 |
| Sinterband (Ofenbühne) | gelb | 11,08 |
| Sinterband (Stachelbrecher) | grün | 3,43 |
| Elektrofilter | gelb | 9,22 |
| Sinteranlage (2. Messserie) | | |
| Sinterband (Anfang) | gelb | 5,01 |
| Sinterband (Ende) | grün | 4,45 |
| Sinterband (zwischen den beiden Sinterbändern) | gelb | 5,27 |

In der Sinteranlage wurden an den Dauerarbeitsplätzen (Leitwarten) nur sehr geringe Konzentrationen an Dioxinen und Furanen gefunden, die teilweise der Außenluftbelastung entsprechen.

Bei der Leitwarte „Verladung“ entspricht die Kongenerenverteilung der der Außenluft.

Bei der Leitwarte „Sinterband“ ist eine Kombination der Kongenerenmuster von Außenluft und Ofenbühne zu finden. Dort wurde nach der Messung die raumlufttechnische Anlage überprüft und umgebaut. Ein weiterer Handlungsbedarf bezüglich Arbeitsschutzmaßnahmen ist für die Dauerarbeitsplätze nicht gegeben.

Für die Arbeitsplätze im Elektrofilter ist die Situation durch eine Messung nicht zu klären.

Die Messung hat aber gezeigt, dass der Anteil der dampfförmigen Dioxine und Furane unter den am Tag der Messung vorherrschenden Bedingungen (kalter Filter) vernachlässigbar ist.

Technische Maßnahmen zum Schutz der Arbeitnehmer sind nicht realisierbar, und da es sich nicht um einen Dauerarbeitsplatz handelt, sind persönliche Schutzausrüstungen akzeptabel. Die Mitarbeiter tragen bei Reparaturen im Filter P2-Masken und Einwegschutzanzüge, die aufgrund der ohnehin hohen Staubbelastung von den Arbeitnehmern problemlos akzeptiert werden. Durch die Betriebsanweisung wurde sicherge-

stellt, dass der Filter erst nach Abkühlung betreten wird.

Der zweite Bereich mit temporären Arbeitsplätzen, wo sich Mitarbeiter nur zur Wartung und Reparatur aufhalten, ist die Ofenbühne.

Die Messwerte am stehenden Band verursachten zunächst einige Erklärungsprobleme, aber aufgrund der Luftströmungen auf der Ofenbühne lassen sie sich erklären.

Das in Betrieb befindliche Sinterband wird nach Abwurf des Sinters umgelenkt und läuft dann unter dem beladenen Teil zurück. Da der unbeladene Teil noch sehr heiß ist, entsteht ein sehr starker thermischer Auftrieb, der schon ca. 30 cm über der Sinteroberfläche die nach unten gerichtete Ansaugung überwiegt und somit Staub, Dioxine und Furane durch die Halle trägt.

Die Werte am Stachelbrecher sollten aufgrund der dort vorliegenden E-Staubkonzentration ($20,76 \text{ mg/m}^3$ bei der Reparatur) höher sein. Das deutet darauf hin, dass die Exposition gegenüber Dioxinen und Furanen nicht so sehr aufgrund der am Stachelbrecher anhaftenden Stäube, sondern eher durch das benachbarte noch laufende Sinterband bestimmt wird. Da der Stachelbrecher sich unterhalb der Ebene der Sinterbänder befindet und die Dioxine und Furane sich mit dem Thermikstrom eher aufwärts bewegen, ist der niedrigere Wert erklärbar.

5.1.2 Roheisenerzeugung und -behandlung

Ein Hochofen erzeugt mit einem Möller aus Sinter, Pellets und Zuschlägen, die für eine richtige Zusammensetzung der Schlacke und Basizität sorgen, das Roheisen.

Als Reduktionsmittel für das Eisenerz dienen Koks, Kleinkoks, Öl und in einigen Hochöfen versuchsweise Kunststoffabfälle aus dem dualen System.

Im weitesten Sinne ist Eisenerz nichts anderes als oxidiertes Eisen, im alltäglichen Leben einfach als Rost bezeichnet. Im Hochofen wird das Eisenerz unter Einblasen von Heißwind mit Temperaturen bis 1350 °C zu Eisen reduziert.

Genauer: Es wird durch die Reduktionsmittel vom Sauerstoff getrennt, geschmolzen und kann letztlich als flüssiges Roheisen durch das Abstichloch den Hochofen verlassen.

Die im Eisenerz enthaltenen Gesteins- bzw. Mineralanteile werden ebenfalls geschmolzen und als Schlacke vom Roheisen getrennt.

Bild 5-5: Messorte und Messwerte aus der Gießhalle Hochofen

| Messort | Bereich | Messwert (µg TE/m³) |
|------------------|---------|---------------------|
| Abstich | grün | 0,072 |
| Roheisenübergabe | grün | 0,054 |
| Steuerstand | grün | 0,071 |

Die bei der Reduktion des Eisenoxids zu Eisen ablaufenden Reaktionen sind kompliziert und überlagern sich gegenseitig. Daher wird hier nicht darauf eingegangen.

Die beim Abstich der Hochöfen in den Gießhallen entstehenden Gase werden durch effektiv arbeitende Entstaubungsanlagen abgesaugt und gereinigt.

Luftproben wurden in der Gießhalle eines Hochofens an drei Stellen genommen.

5.1.3 Stahlerzeugung

5.1.3.1 Blasstahlerzeugung

Bei der Oxygenstahlerzeugung, üblich ist heute das so genannte Sauerstoffaufblasverfahren (LD-Verfahren), kommt in einem Konverter (metallurgisches Gefäß) im Hochofen erzeugtes Roheisen und Schrott zum Einsatz (Bild 5-6).

Bild 5-6: LD-Konverter während des Frischprozesses



Über eine Lanze wird Sauerstoff eingeblasen, um die im Roheisen und Schrott enthaltenen unerwünschten Begleitelemente durch den Oxidationsprozess herauszubrennen.

Bei der Stahlerzeugung wird dieser Prozess als „Frischen“ bezeichnet.

Der zugegebene Schrott kann eine mögliche Dioxinquelle darstellen, wenn er organische Anhaftungen (z. B. Lacke, Fette) enthält.

Dioxinmessungen der VMBG in verschiedenen Oxygenstahlwerken zeigten, dass bei bestimmungsgemäßem Betrieb in den Arbeitsbereichen keine Gefährdungen durch Dioxine auftreten (Messwert < 0,5 pg TE/m³ Luft → Bereich: **grün**).

5.1.3.2 Elektrostahlerzeugung

Elektrostahl wird in der Regel in Elektrolichtbogenöfen (Anteil ca. 90 %) erzeugt. Hierbei wird Stahlschrott mittels elektrischer Energie aufgeschmolzen.

Durch organische Bestandteile im Schrott (z. B. Lacke, Fette) können Dioxine während des thermischen Prozesses gebildet werden.

In modernen Elektrolichtbogenöfen werden so genannte „Dioxin-Quenchen“ eingesetzt, die eine Bildung von Dioxinen im Abgasstrom unterdrücken (Bereich: **grün**).

In Elektrostahlwerken ohne Maßnahmen zur Dioxinemissionsminderung kann beim Einsatz von organisch verunreinigten Schrotten eine erhöhte PCDD/PCDF-Emission nicht ausgeschlossen werden. Ein Augenmerk sollte hierbei insbesondere auf Elektrolichtbogenöfen mit Schrottvorwärmung gerichtet werden (Bereich: **gelb**).

5.1.3.3 Sekundärmetallurgie

Bei der Nachbehandlung von Stahl, der so genannten Sekundärmetallurgie, wird der im Oxygen- oder Elektrostahlwerk erzeugte Rohstahl

- feinlegiert,
- homogenisiert,
- entgast und

auf die Gießtemperatur eingestellt (aufgeheizt).

Bei diesen sekundärmetallurgischen Verfahren fehlen die Kriterien für die Bildung von PCDD/PCDF (Bereich: **grün**).

Bild 5-7: Einstufung von Verfahren der Stahlerzeugung und Sekundärmetallurgie

| Verfahren | Bereich |
|-----------------------------------------------------|-------------|
| Blasstahlerzeugung | grün |
| Elektrostahlerzeugung nach dem Stand der Technik | grün |
| Elektrostahlerzeugung ohne Dioxinemissionsminderung | gelb |
| Sekundärmetallurgie | grün |

5.2 Spanende und spanlose Formgebung von Stahl und Eisenlegierungen

5.2.1 Einsatz von nicht wassergemischten Kühlschmierstoffen

Bei der spanenden und spanlosen Formgebung von Stahl und Eisenlegierungen kommen heute immer noch Kühlschmierstoffe (KSS) mit Chlorparaffinen als EP-Additive zum Einsatz (insbesondere bei der Bearbeitung von Edelstählen). Es handelt sich bei den Bearbeitungsprozessen z. B. um das Kaltwalzen, Ziehen oder Bohren. Nach Auskunft der herstellenden Industrie werden in Deutschland hierbei mehrere 100 t Chlorparaffine pro Jahr verbraucht.

Im Labor wurde die thermische Zersetzung von chlorparaffinhaltigen Kühlschmierstoffen (bis 800 °C) – mit und ohne Zusatz von Metallspänen – durchgeführt. Dabei bestätigte sich der katalytische Einfluss der Metallspäne auf die Dioxinbildung, die sich unter gleichen Bedingungen auf das Vielfache erhöhte.

Eine Analyse von gebrauchten Ölen mit längeren Standzeiten in der Bearbeitungsmaschine deutete dagegen nicht auf eine nennenswerte Dioxinbildung hin. Die analysierten Einsatzprodukte – wie auch Ergebnisse aus der thermischen Belastung ohne Spänezusatz – zeigen, dass die Zubereitungen in der Regel nicht als krebserzeugend einzustufen sind.

Jedoch zeigen auch die Pyrolyseversuche mit Metallspänen, dass sich bei

bestimmten Produkten unter bestimmten Bedingungen PCDD/PCDF im Öl in Konzentrationen anreichern, die zur Kennzeichnung „krebserzeugend“ führen würde. Die Einhaltung des Luftgrenzwertes von 50 pg TE/m³ ist mit den gefundenen Konzentrationen im Öl (max. 21,5 µg TE/kg) und dem Erreichen des Grenzwertes für Kühlschmierstoffe (10 mg/m³) möglicherweise nicht gewährleistet. Deshalb erhalten solche Arbeitsbereiche die Einstufung Bereich **gelb**, wenn chlorparaffinhaltige Kühlschmier- oder Umformhilfsstoffe zum Einsatz kommen.

Es ist deshalb ratsam, Alternativprodukte mit chlorparaffinfreien EP-Zusätzen zu verwenden. Nach Auskunft der herstellenden Industrie ist es durchaus möglich, die chlorparaffinhaltigen EP-Additive, die im Temperaturbereich von ca. 200 bis 400 °C besonders wirksam sind, durch andere Additive zu ersetzen.

In solchen Fällen erhält der Arbeitsbereich die Einstufung Bereich **grün**.

Der Einsatz von kurzkettigen Chlorparaffinen (C 10–C 13) ist in Konzentrationen über 1 % im Endprodukt verboten (siehe GefStoffV und ChemVerbotsV).

Bild 5-8: Einstufung von nicht wassergemischten Kühlschmierstoffen

| Nicht wassergemischte Kühlschmierstoffe | Bereich |
|-----------------------------------------|-------------|
| Kühlschmierstoffe mit Chlorparaffinen | gelb |
| Chlorfreie Kühlschmierstoffe | grün |

5.2.2 Einsatz der Minimalmengenschmierung bei der spanenden und spanlosen Formgebung von Edelstählen

Als Alternative zur herkömmlichen Kühlschmierung kommt in den letzten Jahren die Minimalmengenschmierung (MMS) vermehrt zur Anwendung.

Im Gegensatz zur konventionellen Überflutungsschmierung bei der Nassbearbeitung zeichnet sich die Minimalmengenschmierung durch eine enorme Verbrauchsreduzierung der eingesetzten Schmierstoffe aus. Eine gezielte Zufuhr des Schmierstoffes von außen bzw. durch das Spindelsystem der Maschine unmittelbar an die Wirkstelle bewirkt eine Schmierung der Reibstellen zwischen Werkzeug, Werkstück und Span. Je nach Zerspanverfahren, zu zerspanendem Material und den gewählten Einstellparametern beträgt die Schmierstoffmenge bei optimal eingestellten Systemen deutlich weniger als 50 ml pro Prozessstunde.

Gegenüber der Nassbearbeitung wird bei der MMS-Bearbeitung aufgrund der sehr geringen Schmierstoffmenge neben der Einsparung an Kosten für Wartung, Pflege, Lagerung und Entsorgung eine deutliche Verringerung des hautschädigenden Potenziales erreicht.

Für die emissionsarme Metallbearbeitung mit Minimalmengenschmierung ist die Auswahl des Schmierstoffes von entscheidender Bedeutung. Zur Mini-

mierung von Emissionen sollen Schmierstoffe mit toxikologischer und dermatologischer Unbedenklichkeit, mit möglichst gutem Schmiervermögen und hoher thermischer Belastbarkeit eingesetzt werden.

In der Praxis haben sich synthetische Esteröle und Fettalkohole mit niedrigem Verdampfungsverhalten, toxikologischer Unbedenklichkeit und einem hohen Flammpunkt besonders bewährt.

Als Richtwerte zur Auswahl eines emissionsarmen Schmierstoffes [10] haben sich insbesondere der Flammpunkt (DIN ISO 2592) sowie der Verdampfungsverlust nach Noack 250 °C (DIN 51 581-1) bewährt. Der Schmierstoff sollte einen Flammpunkt von mindestens 150 °C, einen Verdampfungsverlust bei 250 °C von maximal 65 % sowie eine Viskosität bei 40 °C von > 10 mm²/s aufweisen.

Für den Einsatz der Minimalmengenschmierung ungeeignet sind Schmierstoffe mit organischen chlor- oder zinkhaltigen Additiven. Weiterhin sollte generell auf Schmierstoffe, welche im Sicherheitsdatenblatt mit einem Gefahrensymbol kennzeichnungspflichtig sind, verzichtet werden. Arbeitsbereiche, in denen diese Kriterien erfüllt sind, erhalten die Einstufung Bereich **grün**.

Weitere Hinweise zur emissionsarmen Metallbearbeitung finden sich in der BG/BGIA-Empfehlung „Einsatz der Minimalmengenschmierung bei der Metallzerspanung“.

5.3 Erzeugung und Bearbeitung von Nichteisenmetallen (NE-Metalle)

5.3.1 Edelmetallrecycling und Sekundärerzeugung von Edelmetallen

Aus dem Bereich des Edelmetallrecyclings sind drei Werte bekannt. Alle drei liegen im „grünen Bereich“ zwischen 1,7 und 4,2 $\mu\text{g TE}/\text{m}^3$, aus der Bemusterung, dem Treibkonverter und dem Elektroofen. In allen drei Fällen handelt es sich um die Bearbeitung von Sekundärmaterialien, was den Schluss zulässt, dass solche Anlagen alle im „grünen Bereich“ arbeiten.

In einer Sekundärhütte werden bleihaltige Materialien verascht. In den Jahren 1999 und 2000 sind wesentliche Maßnahmen zur Reduzierung der Atemluftbelastung durchgeführt worden, was zu einer Reduzierung von 33,4 $\mu\text{g TE}/\text{m}^3$ Luft auf zuletzt maximal 4,3 $\mu\text{g TE}/\text{m}^3$ Luft geführt hat. Durch diese technischen Maßnahmen ist es gelungen, den Betrieb aus dem „gelben Bereich“ in den „grünen Bereich“ zu überführen.

Der Wareneinsatz (Recyclingmaterial) im Bereich Edelmetallrecycling kann aus ausgedienten Erzeugnissen der Elektrotechnik bestehen, aus Feil- und Schleifspänen und Schleifstaub, aus Hydroxidschlamm, aus Kehrlicht, aus Filmen sowie aus Papieren, Textilien und Schuhen, die mit Edelmetallen behaftet sind. Als Zuschlagstoffe sind Sand, Glas, Soda

und Kohlenstaub üblich. Vor dem eigentlichen Schmelzprozess werden Anhaftungen und Beimengungen aus organischem Material durch Veraschung bei 400 bis 600 °C entfernt.

Der Staub der Rauch- und Abgase der Veraschungs- und Schmelzöfen und der Staub der Absaugluft aus verschiedenen Absaugstellen in der Schmelzerei und Gießerei werden in einem Luftreinigungssystem abgeschieden und in offene Fässer ausgetragen.

Bild 5-9: Messergebnisse und Einstufung Edelmetallrecycling

| Verfahren | Messergebnisse ($\mu\text{g TE}/\text{m}^3$) | Bereich |
|---------------------|------------------------------------------------|---------|
| Edelmetallrecycling | 1,7–4,2 | grün |

5.3.2 Sekundärerzeugung von Magnesium

Einschmelzen von Magnesium-Recycling-Material (z. B. aus Angüssen, Krätze) an den Schmelzöfen, Arbeitsbereich Ofenbühne

Die Kesselöfen werden bei Schmelztemperaturen zwischen ca. 680 und 750 °C elektrisch betrieben. Als Kombi- oder Raffinationssalze werden Salzgemische aus Kaliumchlorid, Natriumchlorid, Magnesiumchlorid, Magnesiumoxid und Calciumfluorid eingesetzt. Zur Reinigung der Schmelze wird mit Stickstoff ge-

blasen, wobei in erster Linie Magnesiumnitrid und anschließend durch Hydrolyse Ammoniak entsteht.

Organische Komponenten, die zur Dioxinbildung führen könnten, sind von untergeordneter Bedeutung. Etwa 95 % des eingesetzten Materials sind nicht lackiert, öl- und fettfrei.

Da in der Ofenabluft Dioxine nachgewiesen wurden, wurde beschlossen, die Raumluft dieses Arbeitsbereiches auf Dioxinbelastung zu überprüfen.

