

„Anorganische Grundchemikalien“

- Feststoffe und andere -

August 2007

mit ausgewählten Kapiteln in deutscher Übersetzung



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

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

Die Kapitel des von der Europäischen Kommission veröffentlichten BVT-Merkblattes „Anorganische Grundchemikalien – Feststoffe und andere“, in denen die Besten Verfügbaren Techniken beschrieben sind (*Abschnitte 2.4, 2.5, 3.2.4, 3.3.4, 3.5, 4.4, 4.5, 5.4, 5.5, 6.2.4, 6.3.4, 6.4.4, 6.5, 7.X.4, 7.X.5, 8.10*), sind im Rahmen dieser Verwaltungsvereinbarung in Auftrag des Umweltbundesamtes übersetzt worden.

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

Das Kapitel „Zusammenfassung“ basiert auf der offiziellen Übersetzung der Europäischen Kommission in einer zwischen Deutschland, Luxemburg und Österreich abgestimmten korrigierten Fassung.

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

Dieses Dokument ist auf der Homepage des Umweltbundesamtes (<http://www.bvt.umweltbundesamt.de/kurzue.htm>) abrufbar.

Durchführung der Übersetzung in die deutsche Sprache:

<b>Dr. Arnold Müller</b>  Hermersbachstr. 10 D-76857 Ramberg Tel.: +49 6345 1288 E-Mail: <a href="mailto:arnold@mueller-ramberg.de">arnold@mueller-ramberg.de</a>	<b>Dr. Anita Goverdhan-Löbbert</b>  Am mittleren Weinberg 11 D-67258 Hessheim Tel.: +49 6233 72282 E-Mail: <a href="mailto:mumbai01@gmx.de">mumbai01@gmx.de</a>
--	--

This document is one of a series of foreseen documents as below (at the time of writing, not all documents have been completed):

<b>Reference Document on Best Available Techniques . . .</b>	<b>Code</b>
Large Combustion Plants	LCP
Mineral Oil and Gas Refineries	REF
Production of Iron and Steel	I&S
Ferrous Metals Processing Industry	FMP
Non Ferrous Metals Industries	NFM
Smitheries and Foundries Industry	SF
Surface Treatment of Metals and Plastics	STM
Cement and Lime Manufacturing Industries	CL
Glass Manufacturing Industry	GLS
Ceramic Manufacturing Industry	CER
Large Volume Organic Chemical Industry	LVOC
Manufacture of Organic Fine Chemicals	OFC
Production of Polymers	POL
Chlor – Alkali Manufacturing Industry	CAK
Large Volume Inorganic Chemicals - Ammonia, Acids and Fertilisers Industries	LVIC-AAF
<i>Large Volume Inorganic Chemicals - Solid and Others industry</i>	<i>LVIC-S</i>
Production of Speciality Inorganic Chemicals	SIC
Common Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector	CWW
Waste Treatments Industries	WT
Waste Incineration	WI
Management of Tailings and Waste-Rock in Mining Activities	MTWR
Pulp and Paper Industry	PP
Textiles Industry	TXT
Tanning of Hides and Skins	TAN
Slaughterhouses and Animals By-products Industries	SA
Food, Drink and Milk Industries	FDM
Intensive Rearing of Poultry and Pigs	ILF
Surface Treatment Using Organic Solvents	STS
Industrial Cooling Systems	CV
Emissions from Storage	ESB
<b>Reference Document . . .</b>	
General Principles of Monitoring	MON
Economics and Cross-Media Effects	ECM
Energy Efficiency Techniques	ENE

## ZUSAMMENFASSUNG

### Einleitung

Das vorliegende BVT-Merkblatt (Referenzdokument über die besten verfügbaren Techniken) für die Herstellung anorganischer Grundchemikalien: Feststoffe und andere (*Large Volume Inorganic Chemicals Solids and others* = LVIC-S) beruht auf einem Informationsaustausch nach Artikel 16 Absatz 2 der Richtlinie 96/61/EG des Rates über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung (IVU-Richtlinie). Diese Zusammenfassung beschreibt die wesentlichen Ergebnisse und bietet einen Überblick über die grundlegenden Schlussfolgerungen zu den BVT und den damit verbundenen Verbrauchs- und Emissionswerten. Sie sollte im Zusammenhang mit dem Vorwort gelesen werden, in dem die Ziele dieses Dokuments sowie die beabsichtigte Verwendung und der rechtliche Rahmen erläutert werden. Die Zusammenfassung kann als eigenständiges Dokument betrachtet werden, das jedoch nicht die gesamte Vielschichtigkeit der vollständigen Textfassung des Referenzdokuments widerspiegelt. Daher stellt die Zusammenfassung keinen Ersatz für die vollständige Textversion des Dokuments dar, bei dem es sich um ein Hilfsmittel zur Bestimmung der BVT handelt.

### Geltungsbereich des Dokuments

Das BVT-Merkblatt über die LVIC-S-Industrie ist dem Umfeld der BVT-Merkblätter über die Chloralkaliindustrie (CAK) sowie über anorganische Grundchemikalien (Ammoniak, Säuren und Düngemittel) (LVIC-AAF) und anorganische Spezialchemikalien (SIC) zuzuordnen.

Eine homogene und genau definierte LVIC-S-Industrie existiert eigentlich nicht, und die genannten vier Zweige der mit anorganischen Chemikalien befassten Industrie sowie die Gegenstände der vier entsprechenden BVT-Merkblätter sind nicht klar gegeneinander abzugrenzen.

Dieses Dokument ist grundsätzlich für die in der IVU-Richtlinie (96/61/EG) in Anhang I Abschnitt 4.2 („Chemieanlagen zur Herstellung von anorganischen Grundchemikalien“) und insbesondere unter den Buchstaben d) und e) genannten Chemikalien maßgeblich.

Anhang I der IVU-Richtlinie sieht keinerlei Schwellenwerte für die Kapazität von Chemieanlagen vor und enthält keine Definitionen der in diesem Dokument verwendeten Begriffe „Grund(chemikalien)“, „LVIC-S-Kernerzeugnisse“ und „zur Veranschaulichung ausgewählte LVIC-S-Erzeugnisse“. Allerdings wurden die folgenden Kriterien bei der Auswahl der in diesem Dokument behandelten Prozesse zugrunde gelegt:

- Umfang und wirtschaftliche Bedeutung der Produktion,
- Anzahl und Verteilung der Anlagen in den einzelnen Mitgliedstaaten,
- Umweltauswirkungen eines bestimmten Industriezweigs,
- Vereinbarkeit der industriellen Tätigkeiten mit Anhang I der Richtlinie,
- Repräsentativität für eine Vielzahl von in der LVIC-S-Industrie eingesetzten Technologien.
- validierte Daten und Informationen zu LVIC-S-Erzeugnissen, die als hinreichend für die Beschreibung von „bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigenden Techniken“ betrachtet und als geeignet angesehen werden, Schlussfolgerungen bezüglich BVT zur Herstellung dieser Erzeugnisse zu ziehen.

In diesem Dokument werden die folgenden LVIC-S-Erzeugnisse behandelt:

I. Erzeugnisse auf der sogenannten „Kern“ebene (siehe Kapitel 2 bis 6):

- Soda (Natriumcarbonat einschließlich Natriumbicarbonat),
- Titandioxid (Chlorid- und Sulfat-Prozess),

- Industrieruß (Gummi- und Spezialruß),
- synthetisch amorphe Kieselsäure (pyrogen hergestellte Kieselsäure, gefällte Kieselsäure und Silicagel) und
- anorganische Phosphate (Phosphate in Waschmitteln sowie in Nahrungs- und Futtermitteln).

II. 17 LVIC-S-Erzeugnisse unter den sogenannten „zur Veranschaulichung ausgewählten“ Beispielen werden in allgemeinerer Form in Kapitel 7 (Abschnitte 7.1 bis 7.17) behandelt:

- Aluminiumfluorid (zwei Verfahrenswege: auf der Grundlage von Flussspat sowie von Fluorkieselsäure),
- Calciumcarbid (ein elektrothermisches Hochtemperaturverfahren auf der Grundlage von Kalk und Kohlenstoff)
- Schwefelkohlenstoff (Methan-Prozess, auf der Grundlage der Reaktion von Schwefel mit Erdgas),
- Eisenchlorid (prozess-integriertes Verfahren bei der Herstellung von  $\text{TiO}_2$  im Chlorid-Prozess),
- Eisensulfat und verwandte Erzeugnisse (Nebenerzeugnisse bei der Herstellung von  $\text{TiO}_2$  im Sulfat-Prozess),
- Bleioxid (Verfahren zur Herstellung von Bleimennige und Bleiglätte aus reinem Blei),
- Magnesiumverbindungen (Magnesiumchlorid und Magnesiumoxid hergestellt im Nassverfahren),
- Natriumsilicat (Herstellung von Wasserglas durch Schmelzen und Hydrothermalverfahren),
- Siliciumcarbid (ein elektrochemisches Hochtemperaturverfahren auf der Grundlage von Quarzsand und Kohlenstoff),
- Zeolithe (Verfahren zur Herstellung synthetischer Aluminiumsilicate einschließlich der Zeolithe A und Y),
- Calciumchlorid (Herstellungsverfahren in Verbindung mit Soda und Magnesium sowie mit  $\text{HCl-CaCO}_3$ ),
- gefälltes Calciumcarbonat (Herstellung durch die Reaktion von Calciumhydroxid mit  $\text{CO}_2$ ),
- Natriumchlorat (hergestellt durch die Elektrolyse einer wässrigen Natriumchloridlösung),
- Natriumperborat (hergestellt durch die Reaktion von Borax und  $\text{NaOH}$  sowie durch die Reaktion mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ ),
- Natriumpercarbonat (hergestellt durch Kristallisation und durch Sprühgranulation),
- Natriumsulfit und verwandte Erzeugnisse (Familie der durch die Reaktion von  $\text{SO}_2$  mit Alkalien hergestellten Natriumerzeugnisse) und
- Zinkoxid (im direkten Verfahren, in fünf indirekten Verfahren und im chemischen Prozess).

Dieses Dokument ist im Wesentlichen wie folgt gegliedert:

- Die Zusammenfassung enthält knappe Informationen zu den wichtigsten Ergebnissen der einzelnen Kapitel dieses Dokuments.
- Im Vorwort werden die Bedeutung und die Zielsetzungen dieses Dokuments sowie die vorgesehene Verwendung erläutert.
- Im Abschnitt „Geltungsbereich des Dokuments“ werden der Umfang der Arbeiten in der Technischen Arbeitsgruppe (TAG) sowie die Gliederung dieses Dokuments beschrieben.
- Kapitel 1 enthält eine allgemeine Beschreibung der LVIC-S-Industrie, deren Potenziale sowie der Merkmale der Industrie.
- Kapitel 2, 3, 4, 5 und 6 werden fünf Kernerzeugnisse der LVIC-S-Industrie beschrieben. Die BVT zu den einzelnen Kernerzeugnissen werden jeweils in einem eigenen Kapitel erläutert.
- Kapitel 7 werden 17 zur Veranschaulichung ausgewählte Verfahrensgruppen der LVIC-S-Industrie erläutert; in einem eigenen Abschnitt werden jeweils BVT zu den zur Veranschaulichung ausgewählten Verfahren behandelt.

- Kapitel 8 beschäftigt sich mit allgemeinen Minderungsmaßnahmen in der LVIC-S-Industrie.
- Kapitel 9 enthält eine Beschreibung in der Entwicklung befindlicher Verfahren in der LVIC-S-Industrie.
- Kapitel 10 enthält abschließende Bemerkungen zu diesem Dokument.
- Im Literaturverzeichnis werden die wichtigsten Informationsquellen genannt, die bei der Erstellung dieses Dokuments herangezogen wurden.
- Im Glossar sind Fachbegriffe und Abkürzungen zusammengestellt, um dem Leser die Arbeit mit dem Dokument zu erleichtern.
- Die Anhänge enthalten ergänzende Informationen zu diesem Dokument. Dies gilt insbesondere für
  - Anhang 3 (Gute Umweltpraxis in der LVIC-S-Industrie).<sup>7</sup>

Da als wesentlich erachtet wurde, dass auch nur teilweise vorhandene oder unvollständige Informationen zu den LVIC-S-Erzeugnissen nicht verloren gehen, wurde das Dokument „*Additional information submitted during the information exchange on LVIC-S industry*“ erstellt; dieses Dokument ist über die EIPPCB-Website (<http://eippcb.jrc.es>) zugänglich und enthält nur teilweise vorhandene Daten und Informationen zu neun „zur Veranschaulichung ausgewählten“ LVIC-S-Erzeugnissen, die als Grundlage für Schlussfolgerungen in Bezug auf BVT nicht verwendet werden konnten: 1. Aluminiumchlorid; 2. Aluminiumsulfat; 3. Chromverbindungen; 4. Eisenchlorid; 5. Kaliumcarbonat; 6. Natriumsulfat; 7. Zinkchlorid; 8. Zinksulfat und 9. Natriumbisulfat.

Das Dokument „*Additional Information ...*“ wurde keiner Gegenprüfung unterzogen, und die Informationen in diesem Dokument wurden weder von der TAG noch von der Europäischen Kommission überprüft oder unterstützt; ist wird jedoch davon ausgegangen, dass diese nur teilweise vorhandenen Informationen zur Revision der vier BVT-Merkblätter zur anorganischen chemischen Industrie herangezogen werden können.

### **Kapitel 1 – Allgemeine Informationen zur LVIC-S-Industrie**

Die chemische Industrie in der EU wächst um etwa 50 % stärker als die Gesamtwirtschaft in der EU; dem Wachstum der gesamten chemischen Industrie in der EU (3,1 %) stehen jedoch unterschiedliche Wachstumsraten in den einzelnen Sektoren gegenüber, wobei das geringste Wachstum im Bereich der anorganischen Grundchemikalien zu verzeichnen ist (0,2 %).

Der Anteil der EU an der weltweiten Chemikalienproduktion ist rückläufig. Die Dynamik der chemischen Industrie beruht aber nicht nur auf ihrem Wachstum, sondern auch auf dem raschen technologischen Wandel als einem der herausragenden Merkmale der Branche.

Die chemische Industrie beliefert alle Bereiche der Wirtschaft, und die chemische Industrie in der EU ist gleichzeitig Hauptlieferant und Hauptkunde. In den Prozessketten werden Chemikalien nämlich in zahlreichen Verarbeitungsstufen benötigt. Bei der Herstellung von Grundchemikalien kommen nicht nur die Vorteile eines Großbetriebes zum Tragen, sondern auch die größere Effizienz hochintegrierter Industriekomplexe im Vergleich zu Einzelanlagen.

Die LVIC-S-Industrie ist eine der Hauptsäulen der gesamten chemischen Industrie in der EU. Ohne diese durch ein verhältnismäßig geringes Produktionswachstum gekennzeichnete und in gewisser Weise ausgereifte Branche wäre in der gesamten Wirtschaft die erforderliche Grundversorgung unmöglich.

Aus der folgenden Tabelle gehen die Produktionszahlen der Kernerzeugnisse in der europäischen LVIC-S-Industrie hervor:

LVIC-S-Erzeugnis	EU-Kapazität	Weltmarktanteil	Anlagenanzahl	Kapazitätsspanne
Soda	7700 kt/Jahr	18 %	14	160 – 1020 kt/Jahr
Titandioxid	1500 kt/Jahr	37 %	20	30 – 130 kt/Jahr
Industrieruß	1700 kt/Jahr	21 %	22	10 – 120 kt/Jahr
Synthetische amorphe Kieselsäure	620 kt/Jahr	30 %	18	12 – 100 kt/Jahr
Anorganische Phosphate	3000 kt/Jahr (*)	48 %	26 (**)	30 – 165 kt/Jahr (***)
(*)Ungefähre Angaben; (**) Anlagen zur Herstellung von Phosphaten für Waschmittel, Nahrungs- und Futtermittel; (***) Phosphate für Waschmittel				

Von den insgesamt ermittelten 100 LVIC-S-Werken zur Herstellung von Kernerzeugnissen befinden sich 21 in Deutschland, 10 im Vereinigten Königreich, 9 in Frankreich, 7 in Spanien, 6 in den Niederlanden und 5 jeweils in Belgien, Italien und Polen. Österreich, die Tschechische Republik, Finnland, Ungarn, Norwegen, Portugal, Slowenien und Schweden verfügen jeweils über weniger als 5 Werke. In Dänemark, Griechenland, Irland, Luxemburg, der Slowakei, Litauen, Lettland und Estland befinden sich keine Werke zur Herstellung von Kernerzeugnissen.

Außerdem werden in EU-25 über 300 Anlagen zur Herstellung der „zur Veranschaulichung ausgewählten“ LVIC-S-Erzeugnisse gemeldet; es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass in der EU der LVIC-S-Industrie etwa 400 Anlagen mit sehr unterschiedlichen Kapazitäten und zahlreichen Produktionsprozessen zuzuordnen sind.

## Kapitel 2 – Soda

Soda ist ein grundlegender Ausgangsstoff für die Glas- und Waschmittelindustrie sowie Branchen der chemischen Industrie. Daher kommt der Soda-Produktion im europäischen als auch im globalen Rahmen eine strategische Bedeutung zu.

Da Europa nicht über eigene Trona-Vorkommen verfügt, wird Soda in der EU nahezu ausschließlich im Solvay-Verfahren hergestellt unter Nutzung vor Ort verfügbarer Salzlauge und Kalksteinvorkommen der benötigten Beschaffenheit. Das Solvay-Verfahren wurde im 19. Jahrhundert entwickelt. Zu dieser Zeit sind auch die ersten Sodawerke in Europa entstanden. Die Werke wurden alle modernisiert und mehrfach technisch nachgerüstet, und die Kapazitäten der Werke wurden der steigenden Marktnachfrage angepasst.

Die europäischen Sodawerke erzielen eine Kapazität von über 15 Mio. Tonnen pro Jahr (davon die Hälfte in EU-25). An mehreren Standorten wurden den Sodawerken Anlagen zur Herstellung von Natriumbicarbonat angeschlossen.

Die Qualität der ausgewählten Ausgangserzeugnisse sowie die geographischen Standorte der Produktionsstätten haben unmittelbaren Einfluss auf Zusammensetzung, Menge und Behandlung der Abwässer. Die wesentlichen Umweltauswirkungen des Solvay-Verfahrens bestehen in der Freisetzung von CO<sub>2</sub> in die Atmosphäre und in den wässrigen Emissionen in Verbindung mit den Abwässern der „Destillationsstufe“ des Verfahrens.

An manchen Standorten stellt die Einleitung der Abwässer nach der Destillation in Anbetracht der lang andauernden Prozesse zur Erzeugung von Soda und der Zusammensetzung der in der Destillationsstufe entstehenden Schlämme (anorganische Chloride, Carbonate, Sulfate, Alkalien, Ammoniak und suspendierte Feststoffe einschließlich Schwermetallen aus den Ausgangserzeugnissen) bei unsachgemäßer Handhabung ein erhebliches Umweltproblem dar.

Die in der Destillationsstufe entstehenden Schlämme werden entweder zur vollständigen Dispergierung unmittelbar in die aquatische Umwelt geleitet (in der Regel bei Sodawerken an



## Zusammenfassung

---

der Küste), oder es erfolgt eine Flüssig-fest-Trennung (gewöhnlich bei Sodawerken im Binnenland), und die geklärte Flüssigkeit wird in ein Gewässer eingeleitet.

Bei der Ermittlung von BVT zur Herstellung von Soda im Solvay-Verfahren wurden die folgenden Faktoren als wesentlich für die Umweltauswirkungen erkannt:

- eingeschränkter Wirkungsgrad des Solvay-Verfahrens, da ein chemisches Gleichgewicht schwer herzustellen ist; dies hat unmittelbare Bedeutung für die Umweltauswirkungen bei der Herstellung von Soda;
- Einfluss der Beschaffenheit der verwendeten Ausgangserzeugnisse (einschließlich des Gehalts an Schwermetallen), insbesondere Kalkstein, für die Summe der Umweltauswirkungen bei der Erzeugung von Soda;
- verhältnismäßig große Mengen an Abwässern, die aus dem Prozess in die aquatische Umwelt eingeleitet werden;
- Anteil suspendierter Feststoffe in den Abwässern (einschließlich in den Ausgangserzeugnissen enthaltene Schwermetalle) sowie die in allen Sodawerken eingeschränkte Möglichkeiten zur Abtrennung dieser Feststoffe aus den Abwässern; die jeweils optimale Behandlung hängt von den örtlichen Gegebenheiten ab. An verschiedenen Standorten erfolgt die Einleitung jedoch unter vollständiger Dispergierung ohne jegliche Abtrennung suspendierter Feststoffe.

In Bezug auf BVT auf der Grundlage des Solvay-Verfahrens für Sodawerke in der EU-25 wurden 13 Schlussfolgerungen gezogen. Im Folgenden werden anerkannte Ergebnisse anhand von Beispielen erläutert, welche die Beweggründe für eine Verbesserung des Umweltschutzes in der Soda-Industrie veranschaulichen. Die Zahlen zu den BVT beziehen sich jeweils auf den Jahresdurchschnitt.

### BVT 2

Der Gesamtverbrauch an Kalkstein bei der Beschickung der Anlage liegt im Bereich von 1,1-1,5 t pro Tonne Soda. An Standorten, an denen Kalkstein mit der erforderlichen Qualität nicht verfügbar ist (d.h. an denen der Kalkstein einen niedrigeren Carbonatgehalt aufweist, ein ungünstiges Brennverhalten zeigt und bröckelig beschaffen ist), müssen unter Umständen allerdings auch bis zu 1,8 t Kalkstein pro erzeugter Tonne Soda eingesetzt werden.

### BVT 3

Auswahl von Kalkstein mit geeigneter Beschaffenheit:

- hoher  $\text{CaCO}_3$ -Gehalt, vorzugsweise 95-99 % (geringe Anteile an  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$ );
- geeignete physikalische Eigenschaften des Kalksteins für das Verfahren (Partikelgröße, Härte, Porosität, Brennverhalten);
- begrenzter Gehalt an Schwermetallen (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb und Zn) im zugekauften Kalkstein oder in dem aus eigenen Vorkommen gefördertem Kalkstein.

Wenn Kalkstein aus minderwertigen Vorkommen mit einem Gehalt von 85-95 %  $\text{CaCO}_3$  verwendet wird und Kalkstein besserer Qualität nicht ohne weiteres verfügbar ist, liegen auch  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$  in höheren Anteilen vor.

### BVT 5

Optimierter Betrieb von Sodawerken mit dem Ziel, die prozessbedingten  $\text{CO}_2$ -Emissionen auf einen Anteil von 0,2-0,4 t  $\text{CO}_2$  100 % pro Tonne erzeugter Soda zu begrenzen (durch integrierte Erzeugung von Soda mit raffiniertem Natriumbicarbonat am jeweiligen Standort können erheblich niedrigere Emissionswerte erreicht werden).

### BVT 8

Die Menge des Abwassers, das aus der Destillationsstufe in ein örtliches Fließgewässer eingeleitet wird, liegt im Bereich 8,5-10,7 m<sup>3</sup> Abwasser pro Tonne erzeugter Soda.

### BVT 10

Auswirkungen von eingeleiteten Abwässern aus der Soda-Produktion (einschließlich suspendierter Feststoffe und entsprechender Schwermetalle) auf die aquatische Umwelt:

- A. Wenn die Einleitung in die Meeresumwelt (je nach örtlichen Gegebenheiten in das Meer oder in das den Gezeiten ausgesetzte Mündungsgebiet eines Flusses) erfolgt, ist sicherzustellen, dass Feststoffe so dispergiert werden, dass sie sich nicht punktuell ablagern können und dass durch geeignete Auswahl des Ausgangsmaterials in jedem Fall die Einleitung von Schwermetallen minimiert wird.
- B. Wenn die Einleitung in ein Süßwasservorkommen erfolgt:

Minimierung der Schwermetallemissionen durch Einsatz mindestens eines der folgenden Verfahren:

- Auswahl geeigneten Ausgangsmaterials,
- Abtrennung grober Feststoffe aus Abwässern,
- Ablagerung/Dispergierung – Absetzbecken,
- Ablagerung/Dispergierung – Untertageentsorgung.

Minimierung der Emissionen an suspendierten Feststoffen durch Einsatz mindestens eines der folgenden Verfahren (abhängig von der Beschaffenheit des aufnehmenden Gewässers):

- Auswahl geeigneten Ausgangsmaterials,
- Abtrennung grober Feststoffe aus Abwässern,
- Ablagerung/Dispergierung – Absetzbecken,
- Ablagerung/Dispergierung – Untertageentsorgung.

### **Kapitel 3 – Titandioxid**

Kapitel 3 über Titandioxid behandelt zwei in jeder Hinsicht unterschiedliche Verfahrenswege bei der Herstellung von  $\text{TiO}_2$ -Pigmenten:

- den Chlorid-Prozess (kontinuierlicher Prozessbetrieb unter Einsatz von Chlor) und
- den Sulfat-Prozess (diskontinuierlicher Prozess-Betrieb, Einsatz von Abfallschwefelsäure)

In Kapitel 3 werden im Wesentlichen die folgenden Aspekte im Zusammenhang erörtert:

- Abschnitt 3.1 – Allgemeine Informationen zur Titandioxid-Industrie
- Abschnitt 3.2 – Titandioxid – Chlorid-Prozess
- Abschnitt 3.3 – Titandioxid – Sulfat-Prozess
- Abschnitt 3.4 – Der Chlorid-Prozess und der Sulfat-Prozess im Vergleich
- Abschnitt 3.5 – Beste verfügbare Techniken zur Herstellung von Titandioxid.

In der Titandioxid-Industrie hat sich in den vergangenen Jahrzehnten eine dynamische Entwicklung vollzogen. Die Titandioxid-Industrie ist global ausgerichtet; etwa 1,5 Mio. t Titandioxid pro Jahr werden in der EU erzeugt. Etwa 30 % davon werden im Chlorid-Prozess hergestellt; der übrige Anteil wird im Sulfat-Prozess erzeugt.

In den letzten 20 Jahren hat die europäische  $\text{TiO}_2$ -Industrie 1400 Mio. EUR in Maßnahmen zur Verbesserung des Umweltschutzes investiert. Entsprechende Ausgaben erfolgen seit den 70er Jahren und wurden infolge der Richtlinien zur Harmonisierung der  $\text{TiO}_2$ -Produktion (78/176/EWG; 82/883/EWG und 92/112/EWG) verstärkt, in denen Mindeststandards für den Umweltschutz in der  $\text{TiO}_2$ -Industrie verbindlich vorgeschrieben wurden. Gegenstand dieser Investitionen war vorrangig der Sulfat-Prozess, und nach Ansicht der  $\text{TiO}_2$ -Industrie in der EU

unterscheiden sich moderne Sulfat-Prozesse und Chlorid-Prozesse hinsichtlich ihrer Umweltaspekte nur geringfügig.

Nach der Analyse von 12 „bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigenden Techniken“ für den Chlorid-Prozess und von 13 „bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigenden Techniken“ für den Sulfat-Prozess wird in diesem Dokument jedoch festgestellt, dass die neuen TiO<sub>2</sub>-Anlagen in der EU eher zum Chlorid-Prozess tendieren, da dieser eine höhere Energieeffizienz erzielt.

Wenn der Einsatz von Chlor auf ein Minimum beschränkt wird und Maßnahmen zur Minderung der Umweltrisiken beim Umgang mit Chlor und Titantrichlorid getroffen werden (SEVESO-II- Richtlinie – Richtlinie 96/82/EG des Rates zur Beherrschung der Gefahren bei schweren Unfällen mit gefährlichen Stoffen), ist der Chlorid-Prozess in Anbetracht der insgesamt gegebenen Umweltauswirkungen in der EU zu bevorzugen. Angesichts der Verfügbarkeit von TiO<sub>2</sub> als Ausgangsmaterial und gemäß den Ergebnissen der Lebenszyklusanalyse wird tatsächlich jedoch keiner dieser beiden Verfahrenswege als BVT anerkannt, und in diesem Dokument werden Schlussfolgerungen für beide Prozesse parallel beschrieben.

Bei der Bestimmung von BVT zur Herstellung von Titandioxid wurden die folgenden Punkte als wesentlich für die Umweltauswirkungen in diesem Sektor erkannt:

- Umweltauswirkungen außerhalb der EU durch die Aufbereitung von Titanerzen vor der Herstellung von Titandioxid,
- Maßnahmen zur Begrenzung des Umfangs, in dem Chlor im Chlorid-Prozess eingesetzt wird,
- Maßnahmen zur Verwertung der in der Hydrolysestufe anfallenden Abfallschwefelsäure im Sulfat-Prozess,
- erheblicher Energiebedarf bei beiden Prozessen, insbesondere im Sulfat-Prozess.

Bei der Herstellung von Titandioxid werden unterschiedliche Ausgangsmaterialien mit einem TiO<sub>2</sub>-Gehalt im Bereich von 44 bis 96 % eingesetzt. Im Chlorid-Prozess werden natürlich vorkommende TiO<sub>2</sub>-Erze oder synthetisch hergestelltes TiO<sub>2</sub> verwendet; im Sulfat-Prozess können Titanschlacke und Titaneisen (Ilmenit) verwendet und einzeln oder kombiniert eingesetzt werden. Die wichtigste Schlussfolgerung der BVT für die TiO<sub>2</sub>-Industrie betrifft daher sowohl beim Chlorid-Prozess als auch beim Sulfat-Prozess die kostenwirksame Auswahl des Ausgangsmaterials, auf der Grundlage von z.B. Lebenszyklusanalysen mit möglichst geringen Anteilen an schädlichen Verunreinigungen, um den Verbrauch an Ausgangsmaterialien und Energie sowie das Abfallaufkommen zu reduzieren und eine möglichst geringe Belastung der Umwelt am Standort der TiO<sub>2</sub>-Werke zu gewährleisten.

Die Anwendung dieser grundlegenden BVT steht im Zusammenhang mit den Umweltauswirkungen, die noch vor der Verarbeitung im TiO<sub>2</sub>-Werk eintreten (Erzabbau und Anreicherung). Entsprechend sollten bei der Auswahl des TiO<sub>2</sub>-Ausgangsmaterials in jedem Fall ein integrierter Ansatz und ein in der Industrie bewährtes Verfahren gewählt werden, um insgesamt ein hohes allgemeines Niveau für den Schutz der Umwelt zu erreichen.

Die übermittelten Daten zu Verbrauch und Emissionsverhalten beziehen sich jeweils auf 1 t TiO<sub>2</sub>-Pigmente; da die erzeugten Pigmente jedoch unterschiedliche TiO<sub>2</sub>-Gehalte aufweisen und Daten pro Tonne TiO<sub>2</sub> mit 100%iger Reinheit nicht verfügbar sind, gestalten sich quantitative Schlussfolgerungen zu BVT bei der Herstellung von Titandioxid problematisch. Allerdings wurden zu BVT zwei quantitative Schlussfolgerungen bezüglich des Energiebedarfs beider Prozesse getroffen.

### Chlorid-Prozess, BVT 13

Verbesserung der Gesamt-Energieeffizienz des Chlorid-Prozesses auf einen Bereich von 17-25 GJ/t TiO<sub>2</sub>-Pigmente (bei mit Volllast betriebenen Anlagen); der größte Anteil am Gesamtenergiebedarf entfällt auf die Endbehandlung (10-15 GJ/t TiO<sub>2</sub>-Pigmente). Dabei hängt

der Energiebedarf stark von den Merkmalen des jeweiligen Enderzeugnisses ab. Es wird von einem erhöhten Energiebedarf bei der Nassbehandlung und bei der Endbehandlung ausgegangen, wenn die Kundenspezifikationen eine geringere Partikelgröße des endgültigen Pigmenterzeugnisses vorsehen.

#### Sulfat-Prozess, BVT 17

Verbesserung der Gesamt-Energieeffizienz im Sulfat-Prozess (bei mit Vollast betriebenen Werken) auf einen Bereich von 23-41 GJ/t TiO<sub>2</sub>-Pigmente; dabei ist folgende Unterscheidung zu treffen:

- 1) 23 – 29 GJ/t TiO<sub>2</sub>-Pigmente bei Prozessen, in denen Schwefelsäure neutralisiert werden muss, und
- 2) 33 – 41 GJ/t TiO<sub>2</sub>-Pigmente bei Prozessen, bei denen Schwefelsäure aufkonzentriert wird.

Da in der TiO<sub>2</sub>-Industrie in der gesamten EU Systeme zur Neutralisierung und/oder Aufkonzentration der Säure unterschiedlich kombiniert werden, sind die unter 1) und 2) genannten extremen Spannen nur als Anhaltspunkte für die Einschätzung der Gesamtenergieeffizienz des jeweiligen TiO<sub>2</sub>-Werks zu verstehen.

Auf die Endbehandlung entfällt ein großer Anteil des gesamten Energiebedarfs (im Bereich 10-15 GJ/t TiO<sub>2</sub>-Pigmente). Der Energiebedarf hängt erheblich von der Beschaffenheit des Enderzeugnisses ab. Es wird von einem erhöhten Energiebedarf bei der Endbehandlung ausgegangen, wenn die Kundenspezifikationen eine geringere Partikelgröße des endgültigen Pigmenterzeugnisses vorsehen. Eine wirksamere Sulfatabtrennung aus den Abwässern erfordert einen höheren Energieeinsatz.

In diesem Dokument werden zu beiden Prozessen BVT-assoziierte Emissionswerte für Freisetzungen in die Atmosphäre und in Gewässer festgelegt (insbesondere die BVT-assoziierten Emissionswerte für Schwermetallemissionen in Gewässer).

#### **Kapitel 4 – Industrieruß**

Etwa 65 % des weltweiten Verbrauchs an Industrieruß entfällt auf die Herstellung von Reifen und Reifenerzeugnissen für Kraftfahrzeuge und andere Fahrzeuge. Etwa 30 % der Produktion wird für sonstige Gummierzeugnisse verwendet, und der übrige Anteil wird für die Herstellung von Kunststoffen, Druckfarben, Lacke, Papier und sonstige Anwendungen benötigt.

Die weltweit verfügbare Kapazität beläuft sich derzeit auf etwa 8 Mio. Tonnen pro Jahr; dieser Kapazität steht ein Jahresbedarf von 6 Mio. Tonnen Industrieruß gegenüber. Diese Menge wird von mehr als 150 Rußwerken in 35 Ländern erzeugt. 1,7 Mio. t davon werden in 22 Werken in 12 Mitgliedstaaten der EU-25 hergestellt.

Gemische gasförmiger oder flüssiger Kohlenwasserstoffe sind die bevorzugten Ausgangsmaterialien für die Erzeugung von Industrieruß. Da mit aliphatischen Kohlenwasserstoffen geringere Erträge erzielt werden als mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, werden vorwiegend Letztere eingesetzt.

Der Schwefelgehalt des Ausgangsmaterials zur Erzeugung von Industrieruß ist von wesentlicher Bedeutung für die Bewertung der Umweltauswirkungen der europäischen Rußwerke.

Der wichtigste Prozess ist heute das Furnace-Ruß-Verfahren. In diesem Verfahren werden über 95 % der weltweiten Rußproduktion erzeugt. Nahezu sämtliche Gummiarten und ein erheblicher Anteil an Pigmentrußen werden inzwischen im Furnace-Ruß-Verfahren hergestellt. Die Vorteile dieses kontinuierlichen Verfahrens liegen in der großen Flexibilität und in der höheren Wirtschaftlichkeit gegenüber anderen Prozessen. Die typische Produktionskapazität eines modernen Furnace-Ruß-Reaktors liegt bei etwa 2000 kg/h.

Bei der Ermittlung von BVT für die Rußindustrie wurden die folgenden wesentlichen Umweltaspekte berücksichtigt:

- die Abhängigkeit der europäischen Rußindustrie von der Verfügbarkeit petrochemischer und carbochemischer Ausgangserzeugnisse mit einem bezogen auf den Wasserstoffanteil hohen Kohlenstoffgehalt und einem hohen Anteil an aromatischen Komponenten, mit denen die höchsten Erträge erzielt werden und die geringere Umweltauswirkungen haben;
- der Schwefelgehalt der zur Rußherstellung verwendeten Ausgangserzeugnisse und dessen Auswirkungen auf die SO<sub>x</sub>-Emissionen in die Umgebungsluft;
- der in der europäischen Rußindustrie eingesetzte moderne Furnace-Prozess, der hohe Durchsätze im Werk ermöglicht; die unter dem Umweltaspekt besonders typischen Merkmale dieses Prozesses sind die hohe Energieintensität und die Emissionen an NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> und Staub in die Umgebungsluft;
- die prozessintegrierten Maßnahmen einschließlich der primären Maßnahmen zur Reduzierung des NO<sub>x</sub>- und SO<sub>x</sub>-Ausstoßes und der Verbrennung von Prozessgas (Tailgas) unter Rückgewinnung von Energie, gefolgt von möglichen End-of-Pipe-Maßnahmen zur Senkung der NO<sub>x</sub>-, SO<sub>x</sub>- und Staubemissionen in die Umgebungsluft, um die Umweltauswirkungen der Rußherstellung in EU-25 zu mindern.

In Bezug auf BVT für Rußwerke in der EU-25, die das Furnace-Verfahren einsetzen, wurden verschiedene Schlussfolgerungen zur Verwendung von Ausgangsmaterialien mit niedrigem Schwefelgehalt, zum Rußanteil im gefilterten Tailgas und beim Abfackeln sowie zu den NO<sub>x</sub>- und Staubemissionen gezogen.

Am aufschlussreichsten davon ist das Vorgehen bei der Ermittlung von BVT betreffend den Schwefelgehalt der Ausgangsmaterialien der Industrieruß-Herstellung, das schließlich zur Beschreibung der folgenden BVT geführt hat:

### BVT 1

Verwendung von Ausgangsmaterialien mit niedrigem Schwefelgehalt: Die Verwendung primärer Ausgangsmaterialien mit niedrigem Schwefelgehalt (0,5-1,5 % im Jahresdurchschnitt); die entsprechenden spezifischen BVT-assoziierten Emissionswerte liegen bei 10-50 kg SO<sub>x</sub> (als SO<sub>2</sub>) pro Tonne Gummiruß (Jahresdurchschnitt); diese Werte können erzielt werden, wenn als sekundäres Ausgangsmaterial Erdgas eingesetzt wird. Alternativ können andere flüssige oder gasförmige Kohlenwasserstoffe verwendet werden.

Bei der Herstellung von Spezialrußen (Pigmentruß mit großer BET-Oberfläche) sind höhere Emissionen zu erwarten.

## **Kapitel 5 – Synthetische amorphe Kieselsäure**

Synthetische amorphe Kieselsäure wird entweder im thermischen Verfahren (durch Hochtemperatur-Hydrolyse von Chlorsilanen – pyrogen hergestellte Kieselsäure) oder in einem Nassverfahren (Ausfällen einer Wasserglaslösung mit Säuren – gefällte Kieselsäure und Silicagel) hergestellt und für zahlreiche Anwendungen eingesetzt (Kunstharze, Kunststoffe, Gummi, Kosmetika, Nahrungsmittelzusätze und Arzneimittel, Füllstoffe und Antiklumpmittel). Bei der Ermittlung von BVT für die Herstellung synthetischer amorpher Kieselsäuren wurden die folgenden wesentlichen Umweltaspekte berücksichtigt:

- Bei der Herstellung synthetischer pyrogener amorpher Kieselsäure besteht der entscheidende Umweltaspekt in einer Reduzierung der Chlor-Emissionen durch Anwendung prozess-integrierter Maßnahmen (Einspritzen von Wasserstoff, Einspritzen von Methan und Wasserstoff, Verbrennung), der anschließenden Abtrennung des verbliebenen Chlorwasserstoffs einschließlich des Einsatzes eines end-of-pipe-Wäschers zur Entfernung des restlichen Chlors aus den Abgasen sowie der Behandlung des entstehenden Natriumhypochlorits mit Wasserstoffperoxid oder katalytischer Umwandlung zu Natriumchlorid.

- Bei der Herstellung von synthetischer amorpher gefällter Kieselsäure und bei der Herstellung von Silicagel besteht der wichtigste Umweltaspekt in der richtigen Auswahl und Anwendung von Verfahren zur Flüssig-fest-Trennung und zur Trocknung der Kieselsäure, um Energie zu sparen und die entsprechenden CO<sub>2</sub>-, SO<sub>x</sub>- und NO<sub>x</sub>-Emissionen in die Umgebungsluft zu reduzieren.

## Kapitel 6 – Anorganische Phosphate

Dieses Dokument behandelt die Herstellung von drei Gruppen anorganischer Phosphate:

- Phosphate zur Herstellung von Waschmitteln, insbesondere Natriumtripolyphosphat (STPP),
- Phosphate zur Herstellung von Nahrungsmitteln (Lebensmittel- und Arzneimittel-Zusatzstoffe), insbesondere Natriumtripolyphosphat (STPP), und
- Phosphate zur Herstellung von Futtermitteln (Futtermittel-Zusatzstoffe), insbesondere Dicalciumphosphat (DCP).

Bei der Ermittlung von BVT für die Herstellung anorganischer Phosphate wurden die folgenden wesentlichen Umweltaspekte berücksichtigt:

- Anorganische Phosphate werden aus Phosphatgestein gewonnen. Je nach Qualität des Gesteins und Vorbehandlung (Reinigung) der in zwischengeschalteten Stufen eingesetzten Phosphorsäure ergeben sich unterschiedliche Umweltauswirkungen und auch ganz unterschiedliche medienübergreifende Auswirkungen. Differenzierte Vergleiche sind schwierig, da Daten zur Reinigung flüssiger Phosphorsäure, die nicht in Prozessen zur Herstellung von Düngemitteln eingesetzt wird, nur in sehr beschränktem Umfang existieren. (Diese Prozessstufe liegt außerhalb des Geltungsbereichs dieses Dokuments.)
- Bei STPP zur Herstellung von Waschmitteln unter Verwendung von Rohphosphorsäure sind im Wesentlichen zwei Umweltaspekte von Bedeutung: in der Nassstufe des Prozesses verbackener Gips und sonstige Verunreinigungen der verwendeten Ausgangsmaterialien und in der Trockenstufe die anfallenden Fluoremissionen, die P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Tröpfchen und der STPP-Staub.
- Bei STPP für die Herstellung von Nahrungs- und Waschmitteln auf der Grundlage gereinigter Phosphorsäure für die Nassstufe, die nicht zur Herstellung von Düngemitteln vorgesehen ist, gehen die wichtigsten Umweltauswirkungen von der vorgelagerten Nassstufe der Säurereinigung aus. Auch in der Trockenstufe des STPP-Prozesses sind vor allem Fluoremissionen sowie P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Tröpfchen und Staub problematisch.
- Bei DCP zur Herstellung von Futtermitteln unter Verwendung gereinigter und nicht für die Erzeugung von Düngemitteln vorgesehener flüssiger Phosphorsäure gehen die wichtigsten Umweltauswirkungen von der der Säurereinigung vorgelagerten Nassstufe aus. Die wesentlichen Auswirkungen in der Trockenstufe des DCP-Prozesses bestehen in den Staubemissionen in die Umgebungsluft und im Phosphoreintrag in Gewässer. Beim Salzsäure-Prozess liegen die wesentlichen Probleme in den Staubemissionen sowie in den HCl-Emissionen in die Umgebungsluft, im Phosphoreintrag in Gewässer und in den entstehenden Feststoffabfällen.

## Kapitel 7 – „Zur Veranschaulichung ausgewählte“ LVIC-S-Erzeugnisse

Gegenstand von Kapitel 7 sind insgesamt 17 „zur Veranschaulichung ausgewählte“ LVIC-S-Erzeugnisse, die in diesem Dokument allerdings weniger ausführlich behandelt werden als die LVIC-S-Kernerzeugnisse.

Aus Platzgründen sowie in Anbetracht der Ausführlichkeit von Kapitel 7 (über 240 Seiten) ist es hier nicht möglich, in kurzer Form Stellung zu allen Prozessen bei der Herstellung der „zur Veranschaulichung ausgewählten“ LVIC-S-Erzeugnisse sowie zu den analysierten „bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigenden Techniken“ und zu den einzelnen Schlussfolgerungen bezüglich der BVT in diesem Kapitel zu nehmen.

Es wird jedoch darauf hingewiesen, dass in Schlussfolgerungen zu den BVT für die „zur Veranschaulichung ausgewählten“ Erzeugnisse insgesamt 126 beste verfügbare Techniken ermittelt wurden.

Es wurde versucht, Gemeinsamkeiten in den Vorschlägen zu BVT in Verbindung mit diesen 17 LVIC-S-Erzeugnissen zu bestimmen. Abgesehen von einigen Gemeinsamkeiten hinsichtlich Verfahren zur Minderung der Staubbelastung wurden für diese Gruppe jedoch keine allgemeinen Schlussfolgerungen gezogen.

### **Kapitel 8 – Allgemeine Minderungsmaßnahmen in der LVIC-S-Industrie**

Gemäß den Erwägungen in Anhang IV der IVU-Richtlinie, die bei der Bestimmung bester verfügbarer Techniken zu berücksichtigen sind, beinhaltet Kapitel 8 Informationen zu den Quellen von Emissionen in die Umgebungsluft sowie zu Verfahren zur Reduzierung der Emissionen in die Luft und in Gewässer und zum Aufkommen an festen Abfallstoffen in der LVIC-S-Industrie. Anschließend werden die Instrumente des Umweltmanagements und schließlich die bestehen verfügbaren Techniken im Bereich des Umweltmanagement beschrieben. In engem Zusammenhang mit Kapitel 8 steht Anhang 3, der sich mit guter Umweltpraxis (GEP = *Good Environmental Practices*) in Verbindung mit Technologie, Konstruktion, Wartung und Betrieb von Anlagen sowie in Bezug auf entsprechende Umweltschutzmaßnahmen und die Stilllegung von Anlagen in der LVIC-S-Industrie beschäftigt.

### **Kapitel 9 – In Entwicklung befindliche Techniken in der LVIC-S-Industrie**

Die Überprüfung der zurzeit in der LVIC-S-Industrie verfügbaren Techniken ergab, dass über in Entwicklung befindliche Techniken wenig bekannt ist. Die in diesem Dokument beschriebenen Innovationen und in Entwicklung befindlichen Techniken beziehen sich auf die Produktion von Soda, Titandioxid, Industrieruß und Siliciumcarbid.

### **Kapitel 10 – Abschließende Bemerkungen**

Das Kapitel „Abschließende Bemerkungen“ enthält Hintergrundinformationen zur Auftaktsitzung zum Thema LVIC-S, zu den wichtigsten Etappen bei der Erstellung des Dokuments und zum Maß an Übereinstimmung über die in den prozessbezogenen Kapiteln 2 bis 7 vorgeschlagenen BVT und die vorgeschlagenen allgemeinen BVT für die LVIC-S-Industrie. Außerdem beinhaltet Kapitel 10 Empfehlungen zu weiteren Untersuchungen und zur Erfassung weiterer Informationen zu LVIC-S sowie Empfehlungen zur Aktualisierung dieses Dokuments.

Die Europäische Gemeinschaft initiiert und fördert durch ihre FTE-Programme eine Reihe von Vorhaben, die saubere Techniken und Managementstrategien betreffen. Diese Vorhaben können einen wichtigen Beitrag zu künftigen Überarbeitungen des BVT-Merkblatts leisten. Die Leser werden daher gebeten, das Europäische Büro für integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung (EIPPCB) über etwaige Forschungsergebnisse zu unterrichten, die im Hinblick auf dieses Dokument relevant sind (siehe auch Vorwort).

## VORWORT

### 1. Status des Dokuments

Sofern nichts anderes angegeben ist, beziehen sich alle Hinweise auf „die Richtlinie“ im vorliegenden Dokument auf die Richtlinie 96/61/EG des Rates über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung. Die Richtlinie gilt unbeschadet gemeinschaftsrechtlicher Vorschriften zu Gesundheitsschutz und Sicherheit am Arbeitsplatz; dies trifft daher auch auf dieses Dokument zu.

Dieses Dokument ist Teil einer Reihe, in der die Ergebnisse eines Informationsaustauschs zwischen den EU-Mitgliedstaaten und der betroffenen Industrie über beste verfügbare Techniken (BVT), die damit verbundenen Überwachungsmaßnahmen und die Entwicklungen auf diesem Gebiet vorgestellt werden. Es wird von der Europäischen Kommission gemäß Artikel 16 Absatz 2 der Richtlinie veröffentlicht und muss daher gemäß Anhang IV der Richtlinie bei der Festlegung der „besten verfügbaren Techniken“ berücksichtigt werden.

### 2. Rechtliche Pflichten aufgrund der Richtlinie über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung und Definition der BVT

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

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

Im Einzelnen sieht sie ein Genehmigungsverfahren für bestimmte Kategorien industrieller Anlagen vor und verlangt sowohl von den Betreibern als auch von den Aufsichtsbehörden einen integrierten, ganzheitlichen Ansatz bei der Bewertung des Umweltverschmutzungs- und Verbrauchspotenzials der Anlage. Das Gesamtziel dieses integrierten Konzepts muss darin bestehen, das Management und die Kontrolle der industriellen Prozesse so zu verbessern, dass ein hohes Schutzniveau für die Umwelt insgesamt sichergestellt wird. Von zentraler Bedeutung für dieses Konzept ist der in Artikel 3 vorgegebene Grundsatz, dass die Betreiber alle geeigneten Vorsorgemaßnahmen gegen Umweltverschmutzungen treffen sollten, insbesondere durch den Einsatz der besten verfügbaren Techniken, mit deren Hilfe sie ihre Leistungen im Hinblick auf den Umweltschutz verbessern können.

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

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



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

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

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

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

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

### **3. Zielsetzung des Dokuments**

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

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

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

In dieser Reihe von Dokumenten sollen der nach Artikel 16 Absatz 2 vorgeschriebene Informationsaustausch genau wiedergegeben und so der Genehmigungsbehörde Referenz-

Informationen zur Verfügung gestellt werden, die sie bei der Festlegung der Genehmigungsaufgaben berücksichtigt. Diese einschlägigen Informationen über die besten verfügbaren Techniken machen diese Dokumente zu wertvollen Instrumenten zur Verbesserung des Umweltschutzes.

### 4. Informationsquellen

Dieses Dokument ist eine Zusammenfassung von Informationen aus verschiedenen Quellen, unter anderem der sachkundigen Angaben der zur Unterstützung der Kommission eingerichteten Arbeitsgruppen, die von den Dienststellen der Kommission geprüft wurden. Für alle Beiträge wird anerkennend gedankt.

### 5. Anleitung zum Verständnis und zur Benutzung des Dokuments

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

Der verbleibende Teil des vorliegenden Abschnitts beschreibt die Art der Information, die in den einzelnen Kapiteln des Dokuments enthalten ist.

Wie im Kapitel "Geltungsbereich" dargestellt, ist dieses Dokument anders aufgebaut als die sonstigen BVT-Merkblätter. Nach Kapitel 1, welches allgemeine Informationen über den betreffenden Industriesektor und die industriellen Verfahren innerhalb dieses Sektors enthält, kommen fünf LVIC-S-Kernerzeugnis-Kapitel: Kapitel 2 – Soda, Kapitel 3 – Titandioxid (mit zwei unterschiedlichen Titandioxid-Verfahren: Chlorid- und Sulfat-Prozess), Kapitel 4 - Industrieruß, Kapitel 5 – Synthetische amorphe Kieselsäure, und Kapitel 6 – Waschmittel-, Nahrungsmittel- und Tierfutterphosphate. Kapitel 7 enthält Informationen zu 17 ausgewählten veranschaulichenden LVIC-S. Innerhalb der Kapitel 2 bis 7 sind die BVT-Standardkapitel wie folgt aufgebaut.

- Die Abschnitte 1 und 2 eines jeden Kapitels enthalten allgemeine Informationen über den betreffenden Industriesektor und die industriellen Verfahren innerhalb dieses Sektors.
- Abschnitt 3 eines jeden Kapitels enthält Daten und Angaben über die Emissions- und Verbrauchswerte bestehender Anlagen. Sie zeigen den Stand zum Zeitpunkt der Erarbeitung des Dokuments.
- Abschnitt 4 eines jeden Kapitels beschreibt eingehender die Verfahren zur Emissionsverminderung und andere Techniken, die als die wichtigsten für die Bestimmung der BVT wie auch für die auf BVT basierenden Genehmigungsaufgaben betrachtet werden. Diese Informationen schließen die Verbrauchs- und Emissionswerte ein, die sich mit dem jeweiligen Verfahren erreichen lassen, einige Vorstellungen über die mit der jeweiligen Technik verbundenen Kosten und die medienübergreifenden Aspekte sowie Angaben über die Anwendbarkeit der Technik in Anlagen, die der IVU-Genehmigung unterliegen, z. B. neue, bestehende, große oder kleine Anlagen. Verfahren, die allgemein als veraltet gelten, wurden nicht berücksichtigt.
- Abschnitt 5 eines jeden Kapitels nennt die Verfahren und Emissionswerte, die im Allgemeinen den besten verfügbaren Techniken entsprechen. Dabei geht es darum, allgemeine Angaben zu den Emissions- und Verbrauchswerten bereitzustellen, die bei der Festlegung der BVT-gestützten Genehmigungsaufgaben oder allgemein bindender Vorschriften gemäß Artikel 9 Absatz 8 als geeignete Referenz gelten können. Jedoch muss darauf hingewiesen werden, dass es sich in diesem Dokument nicht um Vorschläge für Emissionsgrenzwerte handelt. Bei der Festlegung der jeweiligen Genehmigungsaufgaben sind lokale standortspezifische Faktoren wie die technischen Eigenheiten der betreffenden

Anlage, ihr geografischer Standort und die örtlichen Umweltbedingungen zu berücksichtigen. Ferner ist bei bestehenden Anlagen die wirtschaftliche und technische Vertretbarkeit möglicher Modernisierungen zu beachten. Allein die Zielsetzung der Sicherung eines hohen Umweltschutzniveaus insgesamt fordert nicht selten ein Abwägen der einzelnen Auswirkungen auf die Umwelt, und diese Abwägungen sind oftmals von lokalen Erwägungen beeinflusst.

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

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

Europäische Kommission  
Institut für technologische Zukunftsforschung, Edificio Expo  
C/ Inca Garcilaso s/n  
E-41092 Sevilla, Spanien

Telefon: +34 95 4488 284  
Telefax: +34 95 4488 426  
E-mail: JRC-IPTS-EIPPCB@cec.eu.int  
Internet: <http://eippcb.jrc.es>

# Best Available Techniques Reference Document on Large Volume Inorganic Chemicals – Solids and Others (LVIC-S) Industry

<p><b>EXECUTIVE SUMMARY</b> _____ <b>I</b></p> <p><b>PREFACE</b> _____ <b>XII</b></p> <p><b>SCOPE</b> XLVIII</p> <p><b>1 GENERAL INFORMATION ON LARGE VOLUME INORGANIC CHEMICALS – SOLID AND OTHERS (LVIC-S) INDUSTRY</b> _____ <b>1</b></p> <p><b>1.1 Overview of the European LVIC-S industry</b> _____ <b>1</b></p> <p><b>1.1.1 The European chemical industry sector</b> _____ <b>1</b></p> <p><b>1.1.1.1 Profile of the chemical industry</b> _____ <b>1</b></p> <p><b>1.1.1.2 International trade</b> _____ <b>4</b></p> <p><b>1.1.1.3 Growth of the chemical industry</b> _____ <b>4</b></p> <p><b>1.1.1.4 Costs and prices</b> _____ <b>6</b></p> <p><b>1.1.1.5 Energy</b> _____ <b>6</b></p> <p><b>1.1.1.6 Employment</b> _____ <b>7</b></p> <p><b>1.1.1.7 Investment and R&amp;D</b> _____ <b>7</b></p> <p><b>1.1.1.8 Sustainable development</b> _____ <b>8</b></p> <p><b>1.1.2 Inorganic compounds</b> _____ <b>10</b></p> <p><b>1.1.3 Characteristics of the LVIC-S industry</b> _____ <b>10</b></p> <p><b>1.1.4 Cornerstone and selected illustrative products in the scope of this document</b> _____ <b>14</b></p> <p><b>1.1.4.1 Main affiliations between compounds within the LVIC-S industry</b> _____ <b>15</b></p> <p><b>1.1.4.2 Main uses</b> _____ <b>15</b></p> <p><b>1.1.4.3 Economic aspects</b> _____ <b>15</b></p> <p><b>1.1.5 Production scale in the European LVIC-S industry</b> _____ <b>16</b></p> <p><b>1.1.5.1 Soda ash</b> _____ <b>16</b></p> <p><b>1.1.5.2 Titanium dioxide</b> _____ <b>16</b></p> <p><b>1.1.5.3 Carbon black</b> _____ <b>17</b></p> <p><b>1.1.5.4 Synthetic amorphous silica</b> _____ <b>17</b></p> <p><b>1.1.5.5 Inorganic phosphates</b> _____ <b>17</b></p> <p><b>1.1.5.5.1 Detergent phosphates</b> _____ <b>17</b></p> <p><b>1.1.5.6 Production potential of the LVIC-S industry in the EU-25</b> _____ <b>17</b></p> <p><b>1.1.5.7 Distribution of the LVIC-S plants in the EU-25</b> _____ <b>18</b></p> <p><b>1.2 Key LVIC-S production processes</b> _____ <b>20</b></p> <p><b>1.2.1 Soda ash with refined sodium bicarbonate</b> _____ <b>20</b></p> <p><b>1.2.2 Titanium dioxide</b> _____ <b>20</b></p> <p><b>1.2.2.1 The sulphate process</b> _____ <b>20</b></p> <p><b>1.2.2.2 The chloride process</b> _____ <b>20</b></p> <p><b>1.2.2.3 Wet treatment (coating)</b> _____ <b>20</b></p> <p><b>1.2.3 Carbon black</b> _____ <b>20</b></p> <p><b>1.2.3.1 Post-treatment</b> _____ <b>21</b></p> <p><b>1.2.4 Synthetic amorphous silica</b> _____ <b>21</b></p> <p><b>1.2.4.1 Synthetic amorphous pyrogenic silica</b> _____ <b>21</b></p> <p><b>1.2.4.2 Synthetic amorphous precipitated silica</b> _____ <b>21</b></p> <p><b>1.2.4.3 Silica gel</b> _____ <b>21</b></p> <p><b>1.2.5 Inorganic detergent, food and feed phosphates</b> _____ <b>21</b></p> <p><b>1.2.5.1 Detergent and food phosphates – sodium tripolyphosphate</b> _____ <b>21</b></p> <p><b>1.2.5.2 Feed phosphates – dicalcium phosphate</b> _____ <b>22</b></p> <p><b>1.3 Overview of environmental issues in the LVIC-S industry</b> _____ <b>22</b></p> <p><b>1.3.1 Main raw materials</b> _____ <b>22</b></p> <p><b>1.3.2 Secondary feedstock and energy</b> _____ <b>23</b></p> <p><b>1.3.3 Use of water</b> _____ <b>23</b></p>	<p><b>ZUSAMMENFASSUNG</b> _____ <b>I</b></p> <p><b>VORWORT</b> _____ <b>XII</b></p> <p><b>GELTUNGSBEREICH</b> _____ <b>XLVIII</b></p> <p><b>1 ALLGEMEINE INFORMATIONEN ZU ANORGANISCHEN GRUNDCHEMIKALIEN – FESTSTOFFE UND ANDERE (LVIC-S)-INDUSTRIE</b> _____ <b>1</b></p> <p><b>1.1 Überblick über die europäische LVIC-S-Industrie</b> _____ <b>1</b></p> <p><b>1.1.1 Der Sektor der europäischen chemischen Industrie</b> _____ <b>1</b></p> <p><b>1.1.1.1 Profil der chemischen Industrie</b> _____ <b>1</b></p> <p><b>1.1.1.2 Internationaler Handel</b> _____ <b>4</b></p> <p><b>1.1.1.3 Wachstum der chemischen Industrie</b> _____ <b>4</b></p> <p><b>1.1.1.4 Kosten und Preise</b> _____ <b>6</b></p> <p><b>1.1.1.5 Energie</b> _____ <b>6</b></p> <p><b>1.1.1.6 Beschäftigung</b> _____ <b>7</b></p> <p><b>1.1.1.7 Investitionen, sowie F&amp;E</b> _____ <b>7</b></p> <p><b>1.1.1.8 Nachhaltige Entwicklung</b> _____ <b>8</b></p> <p><b>1.1.2 Anorganische Verbindungen</b> _____ <b>10</b></p> <p><b>1.1.3 Merkmale der LVIC-S-Industrie</b> _____ <b>10</b></p> <p><b>1.1.4 Kernerzeugnisse und zur Veranschaulichung ausgewählte Produkte im Geltungsbereich dieses Merkblattes</b> _____ <b>14</b></p> <p><b>1.1.4.1 Hauptverknüpfungen zwischen den Produkten der LVIC-S-Industrie</b> _____ <b>15</b></p> <p><b>1.1.4.2 Hauptsächliche Anwendungsbereiche</b> _____ <b>15</b></p> <p><b>1.1.4.3 Wirtschaftliche Aspekte</b> _____ <b>15</b></p> <p><b>1.1.5 Produktionszahlen in der europäischen LVIC-S-Industrie</b> _____ <b>16</b></p> <p><b>1.1.5.1 Soda</b> _____ <b>16</b></p> <p><b>1.1.5.2 Titandioxid</b> _____ <b>16</b></p> <p><b>1.1.5.3 Industrieruß</b> _____ <b>17</b></p> <p><b>1.1.5.4 Synthetische amorphe Kieselsäure</b> _____ <b>17</b></p> <p><b>1.1.5.5 Anorganische Phosphate</b> _____ <b>17</b></p> <p><b>1.1.5.5.1 Waschmittel-Phosphate</b> _____ <b>17</b></p> <p><b>1.1.5.6 Herstellungspotenziale der LVIC-S-Industrie in der EU-25</b> _____ <b>17</b></p> <p><b>1.1.5.7 Verteilung der LVIC-S-Anlagen in der EU-25</b> _____ <b>18</b></p> <p><b>1.2 Kernerzeugnisse der LVIC-S Industrie</b> _____ <b>20</b></p> <p><b>1.2.1 Soda mit veredeltem Natriumbicarbonat</b> _____ <b>20</b></p> <p><b>1.2.2 Titandioxid</b> _____ <b>20</b></p> <p><b>1.2.2.1 Der Sulfat-Prozess</b> _____ <b>20</b></p> <p><b>1.2.2.2 Der Chlorid-Prozess</b> _____ <b>20</b></p> <p><b>1.2.2.3 Nassbehandlung (Beschichtung)</b> _____ <b>20</b></p> <p><b>1.2.3 Industrieruß</b> _____ <b>20</b></p> <p><b>1.2.3.1 Nachbehandlung</b> _____ <b>21</b></p> <p><b>1.2.4 Synthetische amorphe Kieselsäure</b> _____ <b>21</b></p> <p><b>1.2.4.1 Synthetische amorphe pyrogene Kieselsäure</b> _____ <b>21</b></p> <p><b>1.2.4.2 Synthetische amorphe gefällte Kieselsäure</b> _____ <b>21</b></p> <p><b>1.2.4.3 Silicagel</b> _____ <b>21</b></p> <p><b>1.2.5 Anorganische Phosphate zur Herstellung von Waschmittel-, Nahrungsmittel- und Futtermitteln</b> _____ <b>21</b></p> <p><b>1.2.5.1 Phosphate zur Herstellung von Wasch- und Nahrungsmitteln – Natriumtripolyphosphat</b> _____ <b>21</b></p> <p><b>1.2.5.2 Phosphate zur Herstellung von Futtermittel – Dicalciumphosphat</b> _____ <b>22</b></p> <p><b>1.3 Überblick über Umweltprobleme der LVIC-S-Industrie</b> _____ <b>22</b></p> <p><b>1.3.1 Hauptrohstoffe</b> _____ <b>22</b></p> <p><b>1.3.2 Sekundäre Einsatzstoffe und Energie</b> _____ <b>23</b></p> <p><b>1.3.3 Wasserverbrauch</b> _____ <b>23</b></p>
---	---

1.3.4Emissions to air	23	1.3.4Emissionen in die Luft	23
1.3.5Emissions to water	24	1.3.5Emissionen in das Wasser	24
1.3.6By-products and solid wastes	24	1.3.6Nebenprodukte und feste Abfälle	24
1.4Unit processes and infrastructure in the LVIC-S industry	25	1.4Grundverfahren und Infrastrukturen in der LVIC-S-Industrie	25
1.4.1Unit processes and unit operations in the LVIC-S industry	25	1.4.1Grundverfahren und Grundoperationen in der LVIC-S-Industrie	25
1.4.2Characteristics of a typical LVIC-S production plant	26	1.4.2Merkmale einer typischen LVIC-S-Produktionsanlage	26
1.4.3Infrastructure at a LVIC-S production site	26	1.4.3Infrastrukturen an einem LVIC-S-Produktionsstandort	26
1.4.3.1 Energy supply	26	1.4.3.1 Energieversorgung	26
1.4.3.2 Cooling	27	1.4.3.2 Kühlung	27
1.4.3.3 Refrigeration	28	1.4.3.3 Kälte	28
1.4.3.4 Storage and handling	28	1.4.3.4 Lagerung und Umschlag	28
1.4.3.5 Vacuum	28	1.4.3.5 Vakuum	28
1.4.3.6 Utility fluids	28	1.4.3.6 Hilfsstoffe	28
1.5Best Available Techniques for the LVIC-S industry	29	1.5Beste verfügbare Technik für die LVIC-S-Industrie	29
2 SODA ASH	31	2 SODA	31
2.1General information	31	2.1Allgemeine Informationen	31
2.1.1Introduction	31	2.1.1Einführung	31
2.1.2Overview about the type of production	33	2.1.2Überblick über die Herstellungsverfahren	33
2.1.2.1 Solvay process	33	2.1.2.1 Solvay-Verfahren	33
2.1.2.2 Trona and nahcolite based process	34	2.1.2.2 Trona and Nahcolit basierte Verfahren	34
2.1.2.2.1 Trona	34	2.1.2.2.1 Trona	34
2.1.2.2.2 Nahcolite	34	2.1.2.2.2 Nahcolit	34
2.1.2.3 Nepheline syenite process	35	2.1.2.3 Nephelin-Syenit-Verfahren	35
2.1.2.4 Carbonation of caustic soda	35	2.1.2.4 Karbonisierung von Natriumhydroxid	35
2.1.2.5 Soda ash as a by-product from the production of caprolactam	35	2.1.2.5 Soda als Nebenprodukt der Caprolactam-Herstellung	35
2.1.3Uses in industrial sectors	35	2.1.3Verwendung in der Industrie	35
2.1.4Production capacity in the world and in Europe	36	2.1.4Produktionskapazitäten in der Welt und in Europa	36
2.1.4.1 Worldwide	36	2.1.4.1 Weltweit	36
2.1.4.2 European Union	37	2.1.4.2 Europäische Union	37
2.1.5Socio-economic aspects	39	2.1.5Sozioökonomische Aspekte	39
2.1.5.1 Social integration – employment	39	2.1.5.1 Soziale Integration – Beschäftigung	39
2.1.5.2 Capital intensity in the EU soda ash industry	39	2.1.5.2 Kapitalintensität in der EU-Sodaindustrie	39
2.1.5.3 General economic standing	39	2.1.5.3 Wirtschaftliche Bedeutung	39
2.1.5.4 Environmental taxes and levies	39	2.1.5.4 Umweltsteuern und -abgaben	39
2.1.5.5 Manufacturing and operating cost	40	2.1.5.5 Herstellungs- und Betriebskosten	40
2.2Applied processes and techniques	41	2.2Angewandte Verfahren und Techniken	41
2.2.1The Solvay process	41	2.2.1Das Solvay-Verfahren	41
2.2.1.1 Main chemical reactions	41	2.2.1.1 Wichtigste chemische Reaktionen	41
2.2.1.2 Process steps	42	2.2.1.2 Verfahrensschritte	42
2.2.1.2.1 Brine purification	43	2.2.1.2.1 Solereinigung	43
2.2.1.2.2 Lime kilns and milk of lime production	43	2.2.1.2.2 Kalkofen und -milch	43
2.2.1.2.3 Absorption of ammonia	44	2.2.1.2.3 Ammoniakabsorption	44
2.2.1.2.4 Precipitation of sodium bicarbonate	44	2.2.1.2.4 Fällung von Natriumbicarbonat	44
2.2.1.2.5 Separation of sodium bicarbonate from the mother liquor	44	2.2.1.2.5 Trennung von Natriumbicarbonat aus der Mutterlauge	44
2.2.1.2.6 Sodium bicarbonate calcination	45	2.2.1.2.6 Natriumbicarbonat-Kalzinierung	45
2.2.1.2.7 Ammonia recovery	45	2.2.1.2.7 Ammoniak-Rückgewinnung	45
2.2.1.3 Product storage and handling	46	2.2.1.3 Produktlagerung und -Umschlag	46
2.2.2Raw materials	46	2.2.2Rohstoffe	46
2.2.2.1 Brine	46	2.2.2.1 Sole	46
2.2.2.1.1 Typical brine composition	47	2.2.2.1.1 Typische Sole-Zusammensetzung	47
2.2.2.2 Limestone	47	2.2.2.2 Kalkstein	47
2.2.2.2.1 Typical limestone composition	48	2.2.2.2.1 Typische Kalkstein-Zusammensetzung	48
2.2.2.3 Carbon for limestone burning in the lime kiln	49	2.2.2.3 Kohlenstoff zur Kalkbrennung im Kalk-Ofen	49

2.2.2.3.1	Typical coke composition	49	2.2.2.3.1	Typische Koks-Zusammensetzung	49
2.2.2.4	Ammonia	49	2.2.2.4	Ammoniak	49
2.2.2.4.1	Ammonia characteristics	49	2.2.2.4.1	Ammoniak-Eigenschaften	49
2.2.2.4.2	Ammonia storage	49	2.2.2.4.2	Ammoniaklagerung	49
2.2.2.5	Miscellaneous additives	50	2.2.2.5	Sonstige Zusatzstoffe	50
2.2.3	Main output streams	50	2.2.3	Hauptprodukte	50
2.2.4	Options for process optimisation and improvement	50	2.2.4	Möglichkeiten der Prozessoptimierung und -verbesserung	50
2.2.4.1	Purity of raw materials	50	2.2.4.1	Reinheit der Rohstoffe	50
2.2.4.1.1	Heavy metals in raw materials used for the production of soda ash	51	2.2.4.1.1	Schwermetalle in den Rohstoffen zur Sodaherstellung	51
2.2.4.2	Raw materials consumption	52	2.2.4.2	Rohstoffverbrauch	52
2.2.4.3	Energy	52	2.2.4.3	Energie	52
2.3	Present consumption and emission levels	53	2.3	Derzeitige Verbrauchs- und Emissionswerte	53
2.3.1	Raw materials	54	2.3.1	Rohstoffe	54
2.3.2	Utilities	54	2.3.2	Hilfsmittel	54
2.3.2.1	Steam	54	2.3.2.1	Dampf	54
2.3.2.2	Process water	55	2.3.2.2	Prozesswasser	55
2.3.2.3	Cooling waters	55	2.3.2.3	Kühlwasser	55
2.3.2.4	Electricity	55	2.3.2.4	Strom	55
2.3.3	Emissions to air	56	2.3.3	Emissionen in die Luft	56
2.3.3.1	Particulate dust	56	2.3.3.1	Staub	56
2.3.3.2	Carbon dioxide and monoxide	57	2.3.3.2	Kohlendioxid und -monoxid	57
2.3.3.3	Nitrogen oxides	57	2.3.3.3	Stickoxide	57
2.3.3.4	Sulphur oxides	57	2.3.3.4	Schwefeloxide	57
2.3.3.5	Ammonia	58	2.3.3.5	Ammoniak	58
2.3.3.6	Hydrogen sulphide	58	2.3.3.6	Schwefelwasserstoff	58
2.3.4	Emissions to water	59	2.3.4	Emissionen in das Wasser	59
2.3.4.1	Waste water from distillation	59	2.3.4.1	Abwasser aus der Destillation	59
2.3.4.1.1	Suspended solids and heavy metals discharged with waste waters	60	2.3.4.1.1	Suspendierte Feststoffe und Schwermetalle im Abwasser	60
2.3.4.1.2	Waste water emissions from example plants	61	2.3.4.1.2	Abwasseremissionen bei Beispielanlagen	61
2.3.4.2	Waste water from brine purification	63	2.3.4.2	Abwasser aus der Solereinigung	63
2.3.5	Solid wastes	63	2.3.5	Feste Abfälle	63
2.3.5.1	Fines of limestone	63	2.3.5.1	Kalkstein-Feinerz	63
2.3.5.2	Non-recycled stone grits at the slaker	63	2.3.5.2	Nichtverwertbarer Gesteinsabrieb aus dem Kalklöcher	63
2.3.6	Co-products	64	2.3.6	Nebenprodukte	64
2.3.6.1	Calcium chloride	64	2.3.6.1	Calciumchlorid	64
2.3.6.2	Refined sodium bicarbonate	64	2.3.6.2	Veredeltes Natriumbicarbonat	64
2.3.6.2.1	Background information	64	2.3.6.2.1	Hintergrundinformationen	64
2.3.6.2.2	Process description	65	2.3.6.2.2	Verfahrensbeschreibung	65
2.3.6.2.3	Major environmental impact	66	2.3.6.2.3	Hauptumweltbelastung	66
2.3.7	Energy management in the production of soda ash	67	2.3.7	Energiemanagement bei der Sodaherstellung	67
2.3.7.1	Energy conversion of primary fuels	67	2.3.7.1	Energieumwandlung von primären Brennstoffen	67
2.3.7.2	Energy saving in the process	68	2.3.7.2	Energieeinsparungen im Verfahren	68
2.3.7.2.1	Heat recovery	68	2.3.7.2.1	Wärmerückgewinnung	68
2.3.7.2.2	Energy minimisation	68	2.3.7.2.2	Energieminimierung	68
2.3.8	Management of air emissions	69	2.3.8	Steuerung der Emissionen in die Luft	69
2.3.8.1	Calcination of limestone	69	2.3.8.1	Kalzinierung von Kalkstein	69
2.3.8.1.1	Quantity of lime kiln gas produced	69	2.3.8.1.1	Menge des erzeugten Kalkofengases	69
2.3.8.1.2	Composition of lime kiln gas	70	2.3.8.1.2	Zusammensetzung des Kalkofengases	70
2.3.8.2	Precipitation of crude sodium bicarbonate	71	2.3.8.2	Fällung von rohem Natriumbicarbonat	71
2.3.8.3	Filtration of the bicarbonate	72	2.3.8.3	Filtration des Bicarbonates	72
2.3.8.4	Production of dense soda ash	72	2.3.8.4	Herstellung von dichter Soda	72
2.3.8.5	Conveying and storage of light and dense soda ash	72	2.3.8.5	Förderung und Lagerung von leichter und dichter Soda	72
2.3.9	Measures applied for the reduction of emissions to water	72	2.3.9	Maßnahmen zur Senkung der Einträge in das Wasser	72
2.3.9.1	Ammonia	73	2.3.9.1	Ammoniak	73

2.3.9.2	Suspended solids	74	2.3.9.2	Suspendierte Feststoffe	74
2.3.10	Management of emissions to water	74	2.3.10	Steuerung der Einträge in das Wasser	74
2.3.10.1	Total dispersion	75	2.3.10.1	Vollständige Verteilung	75
2.3.10.1.1	Marine outfalls	75	2.3.10.1.1	Abwasserrohr ins Meer	75
2.3.10.1.2	Lake and river discharge	75	2.3.10.1.2	See- und Flusseinleitung	75
2.3.10.2	Deposition/dispersion	76	2.3.10.2	Ablagerung/Verteilung	76
2.3.10.2.1	Settling ponds	76	2.3.10.2.1	Absetzbecken	76
2.3.10.2.2	Underground disposal	76	2.3.10.2.2	Untertageentsorgung	76
2.3.10.3	Liquid effluent discharge options	76	2.3.10.3	Wahl der Abwassereinleitung	76
2.3.10.3.1	Equalisation in modulation basins	76	2.3.10.3.1	Vergleichmäßigung in Ausgleichsbecken	76
2.3.10.3.2	Adjustment of pH	77	2.3.10.3.2	pH-Wert-Einstellung	77
2.3.10.4	By-products recovery and re-use	77	2.3.10.4	Rückgewinnung und Wiederverwertung von Nebenprodukten	77
2.3.10.4.1	Dissolved CaCl <sub>2</sub> in distillation waste water	77	2.3.10.4.1	Gelöstes CaCl <sub>2</sub> im Destillationsabwasser	77
2.3.10.4.2	Suspended solids in distillation waste water	77	2.3.10.4.2	Suspendierte Feststoffe im Destillationsabwasser	77
2.3.10.4.3	Product from brine purification	78	2.3.10.4.3	Produkt aus der Solereinigung	78
2.3.11	Solid materials management	78	2.3.11	Feststoff-Management	78
2.3.11.1	Limestone fines	78	2.3.11.1	Kalkstein-Feinerze	78
2.3.11.2	Large lumps of unburnt limestone	78	2.3.11.2	Große Brocken von ungebranntem Kalkstein	78
2.4	Techniques to consider in the determination of BAT	79	2.4	Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind	79
2.4.1	Integrated design and operation of soda ash plants	80	2.4.1	Integrierte Planung und Betrieb von Soda-Produktionsanlagen	80
2.4.2	Energy conversion of primary fuels	81	2.4.2	Energieumwandlung von primären Brennstoffen	81
2.4.3	Optimisation of the soda ash process to avoid excessive CO <sub>2</sub> emissions	82	2.4.3	Optimierung des Sodaverfahrens zur Vermeidung überschüssiger CO <sub>2</sub> -Emissionen	82
2.4.4	Vertical shaft kiln for the production of concentrated CO <sub>2</sub> gas and reactive lime	84	2.4.4	Vertikaler Schachtofen zur Produktion von konzentriertem CO <sub>2</sub> -Gas und reaktivem Kalk	84
2.4.5	Centrifugation of crude sodium bicarbonate – energy saving	86	2.4.5	Zentrifugierung von rohem Natriumbicarbonat - Energiesparen	86
2.4.6	Ammonia recovery in the distillation section	87	2.4.6	Ammoniakrückgewinnung im Destillationsschritt	87
2.4.7	Management of waste waters from the production of soda ash	89	2.4.7	Abwassermanagement bei der Herstellung von Soda	89
2.4.7.1	Selection of appropriate quality limestone, salt brine and coke	90	2.4.7.1	Auswahl der passenden Qualität von Kalkstein, Salzsole und Koks	90
2.4.7.2	Total dispersion of waste waters – via an extended marine outfall	92	2.4.7.2	Vollständige Dispersion der Abwässer – via verlängertem Abwasserrohr ins Meer	92
2.4.7.3	Removal of coarse solids from waste waters – particularly for lake and river discharge	93	2.4.7.3	Entfernung grober Feststoffe aus Abwässern – besonders für die Einleitung in Seen und Flüsse	93
2.4.7.4	Deposition/dispersion – settling ponds	95	2.4.7.4	Ablagerung/Verteilung – Absetzbecken	95
2.4.7.5	Deposition/dispersion – underground disposal	97	2.4.7.5	Ablagerung/Verteilung – Untertageentsorgung	97
2.5	Best Available Techniques for the production of soda ash by the Solvay process	99	2.5	Beste verfügbare Technik für die Herstellung von Soda nach dem Solvay-Verfahren	99
3	TITANIUM DIOXIDE	103	3	TITANDIOXID	103
3.1	General information	103	3.1	Allgemeine Informationen	103
3.1.1	Introduction	103	3.1.1	Einführung	103
3.1.2	General description of the European titanium dioxide industry	104	3.1.2	Allgemeine Beschreibung der europäischen Titandioxid-Industrie	104
3.1.3	History of markets	105	3.1.3	Geschichte des Marktes	105
3.1.4	Producer companies	106	3.1.4	Hersteller	106
3.2	Titanium dioxide – the chloride process	108	3.2	Titandioxid – Chlorid-Prozess	108
3.2.1	Introduction	108	3.2.1	Einführung	108
3.2.2	Applied processes and techniques – the chloride process	108	3.2.2	Angewandte Verfahren und Techniken – der Chlorid-Prozess	108
3.2.2.1	Raw material import and preparation	108	3.2.2.1	Rohmaterialeinfuhr und -aufbereitung	108
3.2.2.2	Chlorination	110	3.2.2.2	Chlorierung	110
3.2.2.3	Solids separation	110	3.2.2.3	Feststoffabtrennung	110
3.2.2.4	Waste solid metal chlorides treatment	111	3.2.2.4	Behandlung der festen Metallchlorid-Abfälle	111

3.2.2.5	Condensation _____	111	3.2.2.5	Kondensation _____	111
3.2.2.6	Waste gas treatment _____	111	3.2.2.6	Abgasbehandlung _____	111
3.2.2.7	Distillation _____	111	3.2.2.7	Destillation _____	111
3.2.2.8	Vanadium oxychloride removal	111	3.2.2.8	Vanadiumoxychlorid-Entfernung _____	111
3.2.2.9	Oxidation _____	111	3.2.2.9	Oxidation _____	111
3.2.2.10	Cooling and separation _____	112	3.2.2.10	Kühlung und Trennung _____	112
3.2.2.11	Absorption/desorption process	112	3.2.2.11	Absorptions-/Desorptions-Prozesse _____	112
3.2.2.12	Direct chlorine recycling process _____	112	3.2.2.12	Direkte Rückgewinnung von Chlor _____	112
3.2.2.13	Finishing _____	112	3.2.2.13	Endbehandlung _____	112
3.2.2.14	Abatement systems for gases	112	3.2.2.14	Behandlungssysteme für Gase _____	112
3.2.2.15	Abatement systems for solids	113	3.2.2.15	Behandlungssysteme für Feststoffe _____	113
3.2.2.16	Abatement systems for liquids	113	3.2.2.16	Behandlungssysteme für Flüssigkeiten _____	113
3.2.2.17	Co-products for sale or re-use	114	3.2.2.17	Nebenprodukte zum Verkauf oder zur Wiederverwendung _____	114
3.2.2.18	Purified titanium tetrachloride for sale _____	114	3.2.2.18	Gereinigtes Titantetrachlorid zum Verkauf _____	114
3.2.3	Present consumption and emission levels – the chloride process _____	114	3.2.3	Derzeitige Verbrauchs- und Emissionswerte – der Chlorid- Prozess _____	114
3.2.3.1	Current environmental performance _____	114	3.2.3.1	Derzeitige Umweltleistung _____	114
3.2.3.2	Raw materials consumption _____	114	3.2.3.2	Rohstoffverbrauch _____	114
3.2.3.2.1	Chlorination _____	114	3.2.3.2.1	Chlorierung _____	114
3.2.3.2.2	Solids separation and waste solid metal chlorides treatment _____	115	3.2.3.2.2	Feststoffabtrennung und Behandlung der festen Metallchlorid- Abfälle _____	115
3.2.3.2.3	TiCl <sub>4</sub> purification _____	116	3.2.3.2.3	TiCl <sub>4</sub> -Reinigung _____	116
3.2.3.2.4	Oxidation _____	116	3.2.3.2.4	Oxidation _____	116
3.2.3.2.5	Cooling and separation _____	116	3.2.3.2.5	Kühlung und Trennung _____	116
3.2.3.2.6	Finishing _____	116	3.2.3.2.6	Endbearbeitung _____	116
3.2.3.2.7	Abatement systems for gases _____	116	3.2.3.2.7	Behandlungssysteme für Gase _____	116
3.2.3.2.8	Abatement systems for liquids _____	117	3.2.3.2.8	Behandlungssysteme für Flüssigkeiten _____	117
3.2.3.3	Utilities consumption – energy and water _____	117	3.2.3.3	Hilfsmittelverbrauch – Energie und Wasser _____	117
3.2.3.3.1	Energy _____	117	3.2.3.3.1	Energie _____	117
3.2.3.3.2	Water _____	118	3.2.3.3.2	Wasser _____	118
3.2.3.4	Emissions to air _____	118	3.2.3.4	Emissionen in die Luft _____	118
3.2.3.4.1	Raw material import and preparation _____	118	3.2.3.4.1	Rohstoffeinfuhr und -aufbereitung _____	118
3.2.3.4.2	Chlorination _____	119	3.2.3.4.2	Chlorierung _____	119
3.2.3.4.3	Solids separation _____	119	3.2.3.4.3	Feststofftrennung _____	119
3.2.3.4.4	Waste solid metal chlorides treatment _____	120	3.2.3.4.4	Behandlung der festen Metallchlorid- Abfälle _____	120
3.2.3.4.5	Condensation _____	120	3.2.3.4.5	Kondensation _____	120
3.2.3.4.6	Waste gas treatment _____	120	3.2.3.4.6	Abgasbehandlung _____	120
3.2.3.4.7	Oxidation _____	120	3.2.3.4.7	Oxidation _____	120
3.2.3.4.8	Finishing _____	120	3.2.3.4.8	Endbearbeitung _____	120
3.2.3.4.9	Abatement systems for gases _____	121	3.2.3.4.9	Behandlungssysteme für Gase _____	121
3.2.3.5	Emissions to water _____	121	3.2.3.5	Emissionen in das Wasser _____	121
3.2.3.5.1	Waste solid metal chlorides treatment _____	121	3.2.3.5.1	Behandlung der festen Metallchlorid- Abfälle _____	121
3.2.3.5.2	Condensation and gas scrubbing _____	122	3.2.3.5.2	Kondensation und Gaswäsche _____	122
3.2.3.5.3	Finishing _____	122	3.2.3.5.3	Endbearbeitung _____	122
3.2.3.5.4	Abatement systems for gases _____	123	3.2.3.5.4	Behandlungssysteme für Gase _____	123
3.2.3.5.5	Abatement systems for liquids _____	123	3.2.3.5.5	Behandlungssysteme für Flüssigkeiten _____	123
3.2.3.6	Solid wastes _____	123	3.2.3.6	Feste Abfälle _____	123
3.2.3.6.1	Chlorination _____	123	3.2.3.6.1	Chlorierung _____	123
3.2.3.6.2	Waste solid metal chlorides treatment _____	123	3.2.3.6.2	Behandlung der festen Metallchlorid- Abfälle _____	123
3.2.3.6.3	Distillation and vanadium oxychloride removal _____	123	3.2.3.6.3	Destillation und Vanadiumoxychlorid- Entfernung _____	123
3.2.3.7	Environmental performance – Greatham Works 2002 _____	123	3.2.3.7	Umweltleistung – Greatham Works 2002 _____	123
3.2.4	Techniques to consider in the determination of BAT – the chloride process _____	126	3.2.4	Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind – der Chlorid-Prozess _____	126



3.2.4.1	Raw material import and preparation _____	127	<b>3.2.4.1</b>	<b>Rohstoffimport und -vorbereitung _____</b>	<b>127</b>
3.2.4.1.1	Dry titanium dioxide ore _____	127	<b>3.2.4.1.1</b>	<b>Trockenes Titandioxid _____</b>	<b>127</b>
3.2.4.1.2	TiO <sub>2</sub> ore dedusting systems _____	127	<b>3.2.4.1.2</b>	<b>Entstaubungssysteme für TiO<sub>2</sub>-Erz _____</b>	<b>127</b>
3.2.4.1.3	Low sulphur content in feedstock granular coke _____	128	<b>3.2.4.1.3</b>	<b>Niedriger Schwefelgehalt im Einsatzstoff gekörnter Koks _____</b>	<b>128</b>
3.2.4.1.4	Low chlorine inventory _____	129	<b>3.2.4.1.4</b>	<b>Geringer Chlorvorrat _____</b>	<b>129</b>
3.2.4.2	Chlorination _____	130	<b>3.2.4.2</b>	<b>Chlorierung _____</b>	<b>130</b>
3.2.4.3	Solids separation – coke and ferrous chloride recovery _____	131	<b>3.2.4.3</b>	<b>Feststofftrennung – Koks- und Eisen(II)-chlorid-Rückgewinnung _____</b>	<b>131</b>
3.2.4.4	Waste solid metal chlorides neutralisation with chalk or lime _____	132	<b>3.2.4.4</b>	<b>Neutralisation der festen Abfallmetallchloride mit Kreide oder Kalk _____</b>	<b>132</b>
3.2.4.5	TiCl <sub>4</sub> condensation and waste gas treatment _____	133	<b>3.2.4.5</b>	<b>TiCl<sub>4</sub>-Kondensation und Abgasbehandlung _____</b>	<b>133</b>
3.2.4.6	Purification of raw TiCl <sub>4</sub> and vanadium oxychloride removal _____	135	<b>3.2.4.6</b>	<b>Reinigung von rohem TiCl<sub>4</sub> und Vanadiumoxychlorid-Entfernung _____</b>	<b>135</b>
3.2.4.7	Oxidation _____	136	<b>3.2.4.7</b>	<b>Oxidation _____</b>	<b>136</b>
3.2.4.8	Cooling and separation _____	137	<b>3.2.4.8</b>	<b>Kühlung und Trennung _____</b>	<b>137</b>
3.2.4.9	Direct chlorine recycling process _____	137	<b>3.2.4.9</b>	<b>Direktes Chlorrückgewinnungsverfahren _____</b>	<b>137</b>
3.2.4.10	Abatement systems for gases, solids and liquids _____	138	<b>3.2.4.10</b>	<b>Verminderungssysteme für Gase, Feststoffe und Flüssigkeiten _____</b>	<b>138</b>
3.2.4.10.1	Abatement systems for gases _____	138	<b>3.2.4.10.1</b>	<b>Verminderungssysteme für Gase _____</b>	<b>138</b>
3.2.4.10.2	Abatement systems for solids _____	138	<b>3.2.4.10.2</b>	<b>Verminderungssysteme für Feststoffe _____</b>	<b>138</b>
3.2.4.10.3	Abatement systems for liquids _____	138	<b>3.2.4.10.3</b>	<b>Vermeidungssysteme für Flüssigkeiten _____</b>	<b>138</b>
3.2.4.11	Co-products for sale or re-use _____	139	<b>3.2.4.11</b>	<b>Nebenprodukte für Verkauf oder Weiterverwendung _____</b>	<b>139</b>
3.2.4.12	Energy usage _____	140	<b>3.2.4.12</b>	<b>Energieverbrauch _____</b>	<b>140</b>
<b>3.3</b>	<b>Titanium dioxide – the sulphate process _____</b>	<b>142</b>	<b>3.3</b>	<b>Titandioxid – Sulfat-Prozess _____</b>	<b>142</b>
<b>3.3.1</b>	<b>Introduction _____</b>	<b>142</b>	<b>3.3.1</b>	<b>Einführung _____</b>	<b>142</b>
<b>3.3.2</b>	<b>Applied processes and techniques – the sulphate process _____</b>	<b>142</b>	<b>3.3.2</b>	<b>Angewandte Verfahren und Techniken – Der Sulfat-Prozess _____</b>	<b>142</b>
<b>3.3.2.1</b>	<b>Raw material import and preparation _____</b>	<b>142</b>	<b>3.3.2.1</b>	<b>Rohstoffeinfuhr und -aufbereitung _____</b>	<b>142</b>
<b>3.3.2.2</b>	<b>Digestion _____</b>	<b>143</b>	<b>3.3.2.2</b>	<b>Aufschluss _____</b>	<b>143</b>
<b>3.3.2.3</b>	<b>Reduction _____</b>	<b>144</b>	<b>3.3.2.3</b>	<b>Reduktion _____</b>	<b>144</b>
<b>3.3.2.4</b>	<b>Clarification and crystallisation _____</b>	<b>144</b>	<b>3.3.2.4</b>	<b>Klärung und Kristallisation _____</b>	<b>145</b>
<b>3.3.2.5</b>	<b>Hydrolysis (hydrate precipitation) _____</b>	<b>145</b>	<b>3.3.2.5</b>	<b>Hydrolyse (Hydrat-Fällung) _____</b>	<b>145</b>
<b>3.3.2.6</b>	<b>Filtration and washing _____</b>	<b>146</b>	<b>3.3.2.6</b>	<b>Filtrierung und Wäsche _____</b>	<b>146</b>
<b>3.3.2.7</b>	<b>Calcination _____</b>	<b>146</b>	<b>3.3.2.7</b>	<b>Kalzinierung _____</b>	<b>146</b>
<b>3.3.2.8</b>	<b>Effluent treatment _____</b>	<b>146</b>	<b>3.3.2.8</b>	<b>Abwasserbehandlung _____</b>	<b>146</b>
<b>3.3.2.9</b>	<b>Finishing section _____</b>	<b>147</b>	<b>3.3.2.9</b>	<b>Endbearbeitungs-Sektor _____</b>	<b>147</b>
<b>3.3.2.9.1</b>	<b>Coating _____</b>	<b>147</b>	<b>3.3.2.9.1</b>	<b>Beschichtung _____</b>	<b>147</b>
<b>3.3.2.9.2</b>	<b>Final processing _____</b>	<b>147</b>	<b>3.3.2.9.2</b>	<b>Endverarbeitung _____</b>	<b>147</b>
<b>3.3.2.10</b>	<b>Abatement systems for aqueous emissions from the sulphate process _____</b>	<b>147</b>	<b>3.3.2.10</b>	<b>Minderungssysteme für wässrige Emissionen aus dem Sulfat-Verfahren _____</b>	<b>147</b>
<b>3.3.2.10.1</b>	<b>Acid recycling _____</b>	<b>148</b>	<b>3.3.2.10.1</b>	<b>Säurewiederverwertung _____</b>	<b>148</b>
<b>3.3.2.10.2</b>	<b>Neutralisation _____</b>	<b>149</b>	<b>3.3.2.10.2</b>	<b>Neutralisation _____</b>	<b>149</b>
<b>3.3.2.10.3</b>	<b>Waste water from post treatment _____</b>	<b>150</b>	<b>3.3.2.10.3</b>	<b>Abwasser aus der Nachbehandlung _____</b>	<b>150</b>
<b>3.3.2.10.4</b>	<b>Cooling waters _____</b>	<b>150</b>	<b>3.3.2.10.4</b>	<b>Kühlwässer _____</b>	<b>150</b>
<b>3.3.2.10.5</b>	<b>Co-products _____</b>	<b>150</b>	<b>3.3.2.10.5</b>	<b>Nebenprodukte _____</b>	<b>150</b>
<b>3.3.3</b>	<b>Present consumption and emission levels – the sulphate process _____</b>	<b>151</b>	<b>3.3.3</b>	<b>Derzeitige Verbrauchs- und Emissionswerte – Das Sulfat-Verfahren _____</b>	<b>151</b>
<b>3.3.3.1</b>	<b>Raw materials consumption _____</b>	<b>151</b>	<b>3.3.3.1</b>	<b>Rohstoffverbrauch _____</b>	<b>151</b>
<b>3.3.3.1.1</b>	<b>Digestion _____</b>	<b>151</b>	<b>3.3.3.1.1</b>	<b>Aufschluss _____</b>	<b>151</b>
<b>3.3.3.1.2</b>	<b>Reduction _____</b>	<b>152</b>	<b>3.3.3.1.2</b>	<b>Reduktion _____</b>	<b>152</b>
<b>3.3.3.1.3</b>	<b>Clarification and crystallisation _____</b>	<b>152</b>	<b>3.3.3.1.3</b>	<b>Klärung und Kristallisation _____</b>	<b>152</b>
<b>3.3.3.1.4</b>	<b>Hydrolysis, filtration and washing _____</b>	<b>152</b>	<b>3.3.3.1.4</b>	<b>Hydrolyse, Filtrierung und Wäsche _____</b>	<b>152</b>
<b>3.3.3.1.5</b>	<b>Calcination _____</b>	<b>152</b>	<b>3.3.3.1.5</b>	<b>Kalzinierung _____</b>	<b>152</b>
<b>3.3.3.1.6</b>	<b>Effluent treatment _____</b>	<b>152</b>	<b>3.3.3.1.6</b>	<b>Abwasserbehandlung _____</b>	<b>152</b>
<b>3.3.3.1.7</b>	<b>Finishing _____</b>	<b>152</b>	<b>3.3.3.1.7</b>	<b>Endbearbeitung _____</b>	<b>152</b>
<b>3.3.3.1.8</b>	<b>Abatement systems for aqueous emissions from the sulphate process _____</b>	<b>152</b>	<b>3.3.3.1.8</b>	<b>Minderungssysteme für wässrige Emissionen aus dem Sulfat-Verfahren _____</b>	<b>152</b>

3.3.3.1.9	Abatement systems for gaseous emissions from the sulphate process	153	3.3.3.1.9	Minderungssysteme für gasförmige Emissionen aus dem Sulfat-Verfahren	153
3.3.3.2	Utilities consumption – energy and water	153	3.3.3.2	Hilfsmittelverbrauch – Energie und Wasser	153
3.3.3.2.1	Energy	153	3.3.3.2.1	Energie	153
3.3.3.2.2	Water consumption	155	3.3.3.2.2	Wasserverbrauch	155
3.3.3.3	Emissions to air	156	3.3.3.3	Emissionen in die Luft	156
3.3.3.3.1	Raw material import and preparation	156	3.3.3.3.1	Rohstoffeinfuhr und -aufbereitung	156
3.3.3.3.2	Digestion	156	3.3.3.3.2	Aufschluss	156
3.3.3.3.3	Reduction	157	3.3.3.3.3	Reduktion	157
3.3.3.3.4	Hydrolysis, filtration and washing	157	3.3.3.3.4	Hydrolyse, Filtrierung und Wäsche	157
3.3.3.3.5	Calcination	157	3.3.3.3.5	Kalzinierung	157
3.3.3.3.6	Finishing	158	3.3.3.3.6	Endbearbeitung	158
3.3.3.3.7	Abatement systems atmospheric emissions – the sulphate process	158	3.3.3.3.7	Behandlungssysteme für gasförmige Emissionen – das Sulfat-Verfahren	158
3.3.3.4	Emissions to water	158	3.3.3.4	Emissionen in das Wasser	158
3.3.3.4.1	Hydrolysis, filtration and washing	158	3.3.3.4.1	Hydrolyse, Filtrierung und Wäsche	158
3.3.3.4.2	Finishing	159	3.3.3.4.2	Endbearbeitung	159
3.3.3.5	Solid wastes	159	3.3.3.5	Feste Abfälle	159
3.3.3.5.1	Clarification and crystallisation	160	3.3.3.5.1	Klärung und Kristallisation	160
3.3.3.5.2	Abatement systems for aqueous emissions from the sulphate process	160	3.3.3.5.2	Minderungssysteme wässrige Emissionen aus dem Sulfat-Verfahren	160
3.3.3.6	Environmental performance – Grimsby Works 2002	160	3.3.3.6	Umweltleistung – Grimsby Works 2002	160
3.3.4	Techniques to consider in the determination of BAT – the sulphate process	165	3.3.4	Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind – das Sulfat-Verfahren	165
3.3.4.1	Raw material choice from import	166	3.3.4.1	Rohstoffauswahl beim Import	166
3.3.4.2	Raw material preparation	167	3.3.4.2	Rohstoffvorbereitung	167
3.3.4.3	Digestion of the ore	168	3.3.4.3	Erzaufschluss	168
3.3.4.4	Reduction	169	3.3.4.4	Reduktion	169
3.3.4.5	Clarification and crystallisation	170	3.3.4.5	Klärung und Kristallisation	170
3.3.4.6	Hydrolysis (hydrate precipitation)	171	3.3.4.6	Hydrolyse (Hydratfällung)	171
3.3.4.7	Filtration and washing	172	3.3.4.7	Filtrierung und Wäsche	172
3.3.4.8	Calcination	173	3.3.4.8	Kalzinierung	173
3.3.4.9	Finishing	174	3.3.4.9	Nachbehandlung	174
3.3.4.10	Abatement systems for gaseous emissions – the sulphate process	175	3.3.4.10	Minderungssysteme für gasförmige Emissionen – der Sulfat-Prozess	175
3.3.4.10.1	Off-gas treatment from the digestion section	175	3.3.4.10.1	Behandlung der Abgase aus dem Aufschlussabschnitt	175
3.3.4.10.2	Gaseous effluent treatment from the calcination section	177	3.3.4.10.2	Behandlung der Gasströme aus der Kalzinierung	177
3.3.4.11	Abatement systems for aqueous emissions from the sulphate process	178	3.3.4.11	Minderungssysteme für wässrige Emissionen aus dem Sulfat-Prozess	178
3.3.4.11.1	Waste acid recycling	180	3.3.4.11.1	Rückgewinnung der Abfallschwefelsäure	180
3.3.4.11.2	Waste acid neutralisation	182	3.3.4.11.2	Neutralisierung gebrauchter Säure	182
3.3.4.12	Co-products for sale or re-use	183	3.3.4.12	Nebenprodukte für den Verkauf oder für die Wiederverwertung	183
3.3.4.13	Energy usage	184	3.3.4.13	Energieverbrauch	184
3.4	Comparison of the chloride and sulphate processes	186	3.4	Der Chlorid-Prozess und der Sulfat-Prozess im Vergleich	186
3.4.1	Introduction	186	3.4.1	Einführung	186
3.4.2	Direct comparison of the chloride and sulphate processes	186	3.4.2	Direkter Vergleich des Chlorid- und Sulfat-Prozesses	186
3.4.2.1	Ore import	186	3.4.2.1	Erzimport	186
3.4.2.2	Feedstock processing – digestion and chlorination	187	3.4.2.2	Aufarbeitung der Einsatzstoffe – Aufschluss und Chlorierung	187
3.4.2.3	Feedstock processing – impurity removal	187	3.4.2.3	Aufarbeitung der Einsatzstoffe – Entfernung von Verunreinigungen	187
3.4.2.4	Raw pigment production – calcination and oxidation	188	3.4.2.4	Rohpigment-Herstellung – Kalzinierung und Oxidation	188
3.4.2.5	Raw pigment preparation for		3.4.2.5	Rohpigment-Vorbereitung für die	

3.4.2.6	finishing	189	3.4.2.6	Endbearbeitung	189
3.4.2.7	Finishing	189	3.4.2.7	Endbearbeitung	189
3.4.2.8	Effluent treatment	189	3.4.2.8	Abwasserbehandlung	189
3.4.2.8	Energy	189	3.4.2.8	Energie	189
3.4.2.9	Water	189	3.4.2.9	Wasser	189
3.4.3	Direct comparison – abatement of a titanium dioxide plant	190	3.4.3	Direkter Vergleich – Minderungsverfahren einer Titandioxid-Anlage	190
3.4.3.1	Sulphate process route	190	3.4.3.1	Sulfat-Prozess	190
3.4.3.2	Chloride process route	190	3.4.3.2	Chlorid-Prozess	190
3.4.4	Conclusions	190	3.4.4	Schlussfolgerungen	190
3.4.5	Life Cycle Assessment in the titanium dioxide industry	190	3.4.5	Ökobilanz in der Titandioxid-Industrie	190
3.5	Best Available Techniques for the production of titanium dioxide	197	3.5	Beste verfügbare Technik für die Herstellung von Titandioxid	197
3.5.1	The chloride process route	198	3.5.1	Der Chlorid-Prozess	198
3.5.2	The sulphate process route	200	3.5.2	Der Sulfat-Prozess	200
4	CARBON BLACK	203	4	INDUSTRIERUß	203
4.1	General information	203	4.1	Allgemeine Informationen	203
4.1.1	The carbon black industry	203	4.1.1	Die Industrieruß-Industrie	203
4.1.2	Applications of carbon black	204	4.1.2	Anwendungen von Industrieruß	204
4.2	Applied processes and techniques	205	4.2	Angewandte Verfahren und Techniken	205
4.2.1	Introduction	205	4.2.1	Einführung	205
4.2.2	Raw materials	206	4.2.2	Rohstoffe	206
4.2.3	Production processes	207	4.2.3	Herstellungsverfahren	207
4.2.3.1	Furnace black process	208	4.2.3.1	Furnaceruß-Verfahren	208
4.2.3.2	Channel black and gas black processes	212	4.2.3.2	Channelruß- und Gasruß-Verfahren	212
4.2.3.3	Lamp black process	213	4.2.3.3	Flammruß-Verfahren	213
4.2.3.4	Thermal black process	213	4.2.3.4	Thermalruß-Verfahren	213
4.2.3.5	Acetylene black process	214	4.2.3.5	Acetylenruß-Verfahren	214
4.2.3.6	Other manufacturing processes	214	4.2.3.6	Andere Herstellungsverfahren	215
4.2.4	Oxidative treatment of carbon black	215	4.2.4	Oxidative Behandlung von Industrieruß	215
4.2.5	Carbon black: physical and chemical properties	216	4.2.5	Industrieruß: physikalische und chemische Eigenschaften	216
4.2.5.1	Physical properties	216	4.2.5.1	Physikalische Eigenschaften	216
4.2.5.2	Chemical properties	216	4.2.5.2	Chemische Eigenschaften	216
4.3	Present consumption and emission levels – the furnace process	218	4.3	Derzeitige Verbrauchs- und Emissionswerte – das Furnace-Verfahren	218
4.3.1	Introduction	218	4.3.1	Einführung	218
4.3.2	Emissions to air	218	4.3.2	Emissionen in die Luft	218
4.3.2.1	Possible emissions to air	218	4.3.2.1	Mögliche Emissionen in die Luft	218
4.3.2.2	Tail-gas venting	218	4.3.2.2	Restgas-Entlüftung	218
4.3.2.3	Emissions from dedicated tail-gas combustion devices	219	4.3.2.3	Emissionen aus Restgas-Nachverbrennungseinheiten	219
4.3.2.4	Emissions from the dryers of the wet pelletising unit	220	4.3.2.4	Emissionen aus den Trocknern der Nasspelletierung	220
4.3.2.5	Filter system vents	220	4.3.2.5	Entlüftung des Filtersystems	220
4.3.2.6	Fugitive emissions	220	4.3.2.6	Flüchtige Emissionen	220
4.3.2.7	Summary of emissions to air	220	4.3.2.7	Bilanz der Emissionen in die Luft	220
4.3.3	Emissions to water	221	4.3.3	Emissionen in das Wasser	221
4.3.3.1	Process related water streams	221	4.3.3.1	Prozesswasser	221
4.3.3.2	Non-process related water streams	221	4.3.3.2	Nicht-Prozesswasser	221
4.3.3.3	Potential discharges	221	4.3.3.3	Mögliche Einleitungen	221
4.3.4	Solid Wastes	222	4.3.4	Feste Abfälle	222
4.3.4.1	Hazardous wastes	222	4.3.4.1	Gefährliche Abfälle	222
4.3.4.2	Non-hazardous wastes	222	4.3.4.2	Ungefährliche Abfälle	222
4.3.5	Energy consumption	223	4.3.5	Energieverbrauch	223
4.4	Techniques to consider in the determination of BAT	224	4.4	Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind	224
4.4.1	Primary NO <sub>x</sub> reduction	225	4.4.1	Primäre NO <sub>x</sub> -Reduktion	225
4.4.2	Primary SO <sub>x</sub> reduction	230	4.4.2	Primäre SO <sub>x</sub> -Reduktion	230
4.4.3	Tail-gas combustion devices and energy recovery	234	4.4.3	Nachverbrennungseinrichtungen für Restgas und Energierückgewinnung	234
4.4.4	Selective Non-Catalytic Reduction (SNCR)	238	4.4.4	Selektive nicht-katalytische Reduktion (SNCR)	238
4.4.5	Selective Catalytic Reduction (SCR)	243	4.4.5	Selektive katalytische Reduktion (SCR)	243
4.4.6	Flue-gas desulphurisation (deSO <sub>x</sub> )	246	4.4.6	Rauchgas-Entschwefelung (DeSO <sub>x</sub> )	246
4.4.7	Dust removal/separation measures	247	4.4.7	Staubentfernungs-/Trennungsmaßnahmen	247
4.5	Best Available Techniques for the production of		4.5	Beste verfügbare Technik für die Herstellung von	

carbon black _____	252	<b>Industrieruß _____</b>	252
<b>5 SYNTHETIC AMORPHOUS SILICA _____</b>	<b>255</b>	<b>5 SYNTHETISCHE AMORPHE KIESELSÄURE _____</b>	<b>255</b>
<b>5.1 General information _____</b>	<b>255</b>	<b>5.1 Allgemeine Informationen _____</b>	<b>255</b>
<b>5.1.1 Introduction _____</b>	<b>255</b>	<b>5.1.1 Einführung _____</b>	<b>255</b>
<b>5.1.2 Overview of the types of silica _____</b>	<b>255</b>	<b>5.1.2 Übersicht über die Arten von Kieselsäure _____</b>	<b>255</b>
<b>5.1.3 Product identity _____</b>	<b>256</b>	<b>5.1.3 Produktindividualität _____</b>	<b>256</b>
<b>5.1.4 Physical and chemical properties _____</b>	<b>257</b>	<b>5.1.4 Physikalische und chemische Eigenschaften _____</b>	<b>257</b>
<b>5.1.4.1 Physical properties _____</b>	<b>257</b>	<b>5.1.4.1 Physikalische Eigenschaften _____</b>	<b>257</b>
<b>5.1.4.2 Chemical properties _____</b>	<b>258</b>	<b>5.1.4.2 Chemische Eigenschaften _____</b>	<b>258</b>
<b>5.1.5 Production amounts _____</b>	<b>258</b>	<b>5.1.5 Produktionsmengen _____</b>	<b>258</b>
<b>5.1.6 Product applications _____</b>	<b>259</b>	<b>5.1.6 Produktverwendung _____</b>	<b>259</b>
<b>5.2 Applied processes and techniques _____</b>	<b>262</b>	<b>5.2 Angewandte Verfahren und Techniken _____</b>	<b>262</b>
<b>5.2.1 Synthetic amorphous pyrogenic silica _____</b>	<b>262</b>	<b>5.2.1 Synthetische amorphe pyrogene Kieselsäure _____</b>	<b>262</b>
<b>5.2.1.1 Basic principles of pyrogenic silica particle formation _____</b>	<b>262</b>	<b>5.2.1.1 Grundprinzipien der Partikelbildung von pyrogener Kieselsäure _____</b>	<b>262</b>
<b>5.2.1.2 Raw materials _____</b>	<b>262</b>	<b>5.2.1.2 Rohstoffe _____</b>	<b>262</b>
<b>5.2.1.3 Process description _____</b>	<b>263</b>	<b>5.2.1.3 Verfahrensbeschreibung _____</b>	<b>263</b>
<b>5.2.2 Synthetic amorphous precipitated silica and silica gel _____</b>	<b>265</b>	<b>5.2.2 Synthetische amorphe gefällte Kieselsäure und Silicagel _____</b>	<b>265</b>
<b>5.2.2.1 Raw materials _____</b>	<b>265</b>	<b>5.2.2.1 Rohstoffe _____</b>	<b>265</b>
<b>5.2.2.1.1 Water glass _____</b>	<b>265</b>	<b>5.2.2.1.1 Wasserglas _____</b>	<b>265</b>
<b>5.2.2.1.2 Sulphuric acid _____</b>	<b>265</b>	<b>5.2.2.1.2 Schwefelsäure _____</b>	<b>265</b>
<b>5.2.2.1.3 Raw material storage _____</b>	<b>265</b>	<b>5.2.2.1.3 Rohstofflagerung _____</b>	<b>265</b>
<b>5.2.2.2 Production process – precipitated silica _____</b>	<b>265</b>	<b>5.2.2.2 Herstellungsverfahren – gefällte Kieselsäure _____</b>	<b>265</b>
<b>5.2.2.2.1 Precipitation process _____</b>	<b>266</b>	<b>5.2.2.2.1 Fällung _____</b>	<b>266</b>
<b>5.2.2.2.2 Filtration process _____</b>	<b>267</b>	<b>5.2.2.2.2 Filtrierung _____</b>	<b>267</b>
<b>5.2.2.2.3 Filter cake treatment _____</b>	<b>267</b>	<b>5.2.2.2.3 Filterkuchen-Behandlung _____</b>	<b>267</b>
<b>5.2.2.2.4 Drying process _____</b>	<b>267</b>	<b>5.2.2.2.4 Trocknung _____</b>	<b>267</b>
<b>5.2.2.2.5 Milling process _____</b>	<b>267</b>	<b>5.2.2.2.5 Mahlen _____</b>	<b>267</b>
<b>5.2.2.2.6 Granulation process _____</b>	<b>267</b>	<b>5.2.2.2.6 Granulation _____</b>	<b>267</b>
<b>5.2.2.3 Production process – silica gel _____</b>	<b>267</b>	<b>5.2.2.3 Herstellungsverfahren – Silicagel _____</b>	<b>267</b>
<b>5.2.2.3.1 Synthesis _____</b>	<b>268</b>	<b>5.2.2.3.1 Synthese _____</b>	<b>268</b>
<b>5.2.2.3.2 Washing/ageing _____</b>	<b>269</b>	<b>5.2.2.3.2 Wäsche/Alterung _____</b>	<b>269</b>
<b>5.2.2.3.3 Drying _____</b>	<b>269</b>	<b>5.2.2.3.3 Trocknung _____</b>	<b>269</b>
<b>5.2.2.3.4 Post-drying _____</b>	<b>269</b>	<b>5.2.2.3.4 Nachtrocknung _____</b>	<b>269</b>
<b>5.2.2.3.5 Storage _____</b>	<b>269</b>	<b>5.2.2.3.5 Lagerung _____</b>	<b>269</b>
<b>5.2.2.4 Key process parameters – synthetic amorphous precipitated silica and silica gel _____</b>	<b>269</b>	<b>5.2.2.4 Haupt-Verfahrensparameter – Synthetische amorphe gefällte Kieselsäure und Silicagel _____</b>	<b>269</b>
<b>5.2.2.4.1 Wet stage process _____</b>	<b>269</b>	<b>5.2.2.4.1 Nass-Verfahren _____</b>	<b>269</b>
<b>5.2.2.4.2 Dry stage process _____</b>	<b>270</b>	<b>5.2.2.4.2 Trocken-Verfahren _____</b>	<b>270</b>
<b>5.2.3 Handling and transportation of synthetic amorphous silica _____</b>	<b>272</b>	<b>5.2.3 Umschlag und Transport von synthetischer amorpher Kieselsäure _____</b>	<b>272</b>
<b>5.2.4 Process and product trends _____</b>	<b>272</b>	<b>5.2.4 Trends der Verfahren und Produkte _____</b>	<b>272</b>
<b>5.3 Present consumption and emission levels _____</b>	<b>273</b>	<b>5.3 Derzeitige Verbrauchs- und Emissionswerte _____</b>	<b>273</b>
<b>5.3.1 Synthetic amorphous pyrogenic silica _____</b>	<b>273</b>	<b>5.3.1 Synthetische amorphe pyrogene Kieselsäure _____</b>	<b>273</b>
<b>5.3.1.1 Consumption of raw materials and energy _____</b>	<b>273</b>	<b>5.3.1.1 Verbrauch von Rohstoffen und Energie _____</b>	<b>273</b>
<b>5.3.1.1.1 Raw materials _____</b>	<b>273</b>	<b>5.3.1.1.1 Rohstoffe _____</b>	<b>273</b>
<b>5.3.1.1.2 Consumption of energy _____</b>	<b>273</b>	<b>5.3.1.1.2 Verbrauch von Energie _____</b>	<b>273</b>
<b>5.3.1.2 Emission levels _____</b>	<b>273</b>	<b>5.3.1.2 Emissionswerte _____</b>	<b>273</b>
<b>5.3.1.2.1 Emissions to air _____</b>	<b>273</b>	<b>5.3.1.2.1 Emissionen in die Luft _____</b>	<b>273</b>
<b>5.3.1.2.2 Emissions to water _____</b>	<b>274</b>	<b>5.3.1.2.2 Emissionen in das Wasser _____</b>	<b>274</b>
<b>5.3.1.2.3 Solid Wastes _____</b>	<b>274</b>	<b>5.3.1.2.3 Feste Abfälle _____</b>	<b>274</b>
<b>5.3.1.3 Environmental aspects _____</b>	<b>274</b>	<b>5.3.1.3 Umweltaspekte _____</b>	<b>274</b>
<b>5.3.1.3.1 Recovery of waste and energy _____</b>	<b>274</b>	<b>5.3.1.3.1 Rückgewinnung von Abfällen und Energie _____</b>	<b>274</b>
<b>5.3.2 Synthetic amorphous precipitated silica and silica gel _____</b>	<b>274</b>	<b>5.3.2 Synthetische amorphe gefällte Kieselsäure und Silicagel _____</b>	<b>274</b>
<b>5.3.2.1 Consumption of raw materials and energy _____</b>	<b>274</b>	<b>5.3.2.1 Verbrauch von Rohstoffen und Energie _____</b>	<b>274</b>
<b>5.3.2.1.1 Raw materials and water inputs _____</b>	<b>275</b>	<b>5.3.2.1.1 Rohstoffe und Wasser _____</b>	<b>275</b>
<b>5.3.2.1.2 Consumption of energy _____</b>	<b>275</b>	<b>5.3.2.1.2 Verbrauch von Energie _____</b>	<b>275</b>
<b>5.3.2.1.3 Solid wastes _____</b>	<b>275</b>	<b>5.3.2.1.3 Feste Abfälle _____</b>	<b>275</b>
<b>5.3.2.1.4 Emissions to water _____</b>	<b>275</b>	<b>5.3.2.1.4 Emissionen in das Wasser _____</b>	<b>275</b>
<b>5.3.2.2 Emission levels _____</b>	<b>276</b>	<b>5.3.2.2 Emissionswerte _____</b>	<b>276</b>
<b>5.3.2.2.1 Emissions to air _____</b>	<b>276</b>	<b>5.3.2.2.1 Emissionen in die Luft _____</b>	<b>276</b>

5.3.2.2.2	Emissions to water	277	5.3.2.2.2	Emissionen in das Wasser	277
5.3.2.3	Environmental aspects	277	5.3.2.3	Umweltaspekte	277
5.4	Techniques to consider in the determination of BAT	278	5.4	Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind	278
5.4.1	Synthetic amorphous pyrogenic silica	279	5.4.1	Synthetisch amorphe pyrogene Kieselsäure	279
5.4.1.1	Chlorine reduction using hydrogen injection	280	5.4.1.1	Chlorminderung durch Einspeisung von Wasserstoff	280
5.4.1.2	Chlorine reduction using methane and hydrogen injection	281	5.4.1.2	Chlorminderung durch Einspeisung von Methan- und Wasserstoff	281
5.4.1.3	Chlorine reduction using incineration	282	5.4.1.3	Chlorminderung durch Verbrennung	282
5.4.1.4	Hydrogen chloride removal from the off-gas	283	5.4.1.4	Chlorwasserstoff-Entfernung aus dem Abgas	283
5.4.1.5	Scrubbing chlorine from the off-gas and sodium hypochlorite treatment	285	5.4.1.5	Chlorwäsche aus dem Abgas und Natriumhypochlorit-behandlung	285
5.4.2	Synthetic amorphous precipitated silica and silica gel	287	5.4.2	Synthetisch amorphe gefällte Kieselsäure und Silicagel	287
5.4.2.1	Sodium sulphate removal from the waste water	287	5.4.2.1	Natriumsulfat-Entfernung aus dem Abwasser	287
5.4.2.2	Drying precipitated silica and silica gel	289	5.4.2.2	Trocknung synthetisch amorpher gefällter Kieselsäure und Silicagel	289
5.4.3	Dust removal/separation measures	290	5.4.3	Staubabscheide- und abtrennungsmaßnahmen	290
5.5	Best Available Techniques for the production of synthetic amorphous silica	292	5.5	Beste verfügbare Technik für die Herstellung von synthetisch amorpher Kieselsäure	292
5.5.1	Synthetic amorphous pyrogenic silica	293	5.5.1	Synthetisch amorphe pyrogene Kieselsäure	293
5.5.2	Synthetic amorphous precipitated silica and silica gel	294	5.5.2	Synthetisch amorphe gefällte Kieselsäure und Silicagel	294
6	INORGANIC PHOSPHATES	295	6	ANORGANISCHE PHOSPHATE	295
6.1	Introduction	295	6.1	Einführung	295
6.2	Detergent phosphates	297	6.2	Phosphate zur Herstellung von Waschmitteln	297
6.2.1	General information	297	6.2.1	Allgemeine Informationen	297
6.2.1.1	Production of detergent phosphates (STPP)	298	6.2.1.1	Produktion von Phosphaten zur Herstellung von Waschmitteln (STPP)	298
6.2.1.1.1	Production of STPP feedstock from non-purified green acid	299	6.2.1.1.1	Herstellung des Einsatzstoffes STPP- aus nicht gereinigter Rohphosphorsäure	299
6.2.1.1.2	Production of STPP feedstock from purified phosphoric acid	299	6.2.1.1.2	Herstellung des Einsatzstoffes STPP- aus gereinigter Rohphosphorsäure	299
6.2.1.2	Comparison of the two process routes to produce STPP	299	6.2.1.2	Vergleich der zwei Verfahrenswege zur Herstellung von STPP	299
6.2.2	Applied processes and techniques	300	6.2.2	Angewandte Verfahren und Techniken	300
6.2.2.1	General description of the STPP production process	300	6.2.2.1	Allgemeine Beschreibung des STPP- Herstellungsverfahrens	300
6.2.2.2	Process route: from green acid to sodium orthophosphate solution	303	6.2.2.2	Verfahrensweg: von der Rohphosphorsäure zu Natriumorthophosphat-Lösung	303
6.2.2.2.1	Pretreatment of the green acid	303	6.2.2.2.1	Vorbehandlung der Rohphosphorsäure	303
6.2.2.2.2	Neutralisation of the pretreated green acid	303	6.2.2.2.2	Neutralisation der vorbehandelten Rohphosphorsäure	303
6.2.2.2.3	Concentration of the sodium orthophosphate solution	304	6.2.2.2.3	Konzentration der Natriumorthophosphat-Lösung	304
6.2.2.3	Process route: from purified acid to orthophosphate solution	304	6.2.2.3	Verfahrensweg: von der gereinigten Säure zur Orthophosphat Lösung	304
6.2.2.3.1	Neutralisation of the purified acid	304	6.2.2.3.1	Neutralisation der gereinigten Säure	304
6.2.2.4	Process route: from orthophosphate solution to STPP	304	6.2.2.4	Verfahrensweg: von der Orthophosphat Lösung zu STPP	304
6.2.2.4.1	Calcination	304	6.2.2.4.1	Kalziniierung	304
6.2.2.4.2	Cooling and hydration	305	6.2.2.4.2	Kühlung und Hydrierung	305
6.2.2.4.3	Milling and screening	306	6.2.2.4.3	Mahlen und Sichten	306
6.2.3	Present consumption and emission levels	306	6.2.3	Derzeitige Verbrauchs- und Emissionswerte	306
6.2.3.1	From green acid to orthophosphate solution	306	6.2.3.1	Von der Rohphosphorsäure zu Orthophosphat-Lösung	306
6.2.3.2	From purified acid to		6.2.3.2	Von der gereinigten Säure zur Orthophosphat	

6.2.3.3	orthophosphate solution _____ 307	6.2.3.3	Lösung _____ 307
6.2.3.3	From orthophosphate solution to STPP _____ 307	6.2.3.3	Von der Orthophosphat Lösung zu STPP _____ 307
6.2.3.4	Electricity consumption for the whole process – both routes 307	6.2.3.4	Verbrauch an elektrischer Energie über das ganze Verfahren – beide Verfahrenswege __ 307
6.2.3.5	Consumptions and emissions: green acid to orthophosphate solution _____ 308	6.2.3.5	Verbrauch und Emissionen: Rohphosphorsäure zu Orthophosphat-Lösung _____ 308
6.2.3.6	Consumptions and emissions: purified acid to orthophosphate solution _____ 308	6.2.3.6	Verbrauch und Emissionen: gereinigte Säure zu Orthophosphat-Lösung _____ 308
6.2.3.7	Consumptions and emissions: orthophosphate solution to dry STPP _____ 309	6.2.3.7	Verbrauch und Emissionen: Orthophosphat-Lösung zu trockenem STPP _____ 309
6.2.4	Techniques to consider in the determination of BAT _____ 310	6.2.4	Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind _____ 310
6.2.4.1	Green acid pretreatment, neutralisation and purification 310	6.2.4.1	Vorbehandlung, Neutralisation und Reinigung der Rohphosphorsäure _____ 310
6.2.4.2	Concentration of the sodium orthophosphate solution _____ 312	6.2.4.2	Konzentration der Natriumorthophosphat-Lösung _____ 312
6.2.4.3	Sodium tripolyphosphate calcination _____ 314	6.2.4.3	Natriumtripolyphosphat-Kalziniierung _____ 314
6.2.4.4	Techniques available to control atmospheric emissions _____ 315	6.2.4.4	Verfügbare Techniken zur Kontrolle atmosphärischer Emissionen _____ 315
6.3	Food phosphates _____ 317	6.3	Phosphate für die Produktion von Nahrungsmitteln _____ 317
6.3.1	General information _____ 317	6.3.1	Allgemeine Informationen _____ 317
6.3.2	Applied processes and techniques _____ 317	6.3.2	Angewandte Verfahren und Techniken _____ 317
6.3.3	Present consumption and emission levels __ 318	6.3.3	Derzeitige Verbrauchs- und Emissionswerte _____ 318
6.3.4	Techniques to consider in the determination of BAT _____ 318	6.3.4	Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind _____ 318
6.3.4.1	Raw material selection for the production of food phosphates _____ 318	6.3.4.1	Rohstoffauswahl für die Herstellung von Phosphaten zur Produktion von Nahrungsmitteln _____ 318
6.4	Feed phosphates _____ 320	6.4	Phosphate für die Produktion von Futtermitteln _____ 320
6.4.1	General information _____ 320	6.4.1	Allgemeine Informationen _____ 320
6.4.1.1	Introduction _____ 320	6.4.1.1	Einführung _____ 320
6.4.1.2	Phosphorus – a vital source of animal nutrition _____ 320	6.4.1.2	Phosphor – eine lebensnotwendige Quelle für Tiernahrung _____ 320
6.4.1.3	Phosphate rock – the main downstream processes and products _____ 321	6.4.1.3	Phosphatgestein – die wesentlichen nachfolgenden Verfahren und Produkte _____ 321
6.4.2	Industrial processes _____ 322	6.4.2	Industrielle Verfahren _____ 322
6.4.2.1	Phosphoric acid based processes 322	6.4.2.1	Verfahren auf der Basis von Phosphorsäure 322
6.4.2.1.1	Dicalcium phosphate (DCP) _____ 322	6.4.2.1.1	Dicalciumphosphat (DCP) _____ 322
6.4.2.1.2	Monocalcium phosphate (MCP) _____ 323	6.4.2.1.2	Monocalciumphosphat (MCP) _____ 323
6.4.2.1.3	Monodicalcium phosphate (MDCP) _____ 324	6.4.2.1.3	Monodicalcium-Phosphat (MDCP) _____ 324
6.4.2.1.4	Calcium-magnesium phosphate (CaMgP) __ 325	6.4.2.1.4	Calcium-Magnesium-Phosphat (CaMgP) _____ 325
6.4.2.1.5	Magnesium phosphate (MgP) _____ 325	6.4.2.1.5	Magnesiumphosphat (MgP) _____ 325
6.4.2.1.6	Sodium-calcium-magnesium phosphate (NaCaMgP) _____ 326	6.4.2.1.6	Natrium-Calcium-Magnesium-Phosphat (NaCaMgP) _____ 326
6.4.2.1.7	Monosodium phosphate (MSP) _____ 327	6.4.2.1.7	Mononatriumphosphat (MNP) _____ 327
6.4.2.1.8	Monoammonium phosphate (MAP) _____ 327	6.4.2.1.8	Monoammonium-Phosphat (MAP) _____ 327
6.4.2.2	Hydrochloric acid based processes (dicalcium phosphate) 322	6.4.2.2	Verfahren auf der Basis von Salzsäure (Dicalciumphosphat) _____ 328
6.4.2.2.1	From phosphate rock _ 328	6.4.2.2.1	aus Phosphatgestein _____ 328
6.4.2.2.2	From bone phosphates (dicalcium phosphate) 329	6.4.2.2.2	aus Knochenphosphat (Dicalciumphosphat) _____ 329
6.4.3	Present consumption and emission values 330	6.4.3	Derzeitige Verbrauchs- und Emissionswerte _____ 330
6.4.3.1	Dicalcium phosphate – the phosphoric acid process route 330	6.4.3.1	Dicalciumphosphat – das Phosphorsäure-Verfahren _____ 330
6.4.3.2	Dicalcium phosphate – the hydrochloric acid process route 330	6.4.3.2	Dicalcium phosphate – das Salzsäure-Verfahren _____ 330

6.4.4	Techniques to consider in the determination of BAT	332	6.4.4	Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind	332
6.4.4.1	Dicalcium phosphate – the phosphoric acid process route	332	6.4.4.1	Dicalciumphosphat – das Phosphorsäure-Verfahren	332
6.4.4.1.1	Recovery of spills from acid conditioning, reaction, and water re-use	332	6.4.4.1.1	Rückgewinnung von Abwässer aus der Säureaufbereitung, Reaktion und Wasserwiederverwendung	332
6.4.4.1.2	Dedusting of air from drying operations	333	6.4.4.1.2	Entstaubung der Trockner-Luft	333
6.4.4.2	Dicalcium phosphate – the hydrochloric acid process route	333	6.4.4.2	Dicalciumphosphat – das Salzsäure-Verfahren	333
6.4.4.2.1	Integrated production of dicalcium phosphate and potassium sulphate	333	6.4.4.2.1	Herstellung von Dicalciumphosphat und Kaliumsulfat im Verbund	333
6.4.4.2.2	Reduction of emissions to air – dust, odour and noise	334	6.4.4.2.2	Senkung der Emissionen in die Luft – Staub, Geruch und Lärm	334
6.4.4.2.3	Liquid effluent treatment	335	6.4.4.2.3	Abwasserbehandlung	335
6.4.4.2.4	Separation of insoluble residue from phosphate rock	335	6.4.4.2.4	Trennung der unlöslichen Rückstände vom Phosphatgestein	336
6.4.4.2.5	Solid effluents – sludge from waste water cleaning	337	6.4.4.2.5	Feste Rückstände – Schlamm aus der Abwasserreinigung	337
6.5	Best Available Techniques for the production of inorganic phosphates	339	6.5	Beste verfügbare Technik für die Herstellung von anorganischen Phosphaten	339
6.5.1	Detergent-grade STPP product, based on ‘green’ phosphoric acid	340	6.5.1	STPP zur Herstellung von Waschmitteln basierend auf ‘roher’ Phosphorsäure	340
6.5.2	Food and detergent-grade STPP product, based on purified wet phosphoric acid	341	6.5.2	STPP-Produkte zur Herstellung von Nahrungsmitteln und Waschmitteln auf Basis gereinigter flüssiger Phosphorsäure	341
6.5.3	Feed phosphates – feed-grade DCP product	341	6.5.3	Phosphate zur Herstellung von Futtermitteln – DCP-Produkte für Futtermittel	341
6.5.3.1	Feed phosphates manufactured by the phosphoric acid route	341	6.5.3.1	Herstellung von Futtermittelphosphaten nach dem Phosphorsäure-Verfahren	341
6.5.3.2	Feed phosphates manufactured by the hydrochloric acid route	342	6.5.3.2	Herstellung von Futtermittelphosphaten nach dem Salzsäure-Verfahren	342
<b>7</b>	<b>SELECTED ILLUSTRATIVE LVIC-S INDUSTRY PRODUCTS</b>	<b>343</b>	<b>7</b>	<b>ZUR VERANSCHAULICHUNG AUSGEWÄHLTE PRODUKTE DER LVIC-S-INDUSTRIE-</b>	<b>343</b>
<b>7.1</b>	<b>Aluminium fluoride</b>	<b>343</b>	<b>7.1</b>	<b>Aluminiumfluorid</b>	<b>343</b>
<b>7.1.1</b>	<b>General information</b>	<b>343</b>	<b>7.1.1</b>	<b>Allgemeine Informationen</b>	<b>343</b>
<b>7.1.2</b>	<b>Industrial processes applied</b>	<b>344</b>	<b>7.1.2</b>	<b>Angewandte industrielle Verfahren</b>	<b>344</b>
<b>7.1.2.1</b>	<b>Dry fluorspar process</b>	<b>344</b>	<b>7.1.2.1</b>	<b>Trockenes Fluorapat-Verfahren</b>	<b>344</b>
<b>7.1.2.1.1</b>	<b>Generation of gaseous HF</b>	<b>344</b>	<b>7.1.2.1.1</b>	<b>Bildung von gasförmigem HF</b>	<b>344</b>
<b>7.1.2.1.2</b>	<b>AlF<sub>3</sub> reaction</b>	<b>344</b>	<b>7.1.2.1.2</b>	<b>AlF<sub>3</sub>-Reaktion</b>	<b>344</b>
<b>7.1.2.1.3</b>	<b>Abatement techniques</b>	<b>345</b>	<b>7.1.2.1.3</b>	<b>Minderungstechniken</b>	<b>345</b>
<b>7.1.2.2</b>	<b>Wet FSA process</b>	<b>345</b>	<b>7.1.2.2</b>	<b>Nassverfahren aus Hexafluorokieselsäure</b>	<b>345</b>
<b>7.1.2.2.1</b>	<b>Reaction step</b>	<b>346</b>	<b>7.1.2.2.1</b>	<b>Reaktionsschritt</b>	<b>346</b>
<b>7.1.2.2.2</b>	<b>Crystallisation</b>	<b>346</b>	<b>7.1.2.2.2</b>	<b>Kristallisation</b>	<b>346</b>
<b>7.1.2.2.3</b>	<b>Drying</b>	<b>346</b>	<b>7.1.2.2.3</b>	<b>Trocknung</b>	<b>346</b>
<b>7.1.2.2.4</b>	<b>Calcination</b>	<b>346</b>	<b>7.1.2.2.4</b>	<b>Kalziniierung</b>	<b>346</b>
<b>7.1.3</b>	<b>Present consumption and emission levels</b>	<b>347</b>	<b>7.1.3</b>	<b>Derzeitige Verbrauchs- und Emissionswerte</b>	<b>347</b>
<b>7.1.3.1</b>	<b>Dry fluorspar process</b>	<b>347</b>	<b>7.1.3.1</b>	<b>Trockenes Fluorapat-Verfahren</b>	<b>347</b>
<b>7.1.3.2</b>	<b>Wet FSA process</b>	<b>348</b>	<b>7.1.3.2</b>	<b>Nassverfahren aus Hexafluorokieselsäure</b>	<b>348</b>
<b>7.1.4</b>	<b>Techniques to consider in the determination of BAT</b>	<b>349</b>	<b>7.1.4</b>	<b>Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind</b>	<b>349</b>
<b>7.1.4.1</b>	<b>AlF<sub>3</sub> production by the dry fluorspar process</b>	<b>350</b>	<b>7.1.4.1</b>	<b>AlF<sub>3</sub>-Herstellung nach dem Trockenverfahren aus Fluorapat</b>	<b>350</b>
<b>7.1.4.1.1</b>	<b>Usage of pure raw materials and the recovery of synthetic anhydrite</b>	<b>350</b>	<b>7.1.4.1.1</b>	<b>Einsatz von reinen Rohstoffen und Wiederverwertung von synthetischem Anhydrit</b>	<b>350</b>
<b>7.1.4.1.2</b>	<b>Energy recovery from the hot process gases</b>	<b>351</b>	<b>7.1.4.1.2</b>	<b>Energierückgewinnung aus den heißen Prozessgasen</b>	<b>351</b>
<b>7.1.4.1.3</b>	<b>Abatement of effluent gases and dust from the production of AlF<sub>3</sub></b>	<b>352</b>	<b>7.1.4.1.3</b>	<b>Verminderung der Abgase und des Staubes aus der Herstellung von AlF<sub>3</sub></b>	<b>352</b>
<b>7.1.4.2</b>	<b>AlF<sub>3</sub> production by the wet fluosilicic acid process</b>	<b>352</b>	<b>7.1.4.2</b>	<b>AlF<sub>3</sub>-Herstellung nach dem Nassverfahren aus Hexafluorokieselsäure</b>	<b>352</b>
<b>7.1.5</b>	<b>Best Available Techniques for the manufacture of aluminium fluoride</b>	<b>353</b>	<b>7.1.5</b>	<b>Beste verfügbare Technik für die Herstellung von Aluminiumfluorid</b>	<b>353</b>
<b>7.2</b>	<b>Calcium carbide</b>	<b>356</b>	<b>7.2</b>	<b>Calciumcarbid</b>	<b>356</b>
<b>7.2.1</b>	<b>General information</b>	<b>356</b>	<b>7.2.1</b>	<b>Allgemeine Informationen</b>	<b>356</b>

7.2.1.1	<b>Introduction</b>	356	7.2.1.1	Einführung	356
7.2.1.2	<b>Basic information on calcium carbide production</b>	357	7.2.1.2	Grundinformationen zur Calciumcarbid-Herstellung	357
7.2.2	<b>Industrial processes used</b>	357	7.2.2	Eingesetzte industrielle Verfahren	357
7.2.3	<b>Present consumption and emission levels</b>	359	7.2.3	Derzeitige Verbrauchs- und Emissionswerte	359
7.2.3.1	<b>Emissions to air</b>	359	7.2.3.1	Emissionen in die Luft	359
7.2.3.2	<b>Emissions to water</b>	360	7.2.3.2	Emissionen in das Wasser	360
7.2.3.3	<b>Solid wastes</b>	360	7.2.3.3	Feste Abfälle	360
7.2.3.4	<b>Raw materials and energy</b>	360	7.2.3.4	Rohstoffe und Energie	360
7.2.4	<b>Techniques to consider in the determination of BAT</b>	361	7.2.4	<b>Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind</b>	361
7.2.4.1	Complete collection of furnace gas	361	7.2.4.1	<b>Vollständige Erfassung der Ofengase</b>	361
7.2.4.2	Dry dedusting system for furnace gas cleaning	362	7.2.4.2	<b>Trocken-Entstaubungssystem zur Ofengasreinigung</b>	362
7.2.4.3	Wet dedusting system for furnace gas cleaning	362	7.2.4.3	<b>Nass-Entstaubungssysteme zur Ofengasreinigung</b>	362
7.2.4.4	Waste water treatment (for the wet dedusting process)	363	7.2.4.4	<b>Abwasserbehandlung (für das Nassverfahren)</b>	363
7.2.4.5	Use of the furnace gas	364	7.2.4.5	<b>Verwertung des Ofengases</b>	364
7.2.4.6	Collection and treatment of tapping fumes	365	7.2.4.6	<b>Erfassung und Behandlung der Rauchgase aus dem Abstich</b>	365
7.2.4.7	Waste gas treatment for other emission sources	365	7.2.4.7	<b>Abgasbehandlung für andere Emissionsquellen</b>	365
7.2.5	<b>Best Available Techniques for the manufacture of calcium carbide</b>	366	7.2.5	<b>Beste verfügbare Techniken für die Herstellung von Calciumcarbid</b>	366
7.3	<b>Carbon disulphide</b>	368	7.3	<b>Schwefelkohlenstoff</b>	368
7.3.1	<b>General information</b>	368	7.3.1	Allgemeine Informationen	368
7.3.1.1	<b>Introduction</b>	368	7.3.1.1	Einführung	368
7.3.1.2	<b>Characteristics of carbon disulphide</b>	368	7.3.1.2	Eigenschaften von Schwefelkohlenstoff	368
7.3.1.3	<b>The scale of CS<sub>2</sub> production in Europe</b>	369	7.3.1.3	Umfang der CS <sub>2</sub> -Herstellung in Europa	369
7.3.2	<b>Industrial processes used</b>	370	7.3.2	Eingesetzte industrielle Verfahren	370
7.3.3	<b>Present consumption and emission levels</b>	371	7.3.3	Derzeitige Verbrauchs- und Emissionswerte	371
7.3.3.1	<b>Emissions to air</b>	371	7.3.3.1	Emissionen in die Luft	371
7.3.3.2	<b>Emissions to water</b>	371	7.3.3.2	Emissionen in das Wasser	371
7.3.3.3	<b>Solid wastes</b>	371	7.3.3.3	Feste Abfälle	371
7.3.4	<b>Techniques to consider in the determination of BAT</b>	372	7.3.4	<b>Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind</b>	372
7.3.4.1	Prevention measures applied to reduce emissions to air	372	7.3.4.1	<b>Vorsorgemaßnahmen zur Minderung der Emissionen in die Luft</b>	372
7.3.4.2	Waste water treatment	373	7.3.4.2	<b>Abwasserbehandlung</b>	373
7.3.4.3	Waste	374	7.3.4.3	<b>Abfall</b>	374
7.3.5	<b>Best Available Techniques for the manufacture of carbon disulphide</b>	374	7.3.5	<b>Beste verfügbare Techniken für die Herstellung von Schwefelkohlenstoff</b>	374
7.4	<b>Ferrous chloride</b>	376	7.4	<b>Eisenchlorid</b>	376
7.4.1	<b>General information</b>	376	7.4.1	Allgemeine Informationen	376
7.4.1.1	<b>Introduction – ferrous chloride (FeCl<sub>2</sub>)</b>	376	7.4.1.1	Einführung – Eisenchlorid (FeCl <sub>2</sub> )	376
7.4.1.2	<b>Background information on ferrous chloride (FeCl<sub>2</sub>)</b>	376	7.4.1.2	Hintergrundinformationen zu Eisenchlorid (FeCl <sub>2</sub> )	376
7.4.2	<b>Process description</b>	377	7.4.2	Verfahrensbeschreibung	377
7.4.3	<b>Present consumption and emission levels</b>	378	7.4.3	Derzeitige Verbrauchs- und Emissionswerte	378
7.4.4	<b>Techniques to consider in the determination of BAT</b>	378	7.4.4	<b>Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind</b>	378
7.4.4.1	FeCl <sub>2</sub> production integrated with the production of TiO <sub>2</sub>	378	7.4.4.1	<b>FeCl<sub>2</sub>-Produktion im Verbund mit der Herstellung von TiO<sub>2</sub></b>	378
7.4.5	<b>Best Available Techniques for the manufacture of ferrous chloride</b>	379	7.4.5	<b>Beste verfügbare Techniken für die Herstellung von Eisenchlorid</b>	379
7.5	<b>Copperas and related products</b>	380	7.5	<b>Grünsalz und verwandte Produkte</b>	380
7.5.1	<b>Ferrous sulphate heptahydrate</b>	380	7.5.1	<b>Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat</b>	380
7.5.1.1	<b>Background information</b>	380	7.5.1.1	Hintergrundinformationen	380
7.5.1.2	<b>Process description</b>	381	7.5.1.2	Verfahrensbeschreibung	381
7.5.1.3	<b>Present consumption and emission levels</b>	382	7.5.1.3	Derzeitige Verbrauchs- und Emissionswerte	382
7.5.1.4	<b>Techniques to consider in the determination of BAT</b>	382	7.5.1.4	<b>Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind</b>	382
7.5.1.4.1	Copperas production integrated with the		7.5.1.4.1	<b>Grünsalz-Produktion im Verbund mit der</b>	



	production of TiO <sub>2</sub> _____	382		<b>Herstellung von TiO<sub>2</sub> _____</b>	<b>382</b>
7.5.1.5	Best Available Techniques for the manufacture of ferrous sulphate heptahydrate (FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O) _	383	<b>7.5.1.5</b>	<b>Beste verfügbare Techniken für die Herstellung von Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat (FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O) _____</b>	<b>383</b>
<b>7.5.2</b>	<b>Ferrous sulphate monohydrate _____</b>	<b>383</b>	7.5.2	Eisen(II)-sulfat-Monohydrat _____	383
<b>7.5.2.1</b>	<b>Background information _____</b>	<b>383</b>	7.5.2.1	Hintergrundinformationen _____	383
<b>7.5.2.2</b>	<b>Process description _____</b>	<b>384</b>	7.5.2.2	Verfahrensbeschreibung _____	384
<b>7.5.2.3</b>	<b>Present consumption and emission levels _____</b>	<b>385</b>	7.5.2.3	Derzeitige Verbrauchs- und Emissionswerte _____	385
7.5.2.4	Techniques to consider in the determination of BAT _____	385	<b>7.5.2.4</b>	<b>Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind _____</b>	<b>385</b>
7.5.2.4.1	FeSO <sub>4</sub> monohydrate manufacture integrated with the production of TiO <sub>2</sub> _	385	<b>7.5.2.4.1</b>	<b>FeSO<sub>4</sub>-Monohydrat-Produktion im Verbund mit der Herstellung von TiO<sub>2</sub> _____</b>	<b>385</b>
7.5.2.5	Best Available Techniques for the manufacture of ferrous sulphate monohydrate (FeSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O) _____	386	<b>7.5.2.5</b>	<b>Beste verfügbare Techniken für die Herstellung von Eisen(II)-sulfat-Monohydrat (FeSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O) _____</b>	<b>386</b>
<b>7.5.3</b>	<b>Ferrous sulphate heptahydrate and monohydrate _____</b>	<b>386</b>	7.5.3	Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat und -Monohydrat _____	386
<b>7.5.3.1</b>	<b>Background information _____</b>	<b>386</b>	7.5.3.1	Hintergrundinformationen _____	386
<b>7.5.3.2</b>	<b>Process description _____</b>	<b>387</b>	7.5.3.2	Verfahrensbeschreibung _____	387
<b>7.5.3.3</b>	<b>Present consumption and emission levels _____</b>	<b>387</b>	7.5.3.3	Derzeitige Verbrauchs- und Emissionswerte _____	387
7.5.3.4	Techniques to consider in the determination of BAT _____	388	<b>7.5.3.4</b>	<b>Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind _____</b>	<b>388</b>
7.5.3.4.1	The use of bag filters for the dedusting of air used in copperas drying _____	388	<b>7.5.3.4.1</b>	<b>Der Einsatz von Schlauchfiltern zur Entstaubung von Abgasen aus der Grünsalz-Trocknung _____</b>	<b>388</b>
7.5.3.5	Best Available Techniques for the manufacture of ferrous sulphate heptahydrate and monohydrate _____	389	<b>7.5.3.5</b>	<b>Beste verfügbare Techniken für die Herstellung von Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat und -Monohydrat _____</b>	<b>389</b>
<b>7.5.4</b>	<b>Ferric sulphate _____</b>	<b>389</b>	7.5.4	Eisen(III)-sulfat _____	389
<b>7.5.4.1</b>	<b>Background information _____</b>	<b>389</b>	7.5.4.1	Hintergrundinformationen _____	389
<b>7.5.4.2</b>	<b>Process description _____</b>	<b>390</b>	7.5.4.2	Verfahrensbeschreibung _____	390
<b>7.5.4.2.1</b>	<b>The reaction of ferrous sulphate with nitric and sulphuric acids _____</b>	<b>390</b>	7.5.4.2.1	Die Reaktion von Eisen(III)-sulfat mit Salpeter- und Schwefelsäure _____	390
<b>7.5.4.2.2</b>	<b>Direct oxidation of ferrous sulphate with oxygen and sulphuric acid _____</b>	<b>391</b>	7.5.4.2.2	Direkte Oxidation von Eisen(III)-sulfat mit Sauerstoff und Schwefelsäure _____	391
<b>7.5.4.3</b>	<b>Present consumption and emission levels _____</b>	<b>393</b>	7.5.4.3	Derzeitige Verbrauchs- und Emissionswerte _____	393
<b>7.5.4.3.1</b>	<b>Typical values for production using nitric and sulphuric acids _____</b>	<b>393</b>	7.5.4.3.1	Typische Werte für die Herstellung unter Einsatz von Salpeter- und Schwefelsäure _____	393
<b>7.5.4.3.2</b>	<b>Typical values for production using pressure oxidation _____</b>	<b>393</b>	7.5.4.3.2	Typische Werte für die Herstellung durch Druckoxidation _____	393
<b>7.5.4.3.3</b>	<b>Conversion of ferric sulphate solution to a solid ferric sulphate product _____</b>	<b>394</b>	7.5.4.3.3	Umwandlung einer Eisen(III)-sulfat-Lösung zum Festprodukt _____	394
7.5.4.4	Techniques to consider in the determination of BAT _____	394	<b>7.5.4.4</b>	<b>Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind _____</b>	<b>394</b>
7.5.4.4.1	Production of ferric sulphate by the oxidation process with acids _____	394	<b>7.5.4.4.1</b>	<b>Herstellung von Eisen(III)-sulfat nach dem Oxidationsverfahren mit Säuren _____</b>	<b>394</b>
7.5.4.4.2	Ferric sulphate production from copperas by the direct oxidation process _____	395	<b>7.5.4.4.2</b>	<b>Eisen(III)-sulfat-Herstellung aus Grünsalz nach dem Direktoxidationsverfahren _____</b>	<b>395</b>
7.5.4.4.3	Production of dried ferric sulphate _____	396	<b>7.5.4.4.3</b>	<b>Herstellung von getrocknetem Eisen(III)-sulfat _____</b>	<b>396</b>
7.5.4.5	Best Available Techniques for the manufacture of liquid and solid ferric sulphate Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> _____	397	<b>7.5.4.5</b>	<b>Beste verfügbare Techniken für die Herstellung von flüssigem und festem Eisen(III)-sulfat Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> _____</b>	<b>397</b>
<b>7.5.5</b>	<b>Iron chlorosulphate _____</b>	<b>397</b>	7.5.5	Eisen(III)-chloridsulfat _____	397
<b>7.5.5.1</b>	<b>Background information _____</b>	<b>397</b>	7.5.5.1	Hintergrundinformationen _____	397
<b>7.5.5.2</b>	<b>Process description _____</b>	<b>397</b>	7.5.5.2	Verfahrensbeschreibung _____	397
<b>7.5.5.3</b>	<b>Present consumption and emission levels _____</b>	<b>398</b>	7.5.5.3	Derzeitige Verbrauchs- und Emissionswerte _____	398
7.5.5.4	Techniques to consider in the		<b>7.5.5.4</b>	<b>Techniken, die bei der Bestimmung von BVT</b>	

7.5.5.4.1	determination of BAT _____ 398 Iron chlorosulphate produced from copperas by chlorination _____ 398	<b>7.5.5.4.1</b>	<b>zu berücksichtigen sind _____ 398</b> <b>Eisen(III)-chloridsulfat aus der Chlorierung von Grünsalz _____ 398</b>
7.5.5.5	Best Available Techniques for the manufacture of iron chlorosulphate (FeClSO <sub>4</sub> ) _____ 399	<b>7.5.5.5</b>	<b>Beste verfügbare Techniken für die Herstellung von Eisen(III)-chloridsulfat (FeClSO<sub>4</sub>) _____ 399</b>
<b>7.5.6</b>	<b>Iron oxide pigment _____ 399</b>	7.5.6	Eisenoxid-Pigment _____ 399
<b>7.5.6.1</b>	<b>Background information _____ 399</b>	7.5.6.1	Hintergrundinformationen _____ 399
<b>7.5.6.2</b>	<b>Process description _____ 400</b>	7.5.6.2	Verfahrensbeschreibung _____ 400
<b>7.5.6.3</b>	<b>Present consumption and emission levels _____ 401</b>	7.5.6.3	Derzeitige Verbrauchs- und Emissionswerte _____ 401
7.5.6.4	Techniques to consider in the determination of BAT _____ 401	<b>7.5.6.4</b>	<b>Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind _____ 401</b>
7.5.6.4.1	Iron oxide produced from copperas by dehydration and calcination _____ 401	<b>7.5.6.4.1</b>	<b>Herstellung von Eisenoxid aus Grünsalz durch Dehydratisierung und Kalzinierung _____ 401</b>
7.5.6.4.2	Sulphuric acid production from waste gas in the production of iron oxide _____ 402	<b>7.5.6.4.2</b>	<b>Schwefelsäure-Herstellung aus Abgasen der Eisenoxid-Synthese _____ 402</b>
7.5.6.5	Best Available Techniques for the manufacture of iron oxide pigment (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) _____ 403	<b>7.5.6.5</b>	<b>Beste verfügbare Techniken für die Herstellung von Eisenoxid-Pigment (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) _____ 403</b>
<b>7.6</b>	<b>Lead oxide _____ 404</b>	7.6	Bleioxid _____ 404
<b>7.6.1</b>	<b>General information _____ 404</b>	7.6.1	Allgemeine Informationen _____ 404
<b>7.6.1.1</b>	<b>Introduction _____ 404</b>	7.6.1.1	Einführung _____ 404
<b>7.6.1.2</b>	<b>Background information _____ 404</b>	7.6.1.2	Hintergrundinformationen _____ 404
<b>7.6.1.3</b>	<b>Usage patterns and economic importance _____ 405</b>	7.6.1.3	Verwendung und wirtschaftliche Bedeutung _____ 405
7.6.1.3.1	Applications for litharge _____ 405	7.6.1.3.1	Gebrauch von Litharge _____ 405
7.6.1.3.2	Applications for red lead _____ 406	7.6.1.3.2	Gebrauch von Menninge _____ 406
<b>7.6.1.4</b>	<b>Economic importance _____ 406</b>	7.6.1.4	Wirtschaftliche Bedeutung _____ 406
<b>7.6.2</b>	<b>Applied processes and techniques _____ 407</b>	7.6.2	Angewandte Verfahren und Techniken _____ 407
<b>7.6.2.1</b>	<b>Process boundaries _____ 407</b>	7.6.2.1	Verfahrensgrenzen _____ 407
<b>7.6.2.2</b>	<b>Lead oxide production process _____ 408</b>	7.6.2.2	Herstellungsverfahren für Bleioxid _____ 408
7.6.2.2.1	Pre-oxidation (production of 'crude' oxide) _____ 408	7.6.2.2.1	Voroxidation (Herstellung von „rohem“ Oxid) _____ 408
7.6.2.2.2	Secondary oxidation (final oxidation) _____ 409	7.6.2.2.2	Sekundäre Oxidation (Endoxidation) _____ 409
7.6.2.2.3	Grinding/classification _____ 411	7.6.2.2.3	Mahlen/Klassieren _____ 411
7.6.2.2.4	Pelletisation _____ 411	7.6.2.2.4	Pelletieren _____ 411
7.6.2.2.5	Packaging _____ 412	7.6.2.2.5	Verpacken _____ 412
<b>7.6.2.3</b>	<b>Management system for reduction of diffuse emissions and exposure to lead _____ 412</b>	7.6.2.3	Managementsysteme für die Senkung der diffusen Emissionen und der Belastung durch Blei _____ 412
<b>7.6.3</b>	<b>Present emission and consumption levels _____ 413</b>	7.6.3	Derzeitige Emissions- und Verbrauchswerte _____ 413
<b>7.6.3.1</b>	<b>Emissions from the manufacture of lead oxide _____ 413</b>	7.6.3.1	Emissionen aus der Herstellung von Bleioxid _____ 413
7.6.3.1.1	Emissions to air _____ 414	7.6.3.1.1	Emissionen in die Luft _____ 414
7.6.3.1.2	Emissions to water _____ 415	7.6.3.1.2	Emissionen in das Wasser _____ 415
7.6.3.1.3	Solid wastes _____ 415	7.6.3.1.3	Feste Abfälle _____ 415
<b>7.6.3.2</b>	<b>Energy consumption and associated CO<sub>2</sub> emissions _____ 416</b>	7.6.3.2	Energieverbrauch und damit verbundene CO <sub>2</sub> -Emissionen _____ 416
7.6.4	Techniques to consider in the determination of BAT _____ 416	<b>7.6.4</b>	<b>Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind _____ 416</b>
7.6.4.1	Exhaust gas cleaning from the production of lead oxide _____ 416	<b>7.6.4.1</b>	<b>Reinigung der Abgase aus der Herstellung von Bleioxid _____ 416</b>
7.6.4.2	Waste water cleaning _____ 417	<b>7.6.4.2</b>	<b>Abwasserreinigung _____ 417</b>
7.6.4.3	Recycling residues with high Pb content in the lead smelter _____ 418	<b>7.6.4.3</b>	<b>Verwertung der Rückstände mit hohem Bleigehalt in der Bleischmelze _____ 418</b>
7.6.4.4	Systems available for energy use in the production of lead oxide _____ 419	<b>7.6.4.4</b>	<b>Verfügbare Systeme für den Energieeinsatz in der Herstellung von Bleioxiden _____ 419</b>
7.6.5	Best Available Techniques for the manufacture of lead oxide _____ 419	<b>7.6.5</b>	<b>Beste verfügbare Techniken für die Herstellung von Bleioxiden _____ 419</b>
<b>7.7</b>	<b>Magnesium compounds _____ 421</b>	7.7	Magnesiumverbindungen _____ 421
<b>7.7.1</b>	<b>General information _____ 421</b>	7.7.1	Allgemeine Informationen _____ 421
<b>7.7.1.1</b>	<b>Introduction _____ 421</b>	7.7.1.1	Einführung _____ 421
<b>7.7.1.2</b>	<b>Background information on magnesium compounds _____ 422</b>	7.7.1.2	Hintergrundinformationen zu Magnesiumverbindungen _____ 422
<b>7.7.2</b>	<b>Industrial processes used _____ 425</b>	7.7.2	Eingesetzte industrielle Verfahren _____ 425

7.7.2.1	Solution mining _____	426	7.7.2.1	Untertagelaugung _____	426
7.7.2.2	Magnesium chloride production (solid) _____	426	7.7.2.2	Magnesiumchlorid-Herstellung (fest) _____	426
7.7.2.3	Production of DBM and other Mg compounds (wet sections) _____	426	7.7.2.3	Herstellung von Sintermagnesia und anderen Mg-Verbindungen (Nassabschnitt) _____	426
7.7.2.3.1	Boron/sulphate reduction _____	426	7.7.2.3.1	Bor/Sulphat-Reduktion _____	426
7.7.2.3.2	Purification _____	426	7.7.2.3.2	Reinigung _____	426
7.7.2.3.3	Slaking of dolomite _____	427	7.7.2.3.3	Ablöschen von Dolomit _____	427
7.7.2.3.4	Magnesium hydroxide precipitation _____	427	7.7.2.3.4	Magnesiumhydroxid-Fällung _____	427
7.7.2.3.5	Washing and thickening _____	427	7.7.2.3.5	Wäsche und Eindickung _____	427
7.7.2.4	Dry sections applied in the production of magnesium compounds _____	427	7.7.2.4	Trockenabschnitt bei der Herstellung von Magnesiumverbindungen _____	427
7.7.2.4.1	Calcining _____	427	7.7.2.4.1	Kalzinierung _____	427
7.7.2.4.2	Briquetting _____	428	7.7.2.4.2	Brikettierung _____	428
7.7.2.4.3	Sintering _____	428	7.7.2.4.3	Sinterung _____	428
7.7.3	Present consumption and emission levels _____	428	7.7.3	Derzeitige Verbrauchs- und Emissionswerte _____	428
7.7.3.1	Use of raw material and energy consumption _____	428	7.7.3.1	Einsatz von Rohstoffen und Energieverbrauch _____	428
7.7.3.2	Emissions to air _____	428	7.7.3.2	Emissionen in die Luft _____	428
7.7.3.2.1	Dust _____	429	7.7.3.2.1	Staub _____	429
7.7.3.2.2	NO <sub>x</sub> , CO and CO <sub>2</sub> _____	429	7.7.3.2.2	NO <sub>x</sub> , CO and CO <sub>2</sub> _____	429
7.7.3.2.3	SO <sub>2</sub> , Cl <sup>-</sup> and F <sup>-</sup> _____	429	7.7.3.2.3	SO <sub>2</sub> , Cl <sup>-</sup> und F <sup>-</sup> _____	429
7.7.3.2.4	Calcining and sintering _____	429	7.7.3.2.4	Kalzinierung und Sinterung _____	429
7.7.3.3	Emissions to water _____	430	7.7.3.3	Emissionen in das Wasser _____	430
7.7.3.4	Solid wastes _____	430	7.7.3.4	Feste Abfälle _____	430
7.7.4	Techniques to consider in the determination of BAT _____	430	7.7.4	Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind _____	430
7.7.4.1	Abatement techniques for the emissions of dust _____	430	7.7.4.1	Minderungstechniken für Staubemissionen _____	430
7.7.4.2	Abatement techniques for the emissions of SO <sub>2</sub> from sintering _____	431	7.7.4.2	Minderungstechniken für SO <sub>2</sub> -Emissionen aus der Sinterung _____	431
7.7.4.3	Abatement techniques for the emissions of NO <sub>x</sub> and CO _____	432	7.7.4.3	Minderungstechniken für Emissionen von NO <sub>x</sub> und CO _____	432
7.7.5	Best Available Techniques for the manufacture of magnesium compounds _____	433	7.7.5	Beste verfügbare Techniken für die Herstellung von Magnesium-Verbindungen _____	433
7.8	Sodium silicate _____	435	7.8	Natriumsilikat _____	435
7.8.1	General Information _____	435	7.8.1	Allgemeine Informationen _____	435
7.8.1.1	Introduction _____	435	7.8.1.1	Einführung _____	435
7.8.1.2	Basic data on the glass manufacturing industry in the EU-15 _____	435	7.8.1.2	Hintergrundinformationen zur Glasindustrie in der EU-15 _____	435
7.8.1.3	Sodium silicate uses and producers in Europe _____	436	7.8.1.3	Einsatz von Natriumsilikat und Hersteller in Europa _____	436
7.8.2	Applied processes and techniques _____	437	7.8.2	Angewandte Verfahren und Techniken _____	437
7.8.2.1	Chemical reactions _____	437	7.8.2.1	Chemische Reaktionen _____	437
7.8.2.2	Different qualities of sodium silicates _____	437	7.8.2.2	Qualitätsunterschiede von Natriumsilikat _____	437
7.8.2.2.1	Non-aqueous sodium silicates with a molar ratio of SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O ≥ 2 _____	437	7.8.2.2.1	Nichtwässriges Natriumsilikat mit einem Molverhältnis SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O ≥ 2 _____	437
7.8.2.2.2	Water glass solutions with a molar ratio of SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O ≥ 2 _____	438	7.8.2.2.2	Wasserglas-Lösungen mit einem Molverhältnis SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O ≥ 2 _____	438
7.8.2.2.3	Sodium silicates with a molar ratio of SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O ≤ 1 _____	438	7.8.2.2.3	Natriumsilikat mit einem Molverhältnis SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O ≤ 1 _____	438
7.8.2.3	Production procedures _____	439	7.8.2.3	Herstellungsverfahren _____	439
7.8.2.3.1	General information _____	439	7.8.2.3.1	Allgemeine Informationen _____	439
7.8.2.3.2	Production procedures of sodium silicate by the melting route _____	440	7.8.2.3.2	Herstellungsverfahren von Natriumsilikat durch Schmelzen _____	440
7.8.2.3.3	Manufacture of sodium silicate in a tank furnace _____	441	7.8.2.3.3	Herstellung von Natriumsilikat in einem Wannenofen _____	441
7.8.2.3.4	Manufacture of sodium silicate in a revolving hearth furnace _____	443	7.8.2.3.4	Herstellung von Natriumsilikat im Drehrohrfurnace _____	443
7.8.3	Present consumption and emission levels _____	444	7.8.3	Derzeitige Verbrauchs- und Emissionswerte _____	444
7.8.3.1	Tank furnace process – energy _____		7.8.3.1	Wannenofen-Verfahren – _____	

	<b>consumption</b> _____	<b>444</b>		Energieverbrauch _____	444
<b>7.8.3.2</b>	<b>Tank furnace process – emissions</b> _____	<b>445</b>	<b>7.8.3.2</b>	Wannenofen-Verfahren – Emissionen _____	445
<b>7.8.3.2.1</b>	<b>Emissions to air</b> _____	<b>446</b>	<b>7.8.3.2.1</b>	Emissionen in die Luft _____	446
<b>7.8.3.2.2</b>	<b>Emissions to water</b> _____	<b>446</b>	<b>7.8.3.2.2</b>	Emissionen in das Wasser _____	446
<b>7.8.3.2.3</b>	<b>Solid wastes</b> _____	<b>447</b>	<b>7.8.3.2.3</b>	Feste Abfälle _____	447
<b>7.8.3.3</b>	<b>Revolving hearth furnace – energy consumption</b> _____	<b>447</b>	<b>7.8.3.3</b>	Drehrohrofen – Energieverbrauch _____	447
<b>7.8.3.3.1</b>	<b>Energy consumption in the production of solid water glass</b> _____	<b>447</b>	<b>7.8.3.3.1</b>	Energieverbrauch bei der Herstellung von festem Wasserglas _____	447
<b>7.8.3.3.2</b>	<b>Energy consumption in the production of liquid water glass</b> _____	<b>448</b>	<b>7.8.3.3.2</b>	Energieverbrauch bei der Herstellung von flüssigem Wasserglas _____	448
<b>7.8.3.4</b>	<b>Revolving hearth furnace – emissions</b> _____	<b>448</b>	<b>7.8.3.4</b>	Drehrohrofen – Emissionen _____	448
<b>7.8.3.4.1</b>	<b>Emissions to air</b> _____	<b>449</b>	<b>7.8.3.4.1</b>	Emissionen in die Luft _____	449
<b>7.8.3.4.2</b>	<b>Emissions to water</b> _____	<b>449</b>	<b>7.8.3.4.2</b>	Emissionen in das Wasser _____	449
<b>7.8.3.4.3</b>	<b>Solid wastes</b> _____	<b>449</b>	<b>7.8.3.4.3</b>	Feste Abfälle _____	449
<b>7.8.3.5</b>	<b>Inputs and outputs in the production of solid water glass</b>	<b>449</b>	<b>7.8.3.5</b>	Einsatzstoffe und Emissionen bei der Herstellung von festem Wasserglas _____	449
<b>7.8.3.6</b>	<b>Inputs and outputs – sodium silicate by the hydrothermal route</b> _____	<b>450</b>	<b>7.8.3.6</b>	Einsatzstoffe und Emissionen – Natriumsilikat nach dem Hydrothermalverfahren _____	450
<b>7.8.4</b>	<b>Techniques to consider in the determination of BAT</b> _____	<b>451</b>	<b>7.8.4</b>	<b>Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind</b> _____	<b>451</b>
<b>7.8.4.1</b>	Reduction of dust emissions using fabric filters or electrostatic precipitators _____	451	<b>7.8.4.1</b>	<b>Minderung der Staubemissionen durch Einsatz von Gewebefiltern oder Elektrofiltern</b> _____	<b>451</b>
<b>7.8.4.2</b>	Reduction of SO <sub>2</sub> emissions using low sulphur fuel _____	452	<b>7.8.4.2</b>	<b>Minderung der SO<sub>2</sub>-Emissionen durch Einsatz von schwefelarmen Brennstoffen</b> _____	<b>452</b>
<b>7.8.4.3</b>	Reduction of NO <sub>x</sub> emissions using primary measures _____	453	<b>7.8.4.3</b>	<b>Minderung der NO<sub>x</sub>-Emissionen durch Primärmaßnahmen</b> _____	<b>453</b>
<b>7.8.4.4</b>	Reduction of HCl emissions using low chloride soda _____	454	<b>7.8.4.4</b>	<b>Minderung der HCl-Emissionen durch Einsatz chloridarmer Soda</b> _____	<b>454</b>
<b>7.8.4.5</b>	Reduction of HF emissions using dry acid scrubbing _____	455	<b>7.8.4.5</b>	<b>Minderung der HF-Emissionen mit einem trockenen Waschverfahren</b> _____	<b>455</b>
<b>7.8.5</b>	<b>Best Available Techniques for the manufacture of sodium silicate</b> _____	<b>456</b>	<b>7.8.5</b>	<b>Beste verfügbare Techniken für die Herstellung von Natriumsilikat</b> _____	<b>456</b>
<b>7.9</b>	<b>Silicon carbide</b> _____	<b>459</b>	<b>7.9</b>	<b>Siliziumcarbid</b> _____	<b>459</b>
<b>7.9.1</b>	<b>General information</b> _____	<b>459</b>	<b>7.9.1</b>	<b>Allgemeine Informationen</b> _____	<b>459</b>
<b>7.9.1.1</b>	<b>Introduction</b> _____	<b>459</b>	<b>7.9.1.1</b>	Einführung _____	459
<b>7.9.1.2</b>	<b>Physico-chemical properties</b> _____	<b>459</b>	<b>7.9.1.2</b>	Physikalisch-chemische Eigenschaften _____	459
<b>7.9.2</b>	<b>Applied processes and techniques</b> _____	<b>460</b>	<b>7.9.2</b>	<b>Angewandte Verfahren und Techniken</b> _____	<b>460</b>
<b>7.9.2.1</b>	<b>Furnace set-up – traditional design</b> _____	<b>461</b>	<b>7.9.2.1</b>	Ofenaufstellung – herkömmliche Ausführung _____	461
<b>7.9.2.2</b>	<b>Furnace set-up – freiland design</b>	<b>461</b>	<b>7.9.2.2</b>	Ofenaufstellung – Freiland- Ausführung _____	461
<b>7.9.3</b>	<b>Present consumption and emission levels</b> _____	<b>461</b>	<b>7.9.3</b>	<b>Derzeitige Verbrauchs- und Emissionswerte</b> _____	<b>461</b>
<b>7.9.3.1</b>	<b>Emissions to air</b> _____	<b>462</b>	<b>7.9.3.1</b>	Emissionen in die Luft _____	462
<b>7.9.3.2</b>	<b>Emissions to water – emissions from water to air</b> _____	<b>464</b>	<b>7.9.3.2</b>	Emissionen in das Wasser – Emissionen aus dem Wasser in die Luft _____	464
<b>7.9.3.3</b>	<b>Soil (groundwater) pollution</b> _____	<b>465</b>	<b>7.9.3.3</b>	Boden (Grundwasser)-Verunreinigung _____	465
<b>7.9.3.4</b>	<b>Solid wastes</b> _____	<b>465</b>	<b>7.9.3.4</b>	Feste Abfälle _____	465
<b>7.9.3.5</b>	<b>Energy consumption</b> _____	<b>465</b>	<b>7.9.3.5</b>	Energieverbrauch _____	465
<b>7.9.4</b>	<b>Techniques to consider in the determination of BAT</b> _____	<b>466</b>	<b>7.9.4</b>	<b>Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind</b> _____	<b>466</b>
<b>7.9.4.1</b>	Use of low sulphur coke _____	466	<b>7.9.4.1</b>	<b>Einsatz von schwefelarmem Koks</b> _____	<b>466</b>
<b>7.9.4.2</b>	Gas desulphurisation _____	467	<b>7.9.4.2</b>	<b>Gasentschwefelung</b> _____	<b>467</b>
<b>7.9.4.3</b>	Energy recovery _____	468	<b>7.9.4.3</b>	<b>Energierückgewinnung</b> _____	<b>468</b>
<b>7.9.4.4</b>	DeNO <sub>x</sub> techniques _____	468	<b>7.9.4.4</b>	<b>DeNO<sub>x</sub>-Techniken</b> _____	<b>468</b>
<b>7.9.4.5</b>	Dust prevention _____	469	<b>7.9.4.5</b>	<b>Staubvermeidung</b> _____	<b>469</b>
<b>7.9.4.6</b>	Soil and groundwater protection	470	<b>7.9.4.6</b>	<b>Boden- und Grundwasserschutz</b> _____	<b>470</b>
<b>7.9.5</b>	<b>Best Available Techniques for the manufacture of silicon carbide</b> _____	<b>471</b>	<b>7.9.5</b>	<b>Beste verfügbare Techniken für die Herstellung von Siliziumcarbid</b> _____	<b>471</b>
<b>7.10</b>	<b>Zeolites</b> _____	<b>474</b>	<b>7.10</b>	<b>Zeolithe</b> _____	<b>474</b>
<b>7.10.1</b>	<b>General information</b> _____	<b>474</b>	<b>7.10.1</b>	<b>Allgemeine Informationen</b> _____	<b>474</b>
<b>7.10.1.1</b>	<b>Introduction</b> _____	<b>474</b>	<b>7.10.1.1</b>	Einführung _____	474
<b>7.10.1.2</b>	<b>Product identity</b> _____	<b>475</b>	<b>7.10.1.2</b>	Produktindividualität _____	475
<b>7.10.1.3</b>	<b>Physical and chemical properties</b> _____	<b>475</b>	<b>7.10.1.3</b>	Physikalische und chemische Eigenschaften _____	475

7.10.1.3.1	Physical properties	475	7.10.1.3.1	Physikalische Eigenschaften	475
7.10.1.3.2	Chemical properties	475	7.10.1.3.2	Chemische Eigenschaften	475
7.10.1.4	Production amounts	476	7.10.1.4	Produktionsmengen	476
7.10.1.5	Product applications	476	7.10.1.5	Produktanwendungen	476
7.10.1.5.1	Ion exchange	476	7.10.1.5.1	Ionenaustausch	476
7.10.1.5.2	Adsorption	476	7.10.1.5.2	Adsorption	476
7.10.1.5.3	Catalysis	477	7.10.1.5.3	Katalyse	477
7.10.1.5.4	Other applications	477	7.10.1.5.4	Andere Verwendungen	477
7.10.2	Applied processes and techniques	477	7.10.2	Angewandte Verfahren und Techniken	477
7.10.2.1	Raw materials	477	7.10.2.1	Rohstoffe	477
7.10.2.1.1	Water glass	477	7.10.2.1.1	Wasserglas	477
7.10.2.1.2	Sodium aluminate	477	7.10.2.1.2	Natriumaluminat	477
7.10.2.1.3	Sodium hydroxide solution	477	7.10.2.1.3	Natronlauge	477
7.10.2.1.4	Aluminium hydroxide	478	7.10.2.1.4	Aluminiumhydroxid	478
7.10.2.1.5	Raw materials storage	478	7.10.2.1.5	Rohstofflagerung	478
7.10.2.2	Production process – synthetic zeolites	478	7.10.2.2	Herstellungsverfahren – synthetische Zeolithe	478
7.10.2.2.1	Production of synthetic zeolite A	478	7.10.2.2.1	Herstellung von synthetischem Zeolith A	478
7.10.2.2.2	Production of synthetic zeolite Y	479	7.10.2.2.2	Herstellung von synthetischem Zeolith Y	479
7.10.2.2.3	Production processes of other synthetic zeolite forms	480	7.10.2.2.3	Herstellungsverfahren anderer synthetischer Zeolith-Formen	480
7.10.3	Present consumption and emission levels	481	7.10.3	Derzeitige Verbrauchs- und Emissionswerte	481
7.10.3.1	Consumption of raw materials and water	481	7.10.3.1	Verbrauch von Rohstoffen und Wasser	481
7.10.3.2	Consumption of energy	481	7.10.3.2	Energieverbrauch	481
7.10.3.3	Emission levels	481	7.10.3.3	Emissionswerte	481
7.10.3.3.1	Emission to air	481	7.10.3.3.1	Emissionen in die Luft	481
7.10.3.3.2	Emissions to water	482	7.10.3.3.2	Emissionen in das Wasser	482
7.10.3.3.3	Emission to water from the ion exchange process	482	7.10.3.3.3	Emissionen in das Wasser aus dem Ionenaustausch-Verfahren	482
7.10.3.3.4	Solid wastes	482	7.10.3.3.4	Feste Abfälle	482
7.10.3.4	Other environmental aspects	482	7.10.3.4	Andere Umweltaspekte	482
7.10.4	Techniques to consider in the determination of BAT	483	7.10.4	Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind	483
7.10.4.1	Wet stage process in the production of synthetic zeolites	483	7.10.4.1	Nassverfahren bei der Herstellung synthetischer Zeolithe	483
7.10.4.2	Dry stage process in the production of synthetic zeolites	484	7.10.4.2	Trockenverfahren bei der Herstellung synthetischer Zeolithe	484
7.10.5	Best Available Techniques for the manufacture of zeolites	485	7.10.5	Beste verfügbare Techniken für die Herstellung von Zeolithen	485
7.11	Calcium chloride	487	7.11	Calciumchlorid	487
7.11.1	General information	487	7.11.1	Allgemeine Informationen	487
7.11.1.1	Introduction	487	7.11.1.1	Einführung	487
7.11.1.2	CaCl <sub>2</sub> applications	487	7.11.1.2	CaCl <sub>2</sub> -Verwendung	487
7.11.1.3	World calcium chloride market and production potential	488	7.11.1.3	Calciumchlorid-Weltmarkt und Herstellungspotenzial	488
7.11.1.4	CaCl <sub>2</sub> product grades	488	7.11.1.4	CaCl <sub>2</sub> -Güteklassen	488
7.11.2	Applied production processes	489	7.11.2	Angewandte Herstellungsverfahren	489
7.11.2.1	Co-product of soda ash manufacture	489	7.11.2.1	Nebenprodukt der Sodaherstellung	489
7.11.2.1.1	CaCl <sub>2</sub> liquor production from soda ash manufacture	489	7.11.2.1.1	CaCl <sub>2</sub> -Lösung aus der Sodaherstellung	489
7.11.2.1.2	Solid CaCl <sub>2</sub> product from soda ash co-production	489	7.11.2.1.2	Festes CaCl <sub>2</sub> aus der Sodaherstellung	489
7.11.2.1.3	Market limitation of CaCl <sub>2</sub> co-produced with soda ash production	490	7.11.2.1.3	Marktgrenzen von CaCl <sub>2</sub> als Nebenprodukt der Sodaherstellung	490
7.11.2.2	Co-product of magnesium salts production	491	7.11.2.2	Nebenprodukt der Magnesiumsalz-Herstellung	491
7.11.2.2.1	Calcium chloride liquor production	491	7.11.2.2.1	Herstellung von Calciumchlorid-Lösung	491
7.11.2.2.2	Calcium chloride solid production	492	7.11.2.2.2	Herstellung von festem Calciumchlorid	492
7.11.2.3	Acid-limestone production	492	7.11.2.3	Säure-Kalkstein-Verfahren	492
7.11.2.4	CaCl <sub>2</sub> production from natural		7.11.2.4	CaCl <sub>2</sub> -Herstellung aus natürlichen	