Arbeitsbereich Gießöfen

Diese elektrisch beheizten Öfen dienen zur Warmhaltung der Schmelze bei ca. 660 bis 690 °C. Zur Verhinderung der Oxidation der Schmelze wird unter Schutzgas gearbeitet. Aufgrund dieser Verfahrensbedingungen und der eingesetzten chlorfreien Bornitrid-Schlichte ist eine Dioxinbestimmung in diesem Arbeitsbereich nicht erforderlich.

Arbeitsbereich der Abgasreinigung

Zur Reinigung der Abgase werden Additive eingesetzt, die zu 95 % aus Kalkhydrat und zu 5 % aus Koks bestehen. Der hierbei anfallende Filterstaub und die o. g. Additive enthalten Dioxine und Furane (PCDD und PCDF) in geringen Mengen. Der regelmäßige Abtransport dieses Additiv-Filterstaubgemisches erfolgt über Lkw im Freien und ohne direkte Exposition von Mitarbeitern.

Lediglich bei den alljährlichen Wartungs- und Reinigungsarbeiten sind Personen gegen o. g. Additiv-Filterstaubgemisch exponiert. Bei diesen Tätigkeiten müssen mindestens P2-Masken und ein geeigneter Einwegoverall getragen werden (siehe Abschnitt 6).

Bild 5-10: Messergebnisse und Einstufung Sekundärerzeugung von Magnesium

| Arbeitsbereich | Messergebnisse (pg TE/m ³) | Bereich |
|------------------------|----------------------------------------|---------|
| Schmelzofen, Ofenbühne | 2,26 | grün |
| Halle | 0,76 | grün |

5.3.3 Sekundärerzeugung von Aluminium

In einem thermischen Prozess (Schmelzvorgang) werden Aluminiumschrotte in verschiedenster Form in wiederverwertbares Aluminium und Aluminiumlegierungen überführt. Zum Einsatz kommen Späne, stückiges Material (Bleche, Profile, Schredder, Gussteile, Kreislaufmaterial aus dem Druckgussbereich, Steiger, Angüsse, Rohre, Drähte, Folien usw.) und Mahlgut von Krätzmöhlen und Schlackenaufbereitungsanlagen.

Die Späne sind in den meisten Fällen mit Kühlschmierstoffen behaftet, die vor dem Einschmelzprozess durch thermische – das ist die Regel – oder durch physikalische Behandlung entfernt werden müssen. Die stückigen Materia-

lien können lackiert oder unlackiert, sie können auch mit Kunststoff, Gummi oder Ölen behaftet sein.

Beim Aluminiumrecycling im Trommelofen (drehbarer Ofen) werden die Abdecksalze Natriumchlorid und Kaliumchlorid in größerer Menge zuchargiert, um Sauerstoff von flüssigem Aluminium fernzuhalten und zur Bindung von Verunreinigungen.

Die Wiedergewinnung von Aluminium aus Schrott erfolgt in allen Betrieben nach der prinzipiell gleichen Methode. Zur Bindung saurer Bestandteile findet häufig eine Eindüsung von Kalk in die Rauchgasführung statt, um damit die Schornsteinemissionen an Dioxinen und Furanen so gering wie möglich zu halten. Dies führt allerdings dazu, dass die Konzentrationen an Dioxinen und Furanen im Filterstaub nicht mit denen des Staubes der Schmelzhalle identisch sein können.

Um die Transportwege zwischen den einzelnen Fertigungsschritten möglichst gering zu halten, sind in der Schmelzhalle neben den Schmelzöfen (Trommelöfen) noch Konverter und Gießplätze untergebracht. Häufig werden im vorderen Teil der Halle die Rohstoffe gelagert, im mittleren Hallenbereich befinden sich Trommelschmelzöfen, danach folgen die Konverter und schließlich die Gießplätze. Der hintere Hallenbereich dient der Lagerung und dem Versand der recycelten Metalle. Das Schmelzen der Aluminiumschrotte erfolgt in Trommelschmelzöfen und das Auflegieren und die Feinreini-

gung der Schmelze werden in Konvertern durchgeführt. Dabei ergibt sich folgender Arbeitsablauf:

- Sollen Aluminiumspäne recycelt werden, die mit Kühlschmierstoffen behaftet sind, müssen diese vorher weitestgehend von diesen Anhaftungen befreit werden. In den häufigsten Fällen wird dies durch eine thermische Behandlung der Späne in einem Drehtrommelofen erreicht. Hierzu wandern die Späne kontinuierlich durch den erhitzten Drehtrommelofen, wobei das Wasser verdampft und die Öle verbrennen.
- Füllen der Trommelöfen mit Aluminiumschrott und Salz (bestehend aus 66 % Natriumchlorid und 34 % Kaliumchlorid). Die Befüllzeit des Ofens ist von Betrieb zu Betrieb unterschiedlich. Sie kann relativ schnell erfolgen oder sich über die gesamte Ofenreisezeit erstrecken.

Unter der Ofenreisezeit wird die Zeitspanne verstanden, die zwischen der ersten Befüllung des Schmelzofens und dem Beginn der zweiten verstreicht. In dieser Zeit werden die Einsatzmaterialien in den Ofen gegeben, von Zeit zu Zeit wird die Schmelze manuell oder mit Hilfe eines entsprechend ausgestatteten Gabelstaplers und eines langen Rührstabes durchmischt, in gewissen Zeitabständen die oben auf der Schmelze aufschwimmende Schlacke manuell mit einem Schaber abgezogen, der Schmelze werden Proben entnommen, die Schmelze wird in untergestellte Behältnisse oder in Schmelz-

rinnen abgestochen und schließlich die Schlacke abgelassen. Die Schmelzdauer bei einer Temperatur von 700 bis 800 °C liegt bei sechs oder mehr Stunden.

- Je nach der gewünschten Legierungsart werden Silicium, Kupfer, Nickel und andere Metalle der Schmelze zugesetzt. Das kann im Trommelschmelzofen oder im Konverter geschehen. In der Regel wird die Legierungsfeineinstellung im Konverter vorgenommen.
- Die Überführung der Schmelze vom Schmelztrommelofen in den Konverter kann über Schmelzrinnen oder mittels Gießpfannen erfolgen.
- Auflegieren der Schmelze im Konverter mit Kupfer, Magnesium, Titan- bzw. Manganvorlegierungen bei 750 bis 900 °C.
- Reinigen der Schmelze im Konverter durch Einblasen von Stickstoff und Chlor.
- Abgießen der Schmelze aus dem Konverter in barren- oder masselförmige Gussformen.
- Leeren der Gussformen und Stapeln der Barren und Masseln auf Paletten.

Messorte und Expositionsverhältnisse

In acht Betrieben wurden an 20 Messstellen 23 Luftproben gezogen. Daraus resultierten 22 Summenmesswerte. Von vier Luftproben wurden die partikelgebundenen und die in der Dampfphase

auftretenden Dioxine und Furane separat ermittelt. Gemessen wurde im Bereich der Trommelschmelzöfen, der Spänetrocknung, der Krätze- und Schlacken-aufbereitung (Mahlwerke), der Filterstaub-abfüllanlagen und in nicht besonders exponierten Bereichen der Halle.

Zur Expositionsdauer in den einzelnen Bereichen siehe Bild 5-11.

Bild 5-11: Expositionsdauer gegenüber PCDD/PCDF beim Aluminiumrecycling

| Ort der Tätigkeit | mögliche Expositionsdauer (h) | |
|--------------------------------|-------------------------------|---------|
| | minimal | maximal |
| Schmelzofen | 4 | Schicht |
| Spänetrocknung | 2 | 4 |
| Krätze-/Schlacken-aufarbeitung | 2 | 4 |
| Filterstaubabfüllung | 0,5 | 4 |
| Hallenluft | Schichtlänge | |

Der Schmelz- und Gießbetrieb erfolgt in der Regel dreischichtig, wobei an jedem Ofen und an jedem Konverter je ein Werker tätig ist. Die Trommelschmelzöfen und die Konverter sind an anlagenbezogenen Absaugungen mit einer Absaugleistung von 30 000 m³/h und mehr angeschlossen. Über der Chargieröffnung der Trommelschmelzöfen sind Absaugtrichter installiert. Für die Arbeitsplätze ist eine natürliche Be- und Entlüftung durch geöffnete Tore, Türen und Fenster gegeben. Sie werden durch die technische Absaugung an den Schmelzöfen unterstützt.

Trommelschmelzofen

- Befüllung des Trommelschmelzofens mit Aluminiumschrott und Salz mittels einer Chargiereinrichtung. Bei der Chargiereinrichtung handelt es sich um eine bewegliche schienengeführte Schüttelwanne, in die Einsatzmaterialien mit einem Gabelstapler eingebracht werden. Über der Chargieröffnung der Trommelschmelzöfen sind Absaugtrichter installiert.
- Überwachung des Schmelzprozesses.
- Das Abziehen der Schlacke auf der Aluminiumschmelze kann mit einem langstieligen Schaber entweder manuell oder mittels eines entsprechend ausgerüsteten Gabelstaplers erfolgen.
- Durchrühren der Schmelze mit einem langen Stab manuell oder mit einem Gabelstapler.
- Anfertigen einer Schmelzprobe zur Laborkontrolle.
- Abstich der Schmelze in untergestellte Gefäße oder in eine Gießrinne.
- Überführung der Schmelze in den Konverter.

Die Schmelzofenbediener sind erhöhten Raumlufttemperaturen ausgesetzt. In diesem Bereich ist davon auszugehen, dass der Anteil der dampfförmig auftretenden Dioxine und Furane nicht zu vernachlässigen ist.

Konverter

- Befüllung des Konverters mit der Aluminiumschmelze des Trommelschmelzofens.

- Zusetzen der erforderlichen Legierungsbestandteile.
- Reinigen der Schmelze durch Einblasen von Stickstoff und Chlor.
- Abziehen der Krätze von der Oberfläche der Schmelze manuell mit einem langstieligen Schaber.
- Entnahme einer Schmelzprobe zur Laborkontrolle.
- Abstich der Schmelze.
- Gießen der Schmelze in Barren oder Masseln.

Spänetrocknung

Im Bereich der Spänetrocknung ist von einer erhöhten Raumlufttemperatur auszugehen, die allerdings unter der des Schmelzofenbereichs liegt. Gleichzeitig ist die Aufenthaltsdauer der Mitarbeiter im Bereich der Spänetrocknung deutlich geringer als im Bereich der Trommelschmelzöfen.

Aufarbeitung von Krätze und Schlacke

Beim Zerkleinern und Mahlen der Krätze und Schlackenbrocken kommt es insbesondere bei älteren Anlagen zu einer starken bzw. deutlichen Staubentwicklung, welche die Hallenluft sichtbar belastet. Erfolgt die Zerkleinerung im Nassverfahren, ist keine Staubentwicklung zu verzeichnen.

Filterstaubabfüllanlage

Üblicherweise werden die Filterstäube direkt in Big-Bags abgefüllt. Unter die

Filterstaubsammeltrichter hängt man Säcke (Big-Bags). Wenn ein Sack gefüllt ist, wird der Trichter abgeschiebert, der Sack abgenommen, zugebunden und zur Entsorgung bereitgestellt. Ein leerer Sack ist anzuhängen und der Trichter zu öffnen.

Der Filterstaub kann aber auch zunächst in einem Staubsilo gesammelt werden, um diesen von Zeit zu Zeit diskontinuierlich in Big-Bags abzufüllen. Hierzu wird der Filterstaub über eine Austragsschnecke und ein langes Rohr an untergestellte Big-Bags transportiert. Während dieser Zeit steht ein Mitarbeiter in unmittelbarer Nähe, um den Vorgang zu steuern und zu überwachen. Er hat auch die gefüllten Säcke abzubinden und zur Entsorgung bereitzustellen. Für die Entleerung eines Silos werden zwei und mehr Stunden benötigt.

Im Bereich der Filterstaubabfüllanlagen halten sich die Beschäftigten üblicherweise nur kurzzeitig auf, um die Anlage zu kontrollieren oder gefüllte Big-Bags durch leere zu ersetzen.

Hallengrundlast (Raumluft)

Um die Hintergrundbelastung in den Hallen zu erfassen, wurden auch an nicht besonders exponierten Stellen Raumluftmessungen vorgenommen.

Messwerte

Die Ergebnisse sind in Bild 5-12 zusammengefasst.

Diskussion der Messwerte

In der Regel sind die Dioxine und Furane an Partikel gebunden. Es gibt jedoch auch Ausnahmen, in denen der dampfförmig vorliegende Anteil der Dioxine und Furane bis zu 30 % an der Gesamtkonzentration ausmachen kann. Damit ist insbesondere in Bereichen mit erhöhter Temperatur zu rechnen.

In der Tabelle im Bild 5-12 sind die Dioxinbelastungen in den verschiedenen Arbeitsbereichen dargestellt.

Bild 5-12: Messwerte Recycling von Aluminiumlegierungen (in pg TE/m³)

| Arbeitsbereiche | Mittelwert | Wertebereich | Bereich |
|----------------------|------------|--------------|---------|
| Krätzeaufbereitung | 3,1 | 1,3–4,7 | grün |
| Spänetrocknung | 10,8 | 1,0–22,8 | gelb |
| Schmelzöfen | 15,7 | 1,0–38,0 | gelb |
| Raumluft | 31,0 | 10,53–51,1*) | gelb |
| Filterstaubabfüllung | 3,4 | 1,0–6,0 | grün |

*) Extremwert durch ungünstige Luftbewegung

Bis auf eine Ausnahme liegen alle ermittelten Werte unter dem zuletzt geltenden Grenzwert von 50 pg TE/m³ (vgl. Abschnitt 1.3).

Die Arbeitsbereiche Krätzeaufbereitung, Filterstaubabfüllung und sonstige Bereiche können als unbelastet im Sinne einer Dioxinexposition angesehen werden. Die Bereiche Spänetrocknung, Schmelzöfen und gewisse allgemeine Bereiche in der Schmelzhalle, z. B. Verkehrswege, sind im Durchschnitt mäßig belastet.

Fazit

Beim Recyceln von Aluminium muss mit der Dioxin- und Furanbildung gerechnet werden. Die Konzentrationen können bis zum halben Grenzwert, in Einzelfällen auch darüber, gehen. Die höchsten Werte werden am Trommelofen und an der Spänetrocknungsanlage gefunden. Demgegenüber sind die Expositionen bei der Krätze- bzw. Schlackenaufbereitung und Filterstaubabfüllung deutlich geringer.

Besonders zu beachten sind die Raumluftmessungen. Sie zeigen deutlich, dass auch an nicht besonders exponierten Stellen beachtliche Dioxin- und Furan-konzentrationen auftreten können.

5.3.4 Sekundärerzeugung von Bleilegierungen

Ausschmelzen von Blei aus Schrotten

Um das Blei von höher schmelzenden Metallschrotten abzutrennen, wird der Schrott in Kesseln über den Schmelzpunkt von Blei (327 °C) erwärmt, und zwar auf etwa 400 °C. Bei dieser Temperatur schmelzen die Kupferschrotte noch nicht und können mit langstieligen Siebpfannen der Schmelze entnommen werden.

Schmelzbetrieb in Drehtrommelöfen

Die Schmelzanlage besteht aus Drehtrommelöfen. Die Kapazität der Öfen kann je nach Einsatzmaterial stark schwanken und beträgt zwischen 20 und 40 Tonnen.

Es werden Blei und Bleilegierungen aus bleihaltigen Schrotten (Altbatterien, Pb-Aschen, Pb-Krätzen) eingesetzt. In den Drehtrommelöfen wird Rohblei mit einem Bleigehalt von ca. 95 % und ca. 3 % Antimon sowie Cadmium- und Zinkverunreinigungen hergestellt. Die Weiterverarbeitung des Rohbleis erfolgt in Kesselöfen.

Drehtrommelöfen können komplett eingehaust sein. Die Beladung erfolgt über eine Chargiermaschine. Die Ofenreisezeit hängt stark vom eingesetzten Material ab und liegt bei 8 bis 20 Stunden. Die Einsatzstoffe werden nach und nach zugegeben und eingeschmolzen. Die Schmelze wird in Horden ge-

gossen. Anschließend wird die volle Horde mit dem Kran aus dem Graben gehoben und die Schmelze in halbkugelförmige Behälter gegossen.

Die Beheizung der Drehtrommelöfen erfolgt mit einem Lanzenbrenner durch die Chargieröffnung. Nach der Beschickungsphase wird wegen des hohen Kunststoffgehalts des Einsatzmaterials mit Sauerstoffüberschuss gefahren. Beide Öfen werden am Ende abgesaugt. Außerdem ist eine Absaugung über der Chargieröffnung installiert. Der Abgasvolumenstrom beträgt insgesamt mehrere 10 000 m³/h. Die Abluft wird der Reinigungsanlage zugeführt. Die Chargiermaschine hat zusätzlich eine Randabsaugung, die in einen Fuchs führt.

Kesselöfen

In den Kesselöfen erfolgt die Weiterverarbeitung des Rohbleis aus den Drehtrommelöfen. Außerdem werden metallische Schrotte aus fast 100 % Blei verarbeitet.

Die störenden Metalle werden durch verschiedene Raffinationsverfahren entfernt. Zum Entkupfern wird Schwefel zugegeben, zum Entzinnen Salmiak und zur Entfernung des Antimons Ätznatron und Sauerstoff.

Die bei der Raffination entstehenden Aschen werden wiederum in die Drehtrommelöfen zurückgeführt. Die Abgase der Kesselöfen werden durch Absaug-

hauben, die bei Bedarf mit dem Kran aufgesetzt werden können, abgeführt.

Die Beheizung der Kesselöfen erfolgt direkt mit atmosphärischen Brennern.

Abgasreinigung

Die Abgasreinigung erfolgt in der Bleifilteranlage. Hier wird dem Abgasstrom zunächst Kalkhydrat zudosiert und anschließend durchläuft dieser einen Luftfilter, einen Zyklon sowie einen Tuchfilter. Die gereinigten Abgase werden durch den Ventilator in den Kamin gesaugt. Der Staub aus dem Kühler, dem Zyklon und dem Tuchfilter wird über eine zentrale Austragsschnecke in einen Big-Bag befördert. Dieser kann maximal zwei Tonnen Filterstaub aufnehmen und wird ca. fünfmal am Tag gewechselt. Der Arbeitsplatz am Big-Bag ist pro Wechsel ca. fünf Minuten besetzt.

Messwerte

Bild 5-13: Messwerte Recycling von Bleilegierungen (in pg TE/m³)

| Messort | Messwerte | Bereich |
|-------------|-----------|---------|
| Schmelzöfen | 5,0 | gelb |
| Kesselöfen | 6,0 | gelb |

Die ermittelten Konzentrationen liegen im Grenzbereich zwischen belasteten und unbelasteten Arbeitsbereichen. Im Rahmen der Gefährdungsbeurteilung ist der Bereich festzulegen.

5.3.5 Sekundärerzeugung von Kupfer und Kupferlegierungen

Für das Messing- und Kupferrecycling können folgende Öfen eingesetzt werden:

- Trommelöfen,
- Tiegelöfen,
- Rinnenöfen und
- Warmhalteöfen.

Die Trommelschmelzöfen gleichen sehr den Schmelzöfen, die zum Aluminiumrecycling verwendet werden. Die Beheizung erfolgt direkt entweder mit Öl oder Gas unter Verwendung von Luft oder reinem Sauerstoff.

Tiegelöfen werden induktiv beheizt. Dadurch wird eine Badwallung bewirkt, die zu einer Baddurchmischung führt und Anbackungen verhindert. Der Einsatz von chloridhaltigen Schmelzbehandlungsmitteln ist beim Recycling von Kupfer und Messing nicht so verbreitet und nicht so zwingend notwendig wie beim Aluminiumrecycling, doch können sie in Einzelfällen, beispielsweise beim Stranggussverfahren, verwendet werden.

Wie beim Aluminiumrecycling werden in einem thermischen Prozess die entsprechenden Schrotte in wiederverwertbare Metallhalbzeuge überführt. Als Einsatzstoffe werden neben Masseln, Abfällen und Rücklaufmaterial auch ölhaltige Späne eingeschmolzen.

Der Materialeinsatz kann wie folgt aussehen:

Kupferabfälle, Zinkmasseln, Bleimasseln, Vorlegierungen, Messingspäne, Messing-

abfälle, eigene Krätze, eigene Rücklauf- und Legierungszusätze, wie Zinn, Aluminium, Neusilber, Nickel, Mangan usw.

Im Folgenden wird das Arbeitsverfahren bei Verwendung von Rinnenöfen als Schmelzöfen beschrieben.

Die Beschickung mit stückigem Material erfolgt mehr oder weniger gleichmäßig verteilt auf eine Zeitdauer von beispielsweise $\frac{3}{4}$ der Verweildauer. Beim Abgießen verbleibt immer ein gewisser Sumpf zurück. Zum Chargieren werden Rutschen verwendet, die mit einem Gabelstapler beschickt werden. Pro Ofen und Schicht ist eine Person erforderlich. Die Einstellung der Endlegierung erfolgt durch Zugabe der fehlenden Legierungsbestandteile. Der Schmelzvorgang kann mit oder ohne Zuschlagstoffe ablaufen. Die Zugabe von chloridhaltigen Salzen ist nicht erforderlich; diese werden jedoch manchmal zur Reinigung der Ofenwandung eingesetzt. Zuschlagstoffe können Glas und Borax sein. Zur Abdeckung der Schmelze kann Holzkohle, Graphit oder Kohlenstaub benutzt werden.

Die Öfen sind an anlagenbezogenen Absaugungen mit einer Absaugleistung von 30 000 m³/h und mehr angeschlossen. Über der Chargieröffnung sind Absaugtrichter installiert. Für die Arbeitsplätze ist eine natürliche Be- und Entlüftung durch geöffnete Tore, Türen und Fenster gegeben. Sie wird durch die technische Absaugung an den Schmelzöfen unterstützt.

Messorte und Expositionsverhältnisse

In sechs Betrieben wurden an 16 Messstellen 20 Summenmesswerte ermittelt. Darunter sind vier Wertepaare, die aus Simultanmessungen mit verschiedenen Probenahmeköpfen resultieren. Die erhaltenen Werte stimmen gut überein.

Gemessen wurde in den Bereichen Schmelzöfen, Krätzeaufbereitung (Mahlvorgang), Filterstaubabfüllanlage, Holzkohlevorwärmstation, Stranggießen und an einer nicht besonders exponierten Stelle im Raum. Wie beim Aluminiumrecycling erfolgt auch hier der Schmelz- und Gießbetrieb in der Regel dreischichtig. Die Schmelzöfen und Krätzeaufbereitungsanlagen sind an anlagebezogenen Absaugungen angeschlossen, die in ihren Absaugleistungen mindestens mit denen vergleichbar sind, wie sie im Aluminiumrecycling zum Einsatz kommen.

Zur Expositionsdauer in den einzelnen Bereiche siehe Bild 5-14.

Bild 5-14: Expositionsdauer gegenüber Dioxinen und Furanen beim Recyceln von Kupferlegierungen

| Arbeitsbereich | mögliche Expositionsdauer (h) | |
|-------------------------------|-------------------------------|---------|
| | minimal | maximal |
| Schmelzöfen | 4 | Schicht |
| Krätze-/Schlackenaufarbeitung | 2 | 4 |
| Filterstaubabfüllung | 0,5 | 4 |
| Holzkohlevorwärmstation | 0,5 | |
| Hallenluft | Schicht | |

Die Arbeitsabläufe an Krätzeaufbereitung und Filterstaubabfüllanlagen sind mit denen vergleichbar, wie sie im Abschnitt Aluminiumrecycling beschrieben sind. Bei der Filterstaubabfüllung gibt es einige Variationen. Neben der Abfüllung in Big-Bags kann der Filterstaub auch in Eisenbahnwaggons gefüllt werden. Durch vorherige Wasserzugabe und Pelletbildung wird der Staubeentwicklung begegnet. Die Aufgabe des Arbeitnehmers besteht in diesem Fall in der Überwachung der Anlage auf ordnungsgemäße Funktion und dem Säubern dieser Bereiche.

Beim Stranggießen können halogenhaltige Schmelzabdeckmittel zum Einsatz kommen.

Messwerte

In der Tabelle im Bild 5-15 sind die Dioxinbelastungen in den Arbeitsbereichen dargestellt:

Krätzeaufbereitung, Schmelzöfen, Raumluft (Hallenluft), Filterstaubabfüllung und sonstige Bereiche. Die Arbeitsbereiche Krätzeaufbereitung, Schmelzöfen, allgemeine Raumluft (Hallenluft) und sonstige Bereiche können im Allgemeinen als unbelastet im Sinne einer Dioxinexposition angesehen werden. Dagegen ist die Filterstaubabfüllung im Durchschnitt mäßig belastend.

Diskussion der Messwerte

Beim Recyceln von Kupferlegierungen muss mit einer Dioxin- und Furanbildung

Bild 5-15: Messwerte Recycling von Kupferlegierungen (in pg TE/m³)

| Messorte | Mittelwert | Wertebereich | Bereich |
|----------------------|------------|--------------|---------|
| Krätzeaufbereitung | 4,80 | 1,55 – 7,30 | grün |
| Schmelzöfen | 4,40 | 1,50 – 10,80 | grün |
| Raumluft | 3,08 | 3,80 | grün |
| Filterstaubabfüllung | 9,20 | 4,70 – 13,70 | gelb |
| Sonstige | 1,70 | 1,70 | grün |

(PCDD/PCDF) gerechnet werden. Die Konzentrationen können bis zu 28 % des Grenzwertes betragen. Die höchsten Werte werden in der Filterstaubabfüllung gefunden (vgl. Abschnitt 5.5 „Umgang mit Filterstäuben“).

Besonders zu beachten sind die Raumluftmessungen. Sie zeigen deutlich, dass auch an nicht besonders exponierten Stellen durchaus merkliche Dioxin- und Furankonzentrationen auftreten können, die jedoch unterhalb des kritischen Bereiches liegen.

5.3.6 Erzeugung von Zink

Zwischen der Primär- und Sekundärerzeugung von Zink bestehen Überschneidungen, da auch bei der Primärerzeugung teilweise Sekundärrohstoffe zum Einsatz kommen.

Primärerzeugung von Zink

Die bei der Verhüttung eingesetzten Erze beinhalten als wichtigstes Mineral die so genannte Zinkblende (ZnS). Weitere

Erze sind Zinkspat (ZnCO₃) und Kieselzinkerz. Als unedles Metall ist Zink in den Erzen immer vergesellschaftet mit anderen Sulfiden, hauptsächlich Blei-, Eisen-, Cadmium-, Mangan- und Kupfersulfiden.

Pyrometallurgische Anreicherung (Röstung)

Bei der pyrometallurgischen Anreicherung werden sulfidische Erze bei Temperaturen oberhalb 900 °C unter oxydierender Atmosphäre geröstet. Ziel hierbei ist die Bildung von Zinkoxid (ZnO). Der Röstprozess erfolgt in Wirbelschichtöfen oder auf Sinterbändern.

Nach dem Zünden verläuft die Reaktion selbsttätig durch die freigesetzte Reaktionswärme. Zur Begrenzung der Wärmeentwicklung bei hohen Sulfidanteilen wird teilweise Rückgut (abgeröstetes Material) zugefügt. Das Röstgut wird bei der hydrometallurgischen Zinkgewinnung (nasses Verfahren) oder im Schachtofen des IS-Verfahrens (trockenes Verfahren) eingesetzt.

Das SO₂-haltige Röstgas wird in einer separaten Anlage gewaschen und gereinigt. Schwefeldioxid (SO₂) wird in Gegenwart von Katalysatoren mit Luft zu Schwefeltrioxid (SO₃) oxidiert, welches mit Wasser zu Schwefelsäure umgesetzt wird.

Einstufung wegen des Fehlens von kohlenstoffhaltigen Komponenten (vgl. Abschnitt 1): Bereich **grün**.

Zinkgewinnung (Reduktion)

Metallisches Zink kann auf trockenem Wege durch Reduktion von Zinkoxid mit Kohlenstoff oder auf nassem Wege durch Elektrolyse von Zinksulfatlösungen (elektrometallurgische Reduktion) erfolgen.

Nasses Verfahren

Beim nassen Verfahren wird das Röstgut mit Schwefelsäure in Lösung gebracht (Laugung). Anschließend werden mittels chemischer Verfahren in mehreren Stufen Begleitelemente abgetrennt (Laugenreinigung). Aus der gereinigten Zinksulfatlösung wird Zink elektrolytisch auf Blechen (Kathoden) abgeschieden. In einem letzten Schritt wird Kathodenzink zu Zinkblöcken umgeschmolzen.

Einstufung: Bereich **grün** (Voraussetzung für die Einstufung ist, dass keine kohlenstoffhaltigen Komponenten beim Umschmelzen vorhanden sind).

Trockenes Verfahren

Alternativ wird Zink nach dem Schachtofenprozess von Avonmouth, auch als Imperial-Smelting-Verfahren (IS-Verfahren)

ren) bezeichnet, gewonnen. Dieses Verfahren hat den Vorteil, dass Sekundärstoffe eingesetzt werden können.

Zum überwiegenden Teil kommt Röstgut zum Einsatz. Um dieses einsatzfähig zu machen, wird es heiß brikettiert. Daneben werden in der Heißbrikettierung auch Sekundärstoffe eingesetzt. Die Heißbrikettierung erfolgt unter Einsatz von Erdgas.

Einstufung Heißbrikettierung: Bereich **gelb**. Die Kriterien Chlor, Kohlenstoff und Temperaturfenster sind vorhanden.

Mit Chargierkübeln wird eine Mischung aus Röstgut, Briketts und Koks über die Gicht in den Schachtofen der IS-Anlage eingebracht. Für die Verbrennung des Koks wird in Winderhitzern aufgeheizte Luft über Heißwinddüsen in den unteren Ofenteil geblasen. Durch Reduktion mit CO gebildetes Zink (Siedepunkt 907 °C) verlässt dampfförmig mit Gichtgas den oberen Teil des Ofenschachtes und gelangt in den Kondenser. Aus dem Chargiergut gewonnenes Blei (Siedepunkt 1 744 °C) läuft im Gegenstrom zum unteren Ende des Ofens. Dort erfolgt der Bleiabstich.

Einstufung Schachtofen: Bereich **gelb**. Die Kriterien Chlor, Kohlenstoff und Temperaturfenster sind vorhanden.

Um Zink mit hoher Reinheit zu erhalten, wird Rohzink durch umdestillieren gereinigt. Bei dem üblichen New-Jersey-Verfahren werden die weit auseinander liegenden Siedepunkte von Blei auf der

einen und Zink sowie Cadmium auf der anderen Seite genutzt. In der ersten (Blei-Säule) werden Zink und Cadmium verdampft. Über einen Kondensator gelangt bleifreies Zink und Cadmium in die Cadmiumsäule. In dieser wird Cadmium abdestilliert. Feinzink hoher Reinheit läuft unten aus der Säule.

Einstufung Feinzinkanlage: Bereich **grün**. Die Kriterien Chlor und Kohlenstoff fehlen.

Sekundärerzeugung von Zink

Wälzverfahren zur Aufbereitung zinkhaltiger Reststoffe

Bei diesem Verfahren wird durch einen thermischen Prozess aus zinkhaltigen Reststoffen, insbesondere Stahlwerksstäuben, ein Konzentrat verschiedener Metallverbindungen gewonnen. Das Konzentrat, mit der Hauptkomponente Zinkoxid (ZnO), wird als Wälzoxid bezeichnet. Das Wälzoxid wird neben den herkömmlichen Konzentraten bei der hydrometallurgischen Zinkgewinnung oder in Schachtöfen von IS-Anlagen eingesetzt. Je nach Herkunft der Sekundärrohstoffe können im Wälzoxid u. a. Blei-, Cadmium- und Arsenverbindungen enthalten sein.

Kennzeichnend für das Verfahren ist die Anwendung des Drehrohrofens. Zinkhaltige Reststoffe werden gemeinsam mit Koks und Schlackenbildner am Beschickungsende des ca. 40 m langen Ofens, der einen Durchmesser von etwa 3 m besitzt, aufgegeben. Durch die Schrägstellung und Drehbewegung

des Ofenzylinders bewegt sich die Beschickung vorwärts und wird ohne zu schmelzen durchgewälzt.

Die für die Verbrennung und Reaktion notwendige Luft wird an der Austragsseite eingeblasen, erwärmt sich an der den Ofen verlassenden, entzinkten, eisenhaltigen Schlacke und zieht im Gegenstrom durch den Ofen. In der Reaktionszone erfolgt die Reduktion der in der Beschickung enthaltenen Metalloxide. Metallisches Zink und Blei verdampfen in den freien Gasraum des Ofens. Die von der Austragsseite her anströmende Luft oxidiert die Metalle und transportiert sie mit dem staubbeladenen Rohgas in die nachgeschaltete Abgasanlage.

In der Abgasanlage wird mit Hilfe unterschiedlicher Trennverfahren (mechanisch, thermisch, elektrostatisch) das gewünschte Produkt, Wälzoxid, abgeschieden.

Dioxine können in den angelieferten Sekundärrohstoffen enthalten sein oder in der Anlage gebildet werden.

Einstufung Altanlagen

Störungen mit weitflächiger Freisetzung von PCDD/PCDF-belasteten Stäuben ereigneten sich in der Vergangenheit durch nicht sachgemäßen Umgang mit staubförmigen Sekundärrohstoffen, insbesondere Stahlwerksstäuben.

Zusätzlich führte der Reaktionsprozess bei der üblichen Fahrweise unter dem Einsatz von Sand als Schlackenbildner und einer sauren Zustellung innerhalb der

Anlage zur Bildung von PCDD/PCDF im Wälzoxid. Verstärkt fanden sich PCDD/PCDF infolge Anreicherung in der Filteranlage (bis 580 µg TE/kg).

Beim Umgang mit staubförmigen Einsatzstoffen und saurer Fahrweise: Bereich **gelb**.

Einstufung von Wälzverfahren nach dem Stand der Technik

Die Anlieferung der Sekundärrohstoffe erfolgt in geschlossenen Systemen durch Silo-Lkw oder -waggonen. Durch pneumatische Förderung gelangen die Stäube in die Vorratssilos. Nicht staubendes feuchtes Material sowie die Zuschlagstoffe sind in einem eingehausten Lagerbereich untergebracht.

Vor dem Einsatz im Wälzrohr wird das Material aufbereitet. Staubbörmige Sekundärrohstoffe werden mit Koks unter Zugabe von Wasser in der Pelletieranlage stückig gemacht. Feuchte, stichfeste Rohstoffe aus dem Lagerbereich gelangen über Aufgabebunker und gekapselte Bandförderer in die Pelletieranlage.

Die Beschickung des Wälzrohrofens erfolgt über einen Aufgabebunker mit den Chargenbestandteilen Pellets, Koks und Schlackenbildner. Über ein Aufgaberohr gelangen die Chargenbestandteile in den Ofen. Ein Sperrluftstrom verhindert den Austritt von Prozessgas bei der Materialaufgabe.

Der Reaktionsprozess verläuft unter basischer Fahrweise, d. h. sowohl die

Schlacke wie auch die Zustellung besitzen einen CaO/MgO-Überschuss. Unter diesen Bedingungen konnte die PCDD/PCDF-Neubildung beim Wälzprozess deutlich reduziert werden.

Anlieferung und Handling der staubförmigen Rohstoffe in geschlossenen Systemen, basische Fahrweise: Bereich **grün**.

Zinkrecycling

In Schmelzöfen wird Zink aus zinkhaltigen Schrotten ausgeschmolzen und anschließend durch pyrometallurgische Raffination, z. B. Seigerungsverfahren, gereinigt.