	<b>brines</b> _____	<b>493</b>		Solen _____	493
<b>7.11.3</b>	<b>Environmental impacts and abatement technologies</b> _____	<b>493</b>	7.11.3	Umweltbelastungen und Minderungstechniken _____	493
<b>7.11.3.1</b>	<b>Production via the soda ash or magnesium oxide routes</b> _____	<b>493</b>	7.11.3.1	Herstellung nach dem Soda- oder dem Magnesiumoxid-Verfahren _____	493
<b>7.11.3.2</b>	<b>Production via the acid-limestone route</b> _____	<b>494</b>	7.11.3.2	Herstellung nach dem Säure-Kalkstein-Verfahren _____	494
<b>7.11.3.3</b>	<b>Present consumption and emission levels</b> _____	<b>494</b>	7.11.3.3	Derzeitige Verbrauchs- und Emissionswerte _____	494
7.11.4	Techniques to consider in the determination of BAT _____	495	<b>7.11.4</b>	<b>Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind</b> _____	<b>495</b>
7.11.4.1	Production processes for CaCl <sub>2</sub> based on the effluent from the soda ash plant _____	495	<b>7.11.4.1</b>	<b>Herstellungsverfahren für CaCl<sub>2</sub> basierend auf den Abwässern der Sodaanlage</b> _____	<b>495</b>
7.11.4.2	Production processes for CaCl <sub>2</sub> based on the MgO route _____	497	<b>7.11.4.2</b>	<b>Herstellungsverfahren für CaCl<sub>2</sub> basierend auf dem MgO-Verfahren</b> _____	<b>497</b>
7.11.4.3	Production processes for CaCl <sub>2</sub> via the acid-limestone route _____	498	<b>7.11.4.3</b>	<b>Herstellungsverfahren für CaCl<sub>2</sub> nach dem Säure-Kalkstein-Verfahren</b> _____	<b>498</b>
7.11.5	Best Available Techniques for the manufacture of calcium chloride _____	499	<b>7.11.5</b>	<b>Beste verfügbare Techniken für die Herstellung von Calciumchlorid</b> _____	<b>499</b>
<b>7.12</b>	<b>Precipitated calcium carbonate</b> _____	<b>501</b>	7.12	Gefälltes Calciumcarbonat _____	501
<b>7.12.1</b>	<b>General information</b> _____	<b>501</b>	7.12.1	Allgemeine Informationen _____	501
<b>7.12.1.1</b>	<b>Product</b> _____	<b>501</b>	7.12.1.1	Produkt _____	501
<b>7.12.1.2</b>	<b>Applications</b> _____	<b>501</b>	7.12.1.2	Verwendung _____	501
<b>7.12.1.3</b>	<b>Production process</b> _____	<b>501</b>	7.12.1.3	Herstellungsverfahren _____	501
<b>7.12.1.4</b>	<b>Plant locations</b> _____	<b>502</b>	7.12.1.4	Anlagenstandorte _____	502
<b>7.12.1.5</b>	<b>Production capacity in the world and in Europe</b> _____	<b>502</b>	7.12.1.5	Produktionskapazität in der Welt und in Europa _____	502
<b>7.12.1.5.1</b>	<b>PCC production capacity by main world regions</b> _____	<b>502</b>	7.12.1.5.1	PCC- Kapazitäten zur Herstellung von PCC weltweit _____	502
<b>7.12.1.5.2</b>	<b>Production capacity of PCC in the European Union</b> _____	<b>503</b>	7.12.1.5.2	Kapazitäten zur Herstellung von PCC in der Europäischen Union _____	503
<b>7.12.2</b>	<b>Process description</b> _____	<b>504</b>	7.12.2	Verfahrensbeschreibung _____	504
<b>7.12.3</b>	<b>Present consumption and emission levels</b> _____	<b>505</b>	7.12.3	Derzeitige Verbrauchs- und Emissionswerte _____	505
<b>7.12.3.1</b>	<b>Emissions to air</b> _____	<b>506</b>	7.12.3.1	Emissionen in die Luft _____	506
<b>7.12.3.1.1</b>	<b>CO<sub>2</sub> capture in the carbonation step</b> _____	<b>507</b>	7.12.3.1.1	CO <sub>2</sub> -Erfassung im Karbonisierungsschritt _____	507
<b>7.12.3.1.2</b>	<b>CO<sub>2</sub> emissions from the lime kiln</b> _____	<b>507</b>	7.12.3.1.2	CO <sub>2</sub> -Emissionen aus dem Kalkbrennofen _____	507
<b>7.12.3.2</b>	<b>Emissions to water</b> _____	<b>507</b>	7.12.3.2	Emissionen in das Wasser _____	507
<b>7.12.3.3</b>	<b>Solid wastes</b> _____	<b>507</b>	7.12.3.3	Feste Abfälle _____	507
7.12.4	Techniques to consider in the determination of BAT _____	508	<b>7.12.4</b>	<b>Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind</b> _____	<b>508</b>
7.12.4.1	PCC plant design, configuration and operation _____	508	<b>7.12.4.1</b>	<b>Auslegung, Ausstattung und Betrieb der PCC-Anlage</b> _____	<b>508</b>
7.12.4.2	Solid waste reduction _____	509	<b>7.12.4.2</b>	<b>Minderung fester Abfälle</b> _____	<b>509</b>
7.12.4.3	Capture of CO <sub>2</sub> and reduction of CO <sub>2</sub> emissions _____	510	<b>7.12.4.3</b>	<b>Erfassung von CO<sub>2</sub> und Minderung der CO<sub>2</sub>-Emissionen</b> _____	<b>510</b>
7.12.4.4	Emissions to water _____	511	<b>7.12.4.4</b>	<b>Emissionen in das Wasser</b> _____	<b>511</b>
7.12.5	Best Available Techniques for the manufacture of precipitated calcium carbonate _____	512	<b>7.12.5</b>	<b>Beste verfügbare Techniken für die Herstellung von gefälltem Calciumcarbonat</b> _____	<b>512</b>
<b>7.13</b>	<b>Sodium chlorate</b> _____	<b>513</b>	7.13	Natriumchlorat _____	513
<b>7.13.1</b>	<b>General information</b> _____	<b>513</b>	7.13.1	Allgemeine Informationen _____	513
<b>7.13.1.1</b>	<b>Introduction</b> _____	<b>513</b>	7.13.1.1	Einführung _____	513
<b>7.13.1.2</b>	<b>Sodium chlorate uses</b> _____	<b>514</b>	7.13.1.2	Verwendung von Natriumchlorat _____	514
<b>7.13.1.3</b>	<b>Production capacity</b> _____	<b>514</b>	7.13.1.3	Produktionskapazität _____	514
<b>7.13.1.4</b>	<b>Economic factors</b> _____	<b>514</b>	7.13.1.4	Wirtschaftliche Faktoren _____	514
<b>7.13.2</b>	<b>Applied processes and techniques</b> _____	<b>514</b>	7.13.2	Angewandte Verfahren und Techniken _____	514
<b>7.13.2.1</b>	<b>Brine production</b> _____	<b>515</b>	7.13.2.1	Sole-Herstellung _____	515
<b>7.13.2.2</b>	<b>Brine purification</b> _____	<b>516</b>	7.13.2.2	Solereinigung _____	516
<b>7.13.2.3</b>	<b>Electrolysis</b> _____	<b>516</b>	7.13.2.3	Elektrolyse _____	516
<b>7.13.2.4</b>	<b>Crystallisation</b> _____	<b>516</b>	7.13.2.4	Kristallisation _____	516
<b>7.13.2.5</b>	<b>Drying</b> _____	<b>516</b>	7.13.2.5	Trocknung _____	516
<b>7.13.2.6</b>	<b>Storage</b> _____	<b>517</b>	7.13.2.6	Lagerung _____	517
<b>7.13.3</b>	<b>Present consumption and emission levels</b> _____	<b>517</b>	7.13.3	Derzeitige Verbrauchs- und Emissionswerte _____	517
<b>7.13.3.1</b>	<b>Overall consumption and</b> _____		7.13.3.1	Gesamtverbrauch und	

	emission levels _____	517		Emissionswerte _____	517
7.13.3.2	<b>Inputs, raw material and energy consumption _____</b>	<b>518</b>	7.13.3.2	Einträge, Rohstoffe und Energieverbrauch _____	518
7.13.3.2.1	<b>Sodium chloride _____</b>	<b>518</b>	7.13.3.2.1	Natriumchlorid _____	518
7.13.3.2.2	<b>Water _____</b>	<b>518</b>	7.13.3.2.2	Wasser _____	518
7.13.3.2.3	<b>Energy _____</b>	<b>518</b>	7.13.3.2.3	Energie _____	518
7.13.3.2.4	<b>Auxiliary substances _____</b>	<b>519</b>	7.13.3.2.4	Hilfsstoffe _____	519
7.13.3.3	<b>Products and by-products _____</b>	<b>519</b>	7.13.3.3	Produkte und Nebenprodukte _____	519
7.13.3.4	<b>Emissions from the sodium chlorate process _____</b>	<b>519</b>	7.13.3.4	Emissionen aus dem Natriumchlorat-Verfahren _____	519
7.13.3.4.1	<b>Emissionsto air _____</b>	<b>519</b>	7.13.3.4.1	Emissionen in die Luft _____	519
7.13.3.4.2	<b>Emissions to water _____</b>	<b>520</b>	7.13.3.4.2	Emissionen in das Wasser _____	520
7.13.3.4.3	<b>Solid wastes _____</b>	<b>520</b>	7.13.3.4.3	Feste Abfälle _____	520
7.13.4	Techniques to consider in the determination of BAT _____	520	7.13.4	<b>Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind _____</b>	<b>520</b>
7.13.4.1	Low energy consumption _____	521	7.13.4.1	<b>Geringer Energieverbrauch _____</b>	<b>521</b>
7.13.4.2	High hydrogen utilisation _____	522	7.13.4.2	<b>Hohe Wasserstoffnutzung _____</b>	<b>522</b>
7.13.4.3	High secondary heat utilisation _____	523	7.13.4.3	<b>Hohe Sekundärwärmenutzung _____</b>	<b>523</b>
7.13.4.4	High degree of recycling _____	523	7.13.4.4	<b>Hoher Verwertungsgrad _____</b>	<b>523</b>
7.13.4.5	Low emissions to air, surface water and groundwater _____	524	7.13.4.5	<b>Geringe Emissionen in die Luft, das Oberflächen- und Grundwasser _____</b>	<b>524</b>
7.13.4.5.1	Low emissions to air _____	524	7.13.4.5.1	<b>Geringe Emissionen in die Luft _____</b>	<b>524</b>
7.13.4.5.2	Low emissions to surface water and groundwater _____	525	7.13.4.5.2	<b>Geringe Emissionen in das Oberflächen- und Grundwasser _____</b>	<b>525</b>
7.13.4.6	Low amount of hazardous waste _____	526	7.13.4.6	<b>Geringer Anfall an gefährlichen Abfällen _____</b>	<b>526</b>
7.13.5	Best Available Techniques for the manufacture of sodium chlorate _____	526	7.13.5	<b>Beste verfügbare Techniken für die Herstellung von Natriumchlorat _____</b>	<b>526</b>
7.14	<b>Sodium perborate _____</b>	<b>528</b>	7.14	<b>Natriumperborat _____</b>	<b>528</b>
7.14.1	<b>General information _____</b>	<b>528</b>	7.14.1	Allgemeine Informationen _____	528
7.14.1.1	<b>Introduction _____</b>	<b>528</b>	7.14.1.1	Einführung _____	528
7.14.1.2	<b>History of production _____</b>	<b>529</b>	7.14.1.2	Geschichte der Herstellung _____	529
7.14.1.3	<b>Production process _____</b>	<b>529</b>	7.14.1.3	Herstellungsverfahren _____	529
7.14.1.4	<b>Uses in industrial sectors _____</b>	<b>529</b>	7.14.1.4	Einsatz in der Industrie _____	529
7.14.1.5	<b>Production capacity _____</b>	<b>529</b>	7.14.1.5	Produktionskapazität _____	529
7.14.1.6	<b>Socio-economic aspects _____</b>	<b>530</b>	7.14.1.6	Sozioökonomische Aspekte _____	530
7.14.2	<b>Industrial processes used _____</b>	<b>530</b>	7.14.2	Eingesetzte industrielle Verfahren _____	530
7.14.2.1	<b>Process chemistry _____</b>	<b>530</b>	7.14.2.1	Verfahrenscheme _____	530
7.14.2.2	<b>Production process _____</b>	<b>530</b>	7.14.2.2	Herstellungsverfahren _____	530
7.14.2.2.1	<b>Manufacture of sodium perborate tetrahydrate _____</b>	<b>530</b>	7.14.2.2.1	Herstellung von Natriumperborat-Tetrahydrat _____	530
7.14.2.2.2	<b>Manufacture of sodium perborate monohydrate _____</b>	<b>532</b>	7.14.2.2.2	Herstellung von Natriumperborat-Monohydrat _____	532
7.14.3	<b>Present consumption and emission levels _____</b>	<b>533</b>	7.14.3	Derzeitige Verbrauchs- und Emissionswerte _____	533
7.14.3.1	<b>Raw materials _____</b>	<b>533</b>	7.14.3.1	Rohstoffe _____	533
7.14.3.2	<b>Utilities _____</b>	<b>533</b>	7.14.3.2	Hilfsmittel _____	533
7.14.3.2.1	<b>Steam _____</b>	<b>533</b>	7.14.3.2.1	Dampf _____	533
7.14.3.2.2	<b>Cooling media _____</b>	<b>533</b>	7.14.3.2.2	Kühlmedien _____	533
7.14.3.2.3	<b>Electric energy _____</b>	<b>534</b>	7.14.3.2.3	Elektrische Energie _____	534
7.14.3.2.4	<b>Natural gas _____</b>	<b>534</b>	7.14.3.2.4	Erdgas _____	534
7.14.3.2.5	<b>Total energy consumption _____</b>	<b>534</b>	7.14.3.2.5	Gesamtenergieverbrauch _____	534
7.14.3.3	<b>Emissions _____</b>	<b>535</b>	7.14.3.3	Emissionen _____	535
7.14.3.3.1	<b>Dust emissions _____</b>	<b>535</b>	7.14.3.3.1	Staubemissionen _____	535
7.14.3.3.2	<b>Water emissions _____</b>	<b>535</b>	7.14.3.3.2	Wasser-Emissionen _____	535
7.14.4	Techniques to consider in the determination of BAT _____	535	7.14.4	<b>Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind _____</b>	<b>535</b>
7.14.4.1	Pure raw materials used for the production of sodium perborate _____	536	7.14.4.1	<b>Einsatz reiner Rohstoffe für die Herstellung von Natriumperborat _____</b>	<b>536</b>
7.14.4.2	Manufacture of the intermediate product (metaborate solution) _____	537	7.14.4.2	<b>Erzeugung des Zwischenproduktes (Metaborat-Lösung) _____</b>	<b>537</b>
7.14.4.3	Purifying the metaborate solution/waste aspect _____	537	7.14.4.3	<b>Reinigung der Metaborat-Lösung /Abfallaspekte _____</b>	<b>537</b>
7.14.4.4	Crystallisation of perborate tetrahydrate _____	538	7.14.4.4	<b>Kristallisation von Perborat-Tetrahydrat _____</b>	<b>538</b>
7.14.4.5	Separation of the crystals from the mother liquor _____	539	7.14.4.5	<b>Abtrennung der Kristalle aus der Mutterlauge _____</b>	<b>539</b>
7.14.4.6	Drying sodium perborate and the purification of the exhaust air _____	540	7.14.4.6	<b>Trocknung von Natriumperborat und Reinigung der Abluft _____</b>	<b>540</b>
7.14.4.7	Optimum water balance in the process/minimum waste water _____	541	7.14.4.7	<b>Optimierung der Wasserbilanz im Verfahren/Minimierung des Abwassers _____</b>	<b>541</b>

7.14.5	Best Available Techniques for the manufacture of sodium perborate	542	<b>7.14.5</b>	<b>Beste verfügbare Techniken für die Herstellung von Natriumperborat</b>	<b>542</b>
<b>7.15</b>	<b>Sodium percarbonate</b>	<b>544</b>	7.15	Natriumpercarbonat	544
<b>7.15.1</b>	<b>General information</b>	<b>544</b>	7.15.1	Allgemeine Informationen	544
7.15.1.1	Introduction	544	7.15.1.1	Einführung	544
7.15.1.2	History of production	544	7.15.1.2	Geschichte der Herstellung	544
7.15.1.3	Production processes	545	7.15.1.3	Herstellungsverfahren	545
7.15.1.4	Uses in industrial sectors	545	7.15.1.4	Einsatz in der Industrie	545
7.15.1.5	Production capacity	545	7.15.1.5	Produktionskapazität	545
7.15.1.6	Socio-economic aspects	545	7.15.1.6	Sozioökonomische Aspekte	545
<b>7.15.2</b>	<b>Industrial processes used</b>	<b>546</b>	<b>7.15.2</b>	<b>Eingesetzte industrielle Verfahren</b>	<b>546</b>
7.15.2.1	Process chemistry	546	7.15.2.1	Verfahrenscheme	546
7.15.2.2	Production processes	546	7.15.2.2	Herstellungsverfahren	546
7.15.2.2.1	The crystallisation process	548	7.15.2.2.1	Das Kristallisations-Verfahren	546
7.15.2.2.2	The spray-granulation process	548	7.15.2.2.2	Das Sprühgranulations-Verfahren	548
7.15.2.2.3	The coating process	550	7.15.2.2.3	Das Beschichtungs-Verfahren	550
<b>7.15.3</b>	<b>Present consumption and emission levels</b>	<b>550</b>	<b>7.15.3</b>	<b>Derzeitige Verbrauchs- und Emissionswerte</b>	<b>550</b>
7.15.3.1	Raw materials	550	7.15.3.1	Rohstoffe	550
7.15.3.2	Utilities	550	7.15.3.2	Hilfsmittel	550
7.15.3.2.1	Thermal media (steam and natural gas)	550	7.15.3.2.1	Wärme (Dampf und Erdgas)	550
7.15.3.2.2	Cooling media	551	7.15.3.2.2	Kühlmedien	551
7.15.3.2.3	Electric energy	551	7.15.3.2.3	Elektrische Energie	551
7.15.3.2.4	Total energy consumption	551	7.15.3.2.4	Gesamtenergieverbrauch	551
<b>7.15.3.3</b>	<b>Emissions</b>	<b>551</b>	<b>7.15.3.3</b>	<b>Emissionen</b>	<b>551</b>
7.15.3.3.1	Dust emissions	551	7.15.3.3.1	Staubemissionen	551
7.15.3.3.2	Water emissions	552	7.15.3.3.2	Wasser-Emissionen	552
7.15.4	Techniques to consider in the determination of BAT	552	<b>7.15.4</b>	<b>Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind</b>	<b>552</b>
7.15.4.1	Raw materials used for the production of sodium percarbonate	552	<b>7.15.4.1</b>	<b>Rohstoffe für die Herstellung von Natriumpercarbonat</b>	<b>552</b>
7.15.4.2	Energy consumption in the production of sodium percarbonate	553	<b>7.15.4.2</b>	<b>Energieverbrauch bei der Herstellung von Natriumpercarbonat</b>	<b>553</b>
7.15.4.3	Purification of the exhaust air	554	<b>7.15.4.3</b>	<b>Abluftreinigung</b>	<b>554</b>
7.15.4.4	Minimisation of waste water discharged from the process	555	<b>7.15.4.4</b>	<b>Abfall-minimierung</b>	<b>555</b>
7.15.5	Best Available Techniques for the manufacture of sodium percarbonate	556	<b>7.15.5</b>	<b>Beste verfügbare Techniken für die Herstellung von Natriumpercarbonat</b>	<b>556</b>
<b>7.16</b>	<b>Sodium sulphite and related products</b>	<b>558</b>	7.16	Natriumsulfit und verwandte Erzeugnisse	558
<b>7.16.1</b>	<b>General Information</b>	<b>558</b>	7.16.1	Allgemeine Informationen	558
7.16.1.1	Introduction	558	7.16.1.1	Einführung	558
7.16.1.2	Chemicals	558	7.16.1.2	Chemikalien	558
7.16.1.3	Background information	558	7.16.1.3	Hintergrundinformationen	558
7.16.1.3.1	European manufacturing locations	558	7.16.1.3.1	Europäische Produktionstandorte	558
7.16.1.3.2	Sulphite markets	559	7.16.1.3.2	Sulfit-Markt	559
7.16.1.3.3	EU-15 trade	559	7.16.1.3.3	EU-15-Handel	559
<b>7.16.2</b>	<b>Industrial processes used</b>	<b>560</b>	<b>7.16.2</b>	<b>Eingesetzte industrielle Verfahren</b>	<b>560</b>
7.16.2.1	Introduction	560	7.16.2.1	Einführung	560
7.16.2.2	Primary processes	560	7.16.2.2	Primäre Verfahrensschritte	560
7.16.2.2.1	Sulphur burning	560	7.16.2.2.1	Schwefelverbrennung	560
7.16.2.2.2	Reaction of sulphur dioxide and alkalis	561	7.16.2.2.2	Reaktion von Schwefeldioxid mit Basen	561
7.16.2.2.3	Centrifuging, drying and packaging	562	7.16.2.2.3	Zentrifugation, Trocknung und Verpackung	562
<b>7.16.2.3</b>	<b>Associated processes</b>	<b>562</b>	<b>7.16.2.3</b>	<b>Damit verbundene Verfahrensschritte</b>	<b>562</b>
7.16.2.3.1	Raw materials storage and use	562	7.16.2.3.1	Rohstofflagerung und -einsatz	562
7.16.2.3.2	Process control techniques	563	7.16.2.3.2	Prozesssteuerung	563
7.16.2.3.3	Air abatement techniques	563	7.16.2.3.3	Abgasminderungstechniken	563
7.16.2.3.4	Other waste treatment	563	7.16.2.3.4	Sonstige Abfallbehandlung	563
7.16.2.3.5	Emissions measurement and use of data	563	7.16.2.3.5	Emissionsmessungen und Verwendung der Daten	563
7.16.2.3.6	Energy and heat recovery	564	7.16.2.3.6	Energie- und Wärmerückgewinnung	564
7.16.2.3.7	Odour	564	7.16.2.3.7	Geruch	564
7.16.2.3.8	Decommissioning	564	7.16.2.3.8	Stilllegung	564



7.16.2.3.9	Management, design and training _____	564	7.16.2.3.9	Management, Auslegung und Übungen _____	564
7.16.2.3.10	Process-integrated techniques _____	564	7.16.2.3.10	Prozessintegrierte Techniken _____	564
7.16.3	Present consumption and emission levels _____	565	7.16.3	Derzeitige Verbrauchs- und Emissionswerte _____	565
7.16.3.1	Raw material and energy consumption _____	565	7.16.3.1	Rohstoffe und Energieverbrauch _____	565
7.16.3.1.1	Raw materials _____	565	7.16.3.1.1	Rohstoffe _____	565
7.16.3.1.2	Water _____	565	7.16.3.1.2	Wasser _____	565
7.16.3.1.3	Energy _____	566	7.16.3.1.3	Energie _____	566
7.16.3.2	Primary environmental releases _____	566	7.16.3.2	Primäre Emissionen in die Umwelt _____	566
7.16.3.3	Key environmental issues _____	567	7.16.3.3	Kernumweltprobleme _____	567
7.16.3.3.1	Emissions to air _____	567	7.16.3.3.1	Emissionen in die Luft _____	567
7.16.3.3.2	Emissions to water _____	567	7.16.3.3.2	Emissionen in das Wasser _____	567
7.16.3.3.3	Solid wastes _____	567	7.16.3.3.3	Feste Abfälle _____	567
7.16.4	Techniques to consider in the determination of BAT _____	567	7.16.4	Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind _____	567
7.16.4.1	Minimisation of the releases of sulphur compounds to the air _____	567	7.16.4.1	Minimierung der Emissionen an Schwefelverbindungen _____	567
7.16.4.2	Abatement technologies to reduce the emissions of SO <sub>2</sub> and H <sub>2</sub> S _____	568	7.16.4.2	Techniken für die Emissionenminderung von SO <sub>2</sub> und H <sub>2</sub> S _____	568
7.16.4.3	Dedusting systems used in the production of sodium sulphite _____	569	7.16.4.3	Entstaubungssysteme für die Natriumsulfit-Herstellung _____	569
7.16.4.4	Techniques to minimise the releases to water _____	570	7.16.4.4	Techniken zur Minimierung der Emissionen in das Wasser _____	570
7.16.4.5	Low releases to land from the production of sodium sulphite _____	571	7.16.4.5	Minderung der festen Abfälle aus der Herstellung von Natriumsulfit _____	571
7.16.5	Best Available Techniques for the manufacture of sodium sulphite and related products _____	572	7.16.5	Beste verfügbare Techniken für die Herstellung von Natriumsulfit und verwandten Produkten _____	572
7.17 Zinc oxide		574	7.17 Zinkoxid		574
7.17.1	General information _____	574	7.17.1	Allgemeine Informationen _____	574
7.17.1.1	Introduction _____	574	7.17.1.1	Einführung _____	574
7.17.1.2	Basic data on zinc oxide production _____	574	7.17.1.2	Hintergrundinformationen zur Zinkoxid-Herstellung _____	574
7.17.2	Industrial processes used _____	575	7.17.2	Eingesetzte industrielle Verfahren _____	575
7.17.2.1	Direct process _____	576	7.17.2.1	Direktes Verfahren _____	576
7.17.2.2	Indirect process _____	577	7.17.2.2	Indirektes Verfahren _____	577
7.17.2.2.1	Electro-thermal _____	577	7.17.2.2.1	Elektrothermisch _____	577
7.17.2.2.2	Muffle _____	578	7.17.2.2.2	Muffel _____	578
7.17.2.2.3	Rectification _____	579	7.17.2.2.3	Rektifikation _____	579
7.17.2.2.4	Retort _____	579	7.17.2.2.4	Retorte _____	579
7.17.2.2.5	Rotary kiln _____	580	7.17.2.2.5	Drehrohrofen _____	580
7.17.2.3	Wet chemical process _____	581	7.17.2.3	Nasschemisches Verfahren _____	581
7.17.3	Present consumption and emission levels _____	581	7.17.3	Derzeitige Verbrauchs- und Emissionswerte _____	581
7.17.4	Techniques to consider in the determination of BAT _____	583	7.17.4	Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind _____	583
7.17.4.1	Direct process for the production of zinc oxide _____	584	7.17.4.1	Direktverfahren zur Zinkoxid-Herstellung _____	584
7.17.4.2	Indirect processes used for the production of zinc oxide _____	585	7.17.4.2	Indirekte Verfahren zur Zinkoxid-Herstellung _____	585
7.17.4.2.1	Electro-thermal process _____	585	7.17.4.2.1	Elektrothermisches Verfahren _____	585
7.17.4.2.2	Muffle process _____	586	7.17.4.2.2	Muffelverfahren _____	586
7.17.4.2.3	Rectification process _____	586	7.17.4.2.3	Rektifikationsverfahren _____	586
7.17.4.2.4	Retort process _____	587	7.17.4.2.4	Retortenverfahren _____	587
7.17.4.2.5	Rotary kiln process _____	588	7.17.4.2.5	Drehrohrofenverfahren _____	588
7.17.4.3	Wet chemical process of the production of zinc oxide _____	589	7.17.4.3	Nasschemisches Verfahren der Zinkoxid-Herstellung _____	589
7.17.5	Best Available Techniques for the manufacture of zinc oxide _____	590	7.17.5	Beste verfügbare Techniken für die Herstellung von Zinkoxid _____	590
8	COMMON ABATEMENT MEASURES APPLIED IN THE LVIC-S INDUSTRY _____	593	8	ALLGEMEINE MINDERUNGSMABNAHMEN IN DER LVIC-S-INDUSTRIE _____	593
8.1	General remarks _____	593	8.1	Allgemeine Anmerkungen _____	593
8.2	Emissions to air applicable to the LVIC-S industry _____	594	8.2	Maßgebliche Emissionen in die Luft durch die LVIC-S-Industrie _____	594
8.2.1	Common air pollutants met in LVIC-S processes _____	594	8.2.1	Häufige Luftverunreinigungen der LVIC-S-Verfahren _____	594
8.2.2	The sources of emissions to air in the LVIC-S _____		8.2.2	Emissionsquellen in die Luft bei LVIC-S- _____	

industry	595	Industrie	595
8.2.3 Abatement of generic pollutants emitted to air	595	8.2.3 Minderung allgemeiner Verunreinigungen in die Luft	596
8.2.3.1 Chlorine	596	8.2.3.1 Chlor	596
8.2.3.2 Hydrogen chloride	597	8.2.3.2 Chlorwasserstoff	597
8.2.3.3 Sulphur dioxide	597	8.2.3.3 Schwefeldioxid	597
8.2.3.4 Nitrogen oxides	598	8.2.3.4 Stickoxide	598
8.2.3.5 Ammonia	598	8.2.3.5 Ammoniak	598
8.2.3.6 VOC	598	8.2.3.6 Flüchtige organische Verbindungen	598
8.2.3.7 Dust	599	8.2.3.7 Staub	599
8.2.3.8 Carbon monoxide	600	8.2.3.8 Kohlenmonoxid	600
8.2.3.9 Carbon dioxide	600	8.2.3.9 Kohlendioxid	600
8.2.4 Measures to reduce or prevent releases into air	601	8.2.4 Maßnahmen zur Minderung oder Vermeidung von Emissionen in die Luft	601
8.2.4.1 Techniques available for reducing emissions to air	602	8.2.4.1 Verfügbare Techniken zur Senkung der Emissionen in die Luft	602
8.3 Emissions to water applicable to the LVIC-S industry	605	8.3 Maßgebliche Einleitungen in das Wasser durch die LVIC-S-Industrie	605
8.3.1 Common water pollutants met in LVIC-S processes	605	8.3.1 Häufige wasserunreinigende Stoffe der LVIC-S-Verfahren	605
8.3.2 The sources of emissions to water in the LVIC-S industry	605	8.3.2 Quellen der Abwässer bei LVIC-S-Industrie	605
8.3.3 Abatement of generic pollutants emitted to water	606	8.3.3 Minderung maßgeblicher wasserunreinigender Stoffe	606
8.3.3.1 Chlorides	607	8.3.3.1 Chloride	607
8.3.3.2 Sulphates	607	8.3.3.2 Sulfate	607
8.3.3.3 Phosphates	607	8.3.3.3 Phosphate	607
8.3.3.4 Ammonia	607	8.3.3.4 Ammoniak	607
8.3.3.5 Fluorides	607	8.3.3.5 Fluoride	607
8.3.3.6 Metals and heavy metals	607	8.3.3.6 Metalle und Schwermetalle	607
8.3.3.7 Inorganic substances	607	8.3.3.7 Anorganische Verbindungen	607
8.3.3.8 Suspended matters	608	8.3.3.8 Suspensierte Stoffe	608
8.3.4 Measures available to control water pollutants	608	8.3.4 Verfügbare Maßnahmen zur Regelung wasserunreinigender Stoffe	608
8.3.4.1 Measures to reduce or prevent releases into water	608	8.3.4.1 Maßnahmen zur Minderung oder Vermeidung von Einleitungen in das Wasser	608
8.3.4.2 Minimisation of waste water discharges	609	8.3.4.2 Minimierung der Einleitung von Abwässern	609
8.3.4.3 Water collection	609	8.3.4.3 Erfassung der Wasser	609
8.3.4.3.1 Process waters	609	8.3.4.3.1 Prozesswasser	609
8.3.4.3.2 Site drainage waters	610	8.3.4.3.2 Standortwässerung	610
8.3.4.3.3 Cooling waters	610	8.3.4.3.3 Kühlwässer	610
8.3.4.4 Treatment systems	610	8.3.4.4 Behandlungssysteme	610
8.3.4.4.1 In plant treatment	610	8.3.4.4.1 Innerbetriebliche Behandlung	610
8.3.4.4.2 Primary treatment	610	8.3.4.4.2 Vorbehandlung	610
8.3.4.4.3 Secondary/tertiary systems	611	8.3.4.4.3 Sekundäre/tertiäre Systeme	611
8.4 Solid wastes applicable to the LVIC-S industry	612	8.4 Maßgebliche feste Abfälle der LVIC-S-Industrie	612
8.4.1 Soil pollutants	612	8.4.1 Bodenverunreinigungen	612
8.4.2 Measures to reduce or prevent releases of waste	612	8.4.2 Maßnahmen zur Minderung oder Vermeidung von Abfällen	612
8.4.3 Waste control in the LVIC-S industry	613	8.4.3 Abfallsteuerung in der LVIC-S-Industrie	613
8.5 Other environmental issues of concern	613	8.5 Weitere die Umwelt betreffende Aspekte	613
8.5.1 Vibration	613	8.5.1 Erschütterung	613
8.5.2 Noise emissions	614	8.5.2 Lärmen	614
8.5.3 Heat emissions	614	8.5.3 Wärmeabstrahlung	614
8.6 Start-up, shut-down and abnormal operating conditions	614	8.6 Anfahren und Abschalten der Anlage sowie ungewöhnliche Betriebszustände	614
8.6.1 Start-up and shut-down	614	8.6.1 Anfahren und Abschalten der Anlage	614
8.6.2 Abnormal operating conditions	614	8.6.2 Ungewöhnliche Betriebszustände	614
8.7 Improvement of environmental performance	615	8.7 Verbesserung des Umweltverhaltens	615
8.8 Measures for reducing the environmental impact of the LVIC-S industry	616	8.8 Maßnahmen zur Senkung der Umweltbelastung durch die LVIC-S-Industrie	616
8.8.1 Management techniques to implement integrated environmental protection	616	8.8.1 Managementtechniken zur Verbesserung des integrierten Umweltschutzes	616
8.8.1.1 Senior management commitment	617	8.8.1.1 Verpflichtung der Leitungsebene	617
8.8.1.2 Organisation and responsibility	617	8.8.1.2 Organisation und Verantwortung	617
8.8.1.3 Maintenance	618	8.8.1.3 Instandhaltung	618
8.8.1.4 Process control	618	8.8.1.4 Verfahrenssteuerung	618
8.8.1.5 Waste minimisation	618	8.8.1.5 Abfallminimierung	618
8.8.1.6 Design	618	8.8.1.6 Auslegung	618

8.8.1.7	Training	618	8.8.1.7	Schulung	618
8.8.1.8	Finance and accounting	618	8.8.1.8	Finanzen und Buchführung	618
8.8.2	Careful use of resources	619	8.8.2	Sorgfältiger Einsatz von Ressourcen	619
8.8.2.1	Raw materials	619	8.8.2.1	Rohstoffe	619
8.8.2.2	Handling valuable products on integrated sites or in a single installation	619	8.8.2.2	Umgang mit Wertstoffen an Verbundstandorten und Einzelanlagen	619
8.8.2.3	Relation between costs and location	619	8.8.2.3	Beziehung zwischen Kosten und Standort	619
8.8.2.4	Process agents and auxiliary products	620	8.8.2.4	Verfahrensmittel und Hilfsprodukte	620
8.8.3	Energy and utilities	620	8.8.3	Energie und Hilfsmittel	620
8.8.3.1	Pinch Technology	621	8.8.3.1	Pinch-Technologie	621
8.9	Environmental management tools	621	8.9	Werkzeuge des Umweltmanagements	621
8.10	Best Available Techniques for environmental management	628	8.10	Beste verfügbare Techniken für Umweltmanagement	628
9	EMERGING TECHNIQUES IN THE LVIC-S INDUSTRY	631	9	IN DER ENTWICKLUNG BEFINDLICHE VERFAHREN IN DER LVIC-S-INDUSTRIE	631
9.1	Introduction	631	9.1	Einführung	631
9.2	Soda ash	631	9.2	Soda	631
9.2.1	Integration of a soda ash plant with an ammonia plant	631	9.2.1	Verbund einer Sodaanlage mit einer Ammoniakanlage	631
9.2.2	Innovations in the carbonation section of the soda ash plant	632	9.2.2	Innovationen für die Karbonisierungseinheit einer Sodaanlage	632
9.3	Titanium dioxide	633	9.3	Titandioxid	633
9.3.1	Chloride process	633	9.3.1	Chlorid-Prozess	633
9.3.2	Sulphate process	633	9.3.2	Sulfat-Prozess	633
9.3.2.1	Continuous digestion	634	9.3.2.1	Kontinuierlicher Aufschluss	634
9.3.2.2	Fluid bed calcination	634	9.3.2.2	Wirbelschicht-Kalzinierung	634
9.3.2.3	Osmosis of strong and weak acid filtrates from pre-leach and post-leach	634	9.3.2.3	Osiose der Filtrate starker und schwacher Säuren aus der Vor- und Nachlaugung	634
9.3.2.4	Solvent extraction of sulphate metals from strong and weak acid filtrates	634	9.3.2.4	Lösemittelextraktion von Metallsulfaten aus den Filtraten starker und schwacher Säuren	634
9.3.2.5	Solvent extraction of $TiOSO_4$ and $TiCl_4$ from aqueous solutions	634	9.3.2.5	Lösemittelextraktion von $TiOSO_4$ und $TiCl_4$ aus wässrigen Lösungen	634
9.3.2.6	Hydrometallurgical process - hydrolysis of $TiOSO_4$ and $TiCl_4$ solutions	635	9.3.2.6	Hydrometallurgisches Verfahren - Hydrolyse von $TiOSO_4$ - und $TiCl_4$ -Lösungen	635
9.3.3	Finishing plants for the chloride and sulphate process	635	9.3.3	Endbehandlung im Chlorid- und Sulfat-Prozess	635
9.3.4	New products and co-products	635	9.3.4	Neue Produkte und Nebenprodukte	635
9.3.4.1	The intermediate titanium oxyhydrate	635	9.3.4.1	Das Zwischenprodukt Titanoxihydrat	635
9.3.4.2	Ferrous sulphate	635	9.3.4.2	Eisen(II)-sulfat	635
9.4	Carbon black	636	9.4	Industrieruß	636
9.4.1	General outlook – emerging techniques/future developments	636	9.4.1	Allgemeiner Ausblick – in der Entwicklung befindliche Techniken/ zukünftige Entwicklungen	636
9.4.2	Low $NO_x$ in dryers	637	9.4.2	Low- $NO_x$ in Trocknern	637
9.5	Synthetic amorphous silica	637	9.5	Synthetische amorphe Kieselsäure	637
9.6	Inorganic phosphates	637	9.6	Anorganische Phosphate	637
9.7	Selected illustrative LVIC-S industry products	637	9.7	Zur Veranschaulichung ausgewählte Produkte der LVIC-S-Industrie	637
9.7.1	Silicon carbide	637	9.7.1	Siliziumcarbid	637
9.7.1.1	Emerging techniques	637	9.7.1.1	In der Entwicklung befindliche Techniken	637
9.7.1.2	Potential new developments in operation	637	9.7.1.2	Mögliche neue Entwicklungen im Betrieb	637
9.7.1.2.1	Traditional furnace	637	9.7.1.2.1	Herkömmliche Öfen	637
9.7.1.2.2	Freiland furnace	637	9.7.1.2.2	Freiland-Öfen	637
10	CONCLUDING REMARKS	639	10	ABSCHLIEßENDE BEMERKUNGEN	639
10.1	Background information	639	10.1	Hintergrundinformationen	639
10.2	Milestones	639	10.2	Meilensteine	639
10.3	The final meeting on the LVIC-S industry	641	10.3	Die abschliessende Sitzung zur LVIC-S-Industrie	641
10.4	Degree of consensus reached at the final meeting	642	10.4	Ausmaß der bei der abschliessenden Sitzung erreichten Übereinstimmung	642
10.5	Recommendations for future work	642	10.5	Empfehlungen für zukünftige Arbeiten	642
REFERENCES		645	LITERATURVERZEICHNIS		645

GLOSSARY OF TERMS AND ABBREVIATIONS _ 649	GLOSSAR DER BEGRIFFE UND ABKÜRZUNGEN _____ 649
11 ANNEXES _____ 657	11 ANHÄNGE _____ 657
11.1 Annex 1 – Basic classes of inorganic compounds 657	11.1 Anhang 1 – Grundklassen Anorganischer Verbindungen ____ 657
11.2 Annex 2 – Selected unit operations in the LVIC-S industry _____ 658	11.2 Anhang 2 – Ausgewählte Grundoperationen der LVIC-S-Industrie _____ 658
11.2.1 Size reduction _____ 658	11.2.1 Größenreduktion _____ 658
11.2.2 Sedimentation _____ 658	11.2.2 Sedimentation _____ 658
11.2.3 Filtration _____ 658	11.2.3 Filtration _____ 658
11.2.4 Drying _____ 659	11.2.4 Trocknung _____ 659
11.3 Annex 3 – good environmental practice (GEP) for the use of technology, plant design, maintenance, operation, environmental protection and plant decommissioning in the LVIC-S industry _____ 660	11.3 Anhang 3 – Bewährte Umweltpraxis (Good environmental practice, GEP) für den Einsatz von Technologie, Anlagenauslegung, Instandhaltung, Betrieb, Umweltschutz und Anlagenstilllegung in der LVIC-S-Industrie _____ 660
11.3.1 GEP for the use of technology in the LVIC-S industry _____ 660	11.3.1 Bewährte Umweltpraxis für den Einsatz der Technik in der LVIC-S-Industrie _____ 660
11.3.2 GEP for plant design in the LVIC-S industry _____ 661	11.3.2 Bewährte Umweltpraxis für die Auslegung der Anlagen in der LVIC-S-Industrie _____ 661
11.3.3 GEP for plant maintenance in the LVIC-S industry _____ 662	11.3.3 Bewährte Umweltpraxis für die Instandhaltung der Anlagen in der LVIC-S-Industrie _____ 662
11.3.4 GEP for plant operation in the LVIC-S industry _____ 663	11.3.4 Bewährte Umweltpraxis für den Betrieb der Anlagen in der LVIC-S-Industrie _____ 663
11.3.5 GEP for reducing environmental impact from the LVIC-S industry _____ 665	11.3.5 Bewährte Umweltpraxis für die Senkung der Umweltbelastung durch die LVIC-S-Industrie __ 665
11.3.6 GEP for plant decommissioning in the LVIC-S industry _____ 666	11.3.6 Bewährte Umweltpraxis für die Anlagenstilllegung in der LVIC-S-Industrie _____ 666

---

## List of figures

Figure 1.1:	Geographic breakdown of world chemical sales .....	2
Figure 1.2:	The EU's share of global chemicals production is dropping .....	2
Figure 1.3:	Geographic breakdown of EU chemical industry sales .....	3
Figure 1.4:	Sectoral breakdown of EU chemical industry sales .....	3
Figure 1.5:	Growth of EU chemical production, total industry and GDP .....	5
Figure 1.6:	Production growth of the EU-15 chemical industry by sector .....	6
Figure 1.7:	EU chemical industry energy consumption by source .....	6
Figure 1.8:	Energy efficiency in the EU chemical industry .....	7
Figure 1.9:	EU's chemical industry R&D expenditure .....	7
Figure 1.10:	CO <sub>2</sub> emissions, energy consumption and production from the EU chemical industry .....	8
Figure 1.11:	Specific CO <sub>2</sub> emissions figures from EU chemical industry .....	8
Figure 1.12:	Greenhouse gas emissions from the EU chemical industry .....	9
Figure 1.13:	Emissions and performance from the EU chemical industry .....	9
Figure 1.14:	Inorganic chemical complex with a boundary between LVIC-S and SIC plants .....	11
Figure 1.15:	Integrated soda ash complex leading to soda family products .....	12
Figure 1.16:	Interlinkage of chemical process industries with basic needs .....	13
Figure 1.17:	Distribution of LVIC-S cornerstone plants across the EU-25 .....	19
Figure 2.1:	Distribution of soda ash plants within the EU-25 and outside (Solvay process, 2002) .....	38
Figure 2.2:	Process flow diagram for the manufacture of soda ash by the Solvay process .....	42
Figure 2.3:	Process flow diagram for the manufacture of refined sodium bicarbonate .....	66
Abb. 2.4:	Zusammenhänge zwischen Rohstoffen, Produkten und Abfällen in der Soda-Herstellung .....	90
Abb. 2.5:	Trennung der groben Feststoffteile von den Destillationsabwässern .....	93
Figure 3.1:	Trend prices in titanium dioxide pigment commodity product .....	106
Figure 3.2:	Outline flow diagram – TiO <sub>2</sub> chloride process route .....	109
Figure 3.3:	Main raw materials inputs and production outputs for the Greatham site for 2002 .....	124
Figure 3.4:	Outline flow diagram – titanium dioxide production by the sulphate process .....	143
Figure 3.5:	Overall process-scheme of sulphuric acid recycling – TiO <sub>2</sub> sulphate route .....	149
Figure 3.6:	Main raw materials inputs and production outputs – the Grimsby site, 2002 .....	161
Figure 3.7:	CO <sub>2</sub> emissions related to TiO <sub>2</sub> production in the Grimsby Works, the sulphate process .....	162
Figure 3.8:	Liquid effluent sulphate load from TiO <sub>2</sub> production via the sulphate route in Grimsby Works .....	163
Figure 3.9:	Unit energy consumption from TiO <sub>2</sub> production via the sulphate route in Grimsby Works .....	163
Figure 3.10:	Integrated approach in the LCA study on TiO <sub>2</sub> manufacture .....	191
Figure 3.11:	Assumptions of the LCA inventory study on TiO <sub>2</sub> manufacture .....	191
Figure 3.12:	Gross primary energy demand for the manufacture of the TiO <sub>2</sub> pigment step by step .....	193
Figure 3.13:	Emissions of sulphur oxides to air analysed in the LCA study .....	194
Figure 3.14:	Releases of acids to water analysed in the LCA study .....	195
Figure 3.15:	Solid wastes generated in the whole chain of operations relating to the TiO <sub>2</sub> industry .....	196
Figure 4.1:	Furnace black process .....	209
Figure 4.2:	Pelleting machine used in the wet pelletisation process .....	211
Figure 4.3:	Example of possible configuration of the furnace black process .....	212
Figure 4.4:	The gas black process .....	213
Figure 4.5:	Thermal black process .....	214
Figure 4.6:	Equipment for the oxidative treatment of carbon black in a fluidised bed .....	216
Abb. 4.7:	Beziehung zwischen dem Schwefelgehalt im Rußrohstoff und den spezifischen SO <sub>2</sub> -Emissionen .....	232
Figure 5.1:	Silica polymorphs .....	256
Figure 5.2:	Different forms of commercially important synthetic amorphous silicas .....	257
Figure 5.3:	West European consumption of synthetic amorphous pyrogenic silica .....	260
Figure 5.4:	West European consumption of synthetic amorphous precipitated silica .....	261
Figure 5.5:	West European consumption of synthetic amorphous silica gel .....	261
Figure 5.6:	Synthetic amorphous pyrogenic silica particle formation .....	262
Figure 5.7:	Routes to raw materials used in the production of pyrogenic silica .....	263
Figure 5.8:	Main units of a synthetic amorphous pyrogenic silica plant .....	263
Figure 5.9:	Process flow diagram of a synthetic amorphous pyrogenic silica at a sub-unit level .....	264
Figure 5.10:	Flow sheet for the production process of precipitated silica .....	266
Figure 5.11:	Flow sheet for the production process of silica gel .....	268
Figure 6.1:	Interrelationship between different sectors of the inorganic phosphates industry .....	296
Figure 6.2:	Process routes and process steps applied in STPP production .....	302
Figure 6.3:	The process scheme – green acid neutralisation and purification .....	303

Figure 6.4:	Phosphate rock – main downstream processes and applications .....	321
Figure 6.5:	Block diagram - dicalcium phosphate (DCP) process .....	323
Figure 6.6:	Block diagram - monocalcium phosphate (MCP) process .....	324
Figure 6.7:	Block diagram – calcium-magnesium phosphate (CaMgP) process .....	325
Figure 6.8:	Block diagram – magnesium phosphate (MgP) process.....	326
Figure 6.9:	Block diagram – sodium-calcium-magnesium phosphate (NaCaMgP) process.....	327
Figure 6.10:	Block diagram – dicalcium phosphate process route based on hydrochloric acid .....	329
Figure 7.1:	Flow sheet of aluminium fluoride production by the dry fluorspar process.....	345
Figure 7.2:	Flow sheet of a typical calcium carbide production process .....	358
Figure 7.3:	A flow chart of carbon disulphide production in a CS <sub>2</sub> plant in Cologne, Germany .....	370
Figure 7.4:	Process flow diagram for the manufacture of ferrous chloride .....	377
Figure 7.5:	Process flow diagram – copperas manufacture .....	381
Figure 7.6:	Process flow diagram – ferrous sulphate monohydrate manufacture .....	384
Figure 7.7:	Process flow diagram – dried FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O and FeSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O from the drying of copperas .....	387
Figure 7.8:	Ferric sulphate produced by the reaction of ferrous sulphate with nitric and sulphuric acids.....	391
Figure 7.9:	Ferric sulphate produced by direct oxidation of ferrous sulphate .....	392
Figure 7.10:	Production of dried ferric sulphate .....	392
Figure 7.11:	Process flow diagram – ferric chloride sulphate manufacture.....	398
Figure 7.12:	Flow chart of iron oxide pigment production.....	400
Figure 7.13:	Process boundaries indicating different process steps in lead oxide production .....	407
Figure 7.14:	Pre-oxidation in a stirred reactor .....	408
Figure 7.15:	Pre-oxidation in a rotary furnace.....	409
Figure 7.16:	Secondary oxidation in a batch furnace.....	410
Figure 7.17:	Secondary oxidation in a tubular furnace.....	410
Figure 7.18:	Secondary oxidation in a rotary furnace.....	411
Figure 7.19:	Emissions from the production of lead oxide.....	414
Figure 7.20:	Example of a fabric filter system used in the lead oxide industry .....	414
Figure 7.21:	Principle of a cassette filter system .....	415
Figure 7.22:	Flow diagram of the production of magnesium oxide (DBM) in the Netherlands .....	425
Figure 7.23:	Schematic flow chart for the production of four different groups of sodium silicates .....	439
Figure 7.24:	Melting diagram of the system SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O.....	441
Figure 7.25:	Working principle of a tank furnace.....	441
Figure 7.26:	Flow diagram of the production of sodium silicate using a tank furnace .....	442
Figure 7.27:	Flow diagram of the production of sodium silicate using a revolving hearth furnace .....	443
Figure 7.28:	Working principle of a revolving hearth furnace .....	444
Figure 7.29:	Heat recovery by regenerators.....	445
Figure 7.30:	Emissions from the production of sodium silicate using a tank furnace .....	445
Figure 7.31:	The principle of heat recovery in a sodium silicate plant (revolving hearth furnace) .....	447
Figure 7.32:	Emissions from the production of sodium silicate with a revolving hearth furnace.....	448
Figure 7.33:	Simplified diagram of silicon carbide production .....	460
Figure 7.34:	Flow diagram of the zeolite A production process.....	479
Figure 7.35:	Flow diagram of the zeolite Y production process.....	480
Figure 7.36:	Process flow diagram of the production of various CaCl <sub>2</sub> grades .....	490
Figure 7.37:	Process flow diagram for CaCl <sub>2</sub> production via the acid-lime neutralisation route .....	492
Figure 7.38:	Process flow diagram for the manufacture of PCC .....	505
Figure 7.39:	Sodium chlorate production – flow diagram.....	515
Figure 7.40:	Flow diagram showing sodium perborate tetrahydrate production .....	531
Figure 7.41:	Flow diagram showing sodium perborate monohydrate production .....	532
Figure 7.42:	Sodium percarbonate production by the crystallisation process.....	547
Figure 7.43:	Sodium percarbonate production by the spray-granulation process .....	549
Figure 7.44:	Market sector distribution for sulphite chemicals in Europe .....	559
Figure 7.45:	Flow diagram for sulphur burning to produce sulphur dioxide .....	561
Figure 7.46:	Main process routes for zinc oxide production .....	576
Figure 7.47:	Flow diagram showing the production of ZnO by the direct process.....	577
Figure 7.48:	Process flow diagram showing the electro-thermal production of ZnO .....	578
Figure 7.49:	Process flow diagram of the production of ZnO in muffle furnaces .....	578
Figure 7.50:	Process flow diagram showing the production of ZnO by the rectification process .....	579
Figure 7.51:	Process flow diagram showing the production of ZnO in retorts .....	580
Figure 7.52:	Process flow diagram showing the production ZnO in rotary kilns .....	580
Figure 7.53:	Process flow diagram showing the production of ZnO by the wet chemical process .....	581

---

## List of tables

Table 1.1:	List of the 15 largest EU-15 chemical companies, ranked in the worldwide scale .....	4
Table 1.2:	Criteria for the selection between the LVIC and SIC industries .....	14
Table 1.3:	Capacities of LVIC-S cornerstone products in the EU.....	18
Table 1.4:	Unit processes typical to the LVIC-S industry.....	25
Table 2.1:	A comparison of the main soda ash producing regions (approximate data).....	32
Table 2.2:	Worldwide capacity of soda ash manufacture (reference year: 2002).....	37
Table 2.3:	European soda ash capacity and producers (reference year: 2002).....	37
Table 2.4:	Soda ash manufacturing costs .....	40
Table 2.5:	Plant areas/operations in the soda ash plant based on the Solvay process.....	43
Table 2.6:	Raw and purified brines (typical composition ranges).....	47
Table 2.7:	Composition of some limestones used for the production of soda ash in the EU-25 .....	48
Table 2.8:	Coke for lime kilns (typical composition ranges) .....	49
Table 2.9:	Main output streams from the soda ash process .....	50
Table 2.10:	Heavy metals in the raw materials entering soda ash plants in the EU-25.....	51
Table 2.11:	Soda ash process major input/output levels.....	53
Table 2.12:	Raw materials consumption and effluent discharge for a 500 kt/year soda ash plant .....	54
Table 2.13:	Waste water from distillation .....	59
Table 2.14:	Limitations of waste water discharges from the production of soda ash in Austria .....	61
Table 2.15:	Characteristics of waste waters from the Rheinberg soda ash plant, Germany .....	62
Table 2.16:	Effluent from brine purification (typical composition) .....	63
Table 2.17:	Solid wastes from soda ash process .....	63
Table 2.18:	Worldwide refined sodium bicarbonate annual capacities (reference year: 2002).....	64
Table 2.19:	European refined sodium bicarbonate capacity and producers (reference year: 2002) .....	64
Table 2.20:	Consumption of refined sodium bicarbonate in the EU-15 (reference year: 2002).....	65
Table 2.21:	Vent gas from bicarbonation columns blown with lime kiln gas .....	66
Table 2.22:	Ranges of energy consumption in soda ash production .....	68
Table 2.23:	Vent gas from lime kilns after cleaning .....	70
Table 2.24:	Typical gas composition from limestone calcination .....	70
Table 2.25:	Vent gas from the column section after washing .....	71
Table 2.26:	Filter gas after washing .....	72
Tabelle 2.27:	Gliederung der Informationen der in diesem Kapitel beschriebenen Techniken .....	79
Tabelle 2.28:	Trennung der groben Feststoffanteile des Destillationsaustrags .....	94
Table 3.1:	World consumption of TiO <sub>2</sub> pigments in 1996 .....	103
Table 3.2:	Annual growth rates of TiO <sub>2</sub> use (1993 – 2000, %) .....	103
Table 3.3:	World production of TiO <sub>2</sub> pigment .....	103
Table 3.4:	World TiO <sub>2</sub> pigment production capacities in 1995 by region.....	104
Table 3.5:	EU-25 (plus Norway) TiO <sub>2</sub> pigment production capacities in 2002 .....	104
Table 3.6:	TiO <sub>2</sub> industry site details including capital costs of environmental improvements.....	107
Table 3.7:	Components in the main mineral feedstocks for the titanium dioxide industry .....	110
Table 3.8:	The TiO <sub>2</sub> content of the main feedstocks .....	114
Table 3.9:	Chlorine usage.....	115
Table 3.10:	Coke usage .....	115
Table 3.11:	Lime and coal usage .....	115
Table 3.12:	Oil usage .....	116
Table 3.13:	Pure oxygen used to oxidise titanium tetrachloride.....	116
Table 3.14:	Abrasive solids usage .....	116
Table 3.15:	Caustic soda solution usage.....	116
Table 3.16:	Energy consumption in TiO <sub>2</sub> production based on the chloride process in 1999 .....	118
Table 3.17:	Water consumption for the chloride process .....	118
Table 3.18:	Dust and NO <sub>x</sub> emissions – TiO <sub>2</sub> production, the chloride process.....	119
Table 3.19:	Emissions to air from chlorination – TiO <sub>2</sub> production, the chloride process.....	119
Table 3.20:	Data on hydrogen chloride emissions .....	119
Table 3.21:	Emissions to air from waste solid metal chlorides treatment .....	120
Table 3.22:	Emissions to air from oxidation .....	120
Table 3.23:	Dust and NO <sub>x</sub> emissions, finishing section – TiO <sub>2</sub> production, the chloride process .....	121
Table 3.24:	Emissions of metals to water – TiO <sub>2</sub> production by the chloride route.....	121
Table 3.25:	Emissions of hydrochloric acid and suspended solids to water.....	122
Table 3.26:	Emissions of suspended solids and chlorides to water – TiO <sub>2</sub> chloride process .....	122
Table 3.27:	Waste sent to landfill from the chlorination unit.....	123
Table 3.28:	Emission levels of solids from metal chlorides treatment by neutralisation or roasting ....	123
Table 3.29:	Emissions 1999 – 2002 in the Greatham Works TiO <sub>2</sub> plant, the chloride process .....	125

Tabelle 3.30: Gliederung der Informationen der in diesem Kapitel beschriebenen Techniken .....	126
Tabelle 3.31: Abscheidesysteme für Gase – TiO <sub>2</sub> -Herstellung nach dem Chlorid-Prozess .....	134
Tabelle 3.32: Verminderungssysteme – flüssige und feste Emissionen aus TiO <sub>2</sub> -Anlagen nach dem Chlorid-Prozess .....	139
Tabelle 3.33: Energieverbrauch in 1999 in TiO <sub>2</sub> -Anlagen nach dem Chlorid-Prozess .....	140
Table 3.34: Components in main mineral feedstock – TiO <sub>2</sub> production, the sulphate process .....	142
Table 3.35: Usage of the main titaniferous raw materials in the sulphate process .....	151
Table 3.36: Sulphuric acid usage in titanium dioxide production by the sulphate process .....	151
Table 3.37: Scrap iron usage .....	152
Table 3.38: Materials used – abatement systems aqueous emissions and the finishing section .....	152
Table 3.39: Energy consumption in TiO <sub>2</sub> production – the sulphate process .....	153
Table 3.40: Energy usage in the production of TiO <sub>2</sub> via the sulphate process .....	155
Table 3.41: Water consumption in the production of TiO <sub>2</sub> via the sulphate process .....	155
Table 3.42: Dust and NO <sub>x</sub> emissions – TiO <sub>2</sub> production, the sulphate process .....	156
Table 3.43: Gaseous emissions in the digestion section – TiO <sub>2</sub> production, the sulphate process .....	156
Table 3.44: Hydrogen emissions during the reduction step .....	157
Table 3.45: Gaseous emissions from calcination – TiO <sub>2</sub> production, the sulphate process .....	157
Table 3.46: Dust emissions from the finishing section – TiO <sub>2</sub> production, the sulphate process .....	158
Table 3.47: Major aqueous emissions from the TiO <sub>2</sub> production based on the sulphate process .....	159
Table 3.48: Waste to land from the digester residue (for TiO <sub>2</sub> production via the sulphate process) ...	160
Table 3.49: Wastes to land from the neutralisation of aqueous emissions, the sulphate process .....	160
Table 3.50: Detailed annual emissions 2002 in Grimsby Works, the sulphate process .....	164
Tabelle 3.51: Gliederung der Informationen der in diesem Kapitel beschriebenen Techniken .....	165
Tabelle 3.52: Leistung/Kosten der Behandlung gasförmiger Emissionen – Aufschluss, Sulfat-Prozess .....	176
Tabelle 3.53: Leistung/Kosten der Behandlung gasförmiger Emissionen – Kalzinierung, Sulfat-Prozess .....	177
Tabelle 3.54: Methoden zur Abwasserbehandlung im Sulfat-Prozess .....	179
Tabelle 3.55: Behandlungskosten und –leistung für starke und schwache Säure .....	180
Table 3.56: Comparison of the impurity removal sections of the two processes .....	188
Table 3.57: Mineral feedstock options analysed in the LCA study .....	192
Table 3.58: The sulphate process options considered in the LCA study .....	192
Table 3.59: Other assumptions of the LCA study on TiO <sub>2</sub> manufacture .....	192
Table 3.60: Feedstock process environment options discussed in the LCA study .....	193
Table 4.1: Carbon black production capacity (1996) .....	203
Table 4.2: Carbon black production: capacity, number of plants and location in Europe .....	204
Table 4.3: Major world carbon black producers .....	204
Table 4.4: Breakdown of total carbon black sales according to the fields of application .....	205
Table 4.5: Permitted S-levels of north American and European carbon black plants .....	207
Table 4.6: Manufacturing processes and feedstock used for the production of carbon black .....	208
Table 4.7: Potential pollutants from the furnace black process and their origin .....	218
Table 4.8: Typical ranges of carbon black tail-gas composition .....	219
Table 4.9: Typical emission values of furnace black plants .....	221
Table 4.10: Typical total electrical energy consumption for rubber black plants .....	223
Table 4.11: Rough energy balance for a rubber black furnace plant .....	223
Tabelle 4.12: Gliederung der Informationen der in diesem Kapitel beschriebenen Techniken .....	224
Tabelle 4.13: Vorteile und Nachteile von primären DeNO <sub>x</sub> -Maßnahmen .....	227
Tabelle 4.14: Schwefel- und Stickstoffgehalt von gebräuchlichen Rohstoffen in Anlagen zur Herstellung von Industrieruß .....	230
Tabelle 4.15: Jährliche Durchschnitts-Schwefelgehalte in den Rußrohstoffen dreier Anlagen zur Herstellung von Industrieruß .....	231
Tabelle 4.16: Nachverbrennungseinrichtungen in Europa und den USA .....	236
Tabelle 4.17: Zusammenfassung der Nachverbrennungseinrichtungen für Restgas in Anlagen zur Herstellung von Industrieruß in Europa [47, InfoMil, 2002] .....	237
Tabelle 4.18: Zusammenfassung der Nachverbrennungseinrichtungen für Restgas in Anlagen zur Herstellung von Industrieruß in den USA .....	237
Tabelle 4.19: Bruttoinvestitionskosten für Fackeln, andere thermische Nachverbrennungseinrichtungen, Dampfkessel und dampf- und stromerzeugenden Nachverbrennungseinrichtungen (CHP) in Anlagen zur Herstellung von Industrieruß .....	238
Tabelle 4.20: Gewebefiltereigenschaften .....	249
Tabelle 4.21: Vorteile und Nachteile von Entstaubungstechniken .....	250
Table 5.1: Composition of typical synthetic amorphous pyrogenic silica .....	258
Table 5.2: Composition of typical synthetic amorphous precipitated silica/silica gel .....	258
Table 5.3: Production amounts of synthetic amorphous silica in the year 2000 .....	259



Table 5.4:	Locations of European producers of synthetic amorphous silica by product groups .....	259
Table 5.5:	Consumption of raw materials – synthetic amorphous pyrogenic silica .....	273
Table 5.6:	Energy consumption – synthetic amorphous pyrogenic silica .....	273
Table 5.7:	Emission concentrations and emission values – synthetic amorphous pyrogenic silica.....	273
Table 5.8:	Waste classification – synthetic amorphous pyrogenic silica.....	274
Table 5.9:	Packaging and energy recycling – synthetic amorphous pyrogenic silica.....	274
Table 5.10:	Raw materials demand – synthetic amorphous precipitated silica and silica gel .....	275
Table 5.11:	Energy consumption – synthetic amorphous precipitated silica and silica gel.....	275
Table 5.12:	Waste generation – synthetic amorphous precipitated silica and silica gel.....	275
Table 5.13:	Waste water generation – synthetic amorphous precipitated silica and silica gel .....	275
Table 5.14:	Dust emissions – synthetic amorphous precipitated silica and silica gel .....	276
Table 5.15:	Typical emission volumes – synthetic amorphous precipitated silica and silica gel.....	276
Table 5.16:	Emissions from firing units in the production of precipitated silica and silica gel.....	276
Tabelle 5.17:	Gliederung der Informationen der in diesem Kapitel beschriebenen Techniken .....	278
Tabelle 5.18:	Vergleich der prozessintegrierten Chlorminderungsoptionen .....	279
Table 6.1:	Examples of technical products containing phosphorus.....	297
Table 6.2:	CEFIC data on West European STPP manufacturing capacities (2004) .....	298
Table 6.3:	Environmental aspects – STPP process: from green acid to orthophosphate solution .....	307
Table 6.4:	Environmental aspects – STPP process: from purified acid to orthophosphate solution ...	307
Table 6.5:	Environmental aspects – STPP process: from orthophosphate solution to dry STPP .....	307
Table 6.6:	Electricity consumption in the whole process based on the green acid route and the purified acid route (from the acid to dry STPP) .....	307
Table 6.7:	Consumption and emissions levels – green acid to orthophosphate solution.....	308
Table 6.8:	Consumption and emissions levels – purified acid to orthophosphate solution .....	309
Table 6.9:	Consumption and emissions levels – orthophosphate solution to dry STPP.....	309
Tabelle 6.10:	Gliederung der Informationen der in diesem Kapitel beschriebenen Techniken .....	310
Tabelle 6.11:	Verfügbare Techniken für die Konzentrationsstufe der Orthophosphat-Lösung .....	313
Tabelle 6.12:	Eigenschaften der Emissionsminderungstechniken in Anlagen zur Herstellung von STPP.....	315
Table 6.13:	Estimated total European production capacities of feed phosphates .....	322
Table 6.14:	Consumption values – production of dicalcium phosphate from the phosphoric acid route .....	330
Table 6.15:	Emission values – production of dicalcium phosphate from the phosphoric acid route.....	330
Table 6.16:	Consumption values – production of dicalcium phosphate, hydrochloric acid route.....	331
Table 6.17:	Emission values – production of dicalcium phosphate, hydrochloric acid route .....	331
Table 7.1:	Aluminium fluoride capacities in 2003 by region .....	343
Table 7.2:	Consumption of raw materials and energy carriers .....	347
Table 7.3:	Emissions to air – dry fluorspar $\text{AlF}_3$ production process (2001) .....	347
Table 7.4:	Disharges to sea – dry fluorspar $\text{AlF}_3$ production process (2001).....	347
Table 7.5:	Consumption of raw material and energy in the wet FSA process.....	348
Table 7.6:	Emissions to air from $\text{AlF}_3$ plant using the wet FSA process.....	348
Table 7.7:	Emissions to water from $\text{AlF}_3$ plant using the wet FSA process .....	349
Tabelle 7.8:	Gliederung der Informationen der in diesem Kapitel beschriebenen Techniken .....	350
Table 7.9:	World calcium carbide production (kt per year) .....	356
Table 7.10:	Emission sources and typical dust emissions from the production of calcium carbide .....	359
Table 7.11:	Waste water emissions from the production of calcium carbide in Austria .....	360
Table 7.12:	1984 production of carbon disulphide worldwide.....	368
Table 7.13:	European carbon disulphide producers and production capacity .....	369
Table 7.14:	Major uses of ferrous chloride.....	376
Table 7.15:	Typical consumption and emission values in the manufacture of ferrous chloride.....	378
Table 7.16:	Major uses of ferrous sulphate heptahydrate (copperas) .....	380
Table 7.17:	Major European producers of ferrous sulphate heptahydrate .....	380
Table 7.18:	Typical consumption and emission values of for the manufacture of copperas .....	382
Table 7.19:	Major uses of ferrous sulphate monohydrate .....	384
Table 7.20:	Major European producers of ferrous sulphate monohydrate (excluding $\text{TiO}_2$ manufacture) .....	384
Table 7.21:	Consumption and emission values – ferrous sulphate monohydrate manufacture .....	385
Table 7.22:	Major uses of ferrous sulphate monohydrate .....	386
Table 7.23:	Major European producers of ferrous sulphate heptahydrate/ferrous sulphate monohydrate.....	387
Table 7.24:	Consumption and emission values – dried $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .....	388
Table 7.25:	Major uses of ferric sulphate .....	389
Table 7.26:	Major European producers of ferric sulphate .....	390

Table 7.27:	Typical values for production of ferric sulphate using nitric and sulphuric acids .....	393
Table 7.28:	Typical values for the production of ferric sulphate using pressure oxidation .....	393
Table 7.29:	Typical values for the conversion of ferric sulphate solution to a solid $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ product .....	394
Table 7.30:	Major European iron chlorosulphate producers .....	397
Table 7.31:	Typical consumption and emission values – production of iron chlorosulphate .....	398
Table 7.32:	Major use of iron oxide pigment .....	400
Table 7.33:	Major European iron oxide pigment producer .....	400
Table 7.34:	Consumption of energy and water for the overall iron oxide pigment plant .....	401
Table 7.35:	Typical emission values for the dehydration of copperas .....	401
Table 7.36:	Typical emission values for calcination .....	401
Table 7.37:	Consumption and emission values for the production of the iron oxide pigment .....	401
Table 7.38:	Common forms of lead oxide .....	404
Table 7.39:	Types of lead oxide commonly produced in the EU-15 .....	405
Table 7.40:	EU-15 consumption of lead for the manufacture of pigments and other compounds .....	406
Table 7.41:	Estimated EU-15 consumption of lead metal for ‘free market’ lead oxides .....	406
Table 7.42:	The main methods of solid waste treatment used in the lead oxide industry .....	415
Table 7.43:	Energy consumption per tonne lead of a typical lead oxide production plant .....	416
Table 7.44:	$\text{CO}_2$ emissions per tonne lead .....	416
Table 7.45:	European facilities for the production of different grades of magnesium oxide .....	423
Table 7.46:	Production of magnesia for the year 2000 in the rest of the world .....	424
Table 7.47:	Production capacity (kt/year) of the magnesia plant in the Netherlands in 2002 .....	424
Table 7.48:	Emissions to water – mean concentrations and mean yearly load (the Netherlands) .....	430
Table 7.49:	Locations of sodium silicate plants and capacities in Germany .....	436
Table 7.50:	Typical commercial sodium silicate solid glasses with a molar ratio of $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} \geq 2$ .....	437
Table 7.51:	Physical data of commercial sodium silicate solutions .....	438
Table 7.52:	Composition of the exhaust air – a site with a tank furnace and using natural gas .....	446
Table 7.53:	Emission concentrations in waste gas – a site with a tank furnace and using heavy oil .....	446
Table 7.54:	Emissions and concentrations of pollutants in exhaust air – revolving hearth furnace .....	449
Table 7.55:	Inputs and outputs in solid water glass production .....	450
Table 7.56:	Inputs and outputs in the production of Na-silicate by the hydrothermal route .....	450
Table 7.57:	Silicon carbide producers in Europe and assessed capacities of SiC plants .....	459
Table 7.58:	Specific emissions from the traditional furnace operation (Norwegian companies) .....	463
Table 7.59:	Specific emissions from the freiland furnace operation (Dutch company) .....	464
Tabelle 7.60:	Schwefelgehalt im eingesetzten Koks bei den drei norwegischen Anlagen (1993-2002) – angegeben in Prozent .....	466
Table 7.61:	Physical and chemical properties of different types of zeolites .....	475
Table 7.62:	Zeolites production volumes in 2002 for European CEFIC members .....	476
Table 7.63:	Raw materials demand for the production of synthetic zeolites .....	481
Table 7.64:	Energy consumption in zeolites production .....	481
Table 7.65:	Releases of dust particulates during the production of zeolites .....	482
Table 7.66:	Waste water generation during the production of zeolites .....	482
Table 7.67:	World calcium chloride market – split by geographic location and production route .....	488
Table 7.68:	Calcium chloride European market by grades produced .....	488
Table 7.69:	Calcium chloride product grades .....	488
Table 7.70:	Raw material and energy inputs for calcium chloride liquor production .....	494
Table 7.71:	Energy use for calcium chloride solid production from concentrated liquor .....	494
Table 7.72:	Environmental impacts from the production of calcium chloride liquor .....	495
Table 7.73:	Environmental impacts from the production of solid calcium chloride .....	495
Table 7.74:	Consumption breakdown of PCC in Europe (reference year: 2002) .....	501
Table 7.75:	Production capacity of PCC by main world regions .....	502
Table 7.76:	EU-25 PCC capacity and producers (reference year: 2003) .....	503
Table 7.77:	Major input/output levels in the PCC production process .....	506
Table 7.78:	Western Europe sodium chlorate production sites (2002 data) .....	514
Table 7.79:	Overview of inputs and outputs in the sodium chlorate manufacturing processes .....	518
Table 7.80:	Electrical energy use in the electrolysis of sodium chlorate .....	518
Table 7.81:	Consumption and use of chemical auxiliaries in sodium chlorate plants .....	519
Table 7.82:	Sodium perborate uses in industrial sectors .....	529
Table 7.83:	Main raw materials used in the production of sodium perborate tetrahydrate .....	533
Table 7.84:	Sodium percarbonate usage for the year 2003 .....	545
Table 7.85:	Consumption of the main raw materials in the production of sodium percarbonate .....	550
Table 7.86:	The chemicals included in this section on sodium sulphite and related products .....	558
Table 7.87:	European manufacturing locations of sodium sulphite and related products .....	559

---

Table 7.88:	Raw materials usage in the production of sodium sulphite and related products .....	565
Table 7.89:	Energy balance by process – production of ‘sulphites’ .....	566
Table 7.90:	Summary of process emissions in ‘sulphite’ chemicals production .....	566
Table 7.91:	Production sites of zinc oxide in the EU-15 .....	575
Table 7.92:	Emissions to air per one tonne of ZnO produced by various process routes .....	582
Table 7.93:	Specific emissions to water per one tonne of ZnO produced by various process routes .....	582
Table 7.94:	Emissions of solid residues per one tonne of ZnO produced .....	583
Table 7.95:	Energy consumption per tonne of ZnO .....	583
Table 8.1:	The sources of emissions to air in the LVIC-S industry .....	595
Table 8.2:	Techniques for reducing emissions of inorganic chemical components to air .....	603
Table 8.3:	Techniques for reducing emissions to air in relation to waste gas flowrate .....	604
Table 8.4:	The sources of emissions to water in the LVIC-S industry .....	606

## GELTUNGSBEREICH

**Der Geltungsbereich dieses Dokumentes stammt aus Anhang I der Richtlinie**

Die Industrie für anorganische Grundchemikalien – Feststoffe und andere (LVIC-S) ist nahe verwandt mit den Industrien für Chlor-Alkali (CAK), anorganische Grundchemikalien – Ammoniak, Säuren und Düngemittel (LVIC-AAF), und anorganische Spezialchemikalien (SIC).

Eine homogene und genau definierte Industrie für anorganische Grundchemikalien – Feststoffe und andere (LVIC-S) gibt es eigentlich nicht und es existiert auch keine klare Grenze zwischen den oben erwähnten vier anorganischen chemischen Industrien. Deshalb ist zu erwarten, dass es abgesehen von den offensichtlichen Verbindungen einige Überschneidungen der Daten in den BVT-Merkblättern der genannten vier anorganischen chemischen Industrien gibt (CAK, LVIC-AAF, LVIC-S, und SIC).

Der Geltungsbereich dieses Merkblattes ist weitgehend zutreffend für die industriellen Aktivitäten, die in den Punkten 4.2.d und 4.2.e des Anhanges I der IVU-Richtlinie (96/61/EC) enthalten sind:

4.2. Chemieanlagen für die Herstellung von anorganischen Grundchemikalien wie:

(d) Salze wie Ammoniumchlorid, Kaliumchlorat, Kaliumcarbonat, Natriumcarbonat, Perborat, Silbernitrat

(e) Nichtmetalle, Metalloxide oder andere anorganische Verbindungen wie etwa Calciumcarbid, Silizium, Siliziumcarbid.

Anhang I der IUV-Richtlinie sieht keinerlei Schwellenwerte für die Kapazität von Chemieanlagen vor und enthält keine Definitionen der in diesem Dokument verwendeten Begriffe „Grund(chemikalien)“, „LVIC-S-Kernerzeugnisse“ und „zur Veranschaulichung ausgewählte LVIC-S-Erzeugnisse“. Allerdings wurden die folgenden Kriterien bei der Auswahl der in diesem Dokument behandelten Prozesse zugrunde gelegt:

- Umfang und wirtschaftliche Bedeutung der Produktion,
- Anzahl und Verteilung der Anlagen in den einzelnen Mitgliedstaaten,
- Umweltauswirkungen eines bestimmten Industriezweigs,
- Vereinbarkeit der industriellen Tätigkeiten mit Anhang I der Richtlinie,
- Repräsentativität für eine Vielzahl von in der LVIC-S-Industrie eingesetzten Technologien.
- validierte Daten und Informationen zu LVIC-S-Erzeugnissen, die als hinreichend für die Beschreibung von „bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigenden Techniken“ betrachtet und als geeignet angesehen werden, Schlussfolgerungen bezüglich BVT zur Herstellung dieser Erzeugnisse zu ziehen.

**Die Liste der in diesem Merkblatt behandelten Produkte:**

I. Die fünf sogenannten Kern-Produkte:

- Soda (Natriumcarbonat einschließlich Natriumbicarbonat),
- Titandioxid (Chlorid- und Sulfat-Prozess),
- Industrieruß (Gummi- und Spezialruß),
- synthetische amorphe Kieselsäure (pyrogen hergestellte Kieselsäure, gefällte Kieselsäure und Silicagel) und
- anorganische Phosphate (Phosphate in Waschmitteln sowie in Nahrungs- und Futtermitteln).

Weitere 17 zur Veranschaulichung ausgewählte Produkte (oder Produktgruppen) wurden in allgemeinerer Form angesprochen.

II. Die 17 sogenannten veranschaulichenden Produkte:

- Aluminiumfluorid
- Calciumcarbid
- Schwefelkohlenstoff
- Eisen(II)-chlorid
- Grünsalz und verwandte Produkte
- Bleioxid
- Magnesiumverbindungen
- Natriumsilikat
- Siliziumcarbid
- Zeolithe
- Calciumchlorid
- gefälltes Calciumcarbonat
- Natriumchlorat
- Natriumperborat
- Natriumpercarbonat
- Natriumsulfit
- Zinkoxid.

**Die Struktur dieses Dokumentes**

Wegen der großen Zahl der Produkte und angewandten Verfahren ist es hilfreich, die Struktur des Merkblattes auf folgende Art zu beschreiben:

Einleitender Teil: Zusammenfassung, Vorwort, Geltungsbereich des Dokumentes
Allgemeiner Teil: Kapitel 1 Allgemeine Beschreibung der LVIC-S-Industrie, deren Potenziale, Merkmale und Verbindungen
Verfahrensteil: Kapitel 2, 3, 4, 5, und 6 Beschreibung von fünf Kern-LVIC-S-Verfahren (Kapitel 3, zwei TiO <sub>2</sub> -Verfahren)
Verfahrensteil: Kapitel 7 Beschreibung von 17 ausgewählten veranschaulichenden LVIC-S-Verfahrensgruppen in einem Kapitel
Allgemeiner Teil: Kapitel 8 Gebräuchliche Behandlungsmaßnahmen der LVIC-S-Industrie
In der Entwicklung befindliche Techniken : Kapitel 9 In der Entwicklung befindliche Techniken der LVIC-S-Industrie
Schlussteil: Kapitel 10 Abschließende Bemerkungen
Ergänzender Teil: Literatur, Glossar, Anhänge

Der allgemeine Teil dieses Merkblattes ist in Kapitel 1 enthalten und beschreibt den Sektor der chemischen Industrie der EU-15 (und wo Daten vorhanden waren ebenso der EU-25). Aus dieser Sichtweise gibt es einen Einblick in das Potenzial, die Verbindungen und in die Vielfalt der europäischen LVIC-S-Industrie. Dies geschieht anhand von Beispielen, die veranschaulichend für die LVIC-S-Herstellungsverfahren sind.

Die ausführliche Beschreibung der fünf Kernerzeugnisgruppen, angegeben in Kapitel 2 bis 6, ist am wichtigsten zur veranschaulichung der Hauptmerkmale der LVIC-S-Industrie.

Die Beschreibung ausgewählter veranschaulichender Verfahren, angegeben in Kapitel 7 gibt einen weiteren Einblick in die Merkmale der europäischen LVIC-S-Industrie.

Kapitel 8 enthält Informationen über gebräuchliche Behandlungsmaßnahmen, die als bedeutsam für diesen Sektor und über die Wege zur Senkung der Umweltbelastung durch die LVIC-S-Industrie angesehen wurden. Dieses Kapitel enthält ebenfalls in Abschnitt 8.10 die BVT für das Umweltmanagement.

Kapitel 9 gibt Informationen zu einigen wenigen in Entwicklung befindlichen Techniken der LVIC-S-Industrie.

Die Anhänge enthalten zusätzliche relevante Informationen zu diesem Sektor, insbesondere Anhang 3, der in enger Verbindung mit Kapitel 8 steht und die guten Umweltpraktiken in der LVIC-S-Industrie (siehe Abschnitt 11.3) beschreibt.

Es sollte beachtet werden, dass im Vergleich zu der ursprünglichen Liste die Zahl der ausgewählten veranschaulichenden Produkte (Gruppen von Produkten) von 33 auf 17 verringert wurde. Hauptgrund war, dass die Informationen einige dieser Produkte vorher schon in anderen Bereichen dieses Merkblattes aufgeführt waren oder fehlten. Folgendes ist wichtig für die unten aufgelisteten LVIC-S-Produkte:

- Nahrungsmittel und Tierfutter-Phosphate, behandelt auf der LVIC-S-‘Kernerzeugnis’-Ebene in Kapitel 6, als anorganische Phosphate gemeinsam mit Waschmittel-Phosphaten
- Eisenoxid und -chlorosulfat, gemeinsam behandelt in Abschnitt 7.5 mit Grünsalz und verwandten Produkten
- Natriumhydrogensulfit und Natriumthiosulfat, gemeinsam behandelt in Abschnitt 7.16 mit Natriumsulfit und verwandten Produkten
- Kaliumchlorat – es wurden keine Informationen eingereicht, aber das Produkt ( $\text{KClO}_3$ ), KCl-Solelektrolyse-Verfahren und die Umweltbelastung sind behandelt in Abschnitt 7.13 mit Natriumchlorat
- Natriumsulfid - es wurden keine Informationen eingereicht.

Das Dokument "zusätzliche Informationen, eingereicht während des Informationsaustausches der LVIC-S-Industrie", zugänglich durch die EIPPCB-Webseite, enthält Teilinformationen mit unterschiedlichen Detaillierungsgrad und ist eng verwandt mit diesem Merkblatt. Diese Informationen konnten nicht verwendet werden, um BVT-Schlussfolgerungen für die LVIC-S-Industrie aufzuzeigen, hauptsächlich deshalb, weil die Daten unvollständig waren, fehlten oder sehr spät eingereicht wurden.

Es wurde als wichtig erachtet, dass diese unvollständigen oder Teilinformationen nicht verloren gehen, da sie möglicherweise wertvoll für die LVIC-S-Technische Arbeitsgruppe (TAG), die Mitgliedstaaten, die Industrie, die Betreiber und Behörden in der EU sind, welche in die Erstellung integrierter Genehmigungen nach der IVU-Richtlinie eingebunden sind. Es sei allerdings angemerkt, dass dieses Dokumente nicht geprüft sind und die darin enthaltenen Informationen nicht validiert oder durch die LVIC-S-Technische Arbeitsgruppe oder die europäische Kommission bestätigt sind.

Die Liste der neun verbleibenden ausgewählten veranschaulichenden LVIC-S-Produkte, aufgeführt in diesem „zusätzliche Informationen“-Dokument schließen ein:

- |    |                       |  |
|----|-----------------------|--|
| 1. | Aluminiumchlorid      | (nicht entwickelt ‘Techniken, zu berücksichtigen ...’)                               |
| 2. | Aluminiumsulfat       | (nicht entwickelt ‘Techniken, zu berücksichtigen ...’)                               |
| 3. | Chromverbindungen     | (Teilinformationen, sehr unvollständig)  |
| 4. | Eisen(II)-chlorid (*) | (nicht entwickelt ‘Techniken, zu berücksichtigen ...’)                               |
| 5. | Kaliumcarbonat        | (Teilinformationen, sehr unvollständig)  |
| 6. | Natriumsulfat         | (nicht entwickelt ‘Techniken, zu berücksichtigen ...’ für $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) |
| 7. | Zinkchlorid           | (Teilinformationen, sehr unvollständig)  |
| 8. | Zinksulfat            | (Informationen sehr spät eingesandt)   |
| 9. | Natriumbisulfat       | (Informationen sehr spät eingesandt).  |

(\*) Eisen(II)-chlorid wurde später zu der Liste der 33 'ausgewählten veranschaulichenden' LVIC-S-Produkte hinzugefügt.

Das „zusätzliche Informationen“-Dokument schließt ferner eine Technik zur Reinigung von nasser Nicht-Düngemittel-Phosphorsäure ein. Diese Technik wurde ausgeschlossen, da sie nicht ausführlich beschrieben war und nicht klar war, ob sie zum LVIC-S oder zum LVIC-AAF Bereich gehörte. Zum Beispiel wird Phosphorsäure üblicherweise am Standort der Säureherstellung gereinigt, aber nicht für die Herstellung von Düngemitteln genutzt. Gereinigte Phosphorsäure wiederum wird in die Herstellung von anorganischen Phosphaten eingesetzt, aber nicht am Standort gereinigt.





# 1 GENERAL INFORMATION ON LARGE VOLUME INORGANIC CHEMICALS – SOLID AND OTHERS (LVIC-S) INDUSTRY

## 1.1 Overview of the European LVIC-S industry

In order to present an overview of the European LVIC-S industry, there is first a need to characterise the European chemical industry in general. This is done in Section 1.1.1 in which the European chemical industry in principle denotes the EU-15 chemical industry sector.

### 1.1.1 The European chemical industry sector

The EU chemical industry, taken as a whole, is a dynamic sector of the European economy, as on average it has a growth rate about 50 % higher than that of the EU economy as a whole. The EU chemical industry has also a growth rate about 75 % higher than the average for the total industry [9, CEFIC, 2004].

The dynamism of the chemical industry, however, derives not only from its capacity for growth but also from rapid technological change that is one of the industry's outstanding features.

The nature of chemical processes and the range of chemical products are subject to continuous change. Consequently, expenditure on RTD makes the chemical industry one of the most 'research-minded' of the industrial sectors.

The output of the chemical industry covers a wide range of chemical products and supplies virtually all sectors of the economy.

The extent to which chemical processes and products penetrate other sectors of the economy is in fact a measure of the significance of the chemical industry in economic development.

The well-developed EU chemical industry is both its own principal supplier and best customer. This is due to the processing chains that involve many intermediate steps in the transformation of chemicals.

A very large internal market and a high degree of export oriented production, favour development of the EU chemical industry.

In particular, the manufacture of large volume chemicals in a highly competitive market is not only subject of the economy of scale (production of chemicals in large quantities at a low cost, owing to the scale of capacities applied), but is also much more efficient in highly integrated industrial complexes than in isolated plants.

The following sections illustrate the most characteristic features of the EU-15 chemical industry [9, CEFIC, 2004]. The information provided in Section 1.1.1.1 below is taken from the CEFIC web page. Since it changes from year to year, it is strongly recommended to visit the CEFIC web pages for updated information (<http://www.cefic.org/factsandfigures/>).

#### 1.1.1.1 Profile of the chemical industry

Geographic breakdown of world chemical sales illustrated below in Figure 1.1 indicates that the world production of chemicals in 2002 was estimated at EUR 1841000 million, and of that, the EU-15 with chemical sales of EUR 527000 million accounted for 28.6 % of the total.

The rest of Europe (covering Switzerland, Norway, central and eastern Europe, and Turkey) with chemical sales of EUR 106000 million accounted for 5.7 % of the total.

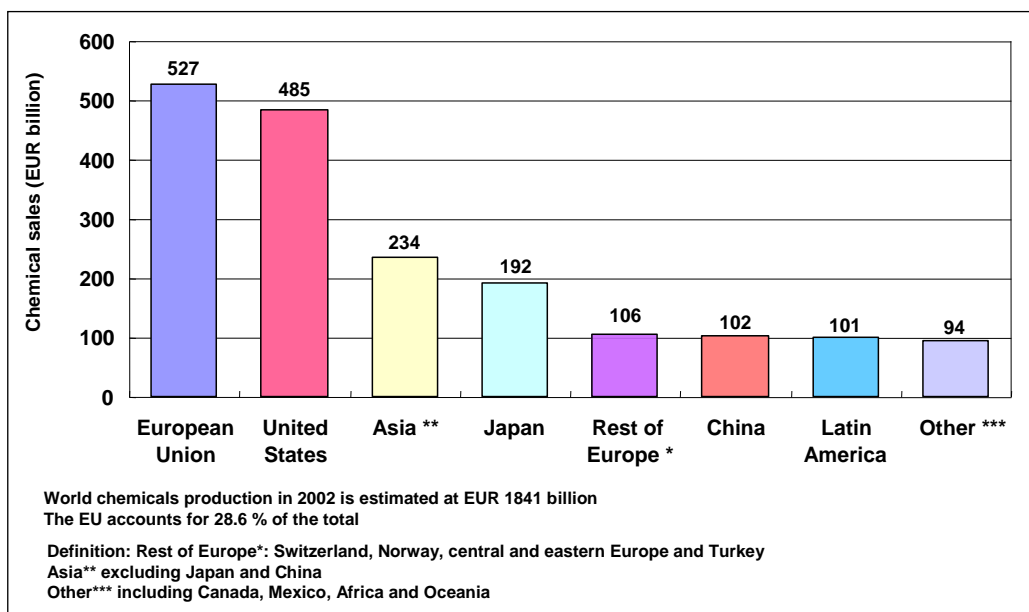


Figure 1.1: Geographic breakdown of world chemical sales [9, CEFIC, 2004]

However, according to long term CEFIC scenarios, it is anticipated that by 2015 the European chemical industry will lose its global leadership [103, CEFIC, 2004], [104, CEFIC, 2004].

As illustrated in Figure 1.2, the EU's share of global chemicals production will be dropping dramatically from 32 % in 1992, through 28 % in 2002, to either 23 % (sunny scenario) or 16 % (stormy scenario) in 2015, largely reflecting the emergence of Asia as an economic power.

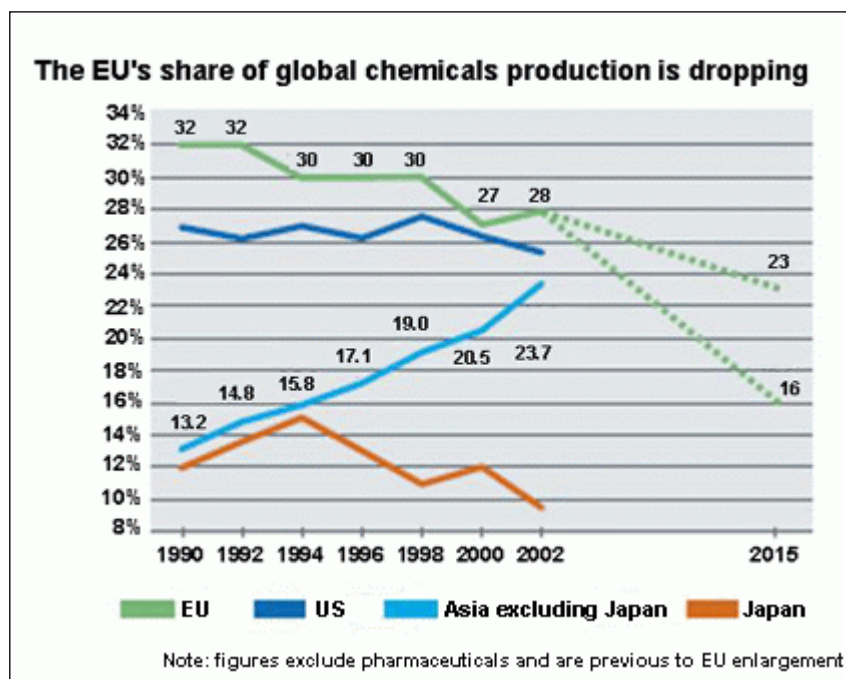


Figure 1.2: The EU's share of global chemicals production is dropping [103, CEFIC, 2004]

Whether the EU retains a significant share of the global chemical market by 2015 will largely depend on industry and European authorities acting together to take appropriate measures [103, CEFIC, 2004].