Zum Einsatz kommen stückiges Material (z. B. Bleche, Profile, Gussteile), Späne, Verbundmaterialien und diverse Legierungen. Die Materialien können mit organischen Bestandteilen (Kunststoffen, Lacken, Ölen und Fetten) behaftet sein. Daneben finden sich im Einsatzmaterial Schwermetalle, wie Blei, Cadmium, Eisen, Zinn, Antimon, Nickel und Kupfer. Teilweise werden chlorhaltige Schmelzsalze zugesetzt.

Beim Schmelzprozess fallen neben dem schmelzflüssigen Zink Aschen und nicht geschmolzene Rückstände anderer Metalle sowie Rauchgase an. Die Aschen enthalten neben Zinkverbindungen als Nebenbestandteile Verbindungen der Metalle Blei, Cadmium, Eisen, Zinn, Antimon, Nickel und Kupfer.

In den Filterstäuben fanden sich neben Zinkoxid als Hauptbestandteil die Ge-

fahstoffe Blei und Dioxine. Untersuchungen zeigten PCDD/PCDF-Konzentrationen in den Filterstäuben bis 28,9 µg TE/kg.

Die Dioxinbildung in diesem Bereich ist nachvollziehbar, da die Kriterien Chlor, Kohlenstoff und Temperaturfenster vorhanden sind. Auch bei Einhaltung des Staubgrenzwertes für einatembaren Staub (E-Staub) von 10 mg/m³ kann es zur Überschreitung des Luftgrenzwertes für PCDD/PCDF kommen (vgl. Abschnitt 5 „Abschätzung der Dioxingefährdung bei der Metallerzeugung und -bearbeitung“).

Einstufung Zinkrecycling: Bereich **gelb**.

5.4 Gießerei

5.4.1 Eisengießerei

Die Entstehung von Dioxinen in Gießereien kann für einen Großteil der dortigen Produktionsabläufe und Verfahren aufgrund der oftmals fehlenden Voraussetzungen für die Bildung dieser Verbindungen ausgeschlossen werden. Dies wird auch durch Messprogramme an exemplarischen Gießereiarbeitsplätzen und den VDG (Verband Deutscher Gießereifachleute) bestätigt. Daher werden im Folgenden nur diejenigen Arbeitsverfahren und -bereiche ausführlicher betrachtet, in denen die Entstehung von Dioxinen prinzipiell möglich sein könnte.

Bereiche in denen Dioxine entstehen können

Die Entstehung von Dioxinen findet bevorzugt in Bereichen mit hoher Wärme- und Staubeentwicklung statt. Zwingende Voraussetzung ist darüber hinaus die Gegenwart von Chloriden und organischen Substanzen. Die Anbindung von Dioxinen an die Oberfläche von Stäuben durch Adsorption wurde vielfach beobachtet. In Gießereien kommt letzterer in verschiedensten Bereichen sowohl in einatembarer als auch alveolengängiger Fraktion neben Quarzfeinstaub vor.

Hitzebereiche in Gießereien sind in erster Linie der Schmelz- und Gießbetrieb. Bevor die Schmelze mit ihren Legierungsanteilen und Zuschlagstoffen in Kupol- oder Induktionsöfen erschmolzen wird, wird der eingesetzte Recyclingschrott in manchen Betrieben vorgewärmt, wenn nicht durch bauliche Maßnahmen sichergestellt werden kann, dass der Schrott trocken eingebracht wird.

Problembereich Schrottvorwärmung

Die Schrottvorwärmung kommt heutzutage nur noch vereinzelt in Betrieben vor. Hier wird das Material in gasbeheizten Durchlauföfen auf ca. 500 °C erwärmt, bevor das Material in anderen Öfen (Induktions- oder Kupolöfen) aufgeschmolzen wird.

Die hier herrschenden Temperaturen schaffen Bereiche, in denen Dioxine entstehen können. Abhängig ist dieser Pro-

zess vom eingesetzten Rohmaterial, das ölbehaftet sein kann, wenn z. B. Stanzabfälle oder mit Kühlschmierstoffen zerspanntes Material eingesetzt wird. Chloride können u. a. auch durch eingeschleppte Reste von Härtesalzen oder chlorierten Beschichtungsstoffen vorhanden sein.

In diesen, heute jedoch nur noch selten anzutreffenden, Fällen können technische Maßnahmen, wie Absaugungen im Bereich der Ofentüren, notwendig sein.

Einstufung Schrottvorwärmung:
Bereich **gelb**.

Schmelzbereiche

Sowohl in den Bereichen des Kupolofens (Ofenbühne, Bereich Siphon und Rinne) als auch bei Induktionselektroöfen (Schmelz-, Vergieß-, Warmhalte-, Duplizieröfen) ist bei den hohen Temperaturen des Flüssig eisens von 1 280 bis ca. 1 550 °C nicht von der Bildung von Dioxinen auszugehen.

Allerdings kann es bei dem sich abkühlenden Abgasstrom unter Vorliegen der notwendigen Voraussetzungen evtl. zur Bildung von Dioxinen kommen (Novo-Synthese). Sich intermediär evtl. bildende chlororganische Verbindungen werden aufgrund Ihrer Flüchtigkeit aus der Schmelze ausgetrieben bzw. durch die hohen Temperaturen weitgehend destabilisiert.

Messungen der BGMS haben dies bestätigt und lassen das Auftreten von Dioxinen in diesen Schmelzbereichen nicht vermuten.

Technische Absaug- und nachgeschaltete Entstaubungsanlagen sind aufgrund der Staubentstehung erforderlich und immer installiert.

Gießbereich

Beim Abguss kommen nach den Erfahrungen aus Eisengießereien keine Dioxine mehr vor, da bei den o. g. Temperaturen im Laufe der Schmelzreise bis zum Zeitpunkt des Abgusses flüchtige chlororganische Verbindungen ausgetrieben bzw. ge crackt worden sind.

Maßnahmen zum Schutz

1. Schrott

Schrott ist möglichst sauber und sortenrein zu halten.

Quellen für Verunreinigungen sind u. a.: halogenhaltige Kunststoffe (PVC), Gummi, Farben- und Lackreste, Kunststoffbeschichtungen (z. B. Weißblechdosen, DSD-Schrott, Restschrott aus Müllverbrennungsanlagen usw.), daneben beölte Teile (Pressenschrott, Stanzabfälle, so genannte „Möpse“) bzw. Schneid- und Stanzöle mit evtl. vorhandenen Chlorparaffinen und Korrosionsschutz-Beaufschlagungen.

Es sei angemerkt, dass heutzutage Chlorparaffine in Schneid-, Stanz- und Ziehölen, insbesondere aus Gründen des Umwelt- und Gesundheitsschutzes, nur noch selten zum Einsatz kommen.

2. Staub in Arbeitsbereichen

Staub kann potenzieller Träger von Dioxinen sein. Deshalb Stäube möglichst an den Entstehungsstellen absaugen, Absauganlagen gemäß Wartungsintervallen reinigen und instand halten (siehe auch BG-Regel „Umgang mit mineralischem Staub“ [BGR 217]).

Messungen im Arbeitsbereich

Die vorliegenden Ergebnisse aus den von Berufsgenossenschaften durchgeführten Messungen im Arbeitsbereich zeigen bei der Schrottvorwärmung leicht erhöhte Werte, welche sich allerdings selbst unter „worst case Bedingungen“ unter $< \frac{1}{10}$ GW bewegen.

Fazit:

Unter der Voraussetzung, dass

- Staubgrenzwerte eingehalten werden,
- Entstaubungsanlagen regelmäßig gewartet werden und der
- Schrott frei von organischen Verunreinigungen ist

Einstufung Schmelz- und Gießbereich: Bereich **grün**.

5.4.2 Leichtmetallgießerei für Aluminium

Die Leichtmetallgießerei lässt sich in Gießverfahren unterteilen:

- Sandgießerei und
- Kokillengießerei.

Bevor diese Gießverfahren zur Anwendung kommen können, muss das Aluminium geschmolzen und auf Temperatur gehalten werden. Dazu dienen Schmelz- und Warmhalteöfen. In diesen Öfen erfolgt in manchen Fällen die Veredelung, Optimierung und Reinigung der Schmelze. Zu diesem Zweck können in geringen Mengen chloridhaltige Salze zugegeben und mit einer Graphitlanze zur Entfernung von gasförmigem Wasserstoff mit Chlorgas begast werden. Ansonsten werden bestimmungsgemäß kein Chlor und keine Chlorverbindungen zugegeben.

Die Beheizung der Schmelzöfen, z. B. Wannenöfen, kann direkt mit Erdgas erfolgen. Durch das Einschmelzen von teilweise ölbehafteten Einsatzmaterialien, wie Angüsse und Steiger, gelangen weitere organische Stoffe in den Schmelzöfen. Zur Reinigung der Schmelzöfen werden häufig kochsalzhaltige Produkte verwendet. Da Kochsalz kein Gefahrstoff ist, muss es im Sicherheitsdatenblatt nicht genannt werden. Dennoch stellt es eine Quelle für das bei der Dioxinbildung erforderliche Chlor dar.

Vor wenigen Jahren war es noch üblich, die Aluminiumschmelze mit Hexachlorethan zu reinigen. Wie Untersuchungen gezeigt haben, kann daraus bei der Anwendungstemperatur Hexachlorbenzol entstehen, das als Vorstufe von Dioxinen und Furanen (PCDD/PCDF) anzusehen ist.

Auch wenn Hexachlorethan heute nur noch selten zum Einsatz kommt, sollten Messungen auf PCDD/PCDF durchgeführt werden.

Einstufung Schmelzöfen: Bereich **gelb**.

Sandguss

In der Sandgießerei wird das geschmolzene Aluminium aus der Gießpfanne in Sandformen abgegossen. Ein Kontakt zu chlorhaltigen Verbindungen kann weitgehend ausgeschlossen werden. Lediglich der Formsand enthält eine geringe Restfeuchte. Da der Anteil an Chloriden im Wasser als niedrig anzusehen ist, ist die Gefahr der Dioxin- und Furanbildung als gering einzustufen. Eine Konzentration über der ubiquitären Hintergrundbelastung ist nicht zu erwarten.

Kokillenguss

Eine zweigeteilte Kokille aus Stahl stellt die Form des Gussstückes dar. Das flüssige Aluminium wird manuell mit einer Schöpfkelle oder maschinell in die geschlossene Kokille eingefüllt. Hohlräume im Guss werden auch hier durch das Einlegen von Sandkernen erreicht. Ein Kontakt des flüssigen Leichtmetalls zu chlorhaltigen Verbindungen ist hier geringer als beim Sandguss. Eine merkliche Dioxin- und Furanbildung ist nicht zu erwarten. Dies haben auch Messungen bestätigt.

Einstufung der Verfahren Sandguss und Kokillenguss in Aluminiumgießereien: Bereich **grün**.

5.4.3 Aluminium-, Magnesium- und Zinkdruckguss

Druckgießen für Aluminium

Hier stellt die zweigeteilte Form aus Stahl die Form des Gussstückes dar. Das flüssige Leichtmetall wird zunehmend maschinell in die Druckkammer der Druckgießmaschine eingefüllt. Von dort wird es mit dem Druckstempel unter hohem Druck in die geschlossene Form eingedrückt. Nach jedem Schuss (Gießvorgang) werden die Formhälften mit einem Formtrennmittel (auch Formtrennstoff genannt) eingesprüht. Es dient der leichteren Trennung von Form und dem darin hergestellten Gussstück. Das Anschweißen oder Kleben des flüssigen Metalls wird verhindert, der Metallfluss verbessert und die Auswerferstifte sowie die beweglichen Formhälften geschmiert.

Das Formtrennmittel wird meist mit Wasser gemischt in einer Konzentration von etwa 1 % angewandt. Die Basis der Formtrennmittel sind Mineralöle. Chlorhaltige Verbindungen können nur in äußerst geringen Mengen als Salzchloride mit dem Leitungswasser eingebracht werden. Eine merkliche Dioxin- und Furanbildung ist nicht zu erwarten. Dies wird auch durch Messung bestätigt.

Druckgießen für Magnesium

Die prinzipiellen Unterschiede zum Druckgießen von Aluminium bestehen hier in der Verwendung eines Schutzgases und in der niedrigeren Schmelztemperatur.

Auch beim Druckgießen von Magnesium wird mit einer wässrigen Emulsion gearbeitet, die etwa 1 % an Formtrennmittelkonzentrat enthält. Die Bildung von Dioxinen und Furanen ist deshalb nicht zu erwarten. Dies wird auch durch eine Messung bestätigt.

Bild 5-16: Hallengrundlasten an PCDD/PCDF beim Druckgießen von Aluminium und Magnesium

| Verfahren | Messwerte (Halle) | Bereich |
|--------------------|----------------------------|---------|
| Aluminiumdruckguss | 0,154 pg TE/m ³ | grün |
| Magnesiumdruckguss | 0,142 pg TE/m ³ | grün |

Druckgießen von Zink

Die eingesetzten Formtrennmittel sind häufig auf wässriger Basis, halogenfrei (chlorfrei) und in ihrer Zusammensetzung den wassergemischten Kühlschmierstoffen vergleichbar; die Anwendungskonzentration liegt jedoch deutlich niedriger als bei wassergemischten Kühlschmierstoffen (ca. 1 %).

Theoretisch ist eine Dioxin/Furan-Bildung denkbar, da das Konzentrat organische Bestandteile enthält und das Ansatzwasser aus der Leitung nicht ganz chlorfrei ist.

Aufgrund der äußerst niedrigen Konzentrationen der beiden o. g. Reaktionspartner (organische Bestandteile/Chlorid) ist aber nicht mit einer nennenswerten

Dioxinbildung zu rechnen. Diese Voraussage wird durch alle Messergebnisse (Anzahl) aus Luftproben entsprechender Arbeitsbereiche bestätigt. Formtrennmittel auf Kohlenwasserstoff-Basis sind in der Regel halogenfrei.

Einstufung: Bereich **grün**.

5.5 Umgang mit Filterstäuben

Aufgeführt sind hier Ergebnisse aus dem Kooperationsprogramm „Einstufung und Kennzeichnung von Filterstäuben beim Umgang und Inverkehrbringen in Betrieben der Metallerzeugung“ zwischen der Verwaltungsgemeinschaft der Maschinenbau- und Metall-BG und der Hütten- und Walzwerks-BG, dem Staatlichen Amt für Arbeitsschutz Essen sowie der Landesanstalt für Arbeitsschutz NRW Düsseldorf.

Bei einer Vielzahl von Prozessen bei der Metallerzeugung werden in verschiedenen Staubabscheidesystemen Stäube zurückgehalten und fallen in erheblicher Menge zur Entsorgung oder Wiederverwertung an.

Diese Filterstäube sind zum Teil mit gefährlichen Stoffen, wie Dioxinen und Furanen sowie Schwermetallen, belastet.

Beim Umgang mit diesen Filterstäuben, z. B.

- bei Tätigkeiten an den Staubabscheidesystemen (Betrieb, Wartung, Instandsetzung, Filterwechsel),

- beim Transport von kontaminierten Filtertüchern und -säcken,
- bei der Weiterverwendung und -verarbeitung sowie
- bei der Vorbereitung zur Deponierung und Ablagerung

ergeben sich Gefährdungen für Beschäftigte.

Zum Schutz vor Gesundheitsgefahren sind geeignete Schutzmaßnahmen

Bild 5-17: Filterauslass in einer Buntmetallgießerei



festzulegen. Dies ist nur möglich, wenn das Gefährdungspotenzial des Filterstaubs bekannt ist.

Erfahrungen aus der Tätigkeit der Kooperationspartner in den Betrieben zeigen, dass beim Umgang mit und Inverkehrbringen von Filterstäuben nur in wenigen Fällen ausreichende Gefahrstoffinformationen vorliegen.

Ziel des Programms war es festzustellen, ob beim Umgang mit Filterstäuben – bzw. wenn diese in Verkehr gebracht werden – hinsichtlich der Einstufung und Kennzeichnung Verbesserungen geboten sind und ob die erforderlichen Sicherheitsdatenblätter vorliegen.

Durchführung

Zehn Anlagenbetreiber wurden gebeten mitzuteilen,

- in welchen Arbeitsbereichen Filterstäube anfallen,
- wie sie mit diesen Filterstäuben umgehen und
- ob sie die Filterstäube an Dritte zur Verwertung oder zur Beseitigung abgeben.

Im Rahmen des Kooperationsprogrammes wurden die Gefahrstoffinformationen (Unterlagen über die Einstufung, Betriebsanweisungen, Sicherheitsdatenblätter) ausgewertet. Arbeitsbereiche, in denen mit Filterstäuben umgegangen wird, wurden besichtigt und Material-

proben entnommen. Im Filterstaubmaterial wurde der Gehalt an Dioxinen und Furanen sowie Schwermetallen bestimmt und bewertet.

Insbesondere wurden Filterstäube aus folgenden Arbeitsbereichen untersucht (Bereiche 1 bis 7):

- Stäube aus der Absaugung von Öfen bei der Buntmetallerzeugung und -bearbeitung (1)
- Staub aus der Bandentstaubung von Sinteranlagen (2)
- Sekundärstaub aus Oxygenstahlwerken (3)
- Filterstaub aus der Aufarbeitung von Sekundärrohstoffen im Drehtrommelofen zur Zinkaufbereitung (4)
- Filterstäube einer Metallhütte zur Zinkherstellung (5)
- Filterstaub aus der Absaugung einer Stranggussanlage zur Automatenmetallherstellung (6)
- Filterstäube aus Absaugungen beim Stahlguss und bei der Stahlbearbeitung (7)

Auswertung der angeforderten Unterlagen

- Alle zehn Betriebe haben sich zurückgemeldet.
- Die Unterlagen, die von den Betrieben übersandt wurden, sind ausgewertet worden.

Bezogen auf die Anzahl der beteiligten Betriebe ergab die Auswertung folgendes Ergebnis (siehe Bild 5-18).

Die Angaben wurden mit den Betrieben vor Ort besprochen. Im Rahmen dieser Ortstermine wurden Arbeitsbereiche, in denen mit Filterstäuben umgegangen wird, besichtigt und Probenahmestellen festgelegt. Insgesamt wurden 28 Probenahmen aus den o. g. Bereichen vereinbart. Die erforderlichen Rahmenbedingungen für die Probenahme wurden mit den Institutionen, welche die Analytik durchführen sollten, zuvor eingehend besprochen.

Vom Betrieb und vom Probenehmer wurde eine Vereinbarung unterzeichnet, dass die entnommene Probe als repräsentativ für das zu beurteilende Material anzusehen ist.

Bild 5-18: Auswertung der Angaben und Unterlagen

| Angaben bzw. Unterlagen | ja | nein | unvollständig |
|--------------------------------------------------------------------|--------------------------|------|---------------|
| Analyse wurde vorgelegt | 6 | 2 | 2 |
| Betriebsanweisungen vorhanden | 6 | 4 | – |
| Verwertung des Filterstaubes: Sicherheitsdatenblätter lagen vor | intern: 1/extern: 9 3 | 3 | 4 |

Untersuchung der Filterstäube

Die Filterstäube wurden nach folgendem Schema bewertet (siehe Bild 5-19):

5.5.1 Dioxine in Filterstäuben

In allen beprobten Filterstäuben wurden verschieden chlorierte polychlorierte Dibenzo-Dioxine und -Furane, darunter

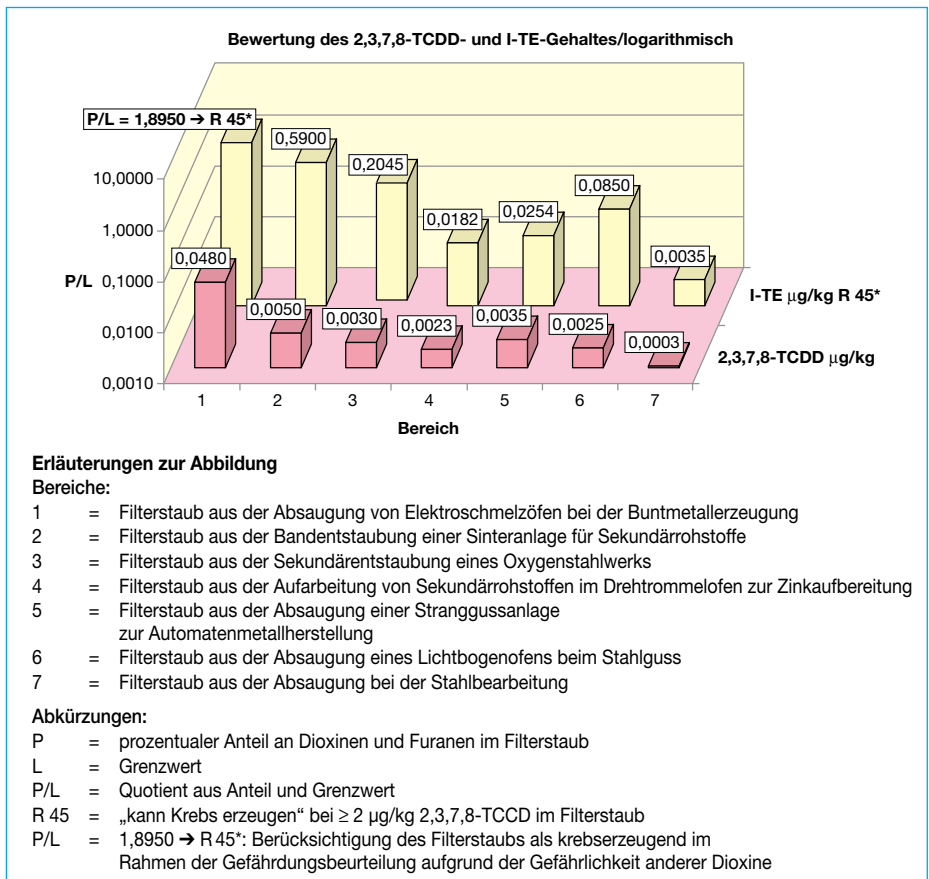
Bild 5-19: Einstufung und Kennzeichnung von Filterstäuben aus der Buntmetallerzeugung und -aufbereitung aufgrund der Gehalte an Dioxinen und Schwermetallen

| Bestandteile | | Staub 1 Tiegelofenfilter | Staub 2 Tiegelofenfilter | Staub 3 Drehtrommel- ofenfilter | Staub 4 Elektroschmelz- ofenfilter |
|------------------|-------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Pb | % | 11,7 | 21,0 | 7,7 | 27,5 |
| Cd | % | 0,01 | 0,1 | 0,05 | 0,3 |
| Ni | % | 0,02 | 0,08 | 0,003 | 0,02 |
| Zn | % | 32,7 | 31,6 | 50,3 | 30,7 |
| As | % | 0,01 | 0,005 | 0,003 | 0,002 |
| 2,3,7,8- TCDD | µg/kg | 0,671 | 0,2 | 0,05 | 0,096 |
| TE | µg/kg | 7,81 | 14,9 | 2,7 | 3,79 |
| Einstufung | | R 61 R 20/22 R 33 R 62 R 51/53 | R 61 R 20/22 R 33 R 62 R 51/53 | R 61 R 20/22 R 33 R 62 R 51/53 | R 61 R 20/21/22 R 33 R 62 R 50/53 |
| Kennzeichnung | | T, N R 20/22,33,61,62 R 51/53 „Gefahr kumu- lativer Wirkungen“ „Enthält Bleiverbindungen“ | T, N R 20/22,33,61,62 R 51/53 „Gefahr kumu- lativer Wirkungen“ „Enthält Bleiverbindungen“ „Enthält Cadmium- verbindungen“ | T, N R 20/22,33,61,62 R 51/53 „Gefahr kumu- lativer Wirkungen“ „Enthält Bleiverbindungen“ | T, N R 20/21/22,33,61,62 R 50/53 „Gefahr kumu- lativer Wirkungen“ „Enthält Bleiverbindungen“ „Enthält Cadmium- verbindungen“ |

das 2,3,7,8-Tetrachlorbibenzo(p)dioxin, bestimmt und daraus die Gesamtkonzentration an Dioxinen und Furanen in TE [$\mu\text{g}/\text{kg}$] (TE = Toxizitätsäquivalente) berechnet.

Das Diagramm (Bild 5-20) gibt die Belastung mit Dioxinen und Furanen jeweils eines für den jeweiligen Bereich repräsentativen Filterstaubs wieder.

Bild 5-20: Anteil an Dioxinen und Furanen in Filterstäuben



Keiner der in diesem Programm untersuchten Filterstäube war aufgrund des Gehaltes an 2,3,7,8-TCDD als krebserzeugend (R 45) einzustufen.

Bild 5-21: Auswirkungen der Dioxin- und Furanbelastung im Filterstaub

| Bereich Nr. | Bereich | a) pg/m ³ TE bei 3 mg/m ³ Staub | b) pg/m ³ TE bei 10 mg/m ³ Staub | c) Beschränkung nach ChemVerbotsV |
|-------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|-----------------------------------|
| 1 | Buntmetallgießerei: Absaugung Elektroschmelzöfen für Rotguss | 11,38 | 37,9 | ja |
| 1 | Buntmetallgießerei: Absaugung öl-/luftbefeuerter Tiegelöfen für Cu-, Ni-, Sn-, Pb-haltigen Schrott und Rotgusskrätzen | 44,77 | 149 | ja |
| 1 | Buntmetallgießerei: Absaugung Drehtrommelöfen für Rotgusslegierungen | 8,1 | 26,9 | ja |
| 2 | Absaugung Sinteranlage für Sekundärrohstoffe | 3,54 | 11,8 | nein |
| 3 | Sekundärentstaubung Oxygenstahlwerk | 1,22 | 4,09 | ja |
| 4 | Absaugung Drehtrommelöfen zur Zinkaufbereitung | 0,11 | 0,36 | nein |
| 5 | Absaugung Strangguss für Automatenmetall | 0,15 | 0,51 | nein |
| 6 | Absaugung Lichtbogenöfen beim Stahlguss | 0,51 | 1,7 | nein |
| 7 | Absaugung bei der Stahlbearbeitung | 0,006 | 0,021 | nein |

a) mögliche Luftbelastung in pg/m³ TE bei Erreichen des Staubgrenzwertes von 3 mg/m³
 b) mögliche Luftbelastung in pg/m³ TE bei Erreichen des Staubgrenzwertes von 10 mg/m³
 c) Filterstaub darf nur in nach BImSchG genehmigten Anlagen zur Gewinnung von Nichteisenmetallen oder deren anorganischen Verbindungen wiederverwertet werden (Abschnitt 4, Spalte 3, Ziffer 3 ChemVerbotsV)

Bereich 1:

Die höchsten Belastungen mit Dioxinen und Furanen finden sich in Stäuben aus Ofenabsaugungen in Buntmetallgießereien. Drei Betriebe dieser Art wurden aufgesucht, wobei in zwei Betrieben zuvor keine Erkenntnisse zur Belastung mit Dioxinen und Furanen vor-

lagen. Im dritten Betrieb lagen Betriebsanweisungen und ein Sicherheitsdatenblatt vor, beides jedoch zu überarbeiten. Wird im Betrieb der Staubgrenzwert von 3 bzw. 10 mg/m³ erreicht, kann es aufgrund des Gehaltes an Dioxinen und Furanen im Filterstaub zu relevanten Luftbelastungen kommen.

In einer Buntmetallgießerei lagen Messungen vor, die eine Unterschreitung des bisherigen Luftgrenzwertes von 50 pg/m³ belegten.

Die Filterstäube dieser Buntmetallgießereien werden zur Verwertung in Verkehr gebracht. Es besteht das Erfordernis für zwei der Betriebe, ein Sicherheitsdatenblatt zu erstellen. Die Bewertung führt zum Verbot des Inverkehrbringens nach ChemVerbotsV. Das Verbot gilt nicht für Zubereitungen, die zur Gewinnung von Nichteisenmetallen oder deren anorganischen Verbindungen durch Einsatz in nach Bundes-Immissionschutzgesetz (BImSchG) genehmigungsbedürftigen Anlagen in Verkehr gebracht werden (Anhang zu § 1 ChemVerbotsV, Abschnitt 4: Dioxine und Furane, Spalte 3 Ausnahmen, Ziffer 3). Dies ist in diesen Fällen gewährleistet.

Die untersuchten Filterstäube sind Gefahrgut.

Bereich 2:

Stäube aus der Bandentstaubung von Sinteranlagen weisen Dioxin- und Furanbe-

Bild 5-22: Filterstaub einer Buntmetallgießerei



lastungen auf, die ca. 5- bis 10fach unter einer Luftbelastung von 50 pg/m³ liegen. Die Belastungen sind deutlich höher, wenn Sekundärrohstoffe gesintert werden.

Bereiche 3 bis 7:

Bei Stäuben aus der Sekundärentstaubung von Stahlwerken liegen die Dioxin- und Furan-Werte unter 1/10 des bis Ende 2004 geltenden TRK-Wertes. Noch geringer belastet sind Stäube aus der Aufbereitung von Sekundärrohstoffen für die Zinkherstellung, nachdem der Betrieb für das Drehtrommelofenverfahren eine Umstellung auf basische Fahrweise vorgenommen hat.

Die Belastungen von Stäuben aus Eisen- und Stahlgießereien sowie der Bearbeitung entsprechender Materialien mit Dioxinen und Furanen sind vernachlässigbar.

Anmerkung:

Im Bereich der eigentlichen Zinkherstellung (Erschmelzen von Zink und Blei im Schachtofenverfahren aus aufbereiteten Sekundärrohstoffen und Erzen) liegen in bestimmten Arbeitsbereichen (Heißbrikettierung) hoch dioxin- und furanbelastete Filterstäube vor, die jedoch im geschlossenen System entstehen und im Kreislauf in die Anlagen zurückgeführt werden. Aus diesem Bereich liegt keine eigene Beprobung vor. Bei Arbeiten an oder in den Anlagen, vor allem beim Filterwechseln, trägt das Personal Vollschutz mit entsprechendem Atemschutz.

5.5.2 Schwermetalle in Filterstäuben

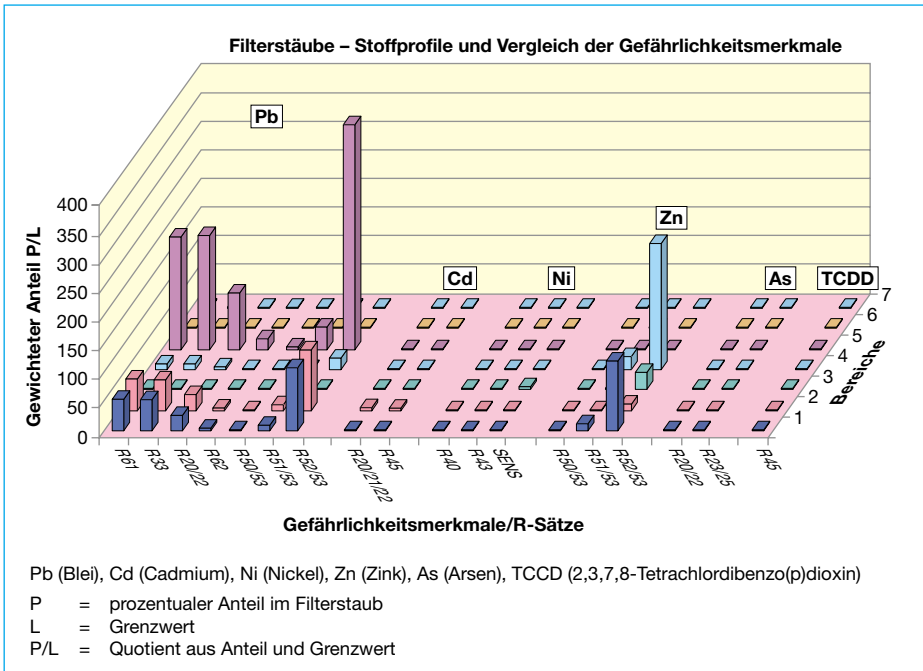
Im Gegensatz zu Dioxinen und Furanen führt die Belastung von Filterstäuben mit Schwermetallen in der Regel zu einer Einstufung als Gefahrstoff und den daraus resultierenden Konsequenzen im Hinblick auf erforderliche Schutzmaßnahmen.

Eine Übersicht über den Gehalt an Schwermetallen in ausgewählten Filterstäuben aus den o. g. Bereichen 1 bis 7 und die daraus resultierende Zu-

ordnung von Gefährlichkeitsmerkmalen zeigt Bild 5-23.

Stäube aus Buntmetallgießereien und Sinteranlagen für Sekundärrohstoffe weisen hohe Belastungen mit Blei- und z. T. Cadmiumverbindungen auf. Fast ausschließlich aus Blei besteht ein Filterstaub aus der Absaugung beim Stranggießen von Automatenstahl aufgrund der Zulegierung von Blei. Darüber hinaus konzentriert sich Blei in Filterstäuben bei der Aufbereitung von Sekundärrohstoffen in der Zinkherstellung.

Bild 5-23: Schwermetalle in Filterstäuben



Stahlwerksstäube enthalten ebenso wie Stäube aus Eisen- und Stahlgießereien und aus der Absaugung von Verarbeitungsmaschinen nur geringe Bleigehalte, die jedoch in einzelnen Fällen auch den Grenzwert von 0,5 % in der Zubereitung überschreiten können, sodass der Filterstaub als „Giftig“ zu kennzeichnen ist.

Mit zunehmender Zinkkonzentration im Filterstaub steigt auch die Konzentration des mit Zink verwandten Cadmiums. Ein Teil der Filterstäube, insbesondere in der Zinkindustrie und in Buntmetallgießereien, enthält Cadmiumverbindungen am einstufigsrelevanten Grenzwert zur Berücksichtigung einer krebserzeugenden Wirkung. Da Cad-

miumverbindungen nicht EU-weit als krebserzeugend eingestuft sind, ist hier die Einstufung aus der TRGS 905 heranzuziehen. Es sind die zusätzlichen Ermittlungspflichten, Vorsorge- und Schutzmaßnahmen beim Umgang mit krebserzeugenden Gefahrstoffen gemäß Schutzstufe 4 entsprechend § 11 der GefStoffV zu beachten.

Der Gehalt an Arsen- und Nickelverbindungen in den untersuchten Filterstäuben ist meistens zu vernachlässigen. Unter Berücksichtigung aller Gefährlichkeitsmerkmale sind alle Filterstäube Gefahrstoffe, mit Ausnahme der Stäube aus der Halb- und Fertigteilbearbeitung. Dies gilt insbesondere unter Berücksichtigung des Gefährlichkeitsmerkmals

Bild 5-24: Gefährliche Eigenschaften der Filterstäube aufgrund der Schwermetallbelastung

| Bereich Nr. | a) fruchtschädigend (Pb) | b) krebserzeugend (Cd) | c) sensibilisierend (Ni) | d) umweltgefährlich (Pb, Cd) |
|-------------|--------------------------|------------------------|--------------------------|------------------------------|
| 1 | ja | ja | nein | ja |
| 2 | ja | ja | nein | ja |
| 3 | nein | nein | ja | nein (nur R 52/53) |
| 4 | ja | nein | nein | ja |
| 5 | ja | nein | nein | ja |
| 6 | ja | nein | ja | nein (nur R 52/53) |
| 7 | nein | nein | nein | nein |

a) Schutzmaßnahmen aufgrund der Bleibelastung nach TRGS 505 erforderlich
b) Schutzmaßnahmen (6. Abschnitt GefStoffV) aufgrund der krebserzeugenden Wirkung von Cadmiumverbindungen (TRGS 905) erforderlich
c) Berücksichtigung der sensibilisierenden Wirkung aufgrund des Nickelgehaltes
d) Umweltgefährlich (N) aufgrund von Blei- und Cadmiumverbindungen

„Umweltgefährlich“. Als „Umweltgefährlich“ mit R 50/53 und R 51/53 eingestufte Stäube, die damit die Kennzeichnung „N“ erhalten, unterliegen gefahrgutrechtlichen Vorschriften. Bislang werden die untersuchten Filterstäube nicht als Gefahrgut deklariert. Seit Oktober 2005 sind bei der Einstufung im Zusammenhang mit dem Gefährlichkeitsmerkmal „Umweltgefährlich“ auch die Zinkgehalte zu berücksichtigen.