The geographic breakdown of EU chemical industry sales in 2002 (amounting to EUR 527000 million) is given in Figure 1.3.

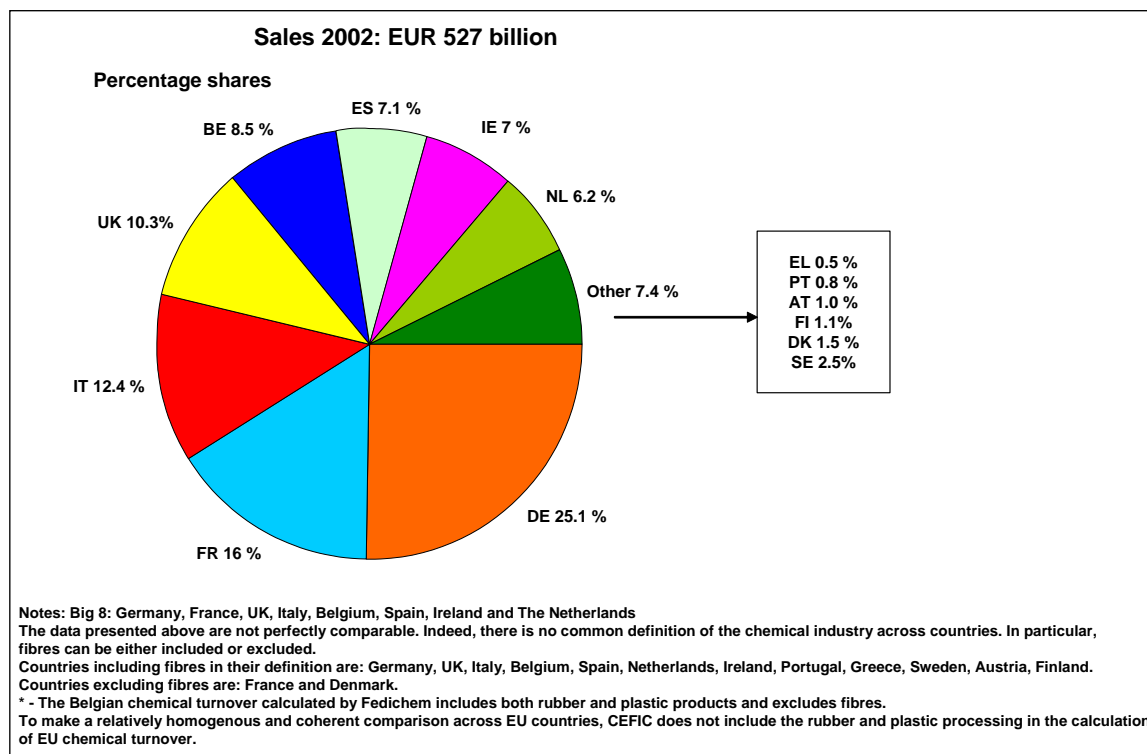


Figure 1.3: Geographic breakdown of EU chemical industry sales [9, CEFIC, 2004]

In turn, the breakdown of EU chemical industry sales by sector in 2002 is given in Figure 1.4, the shares of sales was: base chemicals – 37.7 %, speciality and fine chemicals - 28.8 %, pharmaceuticals – 23.3 %, and consumer chemicals – 10.2 %.

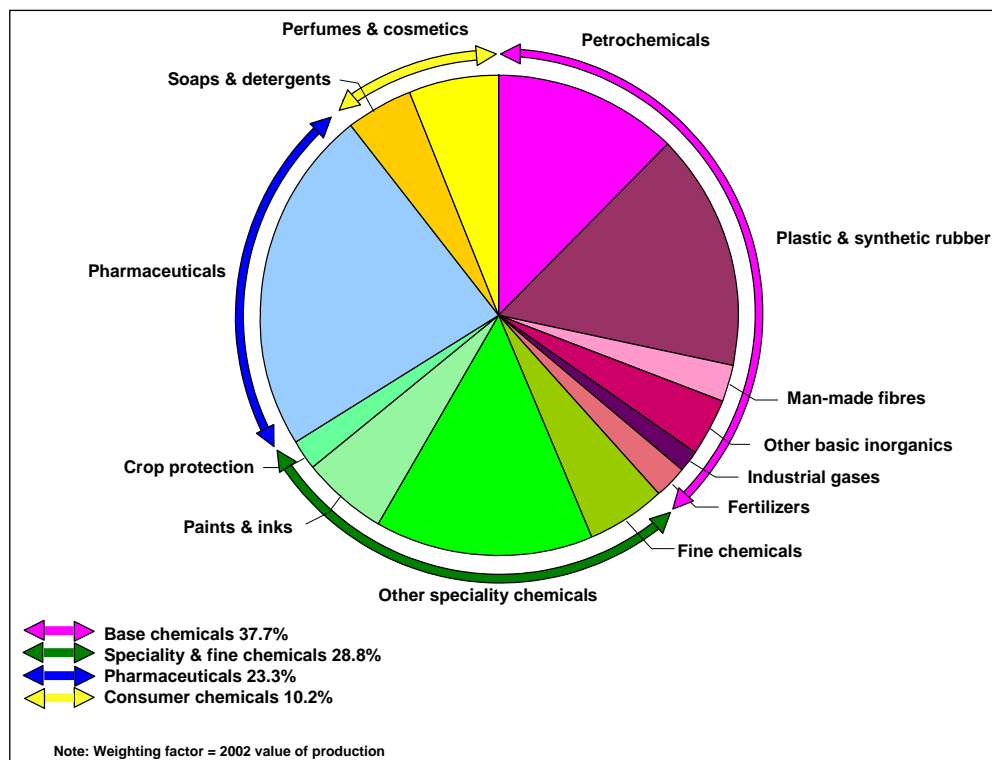


Figure 1.4: Sectoral breakdown of EU chemical industry sales

### [9, CEFIC, 2004]

The analysis of the number of enterprises, value added, and employment in the EU indicates that even though the number of large enterprises (500 + employees) is limited, only 2 % of the total number of enterprises, added value and employment in large enterprises dominates in this group (approx. 55 % value added and 54 % employment).

When analysing the 30 top chemical companies in the world (in terms of 2002 sales), it can be seen that as many as 15 companies headquartered in the EU are present on the list (with the total sales of EUR 194000 million, and with the share of the total world chemical sales of 15 %). This reflects that larger chemical companies, operated in integrated industrial complexes, utilise the economy of scale in their plants.

As given in Table 1.1, out of the 30 top chemical companies in the world, the largest EU headquartered companies in terms of 2002 worldwide sales are:

EU-15 ranking list	Worldwide ranking list	EU-15 headquartered chemical company	2002 worldwide sales (in EUR million)
1	1	BASF	32216
2	2	Bayer	29624
3	6	Atofina	19672
4	8	Akzo Nobel	14002
5	9	BP	13236
6	10	Shell	12160
7	11	Degussa	11765
8	13	ICI	9740
9	17	Linde	8726
10	22	Solvay	7918
11	23	Air Liquide	7900
12	24	Merck KgaA	7473
13	28	DSM	6665
14	29	Rhodia	6617
15	30	Basell	6500

**Table 1.1: List of the 15 largest EU-15 chemical companies, ranked in the worldwide scale [9, CEFIC, 2004]**

The above list of the 15 largest EU-15 chemical companies, ranked in the worldwide scale, illustrates the very great industrial potential of the EU chemical industry sector. Indeed, the three largest top US based companies (Dow Chemical, Du Pont, and Exxon Mobil) are smaller than EU headquartered BASF and Bayer and larger only than Atofina (third largest company in the EU), ranked sixth on the list of the 30 top chemical companies in the world.

#### 1.1.1.2 International trade

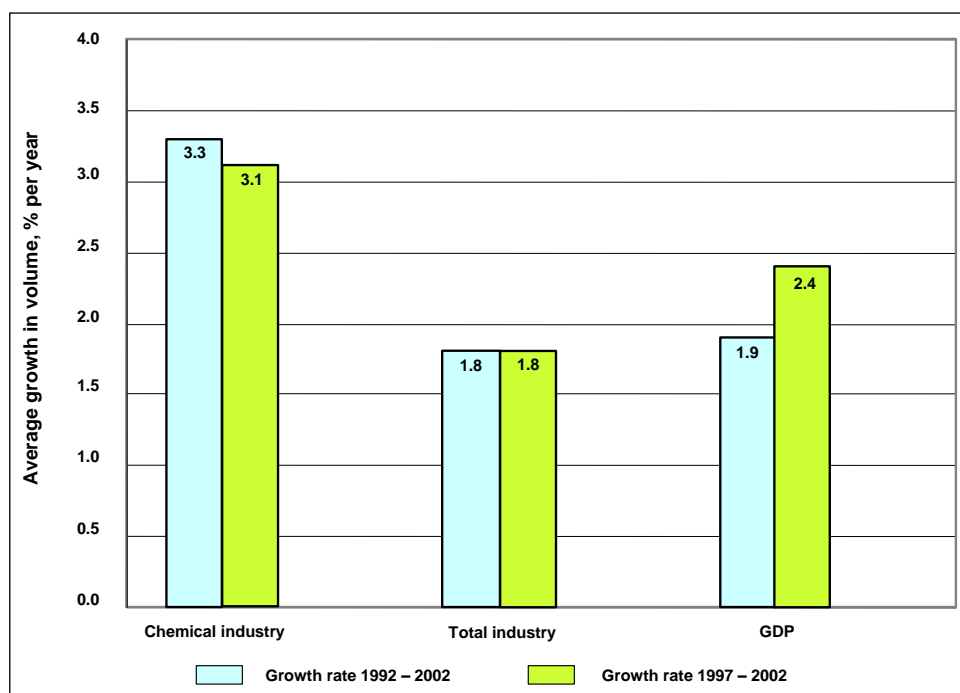
The estimated 2002 regional shares in world trade in chemicals illustrate the EU leadership in the world scale, the EU share in world exports amounting to 55.3 % and the share in imports 45.6 %. These shares are over three times larger than those for North America and six times larger than those for the rest of Europe.

The EU chemicals trade balance 2002 between extra-EU exports and extra-EU imports (intra-EU trade excluded) amounted to EUR 70000 million.

#### 1.1.1.3 Growth of the chemical industry

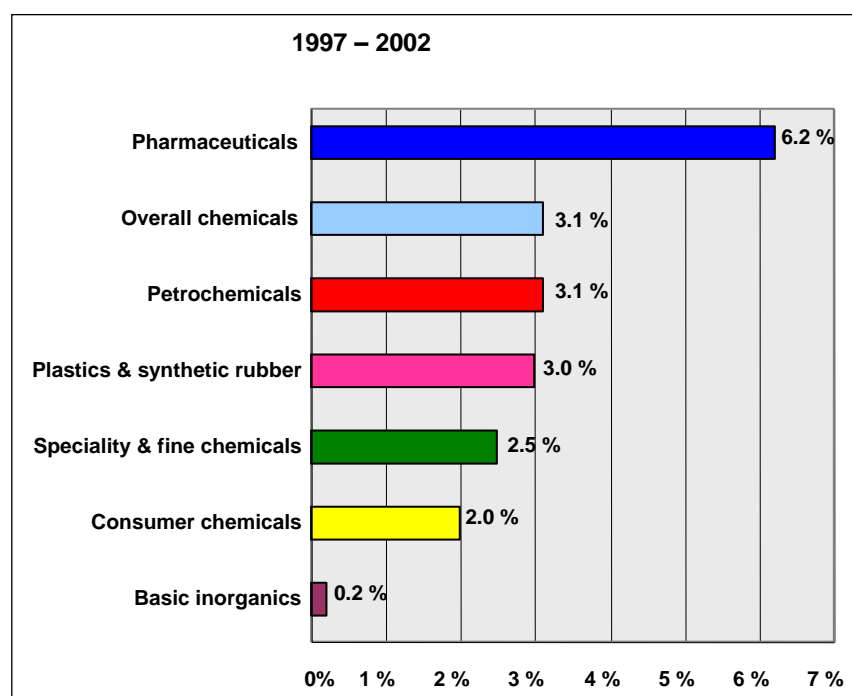
Average growth rates 1992 – 2002 (in terms of value, % per year), respectively of EU chemical production (4.7 %), exports (11.4 %) and imports (10.1 %), are the confirmation of the strength of the chemical industry sector in the European Union.

This is seen in Figure 1.5, when comparing average growth rates 1992 – 2002 in production volume of the chemical industry (3.3 %), with total industry (1.8 %) and GDP (1.9 %).



**Figure 1.5: Growth of EU chemical production, total industry and GDP**  
[9, CEFIC, 2004]

When production growth 1997 – 2002 of the EU chemical industry (3.1 %) is compared by sector, the pharmaceuticals sector is the leader (6.2 %), specialty and fine chemicals (2.5 %), consumer chemicals (2 %), while the production growth of the basic inorganics sector is the least dynamic (0.2 %). The sectoral breakdown of production growth 1997 – 2002 of the EU chemical industry is given in Figure 1.6 below.



**Figure 1.6: Production growth of the EU-15 chemical industry by sector**  
[9, CEFIC, 2004]

When the international growth rate 1997 – 2002 comparison of production is analysed against the growth rate of the total industry, the Netherlands, United Kingdom and Belgium are the leaders, as they are characterised by the highest gaps between these growth rates.

International comparison of production growth of the chemical industry between 1992 – 2002 gives the following values of average growth per year: EU (3.3 %), US (2 %), and Japan (1.4 %).

### 1.1.1.4 Costs and prices

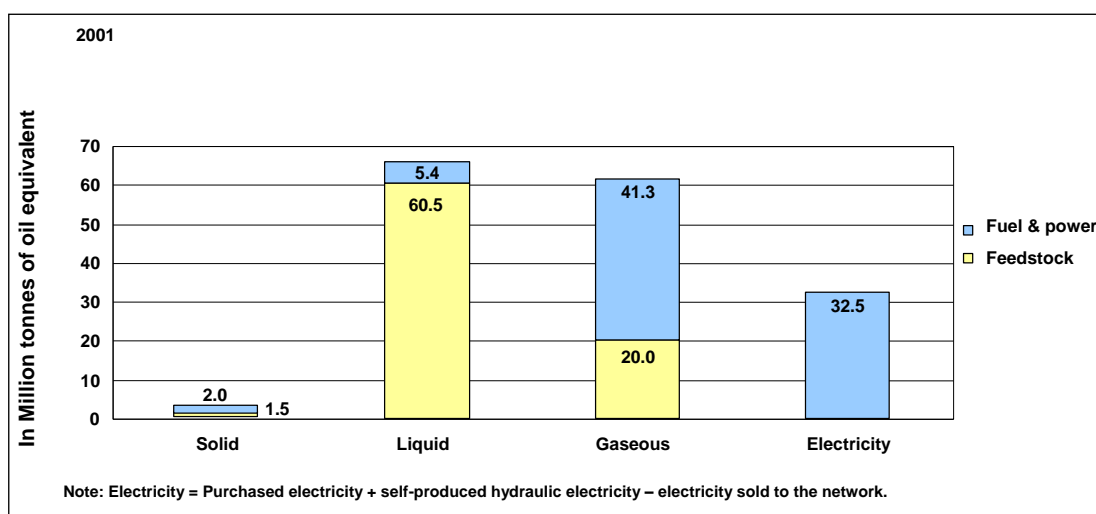
The cost structure of the EU chemical industry is illustrated in detail in [9, CEFIC, 2004].

As compared to the growth of overall consumer prices for the EU in the period 1990 – 2002, which raised up to 140, chemicals producer prices raised only up to 111 (1990 = 100).

In turn, when comparing labour cost per employee and productivity in the EU chemical industry for the period 1990 – 2002 (1990 = 100), the labour cost index has grown to 164, and that of productivity up to 160, thus keeping the unit labour cost index at a level of 103.

### 1.1.1.5 Energy

The EU chemical industry energy consumption by source is illustrated in Figure 1.7.



**Figure 1.7: EU chemical industry energy consumption by source**  
[9, CEFIC, 2004]

Liquid sources of energy (followed by gaseous sources) are mostly used as feedstock in the EU chemical industry sector, while gaseous sources of energy and electricity are major sources of fuel and power.

Energy efficiency in the EU chemical industry for the years 1975 – 2001 is given in Figure 1.8. The peak oil price in 1980 (index 1980 = 100) is taken as a basis for the comparison of energy efficiency (understood here as energy consumption per unit of production).

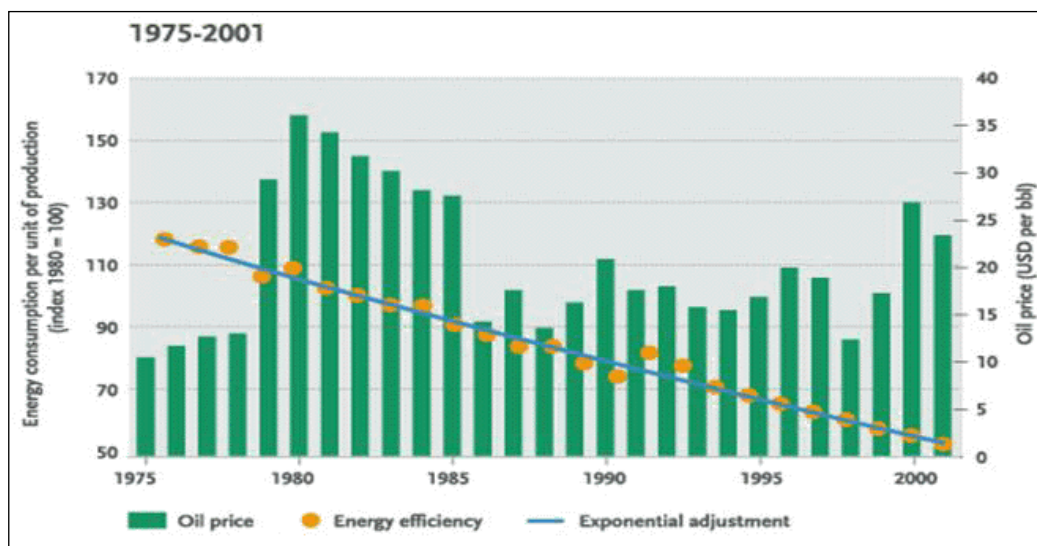


Figure 1.8: Energy efficiency in the EU chemical industry [9, CEFIC, 2004]

The progress made in the EU chemical industry in more efficient use of energy would not have been possible without making the necessary investments to achieve these results.

#### 1.1.1.6 Employment

When comparing the production and employment indexes of 1990 (index 1990 = 100), with those of 2002 (144 for production and 84 for employment), one can estimate the progress made in the EU chemical industry in the increase of productivity and rationalisation of employment.

This progress is also prompted by relatively high personnel costs in the EU chemical industry - on average much higher than those in other manufacturing sectors.

#### 1.1.1.7 Investment and R&D

In the period 1992 – 2002, the EU chemical industry spent on average approx. EUR 20000 - 25000 million of capital per year. Investment/sales ratio in 1992 reached 6.5 %, and in 2002 (with the investment of EUR 25000 million), was still as high as 5 %. In turn, chemical industry R&D expenditure in relation to sales is illustrated in Figure 1.9.

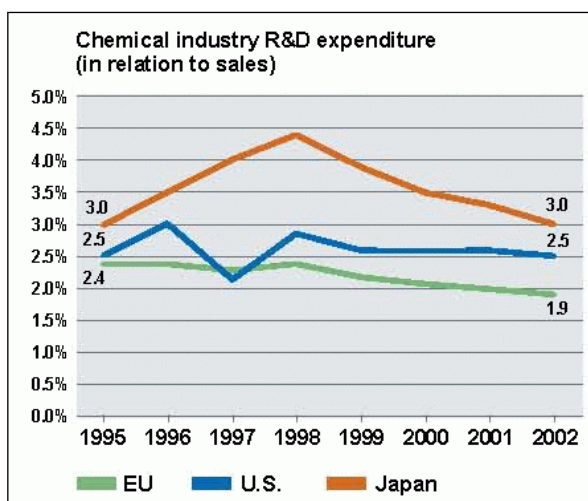


Figure 1.9: EU's chemical industry R&D expenditure

[103, CEFIC, 2004]

Research and development spending by the chemical sector in the EU, amounting to 2.4 % in 1995 and 1.9 % in 2002, compares unfavourably with other regions in this period (Japan 3.0 % and the US 2.5 %). At the same time, the number of students graduating in chemical related disciplines in Europe was decreasing quickly [103, CEFIC, 2004].

### 1.1.1.8 Sustainable development

Four key indicators of sustainable development in the EU chemical industry sector are shown below:

1. CO<sub>2</sub> emissions, energy consumption and production, given in Figure 1.10.

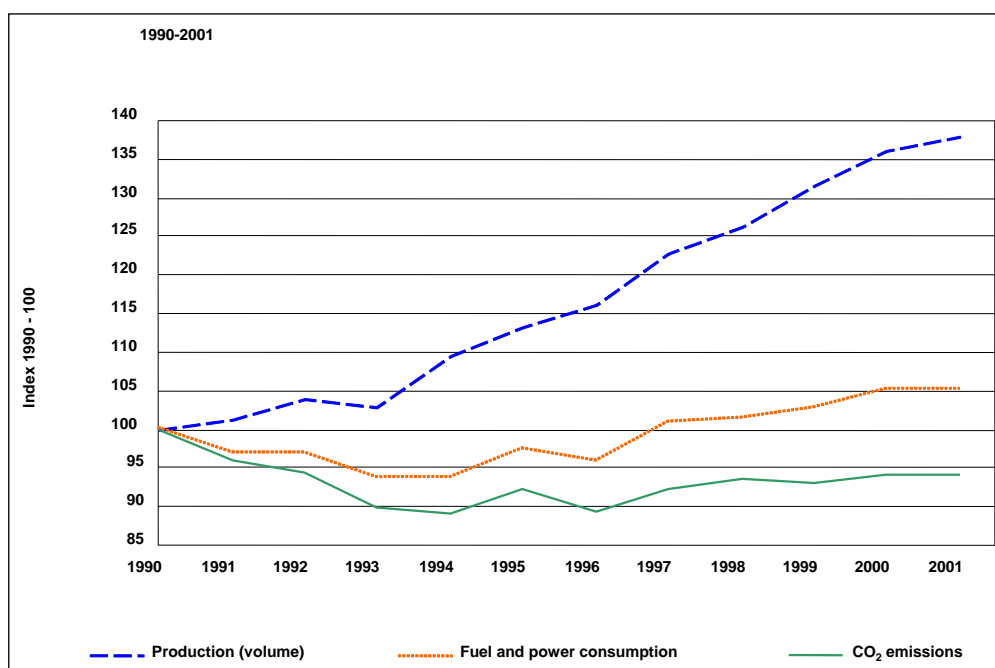


Figure 1.10: CO<sub>2</sub> emissions, energy consumption and production from the EU chemical industry [9, CEFIC, 2004]

2. CO<sub>2</sub> emissions per unit of energy consumption and per unit of production, given in Figure 1.11.

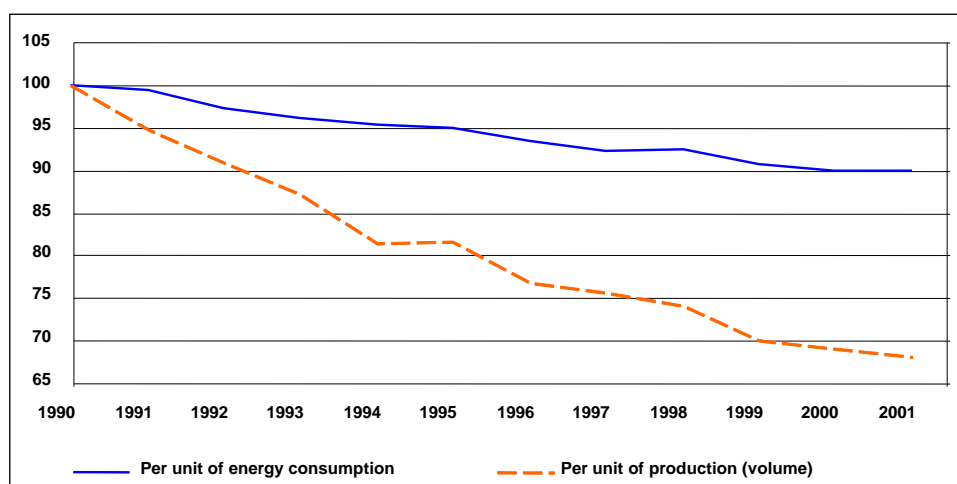


Figure 1.11: Specific CO<sub>2</sub> emissions figures from EU chemical industry



[9, CEFIC, 2004]

3. Greenhouse gas emissions targets for 2010 are illustrated in Figure 1.12.

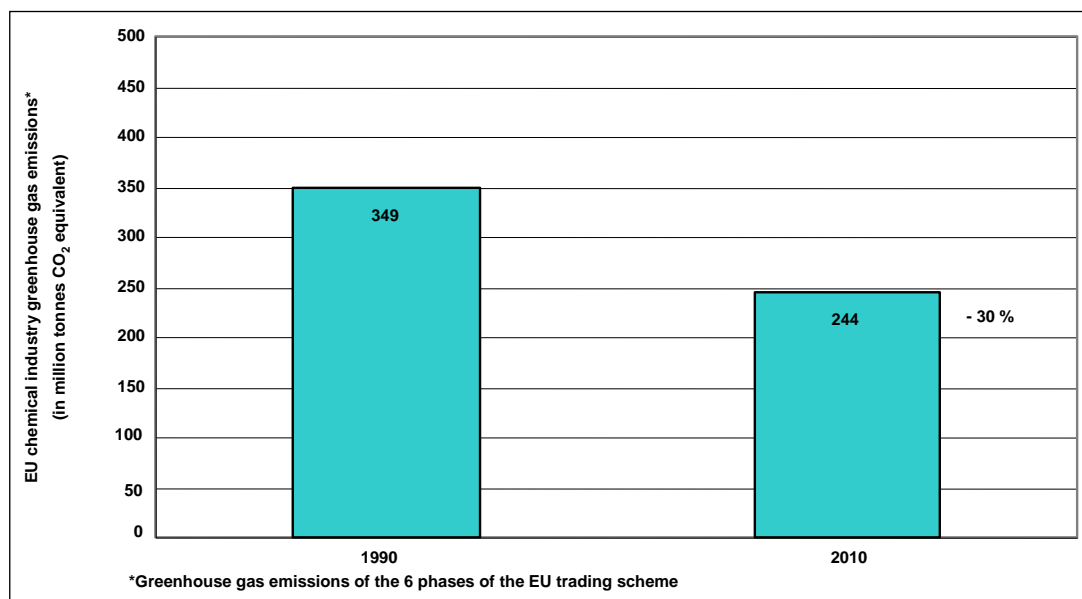


Figure 1.12: Greenhouse gas emissions from the EU chemical industry [9, CEFIC, 2004]

4. Emissions to water and air, and performance in 2001 are given in Figure 1.13.

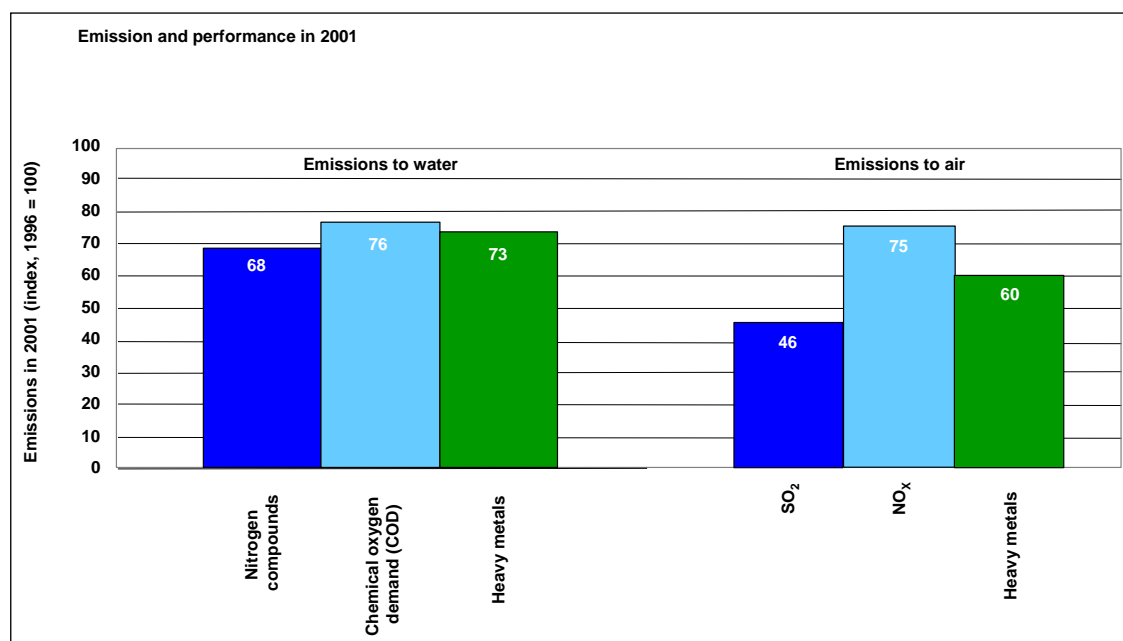


Figure 1.13: Emissions and performance from the EU chemical industry [9, CEFIC, 2004]

### 1.1.2 Inorganic compounds

The definition of 'inorganic' in most recognised dictionaries, formally describes 'inorganic' as relating to or denoting chemical compounds that do not contain carbon. However, this strict definition is not to be applied in this document, as there are many common inorganic chemical compounds containing carbon and several of them are included in this document, for example:

- carbon black (C)
- calcium carbide ( $\text{CaC}_2$ )
- calcium carbonate ( $\text{CaCO}_3$ )
- carbon disulphide ( $\text{CS}_2$ )
- silicon carbide ( $\text{SiC}$ )
- soda ash ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )
- sodium bicarbonate ( $\text{NaHCO}_3$ )
- sodium percarbonate ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}_2$ ).

A short description of inorganic compounds is given in Annex 1 – Basic classes of inorganic compounds [27, N.L. Glinka, 1981], focusing in particular on inorganic acids and salts derived from them, that are most characteristic for the LVIC-S industry (refer also to the Glossary of terms and abbreviations). The information included below completes this short description.

The field of industrial chemistry is broadly subdivided into inorganic and organic chemistry. Inorganic chemistry deals with all elements of the periodic table; organic chemistry is restricted to the element carbon in its association with a limited number of other elements.

It should be noted, that despite the limited number of elements involved in organic chemistry, there were about 16 million known organic compounds as opposed to only 1 – 2 million inorganic compounds at the end of 1996.

The natural sources for the industrial manufacture of inorganic products are numerous, ranging from air and water via sulphur, phosphates, mineral salts, metal oxides, and various inorganic ores. As opposed to the diversified inorganic raw materials base, the manufacturing of inorganic chemicals usually requires a few steps of operations, whereas productions of organic chemicals are often multi-step operations [71, CITEPA, 1997], [13, EIPPCB, 2000].

### 1.1.3 Characteristics of the LVIC-S industry

The following 11 points are the most typical characteristics of the LVIC-S industry:

1. Medium to large levels of installed capacities and substantial production outlets of commodity products from the plant, ranging from the capacities of approximately 5 kt up to 500 kt per year in one plant.

Example: the production of soda ash by the Solvay process route – typical capacity of some 500 kt per year, ranging from 160 kt up to 1200 kt per year.

2. In the majority of cases, with some exceptions, mature processes and older installations with a limited possibility for changes in well known processes, still however have some degree of freedom for changes in unit operations (e.g. crystallisation, filtration, drying) applied and used for environmental protection (e.g. dedusting).

Example: production processes of inorganic solid chemical compounds and salts.

3. Capital intensity, highly subject to the economies of scale, both in terms of specific investment for a given inorganic product and for an LVIC-S production complex.

Example: the production of titanium dioxide by the sulphate and chloride routes.

4. High energy requirements for certain products, and relatively high energy requirements at the site, involving a supply of energy from the associated power plant.

Example: production of calcium carbide.

5. Substantial infrastructure involved in a typical inorganic chemical complex comprising: energy supply; raw materials supply; quality (physical properties and chemical purity) check and preparation; inorganic chemical synthesis processes; purification of products; storage and handling of products; as well as environmental protection and waste disposal units – see Figure 1.14.

Example: an inorganic chemical complex for the production of pure phosphoric acid, feed phosphates and sodium tripolyphosphate for detergent-grade phosphates.

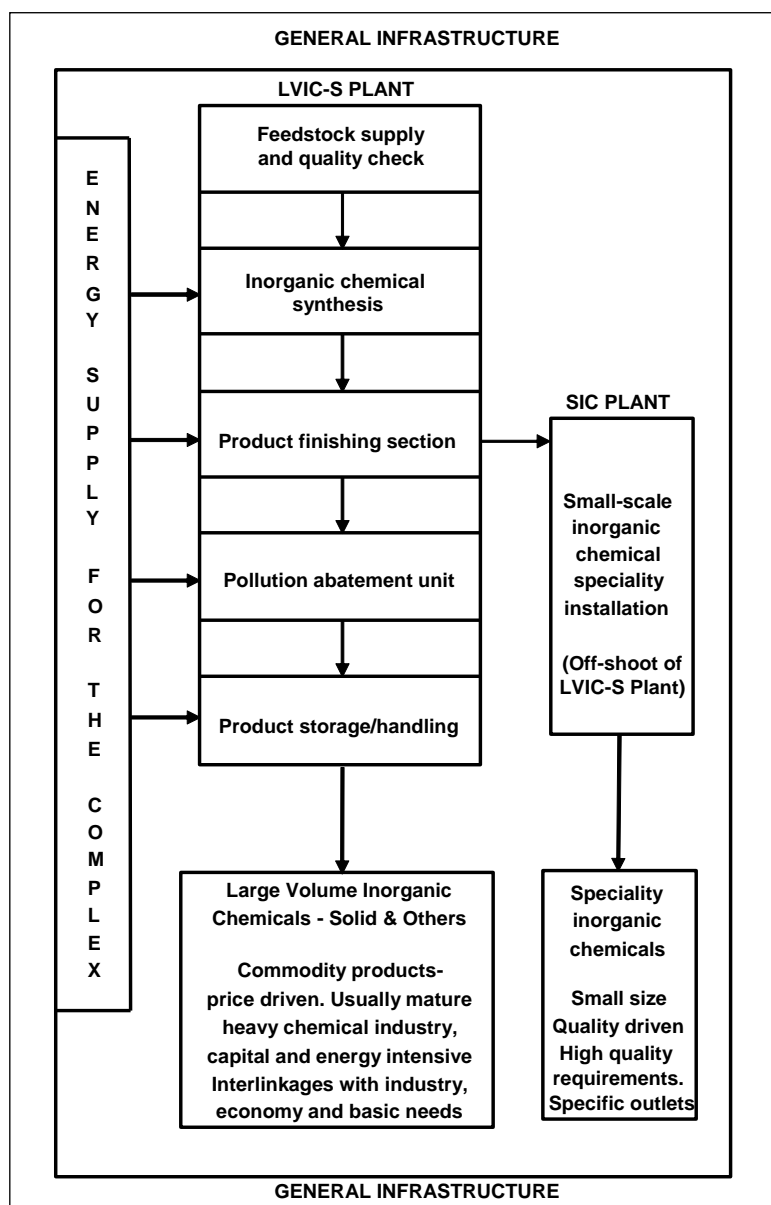


Figure 1.14: Inorganic chemical complex with a boundary between LVIC-S and SIC plants  
Based on [6, CEFIC, 2002]

6. Diversified chains of production processes used jointly in integrated inorganic chemical complexes, thus allowing an heterogeneity of products and viability of production which is highly dependent on an integrated approach and economic outlets for co- and by-products to be obtained.

Example: integrated soda ash complex leading to soda family products, as illustrated in Figure 1.15.

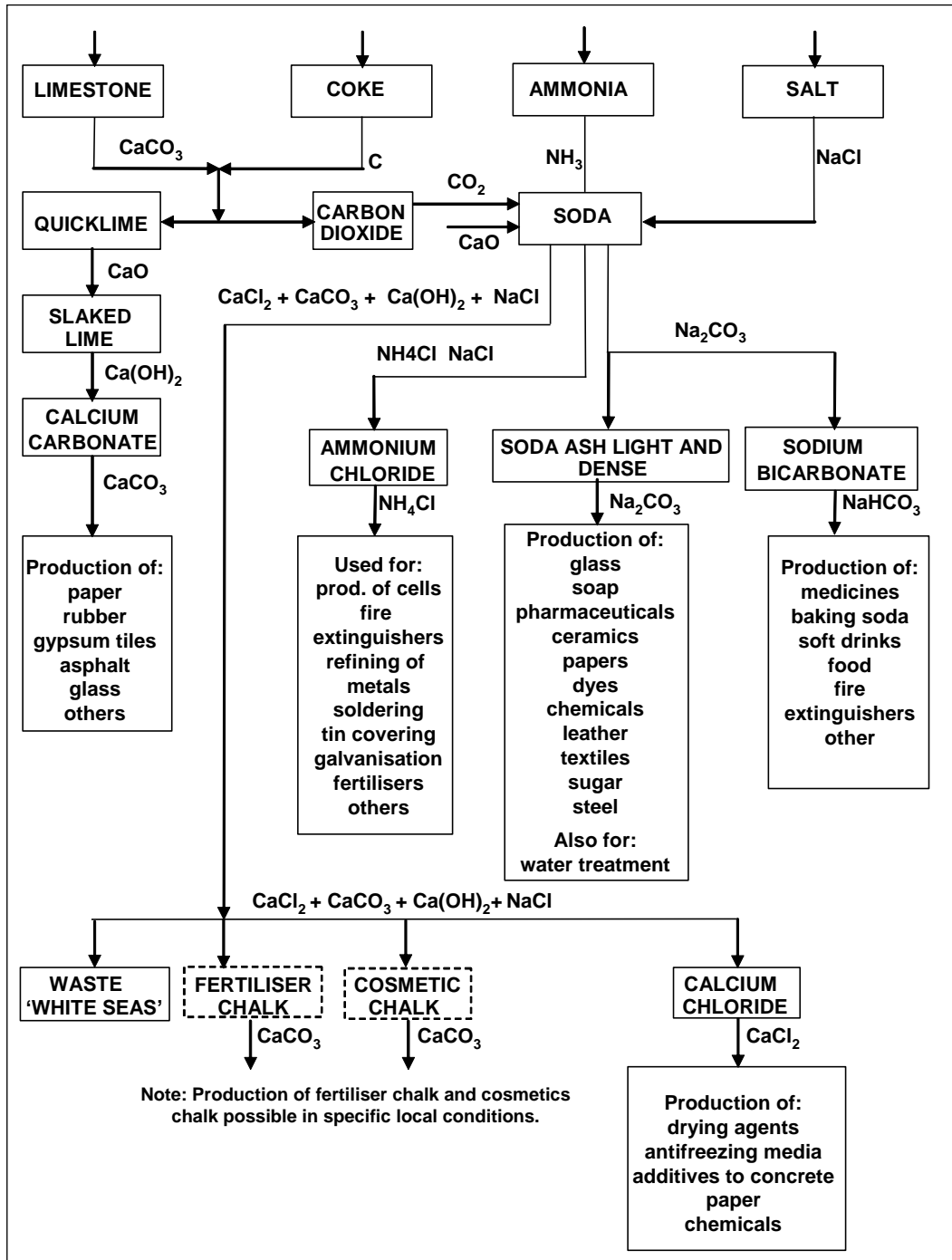
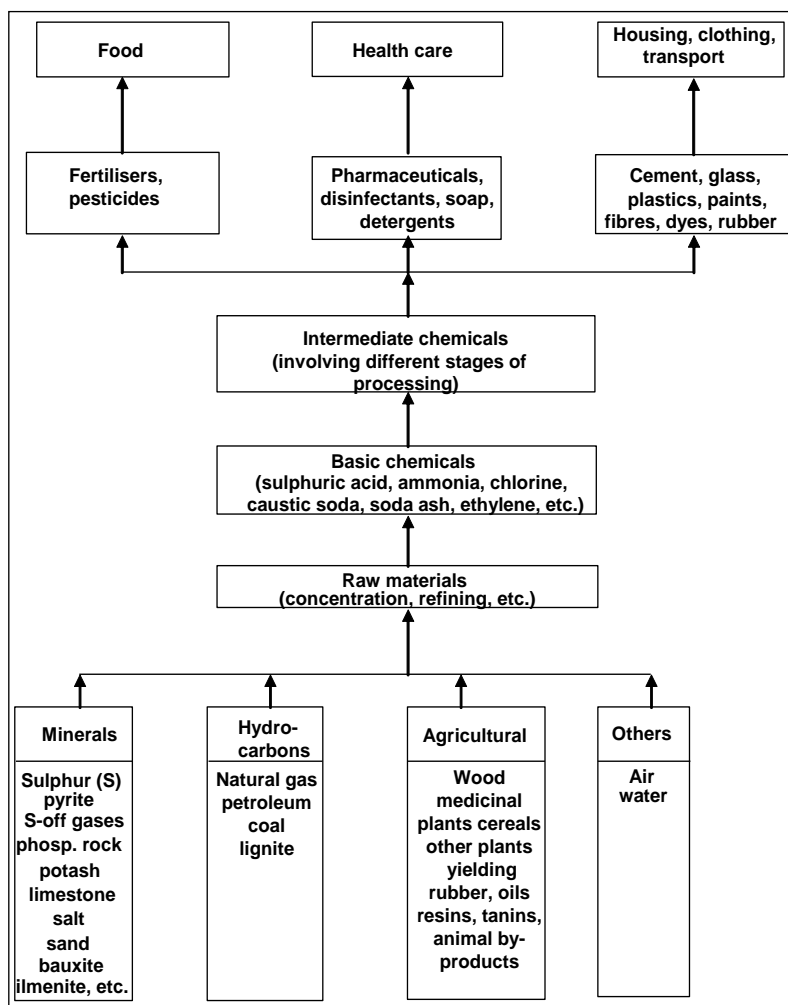


Figure 1.15: Integrated soda ash complex leading to soda family products  
Based on [82, UNIDO, 1988]

7. Close upstream linkages of large volume inorganic chemicals to inorganic ores and basic inorganic raw materials, and downstream interlinkages to chemical industries and other sectors of the economy – see Figure 1.16.



**Figure 1.16: Interlinkage of chemical process industries with basic needs**  
Based on [28, UNIDO, 1982]

8. It should be noted that some of the criteria characteristic to the chemical industry sector such as: alternative processes and alternative feedstock for the production of the same product (e.g. carbon black, aluminium fluoride), as well as complex technology involving multistage processing (e.g. titanium dioxide), in several cases also apply to the LVIC-S industry.
9. Other characteristics of the LVIC-S industry include, but are not limited to, the following features:
  - high purity of raw materials is of primary importance to attain the required purity of the final product and reduce possible emissions. This needs to be achieved by an integrated approach to the chain of steps involved in ore mining, beneficiation and pretreatment, before the raw materials are used in the LVIC-S industry
  - many reactions take place at high temperatures, in several cases above 800 °C and in a few cases more than 2000 °C (e.g. calcium carbide, silicon carbide) often with carbon (e.g. coal, coke, charcoal) being used as a reducing agent
  - many LVIC-S products are obtained by their crystallisation from an aqueous solution and with subsequent drying to remove the free and/or combined water (e.g. sodium bicarbonate, calcium chloride, precipitated calcium carbonate)
  - the LVIC-S plants are typically equipped with the storage and handling systems of solid substances. Although miscellaneous techniques are used, the potential for dust emissions is common.

10. One of the distinct characteristics of LVIC-S plants is their linkage to SIC installations. Small scale SIC installations are often offshoots of LVIC-S plants, the boundary being usually located in the product purification section of an LVIC-S installation, with the shares of final products typically well over 95 % for large volume inorganic commodity products and much below 5 % for speciality inorganic products – see Figure 1.14 above.

Additional criteria for the selection between the LVIC and SIC industries are given below in Table 1.2:

Criterion	LVIC	SIC
Volume*	Usually high	Usually low
Size of investment	Very high	Medium
Product description	Formula	Formula + effect, purity, formulation
Product differentiation from competition	Not usually	Yes – often the speciality is sold on performance
Applications	Often large number of applications or very high volume applications	Often only a few applications or highly specialised
Driver	Price	Quality
Raw material	Often a mineral	Often a chemical to be reprocessed and refined
R&D	To improve the economics of the process	To create new tailored applications
Integration	Vertical, possibly with the source of mineral	Often on an LVIC site as a complementary production
Which department of the customer makes the buying decision	The purchasing department	The technical/production staff

\* UBA: suggested 100 kt limit

**Table 1.2: Criteria for the selection between the LVIC and SIC industries [98, CEFIC, 2003]**

11. Finally, it should be stressed that the overall energy efficiency in the integrated inorganic chemical complex depends not only on the efficiency of chemical processes used, but also (and in several cases predominantly) on the energy efficiency in the associated power plant at the site.

Increased energy efficiency in the integrated inorganic chemical complex is particularly relevant to the cogeneration of heat and power in CHP systems, as stems from the Council Directive 2004/8/EC of 11 February 2004 on the promotion of cogeneration based on a useful heat demand in the internal energy market [86, The Council of the EU, 2004]. Refer also to Section 1.4.3 below.

### 1.1.4 Cornerstone and selected illustrative products in the scope of this document

As mentioned in the Scope section, the list of chemicals included in this document embraces five cornerstone and 17 selected illustrative products (groups of products) addressed at a lesser level of detail.

The scale of production in the LVIC-S industry, including the distribution of cornerstone plants across the EU, is illustrated in Section 1.1.5.

#### 1.1.4.1 Main affiliations between compounds within the LVIC-S industry

A few ores and natural substances are precursors of a large variety of LVIC-S compounds. For example:

Phosphate rock	Sodium phosphates (e.g. detergent phosphates) Food and feed phosphates
Sodium chloride	Sodium chlorate, Sodium sulphates
Sodium chloride Limestone	Sodium bicarbonate Soda ash Calcium chloride
Sand	Sodium silicate Silicon carbide

Aluminium oxide and hydroxide produced directly from bauxite are the precursors of most aluminium LVIC-S derivatives (e.g. aluminium fluoride, aluminium sulphate).

Conversely, some ores and natural substances are essentially used to manufacture only one LVIC-S product. For example:

Ilmenite	Titanium dioxide
Borax	Sodium perborate

#### 1.1.4.2 Main uses

A few products only find application in goods directly sold to the public. Typically, most of the LVIC-S compounds have industrial applications only, essentially as:

- primary raw materials for products of the same family (e.g. soda ash, feedstock for sodium silicate production)
- primary raw materials for producing other chemicals (e.g. zinc sulphate for producing the pigment called lithopone)
- primary raw materials for other industrial sectors (e.g. titanium dioxide for paper mills)
- primary raw materials to formulate consumer goods (zeolites for producing detergents).

#### 1.1.4.3 Economic aspects

Even though the LVIC-S industry is one of the pillars of several dynamically developing European chemical industry sectors, it is also characterised by the lowest production growth: 0.2 % for basic inorganic sector in 1997 – 2002, as compared to the production growth of the EU chemical industry sector totalling to 3.1 % [9, CEFIC, 2004].

A number of LVIC-S compounds, including nearly all LVIC-S cornerstones, are basic commodity products and intermediates, in most cases traded on a worldwide basis, and therefore being subject to international pricing and competition [6, CEFIC, 2002].

Their main raw materials are also large volume and traded worldwide. As a consequence, to utilise the economy of scale in the manufacturing processes, production units usually tend to be very large, and fully automated, with high investment cost and highly skilled operators.

Stemming from the above, the following major economic constraints and enhancements are reported for the LVIC-S industry [6, CEFIC, 2002]:

- like for other commodity organic or inorganic products, international prices are subject to wide variations (up to EUR 2 per kg in the case of TiO<sub>2</sub> products). However, a typical price level of an LVIC-S product is EUR 0.2 per kg and the variable costs (raw material, energy and other utilities) usually represent 60 to 80 % of the product's factory gate price. This makes investment into a new plant somewhat unattractive because of low potential return on investment (ROI) [6, CEFIC, 2002]
- investment in an inorganic chemical plant is, however, very high and the plants are usually designed for a long life and are not renewed in the short term. Investment costs are often in the EUR 200 to 800 million range for a standard world scale new grassroot LVIC-S plant. Since there are very few new plants and inorganic chemical complexes in Europe, the existing plants have to be revamped to keep pace with technical progress and environmental standards
- this, in turn, raises the initial investment by above 10 – 20 %, which some plants cannot afford. As a result, plant closures have taken place
- but, in turn, market niches also exist for some special grade LVIC-S products, since their technical and economic aspects differ greatly from those of commodities (more sophisticated production processes, tighter selection of feedstock, smaller production volumes, higher and less fluctuating market prices, etc.). Typical examples are sodium bicarbonate (refer to Chapter 2), speciality carbon blacks (refer to Chapter 4) or precipitated calcium carbonate (refer to Section 7.12), where special grades have been developed for specific applications [6, CEFIC, 2002].

### 1.1.5 Production scale in the European LVIC-S industry

For a majority of compounds within the LVIC-S industry, the current tendency is to reduce the number of production sites rather than increase global European capacity and invest into new production units. This tendency is broadly concurrent with the most characteristic features of the EU chemical industry illustrated above [9, CEFIC, 2004].

The illustration of the scale of production in the LVIC-S industry is mainly based on available information relevant to the cornerstone processes within the EU-15 area, included in Chapters 2 through to 6 of this document. When available, information concerning the LVIC-S industry in the new Member States has been included as well – see Figure 1.17.

#### 1.1.5.1 Soda ash

There are 14 plants in nine of the EU-25 Member States producing soda ash based on the Solvay process, with a total capacity of 7725 kt per year, which represents approximately 18 % of world ash capacities [33, CEFIC-ESAPA, 2004].

The range of capacities per plant vary from 160 to 1020 kt per year, i.e. approximately from 440 to 2800 tonnes per day (assumed onstream factor of 360 operational days per year).

#### 1.1.5.2 Titanium dioxide

The present EU-25 (plus Norway) TiO<sub>2</sub> production capacities, amounting to 1488 kt per year, are split approximately as 69 % for the sulphate process (1023 kt per year) and 31 % for the chloride process (465 kt per year), and represent roughly 37 % of the world's TiO<sub>2</sub> capacities [20, CEFIC-TDMA, 2004], [13, EIPPCB, 2000].

There are 11 EU-25 Member States (plus Norway) producing titanium dioxide in 20 plants located across the EU-25 (plus Norway), and from this plants five are based on the chloride and 15 plants on the sulphate titanium dioxide process route.



The range of capacities per plant in the chloride process route vary from 55 to 150 kt per year, i.e. approximately, from 180 to 500 tonnes per day (an on stream factor of 300 operational days per year has been assumed here for illustration). The range of capacities per plant in the sulphate process route vary from 30 to 130 kt per year, i.e. approx. from 100 to 430 tonnes per day.

#### 1.1.5.3 Carbon black

There are 12 Member States producing carbon black in 22 plants located across the EU-25, with a total capacity of 1675 kt per year, which represents approximately 21 % of the world's carbon black capacities [47, InfoMil, 2002], [13, EIPPCB, 2000]. The range of capacities per plant vary from 10 to 122 kt per year and, approximately, from 35 to 400 tonnes per day.

#### 1.1.5.4 Synthetic amorphous silica

There are eight Member States producing synthetic amorphous silica in 18 plants located across the EU-15. Data from 2002 report a combined capacity of 392 kt per year, which represented approximately 30 % of world synthetic amorphous silica capacities [49, CEFIC-ASASP, 2002]. Out of these 18 plants, there are six plants producing pyrogenic silica (in total 72 kt per year), 10 plants producing precipitated silica (286 kt per year) and two plants producing silica gel (34 kt per year).

However, data from 2006 report a combined capacity of 620 kt per year, which still represents approximately 30 % of the world synthetic amorphous silica capacities, and a range of capacities of 12 – 100 kt per year.

No information is currently available for the new Member States, and therefore no data relevant to the EU-25 area are given (refer to Chapter 5; see also Figure 1.17).

#### 1.1.5.5 Inorganic phosphates

The world share for industrial inorganic phosphates (i.e. sodium, calcium, potassium and ammonium phosphates) in western Europe is 48 %.

##### 1.1.5.5.1 Detergent phosphates

There is currently six plants producing sodium tripolyphosphate (STPP) operated in four Member States in the EU-15 with the total capacity estimated at 655 kt per year. The range of capacities per plant vary from 30 to 165 kt per year, i.e. from 100 to 550 tonnes per day.

No information on detergent phosphates is currently available for the new Member States (refer to Chapter 6; see also Figure 1.17).

#### 1.1.5.6 Production potential of the LVIC-S industry in the EU-25

Even though the LVIC-S industry is one of the least dynamically developing segments of the EU chemical industry sector (refer to Section 1.1.1.3) [9, CEFIC, 2004], it is characterised by quite an important production potential, and is one of the important pillars of the chemical industry sector, allowing for more dynamic development of several other chemical industry sectors and other sectors of the EU economy.

In order to illustrate the production potential in the European LVIC-S industry in a synthetic way, in Table 1.3 below gives recent approximate combined production capacities in the EU-15 (plus Norway). Where possible, the capacities relating to the LVIC-S cornerstone products in the EU-25 are also given, as follows:

LVIC-S cornerstone products (million tonnes per year)	Soda ash – (Solvay Process)	Titanium dioxide (2 routes)	Carbon black	Synthetic amorphous silica	Detergent phosphates (STPP)
<b>EU-15 capacity</b>	<b>6.6</b>	<b>1.4</b>	<b>1.5</b>	<b>0.4</b>	<b>0.7</b>
<b>New Member States <sup>(*)</sup></b>	1.1	0.1	0.2	???	???
<b>EU-25 capacity</b>	<b>7.7</b>	<b>1.5</b>	<b>1.7</b>	<b>0.4?</b>	<b>0.7?</b>
<sup>(*)</sup> No data available at present on LVIC-S cornerstone synthetic amorphous silica and detergent phosphates plants in the new Member States of the EU-25.					

**Table 1.3: Capacities of LVIC-S cornerstone products in the EU** [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [20, CEFIC-TDMA, 2004], [47, InfoMil, 2002], [49, CEFIC-ASASP, 2002], [92, EU DG Environment, 2002], and [85, EIPPCB, 2004-2005]

### 1.1.5.7 Distribution of the LVIC-S plants in the EU-25

Figure 1.17 below indicates the concentration of the LVIC-S industry in the EU addressed at the cornerstone level in this document. At least 80 LVIC-S cornerstone plants have been identified on the EU-25 scale (including Norway with one TiO<sub>2</sub> plant).

For the reasons of clarity, Figure 1.17 does not include the 20 feed phosphate plants which were formerly defined at the ‘selected illustrative’ LVIC-S plants level. They are included jointly with detergent phosphates, at the ‘cornerstone’ level – refer to Chapter 6.

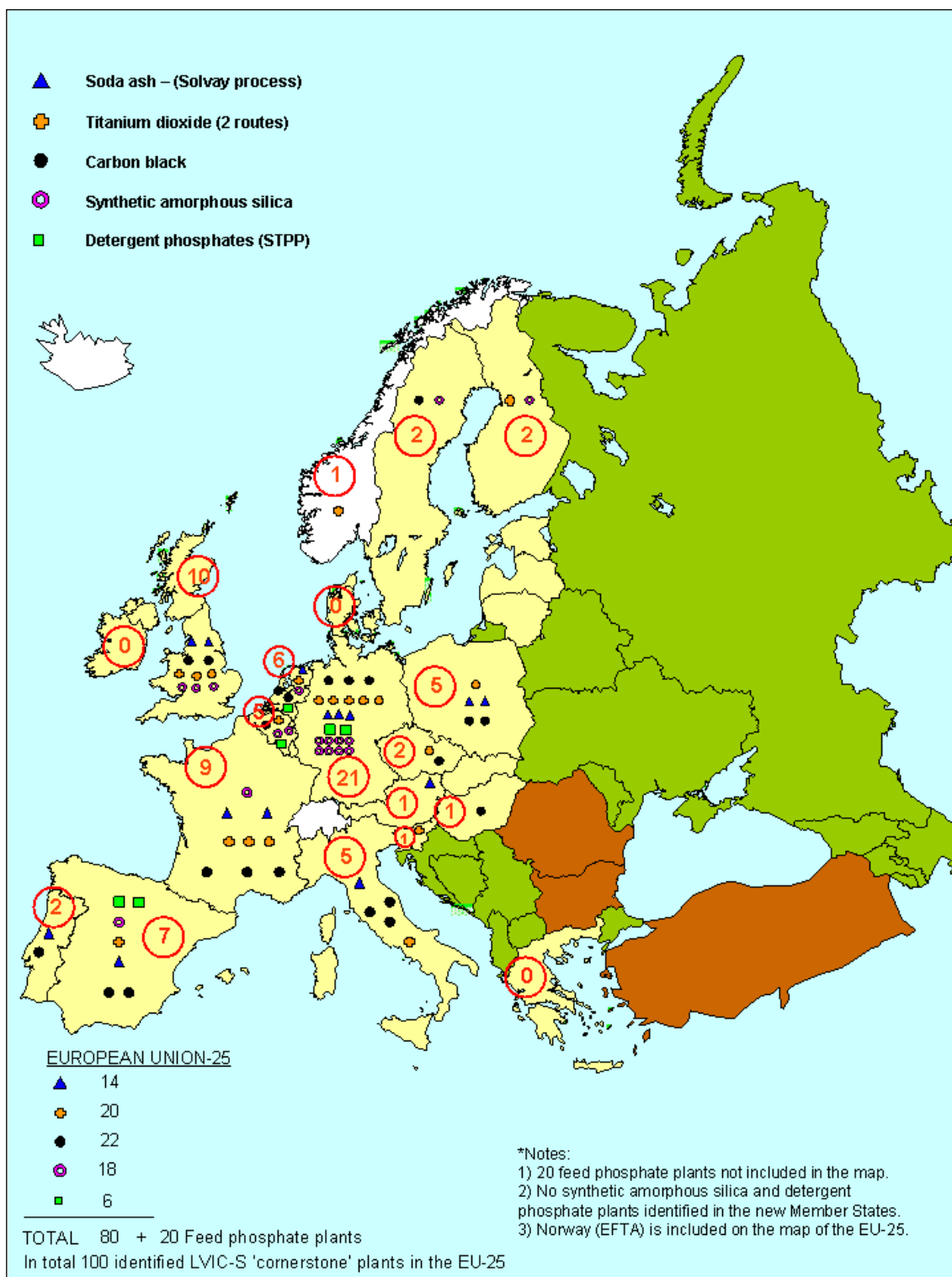
Out of the total of 80 LVIC-S cornerstone plants identified (but with feed phosphate plants included, there is a total of 100 cornerstone plants), 21 plants are located in Germany, ten plants in the United Kingdom, nine plants in France, seven plants in Spain, six plants in the Netherlands, and five cornerstone plants respectively in Belgium, Italy and Poland. Austria, the Czech Republic, Finland, Hungary, Norway, Portugal, Slovenia and Sweden each have less than five cornerstone plants. Denmark, Greece, Ireland, and Luxembourg are not represented at the LVIC-S industry cornerstone level.

The identified cornerstone plants are characterised by quite a broad range of capacities, from the smallest carbon black plant with a capacity of 10 kt per year to the largest soda ash plant with a capacity of 1000 kt per year.

In addition, over 300 installations are reported to exist in the EU-25 for the production of the selected illustrative LVIC-S products, of these the most numerous are precipitated calcium carbonate plants (refer to Section 7.12).

Even though plants relating to selected illustrative LVIC-S products have not been included in the map, Figure 1.17 is a clear indication of the potential of the LVIC-S industry in the EU-15, and broadly also on the EU-25 scale.

When adding over 300 plants manufacturing selected illustrative LVIC-S products to the above list of 80 LVIC-S cornerstone plants, it can be assumed that approximately as many as 400 installations, with a very broad range of capacities and using many varied production processes, can be associated with the LVIC-S industry in the EU-25.



**Figure 1.17: Distribution of LVIC-S cornerstone plants across the EU-25**  
 [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [20, CEFIC-TDMA, 2004], [47, InfoMil, 2002], [49, CEFIC-ASASP, 2002], [92, EU DG Environment, 2002], [85, EIPPCB, 2004-2005]

## 1.2 Key LVIC-S production processes

Sections 1.2.1 to 1.2.5 describe the LVIC-S cornerstone processes applied across the EU. These processes are illustrated in detail in Chapters 2 through to 6 of this document.

### 1.2.1 Soda ash with refined sodium bicarbonate

The production of sodium carbonate in the EU-25 is based on the Solvay soda ash ammonia process [33, CEFIC-ESAPA, 2004] in which limestone, salt brine, ammonia and coke are the main raw materials (refer also to Figure 1.15).

Refined sodium bicarbonate is manufactured on the basis of a solution of sodium carbonate (or calcined soda) from the soda ash plant. The refined sodium bicarbonate plant is fully integrated with the soda ash plant operating by the Solvay process [33, CEFIC-ESAPA, 2004].

### 1.2.2 Titanium dioxide

Two processes, the older sulphate process (extraction with sulphuric acid), or the newer chloride process (extraction with chlorine), manufacture  $\text{TiO}_2$  [13, EIPPCB, 2000]. The starting materials for  $\text{TiO}_2$  production on a worldwide basis are ilmenite and titaniferous slag in the case of the sulphate process, and leucoxene, rutile, synthetic rutile, ilmenite, or titaniferous slag for the chloride process [13, EIPPCB, 2000].

#### 1.2.2.1 The sulphate process

The reaction of titaniferous mineral with sulphuric acid converts metal oxides into soluble sulphates, primarily of titanium and iron. After a proportion of the iron in solution is removed, a relatively clean titanium solution is sent for the hydrolysis. The product from this stage is a microcrystalline oxide of titanium, which is converted into the required crystalline state by calcination [13, EIPPCB, 2000].

#### 1.2.2.2 The chloride process

The chloride process goes according to the following steps: extraction of titanium by chlorine from a titaniferous ore, followed by oxidation of titanium tetrachloride, so shifted to titanium dioxide (pigmentary size) and chlorine (for recycling). A good quality base pigment is produced in the oxidation reactor. Here titanium tetrachloride is reacted with oxygen or oxygen enriched air in the presence of nucleation/growth additives [13, EIPPCB, 2000].

#### 1.2.2.3 Wet treatment (coating)

The titanium dioxide pigments are coated to enhance the pigmentary characteristics of the base pigment. Coating techniques have been developed over many years and to some extent, using wet route coatings, are common to sulphate and chloride base pigments [13, EIPPCB, 2000].

### 1.2.3 Carbon black

More than 95 % of carbon black is now manufactured using the furnace black process, which assures both the high carbon black yield and the range of qualities of carbon black produced. [13, EIPPCB, 2000], [48, W. Buchner et al, 1989].

The use of liquid hydrocarbon feedstocks increases the yield of carbon black and enables a much broader range of products to be manufactured, so this type of raw material (from refineries, coking plants, catalytic crackers, and steam crackers for the production of ethylene and from the catalytic synthesis of petrol) is now almost exclusively used by the carbon black industry.

#### **1.2.3.1 Post-treatment**

The chemical nature of the surface of carbon black is critical to its applications-related behaviour and is a function of the manufacturing process. In addition to physically adsorbed organic substances, chemically combined surface oxygen is present on the surface. In special cases, it is desirable to augment the content of volatile components. This is accomplished by oxidative post-treatment in which acidic surface groups are formed [13, EIPPCB, 2000].

### **1.2.4 Synthetic amorphous silica**

The basic raw material for the production of synthetic silicas is waterglass or silanes. There are two main routes to these products: thermal and wet. The thermal route leads to pyrogenic silica and the wet route to precipitated silica and silica gel [13, EIPPCB, 2000].

#### **1.2.4.1 Synthetic amorphous pyrogenic silica**

Thermal processes use high temperature reactions in which volatile silicon compounds such as the tetrachloride or the monoxide are prepared as intermediates, the latter being subsequently hydrolysed at elevated temperatures to give the highly dispersed end silica products. Pyrogenic amorphous silicas are produced by thermal flame hydrolysis [87, Ullmann's, 2001].

#### **1.2.4.2 Synthetic amorphous precipitated silica**

Silica produced by wet processes include: precipitated silica and silica gel [13, EIPPCB, 2000]. Raw materials for the production of precipitated silica are aqueous alkali metal silicate solutions and acids, generally sulphuric acid [87, Ullmann's, 2001]. The process consists of the following steps: precipitation, filtration, drying, grinding, and in some cases, compacting and granulation.

#### **1.2.4.3 Silica gel**

Silica gels are produced by the neutralisation of aqueous alkali metal silicates (water glass) with acids. On a commercial scale, the process comprises raw material dilution, synthesis (sol formation/gelation), washing/ageing and drying, followed by sieving, milling, or surface modification depending on the final product.

### **1.2.5 Inorganic detergent, food and feed phosphates**

#### **1.2.5.1 Detergent and food phosphates – sodium tripolyphosphate**

The main product in this family, sodium tripolyphosphate (STPP), is mainly used in detergents, but is also the main food phosphate produced in Europe [6, CEFIC, 2002].

The production process of STPP ( $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ) has two steps. In the first step, thermal, purified or unpurified (green) phosphoric acid is mixed with either sodium hydroxide or sodium carbonate in the proper ratio.

In the second step, the resulting solution, in some cases after concentration, is directed to a spray or rotary dryer where solid sodium phosphate is obtained. Calcination can be carried out in the same drying equipment or in a separate kiln. After calcinations, the product is typically kept hot during some period of time, to increase the conversion of phosphate to polyphosphate [6, CEFIC, 2002], [85, EIPPCB, 2004-2005].

### 1.2.5.2 Feed phosphates – dicalcium phosphate

Inorganic feed phosphates include compounds containing phosphorus from phosphate rock  $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$  or purified phosphoric acid. By the reaction of phosphate with mineral cations, a large variety of phosphates for different feeding purposes, are produced.

The phosphates most commonly used for animal feed are calcium phosphates, with dicalcium phosphate as a main representative in this group, as well as magnesium phosphates, sodium phosphates, ammonium phosphates, and combination phosphates [6, CEFIC, 2002].

## 1.3 Overview of environmental issues in the LVIC-S industry

### 1.3.1 Main raw materials

As far as LVIC-S raw materials are concerned, most substances can be classified in three categories [6, CEFIC, 2002]:

- LVIC-S produced from ores or natural abundant products. Examples:
  - sodium chloride brine and limestone, feedstock of soda ash
  - sodium chloride brine, feedstock of sodium chlorate
  - titanium ores, feedstock of titanium dioxide
  - phosphate rock, feedstock to phosphoric acid, directly to some phosphates, and to fluosilicic acid.

The content of impurities in these raw materials plays an important role on emissions, or they may contaminate the end-products. Pretreatment processes are sometimes applied at the mining step, and this, combined with the very nature of the ore, may significantly change the amount of waste material to be eliminated at the LVIC-S production step. Examples:

- borax vs. tincal as sodium perborate feedstock
- fluorspar vs. fluosilicic acid as aluminium fluoride feedstock

- LVIC-S produced, at least partly, from secondary or re-used products. Examples:
  - zinc chloride products from zinc scrap
  - aluminium fluoride produced from fluosilicic acid
  - sodium sulphate produced via the chromate route
- LVIC-S produced from more elaborate feedstock. Examples:
  - detergent, feed and food phosphates, produced from different grades of phosphoric acid
  - zeolites, produced from sodium silicate and sodium aluminate solutions
  - iron oxide pigment, produced from copperas obtained as a by-product in titanium dioxide production based on the sulphate route
  - pyrogenic synthetic amorphous silicas produced from silanes and alkylsilanes
  - precipitated synthetic amorphous silicas produced from waterglass
  - carbon black produced from various hydrocarbon-based feedstocks, such as refinery decant oil, ethylene cracker residue, and coal tar distillates
  - precipitated calcium carbonate produced from calcium oxide.

### 1.3.2 Secondary feedstock and energy

The term 'secondary feedstock' denotes substances, which allow the main raw materials to be transformed. Oxygen from the air is one of them, other substances often met in the production of LVIC-S are [6, CEFIC, 2002]:

- chlorine, used to produce, e.g. aluminium chloride or titanium dioxide by the chloride route
- sulphuric acid, used to produce, e.g. aluminium sulphate or zinc sulphate
- carbon (e.g. coke) used to produce, e.g. soda ash or calcium carbide
- hydrogen used to produce synthetic amorphous silicas
- natural gas or petrochemical oils used to produce carbon black.

Also some reactants (e.g. soda ash, sodium hydroxide, calcium hydroxide) are largely used to purify the feedstock or the finished products.

In some LVIC-S processes, the need for energy is very large. Examples of substantial energy inputs to LVIC-S processes include:

- electricity in the production of, e.g. sodium chlorate or calcium carbide
- electricity and thermal energy for producing soda ash from salt brine.

The energy balance at the process level and the energy integration at the site are very specific to each chemical complex and are very important criteria for the economic viability. Several examples of energy savings at a process level may be found in the LVIC-S cornerstone production plants, to mention here: soda ash [33, CEFIC-ESAPA, 2004], titanium dioxide [20, CEFIC-TDMA, 2004], and carbon black [47, InfoMil, 2002].

### 1.3.3 Use of water

Water plays an important role in the production of LVIC-S compounds, where it can be used as:

- a heat transfer agent for cooling or heating
- a feedstock for boiler plants
- a carrying agent for transport of insoluble materials
- a component of an LVIC-S substance (e.g. crystallisation water)
- a solvent
- a washing/cleaning agent
- an air contaminant abatement fluid, etc.

Energy and environmental management tools which are described in Annex IV to the Directive and analysed in Chapter 8 'Common Available Techniques in the LVIC-S industry' are applied to allow the use of water to be reduced, compatible with process safety and operability conditions [11, The Council of the EU, 1996], [6, CEFIC, 2002].

### 1.3.4 Emissions to air

The first group of pollutants includes substances which are abated by water, acidic water or alkaline water, like  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Cl}_2$ , and  $\text{H}_2\text{S}$ . Therefore, the effluent treatment can be based on absorption in aqueous solutions, achieved by one or more steps [6, CEFIC, 2002].

As strong acids, mists and aerosols are easily formed, in several instances absorption systems can be multistage, preferably supplemented with a demister. If not recirculated back to the process, the solutions resulting from the absorption system may have to be treated for the correction of pH and adjustment of other characteristics before disposal.

The second group of pollutants includes dust emissions from the process and from the handling of feedstock and end-products, where wet and dry abatement systems are typically used.

Emissions of NO<sub>x</sub> and VOC are to be considered in some cases only. Depending on the process and the material handling techniques selected (e.g. mechanical conveying vs. air conveying), the vent stream can largely vary in flowrate, in pollutant concentration, and in its nature (continuous vs. intermittent flow).

For information about the air emission problems likely to be met in the production of LVIC-S compounds, refer to Section 8.2.

### 1.3.5 Emissions to water

Besides the liquid purges from the production process, emissions to water also include the waste streams from the abatement systems of air emissions, the bleeds from the semi-closed cooling water network and steam generators, the cleaning water from maintenance equipment, as well as the contaminated rainwater [6, CEFIC, 2002].

The main contaminants are salts and inorganic substances (including halogen and phosphorus compounds), acidifying and alkalising substances, metals and heavy metals, and suspended matters, although the presence of organics (TOC) in the LVIC-S industry is unusual. As no nitrates, and only to a limited extent ammonia, are dealt with in the LVIC-S industry, the eutrophication in some water bodies can be related to the release of phosphates into water.

The emission of dissolved salts (e.g. calcium chloride in the production of soda ash) could be an important environmental issue, if not correctly addressed [6, CEFIC, 2002], [33, CEFIC-ESAPA, 2004].

Information about the water emission problems likely to be met in the production of LVIC-S compounds is included in Section 8.3.

### 1.3.6 By-products and solid wastes

There are no strict commonalities between the LVIC-S processes but a few rules listed below should be kept in mind [6, CEFIC, 2002], [14, EIPPCB, 2003]:

- when ores are used, their impurities end up as an emission, as wastes or as part of the product. The amount of wastes may be large and depend on sources of appropriate raw materials
- the extraction of natural raw materials may generate wastes at the extraction and treatment stages, as well as wastes generated in the downstream processes. This is relevant to the process of life cycle assessment
- when analysing the problem of solid waste disposal and by-products utilisation, there is a need to illustrate this from both the viewpoint of wastes that are untreatable (directly related to the type and quality of the processed ore) and wastes that are treatable (wastes which can be upgraded, reprocessed and utilised in the form of by-products, which are again additional outputs of a plant). It should, therefore, be noted that the degree of waste utilisation is a justified performance expression for the LVIC-S industry but, in principle, it should be used for treatable wastes only
- in some processes, the operators cannot afford to invest in complex waste treatment units, as they may be too costly to run the LVIC-S process at a minimum level of economic efficiency, the operation of waste recovery may be highly energy consuming, and there may not be sufficient market demand for the recovered by-product. The problem of CaCl<sub>2</sub> utilisation in soda ash and other industries is an example here, refer to Chapter 2, and Sections 7.7, and 7.11 [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [56, InfoMil, 2004], [95, CEFIC-Brunner Mond, 2004]



- calcium sulphate is often by-produced, when large amounts of sulphate ions dissolved in water are precipitated by lime – e.g. in the titanium dioxide sulphate process route. The recovery of calcium sulphate which cannot be dumped is often not feasible, unless a long term strategy towards the utilisation of gypsum is applied, as is the case in the production of titanium dioxide by the sulphate route with the associated co-production of ‘white’ and ‘red’ gypsum to cover local demand for these by-products [20, CEFIC-TDMA, 2004], refer to Chapter 3.

It should be noted that in all cases, a long term strategy for waste management needs to be developed, streamlined with the IPPC Directive, Annex IV, points 1 and 3, as this can then even lead to creating a market for by-products, such as gypsum referred to above, resulting from the production of TiO<sub>2</sub> by the sulphate process route [85, EIPPCB, 2004-2005].

## 1.4 Unit processes and infrastructure in the LVIC-S industry

### 1.4.1 Unit processes and unit operations in the LVIC-S industry

According to the terms used in the chemical process industries [31, R. N. Shreve, 1945], chemical engineering, applied in industrial projects to develop chemical plants and complexes, can be defined in the following way:

Chemical engineering (chemical industry project) ~ Unit processes (chemical changes) + Unit operations (physical changes)

The most characteristic examples of the unit processes relevant to the LVIC-S industry and associated activities are listed in Table 1.4.

Unit process	LVIC-S industry product (or associated activity)
Combustion	Coke burning – thermal decomposition of limestone in the soda ash Solvay process (fuel burning, steam and power generation – refer also to the BREF on LCP)
Oxidation	Titanium dioxide – chloride route, zinc oxide, lead oxide, sodium perborate/percarbonate, synthetic amorphous silica (thermal route). For phosphoric acid production from elemental phosphorus – refer to the BREF on LVIC-AAF.
Neutralisation	Sodium salts, sodium tripolyphosphate (waste water treatment in LVIC-S industry complexes)
Silicate formation	Sodium silicate, precipitated silica
Electrolysis	Sodium chlorate. For caustic Soda – refer to the BREF on Chlor-Alkali
Double decomposition	Soda ash; sodium, potassium and magnesium salts (water softening in LVIC-S industry complexes)
Calcination	Soda ash, titanium dioxide (sulphate process route), sodium tripolyphosphate
Reduction	Calcium carbide, silicon carbide, sodium salts, titanium dioxide – sulphate route, zinc oxide
Halogenation	Titanium dioxide – chloride route, aluminium chloride
Hydration and Hydrolysis	Magnesium oxide, slaked lime, titanium dioxide – sulphate route
Pyrolysis or Cracking	Carbon black

**Table 1.4: Unit processes typical to the LVIC-S industry**  
Based on [31, R. N. Shreve, 1945]

In turn, the list of major unit operations broadly applied in the LVIC-S industry covers [31, R. N. Shreve, 1945]:

Fluid flow	Heat transfer	Evaporation	Gas absorption
Adsorption	Distillation	Drying	Mixing
Classification	Sedimentation	Filtration	Screening
Crystallisation	Centrifugation	Size reduction	Materials handling.

The following four unit operations, i.e. size reduction, sedimentation, filtration, and drying, commonly applied in and characteristic to the LVIC-S industry, are illustrated in Annex 2 – Selected unit operations in the LVIC-S industry [13, EIPPCB, 2000].

### 1.4.2 Characteristics of a typical LVIC-S production plant

A typical LVIC-S plant for producing large volume inorganic chemicals – solid and others, usually consists of several sub-units, as already illustrated in Figure 1.14. Refer also to Section 1.4.3 below. These sub-units are typically:

- an energy supply unit, which produces steam and/or, optionally, electrical energy when technically feasible and economically viable (energy may partially be recovered from the synthesis step as heat)
- a unit for supply and preparation of raw materials and feedstock
- a section which comprises the process of synthesis starting with the feedstock and ending with the crude product
- the purification process of the crude product to the end-product, which has to fulfil required specification limits. In many LVIC-S processes, this step merely consists of filtering, washing and drying the crude product. It should be noted that at this stage usually an off-spring connection to the SIC installation is located
- the packaging, storage and loading of the end-product
- end-of-pipe – waste stream management – optional measures
- a comprehensive infrastructure which interconnects the several sub-units for:
  - energy, water, gas and feed supply
  - environmental protection and waste disposal
  - health and safety.

The complexity of chemical plants, where there is material and energy exchange between units and sub-units, demonstrates that there is no universal approach in selecting a process or a technique. The local conditions will be a key factor for selecting the process, which will be the best compromise between strategic, technical, economic, social, safety and environmental factors.

### 1.4.3 Infrastructure at a LVIC-S production site

As illustrated in Figure 1.14, almost every LVIC-S production site will have a comprehensive infrastructure that interconnects the production units. Although not directly involved with the production process, the infrastructure provides the essential services (utilities) to ensure that the process operates effectively, safely and without detriment to the environment. Sections 1.4.3.1 to 1.4.3.6 provide brief descriptions of this ancillary equipment [13, EIPPCB, 2000].

#### 1.4.3.1 Energy supply

Many of the LVIC-S industry processes have a significant requirement for energy. The energy source depends on the process requirements and the local availability. Many operators sub-contract energy supply to third parties or use the central facilities that exist on many sites.

The main sources are process furnaces, steam boilers, power generation in turbines, and heat exchange (against a hotter product, intermediary stream or raw material).

Process furnaces are the primary source of heat in many endothermic chemical processes. They are typically fired on gas or liquid fuel. The carbon black production process is an example here.

Steam is normally generated in steam boilers or in Combined Heat and Power (CHP) units. Energy from boilers is distributed around an installation using a heat transfer medium (usually steam) in closed recirculation loops.

A large chemical complex typically has steam available at several enthalpy levels (high, medium or low pressure). Heat is input to the process either directly (e.g. by steam injection) or indirectly by some form of heat exchanger equipment (typically shell and tube type). The condensate from steam use will have its own collection system for return to the boiler.

Electrical power is needed for equipment such as pumps, mixers, compressors, and lighting. Power can be generated on-site or purchased, but there is a trend in the chemical industry to combine power and steam generation in CHP units. CHP units fulfil the need for both steam and electricity and have a very high overall energy efficiency (>85 %). They also reduce the dependence on external power supplies, and can even supply excess power to the grid. CHP system is most successful where the heat to power ratio is at least 1:1 and power is needed for at least 6000 hours per year.

The LVIC-S industry, having onstream time of at least 7200 hours per year and up to 8500 hours per year (soda ash plants), is an appropriate area of CHP applications. The trend in the chemical industry to combine heat and power generation (CHP) is fully in line with the new EU Directive 2004/8/EC of 11 February 2004 on the promotion of cogeneration based on a useful heat demand in the internal energy market [86, The Council of the EU, 2004].

### **1.4.3.2 Cooling**

As a general rule, cooling systems are only adopted as a last resort when raisings of waste heat have been minimised and all opportunities for heat re-use have been exhausted (e.g. cold feed streams can be heated against hot product streams). By applying such heat integration, significant energy can be saved and the associated emissions can be reduced – refer to Section 8.8.3.1 on Pinch technology.

The removal of heat from exothermic processes is very important for process control and safety reasons, and cooling may also be required to create the right conditions for certain process steps. Cooling systems typically involve some form of heat exchanger to remove heat from the process, a heat transfer medium and a mechanism for dissipating heat into the environment.

A wide variety of cooling systems are available and since these technologies are used in common ways across the chemical industry, they are covered in detail in a dedicated horizontal BREF on ‘Industrial Cooling Systems’.

The application of cooling systems is highly dependent on site-specific conditions and each case needs to be evaluated individually, among others using the principles in the Industrial Cooling Systems BREF in order to establish the cooling requirements. The main considerations are:

- resource consumption (water, air, energy, chemical substances)
- emissions to water (chemicals and heat) and air, noise, plumes and waste generation
- risk aspects and pollution arising from specific events (starts/stops) or incidents.

### 1.4.3.3 Refrigeration

Refrigeration is provided where processes require temperatures below those that can be obtained with cooling water and is usually provided by a central site facility. Chlorofluorocarbons (CFCs) or intermediate substances such as hydro chlorofluorocarbons (HCFCs) are not used in any new refrigeration systems and replacement plans exist where they are used.

The cold is distributed around the chemical complex using different coolants, either chilled water (for temperatures down to about 10 °C) or salt brines (down to -30 °C). Ammonia-based refrigeration systems are also frequently applied (for temperatures down to -33 °C). Measures are taken to minimise the loss of refrigerants from pumps, pipe joints, etc. Remote detection systems may be used for detecting fugitive losses (e.g. of gaseous ammonia).

### 1.4.3.4 Storage and handling

Emissions may arise from the storage of raw materials, intermediates, products and wastes during routine operation, during plant start-ups or shut-downs or during industrial accidents. The substances may be stored as gases, liquids or solids, and the storage may have various forms, for example drums, tanks, intermediate bulk containers, as well as open storages of solid inorganic chemical raw materials and products.

Several LVIC-S raw materials and ores, intermediate products and final products are stored in bags, big bags or usually in bulk under roof or in the open air. Emissions may also occur while materials are being conveyed to and from storage. Because of the nature of stored material, some plants – (such as, for instance, the chloride route titanium dioxide plants, in which very toxic chlorine is handled) – are also subject to the provisions of the SEVESO II Directive [23, The Council of the EU, 1996].

On the one hand, large chemical production sites may involve lower risks of spillage because they obviate the need for the loading of transfer vessels (rail or road tankers, or boats), and their transportation and unloading at destination points. But on the other hand, in large chemical complexes great volumes of materials are handled, and therefore the scale of production is a serious consideration here. Also, these sites often necessitate chemicals being pumped through long pipe networks and this introduces the risk of failure on remote pipe-runs.

With regard to bulk storage, which is most characteristic to the LVIC-S industry, many of the techniques for preventing emissions are used in common ways across the chemical industry. Rather than being described repeatedly in many different BREFs, they are covered in a dedicated horizontal BREF 'Emissions from storage of bulk or dangerous materials'. This horizontal BREF should, therefore, be read in conjunction with this document.

### 1.4.3.5 Vacuum

The vacuum duty depends on the quantity of gas being handled and the degree of cooling/condensation in the system. Vacuum can be provided in several ways, including: steam ejectors, liquid ring pumps and dry vacuum pumps.

### 1.4.3.6 Utility fluids

A variety of gases are used in installations to facilitate the operation of equipment or to carry out specific activities. Installations may have distribution systems for such gases as nitrogen, carbon dioxide and compressed air. These gases are usually inert and relatively benign in their own right, but may become contaminated with products or waste in performing their duties and then require treatment.

Air, carbon dioxide and nitrogen have important uses for purging vessels and equipment with toxic or flammable atmospheres. The equipment of a plant is typically purged with air prior to opening, and with nitrogen or carbon dioxide prior to start-up.

Compressed air is also used for cleaning purposes, for actuating the pneumatic controllers used in plant control, and for operating instruments.

The LVIC-S complexes and installations typically have a variety of reticulation systems for different qualities of water (e.g. drinking water, demineralised water for boiler feed, process make-up water, fire water).

Refer also to the BREFs on:

- Large Combustion Plants (LCP),
- Industrial Cooling Systems (CV),
- Emissions from Storage (ESB), and
- Common Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector (CWW).

## **1.5 Best Available Techniques for the LVIC-S industry**

In Chapters 2 through to 7, data and information on processes applied, present consumption and emission levels, techniques to consider in the determination of BAT and finally, conclusions on Best Available Techniques applicable to LVIC-S processes are given.

Only after LVIC-S processes have been thoroughly evaluated in Chapters 2 through to 7, at the ‘cornerstone’ and ‘selected illustrative’ level, Best Available Techniques for environmental management are listed in Section 8.10.

A list of good environmental practices (GEP) for the use of technology, plant design, maintenance, operation, environmental protection and decommissioning in the LVIC-S industry can be found in Annex 3 (see Section 11.3).

In all circumstances, priority should be given to BAT associated with specific LVIC-S processes. BAT included in the generic chapters or in other BREFs cannot overrule process-related BAT included in this document.



## 2 SODA ASH

### 2.1 General information

#### 2.1.1 Introduction

Soda ash is a fundamental raw material to the glass, detergent and chemical industries and, as such, is of strategic importance in the European and global manufacturing framework [8, CEFIC, 2004], refer also to Figure 1.15 and Figure 1.16.

Over many decades demand for soda ash has been increasing at an average rate of 2 % per year, [13, EIPPCB, 2000]. Soda ash (calcined soda) is manufactured in two grades: ‘light soda ash’ and ‘dense soda ash’. Dense soda ash is the preferred form of the product for use in the glass industry and for economic transportation over long distances [13, EIPPCB, 2000].

Soda ash is a commodity product, freely available in the highly competitive world markets at a price which reflects the cost of manufacture plus delivery. A very large scale of its manufacture in the order of 40 million tonnes per year worldwide, the local availability of raw materials, the price of energy, and the environmental impact of its production, are key drivers for improvements in the soda industry worldwide.

Since the 1940s, soda ash has been increasingly obtained from trona, especially in the United States, where the proportion of soda ash produced from trona has increased continuously from 15 % in 1960, to 100 % in 1986. At the present time, as much as 30 % of the worldwide soda ash capacity is based on trona or other sodium-based minerals, and of that nearly 12 million tonnes per year in North America [13, EIPPCB, 2000], [33, CEFIC-ESAPA, 2004].

Since the twenties, several deposits of minerals containing sodium carbonate or bicarbonate have been discovered. It is estimated that the largest trona deposit in the Green River Basin of Wyoming, the United States, could potentially produce as much as 47000 million tonnes of soda ash, i.e. to cover the current US soda ash demand for many decades to come [105, Mineral Information Institute, 2004]. Nevertheless, the ore purity and the location of these deposits, as well as the mining conditions of these minerals, has limited the effective number of plants put into operation [33, CEFIC-ESAPA, 2004].

As trona deposits are not available in Europe, soda ash in Europe is almost entirely manufactured according to the Solvay process (the so-called ammonia soda process), using the locally available natural raw materials of salt brine and limestone of the required purity.

The Solvay process, also called the ammonia soda process, was developed in the 19<sup>th</sup> century and the first soda ash plants in Europe were started at that time. The plants have been modernised and extended several times in order to implement technology upgrades and their capacities have been increased progressively to follow market demand [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [76, Union of Inorganic Industry, 1977].

Virtually all European soda ash is made using the Solvay process, typically by large, highly integrated production units, with a plant capacity ranging from 160 to 1200 kt per year. The high capital cost of the equipment hinders the construction of new soda ash plants. Older plants are still being modernised and revamped to keep pace with a growing demand and technological progress [33, CEFIC-ESAPA, 2004].

The current European soda ash capacities amount to over 15 million tonnes per year, and of that in the EU-25 approximately 7.7 million tonnes per year [33, CEFIC-ESAPA, 2004].

Apart from Europe, the Solvay process also dominates in Asia, followed by other soda ash manufacturing processes tailored to regional conditions, for example the production of soda ash based on solid salt, where local salt brine deposits are not available, or the co-production of ammonium chloride with soda ash, this former product being extensively used in Asia as a fertiliser material [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [91, Takuji Miyata, 1983].

Table 2.1 presents three major regions of soda ash production with the highest level of installed capacities, characterised by distinct features, and having a decisive impact on developments in the soda ash industry worldwide:

Region	Processes used	Approximate soda ash capacity	Main raw materials	Estimated energy requirements
Europe	Mainly Solvay process	Over 15 million tonnes per year (EU-25 nearly 8 million tonnes per year)	Salt brine and limestone	9.7 – 13.6 GJ/t (*)
North America	Na minerals process	Nearly 12 million tonnes per year	Trona and nahcolite	6.1 – 7.7 GJ/t (**)
Asia	Mainly Solvay process, followed by other processes, including the New Asahi process (NA mono-production and co-production process routes)	Nearly 14 million tonnes per year, of that 10 million tonnes per year based on the Solvay process, and 4 million tonnes per year based on other processes	Salt brine and limestone  Solid salt and limestone	Solvay process 12.6 GJ/t (**)  New Asahi process: NA mono-production process route 8.9 GJ/t (**) (***)
(*) Sum of the extreme values lime kilns + soda ash, as in [33, CEFIC-ESAPA, 2004]. (**) Based on [91, Takuji Miyata, 1983]. (***) Does not include energy requirements to get solid salt from brine (0.9 GJ/tonne).				