Bewertung der Ergebnisse

Die Untersuchungen haben verdeutlicht, dass insbesondere in Buntmetallgießereien, in denen hoch belastete Filterstäube anfallen, die wenigsten Informationen über die Zusammensetzung und die daraus resultierenden Schutzmaßnahmen beim Umgang und Inverkehrbringen vorlagen.

Nur zwei Betriebe haben sich mit dem Gefährlichkeitsmerkmal „Umweltgefährlich“ auseinander gesetzt. Nach der konventionellen Methode zur Feststellung der Einstufung ist die Zuordnung dieses Merkmals erforderlich. Bei Anwendung der experimentellen Methode fallen vergleichbare Stäube trotz hoher Anteile an einstufigsrelevanten Komponenten in den Zubereitungen aus der Einstufung als „Umweltgefährlich“ und damit z. B. aus der gefahrgutrechtlichen Bestimmung sowie der Berücksichtigung im Rahmen der Mengenschwellen nach Störfallverordnung heraus. Entscheidend ist, dass bei festen, schwer löslichen

Abfällen die Einhaltung standardisierter, reproduzierbarer Bedingungen nachgewiesen wird und die Tests richtlinienkonform durchgeführt werden. Dies ist in einigen bereits geprüften Fällen nicht erfolgt, sodass das Ergebnis der experimentellen Untersuchung nicht valide ist. Eine Einstufung hat in diesem Fall entsprechend der Berechnungsmethode zu erfolgen.

Grundsätzlich sind Schutzmaßnahmen unter Berücksichtigung des Minimierungsgebotes durchzuführen. Filterstäube sind möglichst staubarm zu handhaben. In der Praxis wird jedoch ein großer Teil der gering belasteten Stäube auf offenen Förderbändern, Ladeflächen von Lkw, mit Radladern u. Ä. transportiert. Zum Teil werden die Stäube im Freien lose aufgeschüttet und gemischt. Es sind im Wesentlichen Umweltschutzmaßnahmen aufgrund der „Umweltgefährlichkeit“ zu beachten.

Bild 5-25: Stahlwerk-Filterstaub



Treten Bleibelastungen auf, sind weiter gehende Maßnahmen erforderlich. Die am stärksten belasteten Stäube fallen in relativ geringen Mengen (mehrere 100 kg bis zu einigen Tonnen im Jahr) an. Sie werden in Big-Bags oder in Fässern gesammelt, gelagert und für den Transport auf Lkw verladen. Transportiert wird in der Regel mit einem Gabelstapler. Als Sofortmaßnahmen zur Minderung einer Staubbelastung sind Filterauslässe und Auffangbehältnisse staubarm miteinander zu verbinden.

Es ist sicherzustellen, dass es nicht zu einer Überfüllung kommen kann. Wichtig ist darüber hinaus, dass insbesondere Big-Bags nicht aufreißen. Die Behältnisse dürfen nicht mehr umgefüllt werden (z. T. wurde Filterstaub aus Big-Bags in Container ausgeleert). Sie sind fest zu verschließen und gekennzeichnet zu lagern. Fallen große Mengen an Filterstäuben an, z. B. aus Sinteranlagen oder in der Zinkindustrie, ist Silotransport, Silolagerung und der Transport auf geschlossenen Förderanlagen notwendig.

Weitere Maßnahmen des Arbeitsschutzes ergeben sich aus den TRGS 557 (Dioxine) und 505 (Blei).

5.6 Schmieden, Pressen und pulvermetallurgische Verfahren

5.6.1 Herstellung von Gesenkschmiedeteilen

Beim Gesenkschmiedeprozess wird ein Trennmittel zwischen Ober- und Untergesenk gegeben, um ein „Verkleben“ des Schmiedestückes mit dem Gesenk zu verhindern.

Beim Gesenkschmieden mit Schmiedepressen wird üblicherweise ein Graphit-Wasser-Gemisch und beim Gesenkschmieden mit Schmiedehämmern Holzspäne/Sägemehl eingesetzt.

Untersuchungen der VMBG haben ergeben, dass beim Einsatz von Trennmitteln auf Graphitbasis keine Dioxine entstehen.

Über die in früheren Zeiten eingesetzten Trennmittel Holzspäne/Sägemehl liegen keine Untersuchungen vor. Da die Kriterien kohlenstoffhaltige Komponente (Holz), chlorhaltige Komponente (Salze, z. B. NaCl) und Temperatur (zwischen 300 und 600 °C) gegeben sind, kann eine Bildung von Dioxinen PCDD/PCDF nicht ausgeschlossen werden (vgl. Abschnitt 5).

Bild 5-26: Einstufung von Trennmitteln beim Gesenkschmieden

| Trennmittel | Bereich |
|------------------------|---------|
| Graphit-Wasser-Gemisch | grün |
| Holzspäne/Sägemehl | gelb |

5.6.2 Herstellung von pulvermetallurgischen Erzeugnissen

Aufgrund von durchgeführten PCDD/PCDF-Analysen der VMBG kann nur das pulvermetallurgische „CVD-Verfahren“ (chemical vapour deposition) zur Erzeugung von Titankarbid beurteilt werden. Titankarbid wird als Verschleißschicht bei Werkzeugen eingesetzt.

Beim CVD-Verfahren konnten keine erhöhten Konzentrationen an PCDD/PCDF im Staub festgestellt werden (0,012 µg TE/kg).

Einstufung: Bereich **grün**.

Inwieweit bei anderen pulvermetallurgischen Verfahren Dioxine entstehen können, hängt von den jeweiligen Einsatzstoffen ab.

5.7 Oberflächenveredelung und Wärmebehandlung

Glühen und Härten von Eisenwerkstoffen

Die Entstehung von Dioxinen in Härtereien kann für einen Großteil der Anwendungsprozesse aufgrund der fehlenden Voraussetzung für deren Bildung ausgeschlossen werden. Daher werden im Folgenden nur diejenigen Fälle ausführlicher betrachtet, in denen die Entstehung von Dioxinen möglich sein könnte. Insbesondere wird der Ablauf beim Salzbadhärten beschrieben.

Erwärmung im Salzbad

Das Härtegut erfährt in der Regel keine Reinigung. Die Teile sind oftmals mit Stoffen behaftet, welche aus vorhergehenden Prozessen stammen. Die zu härtenden Werkstücke haben normalerweise in Abhängigkeit des vorhergehenden Arbeitsschrittes einen dünnen Öl- oder Fettfilm (z. B. als Konservierung).

Bevor das Härtegut in ein Salzbad gelangt, wird es in einem Anwärmofen unter Luftumgebung auf eine Temperatur von ca. 250 bis 300 °C gebracht. Dadurch wird sichergestellt, dass dem Härtegut keine Restfeuchte mehr anhaftet. Anschließend wird das Härtegut in das Salzbad eingetaucht.

Das für die Bildung der Dioxine notwendige Chlor kommt in der Härtereie beim Salzbadhärten vor, und zwar in der Form von Erdalkali-/Alkali-Chloridsalzen (vor allem als Bariumchlorid) in den Salzschnmelzen. Salzbadhärten mit einem Anteil von Alkali- oder Erdalkalichloriden (hauptsächlich Bariumchlorid) werden in einem Temperaturbereich oberhalb 600 °C betrieben. Die Randbedingungen für die Entstehung von Dioxinen sind damit gegeben (Kohlenstoffverbindungen durch anhaftendes Öl, anorganische Chlorverbindungen, Temperaturbereich von 300 bis 600 °C).

Allerdings ist der am Härtegut anhaftende Ölfilm normalerweise nur sehr dünn und daher nur eine sehr geringe Menge an organischem Material vorhanden. Durch die vorhergehende Erwärmung auf knapp

300 °C wird beim Eintauchen in das Salzbad der Pyrolyseprozess schnell erreicht und beendet. Für die Entstehung von Dioxinen bei gleichzeitigem Vorhandensein von polycyclischen Aromaten steht somit nur eine sehr kurze Zeit zur Verfügung.

Anhand einer auf Messungen in Härtereien basierenden MEGA-Recherche des Berufsgenossenschaftlichen Institutes für Arbeitsschutz (BGIA) geht hervor, dass solche Stoffe (z. B. Benzo(a)pyren) nur zu einem Bruchteil des Grenzwertes in Härtereibetrieben vorliegen.

Schutzmaßnahmen

Damit an Salzbadern möglichst keine gesundheitsgefährdenden Stoffe in die Atemluft von Beschäftigten gelangen können, müssen Absaugungen vorhanden sein (BG-Regel „Wärmebehandlung von Stahl und anderen Schwermetallen in Salzbadern“ [BGR 153], Nr. 4.4.1). Die Absaugungen sind üblicherweise Randabsaugungen und bei Härteeinrichtungen, bei denen Bäder über 400 °C erhitzt werden können, generell vorhanden.

Prozess des Abschreckens

1. Abschrecken im Salzbad

Normalerweise werden Teile, die im Salzbad erwärmt wurden, ihre Gefügeänderungen dort erhalten und evtl. auch eine Anreicherung der Randschichten mit Kohlenstoff oder Stickstoff erfahren, in einem Salzbad abgeschreckt.

Die Zeitdauer, in welcher das Härtegut von 800 bis 1000 °C auf Temperaturen unterhalb von 200 °C abgeschreckt wird, beträgt nur wenige Sekunden (deutlich unter 10 Sekunden). Die für das Entstehen von Dioxin benötigten Temperaturen sind also nur sehr kurze Zeit vorhanden. Danach werden die Teile in einem Wasserbad von anhaftenden Salzresten gereinigt. Hier ist der Bildung von Dioxinen keine Basis geboten.

2. Abschrecken in Polymerlösung

Eine deutlich weniger verbreitete Variante ist die Abschreckung in Polymerlösung. Die Polymerlösungen haben üblicherweise eine Konzentration von 5 bis 20 %. Die Zusammensetzung der Polymerabschreckmittel hinsichtlich Zusätze und Additive gleicht sehr stark der von Kühlschmierstoffen. Die am weitesten verbreiteten Polymerlösungen sind Polyvinylalkohole (PVA), Polyalkylenglykole (PAG), Alkali-Polyacrylate (ACR) und Polyvinylpyrrolidone (PVP).

Die Polymerbäder werden bei einer Betriebstemperatur von 30 bis 50 °C betrieben. Dadurch wird beim Abschrecken der 600 bis 850 °C heißen Hárteile für das Entstehen von Dioxinen kritische Temperaturbereich von 300 bis 600 °C sehr schnell durchlaufen. Die Bildung von Dioxinen wird hierbei aufgrund des hohen Wasseranteils in den Lösungen und des kurzen zur Verfügung stehenden Zeitfensters ausgeschlossen.

3. Abschrecken im Ölbad

Das Abschrecken von im Salzbad wärmebehandelten Teilen in Ölbadern ist zwar nicht auszuschließen, aber in der Praxis alles andere als gebräuchlich, da die Ölbadern durch den Salzeintrag in kurzer Zeit unbrauchbar werden (normal haben Ölbadern eine Standzeit von mehreren Jahren).

Glühen und Härten von Eisenwerkstoffen:
Bereich **grün**.

5.8 Schneiden und Schweißen

5.8.1 Brennschneiden

Alle Arbeitsbereiche gelten als belastet, wenn Brennschneidarbeiten an undefiniert beschichteten oder verschmutzten (z. B. ölbehafteten) Metallteilen durchgeführt werden. Diese Arbeiten kommen typischerweise auf Schrottplätzen und bei Abbrucharbeiten vor.

In solchen Fällen ist bei der Verwendung von Propan/Butan (oder seltener Acetylen) als Brenngas und aufgrund von Umgebungsbedingungen (z. B. mit Öl oder Elektroisierflüssigkeit kontaminierter Boden) mit der Bildung von Dioxinen/Furanen zu rechnen.

Einstufung solcher Arbeitsbereiche:
Bereich **gelb**.

Arbeitsbereiche gelten als nicht mit Dioxinen/Furanen belastet, wenn Brennschneidarbeiten an unbeschichteten oder nicht verschmutzten Metallteilen

auf nicht kontaminierten Untergründen unter Verwendung normgerechter Brenngase durchgeführt werden.

Einstufung solcher Arbeitsbereiche:
Bereich **grün**.

Spezielle Schutzmaßnahmen

- Verunreinigte oder beschichtete Metallteile (wenn möglich) vor den Brennarbeiten aussortieren und separat behandeln.
- Möglichst vor Durchführung der Brennarbeiten vorhandene Beschichtungen und/oder Verunreinigungen an der Brennstelle (und in deren thermisch belasteter Umgebung) mechanisch (z. B. Schaben, Schmirgeln, Bürsten, Wischen) entfernen.
- Brennarbeiten nicht auf, z. B. mit Öl oder Elektroisierflüssigkeit, verunreinigtem Untergrund durchführen.
- Aus Gründen der Expositionsminderung nicht in der Rauchfahne arbeiten.

Bild 5-27: Brennschneidarbeiten an unbeschichteten Blechen



- Sind bei Brennarbeiten die möglichen Gefährdungen nicht bekannt, sind in diesen Fällen grundsätzlich geeignete Schutzausrüstungen zu tragen.

Die zu benutzenden Atemschutzgeräte müssen alle infrage kommenden luft-fremden Stoffe wirksam zurückhalten. Können diese nicht genau ermittelt werden, sind vorzugsweise Kombifiltergeräte, z. B. eine Haube oder ein Helm mit Gebläseunterstützung (Geräteart: TH2ABE1P oder gleich- bzw. höherwertige Masken mit oder ohne Gebläse), zu verwenden (siehe BG-Regel „Benutzung von Atemschutzgeräten“ [BGR 190] und BG-Information „Zertifizierte Atemschutzgeräte“ [BGI 693]).

Bei der Benutzung von Hauben oder Helmen entsteht kein Atemwiderstand; diesbezügliche Vorsorgeuntersuchungen können hierbei entfallen. Außerdem werden Augen und Gesicht besser geschützt.

Sind die Metallteile weder verschmutzt noch beschichtet und werden die Arbeiten auf nicht kontaminiertem Untergrund durchgeführt (als grün eingestufte Arbeitsbereiche), reichen auch Hauben oder Helme, die sowohl den Schutz der Augen vor Verblendung und heißen Spritzern als auch den des Gesichtes gewährleisten. Bei sichtbarer Rauchentwicklung sollten diese Hauben oder Helme eine Gebläseunterstützung und die Geräteartbezeichnung TH2P aufweisen. (Allgemeine Schutzmaßnahmen siehe Abschnitt 8.)

5.8.2 Lichtbogenhand- und MAG-Schweißverfahren

Nach derzeitigen Erkenntnissen ist beim Schweißen von unbeschichteten Blechen keine nennenswerte Dioxinexposition zu erwarten. Bislang durchgeführte Luftmessungen zeigten für das Lichtbogenhand- und MAG-Verfahren Werte zwischen 0,2 und 3,8 % des bisherigen TRK-Wertes von 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ TE (vgl. Abschnitt 1.3).

Einstufung solcher Arbeitsbereiche:
Bereich **grün**.

Beschichtete Bleche gelten nur dann als überschweißbar, wenn sie geringe Schichtdicken von bis zu 20 μm aufweisen. In der Regel werden für dünne überschweißbare Beschichtungen Alkyd- und Epoxidharze sowie PVB (Polyvinylbutyral-Primer) eingesetzt. Diese Polymere enthalten kein Chlor und können somit nicht zur Dioxinbildung beitragen. Aufgrund der Ergebnisse von Messungen an Brennschneidarbeitsplätzen kann man zwar vermuten, dass auch beim Schweißen nennenswerte Dioxinkonzentrationen auftreten, sofern PVC- oder Polyvinylidenchlorid-beschichtete Bleche bei Schweißarbeiten Verwendung finden. Dies ist jedoch üblicherweise nicht der Fall.

Beim Schweißen von Materialien mit unbekannter Zusammensetzung bzw. mit unbekannter Behandlungsvorgeschichte ist jedoch Vorsicht geboten. So wurden in einem Fall bei Lichtbogenhand-schweißarbeiten im Drehrohrofen einer Sondermüllverbrennungsanlage Konzen-

trationen im Bereich des TRK-Wertes (11 bis 56 pg/m^3 TE) ermittelt.

Einstufung solcher Arbeitsbereiche:
Bereich **rot**.

Schutzmaßnahmen

Der Einsatz von chlororganischen Verbindungen, insbesondere Beschichtungsmaterialien, wie PVC, sollte in Bereichen, in denen später Schweißarbeiten durchgeführt werden, unterbleiben.

Bei unbekannter Behandlungsvorgeschichte bzw. bei möglicher Kontamination mit chlorhaltigen Verbindungen sollte das zu schweißende Material vor Arbeitsbeginn mechanisch gereinigt werden.

Beim Schweißen von mit PVC oder anderen chlororganischen Polymeren beschichteten Blechen sollten diese an der Brennstelle und deren thermisch belasteter Umgebung so weit wie mög-

lich entfernt werden. Eine wirksame Absaugung sollte möglichst nahe an der Entstehungsstelle positioniert werden. Bei sich wiederholenden oder regelmäßigen Schweißarbeiten mit diesen Materialien ist im Rahmen der Arbeitsbereichsanalyse zu ermitteln, ob der Grenzwert von 50 pg/m^3 TE dauerhaft sicher eingehalten wird.

Wird der Grenzwert nicht dauerhaft sicher eingehalten, sind folgende zusätzliche Maßnahmen erforderlich:

- Tragen eines Atemschutzgeräts mit Kombinationsfilter (vgl. Abschnitt 8.3),
- Veranlassung arbeitsmedizinischer Vorsorgeuntersuchungen nach § 15 GefStoffV und Unfallverhütungsvorschrift „Arbeitsmedizinische Vorsorge“ (BGV A 4), hier nach den Berufsgenossenschaftlichen Grundsätzen G 26 und G 40 und
- Veranlassung regelmäßiger Kontrollmessungen gemäß TRGS 402/403.

6 Reinigungs- und Wartungsarbeiten in belasteten Bereichen

Wenn in den vorherigen Abschnitten kontaminierte Bereiche bzw. Materialien (Einstufung: Bereiche **rot**, z. B. Reinigungs- und Wartungsarbeiten in Filtern, Arbeiten in noch warmen Öfen, Filterstäube usw.) identifiziert worden sind (siehe Bilder 5-19 auf Seite 60 und 5-21 auf Seite 62) und wenn Arbeiten in diesen Bereichen stattfinden sollen, sind persönliche Schutzausrüstungen zu benutzen und die notwendigen Hygienemaßnahmen einzuhalten (vgl. Abschnitt 7.4).

Unter Schutzausrüstungen versteht man sowohl die Schutzkleidung als auch Atemschutzausrüstung.

Schutzkleidung

Als Schutzkleidung bezeichnet man sowohl die Schutzschuhe als auch z. B. geeignete Einmaloveralls und Handschuhe.

Die gebrauchte Schutzkleidung aus belasteten Bereichen ist getrennt aufzubewahren, zu reinigen bzw. zu entsorgen.

Atemschutz

Zur Auswahl, Verwendung und Tragezeitbegrenzung von Atemschutzgeräten wird auf die BG-Regel „Benutzung von Atemschutzgeräten“ (BGR 190) verwiesen. Unter anderem werden in der BGR 190 auch Vorsorgeuntersuchungen nach dem Berufsgenossenschaftlichen Grundsatz G 26 geregelt.

Je nach Auftreten von dampf- und/oder partikelförmigen Stoffen sind unterschiedliche Filter bzw. deren Kombinationen zu verwenden.

Bei kurzfristigen Arbeiten, z. B. Kontrollgänge, Probenahmen usw., kann die Partikelfilterklasse von Schutzstufe P3 auf P2 reduziert werden.

Literatur

- TRGS 557 „Dioxine (polyhalogenierte Dibenzo-p-Dioxine und Dibenzo-Furane)“
- BGR 190 „Benutzung von Atemschutzgeräten“
- BGI 693 „Zertifizierte Atemschutzgeräte“

Bild 6-1: Bezug zwischen belasteten Bereichen und Filterklassen

| Belastete Bereiche | Filterklassen | |
|------------------------------------------|---------------------|------------------------|
| | Dampfförmige Stoffe | Partikelförmige Stoffe |
| Filterstaubverladung Gichtgasentstaubung | | P3 (P2 s. o.) |
| Schweißen in Müllverbrennungskesseln | A2P3*) | |
| Schweißarbeiten in Entstaubungsanlagen | A2P3*) | |

*) Alternativ können Isoliergeräte bzw. fremdbelüftete Geräte verwendet werden

7 Strategien zur Verminderung der Entstehung von PCDD/PCDF

7.1 Kontrolle der Ausgangsstoffe

Wie bereits in Abschnitt 1.1 dargestellt, sind für die Bildung von PCDD/PCDF organische Komponenten und Chlor erforderlich.

Einfluss auf die Entstehung von PCDD/PCDF kann man bei festgelegten Einsatzstoffen durch deren Gehalt an diesen beiden Reaktionspartnern nehmen. Je nach Prozess kann also versucht werden, einen Partner gänzlich auszuschließen oder zumindest zu minimieren.

Bei Prozessen mit fossilen Einsatzstoffen (z. B. Kohle, Öl) sind automatisch beide Reaktionspartner vorhanden. Hier ist eine Minimierung über die Prozessbedingungen (Abschnitt 7.2) möglich.

Andere technische Prozesse können durch die Wahl von Einsatzstoffen beeinflusst werden.

So wurde in einer Gießerei eine Schlichte verwendet, die organische Bestandteile enthielt. Wie zu erwarten, fand eine Bildung von PCDD/PCDF statt. Für den Betrieb kam dies völlig unerwartet. Durch Austausch der Schlichte gegen eine ohne organische Bestandteile wurde die PCDD/PCDF-Bildung vermieden.

Auch in einer Sinteranlage entstanden unerwartet hohe Konzentrationen an PCDD/PCDF. Chlor ist bei der Sinterung von Eisenerzen nicht auszuschließen. Das Erz enthält von Natur aus Chlorverbindungen. Hier wurde der PCDD/

PCDF-Ausstoß durch die Änderung der Brennstoffzusammensetzung erheblich reduziert.

Es muss im Einzelfall geprüft werden, ob und wenn ja welche Möglichkeiten es gibt, andere Einsatzstoffe und/oder Hilfsstoffe zu verwenden.

Es kann eventuell auch genügen, die Reinheit der Einsatzstoffe zu prüfen und durch „saubere“ Stoffe die PCDD/PCDF-Bildung zu reduzieren.

Das gilt z. B. auch beim Schneiden und Schweißen von beschichteten Materialien (Abschnitt 5.8). Diese sollten an den zu bearbeitenden Stellen mechanisch gereinigt werden.

Auch ist bei diesen Verfahren auf einen sauberen Untergrund zu achten, da diese Arbeiten häufig auf Schrottplätzen durchgeführt werden.

7.2 Steuerung der Prozessbedingungen

Dioxine (PCDD/PCDF) entstehen am ehesten in einem Temperaturfenster von 300 bis 600 °C, bei Sauerstoffmangel und Katalyse von Schwermetallen (speziell Kupfer).

Um die Entstehung zu vermeiden bzw. zu verringern, muss das Temperaturfenster gemieden werden. Das ist bei Verbrennungen durch eine höhere Temperatur möglich.

Zusätzlich muss bei der Abkühlung der Verbrennungsgase der kritische Temperaturbereich schnell passiert werden, um eine „De-Novo-Synthese“ (vgl. Abschnitt 2.2) zu vermeiden. Das erreicht man durch das so genannte „Quenchen“ (in der Regel schnelle Abkühlung durch Wärmetauscher oder Wasser).

Andere technische Prozesse können unter Umständen auch außerhalb des kritischen Temperaturbereiches gefahren werden.

Eine weitere Möglichkeit, die Bildung von PCDD/PCDF zu vermeiden, ist die Betriebsweise mit Sauerstoffüberschuss. Dabei werden die Dioxine und Furane durch Oxydation zerstört. Auch eine „De-Novo-Synthese“ ist dann nicht mehr möglich.

Die Katalyse durch Schwermetalle kann durch sauberes Trennen der Einsatzstoffe von diesen Metallen erzielt werden.

8 Schutzmaßnahmen

Der Arbeitgeber hat dafür zu sorgen, dass die durch einen Gefahrstoff, hier Dioxine und Furane (PCDD/PCDF), bedingte Gefährdung der Gesundheit und Sicherheit der Beschäftigten bei der Arbeit durch die in der Gefährdungsbeurteilung festgelegten Maßnahmen beseitigt oder auf ein Mindestmaß verringert wird (vgl. Abschnitt 4 „Informationsermittlung und Gefährdungsbeurteilung“).

Bei der Gefährdungsbeurteilung sind auch Tätigkeiten innerhalb des Unternehmens oder Betriebes zu berücksichtigen, bei denen anzunehmen ist, dass auch bei Ausschöpfung sämtlicher technischer Maßnahmen die Möglichkeit einer Exposition besteht (§ 7 Abs. 4 GefStoffV). Beispielhaft hierfür sind Wartungs- und Reinigungsarbeiten an Filtersystemen.

Dioxine und Furane entstehen, wie beschrieben, als unerwünschte Nebenprodukte bei thermischen Prozessen. Ziel bei der Reaktionsführung ist nicht die Substitution von PCDD/PCDF, sondern deren Bildung zu vermeiden. Je nach Verfahren bestehen zahlreiche Möglichkeiten, z. B. Auswahl der Edukte, Temperaturführung oder Optimierung der Verbrennung.

Lässt sich die Bildung von Dioxinen und Furanen nicht vermeiden, hat der Arbeitgeber eine Gefährdung durch Maßnahmen in der nachstehenden Rangordnung

- Technische Maßnahmen
- Organisatorische Maßnahmen
- Verhaltensbezogene Maßnahmen
- Persönliche Schutzausrüstungen

auf ein Mindestmaß zu verringern. Die Wirksamkeit der vorgenannten Maßnahmen ist durch Arbeitsplatzmessungen und Biomonitoring zu quantifizieren.

Zu beachten sind vorrangig die vom Bundesministerium für Wirtschaft und Arbeit nach § 21 Abs. 4 GefStoffV bekannt gemachten Regeln und Erkenntnisse des Ausschusses für Gefahrstoffe (AGS). Bei Einhaltung dieser Regeln und Erkenntnisse kann davon ausgegangen werden, dass die in der GefStoffV gestellten entsprechenden Anforderungen erfüllt sind (§ 8 Abs. 1 GefStoffV).

8.1 Technische Schutzmaßnahmen

Sofern eine Bildung von PCDD/PCDF nicht vermieden werden kann, sind sichere Arbeitsverfahren nach dem Stand der Technik anzuwenden und geeignete Arbeitsmittel zur Verfügung zu stellen.

Durch folgende Maßnahmen können Emissionen vermieden werden:

- geschlossenes System (Kapselung der Quellen),
- Erfassung dioxinhaltiger Dämpfe oder Stäube an ihrer Austritts- oder Entstehungsstelle, anschließende Beseitigung ohne Gefahr für Mensch und Umwelt und
- emissionsfreier Transport von dioxinhaltigen Vor-, Zwischen- und Endprodukten.

Der Arbeitgeber hat die Funktionen und die Wirksamkeit der technischen Schutzmaßnahmen regelmäßig, mindestens jedoch jedes dritte Jahr, zu überprüfen. Das Ergebnis der Prüfung ist aufzuzeichnen (§ 8 Abs. 2 GefStoffV). Die Prüfungen sollten bei Absaugeinrichtungen mindestens jährlich und bei Lüftungstechnischen Anlagen mindestens alle zwei Jahre durchgeführt werden (siehe BG-Regel „Arbeitsplatzlüftung – Lufttechnische Maßnahmen“ [BGR 121]).

8.2 Organisatorische Schutzmaßnahmen

Die in der TRGS 500 „Schutzmaßnahmen: Mindeststandards“ beschriebenen Maßnahmen sind zu beachten.

Im Rahmen der betrieblichen Organisation ergeben sich u. a. folgende Maßnahmen:

- Die Kontamination des Arbeitsbereiches und die Gefährdung der Beschäftigten ist so gering wie möglich zu halten.
- Dauer und Ausmaß der Exposition sind zu begrenzen.
- Regelmäßige staubarme Reinigung der Arbeitsbereiche, einschließlich Maschinen und Geräte. Die Reinigung sollte dokumentiert werden. Der zeitliche Abstand ergibt sich aus der Gefährdungsbeurteilung.

- Absaugeinrichtungen und Lüftungstechnische Anlagen müssen regelmäßig gewartet und auf ihre Wirksamkeit hin geprüft werden.
- Vermeidung von Verschleppungen durch verunreinigte Reinigungsmaterialien, beaufschlagte Filter, Big-Bags usw.

8.3 Betriebsanweisung und Unterweisung

Regelungen über Inhalt und Form der Unterrichtung und Unterweisung von Beschäftigten sind in § 14 GefStoffV festgelegt. Die stoffspezifische Unterrichtung und Unterweisung erfolgt im Wesentlichen anhand der Betriebsanweisung. Diese basiert auf der Gefährdungsbeurteilung entsprechend § 7 GefStoffV.

Der Arbeitgeber stellt sicher, dass die Betriebsanweisung den Beschäftigten in verständlicher Form und Sprache zugänglich gemacht wird. Anhand der Betriebsanweisung sind die Beschäftigten vor Aufnahme der Beschäftigung und danach mindestens jährlich über auftretende Gefährdungen und entsprechende Schutzmaßnahmen arbeitsplatzbezogen zu unterweisen.

Eine Musterbetriebsanweisung für den Umgang mit dioxinhaltigen Gefahrstoffen zeigt Bild 8-1 auf Seite 78.

Bild 8-1: Betriebsanweisung „Brennschneiden von Schrott“

| | | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| BTA-Nr. 26.08.2005 | MUSTER - BETRIEBSANWEISUNG gemäß § 14 GEFSTOFFV | Stand: abgezeichnet am: |
| Arbeitsbereich: Schrottplatz | | Tätigkeit: Brennschneiden von Schrott (Schrottbrennen) |
| GEFAHRSTOFFBEZEICHNUNG | | |
| Organische und anorganische Gefahrstoffe wie Dioxine/Furane (PCDD/PCDF), polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (z.B. Benzo(a)pyren), Chlorwasserstoff, Zinkchromat, Metalloxide (z. B. Bleioxid, Zinkoxid, Eisenoxide), Stickstoffoxide | | |
| GEFAHREN FÜR MENSCH UND UMWELT | | |
|  <p>Giftig</p> | <ul style="list-style-type: none"> Einatmen von atemwegsreizenden und -belastenden Stoffen Einatmen von giftigen und/oder krebserzeugenden Stoffen Verbrennungs- und Brandgefahr durch Funken und Spritzer Schädliche Wirkung auf die Umwelt |  <p>Umweltgefährlich</p> |
| SCHUTZMASSNAHMEN UND VERHALTENSREGELN | | |
|    | <ul style="list-style-type: none"> Im Brennbereich vorhandene Verunreinigungen oder Beschichtungen möglichst vorher mechanisch entfernen (z. B. durch Bürsten, Schmirgeln, Kratzen, Wischen). Brennarbeiten möglichst nicht auf verunreinigtem Untergrund durchführen. Nicht in der Rauchfahne des Brennmaterials arbeiten (Windrichtung beachten). Am Arbeitsplatz nicht essen, trinken oder rauchen. Vor Pausen Hände und Gesicht waschen, nach Schichtende duschen. Straßen- und Arbeitskleidung getrennt aufbewahren. Atem- und Gesichtsschutz: Haube mit Gebläseunterstützung (Geräteart: TH2ABE1P), in engen Räumen und Gruben: Isoliergerät (Artikel-Nr.) Handschutz: Schutzhandschuhe (Artikel-Nr.) Hautschutz: Hautschutzplan befolgen (Hautschutz, -reinigung, -pflege) Körperschutz: z. B. Einmalschutzanzug (Artikel-Nr.), Lederschürze, Schutzschuhe |    |
| VERHALTEN IM GEFAHRFALL | | |
|  | <ul style="list-style-type: none"> Bei Ausfall der gebläseunterstützten Haube Arbeit einstellen. Klein- und Schmel- sowie offene Brände von Beschichtungen aller Art sofort löschen. Auch hierbei Atemschutz tragen. Bei o. g. und weiteren Störungen ist der Vorgesetzte zu informieren. | |
| ERSTE HILFE | | |
|  | <p>Beim Auftreten von Augenbrennen, Atemwegsreizungen oder Unwohlsein sowie bei Verletzungen oder anderen Unfällen:</p> <ul style="list-style-type: none"> Arbeit sofort einstellen und Vorgesetzten informieren. Ersthelfer (Tel.: 112) aufsuchen oder Arzt (Dr., Tel.:) rufen. <p>Diese Betriebsanweisung vorzeigen!</p> |  |
| SACHGERECHTE ENTSORGUNG | | |
| Erhitzte oder überhitzte Beschichtungsrückstände nach dem Brennschneiden in beständigen, verschleißbaren Gefäßen (z. B. in gekennzeichnetener roter Kunststofftonne) zur späteren Entsorgung sammeln. Die Entsorgung erfolgt durch die Fa. (Tel.:). | | |

8.4 Persönliche Schutzmaßnahmen

Die Schutzausrüstungen können in folgende Teilbereiche eingeteilt werden:

- Augenschutz/Gesichtsschutz
 - Schutzbrille
- Handschutz
 - Schutzhandschuhe
- Fußschutz
 - Sicherheitsschuhe
- Körperschutz
 - Schutzanzug
- Atemschutz
 - Atemschutzsysteme

Bei Tätigkeiten mit dioxinbelasteten Stoffen verhindern die Handschuhe und der Schutzanzug die dermale Aufnahme, die inhalative Aufnahme wird durch die Atemschutzsysteme verhindert. Die dermale Aufnahme ist gegenüber der inhalativen Aufnahme von untergeordneter Bedeutung.

Zur richtigen Auswahl der zu treffenden persönlichen Schutzmaßnahmen ist eine Gefährdungsermittlung inklusive der Risikoabschätzung unerlässlich. Wenn neben den Dioxinen und Furanen weitere Gefahrstoffe, wie Blei, zu erwarten sind, ist diese Gefährdung mit zu berücksichtigen.

Da jede persönliche Schutzmaßnahme immer mit einer zusätzlichen Belastung verbunden ist, ist folgender Grundsatz zu beachten:

**So viel Schutz wie nötig,
so wenig Belastung wie möglich.**

Im Bereich der Metallerzeugung und -bearbeitung sind wesentliche Gefährdungen durch dioxinhaltige Stäube gegeben. Dampfförmig auftretende Dioxine und Furane sind in der Regel nur dort zu erwarten, wo Tätigkeiten wie Schweißen und Brennen von belasteten Materialien durchgeführt werden.

Die Schutzmaßnahmen zur dermalen Aufnahme sind nur dann erforderlich, wenn Tätigkeiten durchgeführt werden, die entweder eine sehr hohe Staubkonzentration erwarten lassen oder wenn ein direkter Kontakt mit den dioxinhaltigen Stäuben zu erwarten ist. Dies ist z. B. beim Handling von Filterstäuben gegeben.