**Table 2.1: A comparison of the main soda ash producing regions (approximate data) Based on [33, CEFIC-ESAPA, 2004] and [91, Takuji Miyata, 1983]**

The production of soda ash in Europe by the Solvay process has been developing for over 140 years. Long term experience acquired by the European soda ash industry in investment planning, process design, plant construction, start-up, operation, optimisation, shut-down and decommissioning, has allowed for building-up these major steps of the plant's life cycle into an integrated system of actions, leading to the minimisation of the cost of soda ash manufacturing, with the focus put on operation reliability, efficiency of raw materials and energy use, and on lessening the impact of the soda ash industry on the environment [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [53, EIPPCB, 2004], [41, Solvay S.A., 2003], [79, BIPROK WAS, 1985-1995], [39, S. Leszczynski et al, 1978].

A high onstream factor in the production of soda ash by the Solvay process, achievable and proven in industrial practice, is an outstanding and distinct feature of the soda ash plants. It illustrates the best long term, integrated strategy of the European soda ash producers in development, design and investment in the soda ash plants, and many years experience of the soda ash industry in plant operation, equipment cleaning, and planning maintenance cycles of both technological units and the associated energy supply unit [53, EIPPCB, 2004].

One of the most critical issues for this strategy to work is a high degree of integration of the soda ash plant with the associated boiler/power plant at the site, also with the aim of utilising the economy of scale in both the soda ash plant and associated power plant [53, EIPPCB, 2004].

Because of the large tonnage of production involved, the plants require large quantities of basic raw materials: limestone and sodium chloride brine. Significant amounts of energy, cooling water and a range of secondary raw materials, including ammonia are also required. A modern, large capacity soda ash plant is characterised by large volumes of liquid and gas flows, a high degree of integration, interdependence and recycling between the plant units [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [53, EIPPCB, 2004].

The quality of the selected raw materials and geographical location of the production plants have a large influence on composition, volume and treatment of effluents.



The main environmental impacts of the ammonia soda process are the atmospheric and aqueous emissions associated with the calcination of limestone, carbonation of ammoniated brine and, predominantly, with the waste waters from the 'distillation' stage of the process [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [41, Solvay S.A., 2003], [39, S. Leszczynski et al, 1978].

The limited material efficiency of the Solvay process is defined by the overall reaction, yielding soda ash and calcium chloride. The majority of calcium chloride by-produced in the process must be disposed of, as there is a limited market for this product in the world [95, CEFIC-Brunner Mond, 2004] – refer to Section 7.11.

With the current production of the EU-25 soda ash industry of over 7 million tonnes per year and the quantity of the waste water from distillation ~ 10 cubic metres per tonne of soda ash, a very large volume of waste water must be disposed of each year.

In some EU-25 locations, the disposal of the post-distillation liquid effluent is a significant environmental issue if not managed properly (for information on management techniques refer to Section 2.4.7), due to long term soda ash operations, the volume and composition of the post-distillation slurry (inorganic chlorides, carbonates, sulphates, alkali, ammonia and suspended solids, including heavy metals).

The post-distillation slurry is either directed to the aquatic environment for total dispersion (mostly the seaside located EU-25 soda ash plants) or – after liquid/solid separation in basins (settling ponds) or separators – the outgoing clear liquid is directed to the aquatic receptor. The separated solids deposited in settling ponds may be used for the construction and the build-up of the basins (mostly land-locked EU-25 soda ash plants). In exceptional circumstances where there are local acid soil characteristics, they may be improved by the addition of these solids and, if the market conditions permit, it may be possible to use the separated solids, after further treatment, as a lime fertiliser. Under some geological conditions, separated solids may be stored in solution mined salt cavities, by the controlled wet deposition of the solids using a carrier salt brine [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [53, EIPPCB, 2004], [41, Solvay S.A., 2003], [45, UBA - Germany, 2001].

The discharge of waste waters into a local low flowrate watercourse is normally only possible after removal of suspended solids and possible pH adjustment, if required by the local conditions. The solids are then disposed of in settling ponds, a normal practice in the EU-25 soda ash industry, provided that the measures prescribed for liquid effluent discharge management are adopted and observed, to avoid the contamination of groundwaters by the leaking of chloride solutions drained from settling ponds [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [40, CEFIC-ESAPA, 2003], [41, Solvay S.A., 2003], [39, S. Leszczynski et al, 1978], [45, UBA - Germany, 2001].

## 2.1.2 Overview about the type of production

### 2.1.2.1 Solvay process

The Solvay process uses salt (NaCl) and limestone (CaCO<sub>3</sub>) as raw materials. Ammonia, which is also used in the process, is almost totally regenerated and recycled. The main advantage of this process is the availability of the relatively pure (depending on local conditions) raw materials, which can be found almost everywhere in the world and, therefore, allows operating production units relatively close to the market.

The Solvay process produces 'light soda ash', with a pouring density of about 500 kg/m<sup>3</sup>. It is used in that form mainly for the detergent market and certain chemical intermediates. 'Light soda ash' is transformed by recrystallisation firstly to sodium carbonate monohydrate, and finally to 'dense soda ash' after drying (dehydration). Dense soda ash has a pouring density of about 1000 kg/m<sup>3</sup>. It is used mainly in the glass industry. Dense soda ash can also be produced by compaction.

Some producers have made several modifications to the original process. The main ones are:

- the 'dual process', which allows soda plants to co-produce ammonium chloride in nearly equal quantities, which is used as a fertiliser in rice cultivation. There are several plants in the world which use that process. Most are situated in China
- the 'Akzo' or 'dry lime' process, which uses dry lime instead of lime milk for ammonia recovery.

### 2.1.2.2 Trona and nahcolite based process

All processes are based on ore treatment from which impurities (i.e. organics and inorganics) have to be stored underground or in tailing ponds.

#### 2.1.2.2.1 Trona

Trona minerals can be found underground (Green River trona deposit in Wyoming – US, Inner Mongolia – China, Henan – China) or in dry lakes (Searles Lake trona brine deposit in California – US, Magadi Lake trona brine deposit in Kenya, Sua Pan trona brine deposit in Botswana) – refer also to [82, UNIDO, 1988].

Underground 'dry' trona processing consists of several steps:

- mechanical mining by the 'room and pillar' or 'long wall' method
- as trona is an impure sodium sesquicarbonate mineral ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), it has firstly to be calcined to produce a soda ash still containing all the impurities from the ore
- next, the calcined trona is dissolved, and the solution is settled and filtered to remove impurities (inorganics and organics)
- the purified liquor is sent to evaporators where sodium carbonate monohydrate crystals precipitate
- the monohydrate slurry is concentrated in centrifuges before drying and transformation into dense soda ash.

Deposits from trona lakes and solution mined trona are processed as follows:

- dissolving trona in wells
- carbonation of the solution in order to precipitate sodium bicarbonate
- filtration of the slurry
- calcination of the bicarbonate to get 'light soda ash', recycling of the carbon dioxide to the carbonation
- 'light soda ash' transformation into 'dense soda ash' by the 'monohydrate method'
- carbon dioxide make-up produced by burner off-gas enrichment.

#### 2.1.2.2.2 Nahcolite

A nahcolite deposit had been found in Piceance Creek in Colorado - US and an industrial soda ash plant was put into operation at the end of the year 2000. Little practical experience of this process is therefore available.

Nahcolite is processed as follows:

- by solution mining (wells, with injection of hot mother liquor returned from the surface facilities)
- as nahcolite is an impure sodium bicarbonate mineral ( $\text{NaHCO}_3$ ), it must be treated
- the hot solution is decarbonated by heating
- the solution is sent to settling and filtration
- next, the purified liquor is sent to evaporators where sodium monohydrate precipitates
- the slurry is concentrated by centrifugation and the monohydrate crystals are transformed to soda ash by drying
- the mother liquor is sent back to the solution mining.

### 2.1.2.3 Nepheline syenite process

There is still a process operated in Russia, mainly in a plant situated in Siberia, which uses mixed minerals and allows the co-production of alumina, cement and soda ash.

### 2.1.2.4 Carbonation of caustic soda

Small quantities of soda ash are made by the carbonation of caustic soda. This produces a soda liquor solution which is treated in similar ways to those described above. Alternatively, where this caustic soda is from diaphragm cells, it contains high levels of residual sodium chloride which can be used either in conjunction with a conventional Solvay ammonia soda process or in the brine purification process.

### 2.1.2.5 Soda ash as a by-product from the production of caprolactam

Soda ash is also manufactured as a by-product from the production of caprolactam. This process is only specific to one site in Europe (the BASF company in Ludwigshafen, Germany – refer to Table 2.3).

In a special plant, the effluents from the synthesis of caprolactam, loaded with organic sodium salts and carboxylic acids solutions from different processes, are converted to soda, which is obtained in partly molten and partly ash state, and then by dissolving, crystallisation and calcination is finally converted into marketable soda ash [45, UBA - Germany, 2001].

## 2.1.3 Uses in industrial sectors

Soda ash is a commodity chemical used in several branches of industry (refer to Figure 1.15). The main ones are quoted below.

### Glass industry

Soda ash is used in the manufacturing of flat and container glass. Acting as a network modifier or fluxing agent, it allows a lower melting temperature of sand and, therefore, reduces the energy consumption.

### Detergent industry

Soda ash is used in a large number of prepared domestic products: soaps, scouring powders, soaking and washing powders containing varying proportions of sodium carbonate, where the soda ash acts primarily as a builder or water softener.

### Steel industry

Soda ash is used as a flux, a desulphuriser, a dephosphoriser and a denitrider.

### **Non-ferrous metallurgy industry**

Soda ash is used for: treatment of uranium ores, oxidising calcination of chrome ore, lead recycling from discarded batteries, as well as for the recycling of zinc and aluminium.

### **Chemical industry**

Soda ash is used in a large number of chemical reactions to produce inorganic and organic compounds which have many applications. The main compounds are listed below.

Refined sodium bicarbonate, among others used in:

- animal feeds
- paper industry for paper sizing
- plastic foaming
- water treatment
- leather treatment
- flue-gas treatment, especially in incinerators
- detergent and cleaning products
- drilling mud to improve fluidity
- fire extinguisher powder
- human food products and domestic uses: baking soda, effervescent drinks, toothpaste, etc.
- pharmaceutical applications: effervescent tablets, haemodialysis.

Sodium sesquicarbonate, used in bath salts, and as a water softener.

Chemically pure sodium carbonate, used in the pharmaceuticals industry, cosmetics, food industry and fine chemicals.

Sodium percarbonate, used as a bleaching agent for various fabrics and as a constituent of domestic detergent powders, as well as in cosmetics.

Other inorganic chemicals, such as: sodium phosphates, sodium silicates, sodium sulphites, and sodium bichromate. Some of these belong to the LVIC-S industry and have many applications (refer to Chapter 7).

### **Other applications**

Apart from the uses in the industrial sectors mentioned above, soda ash also finds applications in: production of various synthetic fertilisers, production of artificial sodium bentonites or activated bentonites, organic and inorganic colouring industry, enamelling industry, petroleum industry, fats, glue and gelatin industry, etc.

## **2.1.4 Production capacity in the world and in Europe**

### **2.1.4.1 Worldwide**

The current worldwide soda ash nameplate capacity is estimated to be around 42 million t/year. The split between processes and geographical zones is given in Table 2.2.

Production capacity million t/year	EU-25	Rest of Europe*	North America	Latin America	Asia	Africa	Oceania	Total
Solvay process	7.7	6.6		0.5	9.7	0.1	0.4	25
Na minerals process			11.6		0.5	0.6		12.7
Others	0.1	0.8			3.7			4.6
<b>Total</b>	<b>7.8</b>	<b>7.4</b>	<b>11.6</b>	<b>0.5</b>	<b>13.9</b>	<b>0.7</b>	<b>0.4</b>	<b>42.3</b>

\*Rest of Europe – soda ash capacity in Russia, Ukraine, Turkey, Romania, Bulgaria and Bosnia

**Table 2.2: Worldwide capacity of soda ash manufacture (reference year: 2002)**  
[33, CEFIC-ESAPA, 2004]

#### 2.1.4.2 European Union

There are only five producers in the European Union (EU-25) applying the Solvay process: Producer A, Producer C, Producer D, Producer E, and Producer F, with a total capacity of 7725 kt/year. Producer K has two plants which co-produce sodium carbonate with a combined capacity of 65 kt/year.

Producer A has seven plants situated in six countries: France, Germany, Italy, Spain, Portugal and Austria with a total capacity of 4200 kt/year. Producer C has three plants in two countries: United Kingdom and Netherlands with a total capacity of 1375 kt/year. Producer D has one plant, in France, with a capacity of 600 kt/year. Producer E has one plant, in Germany, with a capacity of 450 kt/year. Producer F operates two plants in Poland with a combined capacity of 1100 kt/year.

European soda ash capacity and producers (reference year 2002) are given in Table 2.3.

Producers	Country - location	Capacity (kt/year)	Plant start-up (*)
<b>Producer A</b>	France – Dombasle	<b>700</b>	1874
	Germany – Rheinberg	<b>600</b>	1903
	Germany – Bernburg	<b>540</b>	1883
	Spain – Torrelavega	<b>950</b>	1908
	Italy – Rosignano	<b>1020</b>	1917
	Portugal – Povia	<b>230</b>	1934
	Austria – Ebensee	<b>160</b>	1885
<b>Producer B</b>	Bulgaria – Devnya	1200	1954
<b>Producer C</b>	United Kingdom – Northwich (Winnington/Lostock)	<b>1000</b>	1873
	The Netherlands – Delfzijl	<b>375</b>	1958
<b>Producer D</b>	France – La Madeleine	<b>600</b>	1884
<b>Producer E</b>	Germany – Stassfurt	<b>450</b>	1886
<b>Producer F</b>	Poland – Janikowo	<b>550</b>	1957
	Poland – Inowroclaw	<b>550</b>	1879
<b>Producer G</b>	Turkey – Mersin	800	1975
<b>Producer H</b>	Romania – Govora	400	1960
<b>Producer I</b>	Romania – Ocna Mures	310	1894
<b>Producer J</b>	Bosnia – Herzegovina	260	1893
<b>Producer K</b>	Germany – Ludwigshafen	<b>65</b>	-
<b>Total</b>	<b>EU-25 + 4 Countries</b>	<b>10760</b>	<b>1873 – 1975</b>

(\*) All these plants have been revamped several times in order to implement technology upgrade and plant capacity has been increased progressively to follow market demand.  
Note 1: EU-25 soda ash capacity 7790 kt per year.  
Note 2: In total EU-25 + (Bulgaria, Romania, Turkey and Bosnia–Herzegovina) soda ash capacity is estimated at 10760 kt per year.  
Note 3: Compared to Table 2.2, Table 2.3 does not include soda ash capacity in Russia and Ukraine.  
Note 4: Soda ash plant in Ludwigshafen is based on a special process related to the production of caprolactam

**Table 2.3: European soda ash capacity and producers (reference year: 2002)**  
[33, CEFIC-ESAPA, 2004]

Production sites in the European Union (EU-25), are shown on a map in Figure 2.1 (reference year 2002). Consistent with data included in Table 2.3, the map in Figure 2.1 also indicates the locations of five soda ash plants in four countries outside of the EU-25 (Bulgaria 1, Romania 2, Turkey 1, Bosnia – Herzegovina 1).

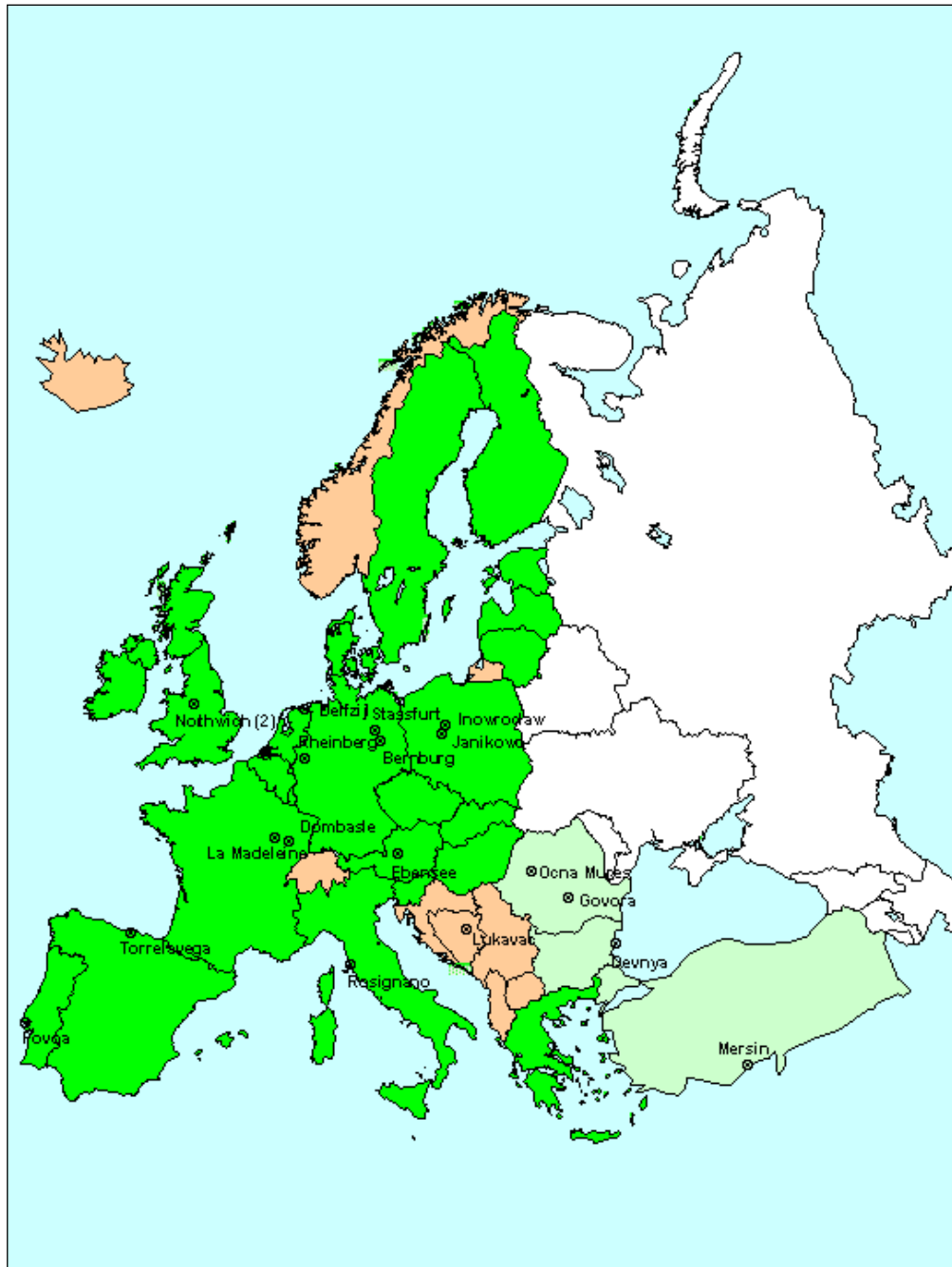


Figure 2.1: Distribution of soda ash plants within the EU-25 and outside (Solvay process, 2002) [33, CEFIC-ESAPA, 2004]

## **2.1.5 Socio-economic aspects**

### **2.1.5.1 Social integration – employment**

The total number of people employed directly by the European producers (EU-25) is estimated at 8500 persons (or about 900 t per person employed per year). These numbers depend upon the boundary of operation and vary from site to site. Furthermore, there are a certain number of subcontractors working in the plants on activities such as bagging, loading, transport, engineering, construction, and maintenance. These activities can be estimated as needing 14000 persons, and thus about 22500 people are employed, directly and indirectly, in the production of soda ash and derivatives in the EU.

### **2.1.5.2 Capital intensity in the EU soda ash industry**

The estimated invested capital necessary to build a new soda ash plant in the EU is very high: about EUR 600/t of annual capacity (excluding the cost of steam and power plant). The current economic situation in the EU does not justify the construction of new plants and for many years producers have been progressively revitalising and modernising existing plants (refer to Sections 1.1.4.3 and 2.1.1).

### **2.1.5.3 General economic standing**

Since the end of the 1980s, the progressive opening of the borders, the reduction of trade barriers and transportation costs have created very competitive conditions in the soda ash sector. Today, the soda ash market can be considered as a worldwide and predominant commodity.

The European Union soda ash industry has suffered severely from these changes. In the last ten years, six plants have been shut down: three in Germany, one in France, one in Belgium and one in Austria (closed in 2005).

Constant efforts have been made by the EU soda ash industry to improve its competitiveness in order to resist cheap Eastern Europe and US soda ash imports. The soda ash industry in these regions for many years has been, and in several instances still is, favoured by lower energy costs both for natural gas and electricity.

On top of this, one tonne of soda ash produced in the US from trona requires less energy than that based on the Solvay process [91, Takuji Miyata, 1983], [82, UNIDO, 1988]. This cost advantage is, however, reduced by a higher transportation cost of soda ash being exported from the US to Europe.

Also, total manpower costs in the EU are, in general, significantly higher than in the US and than in Eastern Europe [9, CEFIC, 2004].

### **2.1.5.4 Environmental taxes and levies**

The soda ash sector is especially sensitive to environmental taxes or levies when they are based on occupied surface, water consumption or energy inputs/outputs and emission. In some countries of the EU, the total amount of taxes and levies, including local taxes, energy, mining, housing, training, and properties (only some of them fully attributable to the environment), is as high as EUR 6.4/t soda ash.

### 2.1.5.5 Manufacturing and operating cost

Exact figures for production costs are confidential. A rough indication provided by consultants is given in Table 2.4.

Item	Cost (EUR/t soda ash)
Raw materials	25
Energy	40
Labour	35
Maintenance	20
<b>Total (cash costs)</b>	<b>120</b>

**Table 2.4: Soda ash manufacturing costs**  
[33, CEFIC-ESAPA, 2004]

These data need to be considered carefully since operating costs will vary depending on a number of factors, including plant location, ownership of raw materials, energy sources etc.



## 2.2 Applied processes and techniques

### 2.2.1 The Solvay process

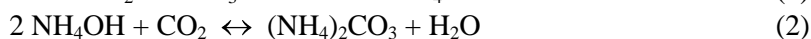
#### 2.2.1.1 Main chemical reactions

The Solvay process for the production of soda ash may be summarised by the theoretical global equation involving the two main components: sodium chloride and calcium carbonate.

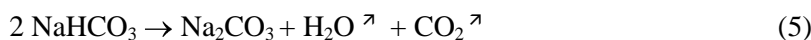


In practice this direct way is not possible and it needs the participation of other substances and many different process steps to get the final product: soda ash.

The first reactions occur in the salt solution (brine). First of all, ammonia is absorbed (1) and then, the ammoniated brine is reacted with carbon dioxide to form successive intermediate compounds: ammonium carbonate (2) then ammonium bicarbonate (3). By continuing carbon dioxide injection and cooling the solution, precipitation of sodium bicarbonate is achieved and ammonium chloride is formed (4). Chemical reactions relative to different steps of the process are given below:

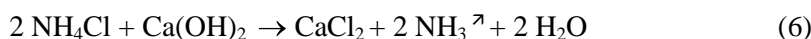


Sodium bicarbonate crystals are separated from the mother liquor by filtration, then sodium bicarbonate is decomposed thermally into sodium carbonate, water and carbon dioxide (5).



CO<sub>2</sub> is recovered in the carbonation step (see equations 2 and 3 above). The CO<sub>2</sub> recovery cycle is shown in Figure 2.2 below.

The mother liquor is treated to recover ammonia. The ammonium chloride filtrate (4) is reacted with alkali, generally milk of lime (6), followed by steam stripping to recover free gaseous ammonia:



NH<sub>3</sub> is recycled to the absorption step (equation 1 above). The ammonia recovery cycle is shown in Figure 2.2.

Carbon dioxide and calcium hydroxide originate from limestone calcination (7) followed by calcium oxide hydration (8).

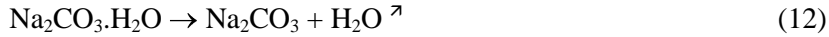


Brine (NaCl) has to be treated before being input into the process to remove impurities: calcium and magnesium. If these are not removed, they would react with alkali and carbon dioxide to produce insoluble salts contributing to scale formation inside the equipment. Brine purification reactions are described in the following equations:



The sodium carbonate formed (equation 5) is called ‘light soda ash’ because its pouring density is approximately  $0.5 \text{ t/m}^3$ .

A subsequent operation called densification enables this value to be approximately doubled by either crystallisation to sodium monohydrate (equation 11) followed by dehydration (equation 12) or, occasionally, by the compaction of light soda ash. The final product is ‘dense soda’.



### 2.2.1.2 Process steps

The Solvay process has been described in several references, such as: [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [13, EIPPCB, 2000], [41, Solvay S.A., 2003], [39, S. Leszczynski et al, 1978]. Chemical reactions described in Section 2.2.1.1 are realised industrially in the different process steps (plant areas) as illustrated in Figure 2.2.

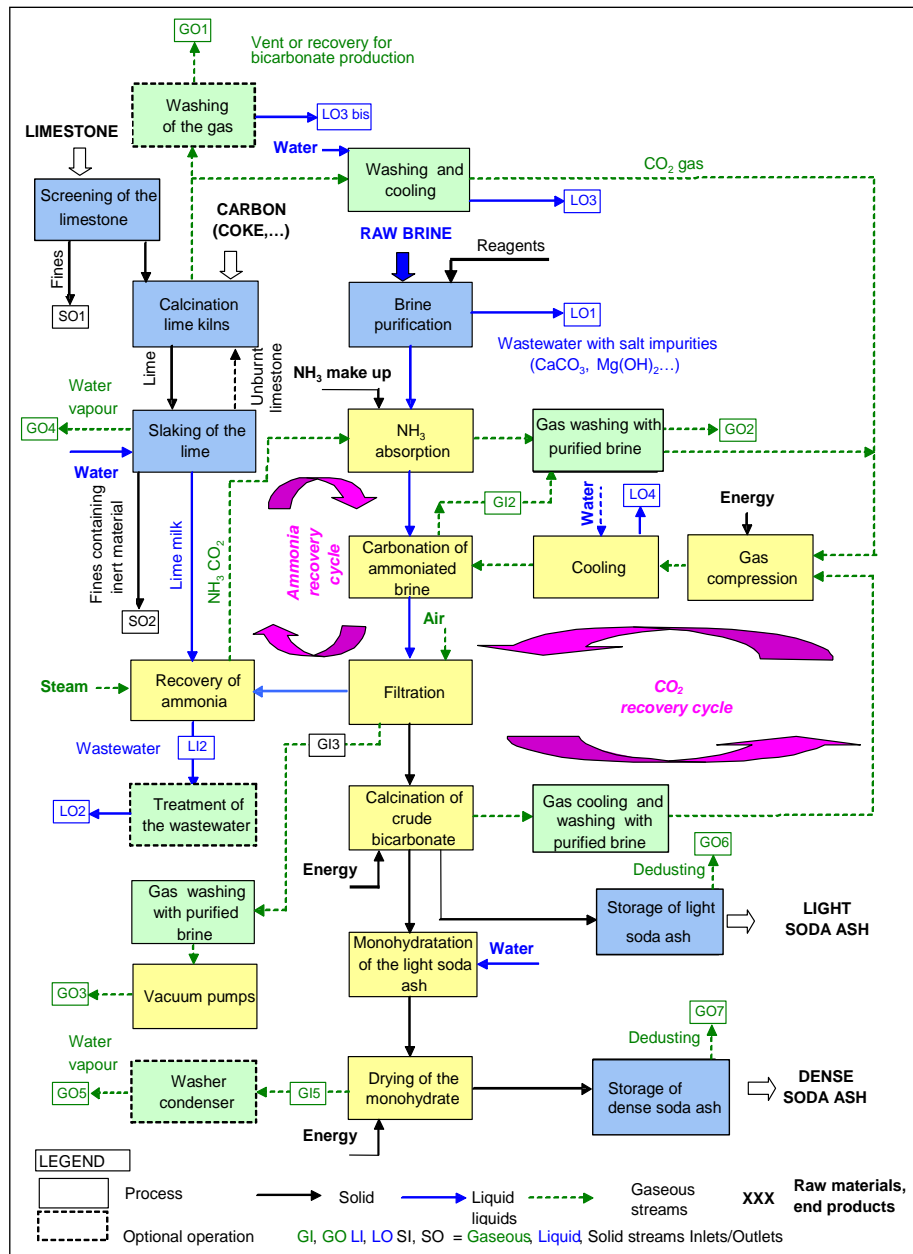


Figure 2.2: Process flow diagram for the manufacture of soda ash by the Solvay process [33, CEFIC-ESAPA, 2004]

The usual names of the plant area where the main process operations take place are given in Table 2.5.

Area	Operation
Brine purification	Brine preparation (9) (10) (*)
Lime kilns and slaker (dissolver)	Limestone calcination and milk of lime production (7) (8)
Absorption	Absorption of ammonia (1)
Columns (Carbonation Towers)	Precipitation of NaHCO <sub>3</sub> (2) (3) (4)
Filtration	Separation of NaHCO <sub>3</sub> crystals from mother liquor
Calcination	Decomposition of NaHCO <sub>3</sub> to Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (5)
Distillation	Recovery of ammonia (6)
Densification	Production of dense soda ash (11) (12)
(*) Figures in brackets refer to equations in Section 2.2.1.1	

**Table 2.5: Plant areas/operations in the soda ash plant based on the Solvay process [33, CEFIC-ESAPA, 2004]**

### 2.2.1.2.1 Brine purification

Impurities such as calcium and magnesium have to be removed from brine. This operation is achieved in the brine purification area. Magnesium ions, Mg<sup>2+</sup>, are precipitated as insoluble magnesium hydroxide Mg(OH)<sub>2</sub>, by the addition of an alkaline reagent. The most commonly used reagent is milk of lime as it is already produced in large quantities for ammonia recovery; another possibility is to use sodium hydroxide (NaOH). Calcium ions Ca<sup>2+</sup> are precipitated as insoluble calcium carbonate CaCO<sub>3</sub>, by reaction with sodium carbonate. Depending on the purification process used and the sulphate and magnesium contents, a certain amount of calcium can be precipitated as gypsum (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O).

Addition of these two reagents is regulated in such a way as to reach the necessary reagents' excess for adequate purification. A sufficient reaction time of the suspension, that contains suspended CaCO<sub>3</sub> and Mg(OH)<sub>2</sub>, ensures a correct crystallisation of the two components. Thereafter, the separation of Mg(OH)<sub>2</sub> and CaCO<sub>3</sub> from the purified brine is usually achieved in a decanter or brine settler. The decanter has to be purged frequently (stream LO1 in Figure 2.2). The purge can be treated in the same way as the distillation waste water (see Section 2.3.10) or sent back to salt wells or cavities after treatment (see Section 2.3.10.2.2).

### 2.2.1.2.2 Lime kilns and milk of lime production

Theoretically, in the soda ash process, the CO<sub>2</sub> balance is stoichiometrically neutral. However, a CO<sub>2</sub> excess is needed to compensate the incomplete absorption of CO<sub>2</sub> in the carbonation stage, in the different washers (streams GO2 and GO3), and its losses in the treatment of the mother liquid in the distillation area (LI2). This CO<sub>2</sub> excess is generated by combustion of (normally) coke, which provides energy used for limestone decomposition and is the additional source of CO<sub>2</sub>. Burning of the limestone (natural form of CaCO<sub>3</sub>) is carried out in a temperature range of 950 to 1100 °C.

The operating conditions of a lime kiln fitted to soda ash production are critically different from those used for lime production, because of the need to produce a gas with the maximum concentration of carbon dioxide for its subsequent use in the process. This is done to the detriment of the purity of produced lime, which will be less than that necessary in the lime industry (see the BREF on Cement and Lime Manufacturing Industry). To improve the particle size of limestone loaded into the lime kiln, screening is sometimes carried out prior to kiln charging (stream SO1 in Figure 2.2).

Taking into account the quantities of limestone to be burned and the necessary CO<sub>2</sub> concentration to be achieved in soda ash plants, the energy contribution is generally provided by means of solid high carbon fuels such as coke, coal or lignite.

The use of gaseous fuel would lead to too low a CO<sub>2</sub> concentration in the gas produced, making its subsequent use impossible without an additional reconcentration unit.

Raw burned lime produced by lime kilns associated with a soda ash plant contains approximately 75 to 90 % of CaO. Although in the 'Akzo' variant of the Solvay process – refer to Section 2.1.2.1 – 'dry lime' is used locally, with some benefits, direct use of raw burned lime in a solid form is uncommon because of the difficulty in controlling an adequate feed rate of a material in which the active constituent, CaO, is not constant. By hydrating the CaO to milk of lime, a better control of the alkali addition is achieved during the ammonia recovery step.

Hydration of the raw lime is carried out in slakers (dissolvers) where raw lime and water flows are regulated to ensure that the alkali content of milk of lime produced is as constant as possible.

This reaction is highly exothermic. Part of the heat generated causes some water to vaporise which is released from the slaker vent (GO4). During the hydration, fine inert materials contained in limestone (sulphates, silica, clay, silico-alumina compounds, unburned limestone and others) can mainly be found in milk of lime. Larger particles are separated by screening, then washed and recycled or released out of the process (stream SO2 in Figure 2.2). The unburned pieces of limestone are recycled.

### 2.2.1.2.3 Absorption of ammonia

Ammonia is recovered by recycling the outlet gas from the distillation plant to the absorption stage where it is absorbed in purified brine. This flow mainly contains recovered NH<sub>3</sub> and a quantity of CO<sub>2</sub>. This chemical operation is performed in equipment that allows close gas/liquid contact. As ammonia absorption is an exothermic reaction, cooling of the liquid is necessary during the operation to maintain efficiency. The outlet solution, with a controlled ammonia concentration, is called ammoniacal brine. Any gas that is not absorbed (stream GI2) is sent to the washer, where it is put into contact with purified brine to remove traces of ammonia before it is recycled or released to the atmosphere (stream GO2).

### 2.2.1.2.4 Precipitation of sodium bicarbonate

Ammoniacal brine is progressively CO<sub>2</sub>-enriched (carbonated) with recycled carbon dioxide from sodium bicarbonate calcination and carbon dioxide originating from lime kilns. To ensure adequate CO<sub>2</sub> absorption and sodium bicarbonate precipitation, the ammoniacal brine is cooled with water. The suspension of crystals exiting from columns or carbonators is sent to the filters. Outlet gas from the carbonation towers is sent to a final washer, where it is put into contact with purified brine to absorb NH<sub>3</sub> traces still present in the gas, before being released to the atmosphere (stream GO2). Optionally, separate or combined washers with waste gas from the absorber vacuum system may be used.

### 2.2.1.2.5 Separation of sodium bicarbonate from the mother liquor

Separation of sodium bicarbonate crystals from the mother liquor is achieved by means of centrifuges or vacuum filters. After washing the cake to eliminate the mother liquor, the cake is sent to the calcination step. The liquid phase 'mother liquor' is sent to the distillation area for ammonia recovery. Where filters are used, air is pulled through the cake by means of vacuum pumps. Thereafter, this gas carrying ammonia and some CO<sub>2</sub> (stream GI3) is cleaned in a washer fed with purified brine before being released to the atmosphere (stream GO3).

'Crude' sodium bicarbonate manufactured by the carbonation process is the primary 'output' of the Solvay ammonia soda process. The bicarbonate produced in this way is fed to the calcination stage (Section 2.2.1.2.6), where it is converted to the finished solid soda ash product.

In some cases a small part of this 'crude' bicarbonate which, although predominantly sodium bicarbonate, also contains a mixture of different salts (ammonium bicarbonate, sodium carbonate and sodium chloride), may be extracted from the Solvay process cycle to be dried as a 'crude' bicarbonate product made without purification, by a simple drying process. This crude product may find applications in some commercial outlets. However, since any drying gases produced by this simple process are handled in combination with gases from the Solvay ammonia soda ash process and common abatement technology is applied, this process is not described in more detail. 'Crude' bicarbonate must not be confused with refined sodium bicarbonate, which is a purified product manufactured according to the process described in Section 2.3.6.2.

#### 2.2.1.2.6 Sodium bicarbonate calcination

Sodium bicarbonate cake is heated (160 to 230 °C) to achieve calcination into a solid phase 'light soda ash' and a gaseous phase containing CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O.

This gas is cooled to allow water to condense from it. The condensate formed is sent to distillation for NH<sub>3</sub> recovery, either directly or via filter wash-water. After cleaning, the gas (high CO<sub>2</sub> concentration) is compressed and sent back to the carbonation columns (see CO<sub>2</sub> recovery cycle in Figure 2.2).

Normally, the energy needed for the calcination of sodium bicarbonate is provided by steam that condenses in a tubular heat exchanger which rotates through the bulk of sodium bicarbonate. The method, consisting of heating externally by gas or fuel oil combustion in a rotating drum containing sodium bicarbonate, is occasionally encountered in the soda ash industry.

#### 2.2.1.2.7 Ammonia recovery

One of the major achievements of the Solvay process is the high efficiency of the ammonia recycle loop illustrated in Figure 2.2. This loop circulates roughly 500 to 550 kg NH<sub>3</sub>/t soda ash from which the ammonia loss is less than 0.5 % of this flowrate. The purpose of this important process 'distillation' is to recover ammonia from the ammonium chloride containing mother liquors recovered from the bicarbonate filters/centrifuges.

After being preheated with outlet gas from the distiller, supported by the injection of steam at the bottom of the NH<sub>3</sub> stripping column, the mother liquor releases almost all its CO<sub>2</sub> content. Addition of alkali normally in the form of milk of lime decomposes NH<sub>4</sub>Cl into CaCl<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> which is stripped from the solution by injecting low pressure steam at the bottom of the distillation column. The outlet solution contains calcium chloride together with all the residual solid materials. The yield of ammonia recovery is controlled according to the required minimum of ammonia concentration in the released liquid. The lower the required value, the higher the quantity of stripping steam and, therefore, the higher global energy consumption (cross-media effects), and the higher the cost of the ammonia recovery. Based on local considerations, an optimum value can be found. This control can only be applied up to a theoretical minimum ammonia concentration level.

After cooling and condensation of steam, the gaseous phase containing recovered CO<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> is returned to the absorption area for re-use. The liquid phase coming out of the distillation unit contains: unreacted sodium chloride (reaction (4) given in Section 2.2.1.1 is not complete due to thermodynamic and kinetic limitations), calcium chloride resulting from a reaction with NH<sub>4</sub>Cl, solid matter that is derived primarily from the original limestone and, finally, a small quantity of lime maintained in an excess that can ensure a total decomposition of NH<sub>4</sub>Cl. This liquid, called 'DS-liquid' or 'Distiller Blow Off (DBO)' (stream LI2 in Figure 2.2), is treated in different ways depending on the particular site and processes used. Clear liquid derived from the 'DS-liquid' can be further used for the production of calcium chloride. Various grades are produced to suite the market requirements, including concentrated CaCl<sub>2</sub> solutions and hydrated or anhydrous solids.

### 2.2.1.3 Product storage and handling

Soda ash has to be stored in a dry place to avoid hydration, crusts formation or hardening. Precautions are taken to prevent contamination by other nearby stored products, and to prevent the release of soda ash dust during handling (refer to the BREF on Emissions from Storage).

Most of the time, sodium carbonate is stored in large capacity metallic or concrete silos. Because of high daily capacity of large production units (1000 t/day or more), the available total storage volume is normally for less than a week's production.

Bulk handling of dense soda ash is easily achieved, for example, by belt conveyor. Necessary precautions have to be taken to avoid and control dust release. Handling methods are selected to minimise any particle size reduction of the product.

### 2.2.2 Raw materials

Because the production of sodium carbonate is a large-tonnage, low cost operation, the plants have been historically situated close to some or all of the critical raw materials deposits (limestone, salt deposits, water) to reduce the transport cost.

It should be stressed that the selection of raw materials is a decision of strategic importance, as the quality of raw materials has a direct influence on the quantities of waste produced – refer in particular to Sections 2.2.2.1, 2.2.2.2, 2.2.2.3, 2.2.4.1, 2.3.4.1, 2.4.1, and 2.4.7.1 below.

One of the important issues, relating to the quality of raw materials used for the production of soda ash, is the load of heavy metals in suspended solids discharged with waste waters from the distillation unit – refer in particular to Section 2.2.4.1.1 below.

It should be noted, however, that the selection of raw materials is based on a number of critical factors, among which the heavy metals content is only one of the aspects that has to be considered. As heavy metals naturally occur, to a various degree, in the main raw materials used (limestone and salt brine), the producers have only limited influence on reducing the quantity of heavy metals entering soda ash plants.

#### 2.2.2.1 Brine

Sodium chloride (i.e. common salt) is extracted by solution mining from underground deposits formed during the geological periods (Mesozoic and Cenozoic eras) by the evaporation of seawater. In the Solvay process, the sodium chloride reacts in a liquid phase. This is known as brine which contains as much sodium chloride as possible (around 300 g NaCl/l) and is virtually saturated. This brine also contains impurities, mainly magnesium, calcium and sulphate (see Section 2.2.1.2.1). In several cases the mother liquor from the salt production process can also be used as raw material to partially replace brine when the liquor has a suitable composition for the soda ash process.

The basic criteria to select raw brine include [108, CEFIC-ESAPA, 2005]:

- maximum purity of salt, to avoid excessive purification costs
- appropriate thickness of the deposit, allowing technically viable extraction and economic exploitation.

The raw and purified brine can be stored in open tanks made of mild steel, polymers, or in open lined reservoirs.

### 2.2.2.1.1 Typical brine composition

A typical composition of raw and purified brine is given in Table 2.6.

Composition (g/l)	Raw brine	Purified brine
Na <sup>+</sup>	120 – 125	115 – 125
Cl <sup>-</sup>	186 – 192	180 – 190
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2.4 – 10	2.6 – 8.5
Ca <sup>2+</sup>	0.8 – 1.7	0 – 0.2
Mg <sup>2+</sup>	0 – 1.5	0 – 0.1
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>		0.4 – 0.9
OH <sup>-</sup>		0 – 0.3

**Table 2.6: Raw and purified brines (typical composition ranges)**  
[33, CEFIC-ESAPA, 2004]

It should be noted that raw brine also contains heavy metals, however the importance of heavy metals in raw brine is relatively low, at about 6 % of the total heavy metals entering the soda ash plant (see Section 2.2.4.1.1 below). Also, the heavy metals content in raw brine varies over time.

### 2.2.2.2 Limestone

Limestone deposits originate from calcareous shell and skeletons of biota as well as chemical and biochemical precipitation in the sea during the Mesozoic and Palaeozoic eras.

Basically, a high content of CaCO<sub>3</sub> in the limestone is an important parameter to avoid difficulties related to the limestone calcination and to improve production efficiency. The cost to transport the inert part of the limestone from the quarry to the soda ash plant is also minimised.

A limestone rich in CaCO<sub>3</sub> (see Section 2.2.4.1 for other relevant limestone properties) will not only allow a reduction of solid matters in the effluent of the distillation unit but, for those soda ash plants that have settling, it will also allow a reduction in the volume of solids to be treated.

Particle size distribution of the limestone from quarries is generally between 40 and 200 mm. The more homogeneous it is, the better the lime kiln will work but the greater the amount of limestone fine by-product produced at the quarry will be.

The following are basic criteria and a hierarchy to select a suitable limestone source [107, CEFIC-ESAPA, 2005], [108, CEFIC-ESAPA, 2005], [39, S. Leszczynski et al, 1978]:

- chemical quality, including:
  - limestone purity, in terms of CaCO<sub>3</sub> content (%)
  - impurities, mainly concerning MgCO<sub>3</sub> content (%)
- physical characteristics, including:
  - size of lumps of limestone fed to the lime kilns in a range as narrow as possible
  - appropriate hardness of limestone, to withstand handling operations between the limestone quarry and soda ash plant and resistance to compression in the vertical shaft lime kilns
  - low porosity (not to allow excessive retention of water in the limestone)
  - appropriate burning properties of limestone, suited for burning in a vertical shaft lime kiln, thus allowing a high yield to reactive lime to be obtained
- location of limestone deposit
- availability of economic transport
- heavy metals content in naturally occurring limestone deposits.

Therefore, in selecting a suitable limestone source, the appropriate set of parameters has to be established for any particular location. It should be stressed that limestone deposits are normally selected prior to the construction of a given soda ash plant, and limestone quarries are typically exploited through the life-time of a soda ash plant, with limited prospects for major sourcing changes.

In specific local conditions, limestone deposits can be shifted from one to another (depletion of a deposit, encountered limestone layers of much lower quality, requiring selective quarrying), but normally the selection of a limestone deposit is a decision of strategic importance for the design, construction and further exploitation of a soda ash plant – refer to Section 2.4.7.1.

Due to its particle size distribution and consequent low drift sensitivity, the storage of limestone requires no specific precaution other than that normally adopted, i.e. open ground storage.

### 2.2.2.2.1 Typical limestone composition

Limestone quality is a very important parameter in the production of soda ash, as it has a direct influence on the level of solids discharged with the waste waters from the distillation unit.

There is no typical composition of limestone used by the 14 soda ash plants across the EU-25, and CaCO<sub>3</sub> content in the limestone varies in the range of 84 – 99 % [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005]. However, the higher the CaCO<sub>3</sub> content in the limestone and the less impurities, especially heavy metals, the more suitable the limestone is for lessening the impact from the production of soda ash on the environment.

Based on recent analyses performed in European limestone quarries [107, CEFIC-ESAPA, 2005], [108, CEFIC-ESAPA, 2005], data on averages of the composition of some limestones used for the production of soda ash in the EU-25 are given in Table 2.7 (refer also to Section 2.4.7.1 on selection of appropriate quality limestone, salt brine and coke).

Quarries	unit	1	2	3	4	5	6	7	8	9
CaCO <sub>3</sub>	%	99.0	98.4	99.2	97.6	95.0	89.1	97.8	84.8	96.2
MgCO <sub>3</sub>	%	0.44	1.03	0.54	1.41	1.41	0.89	1.19	4.44	1.47
SiO <sub>2</sub>	%	0.15	0.35	0.54	0.56	0.97	0.12	0.11	4.68	0.56
SO <sub>3</sub>	%	0.04		0.01	0.15	0.14	0.18	0.15	0.45	0.01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	0.10	0.17	0.10	0.10	0.44	0.10	0.12	2.21	0.57
Heavy metals										
As	ppm	0.32	0.3	0.67	0.3	1.4	<1.3	0.48	<0.02	1
Cd	ppm	0.41	0.34	0.57	0.3	0.2	<0.15	0.12	<0.002	0.4
Cr	ppm	3.21	5.81	6.18	2.7	0.7	<3.8	1.4	<0.09	1.5
Cu	ppm	0.94	3.02	1.4	0.4	0.7	<0.6	1.25	<0.002	1.5
Hg	ppm	0.001	0.001	0.001	0.010	0.015	<0.025	0.220	<0.015	0.020
Ni	ppm	1.04	1.36	2.53	0.9	1.2	<3	0.89	<0.02	2.1
Pb	ppm	10.21	0.85	1.7	1.3	14.1	<3.1	45.1	<0.02	1.8
Zn	ppm	42.43	3.28	14.1	3.4	14.7	<1.4	9.2	<0.14	7.9

**Table 2.7: Composition of some limestones used for the production of soda ash in the EU-25 [107, CEFIC-ESAPA, 2005]**

In the illustrative example of Table 2.10 (see Section 2.2.4.1.1 below) it should be noted that limestone contains about 73 % of the total heavy metals entering the soda ash plant. The origin of heavy metals in limestone is from natural abundance of these elements in the bulk stone (when the limestone was geologically deposited and in the late phase of mineralisation along fault lines in limestone formation). Variations between different limestone sources for individual elements are noted.



### 2.2.2.3 Carbon for limestone burning in the lime kiln

Coke, and rarely coal, are used for limestone burning in lime kilns for soda ash production due to the necessity to obtain the highest CO<sub>2</sub> concentration possible. Other type of fuels, natural gas or fuel oil, would result in too low a CO<sub>2</sub> concentration in the kiln gas. This is very important as the kiln gas is further used in the process for its CO<sub>2</sub> contents. Higher CO<sub>2</sub> concentration in the kiln gas enables the reduction of the equipment size and prevents ammonia losses.

The particle size distribution of the solid fuel has to be appropriate in order to get an homogeneous distribution within the kiln. Basic criteria to select suitable quality coke used for limestone burning in the lime kiln include [108, CEFIC-ESAPA, 2005]: size, hardness, high carbon content, and reactivity.

Coke is stored in an open ground storage (refer to the BREF on Emissions from Storage).

#### 2.2.2.3.1 Typical coke composition

Typical compositions for coke to the lime kiln are given in Table 2.8.

Constituents	Coke
H <sub>2</sub> O (kg/t)	40 – 70
Volatiles (kg/t)	0 – 30
Fix carbon (kg/t)	800 – 890
Ashes (kg/t)	60 – 110
Net calorific value (GJ/t)	26.6 – 29.6

**Table 2.8: Coke for lime kilns (typical composition ranges)**  
[33, CEFIC-ESAPA, 2004]

In the illustrative example of Table 2.10 (see Section 2.2.4.1.1 below) it should be noted that coke contains about 21 % of the total heavy metals entering the soda ash plant, however, the heavy metals content in the coke is the highest, on average approx. 95 mg/kg dry coke – see Section 2.2.4.1.1 below [108, CEFIC-ESAPA, 2005].

### 2.2.2.4 Ammonia

#### 2.2.2.4.1 Ammonia characteristics

The Solvay soda ash process requires an input of ammonia to compensate for the inherent losses from the process. The input is generally carried out either as aqueous ammonia solution (10 to 35 %), or direct injection of anhydrous gaseous ammonia into the purified brine, or by the use of an aqueous solution of ammonium bisulphide. The addition of ammonia to the soda ash process may also be achieved by the use of ammoniacal liquor from coal gas plants.

#### 2.2.2.4.2 Ammonia storage

The aqueous ammonia solution is stored in steel tanks. Specific precautions are taken during maintenance of the equipment, because mixtures of air and NH<sub>3</sub> are explosive when in contact with a heat source or flame (16 – 26 % NH<sub>3</sub> in air).

When liquified NH<sub>3</sub> is stored, additional specific preventive measures are required for safety.

**2.2.2.5 Miscellaneous additives**

In addition to the major raw materials, there are a number of miscellaneous raw materials which may be added to the process for their various physical attributes, such as: compounds to aid gas absorption, compounds to avoid scaling, corrosion inhibitors, and settling aids.

**2.2.3 Main output streams**

The main streams leaving the process under solid, liquid or gaseous form are summarised in Table 2.9, closely related to the flow sheet presented in Figure 2.2. Details about composition and treatment options of these streams are covered in Section 2.3.

<b>Stream</b>	<b>Description</b>
LO1	Waste water from brine purification
LI2 (LO2)	Waste water from distillation (after optional treatment)
LO3 and LO3bis	Waste water from washing/cooling of lime kiln gas
LO4	Water from compressed gas cooling
GO1	Vent gas from lime kiln, not used to carbonation
GO2	Vent gas from columns washing, not recycled to carbonation
GO3	Air from bicarbonate filtration, after washing
GO4	Waste gas from lime slaking
GO5	Water vapour from densification (monohydrate drying)
GO6	Air from light soda ash dedusting
GO7	Air from dense soda ash dedusting
SO1	Solids from screening of limestone upstream of kiln
SO2	Solids from screening milk of lime

**Table 2.9: Main output streams from the soda ash process**  
[33, CEFIC-ESAPA, 2004]

**2.2.4 Options for process optimisation and improvement**

The possibilities to improve the process are mainly connected with yield increase, the reduction of raw materials and energy consumption, and with the reduction of environmental impact.

**2.2.4.1 Purity of raw materials**

The purity of raw materials has a direct influence on the specific consumptions of the process and the quantities of waste (residues) produced. Limestone with a high  $\text{CaCO}_3$  content will produce a milk of lime with a relatively low inert content, resulting in less solids from distillation units and less subsequent treatment.  $\text{CaCO}_3$  content in the limestone is in the range 84 – 99 %. This variation induces a ratio of 1 to 16 in the non convertible content of the limestone.

Similarly, a crumbly limestone produces a lot of fines that need to be removed before it is put into the kilns. The more robust the stone is, the less fines that are produced. The quantity of fines ranges from 2.5 to 25 % of the limestone fed to the kiln. These properties are inherent to the limestone available in the region (restricted choice) and cannot, therefore, be modified. Salt used in the form of brine contains more or less impurities following the composition of the salt deposit. So, the quantity of precipitated impurities will be directly dependent on its source.

The soda ash plant is normally located near salt and limestone deposits to reduce transportation costs. Using salt or limestone from other deposits will normally not be economically viable, unless in specific local conditions a deposit located nearby with a higher level of raw material purity can be chosen.

### 2.2.4.1.1 Heavy metals in raw materials used for the production of soda ash

Based on analytical and research work [107, CEFIC-ESAPA, 2005], [108, CEFIC-ESAPA, 2005], an approximate illustration of the load of heavy metals contained in the raw materials used by the EU-25 soda ash plants is given below in Table 2.10.

HEAVY METALS (HM): INLET IN A SODA ASH PLANT										
Typical values <sup>(3)</sup>										
	Units	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	Sum
<b>Limestone</b>										
HM content	mg/kg dry	0.49	0.31	2.93	1.50	0.02	1.71	6.58	10.08	23.63
Limestone consumption	t/t soda ash	1.33 <sup>(4)</sup>								
Heavy metals	g/t soda ash	<b>0.65</b>	<b>0.41</b>	<b>3.88</b>	<b>1.99</b>	<b>0.03</b>	<b>2.27</b>	<b>8.72</b>	<b>13.35</b>	<b>31.31</b>
	% of total									<b>73</b>
<b>Fuel</b>										
HM content	mg/kg dry	2.29	0.30	19.99	18.78	0.17	19.76	10.35	23.65	95.29
Fuel consumption	kg/t soda ash	94.4								
Heavy metals	g/t soda ash	<b>0.22</b>	<b>0.03</b>	<b>1.89</b>	<b>1.77</b>	<b>0.02</b>	<b>1.86</b>	<b>0.98</b>	<b>2.23</b>	<b>8.99</b>
	% of total									<b>21</b>
<b>Raw brine</b>										
HM content	mg/l	0.044	0.009	0.032	0.017	0.000	0.023	0.133	0.254	0.51
Brine consumption	m <sup>3</sup> /t soda ash	5								
Heavy metals	g/t soda ash	<b>0.22</b>	<b>0.04</b>	<b>0.16</b>	<b>0.08</b>	<b>0.00</b>	<b>0.12</b>	<b>0.66</b>	<b>1.27</b>	<b>2.56</b>
	% of total									<b>6</b>
<b>Total inlet HM</b>										
	g/t soda ash (or ppm)	<b>1.1</b>	<b>0.5</b>	<b>5.9</b>	<b>3.8</b>	<b>0.1</b>	<b>4.3</b>	<b>10.4</b>	<b>16.9</b>	<b>42.9</b>
	% of total									<b>100</b>
If the total quantity of HM leaves the soda ash plant in the liquid effluents of NH <sub>3</sub> recovery, the load will be:										
	Units	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	Sum
<b>HM concentration <sup>(1)</sup></b>	mg/l	0.11	0.05	0.59	0.38	0.01	0.43	1.04	1.69	4.29
	mg/kg	0.10	0.04	0.54	0.35	0.00	0.39	0.94	1.53	<b>3.90</b>
<b>HM loads, one plant <sup>(2)</sup></b>	kg/year	544	239	2964	1921	25	2125	5182	8429	<b>21429</b>

(1) For a specific volume blow-off of NH<sub>3</sub> recovery: 10 m<sup>3</sup>/t soda ash  
(2) For a capacity of a medium sized soda ash plant: 500 kt soda ash/year  
(3) The figures presented are the result of momentaneous data collection and therefore should not be used as representative of all the yearly average data for all plants  
(4) Limestone consumption – limestone entering the lime kiln after fines have been sieved off (see Figure 2.2, SO1).

**Table 2.10: Heavy metals in the raw materials entering soda ash plants in the EU-25 [107, CEFIC-ESAPA, 2005], [108, CEFIC-ESAPA, 2005]**

The following list gives characteristic features of heavy metals distribution in the raw materials used for the manufacture of soda ash:

- of the total amount of heavy metals entering a soda ash plant, approximately:
  - 73 % are derived from the limestone
  - 21 % from the fuel used for burning the limestone
  - 6 % from the salt brine
- each raw material has its own heavy metals distribution
- the main contributors of heavy metals are limestones, followed by fuel for the burning of limestone (in which the concentration of heavy metals is highest), the contribution of the raw brine being relatively low
- the total load of the analysed heavy metals entering the EU soda ash plants represents a quantity of approximately 43 grams per tonne of soda ash (or ppm).

It should be stressed that these data are based on several averages derived from more detailed data on the concentrations of heavy metals in limestone, salt brine and coke, and although these are characteristic for the EU soda ash industry, they do not represent any specific plant situation.

As can be assumed from the above data, the quantity of heavy metals entering the plant and, consequently, the load of heavy metals in the waste water outlet distillation of a typical medium sized soda ash plant with a capacity of 500 kt/year, is at the level of approximately 21.5 tonnes per year, while the overall load of heavy metals discharged from the EU soda ash plants (14 plants are located within the EU-25 – refer to Figure 2.1 above) is at the level of approximately 330 tonnes per year.

### **2.2.4.2 Raw materials consumption**

Limestone, salt and coke consumption can be reduced by an in depth knowledge of the process and, therefore, of the equipment design. In addition, the use of advanced process control technology will ensure a closer approach to a theoretical equilibrium of chemical reactions and consequently minimise the excess of reagents – refer to Section 2.3.1 below.

### **2.2.4.3 Energy**

Several possibilities to reduce the consumption of energy are available as far as the technology and economics allow. These should primarily be implemented in the initial design stages to incorporate combined heat and power generation, the efficient use of energy and appropriate heat exchange systems for energy recovery. Within the plant itself, the reduction of energy losses is ensured by favouring energy transfer between process streams at different thermal levels, by the installation of both heat exchangers and flash vessels for hot fluids. A good knowledge of the process, with the assistance of advanced control technology will lead to a reduction in energy consumption.

## 2.3 Present consumption and emission levels

Table 2.11 provides indicative ranges for the major input and output levels of the Solvay soda ash process. They are further described in Sections 2.3.1 to 2.3.11. Information concerning the major possible co-products of the soda ash process are given in Section 2.3.6.

INPUT <sup>(5)</sup>	
Main raw material	kg/t soda ash
Limestone	1050 – 1600 (inlet lime kiln) 1090 – 1820 (inlet plant)
Raw brine	NaCl (1530 – 1800) + water (4500 – 5200)
NH <sub>3</sub> make up	0.8 – 2.1 <sup>(8)</sup>
Water	m <sup>3</sup> /t soda ash (dense)
Process <sup>(1)</sup>	2.5 – 3.6
Cooling	50 – 100
Energy	GJ/t soda ash (dense)
Fuels (lime kiln)	2.2 - 2.8
Fuels (soda ash) <sup>(2)</sup> , including electricity	7.5 – 10.8, 0.18 – 0.47 (50 – 130 kWh/t soda ash)
OUTPUT <sup>(5)</sup>	
Gaseous emissions	kg/t soda ash
CO <sub>2</sub>	200 – 400
CO	4 – 20
NH <sub>3</sub> <sup>(6)</sup>	<1.5 <sup>(8)</sup>
Dust <sup>(7)</sup>	<0.2
Liquid emissions (outlet distillation) <sup>(3)</sup>	kg/t soda ash
Cl <sup>-</sup>	850 – 1100
Ca <sup>2+</sup>	340 – 400
Na <sup>+</sup>	160 – 220
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1 – 11
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.3 – 2 <sup>(8)</sup>
Suspended solids	90 – 700
Solids emissions <sup>(4)</sup>	kg/t soda ash
Fines of limestone	30 – 300
Non recycled grits at slaker	10 – 120
(1) see Section 2.3.2.2 (3) see Section 2.3.4.1 (4) see Section 2.3.5 (6) see Section 2.3.3.5 (7) see Section 2.3.3.1 (2) includes electric energy and primary fuels (gas, coal, fuel oil) for the process needs (mechanical and thermal power) without fuels for lime kilns, of that the energy required for densification to convert soda ash light into soda ash dense amounts approximately to 0.9 GJ/t soda ash [39, S. Leszczynski et al, 1978] (8) indicative upper value of input NH <sub>3</sub> make-up can be lower than the sum of upper limit outputs of gaseous and liquid NH <sub>3</sub> emissions, as the extreme emission values do not normally sum up (5) figures in this table are indicative ranges of annual averages based on various measurement or estimation techniques	

**Table 2.11: Soda ash process major input/output levels [33, CEFIC-ESAPA, 2004]**

The data in Table 2.11 is taken from plants that operate with both a number of process-integrated and end-of-pipe techniques to reduce emissions. Information regarding these techniques and their effect to minimise emissions is given in Section 2.4. Liquid emissions relate to the outlet of the distillation stage, prior to any further treatment. The different treatment schemes, relevant to specific locations, are described in Section 2.3.10.

It should be noted that consumption and emission levels relevant to brine and limestone extraction and transportation, as well as power generation and cooling systems are not included in Table 2.11 and are outside the scope of this document (refer to the BREFs on: the Cement and Lime Manufacturing Industries, Management of Tailings and Waste-Rock in Mining Activities, Large Combustion Plants, and Industrial Cooling Systems).

### 2.3.1 Raw materials

Major inputs to the process and the quality of raw materials are covered in Section 2.2.2, while Table 2.11 gives specific raw materials usage.

In order to better assess the scale of consumption of raw materials and the volume of liquid effluents discharged from the production of soda ash, the following illustrative figures relating to a medium sized 500 kt/year soda ash plant are given in Table 2.12:

Description	Unit	Production, consumption, and effluent discharge factors (*)	Annual production consumption and effluent discharge	Daily production, consumption and effluent discharge
Illustrative plant capacity (medium sized plant)	t	1.00	500000 t/year	1400 t/day
Limestone usage (at the plant inlet (**))	t/t soda ash	1.40	700000 t/year	2000 t/day
Salt usage (NaCl in crude brine)	t/t soda ash	1.66	830000 t/year	2300 t/day
Liquid effluent volume (approximate, average)	m <sup>3</sup> /t soda ash	10	5000000 m <sup>3</sup> /year	14000 m <sup>3</sup> /day
Suspended solids (inert/unreacted solids)	kg/m <sup>3</sup> effluent	24	120000 t/year	340 t/day
(*) The factors presented are illustrative and should not be used as representative of the yearly average data of all plants. (**) Illustrative limestone usage prior to screening of the limestone, fines included – see Figure 2.2, stream SO1.				

**Table 2.12: Raw materials consumption and effluent discharge for a 500 kt/year soda ash plant [108, CEFIC-ESAPA, 2005]**

As can be seen from Table 2.12, soda ash plants require large quantities of the basic raw materials and this scale of production can lead to apparently significant total emissions even from a single installation, when just considered in kilograms per year [108, CEFIC-ESAPA, 2005]. These high volumes of raw materials used and emission loads are typical of the large volume chemical industry.

### 2.3.2 Utilities

#### 2.3.2.1 Steam

Steam is an important energy input into the manufacture of soda ash by the Solvay process both because of its mechanical capability (to drive a range of machinery including turbo-generators, gas compressors, vacuum machines, etc.) and as a thermal energy carrier for decomposition, distillation and drying.

A range of steam pressures and temperatures are, therefore, required to meet the process needs and maximise the energy efficiency of the process. Steam is typically generated at superpressure (SP: 100 – 150 bar) or high pressure at 60 – 80 bar. Mechanical energy is removed from the steam reducing its pressure to 10 – 40 bar (IP: intermediate pressure steam) and then to low pressure steam (LP <5 bar). IP steam is normally used for thermal decomposition and drying duties associated with the conversion of sodium bicarbonate to light soda ash, as well as the decomposition of sodium carbonate monohydrate and drying to produce dense ash. LP steam is primarily used for ammonia distillation.

The consumption of steam lies in the range of:

- for recovery of ammonia (depending on the process applied): 1300 to 2400 kg/t soda ash
- for decomposition of sodium bicarbonate: 1100 to 1300 kg/t soda ash
- for drying of monohydrate (to obtain dense soda ash): 350 to 450 kg/t soda ash.

### 2.3.2.2 Process water

Basically, the main consumer of water (apart from brine) is the slaker, where the lime coming from the lime kilns reacts with water to produce milk of lime. The quantity of process water is in the range of 1.9 to 2.4 m<sup>3</sup>/t soda ash. The quality requirement for this water is not high. It is normally taken from the outlet of the cooling water system (warm water).

Other water needs, in the range of 0.6 to 1.2 m<sup>3</sup>/t soda ash, require higher purity (i.e. absence of Ca and Mg salts) for different uses as additional wash-water to wash the sodium bicarbonate cake at the filter outlet. The above quoted process water requirements exclude the water entering into the process in the form of brine, typically 4500 – 5200 kg/t soda ash, as well as steam condensate from the distillation tower (roughly 650 kg/t soda ash).

### 2.3.2.3 Cooling waters

Several unit operations of the soda ash process are exothermic. The cooling agent is normally cooling water either in an open or closed loop. The closed loop requires a cooling tower with special water treatment. The open loop is the once-through system using, for example, river water. In the latter case, the total flow of cooling water required for:

- lime kiln gas treatment
- carbonation towers
- CO<sub>2</sub> compression
- distillation
- absorption
- calcinations.

all amount to 50 to 100 m<sup>3</sup>/t soda ash respectively depending upon the cooling water temperature. Cooling water consumption is minimised by managing different cross-flow heat exchangers.

### 2.3.2.4 Electricity

The CO<sub>2</sub> gas compressors can be driven either by electrical motors or steam turbines, with the consumption of electricity in a range of between 50 and 130 kWh/t soda ash. The consumption of energy required for CO<sub>2</sub> gas compression is directly linked to gas concentration.

### 2.3.3 Emissions to air

#### 2.3.3.1 Particulate dust

Dust is emitted from soda ash production in limited quantities, arising from the following steps:

- handling of mineral raw materials (coke, limestone) as diffuse sources
- limestone burning in kilns, but in limited quantities or during abnormal operation only, since all the process kiln gas is collected prior to a washing-cooling step and thereafter is used in the carbonation stage, whilst the excess kiln gas (which can optionally pass through a gas washing step), is either vented to the atmosphere or partially used in the production of sodium bicarbonate
- handling of soda ash and densification of light soda ash (hydration and dehydration) to produce dense soda ash
- during the handling of these products.

It is common to use bag filters or wet scrubbers which significantly reduce the levels of dust emitted to the atmosphere.

The dust emitted is around 0.10 – 0.15 kg of dust/t soda ash, and for a plant with the annual capacity of 500 kt per year, this represents a typical quantity of 50 – 75 t/year.

The composition of dust relates to the material handled, namely:

- C from coke
- $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2$  from limestone (and sand and clays present in limestone)
- CaO from burned lime
- $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and  $\text{NaHCO}_3$  from the production and transport of soda ash and sodium bicarbonate.

The high volume of gas flows that require treatment often require very large pieces of specific equipment. A number of abatement techniques are used depending on the characteristics of streams to be treated – refer to the BREF on CWW.

For dry gas streams, such as those encountered in product handling (conveying) and the storage section of a soda ash plant, dust abatement techniques normally achieve figures below  $50 \text{ mg/Nm}^3$ , and with modern equipment (e.g. bag filters) below  $20 \text{ mg/Nm}^3$ , in accordance with national environmental regulations in some Member States of the EU (e.g. TA Luft 2002).

For wet streams, dust abatement techniques normally achieve figures below  $200 \text{ mg/Nm}^3$  and with modern equipment (e.g. wet scrubber) may be expected to achieve figures below  $50 \text{ mg/Nm}^3$ .

Specific emissions of 0.014 kg dust from all sources per tonne of soda ash are quoted by a German plant in Rheinberg, whilst the range of dust emissions from different sources is reported between  $1.2 - 25 \text{ mg/Nm}^3$  [45, UBA - Germany, 2001].

The Dutch plant in Delfzijl reaches values:  $<10 \text{ mg/Nm}^3$  for dust of soda ash and limestone, and  $<5 \text{ mg/Nm}^3$  for CaO dust. Only two sources, scrubbers of the light and dense soda dedusting, comply with a higher limit value of  $<25 \text{ mg/Nm}^3$  [85, EIPPCB, 2004-2005].

To minimise dust emissions, raw materials and products should be optimally handled, e.g. by encapsulating storage and transport facilities, equipping vents with bag filters, etc.



### 2.3.3.2 Carbon dioxide and monoxide

During  $\text{CaCO}_3$  burning to  $\text{CaO}$  in the lime kilns,  $\text{CO}$  and  $\text{CO}_2$  are produced from the combustion of coke and decomposition of limestone. The Solvay process needs an excess of  $\text{CO}_2$  above that stoichiometrically required. Some of the excess is required to compensate for non-ideal absorption of  $\text{CO}_2$  in the carbonation towers.

Carbonating towers also have an outlet for the discharge of gases that have not reacted in the process. This gas is cleaned with brine in a washer to recover  $\text{NH}_3$  and possibly  $\text{H}_2\text{S}$ , if present, and to recycle these components back into the process, while  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  and other inert gases pass out into the atmosphere (stream GO2 in Figure 2.2).

Further excess  $\text{CO}_2$  may be beneficially used in the production of sodium bicarbonate. Any surplus  $\text{CO}_2$  is vented as kiln gas to the atmosphere (GO1).

The amount of  $\text{CO}_2$  vented to the atmosphere from a standalone soda ash process is in the range of 200 to 300  $\text{kgCO}_2/\text{t}$  soda ash. The split of losses to the atmosphere depends on the detailed plant configuration.

$\text{CO}$  gas is virtually inert throughout the process. All  $\text{CO}$  produced must therefore be vented to the atmosphere either at the kilns or through the carbonation tower at the outlet of gas scrubbers.  $\text{CO}$  generation is in the range of 4 to 20  $\text{kg CO}/\text{t}$  soda ash, depending on the conversion of  $\text{CO}$  to  $\text{CO}_2$  during the limestone calcination step.

When released into the atmosphere, the  $\text{CO}$  is converted by natural processes into  $\text{CO}_2$ . Furthermore, provided the dispersion of  $\text{CO}$  and  $\text{CO}_2$  is adequate and the stack responds to the normal dispersion rules, no local impacts on the environment or on health are expected or experienced.

### 2.3.3.3 Nitrogen oxides

$\text{NO}_x$  are produced inside the kiln by the oxidation of nitrogen contained in the air used in the combustion process. Since the temperature inside the kiln is moderate (up to 1100 °C), the formation of  $\text{NO}_x$  is rather limited.

Specific emission value of 0.193  $\text{kg NO}_2/\text{t}$  soda ash was reported for the soda ash plant in Rheinberg, Germany [45, UBA - Germany, 2001].

Measurements in some plants indicate concentration after gas washing of less than 500  $\text{mg NO}_x/\text{Nm}^3$  of the outlet gas. Concentrations in the range of 240 – 290  $\text{mg NO}_2/\text{m}^3$  at the outlet of gas scrubbing section, and below 300  $\text{mg NO}_2/\text{m}^3$  of the outlet gas from the lime kiln, were reported for the soda ash plant in Rheinberg, Germany [45, UBA - Germany, 2001].

The  $\text{NO}_x$  emission limit values of  $<200 \text{ mg}/\text{Nm}^3$  are achieved by the soda ash plant in Delfzijl, the Netherlands.

### 2.3.3.4 Sulphur oxides

$\text{SO}_x$  are produced by the oxidation of compounds containing sulphur in the limestone and coke. The formation of  $\text{SO}_x$  is limited both due to the low sulphur content in fuels used in limestone burning and some autopurification reactions in the lime kilns (see Section 2.3.8.1). Furthermore,  $\text{SO}_x$  in the kiln gas sent to the process are absorbed.

A specific emission value of 0.0003 kg SO<sub>2</sub>/t soda ash and the concentration of 2.5 mg SO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> of the outlet gas were reported for the soda ash plant in Rheinberg, Germany [45, UBA - Germany, 2001].

It should be noted, however, that such emission values are not achievable by any plant on a regular basis, because it depends on the raw materials and equipment used, the location of the sampling, and other factors [85, EIPPCB, 2004-2005].

### 2.3.3.5 Ammonia

The main atmospheric emissions containing ammonia originate from the bicarbonate precipitation and the filtration stages of the process:

- from the precipitation of bicarbonate in carbonation towers after cleaning in tower washers
- from the filtration of bicarbonate, after cleaning in filter washers
- in addition, there are a number of diffuse losses of ammonia from filters, bicarbonate conveyors and from the handling and processing of the distillation effluent.

The emissions fluctuate and can be explained by:

- performance of the stripping columns and operating parameters control (height, steam injection, temperature control, monitoring of outlet concentrations)
- disturbances in the mother liquor feed (flowrate, composition).

Because of the above-mentioned fluctuations, the spread of reported emitted gaseous loads can be very large. The total emitted gaseous load is in a typical range of 0.6 to 1.5 kg NH<sub>3</sub>/t soda ash from the production unit, representing a release into the environment of 300 to 750 t/year for a 500 kt/year soda ash unit.

Emissions as low as 0.06 kg NH<sub>3</sub>/t soda ash have been reported for individual source emissions by one plant in Germany in 1996 [45, UBA - Germany, 2001].

The typical concentration is around 30 – 40 mg/Nm<sup>3</sup>, but much higher values can be encountered (>100 mg/Nm<sup>3</sup>) [33, CEFIC-ESAPA, 2004].

For point source emissions only, one plant reported five measurements of between 19 and 40 mg/Nm<sup>3</sup> in 1996 [45, UBA - Germany, 2001], this being largely in compliance with an ELV of 50 mg/Nm<sup>3</sup> set in TA Luft 2002 for ammonia emissions of existing soda ash plants in Germany (the ELV for ammonia in the German TA Luft is 30 mg/Nm<sup>3</sup>) [85, EIPPCB, 2004-2005].

This wide range of ammonia concentration results from a number of international variations in regulatory requirements and equipment availability. Considering the high turnover in the process (550 kg NH<sub>3</sub>/t soda ash), the loss rate of ammonia in the process is, therefore, very low (generally much less than 0.5 %).

### 2.3.3.6 Hydrogen sulphide

In some plants H<sub>2</sub>S may be added as a corrosion inhibitor, in the form of sodium hydrogen sulphide. Emission sources are from the tower gas washers and H<sub>2</sub>S is typically controlled at maximum emission levels of 5 to 15 mg/Nm<sup>3</sup> of the outlet gas.

### 2.3.4 Emissions to water

The main sources of liquid effluent from the soda ash process are typically:

- waste water from the distillation (after treatment)
- waste water from the brine purification.

Cooling waters from lime kiln gas washers, cooling in the CO<sub>2</sub> compression loop, cooling of the absorption and distillation towers, and calcination (once through or closed circuits) may be carriers of traces of pollutants, and although their volumes may be very large, they normally only have very minor environmental impact. A proportion of these waters may be re-introduced as process water, allowing for the recovery of their thermal energy.

#### 2.3.4.1 Waste water from distillation

Flowrates and concentrations of the major components present in the liquid outlet distillation (stream LI2 in Figure 2.2) are given in Table 2.13. These indicative ranges represent distiller effluent prior to any form of treatment and should not necessarily be considered as levels or concentrations emitted to the environment.

Component	Quantity <sup>(4)</sup> (kg/t soda ash)	Concentration <sup>(4)</sup> (kg/m <sup>3</sup> post-distillation liquid)
<b>Clear liquid</b>	9300 – 11800 8.5 – 10.7 (m <sup>3</sup> /t soda ash)	
Cl <sup>-</sup>	850 – 1100	99 – 115
OH <sup>-</sup>	9 – 30	1 – 2.7
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1 – 11	0.1 – 1.2
Ca <sup>2+</sup>	340 – 400	39 – 45
Na <sup>+</sup>	160 – 220	18 – 25
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.3 – 2.0	0.03 – 0.24
<b>Suspended solids</b>	90 – 700	11 – 70
<b>'alkalinity expressed as CaO' <sup>(2)</sup></b>	7 – <u>20</u> – 80 <sup>(1)</sup>	0.7 – 9.0
CaCO <sub>3</sub>	30 – <u>70</u> – 110	3.8 – 11
SO <sub>4</sub> as CaSO <sub>4</sub>	15 – <u>35</u> – 90	1.7 – 7.1
<b>Rest (clays, sands...)</b>	By difference	By difference
<b>Heavy metals <sup>(5, 6)</sup></b>		

(1) underlined values are typical averages  
(2) determined as total Ca minus Ca in CaSO<sub>4</sub>, CaCO<sub>3</sub> and CaCl<sub>2</sub>  
(3) figures in this table are indicative ranges of annual averages based on various measurement or estimation techniques  
(4) typical annual loads and concentrations of heavy metals in the waste water of a soda ash plant have been given in Table 2.10  
(5) for data on heavy metals load and concentration relating to two EU soda ash plants (Ebensee, Austria and Rheinberg, Germany) refer to Table 2.14 and Table 2.15 below

**Table 2.13: Waste water from distillation**  
[33, CEFIC-ESAPA, 2004]

The particle size distribution of suspended solids is typically characterised by an average of between 5 and 10 µm, 85 % of particles being smaller than 50 µm and 100 % being smaller than 1.25 mm. Large variations in quantity and composition of suspended solids depend on the composition and type of the available limestone.

Some additional low quantities of calcium sulphate (CaSO<sub>4</sub>), calcium hydroxide Ca(OH)<sub>2</sub> and trace elements are also present. Heavy metals originating naturally from raw materials are related to limestone, coke and salt composition; the process in itself does not add heavy metals. Given the alkaline nature of waste water emissions, metals are mainly insoluble and are included as part of the suspended solids. According to their composition, the suspended solids are classified as non-hazardous.

While the solid materials from the purification of brine (Section 2.3.4.2) are mainly composed of precipitation products, the suspended solids in the liquid effluent from the distillation unit essentially originate from impurities in the used raw materials (mainly limestone and coke). The suspended solids are extremely fine and generally settle down very slowly [45, UBA - Germany, 2001].

It is also noted [85, EIPPCB, 2004-2005] that once discharged to water, heavy metals can remobilise in the watercourse (river or sea).

### 2.3.4.1.1 Suspended solids and heavy metals discharged with waste waters

As mentioned in Sections 2.1.1, 2.3, and 2.3.4.1, both the composition and load of waste waters from the distillation unit released to the aquatic environment either directly for dispersion to the open sea or to an estuary of a river, or via settling ponds to a river or a lake, or directly to a local watercourse (no settling ponds), is an important environmental issue (refer also to Sections 2.2.2, 2.2.4.1, 2.3.4.1.2, 2.3.9.2, 2.3.10, 2.4.6, and 2.4.7).

Of major concern is, in particular, the load of suspended solids discharged with waste waters (annual average 90 – 700 kg/t soda ash – see Table 2.11 and Table 2.13), with an average value estimated at 240 kg/t soda ash – refer to Table 2.12. The presence of solids in the distillation waste water is an intractable fact associated with the process [108, CEFIC-ESAPA, 2005].

The environmental impact depends on the purity of raw materials selected for the production of soda ash (see Sections 2.2.2 and 2.2.4.1.1) and on the absorption capacity of the aquatic environment to which liquid effluents from the distillation unit are released, this being of importance in particular in those locations where there is no solid/liquid separation.

One of the major issues, subsidiary to suspended solids, is the discharge of heavy metals from the production of soda ash to the environment. Heavy metals are neither deliberately introduced or used in the soda ash process. Heavy metals naturally occur in the main raw materials (limestone, coke and brine), they are not retained in the soda ash, but pass through the process, to be finally released mainly with suspended solids in waste waters from distillation – refer to Section 2.2.4.1.1 above and Section 2.4.1 and Figure 2.4 below [108, CEFIC-ESAPA, 2005].

The typical annual loads and concentrations of heavy metals in the waste water of a soda ash plant have been given in Table 2.10 above, which illustrates the input-output balance of heavy metals for a medium sized 500 kt/year soda ash plant. Refer also to data on heavy metals included in Table 2.14 (Austrian case) and Table 2.15 (German case) below.

Environmental impact studies have not shown direct effects of the emitted levels of heavy metals [108, CEFIC-ESAPA, 2005]. However, it has been reported that in recent years one specific plant of a larger capacity in Germany discharged about one tonne of arsenic and eight tonnes of lead per year to water [85, EIPPCB, 2004-2005].

Other plant in Austria, with a lower capacity, using limestone with a CaCO<sub>3</sub> content of 98 - 99 %, discharged: 151 kg As, 95 kg Cd, 1258 kg Cr, 663 kg Cu, 20 kg Hg, 1427 kg Pb, 598 kg Ni and almost 18 tonnes Zn in 2003 [85, EIPPCB, 2004-2005].

The selection of a high quality limestone deposit, with a high CaCO<sub>3</sub> content and a low content of heavy metals, is one of the potential ways to decrease the discharges of suspended solids and heavy metals to water (see Section 2.4.7.1).

It has been reported that in this way discharges of heavy metals to water from a soda ash plant with a capacity of around 600 kt/year can be reduced by over 10 tonnes per year, while, at the same time, other benefits are expected to be achieved, as combined discharges of aluminium, iron, manganese, barium and phosphorus can be reduced by over 600 tonnes per year [85, EIPPCB, 2004-2005].

The installation of settling ponds to allow highly efficient sedimentation of settleable matter is another way to reduce the impact of the discharge of waste waters on the environment (refer to Section 2.4.7.4). It was reported [45, UBA - Germany, 2001] that settling ponds in Germany are characterised by very high efficiency of sedimentation of over 99.5 % (inflow of settleable matter of about 400 – 500 kg/t soda ash, and outflow of no more than 2 kg/t soda ash).

### 2.3.4.1.2 Waste water emissions from example plants

Austrian and German cases – presented below, based only on partial data and information available – illustrate to a certain degree the emission levels of soda ash plants. These cases are characteristic to soda ash plants having no settling ponds and discharging liquid effluents directly to a watercourse of a limited absorption capacity (refer to Section 2.3.4.1 above).

#### Austrian case

A land-locked soda ash plant in Ebensee, Austria – with the capacity of 160 kt/year, the smallest one on the EU scale – is situated near a lake in the mountainous area in a small valley, in which there is no space for the location of settling ponds and, therefore, waste waters from the soda ash plant are directly released into the deep lake.

Even though there are techniques available for the removal of at least coarse solids (see Section 2.4.7.3 below), the limited economic feasibility of such potential projects and the future life of the plant itself keeps the company from implementing such improvements. In fact, the plant was shut down in 2005 [85, EIPPCB, 2004-2005].

Extracted from Annex A of the Austrian Ministerial order (Section A2 concerning inorganic parameters), the emission limit values given in Table 2.14 below refer to one tonne of production of the Austrian soda ash plant and are minimum requirements for discharge to water. These emission limit values have to be complied with along with several specific requirements relevant to self-monitoring and external control [85, EIPPCB, 2004-2005].

Compared to emission limit values, the data on heavy metals content given in Table 2.14 below are actual minimum and maximum values expressed both in g/tonne of soda ash produced and g/m<sup>3</sup> of waste waters at the outlet of the soda ash plant.

Number	Parameter	Emission limit values (per tonne of soda ash)	Heavy metals content (per tonne of soda ash)	Heavy metals content (per m <sup>3</sup> of waste water)
<b>A.2</b>	<b>Inorganic parameter</b>			
5.	Lead as Pb	12 g/t	1.14 – 7.25 g/t	0.11 – 0.70 g/m <sup>3</sup>
6.	Cadmium as Cd	0.8 g/t	0.1 – 0.81 g/t	0.01 – 0.08 g/m <sup>3</sup>
7.	Chromium-total as Cr	12 g/t	1.05 – 8.04 g/t	0.10 – 0.77 g/m <sup>3</sup>
8.	Chromium-VI as Cr	6 g/t		
9.	Copper as Cu	10 g/t	1.76 – 8.91 g/t	0.17 – 0.86 g/m <sup>3</sup>
10.	Nickel as Ni	10 g/t	1.39 – 9.80 g/t	0.13 – 0.94 g/m <sup>3</sup>
11.	Mercury as Hg	0.1 g/t	0.002 – 0.07 g/t	0.0002 – 0.01 g/m <sup>3</sup>
12.	Ammonium as N	0.8 kg/t		
13.	Chloride as Cl	1100 kg/t		
14.	Phosphorus total as P	0.2 kg/t		
1. In Section A1 – General parameters – the emission limit value for suspended solids is set at 270 kg/t soda ash. 2. In Section A2 – Inorganic parameters – the emission limit values for arsenic and zinc are not established, however, arsenic and zinc contents in waste waters are as follows: As 1.12 – 4.01 g/tonne soda ash (0.11 – 0.39 g/m <sup>3</sup> waste waters); Zn 7.71 – 29.09 g/tonne soda ash (0.74 – 2.80 g/m <sup>3</sup> waste waters). 3. In turn, the following emission limits for As and Zn are set in the Austrian Ministerial order on general waste water discharge: As – 0.1 g/m <sup>3</sup> , and Zn – 2.0 g/m <sup>3</sup> [85, EIPPCB, 2004-2005]. 4. Figures quoted in this table are characteristic of waste water discharged from the production of soda ash in Austria and emission limit values of the Austrian Ministerial order on soda ash production.				

**Table 2.14: Limitations of waste water discharges from the production of soda ash in Austria [85, EIPPCB, 2004-2005]**

**German case**

A land-locked soda ash plant in Rheinberg, Germany with a capacity of 600 kt/year is the only plant in Germany having no settling ponds and, therefore, waste waters from the soda ash plant with a flow of approx. 2300 m<sup>3</sup>/s are directly released to the River Rhine, one of the biggest watercourses in Europe (see Section 2.3.4.1 above, and Section 2.4.7.3 below).

When compared to the other two soda ash plants in Germany (Bernburg and Stassfurt), which use limestones with a lower CaCO<sub>3</sub> content of about 85 %, the soda ash plant in Rheinberg uses limestone with a much higher CaCO<sub>3</sub> content of about 95 % [45, UBA - Germany, 2001].

However, in contrast to soda ash plants in Bernburg and Stassfurt, which have settling ponds to retain settleable matter with the efficiency of above 99.5 %, the soda ash plant in Rheinberg discharges waste waters directly to the river Rhine but after a treatment intended to remove a part of the coarse fraction of solids to respect the official permitted value. Because of the load of suspended solids and some heavy metals, the company is currently examining the viability of using another limestone deposit of an even higher quality [85, EIPPCB, 2004-2005].

Although the cost of transporting limestone from a more distant source would be higher, the change of limestone deposit, even without constructing settling ponds, may prove to be very beneficial for the aquatic environment (refer to Section 2.4.7.1), provided that a newly selected limestone deposit would be of a very high quality with a lower content of heavy metals [85, EIPPCB, 2004-2005].

Available 1999 data on the composition and load of waste waters from the soda ash plant in Rheinberg [45, UBA - Germany, 2001] are given below in Table 2.15. Although the main stream of liquid effluent comes from the distillation unit, these waste waters actually originate from three sources (the second source being the brine purification unit) and are jointly discharged into the recipient.

<b>Concentration and load of waste waters, the Rheinberg soda ash plant, 1999 measurement values</b>				
	Control values		Values 1999 (minimum and maximum)	
	Average volume of waste waters: approx. 8.7 m <sup>3</sup> /tonne soda ash			
	Concentration (mg/l)	Load (g/t soda ash)	Concentration (mg/l)	Load (g/t soda ash)
pH			9.5 – 11.3	
COD	70	700	<15 – 70	120 – 510
N-NH <sub>4</sub>	(70)	900	4.3 – 73	40 – 600
N-NO <sub>2</sub>			0.11 – 0.62	
P	10		5.8 – 8.5	
Ca			37 – 51.4 (g/l)	
Cd	0.03	0.3	<0.011 – 0.034	0 – 0.31
Cl		1.2x10 <sup>6</sup>	86 – 115 (g/l)	(0.7 – 1)x10 <sup>6</sup>
Cr	0.5	5	0.09 – 0.18	0.8 – 1.8
Cu	0.6	6	0.11 – 0.32	0.9 – 2.4
Hg	2x10 <sup>-3</sup>	0.02	(<0.2 – 0.72)x10 <sup>-3</sup>	0.002 – 0.005
Ni	0.5	5	0.07 – 0.22	0.6 – 1.8
Pb	1.5	15	0.34 – 1.13	2.9 – 9.6
G <sub>D</sub>			um 32	
G <sub>F</sub>	8*		<32 – 48	
G <sub>L</sub>			4 – 8	
residues		130	6 – 14 (g/l)	54 – 126 (kg/t)

G<sub>D</sub> – the daphnia toxicity; G<sub>F</sub> – the fish toxicity; G<sub>L</sub> – the luminescent bacteria toxicity are German terms, equivalent to the EU genotoxicity LID<sub>D,F,L</sub> dilution factors from bioassays, usually the dilution, where 50 % of the organisms show immobilisation or death.  
 \* G<sub>F</sub> – the fish toxicity value of 8 mg/l has been corrected from the original value of 32 mg/l because of an additional fish toxicity effect caused by the salinity of waste water.

**Table 2.15: Characteristics of waste waters from the Rheinberg soda ash plant, Germany [45, UBA - Germany, 2001]**

### 2.3.4.2 Waste water from brine purification

Waste water from brine purification is basically brine with suspended precipitated  $\text{CaCO}_3$  and  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  in variable proportions according to the nature of the salt deposits (calcium and magnesium ions coming naturally from the original seawater). These solids (10 – 70 kg/t soda ash) can be treated separately or can be disposed of together with liquid effluent from the distillation unit for solid removal and treatment – see Figure 2.4.

Typical concentrations are given in Table 2.16.

Component	Concentration <sup>(1)</sup> (% w/w)
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0 – 8
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	1 – 6
$\text{CaCO}_3$	5 – 15
Brine	By difference
(1) figures in this table are indicative ranges of annual averages based on various measurements or estimation techniques	

**Table 2.16: Effluent from brine purification (typical composition)**  
[33, CEFIC-ESAPA, 2004]

### 2.3.5 Solid wastes

Typical solid wastes produced by the soda ash process are given in Table 2.17.

Effluent	Quantity <sup>(1)</sup> (kg/t soda ash)
Fines of raw limestone from screening	30 – 300
Grits from slaker containing inert material	10 – 120
(1) figures in this table are indicative ranges of annual averages based on various measurement or estimation techniques	
Note: the quantities of solid wastes given above do not include suspended solids contained in waste waters discharged from the soda ash plant. These are covered in Section 2.3.4 above.	

**Table 2.17: Solid wastes from soda ash process**  
[33, CEFIC-ESAPA, 2004]

#### 2.3.5.1 Fines of limestone

After crushing, the limestone is passed through a sieve in order to remove the ‘fine gravel’ fraction (0 – 40 mm) which could be a cause of plugging and bad distribution of combustion air in the lime kiln. This may be done at the quarry or, in some cases, at the soda ash plant if the limestone is too crumbly. The fines composition is 85 to 97 %  $\text{CaCO}_3$  with impurities of sand and clays (as  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) depending on the limestone composition in the deposit.

#### 2.3.5.2 Non-recycled stone grits at the slaker

Some unburned stone, due to imperfect conversion reaction inside the kiln, is drawn with the lime to the slaker. The coarser unburned stone can be separated at the slaker and sent back to the kiln. Typically, the smaller sizes of unburned stone are rejected and the very fine material is suspended in the milk of lime and simply passes through the distiller and out with the distiller waste liquid – refer to Figure 2.4. The unburned stone contains most of the impurities and pieces of silica present in the limestone feeding the kiln.

### 2.3.6 Co-products

The manufacturing of soda ash by the Solvay process enables two main co-products (calcium chloride and refined sodium bicarbonate) to be produced.

Calcium chloride can be produced either within an integrated soda ash complex or via other process routes, starting from different raw materials. In turn, the refined sodium bicarbonate process is almost always fully integrated within the soda ash complex and, therefore, it is described below in Section 2.3.6.2.

#### 2.3.6.1 Calcium chloride

Outlet liquor from the distillation unit contains primarily  $\text{CaCl}_2$  in solution in quantities corresponding to production of sodium carbonate. By treating this liquid to remove suspended solids and dissolved sodium chloride, a pure solution of calcium chloride can be obtained. By successive concentration steps, the solution is concentrated up to around 78 %  $\text{CaCl}_2$ , to produce a white solid hydrated flake or prill (see Section 7.11).

#### 2.3.6.2 Refined sodium bicarbonate

##### 2.3.6.2.1 Background information

Refined sodium bicarbonate is produced in all major regions of the world and the current worldwide capacity is estimated to be around 2.4 million t/year (2002) – see Table 2.18. The predicted growth of the market for the coming years is 3 – 5 % per year.

Production capacity	EU-25	US	Central and Eastern Europe	Africa and Middle East	Japan	Others	Total
kt/year	650	800	210	100	105	500	2365
%	28	34	9	4	4	21	100 %

**Table 2.18: Worldwide refined sodium bicarbonate annual capacities (reference year: 2002) [33, CEFIC-ESAPA, 2004]**

The capacities and location of production sites in Europe are given in Table 2.19.

Producers	Country - location	Capacity (kt/year)
<b>Producer A</b>	France – Dombasle	120
	Germany – Rheinberg	50
	Spain – Torrelavega	120
	Italy – Rosignano	125
	Portugal – Povia	10
	Austria – Ebensee	15
<b>Producer B</b>	Bulgaria – Devnya	10
<b>Producer C</b>	United Kingdom – Northwich	90
<b>Producer D</b>	France – La Madeleine	20
<b>Producer E</b>	Germany – Stassfurt	45
<b>Producer F</b>	Poland – Inowroclaw	50
<b>Producer G</b>	Turkey – Mersin	70
<b>Producer I</b>	Romania – Ocna Mures	24
<b>Producer L</b> <sup>(1)</sup>	Czech Rep. – Usti nad Labem	5
<b>Producer J</b>	Bosnia – Tuzla	15
(1) production not coupled with a soda ash plant		

**Table 2.19: European refined sodium bicarbonate capacity and producers (reference year: 2002) [33, CEFIC-ESAPA, 2004]**



Refined sodium bicarbonate has a wide range of uses (see Section 2.1.3). The consumption breakdown in the EU-15 is presented in Table 2.20.

Application	Per cent (%)	Application	Per cent (%)
Animal feed	43	Detergents/Cleaning Agents	7
Personal care/pharmaceuticals	18	Fire Extinguishers	2
Flue-gas treatment	11	Textiles/leather	1
Baking/foodstuffs	10	Others	8
Total			100 %

**Table 2.20: Consumption of refined sodium bicarbonate in the EU-15 (reference year: 2002) [33, CEFIC-ESAPA, 2004]**

### 2.3.6.2.2 Process description

The refined sodium bicarbonate is mostly produced from a solution of sodium carbonate that may also contain small amounts of dissolved sodium bicarbonate. This solution can be prepared following two ways. The first consists of dissolving soda ash in water. In the second, the solution is the result of the thermal decomposition of crude sodium bicarbonate from the filtration step of the soda ash process, after being suspended in a soda ash solution (Figure 2.3). In the latter case, the thermal decomposition reaction is as follows:



The  $\text{CO}_2$  produced by this reaction is totally recovered in the soda ash process by mixing it with the outlet gas from the calcination of the crude sodium bicarbonate (Figure 2.2). The prepared in the sodium carbonate solution is sent to a bicarbonation tower where  $\text{CO}_2$  is blown until precipitation of sodium bicarbonate occurs. Soda ash dissolution followed by the crystallisation (precipitation) of sodium bicarbonate ensures the purity of the refined  $\text{NaHCO}_3$  product:

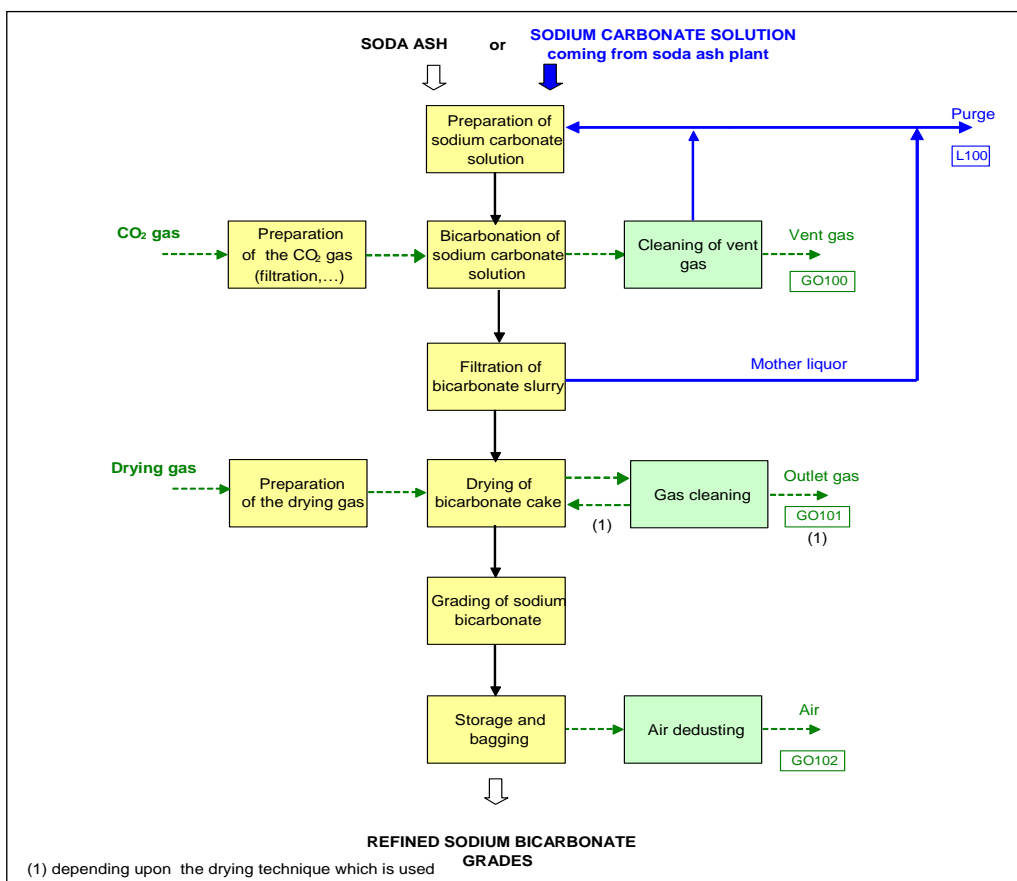


If the refined sodium bicarbonate unit is linked to a soda ash plant, the  $\text{CO}_2$  gas is sourced from the lime kiln gas excess.

The bicarbonate is separated from the mother liquor by filtration/centrifugation. The mother liquor is recycled upstream for the preparation of the sodium carbonate solution. The purge from the recycle loop may be used as a carbonate source (e.g. it may be sent to the brine purification area in a soda ash plant – see Figure 2.2).

The bicarbonate cake from the separation unit (filtration/centrifugation) is dried (e.g. by hot gas), sieved, graded, stored and sold as a bagged or bulk product.

The process diagram for the manufacture of refined sodium bicarbonate is given in Figure 2.3.



**Figure 2.3: Process flow diagram for the manufacture of refined sodium bicarbonate [33, CEFIC-ESAPA, 2004]**

**2.3.6.2.3 Major environmental impact**

**Gaseous effluents**

The gaseous effluent from the bicarbonation columns (GO100) contains some unconverted CO<sub>2</sub> due to the equilibrium limit of the reaction. When kiln gas is used to feed the carbonation columns, the CO already present in the gas stream (essentially inert, as in the soda ash process), flows through the bicarbonation step and is dispersed with the vent gas into the atmosphere, where it is converted to CO<sub>2</sub> (see Section 2.3.3.2). Typical quantities of CO<sub>2</sub> and CO in the gas released after bicarbonation are given in Table 2.21.

Component	Quantity <sup>(1)</sup> (kg/t sodium bicarbonate)
CO <sub>2</sub>	130 – 290
CO	3 – 25

(1) figures in this Table are indicative ranges of annual averages based on various measurement or estimation techniques

**Table 2.21: Vent gas from bicarbonation columns blown with lime kiln gas [33, CEFIC-ESAPA, 2004]**

The gas from the dryers is cleaned before being released (GO101) or recycled, depending upon the drying technique used.

**Liquid effluents**

If the bicarbonate plant is located near a soda ash plant, any purge from the recycle loop (LO100) is recovered, for instance in the brine purification area, such that the bicarbonate process has no liquid waste water process stream.

### **Integration with the soda ash plant**

Refined sodium bicarbonate plants are typically integrated with the soda ash plants (refer to Figure 1.15 and Figure 2.3). The degree of integration in the EU-25 is quite high, with 10 sites currently producing refined sodium bicarbonate out of the total of 14 soda ash producing sites.

However, the size of the refined sodium bicarbonate plants in relation to the soda ash capacity is variable from the smallest representing just 3 to 4 % of the total plant output compared with the largest accounting for 17 %.

Approximately 0.7 tonne of raw soda ash and up to 1.1 tonnes of 40 % CO<sub>2</sub> gas, depending on the CO<sub>2</sub> gas concentration, CO<sub>2</sub> conversion rate due to the equilibrium of the reaction and plant configuration [33, CEFIC-ESAPA, 2004], are used for the production of 1 tonne of refined sodium bicarbonate. It is assumed that, on average, some 550 kg 100 % CO<sub>2</sub> is used for the production of one tonne of NaHCO<sub>3</sub>, of that 260 kg CO<sub>2</sub> is captured by the product and 290 kg CO<sub>2</sub> is released to the atmosphere.

## **2.3.7 Energy management in the production of soda ash**

The significant aspect of soda ash manufacture is its energy need in different forms: electrical, thermal and mechanical. Much attention has been paid, during the development of the process, to reduce energy consumption and to improve the transformation efficiency of the primary fuels involved. Those improvements have had a positive impact on the environment through the reduction of consumption of primary fuels and of the emissions resulting from their combustion [33, CEFIC-ESAPA, 2004].

It should be noted that, during the initial stages of the design, there is a need to verify, on the side of primary energy use, the applicability of a combined heat and power (CHP) system to improve the overall efficiency of steam and electricity generation, bearing in mind that the soda ash plant acts as a final stage condenser [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [86, The Council of the EU, 2004].

Within the plant itself, the minimisation of energy losses is favoured by energy transfer between flows at different thermal levels via heat exchangers and flash vessels for hot fluids.

### **2.3.7.1 Energy conversion of primary fuels**

The Solvay process requires large amounts of steam, a vast amount of which is used as low pressure steam (<5 bar abs), injected directly into the process liquids for the recovery of ammonia (steam stripping). It is, therefore, logical to include (within the energy conversion process, from primary fuel combustion to its final use at a low energy level) a system of electricity generation by reducing steam pressure in a set of turbogenerators within a soda ash plant. Thus, electricity is produced with a 'cogeneration' of steam, at a very high efficiency level (about 90 %), since all the steam leaving the turbines is used in the process.

The concern for reducing energy consumption has led to some operators giving up the direct use of fuels in other parts of the process where only thermal inputs are needed, such as sodium bicarbonate decomposition or sodium monohydrate drying to obtain dense soda ash. Thermal inputs in the form of steam have been preferred instead.

With the improvement of the efficiency of primary energy use, cogeneration units, preferably with gas turbines, have been installed in soda ash complexes. CHP systems generate large quantities of electricity which normally exceed the needs of the soda ash plant and, therefore, feed the national electricity network [33, CEFIC-ESAPA, 2004].

The possibility of using large quantities of steam produced, especially with a low energy content, makes the soda ash industry an ideal sector for installing the CHP systems. This, in turn, allows an increase in the overall energy efficiency of soda ash production.

### 2.3.7.2 Energy saving in the process

Energy saving in the soda ash process is achieved at two levels: heat recovery and minimisation of energy consumption [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [41, Solvay S.A., 2003], [91, Takuji Miyata, 1983], [13, EIPPCB, 2000], [39, S. Leszczynski et al, 1978], [73, G.V. Ellis, 1979].

#### 2.3.7.2.1 Heat recovery

The recovery of heat has been gradually improved throughout the history of the process by optimising the use of energy contained in gas and liquid streams flowing through the process at different thermal levels. Low grade heat is used to preheat different streams such as:

- raw brine entering the brine purification step to improve purification efficiency
- raw water used for milk of lime production
- boiler feed-water
- mother liquor from the filtration to the recovery of ammonia by distillation.

Vacuum flashing of the distillation liquor may be used for producing low pressure steam available for distillation and any evaporation units, like salt production.

#### 2.3.7.2.2 Energy minimisation

The following measures may be considered with regard to the minimisation of energy use:

- careful control of limestone burning and a proper choice of raw materials allow for the reduction of primary energy use in this operation
- improvement of process control by the installation of distributed control systems
- reduction of water content in the crude bicarbonate by centrifugation before calcination to minimise the energy need for its decomposition
- back-pressure evaporation (e.g. calcium chloride liquors)
- energy management of standby machinery
- equipment lagging, steam trap control and elimination of energy losses.

The energy consumption achieved by a soda ash plant applying the above guidelines is given in Table 2.22. Refer also to Section 2.3 and in particular to Table 2.11).

Energy	GJ/t soda ash (dense) <sup>(3)</sup>
Fuels (lime kiln) <sup>(2)</sup>	2.2 – 2.8
Fuels (soda ash) <sup>(1)</sup> , including electricity	7.5 – 10.8 0.18 – 0.47 (50 – 130 kWh/t soda ash)

(1) includes electrical energy and primary fuels (gas, coal, fuel oil) for the process needs (mechanical and thermal power) without fuels for lime kilns, of that the energy required for densification to convert soda ash light into soda ash dense amounts to approximately 0.9 GJ/t soda ash [39, S. Leszczynski et al, 1978]  
(2) fuel consumption relates to a kiln of the vertical shaft type, satisfying the constraints relating to the calcination of limestone  
(3) figures in this table are indicative ranges of annual averages based on various measurement or estimation techniques

**Table 2.22: Ranges of energy consumption in soda ash production**  
[33, CEFIC-ESAPA, 2004]

The applicability of each of the above-mentioned measures depends on the economics of its application (refer also to Section 2.4.5).

## 2.3.8 Management of air emissions

The main air emissions discharged from point sources to the atmosphere have four origins: the excess gas from lime kilns, the production of sodium carbonate itself, the production of dense soda ash, and the handling and storage of light and dense soda ash [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [41, Solvay S.A., 2003], [39, S. Leszczynski et al, 1978].

Gaseous effluents are generated in the following main steps of the process (names in brackets are reference to the name of the corresponding streams in Figure 2.2):

- calcination of limestone (GO1)
- precipitation of crude bicarbonate (GO2)
- filtration of bicarbonate (GO3)
- production of dense soda ash (GO5)
- storage of light soda (GO6) and dense soda (GO7).

Gaseous emissions from lime slaking (GO4) are of minor importance.

### 2.3.8.1 Calcination of limestone

The CO<sub>2</sub> necessary for the formation of the sodium carbonate molecule originates from the CaCO<sub>3</sub> contained in the limestone. Theoretically, in the Solvay process, the CO<sub>2</sub> balance is stoichiometrically neutral. A certain excess is necessary and it is provided by CO<sub>2</sub> originating from the combustion gases of the fuel delivering the energy necessary to decompose the CaCO<sub>3</sub>.

The calcination of limestone produces both CaO and CO<sub>2</sub> and is designed to maximise the CO<sub>2</sub> content by minimising the presence of oxygen in the process gas. A conventional ammonia soda process produces about 30 to 80 % more CO<sub>2</sub> than is theoretically needed and it is necessary to purge some of the CO<sub>2</sub> produced to the atmosphere (stream GO1 in Figure 2.2).

Before discharge to the atmosphere, kiln gas may be cleaned and generally cooled at the same time in washing towers.

In the operation of the lime kilns, two factors are to be considered in relation to the generated CO<sub>2</sub> gas: the quantity of gas produced and its composition.

#### 2.3.8.1.1 Quantity of lime kiln gas produced

Under normal conditions, the operation of the kiln is driven by the amount of lime needed to recover ammonia in the distillation stage. As more CO<sub>2</sub> is generated than is normally required for the production of soda ash, then any excess lime kiln gas may, before its discharge to the air, be de-dusted. As its composition remains unchanged, the excess CO<sub>2</sub> gas may be used in the production of refined sodium bicarbonate, and thus gas wasting can be substantially reduced.

Alternatively, gas cleaning systems (bag filters) can also be used to collect the dust as dry material. If dry cleaning is used, residual material is made of fine particulates containing limestone, lime, and carbon (coke). This can be collected separately and may be disposed of without further treatment. However, this type of gas cleaning is difficult to operate because the lime kiln gas may be too hot for the filtering media (risk of fire).

Typical quantities of CO<sub>2</sub>, CO and dust in the gas effluent from lime kilns after cleaning (stream GO1 in Figure 2.2) are given in Table 2.23. This excludes inert components, mainly nitrogen contained in the air used for limestone burning.

Component	Quantity <sup>(2)</sup> (kg/t soda ash)
CO <sub>2</sub>	200 <sup>(1)</sup> – 300
CO	0 – 8
Dust	0.1 – 0.2
(1) values are significantly lower when a refined sodium bicarbonate plant is operating	
(2) figures in this table are indicative ranges of annual averages based on various measurement or estimation techniques	

**Table 2.23: Vent gas from lime kilns after cleaning**  
[33, CEFIC-ESAPA, 2004]

### 2.3.8.1.2 Composition of lime kiln gas

Various fuels can be used, but in the case of a soda ash plant using the gas as a reagent in the process, the CO<sub>2</sub> concentration must be as high as possible. This is maximised by the use of solid rather than gaseous fuels. A range of typical gas composition resulting from limestone calcination is given in Table 2.24.

Component	Volume fraction <sup>(1)</sup> (%)
N <sub>2</sub>	Approx. 60
CO <sub>2</sub>	36 – 40 <sup>(2)</sup>
CO	0.5 – 2
O <sub>2</sub>	0.5 – 2
(1) figures in this table are indicative ranges of annual averages based on various measurement or estimation techniques	
(2) achievable CO <sub>2</sub> concentration in the lime kiln gas is within the range of 36 – 42 %, the target being 40 – 42 % (refer to Section 2.4.4).	

**Table 2.24: Typical gas composition from limestone calcination**  
[33, CEFIC-ESAPA, 2004]

Operating parameters in the lime kiln not only require a reduction of the amount of excess air that would normally be associated with combustion processes in order to increase the CO<sub>2</sub> content, but also the adjustment of the fuel flowrate, so as to minimise the production of CO. This helps to maximise the thermal efficiency of the lime kiln and to avoid excessive operating costs. The CO content of the kiln gas is not directly manageable and depends on the kiln load, the quality of fuel, and the composition of limestone. The retention time for lime in the vertical shaft kiln is in the range of 24 to 48 hours.

NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub> which are the components of kiln gas, are not directly controllable by the process. The NO<sub>x</sub> concentration is limited by the kiln operating temperatures, while the SO<sub>x</sub> concentration is controlled by the autopurification reaction with lime. These gaseous components are essentially inert through the process and leave the soda ash plant with the nitrogen content of the gas (refer to Sections 2.3.3.3 and 2.3.3.4 above).

Atmospheric emissions of SO<sub>2</sub> from the lime kilns depend on the concentration of sulphur in both the fuel (coke) and limestone. The small amount of SO<sub>2</sub> produced is fixed by CaO and CaCO<sub>3</sub> in the form of CaSO<sub>4</sub> (autopurification).

**Note:**

As straightforward reference to the Cement and Lime Manufacturing Industries BREF cannot be made here, because captive lime kilns used in the soda ash industry have not been included in the CL BREF. Moreover, there are several distinct differences in the production of lime in the CL industry and the production of CO<sub>2</sub> and lime within the soda ash industry, for example: the captive usage of both CO<sub>2</sub> and lime downstream in the soda ash process (in market lime production, this is not the case), different fuels used in the lime industry and coke typically used in the soda ash industry, different temperature profiles in the kiln (typically a lower and much narrower temperature range in the soda ash kiln), a high difference in excess air used (in principle, there is no excess air in the soda ash kiln), a much higher CO<sub>2</sub> concentration from the soda ash kiln, and a much higher energy intensity and thermal inputs per kiln in the lime industry.

### 2.3.8.2 Precipitation of crude sodium bicarbonate

Efficient carbonation of ammoniated brine requires an excess of carbon dioxide. Unreacted CO<sub>2</sub> passes through the columns along with inert nitrogen and CO derived from the kiln gas used in the process. However, the flow of inert and unreacted gases through the ammoniated brine leads to pick up of ammonia and, therefore, the final washing stage is designed primarily to remove the ammonia and return it to the process in order to avoid it being lost to the atmosphere.

Outlet gas from the carbonation columns (stream GO2) is subjected to a cleaning process with brine in a packed or plate washer to recover NH<sub>3</sub>, and possibly H<sub>2</sub>S, and recycle them into the process via the feed brine. Washers may have an optional final water washing section to minimise emissions. This type of equipment has been designed to meet the specific needs of the process and to allow efficient recycling of valuable raw materials.

Details of individual washers vary between different plants and locations. The majority of washers achieve high ammonia removal efficiencies with ammonia concentrations in the vent at or below 50 mg NH<sub>3</sub>/Nm<sup>3</sup> (annual average), representing an efficiency of absorption of almost 100 % [33, CEFIC-ESAPA, 2004] – refer also to Section 2.3.3.5. However, it is necessary to minimise the pressure drop across these units in order not to increase the pressure at the outlet of the CO<sub>2</sub> blowers (gas compressors) and at the inlet to the carbonation columns, thus minimising the total energy consumption. CO emissions are effectively uncontrollable as this is virtually inert throughout the process.

Typical quantities of CO<sub>2</sub>, CO, and NH<sub>3</sub> in the gas from carbonation columns after cleaning, achieved by the developed abatement techniques, are given in Table 2.25.

Component	Quantity <sup>(1)</sup> (kg/t soda ash)
CO <sub>2</sub>	40 – 100
CO	4 – 12
NH <sub>3</sub>	0.01 – 0.6
(1) figures in this table are indicative ranges of annual averages based on various measurement or estimation techniques	

**Table 2.25: Vent gas from the column section after washing**  
[33, CEFIC-ESAPA, 2004]

Regarding the potential of CO<sub>2</sub> emission reduction discussed above, one has to consider the overall balance of the soda ash process, because the kilns are run to provide a sufficient amount of lime for the decomposition of ammonium chloride in the distillation phase with an associated excess of CO<sub>2</sub>. Therefore, any reduction of CO<sub>2</sub> from the carbonation towers would have to be off-set by an increased wasting of CO<sub>2</sub> in the lime kilns area.

**2.3.8.3 Filtration of the bicarbonate**

Air containing ammonia (stream GO3 in Figure 2.2) from the vacuum filtration of crude sodium bicarbonate undergoes a cleaning process with brine in a washing tower to recover NH<sub>3</sub> and then recycle ammonia to the process – refer also to Section 2.3.3.5. The design is very similar to that used for scrubbing the gases from carbonation columns.

Typical quantities of CO<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> in the filter air after cleaning are given in Table 2.26.

Component	Quantity <sup>(1)</sup> (kg/t soda ash)
CO <sub>2</sub>	2 – 4
NH <sub>3</sub>	0.005 – 0.3
(1) figures in this table are indicative ranges of annual averages based on various measurement or estimation techniques	

**Table 2.26: Filter gas after washing**  
[33, CEFIC-ESAPA, 2004]

**2.3.8.4 Production of dense soda ash**

Outlet water vapour (stream GI5 in Figure 2.2) from dense soda dryers is cleaned with water by means of a packed or spray washer to eliminate soda ash particles in the vapour and recover this soda water for use in the production process. The cleaned vapour stream (GO5) is a mixture of air and water vapour. Additional gas cleaning may be required in cases where calcination is carried out in fluid beds rather than steam heated rotary calciners.

As mentioned above, additional energy required for densification to convert light soda ash into dense soda ash amounts to approximately 0.9 GJ/t soda ash [39, S. Leszczynski et al, 1978].

**2.3.8.5 Conveying and storage of light and dense soda ash**

Light and dense soda ash is stored in large silos equipped with dedusting systems, which keep the products dry and prevent dust emissions to the atmosphere.

The emissions of dust are generated mainly during the handling of raw materials and final products (via conveyors, elevators, air lock valves, etc.) and the storage of the soda ash, when fine material is entrained in forced airflow through the various pieces of equipment. The high volumes of gas flows that need de-dusting, often require very large pieces of equipment. The soda ash process typically uses a range of high efficiency bag filters to separate dust from vent gas streams, but a number of abatement techniques can be used which may be expected to achieve dust emission figures much below 50 mg/Nm<sup>3</sup> [33, CEFIC-ESAPA, 2004]. Dust emissions reported by Austria and the Netherlands are in the range of between 5 – 20 mg/Nm<sup>3</sup> depending on the product (refer also to Section 2.3.3.1) and the available technology.

**2.3.9 Measures applied for the reduction of emissions to water**

The measures applied for the reduction of emissions to water commonly used in the heavy inorganic chemical industry sector are typically also applicable to the soda ash industry [6, CEFIC, 2002], [13, EIPPCB, 2000], [31, R. N. Shreve, 1945], [48, W. Buchner et al, 1989], [78, World Bank, 1991].

It should be stressed, however, that some of the measures and techniques used for the reduction of emissions to water in the soda ash industry, which are described below, are specifically tailored to the Solvay process, raw materials used in large capacity soda ash plants, and locally available infrastructure to cope with the major environmental problems in the soda ash industry [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [41, Solvay S.A., 2003], [39, S. Leszczynski et al, 1978], [45, UBA - Germany, 2001].



### 2.3.9.1 Ammonia

Distillation is the primary abatement technique for ammonia recovery and recirculation within the process. The recovery of ammonia in the distillation section is performed in the two following steps:

- initially, a chemical reaction between the mother liquor (ammonium chloride solution) leaving filtration and a strong alkali (milk-of-lime), followed by
- steam stripping of the released ammonia.

The strong alkali used is a suspension of  $\text{Ca(OH)}_2$ , which also contains all the inerts of the calcined limestone as well as fine fractions of the non decomposed limestone and traces of ash from the carbon source (usually coke), used in the  $\text{CO}_2$  production process in the kilns.

During the chemical reaction phase of the distillation, the crystallisation of calcium sulphate is observed in a number of different complex forms, due to the presence of sulphate ions in the mother liquor. Calcium sulphate may appear as suspended crystals or a deposited scale depending upon reaction conditions, retention time, etc.

This reaction needs a sufficient residence time to ensure good crystallisation *in situ*, not to allow for further scaling in the downstream equipment. Only after the chemical reaction holding time can the released ammonia be effectively stripped by steam and recycled back into the process. The set of successive unit operations involves treatment of hot chloride, high alkalinity and scaling liquids, loaded with suspended solids. Over the years, the techniques used have been fine tuned to enable a good contact between the reaction components, to achieve an optimal stripping of the ammonia, despite the solids loading, while treating liquids at very high flowrates (e.g. about  $570 \text{ m}^3/\text{h}$  for a 500 kt/year capacity soda ash plant).

The efficiency of ammonia recovery cannot be increased ‘ad infinitum’, as it is governed by physico-chemical equilibrium laws. Any increase in the efficiency of ammonia recovery would require a huge additional quantity of steam that, technically and economically, would not be sustainable. Distillation uses low pressure steam to strip ammonia from the solution. The amount of ammonia remaining in the distiller effluent is related to the amount of steam consumed. The higher the quantity steam used, the lower the ammonia concentration in the liquid leaving the distiller. Because of the theoretical limitations related to the physico-chemical equilibria, heat and mass transfer constraints and hydrodynamic conditions, the relationship between steam consumption and ammonia concentration is asymptotic. Therefore, increasing the amount of steam has to be balanced with the target of energy conservation and minimisation, all the more so that increasing the amount of energy used, increases the amount of  $\text{CO}_2$  emitted during its generation.

In spite of the difficult conditions described above, it may be concluded that, with modern and adequate equipment and with the objective to remain economically sustainable, it is possible to keep the annual average ammonia losses as low as  $0.9 \text{ kg N-NH}_3/\text{t}$  soda ash (approx.  $1.1 \text{ kg NH}_3$  per tonne of soda ash produced) [33, CEFIC-ESAPA, 2004].

It should be stressed, that older equipment may not be able to achieve these conditions and yet it may not be economically feasible to replace them [33, CEFIC-ESAPA, 2004]. On the other hand, lower ammonia losses, i.e.  $0.5 \text{ kg N-NH}_3/\text{t}$  soda ash, are reported by Germany [85, EIPPCB, 2004-2005], and the minimum achievable level being estimated at  $0.23 \text{ kg N-NH}_3/\text{t}$  soda ash [33, CEFIC-ESAPA, 2004].

Therefore, in each case a feasibility analysis needs to be carried out to appraise the techno-economic viability of a project aimed at modernising a distillation unit and/or upgrading process control, to reduce the losses of ammonia to the lowest level possible.

From the energy requirements point of view, stripping with low pressure steam (1 to 3 bar abs) positively contributes to the rational and optimal use of primary energy. This is the basic concept of high efficiency embedded in combined heat and power (CHP) systems.

The configuration with CHP system enables the distillation to optimally operate as a final stage condenser to use various streams of steam, depending on the particular location of a soda ash plant and its equipment arrangement.

High ammonia recovery rates necessitate an advanced automatic control of the process, as well as consistent checking of the quality of the raw materials used.

### 2.3.9.2 Suspended solids

The liquid leaving the distiller, following the stripping of ammonia, contains solids which are a combination of those derived from the burned limestone (usually via milk of lime), a quantity of  $\text{CaCO}_3$  formed by the reaction between the milk of lime and residual  $\text{CO}_2$  not desorbed from the liquid containing  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (in spite of a recovery rate higher than 95 %), and precipitated calcium sulphate from sulphate ions in the incoming brine.

The total quantity and composition of this solids matter depends on the composition of the raw materials, i.e. limestone and brine. These are mainly  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , silica and alumina components, and a small quantity of lime corresponding to the reactive excess needed to achieve effective decomposition of  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . The solid component in the waste water from distillation is in the range of 90 to 700 kg/t soda ash produced (for the annual average, refer to Section 2.3.4.1, Table 2.13).

The type of effluent treatment for the suspended solids depends on the local conditions. There are no abatement techniques as such to eliminate the solids generated in the soda ash process and, therefore, the environmental impact requires an analysis of the cross-media effects. Two basic techniques are used:

- total dispersion (possibly with the previous separation of coarse suspended solids)
- separation and storage of the solids and dispersion of the liquid.

Throughout the history of the development of the Solvay process, the solid materials have been the subject of research and tests to find alternative uses. Various sectors have been investigated including use in construction (for block and cement manufacture), as fillers and potential road building materials, as well as in agricultural applications, as soil conditioners and acidity regulators. Attempts have failed to provide a long term viable alternative, the major restrictions being the chloride content of the material and its physical properties. Moreover, the variability of its composition does not guarantee constant quality of a material, which limits its use in low value applications for which other more readily processed materials already exist in abundance.

### 2.3.10 Management of emissions to water

Waste water discharge treatment is the environmental operation in which significant differences arise from one production plant to another [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [41, Solvay S.A., 2003], [45, UBA - Germany, 2001], [53, EIPPCB, 2004], [39, S. Leszczynski et al, 1978].

Apart from cooling water, waste waters from the soda ash production plants are characterised by a high concentration of suspended solids and dissolved salts, as well as a high temperature and a high alkalinity. These solids and salts are unreacted limestones and salts of natural origin as well as the ashes of the coke – refer to Section 2.4.7 and Figure 2.4 below.

Suspended solids and dissolved salts originate from three different steps of the process (names in brackets make reference to the name of the corresponding streams in Figure 2.2):

- brine purification (L01)
- ammonia recovery (L02)
- cleaning of CO<sub>2</sub> gas originating from the calcination of limestone (L03), which is a minor contribution in the balance of suspended solids.

In most production plants, the effluent from brine purification is discharged jointly with the effluent originating from the distillation unit. The possibilities of using products from brine purification are mentioned in Section 2.3.10.4.3. The typical composition varies according to the quality of the raw materials. Different treatment schemes have been developed according to the geographical location of the production plants and the requirements of the local regulatory authorities.

The following options are available for the treatment of liquid effluents:

- direct discharge of raw effluent, with or without partial removal of some fraction of the solids, and with or without preliminary pH adjustment
- indirect discharge of waste water after removal of suspended solids (for possible re-use of this material see Section 2.3.10.4.2), and with or without preliminary pH adjustment
- further treatment to produce by-products, such as CaCl<sub>2</sub>, etc. (see Section 2.3.10.4.1).

Depending on the location of a soda ash plant and raw materials deposits, two basic lines are established for the treatment of suspended solids: total dispersion, and/or deposition/dispersion (separation of the suspended solids and liquid dispersion).

### **2.3.10.1 Total dispersion**

Total dispersion, with or without the previous separation of coarse suspended solids [85, EIPPCB, 2004-2005], is employed when a production plant is close to the sea or high flow rivers [41, Solvay S.A., 2003], [53, EIPPCB, 2004].

This technique ensures that the solid material is assimilated with the natural sediments of similar composition. Chlorides and other soluble salts present in the liquid fraction are dispersed in a medium which, in the sea case, already contains them in large quantities.

#### **2.3.10.1.1 Marine outfalls**

Waste waters from the production of soda ash containing suspended solids, in some cases is discharged directly to the sea or into an estuary under tidal influence by means of an open channel or underwater outfalls, designed with the necessary environmental and technical studies. For more detailed information on this technique, refer to Section 2.4.7.2.

#### **2.3.10.1.2 Lake and river discharge**

The direct discharge of waste water to fresh water environment is practised in one case without any treatment and in one case with some preliminary removal of coarse solids. For more detailed information on this technique, refer to Section 2.4.7.3.

In other cases across the EU, waste waters discharged to fresh water, are subjected to solids removal treatment prior to discharge of the soluble fraction – see Sections 2.3.10.2, 2.3.10.2.1, and 2.3.10.2.2 below.

### 2.3.10.2 Deposition/dispersion

Deposition/dispersion has generally been used where there is no suitable environmental medium to allow for total dispersion. This method involves the physical separation of liquid and solid phases. The liquid phase is then discharged to a local watercourse with or without pH adjustment as appropriate, and solids are used to build up the settling basin itself.

The underground deposition of the solids is carried out when salt deposits are found near production plants and when deposit characteristics and the salt extraction system enables it.

Where market conditions permit, it is also possible to use the separated solids after further treatment as a lime fertiliser.

#### 2.3.10.2.1 Settling ponds

The clarification by decanting large quantities of suspended solids from aqueous effluents is usually achieved in settling ponds. The location and operating area of settling ponds depend on several factors. For a more detailed description of this technique, including: purpose and principles of liquid/solid separation, operation, monitoring, hydraulic confinement, coverage and final closure of settling ponds, refer to Section 2.4.7.4 below.

#### 2.3.10.2.2 Underground disposal

Methods for the underground disposal of the distillation solids in salt cavities have been developed. Firstly, the suspended insoluble material is separated from the clear liquor phase and is re-suspended in saturated crude brine. The resulting slurry is then pumped to dedicated 'disused' salt cavities where the solids settle out within the large volume of the cavity. Displaced brine from the cavity is recycled for the repeated transport of the solids. As with basin settling, the clear liquor phase is discharged to the local watercourse. For a more detailed description of this technique, refer to Section 2.4.7.5 below.

### 2.3.10.3 Liquid effluent discharge options

The impact of direct discharge of the liquid phase containing soluble salts into rivers is linked to the flowrate of the receiving rivers, flowrate fluctuations and the inherent qualities of the water, including its natural salinity.

#### 2.3.10.3.1 Equalisation in modulation basins

In some cases of small or medium size receiving waters or low seasonal flows, a buffer equalisation storage basin may be used to store the settled liquid effluent prior to discharge. The holding capacity of such a buffer basin is determined by the average and peak load to be discharged and the available diluting flowrate of the receiving water. The basin may be as large as the equivalent of 6 to 9 months of production (typically of 3 million m<sup>3</sup> capacity).

The optimal use of equalisation basins allows to minimise the impact of chloride on the receiving water and to avoid high peak concentrations during low river flow conditions.

In determining appropriate control levels, it is critical that the local conditions and the quality of the receiving waters are taken into account.

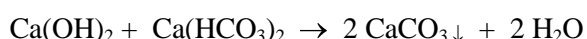
Flow equalisation storage basins can be built as aboveground basins with earth or stone walls or in excavated areas. The walls and the bottom of such basins need to be impervious (usually made in concrete or polyethylene liners) or need to have a recovery pumping of the leakage flow.

The management of buffer equalisation basins can be optimised by continuous monitoring of the flowrate and chloride concentration in the receiving water, after complete mixing, thus controlling the daily discharge which is allowed.

### 2.3.10.3.2 Adjustment of pH

The typical pH value of the raw effluent is higher than 11.5 due to the alkalinity of OH<sup>-</sup> ions contained in Ca(OH)<sub>2</sub>. Theoretically, the pH adjustment of such an effluent can be achieved either by mixing, in open channels or basins, with natural or raw waters containing dissolved calcium bicarbonate, by reacting with gas containing CO<sub>2</sub> (for example, flue-gas from power units), in pH adjustment columns or by other pH adjustment mechanisms, if acid solutions or acids waste waters are available.

In practice, the pH adjustment of soda ash waste water is usually achieved by mixing it with natural water according to the following mechanism:



Waste water is mixed with available natural water (either cooling waters after use or surface waters: river, channel, lake, sea or undergroundwater, etc.) in a typical ratio natural water/waste water at 5:1 to 10:1. The CaCO<sub>3</sub> particles formed are discharged or settled in ponds, in natural or artificial lakes or in a dedicated channel of the waterway or estuary.

Appropriate hydraulic retention time for settling in quiescent waters is usually 6 to 8 hours. Periodic removal of settled particles is achieved by dredging where the speed of the existing stream is not sufficient to keep the particles in suspension up to settling zones (e.g. the sea). This method offers numerous advantages: the pH adjustment mechanism is efficient and reliable, no consumption of supplementary reactants is needed, the settled particles are inert, and finally neither complex mixing and decanting equipment nor instrumentation and monitoring are needed.

### 2.3.10.4 By-products recovery and re-use

#### 2.3.10.4.1 Dissolved CaCl<sub>2</sub> in distillation waste water

The recovery of CaCl<sub>2</sub> dissolved in waste water from distillation requires a large amount of energy mainly in the form of steam to concentrate the diluted solution to solid CaCl<sub>2</sub> (see Section 2.3.6.1). Moreover, the market for CaCl<sub>2</sub> is limited. For these reasons, the number of CaCl<sub>2</sub> recovery units operating in soda ash plants has progressively decreased (refer also to Section 7.11).

#### 2.3.10.4.2 Suspended solids in distillation waste water

Numerous studies have been carried out in order to find ways to recover and re-use the suspended material coming out of the distillation unit.

The major difficulty to overcome is the removal of the salt content of the material by several washing steps. These operations can consume very large quantities of water, depending on the required chlorides content, which is to be further discharged as a salt solution.

The second difficulty is to dry the material to an acceptable level of residual humidity for transportation and re-use. This can be achieved by gravity settling and dehydration, but this takes a long time, or by drying in a rotary kiln, which requires a large amount of energy.

The costs associated with the complete removal and treatment (decanting, washing and dehydration) for the re-use of suspended solids in the waste water effluent of a soda ash factory are high. In most cases, they are now prohibitive for full scale implementation.

Attempts have been made to recover the coarse solid fraction suspended in the distillation waste water. The efficiency of clarifying in hydrocyclones is limited due to operational constraints (scaling, plugging, erosion) and require frequent maintenance interventions and cleaning.

Due to the higher grain size, the dewaterability of the fraction obtained is easier but, because the remaining chloride content is around 15 %, a preliminary washing is necessary in order to enable the re-use or recovery.

Other obstacles to overcome are to find a commercial or useful application for the residual material. In general, it exhibits unfavorable properties for civil engineering works or construction material, due to the presence of residual chlorides, the low size of particles, the thixotropic characteristics of the material and variability of its composition.

Some practical experience has been gained with certain industrial recovery options, such as soil amendment, cement manufacture, gypsum raw material, concrete filler, but none – apart from soil modifiers – have been implemented to a full industrial scale. In this last case, final dewatering is achieved using press filters, and the product can be used without further drying.

### **2.3.10.4.3 Product from brine purification**

Several attempts have been made to recover the  $\text{CaCO}_3$  fraction from the brine purification effluent, but they inevitably faced the problem of the chloride content in the effluent needing to be treated and of the impurities remaining after the treatment. The final product could never compete with purer products available on the market.

Some experience of agricultural applications for acidic soils with a high clay content is available, but the use of the recovered  $\text{CaCO}_3$  is restricted to the soils exhibiting the corresponding characteristics.

It should be noted that heavy metals originating from the brine are passed to the solids removed from the brine during its purification. Therefore, where there are no viable end applications for the solids from brine purification, they are normally handled with the other solids arising from the process or, where geological conditions are favourable, are separately re-injected into the salt strata from which the salt was originally extracted.

## **2.3.11 Solid materials management**

### **2.3.11.1 Limestone fines**

Since the composition of the limestone fines is the same as, or close to, raw limestone, this material can be used without any restriction for civil engineering works and as filler material for roads, highway, dams, banks and for cement manufacturing.

In some existing soda ash factories, it is mainly used for internal purposes (walls of the dykes, roads in quarry operation).

### **2.3.11.2 Large lumps of unburnt limestone**

Unburnt limestone (backstone) may be recycled to the lime kilns for reprocessing, while the smaller fraction is either milled and incorporated into the milk of lime or is separated and used as a soil conditioner for pH correction, as a filler in concrete, as a raw material for cement manufacture or filler material for the landscape recovery of quarries. Unburnt limestone may also be used as an engineering material for the construction of dykes for the settling ponds.

A milling step is required to adjust the particle size distribution, as fine as possible for soil conditioning or as regular as possible for concrete incorporation.

## 2.4 Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind

Dieses Kapitel beschreibt Techniken, bei denen im Allgemeinen davon auszugehen ist, dass sie - innerhalb des Rahmens dieses Dokuments - ein Potenzial besitzen, ein hohes Maß an Umweltschutz bei der Industrie zu erreichen. Dabei werden Managementsysteme, prozessintegrierte Techniken und End-of-Pipe-Maßnahmen mit eingeschlossen. Bei der Suche nach optimalen Ergebnissen gibt es zwischen diesen drei dennoch eine bestimmte Schnittmenge. Es werden sowohl Verfahren zur Vermeidung, Überwachung, Minimierung und Recycling als auch zur Wiederverwendung von Stoffen und Energie berücksichtigt. Die Techniken zur Erreichung der Ziele der IVU-Richtlinie können einzeln oder in Kombination dargestellt werden. Anhang IV der Richtlinie zählt eine Reihe allgemeiner Überlegungen auf, die bei der Bestimmung der BVT in Betracht gezogen werden müssen. Bei den Techniken in diesem Kapitel wird auf jeweils ein oder mehrere dieser Überlegungen eingegangen.

Soweit möglich, wird zur Beschreibung der Techniken eine Standardstruktur benutzt. Dies ermöglicht einen Vergleich der Techniken und eine objektive Bewertung gegenüber der in der Richtlinie enthaltenen Definition der BVT. Dieses Kapitel beinhaltet keine abschließende Liste von Techniken. Andere vorhandene oder zu entwickelnde Techniken können innerhalb des Rahmens der BVT gleichwertig sein. Im Allgemeinen wird, wie in Tabelle 2.27 dargestellt, zur Beschreibung jeder Technik eine Standardstruktur benutzt:

Art der berücksichtigten Informationen	Art der enthaltenen Informationen
Beschreibung	Technische Beschreibung der Technik
Erzielte Umweltvorteile	Wichtigste im Zusammenhang mit der (Prozess- oder Minderungs-)Technik anzusprechende Umweltauswirkungen, einschließlich erzielter Emissionswerte und Wirkungsgrade. Nutzen der Technik für die Umwelt im Vergleich zu anderen.
Medienübergreifende Effekte	Jegliche Nebenwirkungen und Nachteile, die durch die Anwendung der Technik verursacht werden. Detaillierte Informationen über Umweltprobleme der Technik im Vergleich mit anderen.
Betriebsdaten	Betriebsdaten über Emissionen/Abfälle und Verbrauchswerte (Rohstoffe, Wasser und Energie). Andere nützliche Informationen darüber, wie die Technik betrieben, instandgehalten und überwacht werden kann, einschließlich Sicherheitsaspekten, Einschränkungen beim Betrieb der Technik, Produktqualität etc.
Anwendbarkeit	Abwägung der Faktoren, die mit der Anwendung und Nachrüstung der Technik verbunden sein können (z. B. Platzbedarf, prozessspezifische Aspekte).
Wirtschaftliche Aspekte	Informationen zu (Investitions- und Betriebs-)Kosten und möglichen Einsparungen (z. B. verringerter Rohstoffverbrauch, Abfallentsorgungskosten), auch bezogen auf das Leistungsvermögen der Technik
Anlass für die Umsetzung	Gründe für die Anwendung der Technik (z. B. andere Gesetze, Verbesserung der Produktqualität)
Beispielanlagen	Hinweise auf Anlagen, bei denen der Einsatz der Technik berichtet wird
Referenzliteratur	Literatur mit genaueren Informationen zur Technik

**Tabelle 2.27: Gliederung der Informationen der in diesem Kapitel beschriebenen Techniken**

Ebenfalls sei hier auf Abschnitt 8.9 verwiesen, welcher entscheidungsrelevante Informationen zu Umweltmanagementsystemen (UMS) bereitstellt. Diese Systeme sind Hilfsmittel für den Betreiber, die er nutzen kann, um die Auslegung, die Instandhaltung, den Betrieb und die Stilllegung von IVU-Anlagen systematisch nachweisbar zu steuern.

Allgemein angewandte Techniken der chemischen Industrie, die im BVT-Merkblatt zu Abwasser- und Abgasbehandlung/-management in der chemischen Industrie beschrieben sind, sind in diesem Kapitel nicht aufgeführt (es sei hingewiesen auf das BVT-Merkblatt CWW).

### 2.4.1 Integrierte Planung und Betrieb von Soda-Produktionsanlagen

#### Beschreibung

Eine integrierte Planung einer Soda-Produktionsanlage nach dem Solvay-Verfahren mit dem erforderlichen Grad an Reserve und Standby-Ausrüstung in der Anlage und die zugehörige Dampf-/Stromversorgung vor Ort (siehe Abschnitt 2.4.2) erlaubt einen langfristigen kontinuierlichen Betrieb der Anlage. Dies ist eine herausragende und eindeutige Eigenschaft der Soda-Produktionsanlagen der europäischen Sodaindustrie.

Viele anorganische chemische Anlagen sind durch ähnliche Produkte wie anorganische Lösungen und Salze charakterisiert und deshalb ähnlichen Problemen unterworfen, die sich aus der Größenauslegung der Apparaturen und Kristallisation der Stoffe in der Anlage ergeben. Sie werden ein- bis mehrmals im Jahr abgefahren. Anders dagegen die Sodaanlagen, die mehrere Jahre bis zur geplanten Instandhaltungsabstellung im Einsatz bleiben.

Wegen der Komplexität und Trägheit einer Sodaanlage nach dem Solvay-Verfahren ist eine sorgfältige Planung wichtig, um die notwendige betriebliche Flexibilität der Anlage zu sichern. Dies erlaubt eine individuelle Abschaltung von Einheiten während des Langzeitbetriebs der Anlage. Dadurch werden die Verluste und Emissionen gesenkt, die während eines instabilen Betriebs (Anfahrvorgänge, bis ein stationärer Betrieb erreicht wird) auftreten. Falls die benötigte betriebliche Flexibilität der Anlage nicht ausreichend ist, werden Reserveeinrichtungen benötigt. Beispiele für Reserveeinheiten von Sodaanlagen in verschiedenen Bereichen des Verfahrens sind: Kalkbrennöfen, CO<sub>2</sub>-Gaskompressoren, Karbonisierungskolonnen, Bicarbonatfilter und -kalzinierer sowie Dampfkessel, welche kontinuierlich Dampf mit den für den Sodaprozess notwendigen Parametern liefern.

#### Erzielte Umweltvorteile

Höhere Rohstoff- und Energieeffizienz und eine reduzierte (durch die Sodaproduktion verursachte) Umweltbelastung - siehe Abschnitt 2.3 und Tabelle 2.11. So sind z. B. langfristig Ammoniak-Emissionen kleiner 1,5 kg NH<sub>3</sub>/Tonne Soda allein durch solche verlängerten stationären Zustände erreichbar. Andere Daten der Soda-Industrie zeigen jedoch, dass nachweisliche Emissionen von 0,06 kg NH<sub>3</sub>/Tonne Soda an Punktquellen ebenfalls möglich sind.

#### Medienübergreifende Effekte

Keine medienübergreifenden Effekte. Generell positive Effekte in Bezug auf die Produktion von Abfällen und Energienutzung.

#### Betriebsdaten

Die typische Leistung von Soda-Produktionsanlagen wird in Abschnitt 2.3 und Tabelle 2.11 dargestellt. Von mindestens einer Anlage wird ein Langzeitbetrieb von mehreren Jahren vor der geplanten Abstellung berichtet.

#### Anwendbarkeit

Im Prinzip anwendbar auf alle größeren Sodaanlagen nach dem Solvay-Verfahren, bei denen die Wirtschaftlichkeit durch die Großproduktion von Soda bestimmt wird.

#### Wirtschaftlichkeit

Es sind keine Daten verfügbar, aber langjährige industrielle Erfahrungen haben gezeigt, dass die Investition in Reserveanlagen durch erhöhte Produktion, weniger Abfälle und bessere Energienutzung ausgeglichen wird.

#### Anlass zur Umsetzung

Bessere Nutzung von Rohstoffen und Energie und geringere Umweltbelastung durch die Sodaindustrie.



Beispielanlagen

Sodaanlage in Torrelavega, Spanien.

Referenzliteratur

[33, CEFIC-ESAPA, 2004], [53, EIPPCB, 2004], [41, Solvay S.A., 2003], [45, UBA - Germany, 2001], [39, S. Leszczynski et al, 1978], [76, Union of Inorganic Industry, 1977].

## 2.4.2 Energieumwandlung von primären Brennstoffen

Beschreibung

Das Solvay-Verfahren benötigt große Mengen an Dampf, wobei der größte Anteil im Niederdruckbereich genutzt wird. Deshalb kann in eine Soda-Produktionsanlage ein System zur Erzeugung elektrischer Energie durch Dampfreduzierung in einer Reihe von Turbogeneratoren einbezogen werden. Die elektrische Energie wird dann in Kombination mit Dampf durch Kraft-Wärme-Kopplung in Blockheizkraftwerken (BHKW) erzeugt. Da der gesamte Dampf aus diesen Anlagen in dem Prozess verwendet wird, sind die Anlagen sehr effizient (siehe auch Abschnitt 2.3.7.1). Die Möglichkeit, große Mengen produzierten Dampf vor allem mit einem geringen Energieinhalt zu nutzen, macht die Soda-Industrie zu einem idealen Sektor zur Installation von Blockheizkraftwerken. Die BHKW-Einheiten, vorzugsweise mit Gasturbinen, sind in einigen Sodaanlagen installiert worden. Dies gestattet eine Steigerung der gesamten Energieeffizienz in der Soda-Produktion.

Die folgenden drei Hauptmerkmale sind besonders wichtig für die Sodaindustrie:

- Bedarf von verschiedenen Energiearten im Solvay-Verfahren einschließlich dem Bedarf für Dampf bei unterschiedlichen Druckstufen mit einer hohen Anforderung an die Dampfkondensation entsprechend dem strategischen BHKW-Konzept
- Großproduktion von Soda, welche auch die Wirtschaftlichkeit der angeschlossenen BHKW-Systeme erlaubt
- hohe Verfügbarkeit der Sodaanlagen, welche die Anwendung modernster, verlässlicher BHKW-Systeme gestatten und die Investition in solche Systeme rechtfertigen.

Die o. g. Eigenschaften rechtfertigen den Einsatz der BHKW-Einheiten in der Sodaindustrie ohne Betrachtung der primären Energiequelle (z. B. Kohle im Vergleich zu Erdgas), welche für die gleichzeitige Herstellung von Dampf und Elektrizität benutzt wird.

Erzielte Umweltvorteile

Höhere Energieeffizienz bei der Umwandlung von primären Brennstoffen in den BHKW-Einheiten in Verbindung mit Sodaanlagen wirkt sich vorteilhaft auf die Minderung der CO<sub>2</sub>- und SO<sub>x</sub>-Emissionen am Standort aus. Die hohe Verlässlichkeit der Dampf- und Stromversorgung aus der BHKW-Einheit eines Standortes erlaubt einen stationären Betrieb der Sodaanlagen, welche wiederum zu niedrigeren Emissionen bei der Sodaherstellung führen.

Medienübergreifende Effekte

Keine negativen medienübergreifenden Effekte. Positive Effekte auf die allgemeine Energieeffizienz am Standort, besonders wenn die BHKW-Einheit auf Erdgas basiert und effiziente Gasturbogeneratoren eingesetzt werden.

Betriebsdaten

Wirkungsgrade von ca. 90 % werden erreicht, da fast der gesamte von den Turbinen produzierte Dampf im Prozess genutzt wird.

Anwendbarkeit

Anwendbar auf alle größeren Sodaanlagen auf Grundlage des Solvay-Verfahren, die einen einfachen Zugang zum Erdgasnetzwerk haben und besonders dort, wo die Integration der Sodaanlage in das angeschlossene BHKW-System wirtschaftliche Größenvorteile bietet (siehe auch Abschnitt 2.4.1 oben). Wie das Beispiel aus Österreich zeigt, gibt es auch Sodaanlagen, die

ein kohlegefeuertes BHKW-System benutzen. Die Kogenerierung von Energie in der EU resultiert auch aus der Richtlinie 2004/8/EG des europäischen Parlaments und des Rates vom 11. Februar 2004 über die Förderung einer am Nutzwärmebedarf orientierten Kraft-Wärme-Kopplung im Energiebinnenmarkt, wobei die Sodaindustrie einen der besten Bereiche in der chemischen Industrie für die Kombination von Wärme- und Stromerzeugung darstellt.

### Wirtschaftlichkeit

Ein grober Vergleich mit der benötigten Primärenergie einer Sodaanlage mit einem Blockheizkraftwerk und der getrennten Erzeugung von Strom und Dampf (aus einem klassischen kohlebasierenden Kraftwerk für Strom und Kesseln für Dampf) zeigt, dass mit gasbasierter Kraft-Wärme-Kopplung bis zu 30 % Primärenergie eingespart werden können. Darüber hinaus werden die CO<sub>2</sub>-, SO<sub>x</sub>- und NO<sub>x</sub>-Emissionen allgemein deutlich reduziert [33, CEFIC-ESAPA, 2004].

### Anlass für die Umsetzung

- reduzierte Herstellungskosten für die Sodaproduktion
- Verbesserung der Energieeffizienz eines Sodawerkes
- verminderte Umweltbelastung durch die Sodaindustrie.

### Beispielanlagen

Sodaanlage in Torrelavega, Spanien. Es wird berichtet, dass die Integration der Sodaanlagen mit BHKW-Einheiten Sodawerken in der EU-25 angewendet wird.

### Referenzliteratur

[33, CEFIC-ESAPA, 2004], [41, Solvay S.A., 2003], [53, EIPPCB, 2004], [86, The Council of the EU, 2004]. Siehe auch das BVT-Merkblatt für Großfeuerungsanlagen (LCP).

## **2.4.3 Optimierung des Sodaverfahrens zur Vermeidung überschüssiger CO<sub>2</sub>-Emissionen**

### Beschreibung

Alle Industrieaktivitäten, die natürliche Carbonat (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)-haltige Ressourcen wie etwa Kalkstein irreversibel durch Verbrennung in Kohlendioxid umwandeln, tragen zur Steigerung der CO<sub>2</sub>-Konzentration in der Atmosphäre und dem Klimawandel bei.

In diese Gruppe der industriellen Aktivitäten gehört auch die Herstellung von Soda nach dem Solvayverfahren. Hier wird ebenfalls Kalkstein gebrannt, um den für die Produktion von Soda notwendigen Kalk herzustellen.

Es muss jedoch angemerkt werden, dass die CO<sub>2</sub>-Emissionen aus dem Soda-Herstellprozess selbst relativ moderat sind, da:

- das CO<sub>2</sub> aus dem Brennen des Kalksteins hauptsächlich im Sodaverfahren eingesetzt wird. Jede Tonne Soda enthält ca. 415 kg CO<sub>2</sub>, so dass dies über 3 Mio. Tonnen CO<sub>2</sub> pro Jahr für die Herstellung von Soda in der EU-25 bedeutet
- ein Teil des CO<sub>2</sub>, welches andernfalls in die Atmosphäre emittiert würde, erneut in der Produktion von veredeltem Natriumbicarbonat eingesetzt werden kann. Letzteres ist typischerweise mit der Sodaindustrie verbunden. Ca. 170 kt CO<sub>2</sub> pro Jahr werden gegenwärtig durch die Produktion von Natriumbicarbonat in der EU-25 aufgefangen, wobei die kombinierten NaHCO<sub>3</sub>-Kapazitäten ca. 650 kt pro Jahr betragen (siehe Abschnitt 2.3.6.2)
- nur überschüssiges CO<sub>2</sub> mit maximal 200 - 400 kg/Tonne Soda (siehe Tabelle 2.11) in die Atmosphäre emittiert wird.

Andererseits ist es klar, dass Soda nicht als finale Senke für CO<sub>2</sub> betrachtet werden kann, da der Hauptteil des CO<sub>2</sub> wieder in den nachgelagerten Industriesektoren (z. B. der Glasindustrie) emittiert wird. Hier wird Soda zur Erzeugung neuer Mehrwertprodukte genutzt. Obwohl diese

nachgelagerten CO<sub>2</sub>-Emissionen nicht der Herstellung von Soda angelastet werden können (eine industrielle Aktivität, zu der im IPPC Anhang I, 4.2.(d) direkt Bezug genommen wird), muss zur Analyse des gesamten Umweltschutzes auf globaler Ebene ein Fokus auf die Optimierung des Sodaverfahrens gerichtet werden, um überschüssige CO<sub>2</sub>-Emissionen aus Sodaanlagen selbst zu vermeiden.

#### Erzielte Umweltvorteile

Trotz der gesamten CO<sub>2</sub>-Nettoemissionen, die im Sodaverfahren erzeugt werden (insgesamt in einem Bereich von maximal 200 - 400 kg/Tonne Soda), können erhebliche CO<sub>2</sub>-Emissionen auf globaler Ebene durch die Optimierung des Soda-Prozesses vermieden werden (und nur auf regionaler/lokaler Ebene durch die Integration der Sodaproduktion mit der Herstellung von veredeltem Natriumbicarbonat). Jede Tonne an CO<sub>2</sub>, die nicht in die Atmosphäre abgegeben wird, trägt positiv zur Verlangsamung der Erschöpfung natürlicher Ressourcen (Kalkstein) und zur Abmilderung des globalen Klimawechsels bei.

#### Medienübergreifende Effekte

Es wurden keine negativen medienübergreifenden Effekte berichtet.

#### Betriebsdaten

Zur Erläuterung des CO<sub>2</sub> Rückgewinnungskreislaufs (CO<sub>2</sub> aus dem Kalksteinbrennofen und aus dem Kalzinierer) siehe Abbildung 2.2.

Eines der Schlüsselkonzepte des Solvay-Verfahrens ist der Gebrauch von CO<sub>2</sub> und Kalk im Folgeprozess. So wird eine hohe Materialeffizienz gewährleistet und überschüssige CO<sub>2</sub>-Emissionen aus der Sodaanlage vermieden. Innerhalb des sog. CO<sub>2</sub>-Rückgewinnungs-Kreislaufs wird ein stabiler sehr konstanter Fluss von konzentriertem CO<sub>2</sub>-Gas benötigt. Dies ist ein beherrschender Kreislauf in diesem Prozess.

Neben dem benötigten konstanten CO<sub>2</sub>-Volumenstrom, hoher betrieblicher Flexibilität zwischen den Kalksteinbrennöfen einerseits (typischerweise sind mehrere Öfen im Betrieb) und andererseits der Kalzinierung der Rohbikarbonatsektion (typischerweise mehrere Kalzinierer im Betrieb) und dann über die CO<sub>2</sub>-Gaskompressionseinheit (typischerweise werden mehrere Turbokompressoren mit gewaschenem und gekühltem CO<sub>2</sub>-Gas gefüttert) bis zur Karbonisierungseinheit (wieder sind typischerweise mehrere Karbonisierungssäulen im Betrieb) ist eine direkte Prozessoptimierung in mehreren Anlageteilen im Hinblick auf eine Reduzierung des in die Atmosphäre freigesetzten CO<sub>2</sub> möglich.

Dies gilt insbesondere für das Brennen des Kalksteins und für die betrieblichen Parameter, als auch für ein so eng wie mögliches Temperaturprofil in den Öfen und für eine Minimierung der Überschussluft zur Erreichung einer hohen CO<sub>2</sub>-Gaskonzentration (siehe Abschnitte 2.2.1.2.2, 2.3.8.1 und 2.4.4). Die Auswahl einer optimalen Kalkstein- (siehe Abschnitte 2.2.2.2 und 2.4.7.1) und Brennstoffqualität - typischerweise Koks (siehe Abschnitt 2.2.2.3), die Einhaltung konstanter optimaler Prozessparameter während der Karbonisierung der ammoniumhaltigen Lauge (siehe Abschnitte 2.2.1.2.4, 2.3.8.2 und 9.2.2) und der Kalzinierung des Rohbikarbonats (siehe Abschnitt 2.2.1.2.6) sind auch wesentlich.

Wenn die Marktbedingungen es erlauben, kann zusätzlich eine bessere Verflechtung von Soda- und Reinbikarbonat-Anlagen (siehe Abschnitt 2.3.6.2) der Betriebsoptimierung des Betriebs beider Anlagen dienen. Überschüssige CO<sub>2</sub>-Emissionen können so vermieden werden.

#### Anwendbarkeit

Die Optimierung des Prozesses zur Reduzierung der CO<sub>2</sub>-Emissionen ist zu einem unterschiedlichen Grad für alle Sodaanlagen in der EU-25 anwendbar. Diese Technik wird in der EU-25-Industrie breit angewendet.

#### Wirtschaftlichkeit

Nach gegenwärtigen Trends für den Preis von CO<sub>2</sub> im europäischen Emissionshandel hat jede Tonne vermiedene CO<sub>2</sub>-Emissionen einen Wert von ca. 20 - 33 EUR/Tonne (Daten von 9/2005). Für eine typische 500 kt Sodaanlage beträgt der Bruttogewinn bei 100 kg vermiedenen CO<sub>2</sub>-Emissionen/Tonne Soda und einem Preis von 20 EUR/Tonne CO<sub>2</sub> ca. 1 Mio. EUR pro Jahr.

### Anlass für die Umsetzung

Neben der Abmilderung des Klimawechsels aufgrund der reduzierten CO<sub>2</sub>-Emissionen führt die Optimierung des Sodaverfahrens direkt zu niedrigeren Herstellkosten bei der Produktion von Soda.

### Beispielanlagen

Für die Optimierung des Sodaverfahrens innerhalb der Sodaanlage und die Integration der Sodaproduktion mit der Herstellung von veredeltem Natriumbicarbonat: Sodaanlagen in Torrelavega in Spanien, Dombasle in Frankreich, Rosignano in Italien, Winnington in Großbritannien.

### Referenzliteratur

[33, CEFIC-ESAPA, 2004], [41, Solvay S.A., 2003], [53, EIPPCB, 2004], [39, S. Leszczynski et al, 1978], [79, BIPROK WAS, 1985-1995], [76, Union of Inorganic Industry, 1977], [85, EIPPCB, 2004-2005].

## **2.4.4 Vertikaler Schachtofen zur Produktion von konzentriertem CO<sub>2</sub>-Gas und reaktivem Kalk**

### Beschreibung

Die Zersetzung von Kalkstein für die Soda-Herstellung beschränkt den Typauswahl und die Auslegungsvarianten der Kalkstein-Brennöfen. Die Beschränkungen sind:

- eine höchst mögliche CO<sub>2</sub>-Konzentration in dem resultierenden Gas (>40 %)
- ausreichende Versorgung mit CO<sub>2</sub>-Überschuss über die stöchiometrische Menge für die Soda-Bildungsreaktion hinaus. Dieser Überschuss wird durch die Energiequelle zur Verfügung gestellt
- hohe Ausbeute an reaktivem Kalk. Dies ist einer der Hauptparameter beim Kalkbrennen, welcher von wesentlicher Bedeutung für die hohe Gesamtleistung des Solvay-Verfahrens ist
- maximaler thermischer Wirkungsgrad des Kalkstein-Brennprozesses
- die Fähigkeit, eine breite Partikelverteilung des Kalksteines verarbeiten zu können, um eine unnötige Kalksteinverarbeitung und Verluste im Steinbruch zu minimieren
- hohe Anlagenkapazität bezüglich der Kalksteinmenge, die behandelt werden muss.

Aus der Analyse der verfügbaren Standard-Ofentypen wie z. B. vertikaler Schacht, Drehrohr-, Ringschacht und Märzöfen, welche entweder mit Koks, Gasöl oder Erdgas befüllt werden, kann man schließen, dass die mit Koks gefütterten Vertikal-Schachtofen den besten Kompromiss für die Sodaindustrie darstellen, wenn die o. g. Beschränkungen eingehalten werden. (siehe auch BVT-Merkblatt für die Zement- und Kalk-Industrie).

Ein vertikaler Schacht erlaubt:

- das Erreichen einer Gaskonzentration zwischen 36 und 42 % CO<sub>2</sub>. Die anderen Öfen liefern nur ein Gas zwischen 25 und 32 % CO<sub>2</sub>
- die Produktion einer genügenden Zusatzmenge an CO<sub>2</sub> (neben dem aus der Zersetzung von Kalkstein) aus der Verbrennung von Koks, um eine Sodaanlage und ggfs. auch eine angeschlossene Anlage für veredeltes Natriumbicarbonat zu versorgen, wenn letztere in den Soda-Komplex integriert ist (siehe Abbildung 1.15, Abschnitt 2.5 und Abbildung 2.3)
- eine hohe Ausbeute an reaktivem Kalk - einer der Schlüsselfaktoren, um die Menge an totgebranntem Kalk im nachgelagerten Prozess des Kalklöschens zu reduzieren. Dadurch

wird die Menge an suspendierten Feststoffen im Abwasser der Destillationseinheit reduziert (siehe Abbildung 2.2 und Abschnitt 2.4.7.1)

- die Erreichbarkeit einer maximalen thermischen Effizienz, die den o. g. Anforderungen gerecht wird. Der Energiebedarf anderer Lösungen ist bis zu 52 % höher als beim vertikalen Schachtofen
- die Benutzung eines breiteren Spektrums an Kalksteinklumpen. Die anderen Öfen benötigen Kalkstein mit einer kleineren Partikelgrößenverteilung und Kalkstein höherer Qualität. Dies führt zu größeren Mengen an Rückstandsfeinstaub und einer weniger effizienten Nutzung der natürlichen Ressourcen
- die Auslegung und den Betrieb des vertikalen Schachtofens, um zusätzlich kontrolliert Reservegas für einige Stunden bereit zu stellen. Dies ist sehr wichtig für den kontinuierlichen und flexiblen Betrieb der folgenden Soda-Einheiten, ohne große Pufferlagerkapazitäten an CO<sub>2</sub>-Gas installieren zu müssen.

#### Erzielte Umweltvorteile

Eine höhere CO<sub>2</sub>-Konzentration im Kalkofengas ist ein Schlüsselement für die Erhaltung einer hohen Material- und Energieeffizienz im Sodaverfahren. In dem Maße wie die Produktivität des Prozesses steigt, fällt die Umweltbelastung der Produktion von Soda. Eine hohe Energieeffizienz, ein großer CO<sub>2</sub>-Ertrag und eine breitere Flexibilität der Sodaanlage können erzielt werden.

#### Medienübergreifende Effekte

Keine negativen medienübergreifenden Effekte oder Nachteile sind mit der Anwendung dieser Technik verbunden.

#### Betriebsdaten

Vertikale Schachtofen verschiedener Kapazität sind in den Soda-Anlagen in der EU-25 im Einsatz. Da sie eine unterschiedliche Lebensdauer und unterschiedliche von den Lieferanten garantierte technische Spezifikationen haben, sind auch unterschiedliche Wartungsmaßnahmen erforderlich.

Im Durchschnitt werden etwa 590 – 900 kg gebrannter Kalk je Tonne Soda hergestellt. Der Energiebedarf in den Kalkbrennöfen-Einheiten einer typischen Sodafabrik liegt bei ca. 2,2 – 2,8 GJ/Tonne Soda (siehe Tabelle 2.11 und Tabelle 2.22). Dies entspricht 2,4 – 3,1 GJ/Tonne rohem gebranntem Kalk.

Eine hohe Gaskonzentration im Bereich von 40 – 42 % CO<sub>2</sub> und eine hohe Ausbeute an reaktivem Kalk sind die Ziele.

Die Kohlendioxidemissionen aus dem Kalkofen-Abschnitt liegen bei 200 - 300 kg CO<sub>2</sub>/Tonne produziertem Soda (siehe Abschnitt 2.3.8.1.1).

#### Anwendbarkeit

Verwendbar für alle Sodaanlagen in der EU-25 (ebenso für alle Sodaanlagen weltweit, wo das Solvay-Sodaverfahren Anwendung findet).

#### Wirtschaftlichkeit

Keine Daten verfügbar.

#### Anlass für die Umsetzung

Verbesserung der Produktivität, Flexibilität, Material- und Energieeffizienz von Sodaanlagen und damit verbunden eine reduzierte Umweltbelastung des Soda-Herstellprozesses (gasförmige und flüssige Emissionen sowie feste Abfälle).

#### Beispielanlagen

Vertikalschachtofen werden gewöhnlich von allen Soda-Produzenten in der EU-25 verwendet.

### Referenzliteratur

[33, CEFIC-ESAPA, 2004], [41, Solvay S.A., 2003], [53, EIPPCB, 2004], [39, S. Leszczynski et al, 1978]. Siehe auch BVT-Merkblatt zu Zement und Kalk (Schachtföfen verwendet in anderen Industrien).

### **2.4.5 Zentrifugierung von rohem Natriumbicarbonat - Energiesparen**

#### Beschreibung

Die Technik für Energieeinsparungen im Prozess (siehe Abschnitt 2.3.7.2) zielt auf den abnehmenden Wassergehalt. Durch Zentrifugation des unreinen Natriumbicarbonat vor dem Kalzinierungsschritt wird der Energiebedarf für die Zersetzung minimiert.

Rohes Natriumbicarbonat welches in der Karbonisierung ausfällt, wird filtriert, um die Natriumbicarbonat-Kristalle abzutrennen. Wegen der unterschiedlichen Eigenschaften (Größe, Form) der Bicarbonatkristalle und der hohen Produktionsvolumina, die bei der Sodaherstellung üblich sind, werden in der Europäischen Sodaindustrie bevorzugt Dreh- oder Bandvakuumbicarbonatfilter eingesetzt. Nach Filtration schwankt der Wassergehalt des rohen Natriumbicarbonats zwischen 15 - 19 % H<sub>2</sub>O, wobei ein niedriger Wassergehalt das Ziel bleibt.

Je höher der Wassergehalt im Filterkuchen liegt, umso niedriger ist die Gesamtprozesseffizienz und umso höher ist der Energiebedarf in der folgenden Natriumbicarbonat-Kalzination, in der das nasse Natriumbicarbonat zum getrockneten kalzinierten Soda umgesetzt wird.

Eine wesentliche Reduzierung des Wassergehaltes im abgetrennten rohen Bicarbonat kann durch Zentrifugation erzielt werden. Es verbleibt ein Gehalt von 12 – 14 % H<sub>2</sub>O oder weniger. Geringere Werte können durch ein geeignetes System zur Sedimentation der Bicarbonatkristalle vor der Zentrifugation erreicht werden. Die Verringerung des Wassergehalts im rohen Natriumbicarbonat führt zur Reduzierung der für die Zersetzung benötigten Energie während des nachfolgenden Kalzinierungsschrittes.

Die Zentrifugierung des rohen Bicarbonates spart Energie durch Minderung der Filterkuchenfeuchtigkeit (um 5 bis 6 Prozentpunkte). Folgendes muss jedoch beachtet werden:

- um eine gute Filtration zu erlangen, hat die Beschaffenheit der Bicarbonatkristalle eine höhere Bedeutung für die Zentrifugation als für die Band- oder Trommelfilter (und die Qualität der Bicarbonat-Lösung kann mit der Zeit variieren)
- die Kristallqualität hat eine geringere Bedeutung, wenn die Zentrifugation einen zweiten Filtrationsschritt darstellt (nach Trommel- oder Bandfiltration)
- Kapital- und Betriebskosten der Zentrifugen sind relativ hoch.

#### Erzielte Umweltvorteile

Energieeinsparungen, welche direkt zu niedrigerem Dampfbedarf in der Natriumbicarbonat-Kalzination führen, geringerer Verbrauch an Brennstoff und niedrige Emissionen von CO<sub>2</sub>, SO<sub>x</sub> und NO<sub>x</sub> in der assoziierten Dampf-/Stromerzeugung.

#### Medienübergreifende Effekte

Um die passenden Eigenschaften der Natriumbicarbonat-Kristalle zur Zentrifugation sicherzustellen, sind strenge kontinuierliche Kontrollen der Prozessparameter im vorgeschalteten Karbonisierungsschritt notwendig. Dadurch können einige Nachteile entstehen. Zusätzliche Energie wird benötigt, um die unreine Bicarbonatlösung zu zentrifugieren.

#### Betriebsdaten

Zentrifugation ist eine sehr bekannte Betriebseinheit und findet im industriellen Maßstab weitverbreitet Anwendung in der chemischen Industrie. In der EU-25 benutzen zwei polnische Betreiber diese Technik, hauptsächlich um die Kalzinationskapazität zu erhöhen. Wie japanische Soda-Betreiber behaupten, sind Natriumbicarbonat-Kristalle beim vorgeschalteten modifizierten Kalzinieren (siehe Abschnitt 9.2) im Vergleich zu denen aus konventionellen

Systemen besser für die kontinuierliche Zentrifugation, und der Wassergehalt der Kristalle ist um ca. 30 % reduziert.

#### Anwendbarkeit

Im Prinzip verwendbar für alle Sodaanlagen, abhängig von der Anlagenkonfiguration, der Materialauslegung und Verfügbarkeit des Platzes.

Die Effektivität der Zentrifugation zur Reduzierung des Wassergehaltes vor der Kalzination ist abhängig von der Form und Größe der Kristalle, die im vorgeschalteten Karbonisierungsschritt geformt werden. Deswegen muss dieser Technik optimalerweise gemeinsam mit den Verbesserungen im Karbonisierungsschritt (siehe Abschnitt 9.2) analysiert werden, besonders wo Zentrifugieren der erste Filtrationsschritt ist.

#### Wirtschaftlichkeit

Der nachgeschaltete Natriumbicarbonat-Kalzinationsschritt ist einer der Bereiche in der Soda-Produktion mit dem größten Energiebedarf. Es wurde berichtet, dass der Energieverbrauch in diesem Schritt um etwa 10 % reduziert worden ist.

Die Installation von Zentrifugen sollte in jedem Fall das Ergebnis einer Kosten-Nutzen-Analyse sein. Das Fazit kann sowohl von der lokalen Situation als auch vom Typ der Sodaanlage abhängen (neue oder vorhandene Anlage).

#### Anlass für die Umsetzung

Verbesserung der gesamten Energieeffizienz im Sodaverfahren und Reduktion der Herstellungskosten der Soda-Produktion.

#### Beispielanlagen

Sodaanlagen in Inowroclaw und Janikowo, Polen.

#### Referenzliteratur

[91, Takuji Miyata, 1983], [39, S. Leszczynski et al, 1978], [53, EIPPCB, 2004], [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005].

## **2.4.6 Ammoniakrückgewinnung im Destillationsschritt**

#### Beschreibung

Im Solvay-Ammoniak-Sodaverfahren ist Ammoniak im Prinzip eine Reaktionshilfe, welche innerhalb des Prozesses im Kreis gefahren wird (siehe Abbildung 2.2). Ungefähr 0,5 Tonnen Ammoniak je Tonne Soda zirkulieren in dem Ammoniak-Gewinnungsprozesskreis, wobei der externe Ammoniakinput ca. 0,8 - 2,1 kg Ammoniak je Tonne produziertem Soda beträgt (siehe Tabelle 2.11).

Die Effizienz der Ammoniakrückgewinnung je Zyklus liegt bei über 99,5 % (siehe Abschnitt 2.2.1.2.7 oben). Grund dafür ist die effiziente Rückgewinnung von Ammoniak während des Destillationsschrittes, dessen Leistungsfähigkeit äußerst wichtig für die Minderung der Umweltbelastung der Soda-Herstellung ist.

Wie im Abschnitt 2.3.9.1 beschrieben, ist die Destillation die Hauptminderungstechnik für die Ammoniakrückgewinnung und -rezirkulation innerhalb des Prozesses. Das Strippen des Ammoniakgases aus der Lösung mit Niederdruckdampf trägt positiv zur sparsamen Nutzung von Energie bei und begünstigt die Anwendung des BHKW Konzeptes in den Sodaanlagen (siehe Abschnitte 2.3.9 und 2.4.2).

Bei sachgemäßem Betrieb des Destillationsschrittes beträgt der Ammoniakverlust im Abwasser 0,23 – 1,55 NH<sub>3</sub>-N/Tonne Soda, vergleichbar mit ungefähr 0,3 – 1,9 kg NH<sub>3</sub> pro Tonne Soda (siehe Tabelle 2.11, Tabelle 2.13 und Abschnitte 2.3.8.2, 2.3.8.3 und 2.3.9.1). Zeitgleich darf

die Menge der Abwässer aus der Destillationseinheit nicht den Betriebsbereich von 8,5 – 10,7 m<sup>3</sup> pro Tonne Soda überschreiten (siehe Tabelle 2.13).

Neben dem Dampfbedarf und den Ammoniakverlusten im Abwasser, welche die Hauptindikatoren für eine einwandfreie Funktion der Destillationseinheit darstellen, muß die Abwassermenge wie oben beschrieben im Einklang mit der Masse- und Wärmebilanz des Solvay-Verfahrens stehen.

Die Maßnahmen zur Verminderung der Abwassereinwirkung auf die Umwelt, besonders in Bezug auf die suspendierten Feststoffe und Schwermetalle, die im Ausfluss anfallen, werden in Abschnitt 2.4.7 unten separat behandelt.

### Erzielte Umweltvorteile

Hohe Effizienz der Ammoniakrückgewinnung bei der Destillation mit NH<sub>3</sub>-Gasrecycling in der vorgeschalteten Ammoniakabsorptionseinheit (wo es in der Lauge absorbiert wird).

Die effiziente Funktion der Destillationseinheit ist entscheidend, um die Ammoniakrückgewinnung innerhalb des Sodaverfahrens zu maximieren und die Umweltbelastung durch Abwässer aus der Soda-Herstellung in zu reduzieren (Abwasser).

Besonders die Zusammensetzung (einschließlich der Schwebstoffe) und Menge der Abwässer, welche die Destillationseinheit (siehe Tabelle 2.13) verlassen, sind wesentlich für die Nachbehandlung (Fest-Flüssig-Trennung) des Abwassers und die Auswirkungen der Sodaproduktion auf die Umwelt (siehe Abschnitte 2.3.4, 2.3.9, 2.3.10 oben und Abschnitt 2.4.7 unten).

### Medienübergreifende Effekte

Je höher die Menge an eingesetztem Dampf, desto niedriger ist die Ammoniakkonzentration in der Flüssigkeit aus der Destillationseinheit und je höher jedoch die zur Dampferzeugung notwendige Energiemenge ist, desto höher die auch die Menge an CO<sub>2</sub>, die während der Dampferzeugung in die Atmosphäre emittiert wird. Daher ist es wichtig, das technische, wirtschaftliche und umweltbezogene Optimum in jedem Fall unter Berücksichtigung der lokalen Bedingungen zu betrachten, in welchen eine gegebene Sodaanlage betrieben wird.

### Betriebsdaten

Siehe Tabelle 2.13, Abschnitte 2.3.4, 2.3.9 und 2.3.10 oben und Abschnitt 2.4.7 unten.

### Anwendbarkeit

Anwendbar auf alle Sodaanlagen in der EU-25 (auch für alle Sodaanlagen weltweit, wo das Solvay-Ammoniak-Sodaverfahren Anwendung findet).

### Wirtschaftlichkeit

Die Kosten für die Ammoniakrückgewinnung sind abhängig von den Dampf- und Kalkkosten, sowie von den Kapitalkosten für die Konstruktion einer gegebenen Destillationseinheit.

Wie oben erwähnt, ist es möglich, die durchschnittlichen jährlichen Ammoniakverluste auf ca. 0,23 – 1,55 kg NH<sub>3</sub>-N/Tonne Soda zu minimieren, wenn die Destillationseinheit angemessen betrieben wird. Mit modernen und geeigneten Anlagen ist es heute möglich, Ammoniakverluste im Abwasser aus der Destillationseinheit auf weniger als 0,9 kg NH<sub>3</sub>-N/Tonne Soda zu bringen. Es muss jedoch angemerkt werden, dass ältere Anlagen solche Bedingungen u. U. nicht erreichen können.

Deshalb ist es wichtig, jeden Fall einzelnen detailliert zu analysieren. Es muss auch die betriebsfremde Umweltbelastung durch die Soda-Herstellung jenseits der Sodaanlage mit berücksichtigt werden, sofern der Austausch der technischen Einrichtungen der Destillationseinheit möglich ist.



Anlass für die Umsetzung

Verminderung Umweltbelastung durch die Soda-Herstellung.

Siehe Tabelle 2.11, Tabelle 2.13, Abschnitte 2.3.4, 2.3.9, 2.3.10, 2.4.2 und Abschnitt 2.4.7.

Beispielanlagen

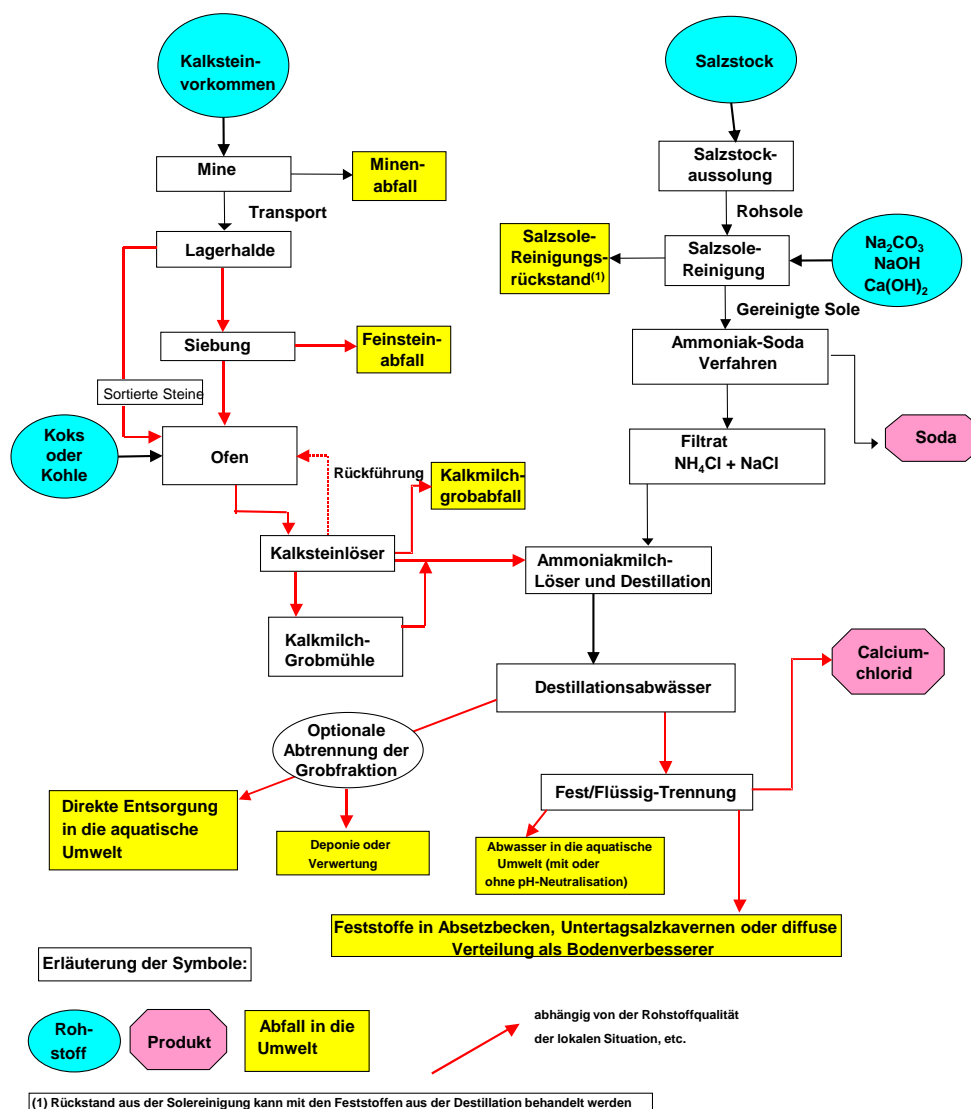
Sodaanlagen in Torrelavega, Spanien und Bernburg, Deutschland.

Referenzliteratur

[33, CEFIC-ESAPA, 2004], [40, CEFIC-ESAPA, 2003], [45, UBA - Germany, 2001], [41, Solvay S.A., 2003], [53, EIPPCB, 2004], [39, S. Leszczynski et al, 1978], [86, The Council of the EU, 2004], [106, Sodawerk Stassfurt GmbH &Co. KG, 2002], [85, EIPPCB, 2004-2005].  
 Siehe auch BVT-Merkblätter CWW, MON, WT und MTWR.

**2.4.7 Abwassermanagement bei der Herstellung von Soda**

Entsprechend den Information in den Abschnitten 2.2.2, 2.3.4, 2.3.9, 2.3.10 und auch Abb. 2.4 unten sind verschiedene Wege zur Verringerung der Umweltbelastung von Abwässern aus der Soda-Produktion möglich. Der Schwerpunkt wird dabei auf die hohe Qualität der Rohstoffe (hauptsächlich Kalkstein, aber auch Salzlauge und Koks) sowie die Behandlung und Entsorgung der Abwässer aus der Produktion von Soda gelegt.