Zum Schutz gegen die inhalative Aufnahme bestehen mehrere Möglichkeiten, die in Abhängigkeit der zu erwartenden Überschreitung des Grenzwertes aus gesucht werden müssen. Der Einsatz von Atemschutz ist in der BG-Regel „Benutzung von Atemschutzgeräten“ (BGR 190) detailliert.

In der nachfolgenden Tabelle (Bild 8-2 auf Seite 80) sind Beispiele des minimal notwendigen Atemschutzes aufgeführt.

Ein weiteres Auswahlkriterium ist die Tragezeitbegrenzung, die je nach verwendetem Atemschutzsystem unterschiedlich ist. Näheres ist in der BGR 190 geregelt.

Bei Tätigkeiten, bei denen zusätzlich zu den an Stäuben gebundenen Dioxinen und Furanen auch dampfförmige Dioxine und Furane auftreten können (z. B. beim

Bild 8-2: Geräteart in Abhängigkeit vom Überschreitungsfaktor des Arbeitsplatzgrenzwertes

| Geräteart | Kurzbezeichnung | Einsatzbereich in VdGW ^{*)} |
|---------------------------------------------------------|-----------------|--------------------------------------|
| Vollmaske oder Mundstückgarnitur mit P2-Filter | | 15 |
| Partikelfiltrierende Halbmaske | FFP2 | 10 |
| Masken mit Gebläse und Partikelfilter | TM2P | 100 |
| Helme/Hauben mit Gebläse und Partikelfilter | TH2P | 20 |
| *) VdGW : Vielfaches des Arbeitsplatzgrenzwertes | | |

Brennschneiden von vorbelasteten Materialien), ist zusätzlich ein Gasfilter vorzusehen, z. B. eine Halbmaske mit separatem Kombinationsfilter (A2P2) bzw. eine kombiniert filtrierende Halbmaske (FFA2P2).

Wenn sehr hohe Konzentrationen zu erwarten sind, ist umgebungs-luftunabhängiger Atemschutz notwendig. Bei der Beschaffung und Verwendung dieser Systeme ist fachkundige Hilfestellung, z. B. von den Herstellern, erforderlich.

Werden Tätigkeiten innerhalb geschlossener Anlagen (z. B. Revisionsarbeiten in Entstaubungsanlagen) durchgeführt, ist ein umgebungs-luftunabhängiger Atemschutz notwendig.

Da Tätigkeiten mit der Benutzung von Atemschutz in der Regel eine zusätzliche Belastung darstellen, sind arbeitsmedizinische Vorsorgeuntersuchungen nach dem Berufsgenossenschaftlichen Grundsatz G 26 notwendig. Ausnahmen hiervon werden ebenfalls im Grundsatz G 26 beschrieben.

8.5 Hygienemaßnahmen

Die notwendigen Hygienemaßnahmen resultieren aus der Gefährdungsbeurteilung nach § 7 GefStoffV.

Bei der Gefährdungsbeurteilung sind insbesondere auch Tätigkeiten einzubeziehen, die im Betrieb nicht routinemäßig durchgeführt werden. Hierzu gehören Wartungs- und Reinigungsarbeiten. Solche Tätigkeiten besitzen ein hohes Gefährdungspotenzial und erfordern häufig zusätzliche Hygienemaßnahmen.

Ergibt eine Tätigkeit bei der Gefährdungsbeurteilung eine höhere Schutzstufe, so bauen die hieraus resultierenden Forderungen auf die Maßnahmenpakete der vorhergehenden Schutzstufen auf.

Das zur Schutzstufe 1 (Tätigkeiten mit geringer Gefährdung) gehörende Maßnahmenpaket nach § 8 GefStoffV enthält u. a. die grundsätzliche Forderung, dass der Unternehmer bei der Festlegung der Maßnahmen die Technischen Regeln für Gefahrstoffe (TRGS) zu beachten hat.

Hinsichtlich der Hygiene sind die in der TRGS 500 „Schutzmaßnahmen: Mindeststandards“ beschriebenen Hygienemaßnahmen durchzuführen.

Grundmaßnahmen sind:

- Sauberhaltung der Arbeitskleidung. Reinigung verschmutzter Körperstellen vor Pausen.
- Aufnahme von Nahrungs- und Genussmitteln nur in den hierfür vorgesehenen Räumlichkeiten und Bereichen.
- Pausenräume und andere allgemein zugängliche Räume dürfen nicht mit kontaminierter Kleidung, einschließlich PSA und Schuhwerk, betreten werden. Bewährt haben sich Kleiderstaubsauger oder Luftduschen und Schuhputzgeräte vor Pausenräumen (Bilder 8-3 und 8-4).
- Arbeitskleidung, einschließlich Schuhwerk, die mit Dioxinen verunreinigt

Bild 8-3: Schuhputzreinigungsanlage mit Absaugung



sind, müssen vor Verlassen des Betriebes abgelegt werden.

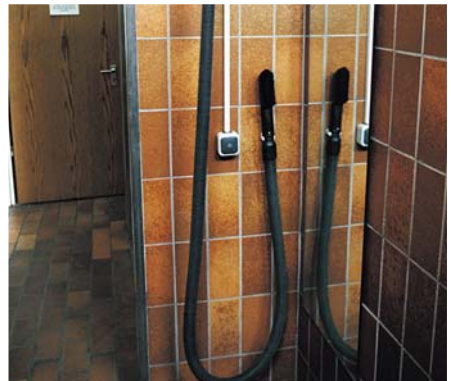
- Nach Beendigung der Tätigkeit in exponierten Bereichen müssen sich die Versicherten duschen.

Resultiert aus der Gefährdungsbeurteilung eine höhere Schutzstufe, so sind zusätzliche Hygienemaßnahmen erforderlich.

Hierzu gehören:

- Die Beschäftigten dürfen in den Arbeitsbereichen keine Nahrungs- und Genussmittel zu sich nehmen.
- Private Gegenstände, Lebensmittel, Tabak nur in unbelasteten Bereichen aufbewahren.
- Getrennte Aufbewahrungsmöglichkeiten für die Arbeits- und Schutzkleidung einerseits und die Straßenkleidung andererseits sind zur Verfügung zu stellen.

Bild 8-4: Stationärer Staubsauger zur Kleiderreinigung



9 Arbeitsmedizinische Vorsorge

Besteht eine Exposition gegenüber dioxinhaltigen Stoffen der Kategorie K2 (Konzentration > 2 µg TCDD/kg) hat der Arbeitgeber den Beschäftigten die in § 15 Abs. 2 GefStoffV genannten arbeitsmedizinischen Vorsorgeuntersuchungen anzubieten.

Daneben ist im Rahmen der Gefährdungsbeurteilung zu ermitteln, welche weiteren stofflichen Gefährdungen bei der Tätigkeit bestehen und welche arbeitsmedizinischen Maßnahmen zur Verhütung arbeitsbedingter Gesundheitsgefahren hieraus resultieren.

In der TRGS 557 „Dioxine“ finden sich Regelungen zur arbeitsmedizinischen Vorsorge [1]. Da kein eigener Grundsatz zur Vorsorge bei Vorliegen von „Dioxinen und Furanen“ existiert, sind die Arbeitnehmer in belasteten Bereichen in Anlehnung an G 40 „Krebserzeugende Stoffe – allgemein“ zu untersuchen, wobei folgende Änderungen gemacht werden [2]:

- Der untersuchende Arzt kann auf die Röntgenaufnahme des Thorax verzichten.
- Es ist eine Anamnese auf Hautkrankheiten, vor allem auf akneähnliche Erkrankungen (Chlorakne) durchzuführen.

- Bei der Erhebung des Hautbefundes sind die bevorzugt von Chlorakne betroffenen Regionen – Jochbein- und Schläfenregion, das männliche äußere Genital sowie die Retroaurikalarregion („hinter den Ohren“) – besonders sorgfältig auf Akne bzw. akneähnliche Effloreszenzen und kleine Narben zu untersuchen.
- Zusätzlich zu den im G 40 genannten Punkten sind besonders Veränderungen der Leber, der Schilddrüse und neurologische Störungen zu beachten.

Werden Hinweise für eine Belastung in der Vergangenheit gefunden, so besteht die Möglichkeit des Biological Monitoring durch Analyse der Dioxine und Furane im Blutfett.

Wenn Atemschutz getragen wird, ist zu prüfen, inwieweit die Arbeitnehmer nach G 26 „Atemschutzgeräte“ zu untersuchen sind.

Literatur

- [1] Technische Regeln für Gefahrstoffe: (TRGS 557), „Dioxine (polyhalogenierte Dibenzo-p-Dioxine und Dibenzo-Furane)“, BArbBI Heft 7/2002 S. 80
- [2] Report der gewerblichen Berufsgenossenschaften, der Unfallversicherungsträger der öffentlichen Hand und des BGIA: Dioxine am Arbeitsplatz, Druck Center Meckenheim (1997)

10 Übersicht der Arbeitsplatzbeurteilungen

Das angewendete „Ampelsystem“ zur Abschätzung von Gefährdungen durch Dioxine bei Tätigkeiten in Bereichen der Metallerzeugung und -bearbeitung wird in Abschnitt 5 beschrieben.

Die folgende Übersicht zeigt eine Grobzuordnung der untersuchten Bereiche. Eine differenzierte Betrachtung der Bereiche findet sich in den einzelnen Abschnitten.

| | |
|-------------------------------------------------------------------|---------|
| Aluminium, Leichtmetallgießerei | 5.4.2 |
| Aluminium, Sekundärerzeugung | 5.3.3 |
| Blasstahlerzeugung | 5.1.3.1 |
| Bleilegierungen, Sekundärerzeugung | 5.3.4 |
| Brennschneiden | 5.8.1 |
| Druckgießen von Aluminium, Magnesium und Zink | 5.4.3 |
| Edelmetalle, Edelmetallrecycling und Sekundärerzeugung | 5.3.1 |
| Eisenerze, Vorbehandlung in der Sinteranlage | 5.1.1 |
| Eisengießerei | 5.4.1 |
| Eisenwerkstoffe, Glühen und Härten | 5.7.1 |
| Elektrostahlerzeugung | 5.1.3.2 |
| Filterstäube | 5.5 |
| Gesenkschmieden | 5.6.1 |
| Hochofen, Roheisenerzeugung | 5.1.2 |
| Kühlschmierstoffe, chlorparaffinhaltige, nicht wassergemischte | 5.2.1 |
| Kupfer und Kupferlegierungen, Sekundärerzeugung | 5.3.5 |
| Lichtbogenhand- und MAG-Schweißverfahren | 5.8.2 |
| Magnesium, Sekundärerzeugung | 5.3.2 |
| Minimalmengenschmierung, Schmierstoffe ohne chlorhaltige Additive | 5.2.2 |
| Pulvermetallurgische Erzeugnisse | 5.6.2 |
| Zink, Primärerzeugung | 5.3.6.1 |
| Zink, Sekundärerzeugung | 5.3.6.2 |

Zuständigkeitsbereiche der Vereinigung der Metall-Berufsgenossenschaften (VMBG)



- Maschinenbau- und Metall-BG (MMBG)
- Hütten- und Walzwerks-BG (HWBG)
- Maschinenbau- und Metall-BG (MMBG)

- Berufsgenossenschaft Metall Nord Süd (BGM)



Vereinigung der Metall-Berufsgenossenschaften (VMBG)

Federführung:
Maschinenbau- und Metall-Berufsgenossenschaft

40210 **Düsseldorf** · Kreuzstraße 45
Telefon (02 11) 82 24-0 · Telefax (02 11) 82 24-4 44 und 5 45
Internet: www.vmbg.de

05.07

Maschinenbau- und Metall-Berufsgenossenschaft (MMBG) Hütten- und Walzwerks-Berufsgenossenschaft (HWBG)

40210 **Düsseldorf** · Kreuzstraße 45
Telefon (02 11) 82 24-0 · Telefax (02 11) 82 24-4 44

Internet: www.mmbg.de · www.hwbg.de

Präventionsabteilung

40210 **Düsseldorf** · Kreuzstraße 45
Telefon (02 11) 82 24-0 · Telefax (02 11) 82 24-5 45

E-Mail: praevention@mmbg.de

Außendienststellen der Präventionsabteilung

33602 **Bielefeld** · Oberntorwall 13/14
Telefon (05 21) 96 70 47-4
Telefax (05 21) 9 67 04-99
E-Mail: ad.bielefeld@mmbg.de

40239 **Düsseldorf** · Graf-Recke-Straße 69
Telefon (02 11) 82 24-8 38
Telefax (02 11) 82 24-8 44
E-Mail: ad.duesseldorf@mmbg.de

06842 **Dessau** · Raguhner Straße 49 b
Telefon (03 40) 25 25-1 04
Telefax (03 40) 25 25-3 62
E-Mail: ad.dessau@mmbg.de

51065 **Köln** · Berg, Gladbacher Straße 3
Telefon (02 21) 67 84-2 65
Telefax (02 21) 67 84-2 22
E-Mail: ad.koeln@mmbg.de

44263 **Dortmund** · Semerteichstraße 98
Telefon (02 31) 41 96-1 28
Telefax (02 31) 41 96-1 99
E-Mail: ad.dortmund@mmbg.de

04109 **Leipzig** · Elsterstraße 8 a
Telefon (03 41) 1 29 91-1 7
Telefax (03 41) 1 29 91-1 1
E-Mail: ad.leipzig@mmbg.de

01109 **Dresden** · Zur Wetterwarte 27
Telefon (03 51) 8 86-32 13
Telefax (03 51) 8 86-45 76
E-Mail: ad.dresden@mmbg.de

39104 **Magdeburg** · Ernst-Reuter-Allee 45
Telefon (03 91) 5 32 29-1 3
Telefax (03 91) 5 32 29-1 1
E-Mail: ad.magdeburg@mmbg.de

Berufsgenossenschaft Metall Nord Süd (BGM)

55130 **Mainz** · Wilh.-Theodor-Römheld-Str. 15
Telefon (061 31) 8 02-8 02
Telefax (061 31) 8 02-1 28 00

E-Mail: best@bgmet.de
Internet: www.bg-metall.de

30173 **Hannover** · Seligmannallee 4
Telefon (05 11) 81 18-0
Telefax (05 11) 81 18-2 00

Standorte der Präventionsdienste

09117 **Chemnitz** · Nevoigtstraße 29
Telefon (03 71) 8 42 22-0
Telefax (03 71) 8 42 22-1 73 00
E-Mail: pd-c@bgmet.de

66119 **Saarbrücken** · Koßmannstraße 48-52
Telefon (06 81) 85 09-1 44 10
Telefax (06 81) 85 09-1 34 00
E-Mail: pd-sb@bgmet.de

10825 **Berlin** · Innsbrucker Straße 26/27
Telefon (030) 7 56 97-3 33
Telefax (030) 7 56 97-2 40
E-Mail: pd-b@bgmet.de

68165 **Mannheim** · Augustaanlage 57
Telefon (06 21) 38 01-1 47 36
Telefax (06 21) 38 01-1 49 00
E-Mail: pd-ma@bgmet.de

18055 **Rostock** · Blücherstraße 27
Telefon (03 81) 49 56-1 54
Telefax (03 81) 49 56-2 50
E-Mail: pd-hro@bgmet.de

70563 **Stuttgart** · Vollmoellerstraße 11
Telefon (07 11) 13 34-1 70 87
Telefax (07 11) 13 34-1 54 00
E-Mail: pd-s@bgmet.de

20149 **Hamburg** · Rothenbaumchaussee 145
Telefon (040) 4 41 12-2 10
Telefax (040) 4 41 12-2 96
E-Mail: pd-hh@bgmet.de

79100 **Freiburg** · Basler Straße 65
Telefon (07 11) 13 34-1 49 58
Telefax (07 11) 13 34-1 44 00
E-Mail: pd-fr@bgmet.de

28195 **Bremen** · Töferbohmstraße 10
Telefon (04 21) 30 97-2 30
Telefax (04 21) 30 97-2 55
E-Mail: pd-hb@bgmet.de

80639 **München** · Arnulfstraße 283
Telefon (0 89) 1 79 18-1 98 39
Telefax (0 89) 1 79 18-1 07 00
E-Mail: pd-m@bgmet.de

30173 **Hannover** · Seligmannallee 4
Telefon (05 11) 81 18-2 18
Telefax (05 11) 81 18-5 69
E-Mail: pd-h@bgmet.de

83278 **Traunstein** · Kernstraße 4
Telefon (0 89) 1 79 18-1 19 89
Telefax (0 89) 1 79 18-1 94 00
E-Mail: pd-ts@bgmet.de

36251 **Bad Hersfeld** · Seilerweg 54
Telefon (066 21) 4 05-2 20
Telefax (066 21) 4 05-2 30
E-Mail: pd-hef@bgmet.de

90403 **Nürnberg** · Weinmarkt 9-11
Telefon (09 11) 23 47-1 46 29
Telefax (09 11) 23 47-1 35 00
E-Mail: pd-n@bgmet.de

55130 **Mainz** · Wilh.-Theodor-Römheld-Str. 15
Telefon (061 31) 8 02-1 70 25
Telefax (061 31) 8 02-1 58 00
E-Mail: pd-mz@bgmet.de

99097 **Erfurt** · Lucas-Cranach-Platz 2
Telefon (03 61) 6 57 55-1 76 29
Telefax (03 61) 6 57 55-1 67 00
E-Mail: pd-ef@bgmet.de

Ausgabe 2005
Bestell-Nr. BGI 722
06.2007/2.000

Herausgeber:

Vereinigung der Metall-Berufsgenossenschaften

Maschinenbau- und Metall-Berufsgenossenschaft

Hütten- und Walzwerks-Berufsgenossenschaft

Berufsgenossenschaft Metall Nord Süd

Für Mitglieder anderer Berufsgenossenschaften zu beziehen durch
Carl Heymanns Verlag GmbH; Ein Unternehmen von Wolters Kluwer Deutschland,
Luxemburger Straße 449, 50939 Köln.