### Abb. 2.4: Zusammenhänge zwischen Rohstoffen, Produkten und Abfällen in der Soda-Herstellung

[108, CEFIC-ESAPA, 2005]

Entsprechend Abschnitt 2.3.10 werden Abwässer der Soda-Herstellung in der EU-25:

- direkt in die aquatische Umwelt entsorgt – siehe Abschnitt 2.3.10.1.1 vollständige Dispersion mittels Abwasserrohre ins Meer und Abschnitt 2.3.10.1.2 vollständige Dispersion durch die Einleitung in Seen und Flüsse
- durch Absetzbecken (Sedimentation der Feststoffe) und eventuell durch Behandlungsbecken geleitet, und dann in die aquatische Umwelt entsorgt – siehe Abschnitt 2.3.10.2 Ablagerung/Dispersion und besonders Abschnitt 2.3.10.2.1 Absetzbecken und Abschnitt 2.3.10.3.1 zum Konzept der Angleichung in Behandlungsbecken
- nach der Entfernung der Feststoffe entsorgt und in unterirdische Salzlaugekavernen geleitet – siehe Abschnitt 2.3.10.2.2 Ablagerung/Dispersion – Untertageentsorgung.

Die Massenbilanz des Solvay-Verfahrens gibt vor, dass der Gehalt der Schwebstoffe im Abwasser grundsätzlich mit dem  $\text{CaCO}_3$ -Gehalt des Kalksteins verbunden ist. Ferner werden Schwermetalle, die in den Rohstoffen enthalten sind, durch den Produktionsprozess in die Abwässer aus der Destillationsanlage geschleust.

Es existiert eine Anzahl von Techniken, die eingesetzt werden können, um die die Umweltauswirkungen der in die aquatische Umwelt eingeleiteten Abwässer zu begrenzen.

#### 2.4.7.1 Auswahl der passenden Qualität von Kalkstein, Salzsole und Koks

##### Beschreibung

Die Qualität der wesentlichen Rohstoffe (Kalkstein, Salzsole und Koks) spielt eine wichtige Rolle bei der Soda-Produktion und ihrer Wirkung auf die deren Umwelt. Die Qualität des für die Produktion von Soda verfügbaren Kalksteins ist sowohl wegen des  $\text{CaCO}_3$ -Gehaltes als auch hinsichtlich der Reinheit von Kalkstein wichtig, besonders im Hinblick auf Spuren von Schwermetallen. Die entsprechenden Brenneigenschaften von Kalkstein sind auch von sehr hoher Wichtigkeit und eine Vorbedingung, um eine hohe Ausbeute an reaktivem Kalk zu erhalten, der später im Verfahren genutzt wird (siehe Abschnitt 2.4.4 oben).

Schwebstoffe in den Abwässern entstehen aus dem Kalk (der im Verfahren aus Kalkstein entsteht), aus Sulfaten der Solelösung und aus Calciumcarbonat, das in dem Prozess gebildet wird. Die Schwebstoff-Fracht in Abwässern aus der Destillation variiert zwischen 90 kg/Tonne (bester Fall) und 700 kg/Tonne an hergestelltem Soda (schlechtester Fall), was sowohl von der Kalksteinqualität als auch den Prozessparametern beim Kalksteinbrennen und bei den Kalklösch-Einheiten abhängt (siehe Abschnitte 2.2.2.2, 2.4.4 oben und 'Betriebsdaten' unten).

Schwermetalle entstammen hauptsächlich aus Verunreinigungen des Kalksteins, der im Solvay-Verfahren für die Produktion von  $\text{CO}_2$  und Kalk verwendet wird. Obwohl es keine Korrelation zwischen dem  $\text{CaCO}_3$ -Gehalt und dem Gehalt an Schwermetallen im Kalkstein gibt, so ist doch bekannt, dass immer, wenn eine Belastung an Schwermetallen im Kalkstein vorhanden ist, diese im Abwasser der Destillationseinrichtungen vorhanden sein werden.

##### Erzielte Umweltvorteile

Je reiner und reaktiver die Rohstoffe, umso niedriger ist der generelle Einfluss der Sodaproduktion auf die Umwelt, insbesondere im Hinblick auf die Abwässer aus der Destillation und deren Schwebstoff- und Schwermetallfracht.

Es sollte bemerkt werden, dass der  $\text{CaCO}_3$ -Gehalt im Kalkstein im Bereich von 84 – 99 % liegt. Daraus ergibt sich ein Verhältnis von 1 zu 16 an nicht umsetzbaren Anteilen des Kalksteins und es ist deshalb neben der adäquaten Reaktivität des Kalksteins von hoher Wichtigkeit zur

Reduktion von Umweltbelastungen und für die erzielten Umweltvorteile, sowohl in als auch außerhalb der Soda-Fabrik.

#### Medienübergreifende Effekte

Außer den Zusatzkosten für den Rohstofftransport von weit entfernten Quellen (zusätzlicher Energieverbrauch und damit verbundene Umweltbelastung) in Fällen, wo Rohstoffe mit gewünschter Qualität nicht lokal verfügbar sind, sind keine Nebeneffekte oder Nachteile mit der Anwendung dieser Technik verbunden.

Je reiner und reaktiver die Rohstoffe einer Soda-Fabrik sind, umso weniger Rohstoff ist notwendig, um dieselbe Menge an Soda zu erzeugen und umso niedriger sind die Mengen an produziertem Abfall.

#### Betriebsdaten

Für detaillierte Information siehe Abschnitte 2.2.2, 2.2.4, 2.3.4, 2.3.5, 2.3.9, 2.3.10, 2.3.11 und 2.4.4 oben.

Basierend auf aktuellen Analysen, die in über 20 europäischen Kalksteinbrüchen ausgeführt wurden, sind Daten für die Durchschnittszusammensetzung und den Schwermetallgehalt in neun Kalksteinarten, darunter solche für die Produktion von Soda in der EU-25, in Tabelle 2.7 oben angegeben. Auch andere Daten für die Qualität der Solelösung und des Koks für die Produktion von Soda, die hier nicht wiederholt werden müssen, sind in Abschnitt 2.2.2 oben einbezogen.

Es muss jedoch angemerkt werden, dass je reiner und reaktiver der Kalkstein umso höher ist die allgemeine Material- und Energieeffizienz des Sodaverfahrens, umso niedriger ist die Menge an totgebranntem Kalk und umso niedriger wird die Schwebstofffracht im Abwasser von der Destillationsanlage ausfallen werden (siehe Abschnitt 2.4.4 oben).

#### Anwendbarkeit

Anwendbar für alle Sodaanlagen in der EU-25. Zwei Fälle werden berichtet, wo bestehende Sodaanlagen in der EU entweder auf andere Kalksteinarten umgestellt oder einen Wechsel zu höherer Kalksteinqualität betrachtet haben. Andere Anlagen wechselten ihre Kalksteinlagerstätten nur wegen der Erschöpfung der vorherigen Kalksteinbrüche.

#### Wirtschaftlichkeit

Neben den allgemeinen relevanten Daten für eine Soda-Fabrik, welche noch nicht öffentlich verfügbar sind, gibt es keine verfügbaren detaillierten Daten. Es ist ferner schwierig, die wiedergewonnenen Feststoffe zu verwerten.

Je reiner und reaktiver der Kalkstein ist, desto niedriger ist die Menge an festen Abfällen. Die sollte reduzierte Entsorgungskosten zur Folge haben. Erhöhte Kosten des Rohstofftransports (hauptsächlich dann, wenn Kalkstein aus entfernten Quellen geliefert wird) zeigen hier einen negativen Effekt. Auf der anderen Seite muss bei reinerem Kalkstein weniger Material transportiert werden, wodurch sich die Zusatztransportkosten reduzieren.

Es soll jedoch auch angemerkt werden, dass die Mehrheit der Sodaanlagen ihre eigenen Lagerstätten und Rohstoffextraktionseinrichtungen haben und diese nicht aufgeben können, ohne ihre wirtschaftliche Überlebensfähigkeit zu gefährden. Deshalb muss in jedem Fall eine detaillierte Machbarkeitsstudie mit einer komplexen Analyse der Kostenvorteile vor jeder strategischen Entscheidung in Bezug auf eine geänderte Rohstoffbasis für die Herstellung von Soda angefertigt werden – siehe auch Abschnitt 2.2.2.2 oben.

#### Anlass für die Umsetzung

Wesentliche Reduktion der Umweltbelastung durch die Sodaproduktion und generelle Verbesserung der Effizienz des Solvay-Verfahrens.

### Beispielanlagen

Sodaanlagen in Rheinberg, Deutschland und Delfzijl, Niederlande.

### Referenzliteratur

[33, CEFIC-ESAPA, 2004], [45, UBA - Germany, 2001], [39, S. Leszczynski et al, 1978], [41, Solvay S.A., 2003], [53, EIPPCB, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005], [107, CEFIC-ESAPA, 2005], [108, CEFIC-ESAPA, 2005].

#### **2.4.7.2 Vollständige Dispersion der Abwässer – via verlängertem Abwasserrohr ins Meer**

##### Beschreibung

Eine vollständige Verteilung der Abwässer durch ein verlängertes Abwasserrohr ins Meer kann eingesetzt werden, wenn die Produktionsanlage nahe am Meer gelegen ist. Der Einleitungspunkt wird so gelegt, dass die natürlichen Strömungen die Abwässer sicher in tieferem Wasser verteilen und sie nicht durch die Flut oder durch Stürme an die Küste zurückgebracht werden können. Zusätzlich zu den hydraulischen Berechnungen setzt die Auslegung des Abwasserrohrs ins Meer eine detaillierte Studie des Aufnahmemediums voraus, um über die Koordinaten der Einleitungsstelle eine ausreichende Verteilung und eine minimale Umweltbelastung sicherzustellen. Siehe auch Abschnitte 2.3.10.1 und 2.3.10.1.1.

##### Erzielte Umweltvorteile

Diese Technik stellt sicher, dass die Feststoffanteile des Abwassers in der aquatischen Umwelt gut verteilt werden, sich mit natürlichen Sedimenten ähnlicher Zusammensetzung mischen und nicht an die Küstenlinie zurückgetragen werden. Die im Abwasser enthaltenen Chloride und andere lösliche Salze werden in der See verteilt, wo sie bereits in großen Mengen vorhanden sind.

Neben einigen Daten über die Soda-Fabrik in Spanien (welche anzeigen, dass die Schwermetallkonzentration in Meeresorganismen wesentlich niedriger als die genehmigten Grenzwerte ist), sind keine Daten in Bezug auf die Schwermetallkonzentration im Meer für andere am Meer gelegene EU-Sodaanlagen verfügbar. Bekannt ist allerdings, dass der Schwermetallgehalt von der Qualität der Rohstoffe beeinflusst wird.

##### Medienübergreifende Effekte

Es wurden keine Nebeneffekte oder Nachteile berichtet, welche mit der Anwendung dieser Technik verbunden sind.

##### Betriebsdaten

Einige allgemeine Daten sind zur Sodaanlage in Torrelavega, Spanien verfügbar.

Eine Studie der Belastung der maritimen Umwelt der Küstenlandschaft an der Kantabrischen See durch die Sodaproduktion in Torrelavega wurde 1995 vor der Umrüstung und Verlängerung der Abwasserrohre durchgeführt (Inbetriebnahme im Juli 2002). Die Studie zeigte überhöhte Konzentrationen der anorganischen Salze (hauptsächlich  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$  und  $\text{CaCO}_3$  aus der Destillation) im Meerwasser in der direkten Nähe der Küstenlinie und deutlich geringere Konzentrationen im Meerwasser im Abstand von 600 m von der Küste

Dies führte zu dem Projekt der neuen Abwasserleitung in Torrelavega mit einer Verlängerung des Abwasserrohres auf einen Abstand von 660 m von der Küste und 14 m tief im Meer und damit nahe an der Linie des Tiefseewassers, was eine gute Verteilung der o. g. Salze im Seewasser ermöglicht. Ca. 1000 m<sup>3</sup> feststoffhaltige Abwässer können jede Stunde von der Sodaanlage in Torrelavega über die neue Meereseinleitung in die Kantabrische See gepumpt werden.

Eine neue Umweltstudie einige Jahre nach der Inbetriebnahme der neuen Meereseinleitung zielt auf eine detaillierte Analyse der Verbesserung der maritimen und küstennahen Umwelt, um den

Einfluss der Soda-Produktion auf die aquatische Umwelt der Kantabrischen See an der Küste vor Torrelavega wieder zu untersuchen.

#### Anwendbarkeit

Abhängig von lokalen Bedingungen sowie der Charakteristik der Meeresumwelt ist diese Technik auf alle Sodaanlagen in der EU in der Nähe des Meeres und mit einer wirtschaftlichen Entfernung für einen passenden Tiefseeeinleitungspunkt anwendbar.

#### Wirtschaftlichkeit

Es sind keine Daten verfügbar, außer der Information, dass die neue Meereseinleitung in Torrelavega von einer Spezialingenieurfirma geplant und für 5 Millionen Euro gebaut wurde.

#### Anlass für die Umsetzung

Reduzierte Belastung der maritimen Umwelt in der Nähe einer vorhandenen Sodaanlage durch deren Abwässer.

#### Beispielanlagen

Sodaanlage in Torrelavega, Spanien.

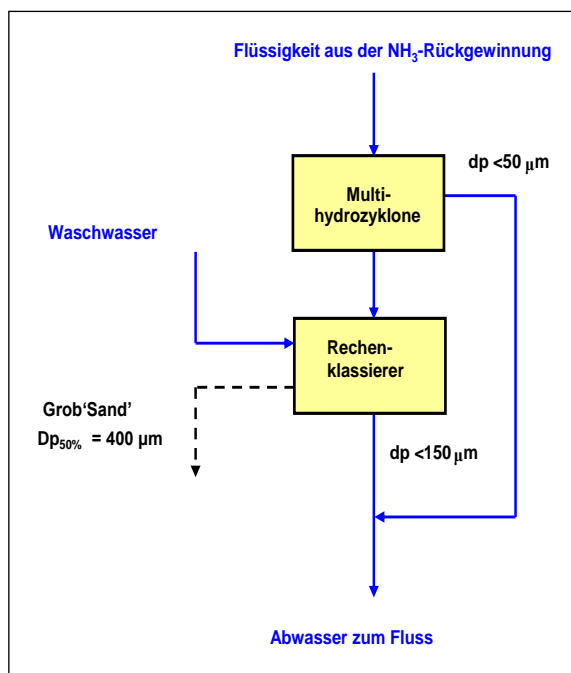
#### Referenzliteratur

[33, CEFIC-ESAPA, 2004], [41, Solvay S.A., 2003], [53, EIPPCB, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005].

### 2.4.7.3 Entfernung grober Feststoffe aus Abwässern – besonders für die Einleitung in Seen und Flüsse

#### Beschreibung

Die Trennungstechnik besteht aus einer Kombination von Klassifikationsanlagen, um die groben Anteile der Schwebstoffe zu extrahieren, gefolgt von einer Waschstufe, um die verbleibenden Chloride vom zurückgewonnenen Material zu trennen, siehe Ablaufprozess in Abb. 2.5 unten.



**Abb. 2.5: Trennung der groben Feststoffteile von den Destillationsabwässern** [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005]

Die Abwässer der Destillationsanlage werden in eine Batterie von parallelen Hydrozyklonen gepumpt (Multi-Hydrozyklone). Der Überlauf der Hydrozyklone enthält den Feinstanteil der

Feststoffe (typischerweise weniger als 50 µm), während der Rückstand den konzentrierten Schlamm mit größerem Material enthält.

Der Rückstand wird dann zu einem Rechenklassierer gepumpt, wo die Feianteile (< 150 µm) durch die Rechenbewegung in Suspension gehalten werden, bis sie über ein Wehr abfließen. Die Grobfraction setzt sich schnell ab und wird durch die Bewegung des Rechens über den schrägen Boden des Sortierers abtransportiert. Entcarbonisiertes Wasser wird aufgesprüht, um die Maische von verbleibenden Chloriden zu befreien. Wegen der großen Korngröße wird die Entwässerung dieser Fraktion durch eine Drainage erzielt.

### Erzielte Umweltvorteile

Diese Technik zielt darauf, die in Binnengewässer (Seen und Flüsse) eingeleiteten Feststoffe bereits vor deren Dispersion in der aquatischen Umwelt zu reduzieren, ohne zusätzliche medienübergreifende Effekte (Feststoffabfälle) zu erzeugen.

Die Einleitung von Destillationsabwässern ohne Vorbehandlung kann eine wesentliche Belastung der Binnengewässer darstellen. Daher zielt die Anwendung dieser Technik auf eine Reduktion des Einflusses der Soda-Produktion auf die maritime Umwelt.

### Medienübergreifende Effekte

Neben dem Verbrauch von Energie und Waschwasser kann ein wesentlicher medienübergreifender Effekt entstehen, wenn die entfernten Feststoffe nicht als Produkt verwendet werden können. Die Reduktion der Feststoffeinleitung ins Wasser erzeugt einen kontinuierlichen Anfall an Feststoffen als Abfall oder Produkt. Bereits genutztes Wasser kann für die ChloridAuswaschung genutzt werden, um einen Zusatzwasserverbrauch zu vermeiden.

### Betriebsdaten

Die Betriebsdaten für die Grobfractiontrennung der Schwebstoffe von den Abwässern (Trennungseffizienz, Energie und Wasserverbrauch) sind in Tabelle 2.28 unten zusammenfasst.

<b>Trennung der groben Feststoffanteile des Destillationsaustrags</b>	
<b>Betriebsdaten <sup>(1)</sup></b>	
Getrennte Feststoffe (dp <sub>50%</sub> 400 µm)	
kg/t Soda	20 – 40
% Gewicht Einlass Feststoffe	15 – 25
Feuchtigkeit (%)	<30
Chlorid Gehalt (%)	<1,2
Partikelgrößen-Verteilung	
Bereich (µm)	60 – 2000
Durchschnitt (µm)	400
Washwasser (m <sup>3</sup> /t Soda)	0,4 – 0,7
Energie (kWh/t Soda)	2,6
<sup>(1)</sup> basierend auf den Betriebsdaten der Rheinberg-Sodaanlage	

**Tabelle 2.28: Trennung der groben Feststoffanteile des Destillationsaustrags [85, EIPPCB, 2004-2005]**

Es sei angemerkt, dass die Trennungseffizienz der groben Fraktion der Schwebstoffe von den Abwässern mit Multihydrozyklonen und einem Klärbecken wegen der betrieblichen Beschränkungen (Ablagerungen, Verstopfung, Erosion, Korrosion) begrenzt ist und das System häufige Instandhaltungseingriffe und Reinigungen benötigt Siehe auch Abschnitt 2.3.4.1 bzgl. Abwassers von Destillationsrückständen und Abschnitt 2.3.10.1.2 bzgl. See- und Flusseinleitung.

### Anwendbarkeit

Diese Technik ist auf alle Sodaanlagen in der EU anwendbar, besonders auf die inländischen Sodaanlagen, die keine Absetzbecken besitzen und keine flüssigen Abwässer ohne Feststoffabtrennung direkt in einen See oder Fluss mit begrenzter Aufnahmekapazität einleiten

können. Notwendig Bedingung für die Anwendbarkeit ist jedoch, für alle zurück gewonnenen Feststoffe eine praktische Verwendung zu finden (siehe medienübergreifende Effekte).

#### Wirtschaftlichkeit

Die Größenordnung der Kapitalkosten beträgt 3 Millionen Euro. Die Instandhaltung und die Betriebskosten sind wegen des abrasiven Charakters des Schlamms erheblich.

Das Produkt steht als Bodenverbesserer mit anderen Calcium enthaltenden industriellen Nebenprodukten im Wettbewerb und kann im lokalen Markt nur zu Preisen verkauft werden, welche nicht kostendeckend sind.

#### Anlass für die Umsetzung

Minderung der eingeleiteten Feststoffmenge in die aquatische Umwelt (See oder Fluss). Im Falle der Anlage in Rheinberg war der Anlass das Erreichen einer spezifischen Menge an abgetrennten Feststoffen je Tonne hergestelltem Soda, ähnlich wie bei einer anderen Sodafabrik, die ebenfalls Abwasser in den Fluss Neckar in Deutschland einleitet (siehe Absatz Beispielanlagen unten).

#### Beispielanlagen

Sodaanlage in Rheinberg, Deutschland.

Bemerkung: Diese Technik wurde vorher auch in der Sodaanlage in Heilbronn, Deutschland eingesetzt, welche eine niedrigere Produktionskapazität (die Fabrik ist gegenwärtig geschlossen) und große Schwierigkeiten hatte, die zurückgewonnenen Feststoffe zu verkaufen.

#### Referenzliteratur

[33, CEFIC-ESAPA, 2004], [45, UBA - Germany, 2001], [85, EIPPCB, 2004-2005]

### **2.4.7.4 Ablagerung/Verteilung – Absatzbecken**

#### Beschreibung

##### **Ziele und Prinzipien von flüssig/fest-Trennungen**

Die Klärung durch Dekantierung großer Mengen Schwebstoffe von wässrigen Abwässern wird normalerweise durch Absatzbecken (oder auch Teiche genannt) erreicht. Feinanteile an Kalkstein oder feste Partikel, welche sich in den Becken absetzen, können in einigen Fällen genutzt werden, um die Wände der Becken zu errichten, wenn sich die Ablagerung in den Becken ansammelt. Die Höhe der Ablagerung kann 25 – 40 m über Grund erreichen. Der wässrige Ablauf wird an mehreren Punkten durch Separatoren und Drainagerohre in einen peripheren Kanal abgetrennt, der alle Drainageabläufe aufammelt.

Für eine Sodaanlage mit einer Produktionskapazität von 500 kt/Jahr beträgt die notwendige Oberfläche des Absatzbeckens in der Absatzphase mindestens 15 – 30 ha, kann aber auch viel größer sein (abhängig von der Menge und dem Charakter des abgesetzten Materials). Die Anzahl der alternativen Absatz- und Trocknungsphasen wird dadurch beschränkt (2 – 4-mal/Jahr). Das Becken für die Trocknungsphase kann ein Zusatzabsatzbecken sein, äquivalent zu ein bis zweimal dem Normalbetriebs-Absatzbecken, woraus eine Gesamtfläche für Absatzbecken von 60 – 120 ha für eine Sodaanlage der o.g. Kapazität resultiert. Das geeignete Absatzbecken kann um ein mehrfaches größer sein (gemäß dem Charakter des abgesetzten Materials und der lokalen Bedingungen) als die oben erwähnte Mindestgröße.

Der Ort für ein Absatzbecken hängt von verschiedenen Faktoren ab: verfügbares Areal für eine Langzeitlandnutzung, Entfernung zwischen Betrieb und endgültiger Einleitungsstelle, geologischer und hydrogeologischer Charakter des Untergrunds sowie der Landschaftseinfluss. Absatzbecken beanspruchen eine große Landfläche, die entweder für die landwirtschaftliche Produktion oder andere Anwendungen genutzt werden könnte. Dies hängt von den Plänen zur Entwicklung der lokalen Infrastruktur ab. Eine solch große Ablagerung ändert die Landschaft

ganz wesentlich und daher ist es möglich, dass die lokalen Behörden die Genehmigung für die Einrichtung einer solchen Ablagerung verweigern.

Im Fall angeschwemmter Ablagerungen mit wirtschaftlichem Wert (Kies oder Sand) kann das Absatzbecken vorher ausgebaggert werden, wodurch das verfügbare Volumen für die Ablagerungen erhöht wird, und das ausgebaggerte Material als Produkt für Hoch- und Tiefbau genutzt werden kann.

### **Hydraulische Absperrung**

Normalerweise ist das Fundament des Absatzbeckens wegen der Größe der beanspruchten Fläche und der Sicherstellung einer ausreichenden Drainage der Ablagerung durch die Wände und den Boden nicht so gefertigt, dass vollständige Dichtheit erreicht wird. Dies ist unentbehrlich für die bauliche Stabilität der Wände und des Beckens selber.

Um die Drainage und die Abgabe von Salzen (hauptsächlich NaCl und CaCl<sub>2</sub>) aus der Ablagerung zu kontrollieren, ist es übliche Praxis, entweder die Ablagerung über einer undurchlässigen Erdschicht ohne oberflächliche Wasserführung einzurichten oder eine hydraulische Absperrung zu schaffen, um das Wasser, welches in Kontakt mit den Salzen war, einem Oberflächengewässer (Fluss, Binnensee) zuzuleiten.

### Erzielte Umweltvorteile

Absetzbecken zeichnen sich aus durch eine sehr hohe Sedimentationseffizienz der Feststoffe, die in Abwässern der Destillation suspendiert sind, siehe Abschnitte 2.3.4.1, 2.3.9.2 und 2.3.10.2.1.

Für Deutschland wurde eine erreichte Effizienz der Sedimentation von über 99,5 % berichtet (Eintrag absetzbarer Stoffe von über 400 – 500 kg/Tonne hergestellter Soda, Abfluss weniger als 2 kg/Tonne Soda).

Nach Abtrennung des Großteils der Schwebstoffe einschließlich der Schwermetalle werden sauberere Abwässer in das örtliche Fließgewässer eingeleitet und dadurch die Wirkung der Sodaproduktion auf die aquatische Umwelt gemindert.

### Medienübergreifende Effekte

Wenn Absetzbecken nicht sachgemäß betrieben werden, können unkontrolliert Abwasseremissionen in die örtlichen Oberflächen- und Grundwässer verursacht werden (siehe den Abschnitt 'Betriebsdaten', insbesondere 'Überwachung während des Betriebs' unten). Es entstehen ebenfalls einige diffuse Emissionen in Luft zusammen mit verdunstendem Wasser, allerdings sind keine detaillierten Daten verfügbar.

### Betriebsdaten

#### **Betrieb der Absetzbecken**

Normalerweise werden zwei bis vier Becken gebaut und abwechselnd genutzt. Ein Becken ist im Betrieb zur Absetzung und ein oder mehrere Becken zum Trocknen der Ablagerungen und zur Ableitung des Wassers.

Der periphere Wall eines Beckens wird entweder durch feinen Kalkstein erhöht (Größe 0/30 oder 0/40 mm), durch ungebrannten Kalkstein in größeren Klumpen und kleineren Fraktionen, möglicherweise gemischt mit Heizkesselasche, oder durch das abgesetzte Material selbst. Die Methode, Lagerung zur Austrocknung zuzulassen, nennt man auch 'Ruhen' oder 'Konsolidieren'. Im Fall sehr großer Becken ist der Betrieb mehrerer separater Becken nicht notwendig.

#### **Messungen während des Betriebs**

Während des Normalbetriebs werden mehrere Parameter gemessen und aufgezeichnet, um einen sicheren Betrieb und eine gute Absetzeffizienz zu gewährleisten: piezometrische Wasserstandsmessung, Durchflussraten am Einlass und Auslass des Beckens, verbleibende



suspendierte Feststoffe (<250 mg suspendierte Feststoffe/Liter). Regelmäßige visuelle Inspektionen werden durchgeführt, um jede Störung zu detektieren. Die Stabilität der Beckenwände wird durch regelmäßige piezometrische Messungen neben anderen geophysikalischen Maßnahmen überwacht.

### **Abdeckung und Schließung der Becken**

Die Becken werden geschlossen, wenn die Endhöhe erreicht ist. Die Schließung der Becken schließt Abdecken der letzten Schicht mit Erdboden ein (typischerweise 0,5 – 1,5m), geeignete Neigung und Regenwasserdrainage aus dem Becken.

Die Landschaft kann durch naturgemäße Begrünung oder durch Bäume und einen natürlichen Lebensraum für Tier- und Pflanzenwelt (inklusive kleiner Teiche) aufgewertet werden oder anderen Freizeitwecken dienen (inklusive Sportaktivitäten). Betrachtet man den inerten Charakter des Materials, so müssen keine speziellen Vorkehrungen getroffen werden, um den Zutritt zu dem Gelände zu verbieten. Die natürliche Drainage der Ablagerung entfernt zunehmend die löslichen Salze.

### Anwendbarkeit

Anwendbar für alle Sodaanlagen in der EU, wenn die benötigte Fläche verfügbar ist.

### Wirtschaftlichkeit

Absetzbecken (2 x 20 ha) sind kürzlich in La Madeleine, Frankreich zu Kosten von 7 Millionen € gebaut worden. Diese Zahl ist nur eine veranschaulichende Angabe, da die Kosten sehr von den lokalen Bedingungen abhängen.

### Anlass für die Umsetzung

Der Schutz der aquatischen Umwelt.

### Beispielanlagen

Sodaanlagen in Stassfurt, Deutschland; Bernburg, Deutschland; La Madeleine, Frankreich.

### Referenzliteratur

[33, CEFIC-ESAPA, 2004], [45, UBA - Germany, 2001], [85, EIPPCB, 2004-2005], [41, Solvay S.A., 2003], [106, Sodawerk Stassfurt GmbH & Co. KG, 2002]

## **2.4.7.5 Ablagerung/Verteilung –Untertageentsorgung**

### Beschreibung

Die Sole für die Soda-Herstellung wird normalerweise *in situ* durch Auflösen von Salz aus Gesteinsschichten von 200 bis 1500 m unter der Erdoberfläche gewonnen. Voll entwickelte Kavernen sind typischerweise im Größenbereich von 500 000 bis 2 000 000 m<sup>3</sup>. Das aktuelle Volumen, welches durch Lösung des Salzes zurückbleibt, hängt von der Auslegung des Salzlaugefeldes, der Tiefe und Dicke der Salzablagerung, und den Möglichkeiten für zukünftige Verwendungen (z. B. Gaslagerung) ab. Bei günstigen Bedingungen ist jede Höhle oder Kaverne eine selbstständige Einheit ohne Querverbindung zu anderen Kavernen und wird hydraulisch abgedichtet, um jeden möglichen Kontakt zwischen der gesättigten Salzlauge in der Kaverne und anderen tiefer oder höher liegenden Grundwasserströmungen zu vermeiden.

Methoden für die Untergrundentsorgung der Destillationsfeststoffe in Salzkavernen sind entwickelt worden. Das suspendierte Material wird zuerst von der klaren Laugephase in den Verdickern getrennt und dann wieder in gesättigter Rohsalzlauge suspendiert. Der resultierende Schlamm wird dann in dafür bestimmte nicht mehr gebrauchte Salzkavernen gepumpt, wo sich die Feststoffe im großen Volumen der Kaverne absetzen. Verdrängte Salzlauge aus der Kaverne wird für den wiederholten Transport der Feststoffe wiederverwendet.

Die kritischsten Aspekte dieser Aktivität sind:

- die Verdünnung der gesättigten Salzlauge durch Wasser zu vermeiden, was zu weiterer Salzauflösung mit einer möglichen Destabilisierung der Kaverne führen kann
- die Kontrolle der Calciumsulfat-Konzentration der Salzlaugephase, um Ablagerungen in der Pipeline zu vermeiden
- die Kontrolle der Temperatur.

Wie beim Absetzen im Klärbecken wird die klare Flüssigphase in das örtliche Fließgewässer geleitet und kann u. U. einer pH-Einstellung bedürfen (siehe Abschnitt 2.3.10.3.2), indem man eine aus einer Palette von Möglichkeiten nutzt.

Wenn überschüssiges CO<sub>2</sub> genutzt wird, um die Alkalität der Flüssigkeit zu reduzieren, muss eine weitere Festabtrennung installiert werden, bevor die Einleitung der Flüssigkeit in einem örtlichen Fließgewässer erfolgen kann. Dort, wo das Absetzen der Feststoffe in Teichen neben der Kavernenablagerung angewendet wird, wird die Kapazität des Schlammteiches durch regelmäßiges Ausbaggern des Feststoffs, Suspension in gesättigter Salzlauge und Ablagerung in den Salzkavernen erhalten.

### Erzielte Umweltvorteile

Eine Untertageentsorgung stellt eine hohe Sedimentationseffizienz von Feststoffen dar, die in Destillationsabwässern gelöst sind (siehe Abschnitt 2.3.4.1). Durch die Abtrennung des Großteils von Feststoffen aus Destillationsabwässern, wie oben beschrieben, wird durch die Einleitung der klareren Abwässer in lokale Wasserläufe die Belastung der aquatischen Umwelt wesentlich reduziert.

### Medienübergreifende Effekte

Es werden keine Nebeneffekte oder Nachteile verbunden mit der Anwendung dieser Technik berichtet.

### Betriebsdaten

Neben der Information aus der 'Beschreibung' oben sind keine anderen Daten verfügbar.

### Anwendbarkeit

Anwendbar für alle Sodaanlagen in der EU-25 an solchen Standorte, wo Salzsolekavernen nicht für die Lagerung von Erdgas genutzt werden und wo die Kavernen alle technischen Spezifikationen für die Untergrundlagerung von Feststoffen aus der Herstellung von Soda erfüllen.

### Wirtschaftlichkeit

Keine Daten verfügbar.

### Anlass für die Umsetzung

Die Reduktion der Belastung der aquatischen Umwelt durch die Herstellung von Soda.

### Beispielanlagen

Sodaanlage in Winnington, Großbritannien.

### Referenzliteratur

[33, CEFIC-ESAPA, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005].

## 2.5 Beste verfügbare Technik für die Herstellung von Soda nach dem Solvay-Verfahren

Zum Verständnis dieses Kapitels und seines Inhalts wird der Leser auf das Vorwort dieses Merkblattes verwiesen und dort insbesondere auf den fünften Abschnitt: „Zum Verständnis und Gebrauch dieses Merkblattes“. Die Techniken und assoziierten Emissions- und/oder Verbrauchswerte oder Wertebereiche, die in diesem Kapitel dargestellt werden, wurden durch ein iteratives Vorgehen ermittelt, das die folgenden Schritte umfasste:

- Identifikation der wichtigsten Umweltthemen des Produktionsbereiches einschließlich:
  - eingeschränkte Materialeffizienz des Solvay-Verfahrens, da ein chemisches Gleichgewicht schwer herzustellen ist, mit der Umwandlung des  $\text{Na}^+$ -Kations von ~ 70 % und des  $\text{CO}_3^{2-}$ -Anions von ~ 80 %; dies hat unmittelbare Bedeutung für die Umweltauswirkungen bei der Herstellung von Soda [85, EIPPCB, 2004-2005]
  - Einfluss der Beschaffenheit und Reinheit der verwendeten Rohstoffe (einschließlich des Schwermetallgehalts), insbesondere Kalkstein, auf die gesamten Umweltauswirkungen bei der Erzeugung von Soda
  - verhältnismäßig große Mengen an Abwässern, die aus dem Prozess in die aquatische Umwelt eingeleitet werden
  - Anteil suspendierter Feststoffe in den Abwässern (einschließlich in den Ausgangserzeugnissen enthaltene Schwermetalle) sowie die in allen Sodaanlagen eingeschränkte Möglichkeiten zur Abtrennung dieser Feststoffe aus den Abwässern. Die jeweils optimale Behandlung hängt von den örtlichen Gegebenheiten ab. An verschiedenen Standorten erfolgt die Einleitung jedoch unter vollständiger Dispergierung ohne jegliche Abtrennung suspendierter Feststoffe
- Prüfung der relevantesten Techniken, um diese Hauptprobleme anzugehen
- Identifizierung des besten Leistungsstandes im Umweltschutz auf der Grundlage der verfügbaren Daten in der Europäischen Union und weltweit
- Prüfung der Bedingungen, unter denen dieser Leistungsstand erreicht wurde, wie Kosten, medienübergreifende Effekte und die hauptsächlichen Beweggründe für die Anwendung der Technik
- Auswahl der Besten Verfügbaren Techniken (BVT) und der assoziierten Emissions- und/oder Verbrauchswerte für den Produktionssektor im Allgemeinen, entsprechend Artikel 2 (11) und Anhang IV der Richtlinie.

Bei jedem dieser Schritte sowie bei der Art und Weise, wie die Informationen hier dargestellt werden, spielte das durch das europäische IPPC-Büro und durch die befasste Technische Arbeitsgruppe (TAG) eingebrachte Expertenwissen eine Hauptrolle.

Auf der Basis dieser Bewertung werden in diesem Kapitel Techniken und soweit möglich Emissions- und Verbrauchswerte dargestellt, die sich mit der Anwendung der BVT verbinden. Sie werden für den gesamten Produktionssektor als angemessen betrachtet und geben in vielen Fällen die gegenwärtige Leistung von einigen Anlagen innerhalb des Sektors wieder. Soweit Emissions- und Verbrauchswerte als „assoziiert mit den Besten Verfügbaren Techniken“ vorgestellt werden, ist dies so zu verstehen, dass diese Werte den Leistungsstand im Umweltschutz darstellen, der bei Anwendung der beschriebenen Techniken in diesem Produktionsbereich erwartet werden kann, unter Beachtung eines ausgewogenen Verhältnisses von Kosten und positiven Effekten, wie es die Definition der BVT einschließt. Sie sind jedoch weder Emissions- noch Verbrauchsgrenzwerte und sollten nicht als solche verstanden werden. In manchen Fällen mag es technisch machbar sein, bessere Emissions- und Verbrauchswerte zu erreichen, aber aufgrund der Kosten oder medienübergreifenden Erwägungen werden sie nicht für den gesamten Produktionsbereich als BVT betrachtet. Dagegen können solche Werte in spezifischeren Fällen vertretbar sein, wenn besondere Veranlassungen vorliegen

Die mit den BVT verbundenen Emissions- und Verbrauchswerte müssen im Zusammenhang mit den gegebenenfalls angegebenen Referenzbedingungen gesehen werden (z. B. zeitliche Spanne der Mittelwertbildung).

Es muss zwischen dem oben beschriebenen Konzept der „BVT-assoziierten Werte“ und dem Terminus „erreichbarer Wert“ unterschieden werden, der an anderer Stelle in diesem Werk benutzt wird. Wenn ein Wert bei Anwendung einer bestimmten Technik oder Kombination von Techniken als „erreichbar“ bezeichnet wird, sollte dies so verstanden werden, dass zu erwarten ist, dass der Wert über einen längeren Zeitraum erreicht wird, wenn die besagten Techniken in einer gut gewarteten und gut betriebenen Anlage bzw. Prozess angewandt werden.

Soweit verfügbar, wurde die Beschreibung der Techniken im vorangegangenen Kapitel durch Angaben zu den Kosten ergänzt. Diese geben einen groben Anhaltspunkt für die Größenordnung der involvierten Kosten. Die konkreten Kosten für die Anwendung einer Technik hängen jedoch stark von der jeweiligen Situation ab, z. B. in Bezug auf Steuern, Abgaben und den technischen Gegebenheiten der betroffenen Anlage. Es ist nicht möglich, solche standortspezifischen Faktoren vollständig in diesem Werk zu berücksichtigen. Soweit keine Kostenangaben vorliegen, wird von den Erfahrungen mit den existierenden Anlagen auf die wirtschaftliche Tragbarkeit der Techniken geschlossen.

Es ist beabsichtigt, dass die allgemeinen BVT in diesem Kapitel einen Referenzpunkt bilden, an dem die aktuelle Leistung einer bestehenden Anlage oder die Planungen für eine neue Anlage gemessen wird. Auf diese Weise werden sie die Bestimmung von angemessenen „BVT-basierten“ Bedingungen für eine Anlage oder die Festlegung allgemein verbindlicher Regeln gemäß Artikel 9(8) unterstützen. Es ist vorhersehbar, dass neue Anlagen so ausgelegt werden können, dass sie die hier dargestellten allgemeinen BVT-Werte erreichen oder übertreffen. Es ist ebenfalls anzunehmen, dass die bestehenden Anlagen in Abhängigkeit von der technischen und wirtschaftlichen Anwendbarkeit der Techniken im jeweiligen Einzelfall sich den allgemeinen BVT-Werten nähern oder sie übertreffen können.

Zwar geben die BVT-Merkblätter keine rechtlich bindenden Standards vor, sie liefern jedoch gemäß ihrer Bestimmung der Industrie, den Mitgliedstaaten und der Öffentlichkeit orientierende Informationen über die mit bestimmten angegebenen Techniken erreichbaren Verbrauchs- und Emissionswerte. Bei der Festlegung der angemessenen Grenzwerte ist es in jedem spezifischen Einzelfall erforderlich, die Zielsetzungen der IVU-Richtlinie und die lokalen Abwägungen in Betracht zu ziehen.

Alle nachstehenden BVT-Zahlenangaben beziehen sich auf Jahresdurchschnitte. Sie wurden aus Informationen abgeleitet, die auf verschiedenen Messungen oder Schätzmethode basieren [85, EIPPCB, 2004-2005].

### **Für Sodaanlagen in der EU-25 basierend auf dem Solvay-Verfahren ist folgendes BVT:**

1. Gesamtverbrauch an Salz in der rohen Sole im Bereich von 1,5 – 1,7 t NaCl je Tonne Soda, obwohl der Verbrauch von bis zu 1,8 t NaCl je Tonne hergestellter Soda unter manchen Rahmenbedingungen z. B. Rohsolequalität und lokale Kühlwassertemperatur, gerechtfertigt werden kann – siehe Abschnitte 2.3, 2.3.1 und 2.4.1.
2. Der Gesamtverbrauch an Kalkstein bei der Beschickung der Anlage liegt im Bereich von 1,1-1,5 t pro Tonne Soda. An Standorten, an denen Kalkstein mit der erforderlichen Qualität nicht verfügbar ist (d.h. an denen der Kalkstein einen niedrigeren Carbonatgehalt aufweist, ein ungünstiges Brennverhalten zeigt und bröckelig beschaffen ist), müssen unter Umständen allerdings auch bis zu 1,8 t Kalkstein pro erzeugter Tonne Soda eingesetzt werden.– siehe Abschnitte 2.3, 2.3.1 und 2.4.1.

3. Auswahl von Kalkstein mit geeigneter Beschaffenheit (siehe Abschnitte 2.2.2.2, 2.2.4.1 und 2.4.7.1), einschließlich:
  - hohem  $\text{CaCO}_3$ -Gehalt, vorzugsweise 95-99 % (geringe Anteile an  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$ )
  - geeignete physikalische Eigenschaften des Kalksteins für das Verfahren (Partikelgröße, Härte, Porosität, Brennverhalten), und
  - begrenzter Gehalt an Schwermetallen (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb und Zn) im zugekauften Kalkstein oder in dem aus eigenen Vorkommen geförderten Kalkstein.

Wenn Kalkstein aus minderwertigen Vorkommen mit einem Gehalt von 85-95 %  $\text{CaCO}_3$  verwendet wird und Kalkstein besserer Qualität nicht ohne weiteres verfügbar ist, liegen auch  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$  in höheren Anteilen vor.

4. Gesamtenergieverbrauch in der Produktion von Soda im Bereich von 9,7 – 13,6 GJ je Tonne hergestellter dichter Soda (oder 8,8 – 12,8 GJ je Tonne hergestellter leichter Soda), wovon 2,2 – 2,8 GJ/t in der Kalkofeneinheit verbraucht werden – siehe Abschnitte 2.3, 2.3.7, 2.4.1 und besonders Abschnitt 2.4.2.
5. Optimierter Betrieb von Sodawerken mit dem Ziel, die prozessbedingten  $\text{CO}_2$ -Emissionen auf einen Anteil von 0,2-0,4 t  $\text{CO}_2$  100 % pro Tonne erzeugter Soda zu begrenzen (durch integrierte Erzeugung von Soda mit raffiniertem Natriumbicarbonat am jeweiligen Standort können erheblich niedrigere Emissionswerte erreicht werden) – siehe Abschnitte 2.3, 2.3.3.2, 2.4.1 und besonders Abschnitt 2.4.3.
6. Eine hohe Konzentration an  $\text{CO}_2$ -Gas im Bereich von 36 – 42 % am Auslass der vertikalen Schachtkalköfen bewirkt eine hohe Prozesseffizienz und eine niedrige Umweltbelastung durch die Sodaproduktion. Für moderne Kalköfen und neue Sodaanlagen erwartet man eine Konzentration am oberen Ende des Bereichs – siehe Abschnitte 2.3.8.1, 2.3.8.1.2 und besonders Abschnitt 2.4.4.
7. Hohe Rückgewinnung an Ammoniak im Prozess mit Gesamtverlusten an Ammoniak ins Abwasser der Destillationsanlage von weniger als 0,9 kg  $\text{NH}_3$ -N je Tonne hergestellter Soda. Es muss jedoch angemerkt werden, dass ältere Anlagen solch niedrige Werte vielleicht nicht erreichen können, da erhebliche Zusatzmengen an Dampf benötigt werden, was durch die Emissionen der Dampferzeugung wiederum medienübergreifende Effekte und erheblich höhere Kosten verursacht – siehe Abschnitte 2.3, 2.3.3.5, 2.4.1 und besonders Abschnitt 2.4.6.
8. Die Menge des Abwassers, das aus der Destillationsstufe in ein örtliches Fließgewässer eingeleitet wird, liegt im Bereich 8,5-10,7 m<sup>3</sup> Abwasser pro Tonne erzeugter Soda) – siehe Abschnitte 2.3.1, 2.3.4.1, 2.3.4.1.2 und 2.4.7.
9. Die Menge an suspendierten Feststoffen im Abwasser der Destillationsanlage im Bereich von 0,09 – 0,24 t Feststoffe je Tonne hergestelltem Soda – siehe Abschnitte 2.3, 2.3.1, 2.3.4.1, 2.3.4.1.1, 2.3.9.2 und 2.4.7.1.

In Fällen, in denen Kalksteinvorkommen niedriger Qualität mit einem Gehalt von 85 bis 95 %  $\text{CaCO}_3$  eingesetzt werden und wo andere Kalksteinsorten besserer Qualität nicht verfügbar sind, können diese Werte nicht erreicht werden.

Dies ist eine verfahrensbezogene BVT, während z. B. BVT 10 in diesem Abschnitt die Abwasserbehandlungsoptionen außerhalb der Anlagen selbst betrachtet.

10. Auswirkungen von eingeleiteten Abwässern aus der Soda-Produktion (einschließlich suspendierter Feststoffe und entsprechender Schwermetalle) auf die aquatische Umwelt:

A. Wenn die Einleitung in die Meeresumwelt (je nach örtlichen Gegebenheiten in das Meer oder in das den Gezeiten ausgesetzte Mündungsgebiet eines Flusses) erfolgt, ist sicherzustellen, dass Feststoffe so dispergiert werden, dass sie sich nicht punktuell ablagern können und dass durch geeignete Auswahl des Ausgangsmaterials in jedem Fall die Einleitung von Schwermetallen minimiert wird– siehe Abschnitte 2.3.10.1.1, 2.4.7.2, 2.4.7.1 und 2.4.7.3.

B. Wenn die Einleitung in ein Süßwasservorkommen erfolgt:

Minimierung der Schwermetallemissionen durch Einsatz mindestens eines der folgenden Verfahren:

- Auswahl der geeigneten Einsatzstoffe (siehe Abschnitt 2.4.7.1)
- Entfernung von groben Feststoffen aus Abwässern (siehe Abschnitt 2.4.7.3)
- Ablagerung /Verteilung – Absetzbecken (siehe Abschnitt 2.4.7.4)
- Ablagerung/Verteilung – Untertageentsorgung (siehe Abschnitt 2.4.7.5)

Minimierung der Emissionen an suspendierten Feststoffen durch Einsatz mindestens eines der folgenden Verfahren (abhängig von der Beschaffenheit des aufnehmenden Gewässers):

- Auswahl der geeigneten Einsatzstoffe (siehe Abschnitt 2.4.7.1)
- Entfernung von groben Feststoffen aus Abwässern (siehe Abschnitt 2.4.7.3)
- Ablagerung /Verteilung – Absetzbecken (siehe Abschnitt 2.4.7.4)
- Ablagerung/Verteilung – Untertageentsorgung (siehe Abschnitt 2.4.7.5).

11. Wo keine Verwendung für die Abfallfeststoffe aus der Reinigung der Salzsole existiert (Carbonate, Sulfate, Ca, Mg und Schwermetallionen), erfolgt eine Entsorgung entweder in Solekavernen oder, wenn das nicht möglich ist, in ähnlicher Weise wie mit den flüssigen Abwässern der Destillationsanlage – siehe Abschnitte 2.3.4.2, 2.3.10.4.3, 2.4.7 und 2.4.7.5.

12. Entsorgung von Kalksteinfeinanteilen und nicht-verwerteten Körnungen aus dem Kalklöcher im Bereich von 50 - 350 kg je Tonne hergestellter Soda– siehe Abschnitte 2.3, 2.3.5 und 2.4.7.

13. Reduzierung der Staubemissionen durch Anwendung einer Kombination moderner Staubminderungstechniken und optimale Handhabung der Rohstoffe und Produkte (z. B. Kapselung der Lager- und Transporteinrichtungen) – siehe Abschnitt 2.3.3.1.

A. Für trockene Gasströme Einsatz von Sackfilter, um einen Gesamtstaub-Emissionswert in Luft von  $<5 - 20 \text{ mg/Nm}^3$  zu erreichen.

B. Für feuchte Gasströme Einsatz von Wäscher zur Erreichung eines Gesamtstaub-Emissionswertes in die Luft von  $<25 - 50 \text{ mg/Nm}^3$ . Neueste Erfahrungen zeigen, dass diese Werte schwer zu erreichen sind, z. B. in Gasströmen mit Druck-Tropfenbegrenzungen.

## 3 TITANIUM DIOXIDE

### 3.1 General information

#### 3.1.1 Introduction

Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) white inorganic pigments are used primarily in the production of paints, printing inks, paper and plastic products. TiO<sub>2</sub> is also used in many white or coloured products including foods, cosmetics, UV skin protection products, ceramics, fibres, rubber products and more. Titanium dioxide is of outstanding importance as a white pigment because of its scattering properties, its chemical stability, and lack of toxicity [13, EIPPCB, 2000]. Titanium dioxide pigments are made from one of two chemical processes: the chloride route, which leads to TiO<sub>2</sub> products by reacting titanium ores with chlorine gas; and the sulphate route, which leads to TiO<sub>2</sub> products by reacting titanium ores with sulphuric acid. Chloride and sulphate pigments are both used in a wide range of applications. There are some preferred end uses for pigments from each process.

As illustrated in Table 3.1, in 1996 world TiO<sub>2</sub> consumption reached nearly 3.4 million tonnes; approximately 59 % go into paints, 20 % into plastics, and 13 % into paper.

Use	Consumption, kt	Percentage (%)
Coatings	1988	59
Paper	424	13
Plastics	686	20
Others	286	8
<b>Total</b>	<b>3384</b>	<b>100</b>

**Table 3.1: World consumption of TiO<sub>2</sub> pigments in 1996**  
[87, Ullmann's, 2001]

Estimated 1993 – 2000 growth rates of TiO<sub>2</sub> consumption by region, given in Table 3.2, illustrate that the titanium dioxide industry is one of the most dynamically developing segments of the global chemical industry sector.

End use	US	Middle & Eastern Europe, Africa	Asia and Pacific	World total
Coatings	3.4	2.0	5.0	2.5
Paper	2.0	4.0	4.0	3.0
Plastics	4.5	5.0	10.0	5.5
Total	3.0	2.5	6.5	3.3

**Table 3.2: Annual growth rates of TiO<sub>2</sub> use (1993 – 2000, %)**  
[87, Ullmann's, 2001]

Titanium dioxide is the most important inorganic pigment in terms of quantity. The world production in 2000, amounting to nearly 4 million tonnes per year, is given below in Table 3.3:

Year	Sulphate process <sup>(2)</sup>		Chloride process		Total
	kt per year	%	kt per year	%	kt per year
1965	1254	90.3	135	9.7	1389
1970	1499	77.4	437	22.6	1936
1977	1873	72.3	716	27.7	2589
1988	1781	60.2	1178	39.8	2959
1995	1481	46.0	1739	54.0	3220
2000 <sup>(1)</sup>	1540	40.0	2310	60.0	3850

(1) Estimated; (2) A number of plants based on the sulphate process have recently been commissioned in China.

**Table 3.3: World production of TiO<sub>2</sub> pigment**  
[87, Ullmann's, 2001], [85, EIPPCB, 2004-2005]

World TiO<sub>2</sub> pigment production capacities in 1995 by region are given in Table 3.4.

Country	Capacity, kt per year		
	Chloride	Sulphate	Total
Total America	1381	211	1592
Total W. Europe	364	930	1294
Total E. Europe	0	216	216
Total Africa	0	38	38
Total Australia	143	35	178
Total Japan	55	289	344
Total Far East	137	109	246
<b>Total world</b>	<b>2080</b>	<b>1828</b>	<b>3908</b>

**Table 3.4: World TiO<sub>2</sub> pigment production capacities in 1995 by region**  
Based on [87, Ullmann's, 2001]

World TiO<sub>2</sub> production capacities in 1995 were split approximately to 47 % for the sulphate process and 53 % for the chloride process.

Present capacities of the EU-25 (plus Norway) titanium dioxide industry and TiO<sub>2</sub> producers, illustrated by country, company, location and the capacity in either the chloride or sulphate process route, are given in Table 3.5.

Country	Location	Capacity, kt per year		
		Chloride	Sulphate	Total
Germany	Leverkusen	100	30	130
	Nordenham		62	62
	Krefeld-Uerdingen		130	130
	Duisburg-Homberg		100	100
UK	Grimsby		80	80
	Greatham	100		100
	Stallingborough	150		150
France	Le Havre		95	95
	Thann		30	30
	Calais		100	100
Finland	Pori		120	120
Italy	Scarlino		80	80
Belgium	Langebrugge	60		60
Spain	Huelva		80	80
Netherlands	Rotterdam	55		55
Norway	Fredrikstad		30	30
Czech Republic	Prerov		41	41
Poland	Police		40	40
Slovenia	Celje		44	44
<b>Total EU-25 + Norway</b>		<b>465</b>	<b>1062</b>	<b>1527</b>
Note: Czech Republic, Poland and Slovenia – updated TiO <sub>2</sub> capacities.				

**Table 3.5: EU-25 (plus Norway) TiO<sub>2</sub> pigment production capacities in 2002**  
Based on [20, CEFIC-TDMA, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005]

### 3.1.2 General description of the European titanium dioxide industry

The titanium dioxide industry has developed dynamically over the past few decades. From its first commercialisation in the 1920s, the titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) product has ever increasingly been used to enhance the opacity, whiteness and brightness of many everyday articles. It is a global industry in which about 1.5 million tonnes of titanium dioxide per year is produced at the 19 European sites. Approximately 30 % of this is produced at five sites by the chloride process. The remainder is made by the sulphate process.



Almost all titanium dioxide is sold as a pigmentary powder to industrial manufacturers of paints, plastics, paper, fibres, printing inks, ceramics and similar products where its purpose is to provide a white or pastel colour.

Over the past 20 years, the European TiO<sub>2</sub> industry has invested as much as EUR 1400 million in environmental improvement [20, CEFIC-TDMA, 2004]. This expenditure was initiated in the 1970s and boosted as a result of the three specific TiO<sub>2</sub> Harmonisation Directives: 78/176/EEC; 82/883/EEC and 92/112/EEC [21, The Council of the EU, 1992], which prescribe minimum environmental performance standards for the titanium dioxide industry, to which the TiO<sub>2</sub> industry is required to comply. Most of this investment has been put into the sulphate process and it is believed that environmentally there is little difference between a modern sulphate process and a modern chloride process [20, CEFIC-TDMA, 2004]. This is discussed further in the subsequent sections. Company environmental cultures have also evolved over the same period, which has resulted in a proactive approach to environmental issues. This has resulted in each company applying environmental techniques most applicable to the process used at their specific sites.

### 3.1.3 History of markets

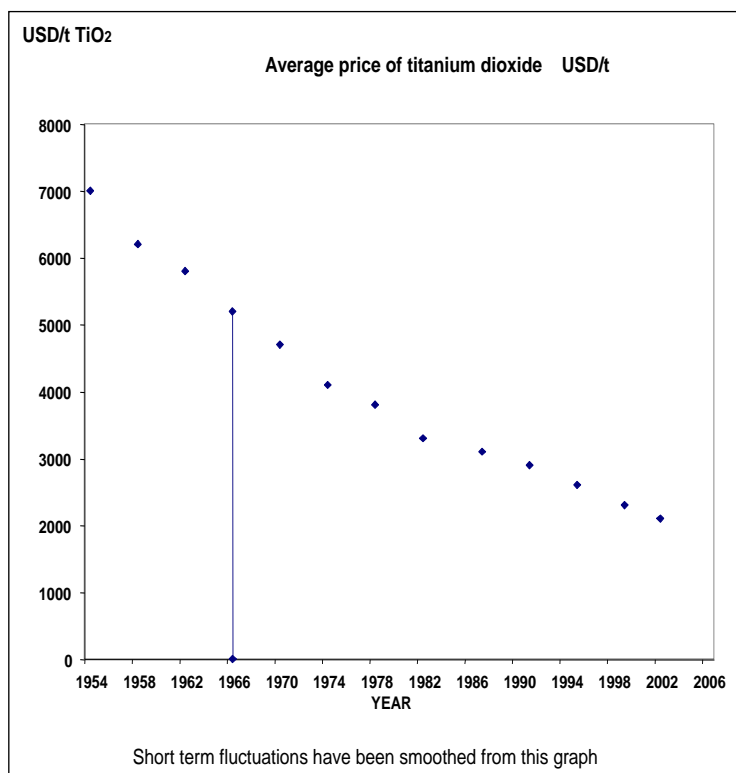
Titanium dioxide pigments have been produced since the end of the First World War, but it was not until the late 1920s that production of high purity anatase pigments by the sulphate process reached commercial levels. These pigments rapidly began to replace the existing pigments such as 'lead white', which itself is toxic. Rutile pigments began to be marketed in the 1940s. Anatase and rutile are different crystal forms of TiO<sub>2</sub>; rutile makes a generally superior pigment but is not suitable for all applications.

Commercial chloride pigment production was introduced in the late 1950s. World sales of TiO<sub>2</sub> pigments grew to 1 million tonnes per year by 1963, achieved over 2 million tonnes by 1977 and reached over 3.9 million tonnes by the end of the 1990s. Once it was established, the overall TiO<sub>2</sub> market grew broadly in line with world Gross Domestic Product (GDP).

The long term growth rate for the titanium dioxide industry is just under 3 % per year. For most of the 1990s, the titanium dioxide industry in Asia had been growing significantly faster than the worldwide long term rate and today represents 20 % of the world market, with north America at 38 % and Europe at 30 %. The global production capacity is approximately 55 % chloride and 45 % sulphate compared with 30 % chloride and 70 % sulphate in Europe. No new plants have been built in Europe for more than a decade. Some markets require pigment specifically from either the chloride process or the sulphate process, but for around 80 % of end-use, pigments from either process can be produced to meet the customer's needs equally well.

The whiteness and brightness of the TiO<sub>2</sub> pigment requires that the base material is made to a high degree of purity and its suitability for different uses is dictated by its particle size and final treatment (coating).

As illustrated in Figure 3.1, there has been a downward trend in prices in real terms over the past three decades in all regions, and it is clearly visible when average TiO<sub>2</sub> prices are analysed over that period. This has resulted in considerable efforts to improve plant efficiencies and increase the scale of operations in order to reduce costs.



**Figure 3.1: Trend prices in titanium dioxide pigment commodity product [20, CEFIC-TDMA, 2004]**

There is a significant fluctuation in the long term trend price in all regions, depending on changes in the supply and demand balance within each region. The variable and cyclic nature of demand means that it is very difficult to plan plant capacity increases in time correctly, and historically it has been seen that new capacity is often just coming on stream as the market begins to turn down. It should be noted that the cycles in the titanium dioxide industry are not expected to always be in phase with the overall chemicals industry cycle.

### 3.1.4 Producer companies

Five companies account for about 80 % of the global market. Throughout much of the 1990s there has been an excess capacity in the industry and intense competition amongst producers.

These market conditions have tended to favour the larger and more cost competitive producers. In addition, prices have not been at levels sufficient to justify major new investments in production capacity. All these factors have led to some consolidation in the industry recently [20, CEFIC-TDMA, 2004], [8, CEFIC, 2004].

European plants covered by this document are situated in the UK, Germany, France, Italy, the Netherlands, Belgium, Spain, Finland, Czech Republic, Poland, Slovenia, and Norway – see Table 3.5 and Table 3.6. However, apart from the Czech Republic, less information is available for the other new Member States.

The majority of the plants were built during the period 1948 to 1980, but they have all undergone major overhauls during the last 12 years and some have been shut down and replaced with a new plant on the same site.

Table 3.6 illustrates a very high cost burden for the European TiO<sub>2</sub> industry, in particular in older plants based on the sulphate route, to cope with more and more stringent emissions levels. Because of the economic situation in the industry, new grass root plants are unlikely to be built

but the trend is to debottleneck or build new streams on existing locations. On average, environmental improvement has increased running costs by 10 to 15 %.

Company	Location	Process route	Environmental Capex EUR million	Capex period	Factory start-up year
Company A	Fredrikstad, Norway	Sulphate	20	1988 to 1999	1916
	Langerbrugge, Belgium	Chloride <sup>(1)</sup>	75	1987 to 1999	1957 (SP) 1989(CP)
	Nordenham, Germany	Sulphate	70	1986 to 1999	1969
	Leverkusen, Germany	Chloride and Sulphate	125	1982 to 1999	1972 1927
Company B	Grimsby, UK	Sulphate	59	1990 to 1999	1948
	Greatham, UK	Chloride	19	1990 to 1999	1971
	Huelva, Spain	Sulphate	67	1990 to 1999	1973
	Calais, France	Sulphate	146	1990 to 1999	1967
	Scarlino, Italy	Sulphate	40	1985 to 1999	1974
Company C	Pori, Finland	Sulphate	96	1980 to 1999	1961
Company D <sup>(2)</sup>	Rotterdam, the Netherlands	Chloride	160	1989 to 1999	1961 <sup>(3)</sup>
	Uerdingen, Germany	Sulphate	34 200	1992 to 2000 up to 1991	1957
Company E	Stallingborough, UK	Chloride	61 <sup>(4)</sup>	1987 to 2000	1968
	Le Havre, France	Sulphate			
	Thann, France	Sulphate	33	1989 to 2001	1922
Company F	Prerov, Czech Republic	Sulphate	15	1990 to 1999	1968
Company G	Duisburg, Germany	Sulphate	125	1987 to 1994	1962
Company H	Police, Poland <sup>(5)</sup>	Sulphate	11	1995 to 2003	1977
Company I	Celje, Slovenia <sup>(6)</sup>	Sulphate	?	?	?

(1) The Langerbrugge sulphate plant in Belgium was closed in 1989 and a chloride plant started up in 1989 on the same site.  
(2) The Antwerp plant in Belgium was shut down in 2001 due to being too small a unit to run economically.  
(3) The Rotterdam sulphate plant in the Netherlands was closed and a chloride plant started up in 1990.  
(4) Including EUR 4.8 million on Stallingborough sulphate plant which was closed in 1996.  
(5) Data on the Polish plant are based on new information submitted.  
(6) The data which also need to be included in the EU-25 scale are those on the TiO<sub>2</sub> plant in Celje, Slovenia.

**Table 3.6: TiO<sub>2</sub> industry site details including capital costs of environmental improvements [20, CEFIC-TDMA, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005]**

It should be said that over the last decade or so there have been very positive changes in environmental culture of the EU-25 companies producing TiO<sub>2</sub>. The attitudes have changed from defensive to proactive. This is demonstrated by the following:

- in the EU-15 all companies listed in this document are signatories to ‘Responsible Care’
- six of the 19 sites have achieved ISO 14001 or EMAS and are, therefore, committed to a programme of continual environmental improvement
- seven are actively working to achieve these management standards
- 12 plants issue publicly available annual environmental reports.

These factors have led to the companies progressively upgrading the equipment and improving management of their plants.

There are in total 19 production sites and 20 TiO<sub>2</sub> plants in the EU-25, as given in Table 3.5. The size of the plants varies from 30 kt up to 150 kt per year (refer to Section 1.1.5.2). About 7000 persons are employed directly in the manufacturing of TiO<sub>2</sub> across Europe [20, CEFIC-TDMA, 2004], [8, CEFIC, 2004].

## 3.2 Titanium dioxide – the chloride process

### 3.2.1 Introduction

Titanium dioxide can be made by one of two basic routes: The chloride process covered in Section 3.2, and the sulphate process covered in Section 3.3. In both processes pure titanium dioxide powder is extracted from its mineral feedstock after which it is milled and treated to produce a range of products designed to be suitable for efficient incorporation into different substrates as described above. Although current versions of the two processes have been demonstrated to be environmentally equivalent by the use of life cycle assessment techniques [20, CEFIC-TDMA, 2004] (see Section 3.4.5), the two processes are fundamentally different in most aspects. Therefore, in this document the processes and their emission abatement techniques are treated separately. A comparison of the two processes is included in Section 3.4.

### 3.2.2 Applied processes and techniques – the chloride process

As illustrated in Figure 3.2, chlorine gas is used as an intermediary in the process and is recovered for re-use. The chloride process can treat a wide range of ores including natural rutile (95 % TiO<sub>2</sub>), titanium rich slag and synthetic rutile (90 – 93 % TiO<sub>2</sub>). Higher concentration ores are preferred to minimise chlorine losses, because impurities, such as iron in the ore feed result in a net loss of chlorine. Significant quantities of make-up chlorine gas are required for low TiO<sub>2</sub> content feedstocks.

#### 3.2.2.1 Raw material import and preparation

Ore containing titanium dioxide is sourced from outside Europe. In the past, it was normally high grade mineral rutile, however in recent years this has become increasingly scarce and costly and has been replaced by a material whose TiO<sub>2</sub> content has been artificially upgraded. This can be a slag from a blast furnace process in which the iron is extracted for use in its own right or a synthetic rutile in which metals (mainly iron) are leached out with dilute acid. This is typically done at the quarrying site of the primary ore. The environmental impact of these beneficiation processes is taken into account when making a comprehensive environmental comparison of the chloride process with the alternative sulphate process.

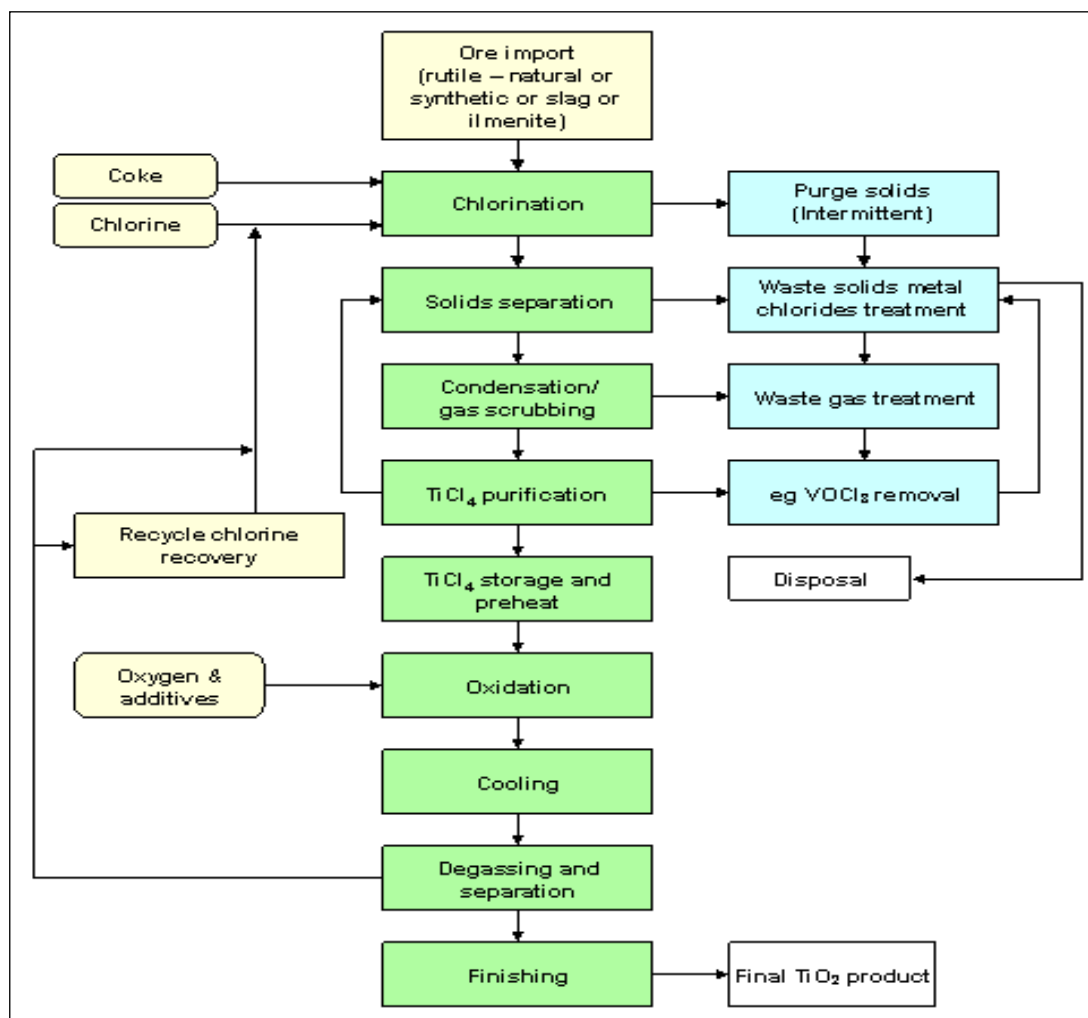
In a life cycle assessment used to compare the two processes (see Section 3.4.5), both the energy use and associated emissions resulting from the TiO<sub>2</sub> beneficiation process are taken into account, to analyse the overall environmental burden for modern TiO<sub>2</sub> manufacturing processes.

Suppliers of ore upgraded by wet methods should be encouraged to use environmentally acceptable methods of leaching the original feedstock and disposing of the wastes. There is potential here for developing co-products from the waste streams. It is a core principle of ISO14001 to require suppliers and customers to commit to environmental improvements and this is a clear example.

Similarly, slag producers should be encouraged to have an active environmental policy and procedures for producing the slag.

The wet mineral feedstock may be stored in stockpiles without problems but before feeding it to the titanium dioxide plant the ore has to be dry. Usually feedstock drying is not necessary, but in the event of the moisture specification being exceeded, drying is usually done in flue-gas dryers heated directly at about 120 °C. Currently feedstock drying is not carried out in any of the European sites, except for one site where ore and coke material from chlorinator blow-over is

recovered in a wet state and must be dried before re-use. The dry dust is separated from the flue-gas by cyclones and filters and fed to the chlorinators.



**Figure 3.2: Outline flow diagram – TiO<sub>2</sub> chloride process route**  
[20, CEFIC-TDMA, 2004]

Feedstock purchasing decisions are multidimensional (economic, plant operability, product quality, cost of abatement, waste disposal, etc.) and can change over time. The feedstock of the required purity is purchased according to a set of specifications, set as part of the feedstock purchasing strategy. One of the critical factors is the question of impurities and, therefore, the purity check of titanium ore plays an important role in the production process.

There are two main issues here. Some heavy metal impurities are not acceptable since trace levels in the final product can influence the whiteness and brightness. The other issue is trace levels of Naturally Occurring Radioactive Materials (NORM) which are present in some ores. This means that with these feedstocks the processing is subject to the Euratom Directive, 96/29 [22, Euratom, 1996], which may mean that the ore handling and disposal of some wastes is subject to exposure assessment.

The companies take all necessary precautions to protect personnel and the environment as required by Euratom.

The other main solid raw material is coke, which is required in a granular form suitable for fluidisation in the chlorination process.

If drying is required, it results in normal furnace gaseous emissions ( $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ , etc.), however the main issue in feedstock preparation on site is dust emissions during the movement of materials. Normally this is controlled by handling the ore in closed systems kept under reduced pressure with the dust being collected in cyclones and filters for re-use.

Table 3.7 illustrates components in the main mineral feedstocks for the titanium dioxide industry based on the chloride process route.

Type of feedstock	Component	Portion (mass content in %)
Mineral rutile	$\text{TiO}_2$	95 – 96
Slag	$\text{TiO}_2$	86 – 87
Synthetic rutile	$\text{TiO}_2$	90 – 93

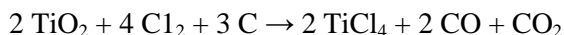
**Table 3.7: Components in the main mineral feedstocks for the titanium dioxide industry [20, CEFIC-TDMA, 2004]**

Another main raw material involved at this stage is chlorine, which is invariably recycled within the process, with any ‘make up’ chlorine usually being imported by tanker as a liquid. The hazardous nature of chlorine is the main property, which influences the basic design of the chloride process. This means that the initial primary stages of the process (the ‘black end’) are totally enclosed and of high integrity. In Europe, all processes are controlled by the Seveso II EU Directive regulations [23, The Council of the EU, 1996] and by the Titanium Dioxide Harmonisation Directive [21, The Council of the EU, 1992], which require detailed hazard assessments to be carried out and minimal emissions of chlorine into the environment respectively. Chlorine is delivered by pipeline rail and road depending on the site location.

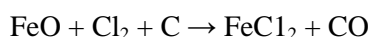
Pure gaseous oxygen is essential to ensure full oxidation of the titanium tetrachloride. This is normally obtained off-site by pipeline, however, it can be cost effective to have the liquefaction plant close to the  $\text{TiO}_2$  site. Increasingly, nitrogen gas (which is obtained from the same source) is used as a gland purge gas to minimise moisture ingress.

### 3.2.2.2 Chlorination

Ore containing titanium dioxide and coke are fed to a fluidised-bed reactor where an exothermic reaction with chlorine gas takes place at 1000 °C. The primary reaction is:



Impurities such as iron oxide will react in a similar manner:



Impurities such as silica and zirconium do not chlorinate and may accumulate in the reactor. There is, however, a natural attrition and carryover of fines along with the off-gases, and this may be sufficient to prevent their build-up. Otherwise the solids will require periodic removal. The reactors may require total bed replacement about once a year.

In one location, coke and unreacted bed material is separated and re used as raw material feed.

### 3.2.2.3 Solids separation

The resulting vapours of titanium tetrachloride plus other volatile metallic chloride impurities are cooled with recycled cold  $\text{TiCl}_4$ , which allows the removal of some impurities.

#### 3.2.2.4 Waste solid metal chlorides treatment

Solid metal chlorides are usually neutralised with lime which renders the residual metals insoluble before disposal as a solid waste to landfill. Historically, many attempts have been made to treat the metal chlorides to recover the chlorine. This has usually been done with the objective of using feedstocks with a lower  $\text{TiO}_2$  content such as ilmenite. This development has never been commercially successful. At one site, ore and coke are separated from the metal chloride stream prior to this stage and filtered and stockpiled for re-use as a feedstock. At another site, separated coke is sold commercially, and the same site markets ferrous chloride ( $\text{FeCl}_2$ ).

#### 3.2.2.5 Condensation

The majority of the titanium tetrachloride is condensed from the gas stream and pumped to a dedicated storage facility. More impurities and tetrachloride are removed from the gas stream by jet scrubbing with cold tetrachloride, which is also pumped to storage. The gas stream is then passed for waste gas treatment.

#### 3.2.2.6 Waste gas treatment

See Section 3.2.2.14 below – Abatement systems for gases.

#### 3.2.2.7 Distillation

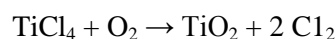
Further purification of  $\text{TiCl}_4$  by distillation is carried out and the distillate product is stored for further downstream uses or export.

#### 3.2.2.8 Vanadium oxychloride removal

Vanadium oxychloride has similar thermal properties to titanium tetrachloride and is not separated upstream of distillation and, furthermore, would not be separated by conventional fractional distillation. Separation is achieved by the addition of an appropriate quantity of mineral or organic oil to the liquid being distilled. Vanadium oxychloride complexes with this oil and it is separated as a sludge, which is recycled back to solids separation, where it is removed from the process stream.

#### 3.2.2.9 Oxidation

From storage, the liquid titanium tetrachloride and oxygen are preheated before mixing. Oxidation of the  $\text{TiCl}_4$  to titanium dioxide and chlorine is carried out at between 900 – 1000 °C and 1500 – 2000 °C (overall range between 900 – 2000 °C), in either a plasma arc furnace or in a toluene fired furnace, using oxygen injection [20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Germany, 2001]. The reaction involved is:



The oxidation phase is used to control the final quality of the  $\text{TiO}_2$  crystal size to enable the product to be used as a pigment. Light metal chlorides (usually of aluminium and alkali metals)

are used to aid this process. The reaction products are cooled and the titanium dioxide powder is collected in bag filters and the chlorine is recycled.

Oxygen supply and storage also need to be described. Of the five chloride plants covered in this document, four are supplied by pipeline with the production and storage of liquid oxygen on remote sites. One site has a local supplier with production and storage facilities on an adjacent site. The arrangement is supply on demand with only limited quantities of liquid storage to cover maintenance and unplanned downtime. The energy consumption and associated emissions are included in the LCA study – refer to Section 3.4.5.

### **3.2.2.10 Cooling and separation**

The oxidation product stream is a mixture of chlorine, oxygen and titanium dioxide powder. After exiting the reactor, these are cooled by indirect water-cooling. The titanium dioxide is slurried with water and transferred to the finishing stage (see Section 3.3.2.9). Finishing treatment is similar to that of the sulphate process, including conditioning with additives.

Chlorine is separated in one of two ways. In the first (the older process), chlorine is absorbed/desorbed in liquid titanium tetrachloride before being returned to chlorination. In the second process, the chlorine from oxidation is directly recycled to chlorination [26, EIPPCB, 2003]. The basic processing stages are similar.

### **3.2.2.11 Absorption/desorption process**

In the oxidation stage of the older process, the oxide is separated from the carrier gas, which is predominantly chlorine. The titanium dioxide is slurried in water and sent for finishing. The chlorine gas is drawn from the filters and then absorbed in liquid titanium tetrachloride in an absorption column. This liquid is stored, whilst the tail-gases pass to a scrubber train, to remove residual chlorine, with inerts passing to the main process stack.

Chlorine is recovered by desorption from the liquid titanium tetrachloride. The recycled chlorine is liquefied and stored or directly used in the chlorination section.

### **3.2.2.12 Direct chlorine recycling process**

This process involves the direct recycling of chlorine from oxidation to chlorination, by operation of the oxidation reactors at a higher pressure than the chlorinators. It requires both the oxidation and chlorine process systems to be precisely synchronised. In both the new and old chlorine recovery processes, the gas solid separation systems are similar.

### **3.2.2.13 Finishing**

This is common to both the chloride and sulphate process – refer to Section 3.3.2.9.

### **3.2.2.14 Abatement systems for gases**

Off-gases from chlorination that include carbon monoxide (not present if a thermal oxidiser is in the process line – see below), carbon dioxide, with some hydrogen chloride and titanium tetrachloride, pass through the scrubbing train. Aqueous scrubbers absorb the HCl and then caustic scrubbing removes any chlorine that may ‘slip’ from the reaction stage.



This is achieved either by using a dedicated caustic scrubber with a backup caustic solution injection available or by direct injection of caustic into an aqueous scrubber in the event that chlorine is detected. When sodium hypochlorite is produced, it can either be sold or converted catalytically to salt water and oxygen before discharge.

It is practicable to produce sale grade hydrochloric acid in the first stage of scrubbing using demineralised water. This is done by a number of the European factories.

In the last few years, thermal converters have been installed to convert carbon monoxide and carbonyl sulphide (COS) in the tail-gas to carbon dioxide and sulphur dioxide, which reduces the toxicity of the discharge gases. There are specific variations at different sites:

- gases are scrubbed via 14 % and 28 % acid in scrubbers, then fed to a thermal converter, and then to a final scrubber or are directly sent to a final caustic scrubber. 28 % hydrochloric acid is sold as a co-product. No hypochlorite is sold. Waste caustic is neutralised with other effluents generated at the site
- the acid scrubber is followed by a thermal converter. No hydrochloric acid is sold. Hypochlorite is produced
- the acid scrubber is followed by a caustic scrubber or a thermal converter depending on the location. Hydrochloric acid is sold as a co-product. Sulphur is removed from the thermal converter stream for sale. No hypochlorite is produced.

Other venting and pressure reliefs from the process and storage areas (particularly chlorine) are usually scrubbed with caustic soda solution.

Refer also to the BREF on CWW, and to Section 8.2.4.1.

### 3.2.2.15 Abatement systems for solids

Waste solids from the chlorination stage, which consist of metal chlorides, coke and some ores, are neutralised in a chalk or lime slurry. The metals are precipitated and stabilised, and the filter cake is landfilled, while the aqueous filtrate is discharged to the appropriate aqueous environment.

Alternatively, the waste solids can also be treated by a special process to convert them into by-product hydrochloric acid and oxides. The conversion process involves roasting the chlorides in air to form HCl and leaving the oxides and unreacted coke as a solid residue. Steam may be raised with a waste heat boiler. The process has the potential for producing a relatively inert oxide and its possible use as an inert filler. It also allows for the chlorine content of the wastes to be utilised as hydrochloric acid. In the situation where the acid is sold, excess acid is usually neutralised.

Sand, salt (or granular  $\text{TiO}_2$ ) may be used to scour titanium dioxide from the oxidation cooler. It is separated through lock hoppers or sand screens and sent to landfill, or re-used.

### 3.2.2.16 Abatement systems for liquids

Liquid emissions from the process are treated in a variety of ways. They can be an integral part of the gas and solids treatment systems, which normally has the effect of neutralising residual acidity and precipitating soluble metal chlorides. A significant proportion of the effluent can originate from the finishing section of the plant. This liquid consists of slightly alkaline solutions of alkali metal sulphates and chlorides together with suspended solids ( $\text{TiO}_2$ ), which result from the coating process. These variations mean that the final effluent can be acidic or alkaline. In all cases, the consent limits of the effluent composition are influenced by the nature of the receiving media.

Refer also to the BREF on CWW, and to Section 8.3.4.

### 3.2.2.17 Co-products for sale or re-use

As described above, various emission treatment systems produce different co-products. They are sodium hypochlorite, hydrochloric acid, coke, iron chloride, metal oxide beads,  $\text{TiOCl}_2$  solution, and sulphur cake (refer also to Section 7.4).

### 3.2.2.18 Purified titanium tetrachloride for sale

At least in one European  $\text{TiO}_2$  plant based on the chloride process route, a minor part of the purified  $\text{TiCl}_4$  is sold outside of the plant. To this end, a storage facility exists which is also subject to the provisions of the Seveso II Directive [23, The Council of the EU, 1996].

The co-production of the purified  $\text{TiCl}_4$  is determined by several reasons, including market demand (also for the  $\text{TiCl}_4$  used in the nucleation system in the titanium dioxide sulphate process), the possibility to lighten the process load in the back end of the plant (oxidation, cooling, separation), and to optimally adjust the energy balance in the plant.

## 3.2.3 Present consumption and emission levels – the chloride process

### 3.2.3.1 Current environmental performance

All data originate from the five European chloride sites and are for the year 1999 [20, CEFIC-TDMA, 2004]. Also, to bridge the gap between 1999 and the present time two case studies summaries of the environmental performance of two sites in 2002, one chloride and one sulphate, are given in Sections 3.2.3.7 and 3.3.3.6. Emissions to air and water, and waste to land, are given for the main stages of the process. Energy usage and water consumptions are given similarly but the process units are less detailed.

Unless stated otherwise, emissions and usages are given in kg per tonne of titanium dioxide pigment and, where appropriate, volume based emissions are included.

### 3.2.3.2 Raw materials consumption

#### 3.2.3.2.1 Chlorination

##### Ore usage

The  $\text{TiO}_2$  content of the main feedstocks range from 85 to 95 % and most sites use a selection of these materials in any one year. This makes direct comparison of the usages not very meaningful [20, CEFIC-TDMA, 2004]. A more useful comparison can be made by looking at the  $\text{TiO}_2$  throughput. It is seen that the average consumption is 1075 kg  $\text{TiO}_2$  (in feedstock) per tonne of  $\text{TiO}_2$  pigment with a range of less than 5 %. Even here it is not valid to read too much into the maxima and minima data because they are made up of two or more different usages (including blends), which sometimes means that the usage is over or under estimated [20, CEFIC-TDMA, 2004].

Material	Mean kg/t $\text{TiO}_2$	Max kg/t $\text{TiO}_2$	Min kg/t $\text{TiO}_2$
Feed	1075	1145	975

**Table 3.8:** The  $\text{TiO}_2$  content of the main feedstocks [20, CEFIC-TDMA, 2004]

The minimum figure in this box may cause some confusion, as it appears to indicate a reaction efficiency of over 100 %. However, as shown in Table 3.8, the results are reported as kg per tonne of TiO<sub>2</sub> pigment [20, CEFIC-TDMA, 2004]. For the record, the range of ore consumption is 1060 – 1189 kg/tonne pigment [20, CEFIC-TDMA, 2004]. The figures reflect a high physico-chemical efficiency of the chlorination process.

### Chlorine usage

As illustrated in Table 3.9 below, chlorine gas is used as an intermediary in the process, the majority of which is recovered for re-use. However, some is used for chlorinating the impurities in the feedstock.

Material	Mean kg/t TiO <sub>2</sub>	Max kg/t TiO <sub>2</sub>	Min kg/t TiO <sub>2</sub>
Chlorine	201	300	114

**Table 3.9: Chlorine usage**

The variation in usage is a direct function of the level of impurity in the feedstock that will undergo chlorination at the same time as the TiO<sub>2</sub>.

### Coke usage

The chlorination reaction requires carbon. It is supplied by high grade coke, which is continually added to the fluid bed.

Material	Mean kg/t TiO <sub>2</sub>	Max kg/t TiO <sub>2</sub>	Min kg/t TiO <sub>2</sub>
Coke	366	429	285

**Table 3.10: Coke usage**

As illustrated in Table 3.10 above, coke usage can be a function of chlorinator design, in particular allowable fluidisation velocities. In recent years there has been a trend to run at higher velocities, which increases elutriation of unchlorinated particles (both ore and coke) and this reduces the need to shut down and purge these ‘inerts’. The penalty for this is an increase in coke usage, which in turn offers the potential for recovery and re-use or sale of the recovered coke.

### 3.2.3.2.2 Solids separation and waste solid metal chlorides treatment

Material	Mean kg/t TiO <sub>2</sub>	Max kg/t TiO <sub>2</sub>	Min kg/t TiO <sub>2</sub>
Lime	137	220	91
Coal	90		

**Table 3.11: Lime and coal usage**

Various novel methods are used to reduce waste solids and convert them into useful co-products. One site uses coal in a fluid bed reactor to break down the metal chlorides into metal oxide beads and nominally 18 % hydrochloric acid.

This process is, however, technically very problematic and is currently under close examination as to whether, in its present form, it is both environmentally and economically effective [20, CEFIC-TDMA, 2004]. Iron chloride is extracted by another process (refer to Section 7.4). As

given in Table 3.11 above, lime is used to neutralise the excess acid and to stabilise waste metal chlorides.

### 3.2.3.2.3 $\text{TiCl}_4$ purification

As given in Table 3.12 below, mineral or vegetable oil is used to complex the vanadium.

Material	Mean kg/t $\text{TiO}_2$	Max kg/t $\text{TiO}_2$	Min kg/t $\text{TiO}_2$
Oil	5	10	2

Table 3.12: Oil usage

### 3.2.3.2.4 Oxidation

As given in Table 3.13 below, pure oxygen is required to oxidise titanium tetrachloride. Some sites burn toluene [42, UBA-Germany, 2001] to achieve the heat input that others achieve by an electric arc (plasma) [20, CEFIC-TDMA, 2004]. In most cases, the oxygen supply gas is by pipeline with the liquefaction and storage plant sited remotely.

Material	Mean kg/t $\text{TiO}_2$	Max kg/t $\text{TiO}_2$	Min kg/t $\text{TiO}_2$
Oxygen	467	573*	395
Toluene	(Included in energy balance)		

\* One site high figure for 1999 because of problems on chlorination that was solved by excess oxygen.

Table 3.13: Pure oxygen used to oxidise titanium tetrachloride

### 3.2.3.2.5 Cooling and separation

Abrasive solids are used to scour the primary coolers, as shown in Table 3.14.

Material	Mean kg/t $\text{TiO}_2$	Max kg/t $\text{TiO}_2$	Min kg/t $\text{TiO}_2$
Silica sand	49	73	26
Rock salt	16	29	7

Table 3.14: Abrasive solids usage

### 3.2.3.2.6 Finishing

Although finishing uses some raw materials, they are either not significant in this context or are covered in other sections (e.g. for caustic soda see box below).

### 3.2.3.2.7 Abatement systems for gases

Gases emitted from the above process are either scrubbed with HCl and the excess HCl is re-used or they are scrubbed with caustic soda solution and converted to sodium hypochlorite for resale or decomposition. The caustic soda solution usage is shown in Table 3.15. There are a number of different configurations of these systems.

Material	Mean kg/t $\text{TiO}_2$	Max kg/t $\text{TiO}_2$	Min kg/t $\text{TiO}_2$
NaOH	104	178	7

Table 3.15: Caustic soda solution usage

### 3.2.3.2.8 Abatement systems for liquids

No significant materials usage occurs here except the lime, which was included in Section 3.2.3.2.2 above.

### 3.2.3.3 Utilities consumption – energy and water

#### 3.2.3.3.1 Energy

As given in Table 3.16 below, based on data compiled in 1999, the overall energy consumption for the production of a titanium dioxide pigment by the chloride process route was in the range of 17 to 29 GJ/t, with an average of approximately 25 GJ/t.

These data were also based on the application of a technique in which extra energy was used for chlorine absorption and desorption (at least 4 GJ/t pigment). This technique, however, is no longer in use in the EU titanium dioxide industry.

Even though a new set of data detailing energy usage in 2005 was not made available by the EU TiO<sub>2</sub> industry, given the progress made in energy efficiency, it has been reported that the upper level of overall energy usage for the chloride process is currently in the range of 21 to 23 GJ/t, and on average 17 to 22 GJ/t pigment [85, EIPPCB, 2004-2005] (refer to Table 3.29 below, which illustrates a clear downward trend of energy consumption between 1999 and 2002 in Greatham, UK).

Refer also to [42, UBA-Germany, 2001], where the energy demand in 2001 (average figures) for the chloride process route, illustrative for one plant in Leverkusen, Germany, was estimated at the level of 18.8 GJ/t and from this for TiO<sub>2</sub> manufacture 6.1 GJ/t and for follow-up treatment 12.7 GJ/t pigment.

Table 3.16 illustrates energy consumption in 1999 of the main production areas [20, CEFIC-TDMA, 2004]. These were site usages of energy, which did not include the energy used in the production of raw materials (ore, oxygen, etc.). These had been taken into account in the LCA study – see Section 3.4.5 [20, CEFIC-TDMA, 2004].

Site/process	Chloride (averages)	Chloride (maximum)	Chloride (minimum)
Date/year	1999	1999	1999
<b>Energy TiO<sub>2</sub> usage ore preparation to oxidation (*)</b>			
Electricity GJ/t	2.3	3.3	1.5
Steam GJ/t	2.4	7.6	1.3
Gas GJ/t	3.2	6.6	1.3
<b>Energy: TiO<sub>2</sub> usage finishing</b>			
Electricity GJ/t	2.6	5.7	0.8
Steam GJ/t	6.9	10.4	7.1
Gas GJ/t	5.7	13.2	2.8
<b>Energy: effluent treatment</b>			
Electricity GJ/t	1.7	2.9	0.5
Steam GJ/t	0.0	0.0	0.0
Gas GJ/t	0.0	0.0	0.0
Heavy fuel oil GJ/t	0.0	0.0	0.0
<b>Overall total energy per site</b>	<b>24.8</b>	<b>28.7</b>	<b>17.4</b>
(*) Average and maximum energy consumption figures 1999 up to oxidation include the operation of indirect, more energy intensive chlorine recycling at some of the sites. This technique is no longer in use in the EU TiO <sub>2</sub> industry.			

**Table 3.16: Energy consumption in TiO<sub>2</sub> production based on the chloride process in 1999 [20, CEFIC-TDMA, 2004]**

It should also be noted [20, CEFIC-TDMA, 2004] that different sites use different sources of energy to perform the same function, hence the above 1999 data rows are the average, maxima and minima for all the sites which helps to explain the variations [20, CEFIC-TDMA, 2004].

As with the sulphate process the energy usage analysis has been simplified [20, CEFIC-TDMA, 2004]. As explained earlier, there is relatively little energy required for effluent treatment since this is effectively carried out at the feedstock production site during the increase in TiO<sub>2</sub> content of the feedstock [20, CEFIC-TDMA, 2004].

### 3.2.3.3.2 Water

As seen in Table 3.17, there is a wide disparity in water usage that is not easily explained. It is probable that local availability of water has some influence [20, CEFIC-TDMA, 2004]. Water usage is quite a complex issue and direct intersite comparison is difficult, however, it may help to set the targets for the reduction of annual water usage, including water re-use.

Site/process	Chloride averages (m <sup>3</sup> /tonne)	Max. chloride (m <sup>3</sup> /tonne)	Min. chloride (m <sup>3</sup> /tonne)
Date/year	1999	1999	1999
Treated	21.49	43.14	10.95
Non treated	11.0	17.0	0.0
Treated water for steam generation	1.82	3.65	0.76
<b>Total water per site</b>	<b>34.5</b>	<b>48.0</b>	<b>22.6</b>

**Table 3.17: Water consumption for the chloride process**

The above data are the average, maxima and minima for all the sites, which helps to explain the variations, and means that the totals quoted are not necessarily the sums of the columns [20, CEFIC-TDMA, 2004].

### 3.2.3.4 Emissions to air

Because of the nature of the main process, most of the gaseous effluents pass through a common scrubbing system and exit into the atmosphere via a single stack. For the purposes of assessing the effectiveness and efficiency of the primary processing units, the main gaseous emissions have been allocated to their most probable source.

#### 3.2.3.4.1 Raw material import and preparation

Dust is the major issue here and the preparation stage is an intermittent source of dust emissions. There is a wide disparity in the frequency of measurements on different sites due to their particular regimes. For example, one site does not do routine measurements but personnel monitors are used. This makes the combination of the data difficult. Dust and NO<sub>x</sub> emissions are given in Table 3.18.

Emissions to air		
Emitted substance	Dust	NO <sub>x</sub>
Treatment method	Bag filters	
<b>kg/t TiO<sub>2</sub> (average)</b>	<b>0.002</b>	<b>0.008</b>
kg/t TiO <sub>2</sub> (max)	0.005	0.016
kg/t TiO <sub>2</sub> (min)	0.000	0.000
Collection period	1999	1999
Number of data (average)	91750	4000
<b>Typical volume based value</b>	<b>Dust</b>	<b>NO<sub>x</sub></b>

mg/Nm <sup>3</sup> (average)	18	54
------------------------------	----	----

**Table 3.18: Dust and NO<sub>x</sub> emissions – TiO<sub>2</sub> production, the chloride process [20, CEFIC-TDMA, 2004]**

NO<sub>x</sub> is emitted in the exhaust gas of the heater when there is a need to dry the feedstock. One site dries the recovered ore and coke.

### 3.2.3.4.2 Chlorination

Emissions to air from the chlorination stage are given in Table 3.19 below.

Emissions to air									
Emitted substance	Cl <sub>2</sub>	CO	COS	CO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	HCl		
Treatment method	Oxidiser followed by water, acid or lime scrubbing								
kg/t TiO <sub>2</sub> (average)	0.003	159	2.39	923	1.14	0.10	0.10		
kg/t TiO <sub>2</sub> (max)	0.008	297	3.99	1790	4.00	0.12	0.16		
kg/t TiO <sub>2</sub> (min)	0.000	0	0.00	56	0.01	0.07	0.05		
Collection period	1999	1999	1999	1999	1999	1999	1999		
No of data (average)	18	15	8	11	11	11	192		
	Typical volume based value		Cl <sub>2</sub>	CO	COS	CO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	HCl
	mg/Nm <sup>3</sup> (average)		1	1570	21	49344	286	51	35

**Table 3.19: Emissions to air from chlorination – TiO<sub>2</sub> production, the chloride process [20, CEFIC-TDMA, 2004]**

Chlorine emissions are rare and are controlled by water or caustic scrubbing, usually in packed spray towers, for maximum efficiency. Small quantities of HCl remain in the off-gas. All sites now have thermal oxidisers for burning CO and COS.

Heat generated at the oxidiser stage is recovered to raise steam. The data also reflect the commissioning and start up of some units in the year of measurement (1999). Natural gas is used for burning COS and CO, which results in emissions of NO<sub>x</sub>, CO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> [20, CEFIC-TDMA, 2004].

It should also be noted, in particular as far as SO<sub>2</sub> emissions are concerned, that the 1999 data given above in Table 3.19 were representative for a sulphur content of 0.8 – 1.0 % in the input pet coke used in the process [20, CEFIC-TDMA, 2004]. In turn, it is reported that in 2005 it is possible only to buy coke with a sulphur content of 1.0 to 1.8 %, which results in higher SO<sub>2</sub> emissions from the process [85, EIPPCB, 2004-2005].

### 3.2.3.4.3 Solids separation

Emitted substance	HCl
Treatment method	Acid scrubbing
kg/t TiO <sub>2</sub> (average)	0.0037
kg/t TiO <sub>2</sub> (max.)	0.0070
kg/t TiO <sub>2</sub> (min.)	0.0003
Collection period	1999
No of data (average)	2

**Table 3.20: Data on hydrogen chloride emissions**

Data on hydrogen chloride emissions given in Table 3.20 are from one site – no volume based data available.

**3.2.3.4.4 Waste solid metal chlorides treatment**

<b>Emissions to air</b>			
<b>Emitted substance</b>	<b>NO<sub>x</sub></b>	<b>HCl</b>	<b>Dust</b>
Treated method	Combustion	scrubber	None
<b>kg/t TiO<sub>2</sub> (average)</b>	<b>1.40</b>	<b>0.6</b>	<b>0.5</b>
Collection period	1999	1999	1999
No of data (average)	4	Continuous	4

**Table 3.21: Emissions to air from waste solid metal chlorides treatment**

As seen in Table 3.21, the emissions are all from the site that treats its metal chlorides in a coal fired fluid bed, where the exit gases are quenched and scrubbed. No volume based values are available.

**3.2.3.4.5 Condensation**

No gaseous emissions are allocated to condensation but it is likely that some residual HCl originates from here.

**3.2.3.4.6 Waste gas treatment**

See Section 3.2.3.4.9 below – Abatement systems for gases.

**3.2.3.4.7 Oxidation**

All sites use either gas or steam to preheat the tetrachloride feed to oxidation. The emission data from one site are given in Table 3.22.

<b>Emissions to air</b>	
<b>Emitted substance</b>	<b>SO<sub>2</sub></b>
Treatment method	None
<b>kg/t TiO<sub>2</sub> (average)</b>	<b>0.14</b>
Collection period	1999
No of data (average)	6
Typical volume based value	SO <sub>2</sub>
<b>mg/Nm<sup>3</sup> (average)</b>	<b>2</b>

**Table 3.22: Emissions to air from oxidation**

**3.2.3.4.8 Finishing**

Dust is the main emission of concern and invariably strict control measures are in place to keep them to a minimum. This is as much an occupational hygiene issue as an environmental one. Dust and NO<sub>x</sub> emissions from the finishing section are given in Table 3.23.



Emissions to air		
Emitted substance	Dust	NO <sub>x</sub>
Treatment method	Bag filters	
<b>kg/t TiO<sub>2</sub> (average)</b>	<b>0.158</b>	<b>0.020</b>
kg/t TiO <sub>2</sub> (max.)	0.400	0.020
kg/t TiO <sub>2</sub> (min.)	0.002	0.020
Collection period	1999	1999
No of data (average)	7	4
No of data (max.)	18	4
No of data (min.)	1	4
Typical volume based value	Dust	NO <sub>x</sub>
<b>mg/Nm<sup>3</sup> (average)</b>	<b>21</b>	

**Table 3.23: Dust and NO<sub>x</sub> emissions, finishing section – TiO<sub>2</sub> production, the chloride process [20, CEFIC-TDMA, 2004]**

### 3.2.3.4.9 Abatement systems for gases

In principle, there are two abatement systems used. Both use scrubbing trains, the difference is the liquid medium one uses caustic soda and produces hypochlorite as a co-product. The other uses water and produces hydrochloric acid for sale or re-use. The choice of which system is preferred, depends on the local market for co-products.

### 3.2.3.5 Emissions to water

#### 3.2.3.5.1 Waste solid metal chlorides treatment

Emissions of metals to water are presented in Table 3.24.

Emissions to water				
Treatment method	Neutralisation as required			
Emitted substance	Fe	Hg	Cd	Other metals*
Collection period	1999	1999	1999	1999
No. of data (average)	75	130	156	209
No. of data (max)	183	365	365	365
No. of data (min)	12	52	52	52
<b>kg/t TiO<sub>2</sub> (average)</b>	<b>2.3</b>	<b>8.56 E<sup>-06</sup></b>	<b>5.76 E<sup>-05</sup></b>	<b>1.334</b>
kg/t TiO <sub>2</sub> max	8.8	2.00 E <sup>-05</sup>	1.80 E <sup>-04</sup>	2.000
kg/t TiO <sub>2</sub> min	0.0001	1.60 E <sup>-08</sup>	8.00 E <sup>-08</sup>	0.003
<b>Typical volume based concentrations</b>	<b>Fe</b>	<b>Hg</b>	<b>Cd</b>	<b>Other metals*</b>
<b>mg/litre</b>	<b>0.56</b>	<b>0.0002</b>	<b>0.0012</b>	<b>32.6</b>
Note: Data from the German TiO <sub>2</sub> plant, based on the chloride process, are broadly consistent with the above-mentioned data, as the emission of waste solid metal chlorides after neutralisation are reported to be as follows: Fe – 0.011 kg/t TiO <sub>2</sub> ; Hg – 2.2 E <sup>-07</sup> kg/t TiO <sub>2</sub> ; Cd – 2.2 E <sup>-07</sup> kg/t TiO <sub>2</sub> ; Other metals – 0.0025 kg/t TiO <sub>2</sub> .				
* Other metals: Manganese (Mn), Vanadium (V), Titanium (Ti), Zinc (Zn), Chromium (Cr), Lead (Pb), Nickel (Ni), Copper (Cu), Arsenic (As). It should be noted that in the group of other metals, Ti and Mn are much less harmful for the environment than the remaining metals listed above. The emission level of the remaining metals (V, Zn, Cr, Pb, Ni, Cu, As) is estimated at <0.1 kg/t TiO <sub>2</sub> pigment [85, EIPPCB, 2004-2005].				

**Table 3.24: Emissions of metals to water – TiO<sub>2</sub> production by the chloride route [20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Germany, 2001]**

### 3.2.3.5.2 Condensation and gas scrubbing

Emissions of hydrochloric acid and suspended solids to water is given in Table 3.25.

Emissions to water		
Treatment method	Lagoon	
Emitted substance	HCl	Suspended solids
Collection period	1999	1999
No of data (average)	365	365
<b>kg/t TiO<sub>2</sub> (average)</b>	<b>16</b>	<b>0.36</b>

**Table 3.25: Emissions of hydrochloric acid and suspended solids to water**

This is information from one site only and it should be noted that the HCl figure is relatively high and modifications are already in hand to reduce it. No volume-based concentrations are available.

### 3.2.3.5.3 Finishing

Emissions of suspended solids and chlorides to water are given in Table 3.26.

Suspended solids (which basically are inert titanium dioxide particles and, on some sites, solids from imported river or seawater) are the only significant aqueous emission attributed to this section, however for editing convenience, chloride ion values for the liquid effluent are also included here. It can be noted that a certain quantity of soluble sulphate ions are released from the finishing section which come from the coating process in the form of sodium sulphate.

Emissions to water		
Treatment method	Filtration, settling	
Emitted substance	Suspended solids	Chlorides
Collection period	1999	
No. of data (average)	98	
No. of data (max)	183	
No. of data (min)	12	
<b>kg/t TiO<sub>2</sub> (average)</b>	<b>4.64</b>	<b>164</b>
kg/t TiO <sub>2</sub> max	11.10	330
kg/t TiO <sub>2</sub> min	0.57	38
<b>Typical volume based concentration</b>	<b>Suspended solids</b>	<b>Chlorides</b>
<b>mg/litre</b>	<b>5.23</b>	<b>185</b>

**Table 3.26: Emissions of suspended solids and chlorides to water – TiO<sub>2</sub> chloride process [20, CEFIC-TDMA, 2004]**

It should be also noted that, as compared to the range of emissions of chlorides to water, i.e. 38 to 330 kg/t TiO<sub>2</sub> pigment characteristic for the chloride process route as given in Table 3.13 above, the TiO<sub>2</sub> Harmonisation Directive 92/112/EEC limits emissions of chlorides to water depending on the titanium feedstock used, namely:

- 130 kg chlorides/t TiO<sub>2</sub> pigment for natural rutile as raw material
- 228 kg chlorides/t TiO<sub>2</sub> pigment for synthetic rutile
- 450 kg chlorides/t TiO<sub>2</sub> pigment for slag used as raw material in the production process.

**3.2.3.5.4 Abatement systems for gases**

There are no direct emissions from this section, however, it should be noted that aqueous emissions from gas scrubbers at the sites form part of liquid effluent stream.

**3.2.3.5.5 Abatement systems for liquids**

The liquids concerned are hydrochloric acid or caustic soda solution. It can be seen from the above that most processes are designed so that the emission of these substances to the aqueous environment is minimised.

**3.2.3.6 Solid wastes****3.2.3.6.1 Chlorination**

Waste to land	
Emitted substance	Inerts (solids)
kg/t TiO <sub>2</sub> (average)	224

**Table 3.27: Waste sent to landfill from the chlorination unit**

Table 3.27 reflects one site where the blow-over from the chlorination section is sent to landfill. Some recovery of waste is expected for 2000.

**3.2.3.6.2 Waste solid metal chlorides treatment**

Waste to land	
Treatment method	Neutralisation or roasting
Emitted substance	Solids
kg/t TiO <sub>2</sub> (average)	397
kg/t TiO <sub>2</sub> max	660
kg/t TiO <sub>2</sub> min	99

**Table 3.28: Emission levels of solids from metal chlorides treatment by neutralisation or roasting**

Table 3.28 gives the emission levels of solids from metal chlorides treatment by neutralisation or roasting. Lime is usually used to render the heavy metals insoluble so the material is suitable for disposal to land. Some sites separate unreacted coke for sale or re-use, others extract the iron component as ferrous chloride for sale.

**3.2.3.6.3 Distillation and vanadium oxychloride removal**

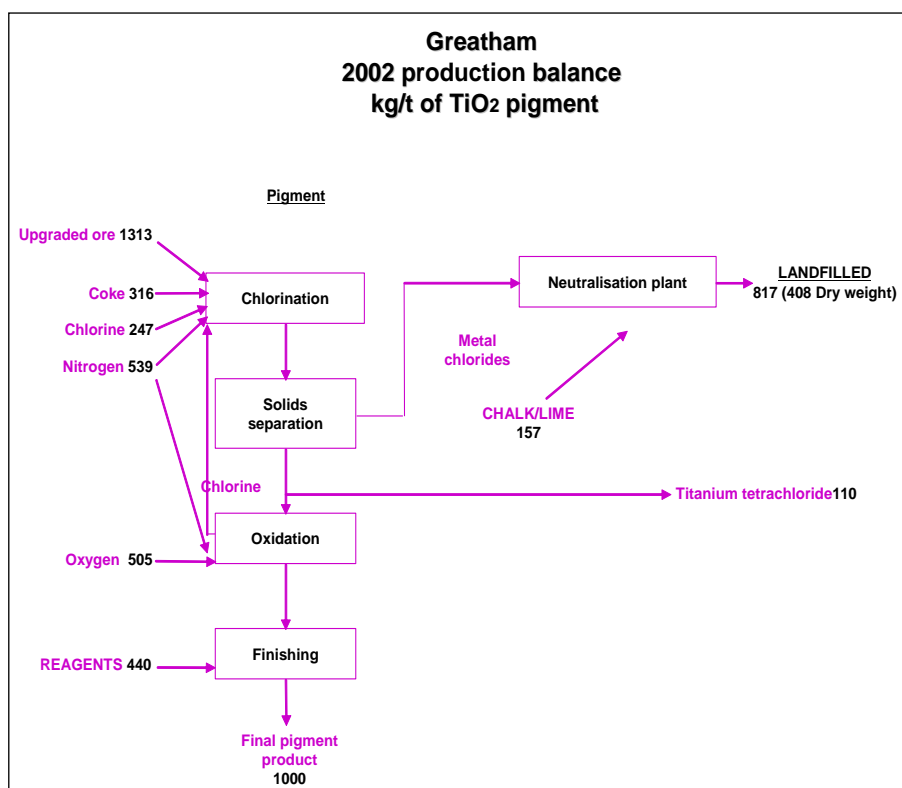
Although this section technically produces solids for disposal, the material is internally transferred and it is combined with waste from solid metal chloride treatment – see Section 3.2.3.6.2.

**3.2.3.7 Environmental performance – Greatham Works 2002**

The purpose of this case study is to help bridge the gap after 1999 when the original performance data was collected. Year 2002 saw the closure of the older Black End plant in August and the start-up of the new ICON 2 (ICON = Integrated Chlorination and Oxidation) titanium dioxide plant in October. Since the closure of the Black End plant, considerable

progress has been made on the inventory of hazardous chemicals and work has commenced on demolition.

Figure 3.3 gives the overall production balance for 2002 in Greatham, illustrating major inputs and outputs from the titanium dioxide production process based on the chloride process route.



**Figure 3.3: Main raw materials inputs and production outputs for the Greatham site for 2002 [20, CEFIC-TDMA, 2004]**

Most emissions to air and water showed a reduction compared to 2001. This is partially explained by a small reduction in production from the site due to the change-over from the Black End to ICON 2.

Hazardous waste disposal shows a significant increase, however, most of this is material removed from the (shut-down) Greatham Black End as part of the decontamination/demolition programme.

Improvements achieved in 2002:

- total neutralisation plant – all acidic liquid effluent from the site is now treated before discharge, to neutralise residual acid
- ozone depleting substances – the black End refrigeration plant was decommissioned and the refrigerant was removed.

Detailed annual emissions 1999 – 2002 in kg per tonne of TiO<sub>2</sub>, recorded in the Greatham Works titanium dioxide plant based on the chloride process are given in Table 3.29.

	kg/tonne 1999	kg/tonne 2000	kg/tonne 2001	kg/tonne 2002
<b>Discharges to water</b>				
Hydrochloric acid	16	13	13	12
Titanium (Ti)	0.8	0.6	0.5	0.6
Suspended solids	0.6	0.5	0.4	0.5
Manganese (Mn)	0.6	0.6	0.4	0.5
Iron (Fe)	0.28	0.55	0.67	0.61
Vanadium (V)	0.03	0.03	0.03	0.02
Chromium (Cr)	0.003	0.004	0.004	0.002
Zinc (Zn)	0.006	0.007	0.009	0.005
Nickel (Ni)	0.019	0.015	0.004	0.001
Lead (Pb)	0.011	0.009	0.002	0.000
Copper (Cu)	0.003	0.003	0.006	0.001
Arsenic (As)	0.0001	0.0001	0.0001	0.0000
Cadmium (Cd)	0.00018	0.00013	0.00012	0.00001
Mercury (Hg)	0.00007	0.00001	0.00000	0.00000
Chlorinated organic compounds	0.00041	0.00027	0.00025	0.00025
<b>Emissions to air</b>				
Carbon monoxide	181	116	65	83
Carbonyl sulphide	3.2	1.9	1.3	0.4
Nitrogen oxides (as NO <sub>2</sub> )	1.2	1.3	1.2	1.2
Particulates	0.4	0.1	0.1	0.1
Sulphur dioxide	0.3	0.2	0.1	0.1
Hydrogen chloride	0.2	0.0	0.0	0.0
Chlorine	0.00041	0.00054	0.00050	0.00012
Hydrogen sulphide	0.1	0.1	0.0	0.0
Carbon dioxide (ex process)	437	487	729	576
Carbon dioxide (ex combustion)	1304	1090	1110	989
Carbon dioxide (from bought in energy)	609	588	561	540
<b>Wastes to land</b>				
Non-hazardous waste	729	785	881	962
Hazardous waste to land/incineration	0.5	1.8	0.9	1.8
<b>Resource consumption</b>				
Water usage m <sup>3</sup>	38	32	31	32
Energy usage GJ	29	26	26	23

**Table 3.29: Emissions 1999 – 2002 in the Greatham Works TiO<sub>2</sub> plant, the chloride process [20, CEFIC-TDMA, 2004]**

### 3.2.4 Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind – der Chlorid-Prozess

Dieses Kapitel beschreibt Techniken, bei denen im Allgemeinen davon auszugehen ist, dass sie - innerhalb des Rahmens dieses Dokuments - ein Potenzial besitzen, ein hohes Maß an Umweltschutz bei der Industrie zu erreichen. Dabei werden Managementsysteme, prozessintegrierte Techniken und End-of-pipe-Maßnahmen mit eingeschlossen. Bei der Suche nach optimalen Ergebnissen gibt es zwischen diesen drei dennoch eine bestimmte Schnittmenge. Es werden sowohl Verfahren zur Vermeidung, Überwachung, Minimierung und Recycling als auch zur Wiederverwendung von Stoffen und Energie berücksichtigt. Die Techniken zur Erreichung der Ziele der IVU-Richtlinie können einzeln oder in Kombination dargestellt werden. Anhang IV der Richtlinie zählt eine Reihe allgemeiner Überlegungen auf, die bei der Bestimmung der BVT in Betracht gezogen werden müssen. Bei den Techniken in diesem Kapitel wird auf jeweils ein oder mehrere dieser Überlegungen eingegangen.

Soweit möglich, wird zur Beschreibung der Techniken eine Standardstruktur benutzt. Dies ermöglicht einen Vergleich der Techniken und eine objektive Bewertung gegenüber der in der Richtlinie enthaltenen Definition der BVT. Dieses Kapitel beinhaltet keine abschließende Liste von Techniken. Andere vorhandene oder zu entwickelnde Techniken können innerhalb des Rahmens der BVT gleichwertig sein. Im Allgemeinen wird, wie in Tabelle 3.30 dargestellt, zur Beschreibung jeder Technik eine Standardstruktur benutzt:

Art der berücksichtigten Informationen	Art der enthaltenen Informationen
Beschreibung	Technische Beschreibung der Technik
Erzielte Umweltvorteile	Wichtigste im Zusammenhang mit der (Prozess- oder Minderungs-)Technik anzusprechende Umweltauswirkungen, einschließlich erzielter Emissionswerte und Wirkungsgrade. Nutzen der Technik für die Umwelt im Vergleich zu anderen.
Medienübergreifende Effekte	Jegliche Nebenwirkungen und Nachteile, die durch die Anwendung der Technik verursacht werden. Detaillierte Informationen über Umweltprobleme der Technik im Vergleich mit anderen.
Betriebsdaten	Betriebsdaten über Emissionen/Abfälle und Verbrauchswerte (Rohstoffe, Wasser und Energie). Andere nützliche Informationen darüber, wie die Technik betrieben, instandgehalten und überwacht werden kann, einschließlich Sicherheitsaspekten, Einschränkungen beim Betrieb der Technik, Produktqualität etc.
Anwendbarkeit	Abwägung der Faktoren, die mit der Anwendung und Nachrüstung der Technik verbunden sein können (z. B. Platzbedarf, prozessspezifische Aspekte).
Wirtschaftliche Aspekte	Informationen zu (Investitions- und Betriebs-)Kosten und möglichen Einsparungen (z. B. verringerter Rohstoffverbrauch, Abfallentsorgungskosten), auch bezogen auf das Leistungsvermögen der Technik
Anlass für die Umsetzung	Gründe für die Anwendung der Technik (z. B. andere Gesetze, Verbesserung der Produktqualität)
Beispielanlagen	Hinweise auf Anlagen, bei denen der Einsatz der Technik berichtet wird
Referenzliteratur	Literatur mit genaueren Informationen zur Technik

**Tabelle 3.30: Gliederung der Informationen der in diesem Kapitel beschriebenen Techniken**

Ebenfalls sei hier auf Abschnitt 8.9 verwiesen, welcher entscheidungsrelevante Informationen zu Umweltmanagementsystemen (UMS) bereitstellt. Diese Systeme sind Hilfsmittel für den Betreiber, die er nutzen kann, um die Auslegung, die Instandhaltung, den Betrieb und die Stilllegung von IVU-Anlagen systematisch nachweisbar zu steuern.

Allgemein angewandte Techniken der chemischen Industrie, die im BVT-Merkblatt zu Abwasser- und Abgasbehandlung/-management in der chemischen Industrie beschrieben sind, sind in diesem Kapitel nicht aufgeführt (es sei hingewiesen auf das BVT-Merkblatt CWW).

### 3.2.4.1 Rohstoffimport und -vorbereitung

#### 3.2.4.1.1 Trockenes Titandioxid-erz

##### Beschreibung

Das Erz muss vor der Verarbeitung in einem möglichst trockenen Zustand sein und daher einen niedrigen Feuchtigkeitsgehalt aufweisen. Um sicherzustellen, dass das Erz in einem trockenen Zustand an den Standort geliefert wird, ist gegebenenfalls eine enge Zusammenarbeit mit Vorlieferanten und solchen Firmen, die das Erz umschlagen und transportieren, notwendig. Eine abgedeckte Lagerung vermeidet eine Befeuchtung des Erzes durch Regen. Eine Trocknung des Erzes (typischerweise synthetischer Rutil) ist normalerweise in europäischen Titandioxid-Anlagen, die auf dem Chlorid-Prozess basieren, nicht notwendig, wäre aber mit Emissionen der Verbrennungsprodukte zur Energieerzeugung verbunden. Niedrige Feuchtigkeitsgehalte im Erz reduzieren Chloridverluste im nachgelagerten Chlorierungsschritt verursacht durch die meist unerwünschte Bildung von HCl und ergeben eine höhere Ausbeute von Titan-tetrachlorid (aus Titanerz).

##### Erzielte Umweltvorteile

Je höher die Ausbeute von  $\text{TiCl}_4$  aus  $\text{TiO}_2$ -Erz ist, umso niedriger ist die Gesamtumweltbelastung der Titandioxid-Herstellung.

##### Medienübergreifende Effekte

Erhöhte Mengen an Staub sind zu erwarten, wenn das titanhaltige Erz im trockenen Zustand gehandhabt wird. Dies ist jedoch auf Umschlag und Lagerung beschränkt – siehe auch Abschnitt 3.2.4.1.2.

##### Betriebsdaten

Es liegen keine Informationen in Bezug auf akzeptable Höchstwerte für den Feuchtigkeitsgehalt im titanhaltigen Erz für die Produktion von  $\text{TiO}_2$  nach dem Chlorid-Prozess vor. Obwohl der Chlorid- und der Sulfat-Prozess sich offenkundig nicht entsprechen und es unterschiedliche Gründe für die Trockenhaltung des Titanerz vor der Weiterverarbeitung gibt, wird hier auf die Informationsquelle zum Sulfat-Prozess verwiesen [42, UBA-Germany, 2001]. Dort wird ein Feuchtigkeitsgehalt im Erz vor der Verarbeitung unter 0,1 % angegeben.

##### Anwendbarkeit

Anwendbar in allen Anlagen, die dem Chlorid-Prozess folgen.

##### Wirtschaftlichkeit

Keine Daten übermittelt.

##### Anlass für die Umsetzung

Höhere Leistung des Gesamtprozesses wegen der im Chlorierungsschritt vermiedenen Chloridverluste und dadurch eine höhere Umsetzung von Titanerz im Verfahren. Zusätzlich reduzierte oder eliminierte Emissionen bei der Erztrocknung.

##### Beispielanlagen

Titandioxid-Fabrik in Greatham, Großbritannien.

##### Referenzliteratur

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Germany, 2001], [26, EIPPCB, 2003].

#### 3.2.4.1.2 Entstaubungssysteme für $\text{TiO}_2$ -Erz

##### Beschreibung

Das Hauptproblem bei der Vorbereitung der Einsatzstoffe am Standort einer Titandioxid-Fabrik sind die Staubemissionen während der Bewegung des trockenen Schüttgutes. Normalerweise steuert man dies durch Handhabung des Erzes in geschlossenen Systemen bei Unterdruck, wobei der Staub in Zyklonen für die Wiederverwendung gesammelt wird. Zyklone sind bei

einwandfreier Bauweise besonders robust. Den Zyklonen können Schlauch-Mikrofilter (reverse pulse bag micro-filter) folgen, die die Staubemissionen minimieren, vorausgesetzt sie werden durch ein effizientes Überwachungs- und Instandhaltungssystem unterstützt. Qualitativ hochwertige Instandhaltungsprogramme sind erforderlich, um Staubemissionen aus abgenutzten oder schlecht angepassten Filtereinsätzen zu vermeiden. Kontinuierliche Staubmesssysteme sind eine wesentliche Hilfe, um die Verluste an Einsatzstoffen zu minimieren.

### Erzielte Umweltvorteile

Minimierung der TiO<sub>2</sub>-Erzstaubemissionen im Vorbereitungsschritt für die Rohstoffe.

### Medienübergreifende Effekte

Es gibt keine Berichte über Effekte oder Nachteile in Verbindung mit der Implementierung dieser Technik.

### Betriebsdaten

Wie in Abschnitt 3.2.3.4.1 und besonders in Tabelle 3.18 dargestellt, liegen die spezifischen Durchschnittsemissionen von Staub in Luft bei ca. 0,002 kg/Tonne TiO<sub>2</sub>. Die maximalen Emissionen von Staub in Luft, die berichtet werden, liegen bei ca. 0,005 kg/Tonne hergestelltem TiO<sub>2</sub>.

### Anwendbarkeit

Anwendbar in allen Anlagen mit dem Chlorid-Prozess.

### Wirtschaftlichkeit

Keine Daten übermittelt.

### Anlass für die Umsetzung

Allgemeine Begrenzung für Staubemissionen in die Luft.

### Beispielanlagen

Titandioxid-Fabrik in Greatham, Großbritannien.

### Referenzliteratur

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Germany, 2001], [26, EIPPCB, 2003].

## **3.2.4.1.3 Niedriger Schwefelgehalt im Einsatzstoff gekörnter Koks**

### Beschreibung

Es wird Koks mit einem niedrigen Schwefelgehalt in gekörnter Form benötigt, der für die Fluidisierung im Chlorierungsprozess geeignet ist. Der Schwefelgehalt im Koks beeinflusst die COS-Konzentration und anschließend die SO<sub>2</sub>-Konzentration im Abgas der thermischen Oxidation. Die Verfügbarkeit von Koks mit niedrigem Schwefelgehalt ist jedoch begrenzt, da der Durchschnittsschwefelgehalt im Koks sich nach Berichten von 0,8 – 1,2 % in 1999 auf 1,0 – 1,8 % in 2005 erhöht hat.

### Erzielte Umweltvorteile

Reduzierte Emissionen von SO<sub>2</sub> aus der TiO<sub>2</sub>-Fabrik.

### Medienübergreifende Effekte

Es werden keine Nebeneffekte oder Nachteile in Verbindung mit der Implementierung dieser Technik in der Titandioxid-Industrie erwartet.

### Betriebsdaten

Siehe Daten in den Abschnitten 3.2.2.14 und 3.2.3.4.2. Spezifische Emissionen von SO<sub>2</sub> in die Luft liegen im Bereich von 0,01 bis 4,00 kg/Tonne TiO<sub>2</sub>.

### Anwendbarkeit



Technik auf alle Anlagen mit dem Chlorid-Prozess anwendbar.

#### Wirtschaftlichkeit

Keine Informationen übermittelt.

#### Anlass für die Umsetzung

Allgemeine Begrenzung für COS- und SO<sub>2</sub>-Emissionen in die Luft.

#### Beispielanlagen

Titandioxidfabrik in Greatham, Großbritannien.

#### Referenzliteratur

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Germany, 2001], [26, EIPPCB, 2003], [85, EIPPCB, 2004-2005].

### **3.2.4.1.4 Geringer Chlorvorrat**

#### Beschreibung

Chlor wird im Verfahren zurückgewonnen, wobei Chlor zum Nachfüllen normalerweise in flüssiger Form mit Tankwagen transportiert wird. Danach wird Chlor je nach Lage des Standortes entweder per Eisenbahn, Pipeline oder über die Straße in das Chlorlager der TiO<sub>2</sub>-Fabrik geliefert. Für die Lagerung und den Umschlag von Chlor siehe das BVT-Merkblatt zur Chloralkaliindustrie.

Die gefährliche Natur von Chlor ist die Hauptursache, die die Grundausslegung des Titandioxid-Chlorid-Prozesses beeinflusst. Dies bedeutet, dass sich die ersten Abschnitte des Verfahrens („schwarzes Ende“) in einem abgesicherten, abgeschlossenen System befinden. In Europa werden alle TiO<sub>2</sub>-Anlagen auf Basis des Chlorid-Prozesses sowohl durch die Seveso-II-Richtlinie [23, The Council of the EU, 1996] als auch durch die Titandioxid-Harmonisierungs-Richtlinie geregelt, die eine detaillierte Gefahrenbewertung und minimale Chloremissionen in die Umwelt fordern.

Eine gute Produktions- und Instandhaltungsplanung in Verbindung mit einer geeigneten Abstimmung mit den Chlorlieferanten ist zur Beibehaltung eines geringen Chlorvorrates notwendig. Ein minimierter Chlorvorrat ist ein klares Ziel, um im Fall einer größeren Chlorfreisetzung das mögliche Gefahrenpotential zu minimieren.

#### Erzielte Umweltvorteile

Im Fall jeglicher unbeabsichtigter Chlorfreisetzung aus der Lagerung wird ein geringer Vorrat einen geringeren Einfluss auf die Umwelt ausüben.

#### Medienübergreifende Effekte

Ein minimierter Chlorvorrat erfordert häufigeren Umschlag mit flüssigem Chlor. Beim Transport durch den Chlorlieferanten und der Umladung des flüssigen Chlors in das Chlorlager der TiO<sub>2</sub>-Anlage kann es zu unkontrollierten lokalen Emissionen von Chlorgas führen kann (Leckagen an Ventilen, Flanschen, Dichtungen etc.).

Eine exzellente Zusammenarbeit zwischen dem Flüssigchlorlieferanten und dem TiO<sub>2</sub>-Hersteller ist erforderlich, um den Minimalvorrat am Standort aufrechtzuerhalten.

#### Betriebsdaten

Keine Informationen übermittelt.

#### Anwendbarkeit

Technik auf alle Anlagen mit dem Chlorid-Prozess anwendbar.

#### Wirtschaftlichkeit

Keine Daten übermittelt.

### Anlass für die Umsetzung

Der maximale Sicherheitsgrad sowohl für die Mitarbeiter des Betreibers als auch die Anwohner in der Nähe der TiO<sub>2</sub>-Fabrik auf Basis des Chlorid-Prozesses.

### Beispielanlagen

Titandioxid-Anlagen in Greatham, Großbritannien; Stallingborough, Großbritannien; Langebrugge, Belgien; Leverkusen, Deutschland (Chlorid-Prozess); Rotterdam, Niederlande.

### Referenzliteratur

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [6, CEFIC, 2002], [26, EIPPCB, 2003], [70, Environment Agency, 1999], [12, European Environment Agency, 2004], [75, J. A. Lee, 1985], [21, The Council of the EU, 1992], [23, The Council of the EU, 1996], [11, The Council of the EU, 1996], [42, UBA-Germany, 2001], [78, World Bank, 1991].

Siehe auch BVT Merkblätter zu:

- CAK (Chloralkaliindustrie)
- MON (Allgemeine Überwachungsgrundsätze, Monitoring)
- ESB (Lagerung gefährlicher Stoffe und staubender Güter)
- CV (Industrielle Kühlsysteme)
- CWW (Abwasser- und Abgasbehandlung/-management in der chemischen Industrie).

### **3.2.4.2 Chlorierung**

#### Beschreibung

Der stationäre Betrieb eines Wirbelschichtreaktors erlaubt eine gute Kontrolle von Temperatur und Zusammensetzung. Chlorverluste und Ausfallzeiten durch versinterte Reaktorbetten werden dadurch vermieden. Es ist somit die beste Maßnahme zur Minimierung der Umweltbelastung durch die Chlorierung. In modernen Titandioxid-Anlagen auf Basis des Chlorid-Prozesses benutzt dieser Industriezweig einen Druckchlorierer, der direkt mit zurückgewonnenem Chlor bei optimal arbeitendem Wirbelbett versorgt wird. Moderne Anlagen wurden bei der Umrüstung mit beschleunigten Instandhaltungssystemen zur Minimierung ungeplanter Stillstandzeiten ausgelegt. Dies hilft in Verbindung mit modernen niedrigvolumigen Systemen bei der Minimierung der Verluste. Chlorierer sollten für eine leichte Instandhaltung zur Maximierung des Wirkungsgrades ausgelegt werden.

#### Erzielte Umweltvorteile

Stationärer Betrieb des Chlorierungsschrittes ermöglicht die:

- Maximierung der Chlornutzung in der Chlorrückgewinnung und eine höhere Chlorausbeute in einem Reaktionsschritt zu Titantrichlorid, wodurch der Wirkungsgrad der Anlage gesteigert und die Umweltbelastung reduziert wird
- Verlängerung der Betriebszeit des Wirbelschichtreaktors, wodurch die Anzahl der Unterbrechungen zur Erneuerung des Reaktorbettes minimiert und die Umweltbelastung reduziert wird.

#### Medienübergreifende Effekte

Periodisches Entfernen der Feststoffe aus dem Reaktor (hauptsächlich unchlorierte Partikel von Erz und Koks). Normalerweise ist die Wiederverwendung von unchlorierten Partikeln wegen der feinen Partikelgrößen und Kontaminationen mit Verunreinigungen problematisch.

#### Betriebsdaten

Alle Rohstoffe einschließlich Koks sollten trocken und frei von flüchtigen Substanzen sein, um Chlorverluste durch die Bildung von HCl zu vermeiden. Die Chlorumwandlungsrate ist ca. 98 - 100 %, während der TiO<sub>2</sub>-Gehalt im Rohstoff zu ca. 90 - 100 % umgesetzt wird. Die

Chlorierungstemperatur beträgt ca. 1000 °C, wobei die meisten der erzeugten Metallchloride mit Ausnahme von Mg- und Ca-Chloriden gasförmig sind. Daher sollten die Rohstoffe bestimmte Grenzwerte für Mg und Ca nicht überschreiten, um Anbackungen in der Wirbelschicht zu vermeiden. Die Chlorierungsreaktoren brauchen in etwa eine Totalerneuerung des Bettes pro Jahr. Die Gase aus dem Chlorierer enthalten Cl<sub>2</sub>, CO, COS, und HCl. Die Abgasbehandlung besteht aus mehrstufigen Wasch-, Verbrennungs- und manchmal Entschwefelungsschritten [42, UBA-Germany, 2001], siehe Abschnitt 3.2.4.5.

Alle Standorte haben Abgasverbrenner zur Verbrennung von CO und COS. Bei manchen wird Wärme zur Dampferzeugung zurückgewonnen. Wärmerückgewinnung als Dampferzeugung hat offensichtlich Vorteile für die Umwelt, aber periodisches Reinigen der Dampfkesselrohre führt zu einem Ausfall der Dampferzeugung von 10 – 15 % der normalen Betriebszeit.

Erdgas wird zur Verbrennung von COS und CO eingesetzt, was zu Emissionen von CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, und NO<sub>x</sub> führt. Für detailliertere Informationen über den Chlorierungsprozess und die Emissionen in Luft und Abfälle an Land aus der Chlorierungsstufe siehe Abschnitte 3.2.2.2, 3.2.3.2.1, 3.2.3.4.2 und 3.2.3.6.1.

#### Anwendbarkeit

Ein stationärer Betrieb der mit modernen Wirbelschichtreaktoren ausgerüsteten Chlorierungsstufe ist bei allen Anlagen mit dem Chlorid-Prozess anwendbar.

#### Wirtschaftlichkeit

Keine Informationen übermittelt.

#### Anlass für die Umsetzung

Die Gesamtverfahrenseffizienz steigt an, was zu einer Abnahme der TiO<sub>2</sub>-Herstellkosten und der Umweltbelastung durch die TiO<sub>2</sub>-Produktion führt.

#### Beispielanlagen

Titandioxid-Anlagen in Greatham, Großbritannien; Stallingborough, Großbritannien; Langebrugge, Belgien; Leverkusen, Deutschland (Chlorid-Prozess); Rotterdam, Niederlande.

#### Referenzliteratur

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Germany, 2001], [26, EIPPCB, 2003], [48, W. Buchner et al, 1989].

### **3.2.4.3 Feststofftrennung – Koks- und Eisen(II)-chlorid-Rückgewinnung**

#### Beschreibung

Feine Feststoffe an TiO<sub>2</sub>-, SiO<sub>2</sub>- und Koksrückständen sowie gasförmige Metallchloride gelangen zusammen mit TiCl<sub>4</sub> und den übrigen Reaktionsgasen aus dem Reaktor. Die Reaktionsgase werden durch Zugabe von kaltem TiCl<sub>4</sub> gekühlt, wodurch der Hauptanteil der anderen Metallchloride kondensiert und zusammen mit den Feststoffen vom Hauptgasstrom des Reaktors getrennt werden kann. Die Rückgewinnung von unreaktiertem Erz und Koks ist eine mögliche Option für Systeme mit einer wesentlichen Verschleppung dieser Materialien aus dem Reaktor in den Gasstrom.

Eine vertiefte Analyse der Umweltbelastung und der Kosten/Nutzen sind notwendig, um sicherzustellen, dass per Saldo die Rückgewinnung von unreaktiertem Erz und Koks gerechtfertigt ist. Typischerweise werden Koks und Eisen(II)-chloridlösung in dieser Verfahrensstufe getrennt. Diese können dann als Nebenprodukte verkauft werden, wenn sich dafür ein lokaler Markt entwickelt hat (siehe auch Abschnitt 7.4).

#### Erzielte Umweltvorteile

Die Trennung von Koksrückständen und Eisen(II)-chlorid, die andernfalls als feste Abfallstoffe deponiert werden oder einer Abwasserbehandlung unterzogen werden müssten.

### Medienübergreifende Effekte

Zusätzlicher Energiebedarf und Salzsäureverbrauch (siehe Abschnitt 7.4).

### Betriebsdaten

Wie in Abschnitt 7.4, beschrieben, wurde eine Rückgewinnung von 942 kg 20%iger  $\text{FeCl}_2$ -Lösung je Tonne hergestelltem  $\text{TiO}_2$  berichtet. Es wurden keine Daten im Hinblick auf den Grad der Koks-Rückgewinnung übermittelt.

### Anwendbarkeit

Im Prinzip ist diese Technik auf alle Anlagen mit dem Chlorid-Prozess anwendbar.

### Wirtschaftlichkeit

Keine Informationen übermittelt.

### Anlass für die Umsetzung

Verringerung der Reststoffe zur Deponierung und Abwasserbehandlung.

### Beispielanlagen

Titandioxid-Fabrik in Leverkusen, Deutschland.

### Referenzliteratur

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Germany, 2001], [90, CEFIC-INCOPIA, 2004].

## **3.2.4.4 Neutralisation der festen Abfallmetallchloride mit Kreide oder Kalk**

### Beschreibung

Nach der optionalen Behandlung der Feststoffe und Metallchloride, um sowohl Koks als auch  $\text{FeCl}_2$  aus dem Abfallstrom wiederzugewinnen, werden die festen Metallchloride normalerweise in einer Kreide- oder Kalk-Aufschlammung neutralisiert, was die Metalle unlöslich macht. Die Metalle werden ausgefällt, stabilisiert und der Filterkuchen wird deponiert, während das Filtrat in ein geeignetes Gewässer eingeleitet wird.

Wenn die neutralisierten Metallchloride in einer Deponie entsorgt werden, sind strenge Kontrollen der pH-Neutralisierung und Sickerwasserüberprüfungen aus der Deponie notwendig, um die Stabilisierung der Abfallmetallionen zu garantieren und das Grundwasser nicht zu kontaminieren.

Das Abgas aus der Behandlung der festen Metallchloride wird in einem Wäscher vor der Einleitung in die Umgebungsluft gereinigt (siehe Abschnitt 3.2.3.4.3). Das saure Waschwasser aus dem Wäscher wird dem Hauptschritt für die Behandlung der festen Metallchloride zugeführt.

### Erzielte Umweltvorteile

Die Neutralisation von festen Metallchloriden mit Kreide oder Kalk macht die restlichen Metalle vor ihrer Entsorgung als Abfall in die Deponie unlöslich. Es ist anzumerken, dass der Einsatz hochreiner Kreide oder Kalk notwendig ist.

### Medienübergreifende Effekte

Zusätzlicher Kalkverbrauch im Bereich von 91 bis 220 kg/Tonne  $\text{TiO}_2$ .

### Betriebsdaten

In den Abschnitten 3.2.3.5.1 und 3.2.3.6.2 sowie in Tabelle 3.29 werden spezifische Emissionsdaten von einem Standort in Deutschland (Leverkusen) berichtet.

Es soll angemerkt werden, dass feste Abfälle auch von den Abwasserbehandlungsanlagen in den Titandioxid-Anlagen (basierend auf dem Chlorid-Prozess) abhängen. Relevante Daten in Bezug auf deponierbare Abfälle sind auch in Abschnitt 3.2.4.10.3 dargestellt.

### Anwendbarkeit

Anwendbar in allen Anlagen mit dem Chlorid-Prozess.

#### Wirtschaftlichkeit

Keine Daten übermittelt.

#### Anlass für die Umsetzung

Die Metallionen werden stabilisiert und kontaminieren bei Deponierung nicht das Grundwasser.

#### Beispielanlagen

Titandioxid-Anlagen in Greatham, Großbritannien und Leverkusen, Deutschland.

#### Referenzliteratur

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Germany, 2001], [26, EIPPCB, 2003].

### **3.2.4.5 TiCl<sub>4</sub>-Kondensation und Abgasbehandlung**

#### Beschreibung

In diesem Schritt wird der Großteil des Titantetrachlorids durch mehrstufige Kühlung/Kondensation auf Temperaturen unter 0 °C vom Gasstrom getrennt. Speziell ausgelegte, hoch effiziente Kondensatoren werden in dieser Stufe verwendet. In Abhängigkeit von den Prozessbedingungen wird im FCKW-freien Kühlsystem normalerweise Ammoniak oder Salzlauge eingesetzt.

Der Gasstrom mit Spuren von TiCl<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, COS, HCl und Cl<sub>2</sub> wird dann der mehrstufigen Abgasbehandlungseinheit zugeführt. In dieser werden mehrere aufeinander folgende Schritte ausgeführt zur Entfernung von Cl<sub>2</sub> und zur Rückgewinnung der Chlorverbindungen (HCl, NaClO), zur Entschwefelung des Abgases (COS) zur möglichen Herstellung von Schwefel, und schließlich zur thermischen Umwandlung von CO (und COS) aus dem Abgas in CO<sub>2</sub>, bevor das Abgas in die Umgebungsluft freigesetzt wird.

Im Prinzip werden zwei Abscheidesysteme eingesetzt. Beide nutzen Wäscherkaskaden. Der Unterschied ist das flüssige Medium, entweder Natronlauge zur Herstellung von Natriumhypochlorit als Nebenprodukt oder Wasser für die Produktion von Salzsäure zum Verkauf oder zur Wiederverwendung.

Besonderheiten der mehrstufigen Abgasbehandlungseinheit in der Titandioxid- Industrie basierend auf dem Chlorid-Prozess sind:

- Die Absorption von Chlorkomponenten ergibt 28%iges HCl, welches verkauft wird, gefolgt von einer thermischen Verbrennung des CO und COS im Abgas und abschließende Wäsche des Abgases mit einer Natronlauge-Lösung
- Der sauren Abscheidung folgt ein thermischer Konverter. Es wird keine Salzsäure verkauft, sondern am Standort wird Natriumhypochlorit produziert
- Je nach Standort folgt der sauren Wäsche eine alkalische Wäsche oder thermische Umwandlung. Salzsäure wird als Nebenprodukt verkauft. Schwefel wird zum Verkauf bei der thermischen Umwandlung isoliert. Es wird kein Natriumhypochlorit produziert.

Thermische Konverter oder Abgasverbrenner werden verwendet, um das Kohlenmonoxid und Carbonylsulfid (COS) in weniger schädliche Produkte umzuwandeln. Es gibt zwei ähnliche Systeme. Im Ersten werden die Gase in Kohlendioxid und Schwefeldioxid umgewandelt (letzteres wird mit Alkalien ausgewaschen). Im Zweiten sind die Endprodukte Kohlendioxid und Schwefel. Abgasverbrenner setzen spezielle Auslegung und Betrieb voraus, da es wichtig ist, Säurekorrosion zu vermeiden (besonders ausgelöst durch Überkühlung des Abgases und der dadurch verursachten Kondensation und nachfolgenden Bildung von Salzsäure).

### Kapitel 3

Es gibt eine Anzahl verschiedener Wäschersysteme, welche in Betracht kommen. Ihre Wirksamkeit hängt von den lokalen Rahmenbedingungen, der Verfügbarkeit von Märkten und der internen Verwendung der Nebenprodukte ab.

#### Erzielte Umweltvorteile

Die wichtigsten chemisch aktiven Bestandteile im Abgas ( $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{COS}$ ) werden entweder absorbiert (um  $\text{HCl}$  oder  $\text{NaOCl}$  zu bilden, welche lokal genutzt oder neutralisiert werden) oder in andere Komponenten umgewandelt, wie Schwefel (zum Verkauf) und  $\text{CO}_2$  (Einleitung über den Hauptabgasstrom in die Umgebungsluft).

#### Medienübergreifende Effekte

Brennstoff wird verbraucht, um den Oxidierer während der Produktion betriebsbereit zu halten.

#### Betriebsdaten

Die Informationen von einem Standort in Bezug auf Emissionen von Salzsäure und im Wasser suspendierten Feststoffen aus der Kondensations- und Abgaswäschereinheit sind in Abschnitt 3.2.3.5.2. wiedergegeben.

Daten zu verschiedenen Abscheidesystemen für Gase im Chlorid-Prozess sind in Tabelle 3.31 angegeben.

<b>Emissionen kg/t</b>	<b>CO-Verbrennung Keine Alkaliwäsche</b>	<b>CO-Verbrennung + Alkaliwäsche</b>	<b>CO Verbrennung + Schwefelrückgewinnung</b>
HCl	0,2	0,1	0,05
$\text{Cl}_2$	0,003	0,003	0,003
$\text{COS}^*$	0,2	0,2	$\ll 0,003$
CO	0,2	0,2	$\ll 1$
$\text{SO}_2$	4	0,5	1,8
<b>Kosten: EUR/t</b>			
Kapital +/-30 %	50	150	140
Behandlung	5	20	16
* Bei kontinuierlichem Betrieb der Fabrik			
<b>Standorte</b>	Rotterdam (NL)	Stalingboderough Greatham (UK)	Langebrugge Leverkusen (D)

**Tabelle 3.31: Abscheidesysteme für Gase –  $\text{TiO}_2$ -Herstellung nach dem Chlorid-Prozess [20, CEFIC-TDMA, 2004]**

Abgasverbrenner werden immer betriebsbereit gehalten, wenn die Produktionseinheiten in Betrieb sind. Die Technik der Wäschersysteme hängt von der lokalen Situation ab. Märkte für Nebenprodukte sollten so gut wie möglich etabliert werden, um sicherzustellen, dass ihre Herstellung von Nutzen ist.

Spezifische Emissionsdaten von einem Standort in Deutschland (Leverkusen) wurden berichtet [42, UBA-Germany, 2001].

#### Anwendbarkeit

Anwendbar in allen Anlagen zur Produktion von  $\text{TiO}_2$  nach dem Chlorid-Prozess.

#### Wirtschaftlichkeit

Siehe Tabelle 3.31 oben.

#### Anlass für die Umsetzung

Minimierung der gasförmigen Emissionen aus der  $\text{TiO}_2$ -Produktion nach dem Chlorid-Prozess.

#### Beispielanlagen

Die in Tabelle 3.31 oben angegeben drei europäischen Anlagen mit  $\text{TiO}_2$ -Produktion nach dem Chlorid-Prozess.

Referenzliteratur

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Germany, 2001], [70, Environment Agency, 1999], [26, EIPPCB, 2003], [21, The Council of the EU, 1992].

**3.2.4.6 Reinigung von rohem  $\text{TiCl}_4$  und Vanadiumoxychlorid-Entfernung**Beschreibung

Das rohe flüssige Titan-tetrachlorid wird nach Abtrennung durch Kondensation in eine Destillationsanlage gefüllt, wo es mit einem Reduktionsmittel (Öl) in Kontakt gebracht wird. Dadurch werden Verunreinigungen (wie Vanadiumoxychlorid) zu Verbindungen mit niedriger Wertigkeitsstufe reduziert, durch Ausfällung entfernt und anschließend mit anderen festen Metallchloridabfällen aus dem Gasstrom behandelt.

Vor allem Vanadium muss vollständig entfernt werden, da selbst geringe Spuren von diesem im zwischengereinigten  $\text{TiCl}_4$  zu einer Vergilbung des  $\text{TiO}_2$ -Pigments führen würden.

Die einzige bekannte Option ist die Komplexierung des Vanadiumoxychlorids mit Öl in der Destillationskolonne [20, CEFIC-TDMA, 2004]. Eine sorgfältige Auswahl des Öls ist notwendig, um Verstopfungen zu vermeiden und die Bildung von chlorierten Kohlenwasserstoffen zu minimieren.

Eine hoch effiziente speziell angefertigte Destillationskolonne wird benötigt.

Erzielte Umweltvorteile

Indirekte Umweltvorteile resultieren aus der Anwendung dieser Technik, da es sich um eine der Schlüsselbetriebseinheiten im  $\text{TiO}_2$ -Chlorid-Prozess handelt. Sie bestimmt die Leistung vorgelagerter und nachgelagerter Stufen (wie auch die  $\text{TiO}_2$ -Produktqualität).

Ohne kontinuierlichen Betrieb dieser Einheit wäre ein effizienter Ablauf in der gesamten Fabrik nicht zu gewährleisten.

Medienübergreifende Effekte

Entferntes Vanadiumoxychlorid addiert sich zur Summe der anderen festen Metallchloridabfälle.

Betriebsdaten

Die Anwendung des Öls zur Komplexierung des Vanadiums ist in Abschnitt 3.2.3.2.3. angegeben. Keine anderen Daten übermittelt.

Anwendbarkeit

Anwendbar in allen Anlagen zur  $\text{TiO}_2$ -Herstellung nach dem Chlorid-Prozess.

Wirtschaftlichkeit

Keine Daten übermittelt.

Anlass für die Umsetzung

Die Leistung des Chlorid-Prozesses und die Qualität der  $\text{TiO}_2$ -Endprodukte.

Beispielanlagen

Titandioxid-Fabrik in Greatham, Großbritannien (und die anderen vier europäischen  $\text{TiO}_2$ -Anlagen nach dem Chlorid-Prozess).

Referenzliteratur

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Germany, 2001], [48, W. Buchner et al, 1989], [26, EIPPCB, 2003], [85, EIPPCB, 2004-2005].

### 3.2.4.7 Oxidation

#### Beschreibung

Oxidation ist einer der in der Produktion von  $\text{TiO}_2$  nach dem Chlorid-Prozess angewandten Schlüsselprozesse.

Es gibt zwei bezüglich der Umwelt gleichwertige Systeme:

- ein toluolbefuerter Ofen mit injiziertem Sauerstoff und Titan-tetrachlorid, welches ebenfalls mit Toluol vorgewärmt wird
- ein Plasmaofen mit durch Gasfeuerung vorgewärmtten Reaktanden.

Diese Anlagenteile sind hoch spezialisiert und benötigen maßgeschneiderte Auslegungen, die nicht immer eine Optimierung der Umwelteffizienz zum Ziel haben. Ein Schlüsselmerkmal ist jedoch die Maximierung der Umwandlung zu  $\text{TiO}_2$  mit minimaler Energiezufuhr, woraus sich ein klarer Vorteil für die Umwelt ergibt.

Weitere Fortschritte in der Auslegung dieser Anlagen haben die Betriebszeiten verbessert und ein direktes Chlorrecycling ermöglicht. Als Konsequenz wurde dadurch die Umweltbelastung der Betriebe reduziert. Der Schlüsselfaktor in der Reaktorauslegung ist die Verbesserung der technischen Einrichtungen zur Minimierung von Verstopfungen und dadurch den Ersatz der Einheiten im Rahmen vorgeplanter Instandhaltungsmaßnahmen. Ein stationärer Betrieb ist die beste Option zur Minimierung der Verluste bei Abstellungen.

Es soll angemerkt werden, dass heiße chlorreiche Gase (die suspendierte  $\text{TiO}_2$ -Partikel enthalten) aus dem Oxidationsreaktor durch eine lange Kette von Abschnitten der Gasrückführungsschleife geleitet werden (Gaskühlung,  $\text{TiO}_2$ -Produkttrennungen, Erzchlorierung, Feststofftrennungen,  $\text{TiCl}_4$ -Kondensation), wobei die Abgase am Ende im Abgasbehandlungsschritt (siehe Abschnitt 3.2.4.5) gereinigt und nur dann in die Umgebungsluft geleitet werden.

#### Erzielte Umweltvorteile

Hohe Umwandlungsrate des  $\text{TiCl}_4$  zu  $\text{TiO}_2$  führt zu einer höheren Energieeffizienz im Prozess und zu einer reduzierten Umweltbelastung durch die Herstellung von  $\text{TiO}_2$ .

#### Medienübergreifende Effekte

Vor der Oxidation muss das  $\text{TiCl}_4$  vorgewärmt werden. Erdgas oder Dampf werden für diesen Zweck verwendet. Relevante  $\text{SO}_2$ -Emissionsdaten von einem Standort sind in Abschnitt 3.2.3.4.7 angegeben.

#### Betriebsdaten

Für den Gebrauch von reinem Sauerstoff zur Oxidierung von Titan-tetrachlorid siehe Abschnitt 3.2.3.2.4. Der Gebrauch von Toluol ist in die Energiebilanz einbezogen (siehe Abschnitt 3.2.3.3.1).

#### Anwendbarkeit

Anwendbar in allen Anlagen zur Produktion von  $\text{TiO}_2$  nach dem Chlorid-Prozess.

#### Wirtschaftlichkeit

Keine Daten übermittelt.

#### Anlass für die Umsetzung

Ein sehr modernes und kompaktes Anlagenteil zieht geringere Investitions- und Instandhaltungskosten nach sich. Ein hoch material- und energieeffizienter Oxidationsprozess funktioniert z. B. auf Basis der Plasmaoxidationstechnik. Ein hoher Wirkungsgrad der Anlage bedeutet eine reduzierte Umweltbelastung durch die der Fabrik.



Beispielanlagen

Titandioxid-Anlagen in Greatham, Großbritannien (Plasmareaktor); Leverkusen, Deutschland (toluolbefeuerter Ofen); Rotterdam, Niederlande (toluolbefeuerter Ofen).

Referenzliteratur

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Germany, 2001], [48, W. Buchner et al, 1989], [26, EIPPCB, 2003], [85, EIPPCB, 2004-2005].

**3.2.4.8 Kühlung und Trennung**Beschreibung

Einfache korrosionsbeständige Kühler sind auf eine Minimierung des internen Verschleißes durch Scheuern mit TiO<sub>2</sub>-Staub, Steinsalz oder Sand (zur Reinigung und Vermeidung von TiO<sub>2</sub>-Ablagerungen) ausgelegt. Gas-/Feststofftrennungen werden mit Druckstoß-Schlauchfiltern ausgeführt, welche die unerwünschte Staubeinschleppung in den Chlorierungsreaktor minimieren. Sowohl die Kühler als auch die Filter werden durch ein effizientes Überwachungs- und Instandhaltungssystem unterstützt. Die Auslegung der Kühler hat sich über die Zeit verbessert, wobei moderne Kühler einen einfachen Zugang für Überwachung und Instandhaltung gestatten.

Erzielte Umweltvorteile

Druckstoß-Schlauchfilter für die Trennung von TiO<sub>2</sub> minimieren die Staubeinschleppung und verhindern einen Staubtransfer in das Chlorierungssystem, wodurch Abstellzeiten minimiert werden.

Medienübergreifende Effekte

Der Gebrauch abrasiver Feststoffe zum Reinigen der Primärkühler.

Betriebsdaten

Keine Daten übermittelt.

Anwendbarkeit

Anwendbar in allen Anlagen zur Produktion von TiO<sub>2</sub> nach dem Chlorid-Prozess.

Wirtschaftlichkeit

Keine Daten übermittelt.

Anlass für die Umsetzung

Die Funktionsfähigkeit der gesamten Anlage und damit die Herstellkosten der TiO<sub>2</sub>-Produktion hängen sowohl von der hohen Verfügbarkeit der Kühlstrecke und deren effizienter Instandhaltung ab. Hocheffiziente Druckstoß-Schlauchfilter minimieren die Verschleppung von Staub in den Chlorierungsreaktor.

Beispielanlagen

Titandioxidfabrik in Greatham, Großbritannien (und die anderen vier europäischen TiO<sub>2</sub>-Anlagen basierend auf dem Chlorid-Prozess).

Referenzliteratur

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Germany, 2001], [26, EIPPCB, 2003].

**3.2.4.9 Direktes Chlorrückgewinnungsverfahren**Beschreibung

Die direkte Chlorrückgewinnung wird gegenwärtig als Alternative zum Absorptions-/Desorptionssystem eingesetzt, weil es einen effizienten Betrieb gestattet, wodurch wiederum Ressourcen eingespart werden. Auch wird die Notwendigkeit eines großen Tetrachlorid-Vorrates (TiCl<sub>4</sub> gesättigt mit gasförmigem Chlor) vermieden. Ein stationärer Betrieb der

Chlorierung und Oxidation im Tandem sind essentiell, um die Umweltbelastung einer Titandioxid-Fabrik zu minimieren. Dies setzt eine sorgfältige Planung mit Erfahrungen für die Identifizierung der Schwächen im System zur Minimierung von Betriebsstillständen voraus.

### Erzielte Umweltvorteile

Ein Austausch der älteren Chlorabsorptions-/Desorptionssysteme durch das direkte Chlorrückgewinnungsverfahren bewirkt sowohl eine Vereinfachung und höhere Funktionstüchtigkeit der Fabrik als auch eine Minimierung der Umweltbelastung durch die Produktion (kein End-Chlorgaswäscher mit NaOH-Lösung notwendig).

### Medienübergreifende Effekte

Keine Daten übermittelt.

### Betriebsdaten

Keine Daten übermittelt.

### Anwendbarkeit

Anwendbar in allen Anlagen zur Produktion von  $\text{TiO}_2$  nach dem Chlorid-Prozess.

### Wirtschaftlichkeit

Keine Daten übermittelt.

### Anlass für die Umsetzung

Niedriger Vorrat an mit Chlor gesättigtem  $\text{TiCl}_4$ .

### Beispielanlagen

Titandioxidfabrik in Greatham, Großbritannien (und die anderen vier europäischen  $\text{TiO}_2$ -Anlagen mit dem Chlorid-Prozess).

### Referenzliteratur

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [23, The Council of the EU, 1996], [42, UBA-Germany, 2001], [26, EIPPCB, 2003].

## **3.2.4.10 Verminderungssysteme für Gase, Feststoffe und Flüssigkeiten**

### **3.2.4.10.1 Verminderungssysteme für Gase**

Verminderungssysteme für Gase aus der Produktion von Titandioxid nach dem Chlorid-Prozess sind in den Abschnitten 3.2.4.1.2, 3.2.4.1.3, 3.2.4.4, 3.2.4.5, Abschnitte 3.3.3.3.6 und 3.3.4.9 beschrieben. Sie beziehen sich auf die Nachbehandlung bei der Titandioxid-Herstellung, da diese Einheiten im Prinzip für den Chlorid- und Sulfat-Prozess gleich sind. Siehe auch Abschnitt 3.2.3.7 (Umweltleistung – Greatham Works 2002).

### **3.2.4.10.2 Verminderungssysteme für Feststoffe**

Verminderungssysteme für Feststoffe aus der Produktion von Titandioxid nach dem Chlorid-Prozess sind in Abschnitten 3.2.4.3 und 3.2.4.4. beschrieben. Siehe auch Abschnitt 3.2.4.10.3 unten und Abschnitt 3.2.3.7.

### **3.2.4.10.3 Verminderungssysteme für Flüssigkeiten**

#### Beschreibung

Da eine Titandioxid-Anlage unter Maximierung der internen Neutralisation betrieben wird, werden als allgemeines Prinzip für die Auslegung einer neuen Anlage die Optimierung der Rückführung und das Zusammenführen der sauren und alkalischen Ströme zur Minimierung des Materialverbrauchs angewandt. Es ist generell notwendig, Schwermetall-Verunreinigungen zu

stabilisieren, um eine Kontamination der Gewässer zu vermeiden. Alle verbleibenden Säuren sollten neutralisiert werden, wobei der pH-Wert in einem gewissen Ausmaß von lokalen Bedingungen abhängt.

#### Erzielte Umweltvorteile

Eine Verminderung der Umweltbelastung durch die Produktion von TiO<sub>2</sub> nach dem Chlorid-Prozess.

#### Medienübergreifende Effekte

Keine Daten übermittelt.

#### Betriebsdaten

Verminderungssysteme für die wichtigsten flüssigen und festen Emissionen aus Titandioxid-Anlagen nach dem Chlorid-Prozess sind in Tabelle 3.32 angegeben.

Standorte	Rotterdam (NL)	Stallingborough (UK) Langebrugge (DE) Leverkusen (BE)
<b>Behandlung pH-Wert</b>	4	8
<b>Flüssige Emissionen</b>		
Chlorid kg/t TiO <sub>2</sub>	30 – 300	3 – 300
Fe kg/t TiO <sub>2</sub>	8	0 – 1
<b>Feste Emissionen</b>		
Zu deponierender Abfall (als feuchte Feststoffe) kg/t TiO <sub>2</sub>	100	200 – 1000
Anmerkungen: FeCl <sub>2</sub> -Export reduziert Abfälle erheblich. Neutralisation auf pH-Wert 4 wurde bei Bau der Anlage wegen einer Beschränkung des Deponieraums erlaubt und benötigt, aber ab 2007 wird ein pH-Wert von 8 angestrebt. Siehe auch Daten in Abschnitt 3.2.3.7 (Standort Greatham).		

**Tabelle 3.32: Verminderungssysteme – flüssige und feste Emissionen aus TiO<sub>2</sub>-Anlagen nach dem Chlorid-Prozess**  
[20, CEFIC-TDMA, 2004]

#### Anwendbarkeit

Anwendbar auf alle TiO<sub>2</sub>-Anlagen nach dem Chlorid-Prozess.

#### Wirtschaftlichkeit

Keine Daten übermittelt.

#### Anlass für die Umsetzung

Reduktion der Umweltbelastung, gefordert unter anderem von der TiO<sub>2</sub>-Harmonisierungs-Richtlinie [21, The Council of the EU, 1992].

#### Beispielanlagen

Alle fünf europäischen Anlagen mit TiO<sub>2</sub>-Produktion nach dem Chlorid-Prozess.

#### Referenzliteratur

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Germany, 2001], [26, EIPPCB, 2003].

### 3.2.4.11 Nebenprodukte für Verkauf oder Weiterverwendung

#### Beschreibung

Eisen(II)-chlorid (siehe Abschnitt 7.4), Schwefel, Natriumhypochlorit und möglicherweise Salzsäure sind potentielle Nebenprodukte. Ihre Produktion hängt dabei hauptsächlich von den lokalen Märkten ab. Das Prinzip der Maximierung der Nebenprodukt-Produktion und Minimierung des Ressourcenverbrauchs ist eine offensichtliche Lösung und es gibt gute Beispiele dafür in der europäischen TiO<sub>2</sub>-Industrie.

Das Ziel der Maximierung der Abfallumwandlung in Nebenprodukte für den lokalen Bedarf, typischerweise verbunden mit der Auswahl und der Entwicklung eines neuen Standortes zur Maximierung der Verwendung der Nebenprodukte, ist eine erprobte Langzeitstrategie, die quer durch die europäische TiO<sub>2</sub>-Industrie angewendet wird.

### Erzielte Umweltvorteile

Minimierung der Abfälle, die andernfalls in die Umwelt gelangen würden (siehe auch Daten in Abschnitt 3.2.3.7).

### Medienübergreifende Effekte

Oft gibt es lokale Restriktionen der Märkte, aber auf der anderen Seite ist es kontraproduktiv, niedrigpreisige Nebenprodukte über lange Entfernungen zu transportieren.

### Betriebsdaten

Es wurden keine anderen Daten übermittelt außer denen in den vorherigen Abschnitten. Für Information über Eisen(II)-chlorid siehe Abschnitt 7.4.

### Anwendbarkeit

Im Prinzip anwendbar in allen Anlagen, welche TiO<sub>2</sub> nach dem Chlorid-Prozess produzieren.

### Wirtschaftlichkeit

Keine Daten übermittelt.

### Anlass für die Umsetzung

Reduktion der Umweltbelastung, gefordert unter anderem von der TiO<sub>2</sub>-Harmonisierungs-Richtlinie [21, The Council of the EU, 1992].

### Beispielanlagen

Titandioxid-Fabrik in Greatham, Großbritannien.

### Referenzliteratur

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Germany, 2001], [26, EIPPCB, 2003], [90, CEFIC-INCOPA, 2004].

## 3.2.4.12 Energieverbrauch

### Beschreibung

Für die Beschreibung des Energieverbrauchs im Chlorid-Prozess nach Standorten, siehe Abschnitt 3.2.3.3.1. Die Auslegung der Anlage erfolgt zur Minimierung des Energieverbrauchs. Energieeinsparung in einer bestehenden Anlage ist auch eine Frage der Betriebsweise. Im Allgemeinen ist eine Kombination der Anlagenauslegung, des Betriebs und der Organisation zu beachten, wenn die Techniken zur Optimierung des Energieverbrauchs festgelegt werden. Im Besonderen schließt dies bei neuen Anlagen auch die Energieversorgung durch eine hocheffiziente Kraft-Wärme-Kopplung (KWK) mit ein [86, The Council of the EU, 2004].

Der Bereich des Energieverbrauchs in 1999 in TiO<sub>2</sub>-Anlagen nach dem Chlorid-Prozess ist in Tabelle 3.33 angegeben.

Energie	Energieverbrauch GJ/t TiO <sub>2</sub>
Schwarzes Ende	6 – 10 (*)
Nachbehandlung	12 – 18
Abwasserbehandlung	1 – 3
Gesamt	17 – 29 (*)
(*) Einschließlich eines älteren Chlorrückgewinnungssystems aus 1999, aber gegenwärtig nicht in Gebrauch.	

Tabelle 3.33: Energieverbrauch in 1999 in TiO<sub>2</sub>-Anlagen nach dem Chlorid-Prozess

[20, CEFIC-TDMA, 2004]

Diese Daten hängen auch von der Anwendung einer Technik ab, in der Extraenergie für die Chlorabsorption und -desorption (wenigstens 4 GJ/Tonne Pigment) aufgewandt wird. Diese Technik findet jedoch in der EU-Titandioxid-Industrie keine Verwendung mehr.

#### Erzielte Umweltvorteile

Die Energieeffizienz im Prozess ist auch eine indirekte Maßnahme zur Minderung der Umweltbelastung aus der TiO<sub>2</sub>-Produktion. Je weniger Energie für die TiO<sub>2</sub>-Produktion gebraucht wird, umso weniger Energie aus primären Brennstoffen bedarf es und konsequenterweise umso weniger werden CO<sub>2</sub>, SO<sub>x</sub>, und NO<sub>x</sub> in die Umgebungsluft emittiert (in Bezug zur Energieerzeugung in dem Prozess).

#### Medienübergreifende Effekte

Keine Nebeneffekte oder Nachteile durch die Implementierung dieser Technik werden berichtet.

#### Betriebsdaten

Siehe Tabelle 3.16 und Tabelle 3.33. Siehe auch die Information bezüglich Energieverbrauch der Titandioxid-Fabrik in Leverkusen [42, UBA-Germany, 2001].

Obwohl kein neuer Datensatz mit detaillierten Energieverbrauchsangaben für 2005 von der EU-TiO<sub>2</sub>-Industrie verfügbar gemacht wurde, kann man aus den Fortschritten in der Energieeffizienz ableiten, dass nach Berichten der obere Wert des allgemeinen Energieverbrauchs für den Chlorid-Prozess gegenwärtig im Bereich von 21 bis 23 GJ/t und im Durchschnitt bei 17 bis 22 GJ/t Pigment liegt [85, EIPPCB, 2004-2005] (siehe Tabelle 3.29 unten, die einen klaren Abnahmetrend des Energieverbrauchs zwischen 1999 und 2002 in Greatham, Großbritannien anzeigt).

Siehe auch [42, UBA-Germany, 2001], wo der Energiebedarf in 2001 (Durchschnittswerte) für den Chlorid-Prozess (veranschaulicht am Beispiel einer Fabrik in Leverkusen, Deutschland) auf einen Wert von 18,8 GJ/t und daraus für die TiO<sub>2</sub>-Herstellung auf 6,1 GJ/t und für die Nachbehandlung auf 12,7 GJ/t Pigment geschätzt wurde.

#### Anwendbarkeit

Anwendbar in allen Anlagen, welche TiO<sub>2</sub> nach dem Chlorid-Prozess produzieren.

#### Wirtschaftlichkeit

Keine Daten übermittelt.

#### Anlass für die Umsetzung

Reduzierte Umweltbelastung und verringerte Herstellkosten der TiO<sub>2</sub>-Produktion.

#### Beispielanlagen

Titandioxid-Fabrik in Greatham, Großbritannien (und die anderen vier europäischen TiO<sub>2</sub>-Anlagen basierend auf dem Chlorid-Prozess).

#### Referenzliteratur

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Germany, 2001], [26, EIPPCB, 2003], [85, EIPPCB, 2004-2005], [86, The Council of the EU, 2004], [25, D.G. Heath, 1996], [24, Tioxide Group Ltd, 1995], [73, G.V. Ellis, 1979].

### 3.3 Titanium dioxide – the sulphate process

#### 3.3.1 Introduction

Titanium dioxide can be made by one of two basic routes: the chloride process (Section 3.2 above) and the sulphate process (as in this Section 3.3). In both processes, pure titanium dioxide powder is extracted from its mineral feedstock after which it is milled and treated to produce a range of products designed to be suitable for the efficient incorporation into different substrates.

Although applied life cycle assessment techniques (see findings of the LCA study in Section 3.4.5) demonstrated that the current versions of the two processes were environmentally equivalent, the two processes are fundamentally different in most aspects. Therefore, in this document the processes and their emission abatement techniques are treated separately. A comparison of the two processes is included in Section 3.4.

#### 3.3.2 Applied processes and techniques – the sulphate process

The sulphate process, described in this section, uses concentrated sulphuric acid to digest the prepared titanium dioxide ore.

The sulphate route uses low concentration ores such as ilmenite as well as higher concentration synthetic slags – see Table 3.34. The greater presence of iron in ilmenite leads to the cogeneration of a greater amount of iron sulphate from the process. A minimum quantity of iron is required to ensure a high conversion efficiency, thus 80 %  $\text{TiO}_2$  is the highest concentration that can be used without unacceptable losses. Only the sulphate process can readily form both crystalline forms (anatase and rutile) of  $\text{TiO}_2$ .

Type of feedstock	Component	Portion (mass content in %)
Ilmenite	$\text{TiO}_2$	44 – 61
Slag	$\text{TiO}_2$	75 – 80

**Table 3.34: Components in main mineral feedstock –  $\text{TiO}_2$  production, the sulphate process [20, CEFIC-TDMA, 2004]**

As illustrated in Figure 3.4 below, the sulphate process generally consists of the following sequential stages.

##### 3.3.2.1 Raw material import and preparation

Ore containing titanium dioxide is usually sourced from outside Europe, however, there is a source of rock ilmenite in Norway, which is used by some companies.

Feedstock purchasing decisions are multidimensional (economic, plant operability, product quality, cost of abatement, waste disposal, etc.) and can change over time. The feedstock of the required purity is purchased according to a set of specifications, set as part of the feedstock purchasing strategy. One of the critical factors is the question of impurities and, therefore, the purity check of titanium ore plays an important role in the production process.

There are two main issues here. Some heavy metal impurities are not acceptable since trace levels in the final product can influence the whiteness and brightness. The other is trace levels of Naturally Occurring Radioactive Materials (NORM) which are present in some ores. This means that with these feedstocks, the processing is subject to the Directive, 96/29 [22, Euratom, 1996], which may mean that the ore handling and disposal of some wastes is subject to exposure assessment. The companies take all the necessary precautions to protect personnel and the environment as required by Euratom.

The raw ore is usually stored in covered storage silos. Although covered storage is, in principle, not necessary for the sulphate process, it does have advantages. If the ore becomes wet in transit then it must be dried before further processing. It is then ground using large ball mills to produce optimum size particles (typically 40–60 µm) for efficient dissolution with concentrated sulphuric acid. The main environmental issue at this stage is dust emissions, which are normally controlled by operating the milling and conveying equipment under mild suction and discharging the gas through bag filters. The content of combustion gas is monitored when drying is required. The collected ore dust is conveyed to a storage bin for the milled ore.

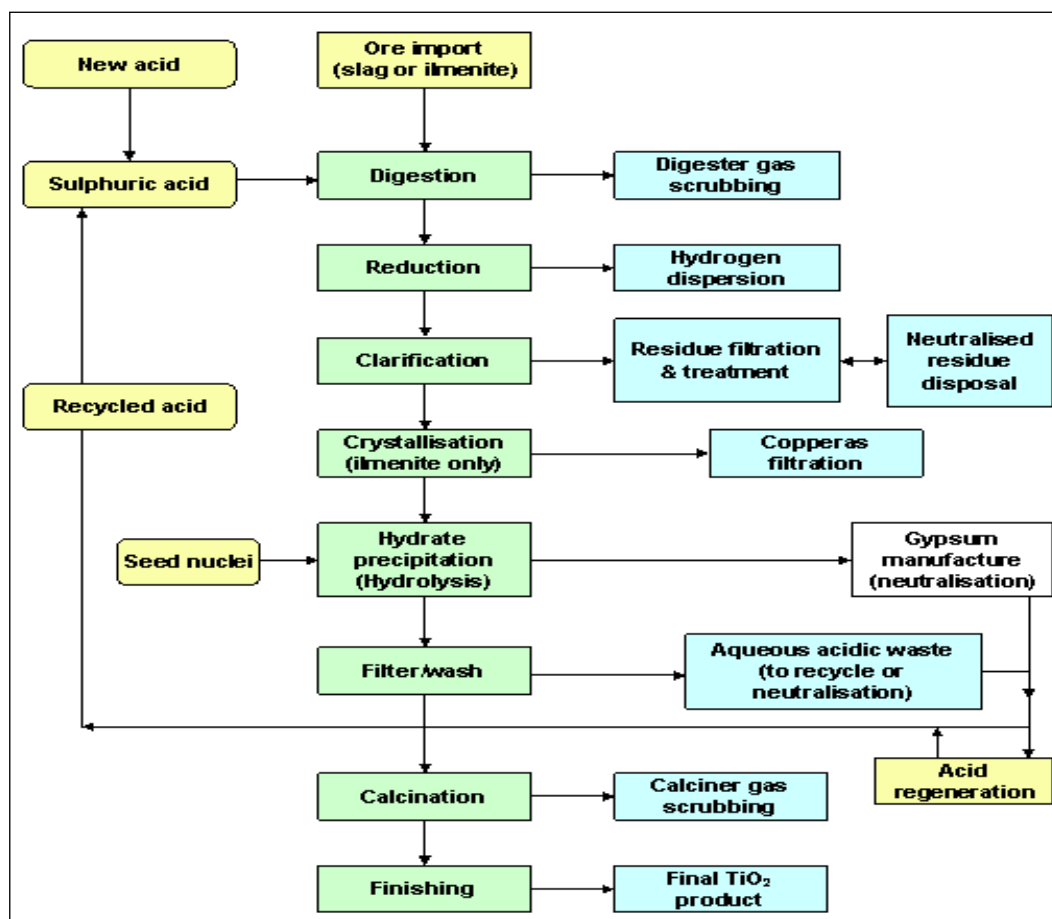


Figure 3.4: Outline flow diagram – titanium dioxide production by the sulphate process [20, CEFIC-TDMA, 2004]

### 3.3.2.2 Digestion

Digestion of the ore can be operated either batch wise or continuously. The more usual process is batch. It is noted that batch processing is preferred by the EU producers. The continuous process has been tried in the past, however with some feedstock types, this process works with lower efficiency (see Section 9.3.2.1). Since the EU producers have an extensive experience and the necessary know-how to run the batch process optimally, all European sites use the batch process. The ilmenite or slag (or a carefully controlled blend of both) is mixed with highly concentrated sulphuric acid (80–95%) and this is necessary to digest the feedstock containing TiO<sub>2</sub>. A highly exothermic reaction is initiated by the addition of a measured quantity of steam, water or diluted acid and takes place at around 140 °C.

The equation for the digestion reaction may be summarised as:



During the batch process, the exothermic reaction raises the temperature of the reactor from 180 to 210 °C and water evaporates. Agitation/mixing of the reactor is achieved by air blowing. In the case of ilmenite as a feedstock, the off-gases contain small quantities of dust, sulphur dioxide and acid fumes, which are removed by scrubbing. Using slag, the off-gases contain dust, sulphur dioxide, sulphur trioxide and traces of hydrogen sulphide, which are normally removed by a multistage scrubbing system.

Two sites use a blend of slag and ilmenite and treat off-gases by normal scrubbing, although using a multistage scrubbing system is a possible option.

In most cases, the scrubbing systems have been updated in the recent past as a result of the Titanium Dioxide Harmonisation Directive [21, The Council of the EU, 1992]. The systems are usually custom built to suit local conditions. The cyclic nature of the batch process requires that the scrubbers have to be capable of handling large volumes of gases during the short reaction period (minutes) followed by relatively low volumes during the subsequent long 'bake' period (hours).

The resulting solid cake is dissolved in water and acid recycled from a subsequent washing step. Any insoluble material is removed by flocculation and filtration. Afterwards, the titanyl sulphate ( $\text{TiOSO}_4$ ) in the clarified liquor is hydrolysed which results in a precipitation of the hydrated  $\text{TiO}_2$ , while other sulphates, e.g. iron-sulphate ( $\text{FeSO}_4$ ), remain in the solution.

Because of the exothermic reaction, the quality and reactivity of the ore has to be checked carefully. Normally the amounts of all components, i.e. ore, concentrated acid and in the case of slag, oleum are carefully metered before they are added to the reactor in order to prevent unintentional pressure release.

The primary intermediate from the reaction is titanyl sulphate ( $\text{TiOSO}_4$ ) and both ferrous and ferric sulphates are produced as by-products, all of which are held in solution in a supersaturated state and care must be taken to avoid instability of the liquor to prevent uncontrolled precipitation of the  $\text{TiO}_2$  crystallites.

Off-gases are treated by a variety of methods most of which are dependent on local conditions (refer to Section 3.3.4.10.1).

### 3.3.2.3 Reduction

When the primary ore is ilmenite (or a blend of slag with ilmenite) the digester liquor is contacted with scrap iron to convert ferric ions ( $\text{Fe}^{3+}$ ) to ferrous ions ( $\text{Fe}^{2+}$ ), otherwise the iron would remain with the  $\text{TiO}_2$  throughout all subsequent processing stages. The quality of the scrap iron has to be controlled in order to prevent the contamination of the solution with heavy metals like chromium or nickel. This process generates a small amount of hydrogen, which is normally rendered harmless by dispersion in air.

The explosion risk is extremely low particularly when the area is designated free from ignition sources. It should be noted that the sulphate process is not subject to the Seveso II regulations [23, The Council of the EU, 1996].

One site blends liquor from slag digestion with unreduced liquor of ilmenite digestion and thus uses no scrap iron.



### 3.3.2.4 Clarification and crystallisation

Any suspended material is removed from the solution by flocculation and filtration. It is washed with dilute waste acid to recover the titanyl sulphate. The acidic filtrate liquors are recycled back to the process. The solid residue is neutralised with lime or limestone before going to landfill. This material can sometimes be used as an inert filler or in other applications after further treatment but this is usually not possible due to the limited markets and the presence of impurities, which originate from some ores.

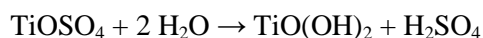
At one site, a small part (<3 %) of the residues is neutralised with caustic soda, washed, dried and added in the digestion step to enhance the yield of TiO<sub>2</sub>.

When ilmenite (or a blend of slag with ilmenite) is the main feedstock, the clarified solution is usually pumped to batch cooler/crystallisers to remove the bulk of the iron sulphate as the solid heptahydrate ('copperas'). This solid and its associated products are widely used for example in water treatment, pharmaceutical and pigment industries. Reference is made here to Section 7.5 on 'Copperas and related products'. The iron-depleted product liquor is polished using filters to remove fine particles and is finally concentrated in evaporators.

### 3.3.2.5 Hydrolysis (hydrate precipitation)

Hydrated titanium dioxide is produced by hydrolysing the liquor with steam in rubber and brick-lined mild steel vessels.

The hydrolysis reaction is:



Precipitation of the hydrated TiO<sub>2</sub> is achieved by boiling the liquor for some hours followed by cooling to 60 °C. The addition of the correct TiO<sub>2</sub> nuclei to the batch determines the final crystal size and form of the titanium dioxide (anatase or rutile crystals). It is noted that there are many local variations of this stage of the process.

The hydrated TiO<sub>2</sub> is filtered off from the suspension and the filter cake is washed to remove any absorbed metal ions. At this stage of the process, the spent acid with a concentration of 20 - 25 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 10 – 15 % of soluble salts (mainly iron, aluminum and magnesium sulphates) arises and is either recycled or neutralised with lime/limestone to produce gypsum which is preferentially sold at local markets as a commercial product (e.g. white gypsum) or, if there is no possibility to sell it, it is landfilled.

It should be noted that because the main process liquor is a supersaturated solution of hydrated titanium ions, it has to be treated carefully to prevent uncontrolled hydrolysis ('instability'). To reflect this, the process requires steady state operations both in production rate and temperature control. Liquor, especially that made from ilmenite, is often preconcentrated to aid stability and to help control hydrolysis.

Working with so-called low 'F/T' (iron/titanium) ratios is an example of the expertise that has been built up in the industry over the years. All systems, as long as they allow good control during precipitation, appear to be equivalent from the operational point of view. The unique variable is the size of the flocculates of crystallites. This is carefully controlled to allow for as narrow as possible, consistent particle size distribution of calciner discharge downstream in the process.

### 3.3.2.6 Filtration and washing

The precipitated hydrated  $\text{TiO}_2$  is separated on vacuum filters from the mother liquor (i.e. 'strong' acid, approx. 20 – 25 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). This acidic filtrate can either be reconcentrated and recycled back to the digestion step or may be neutralised with lime/limestone and the product gypsum sold for wallboard manufacture, etc. After the separation of the mother liquor, the filter cake is washed with water or a weak acid. The resultant solid is slurried with dilute sulphuric acid and aluminium or a solution of trivalent titanium is usually added as a reducing agent to maintain the iron in the ferrous state.

The slurry is 'leached' (sometimes called 'bleaching') at 50 °C to remove final traces of iron. Thus the residual solid metals (Fe, Cr, Mn, and V) are eliminated from the hydrate by the addition of a reducer additive (e.g. trivalent titanium or aluminium) and acid (leaching agent). The use of zinc is not recommended due to its potential effect in the food chain.

The slurry then undergoes final washing and dewatering. The pulp still contains adsorbed sulphuric acid, which is impossible to remove by washing. Conditioning agents and rutile nuclei can be added at this stage to the resulting pulp to enhance crystallite growth and to determine the final crystal form during calcination.

One site in the EU-25 reports the usage of concentrated sulphuric acid for bleaching, but there are no details of this technique available [85, EIPPCB, 2004-2005].

### 3.3.2.7 Calcination

The rotary kilns are directly fired with oil or gas. The pulp moves under gravity countercurrently to the combustion gases. Water and oxides of sulphur are driven off the pulp. Temperature control (particularly where there is direct contact with the gas flame) is important in the production of the correct crystalline type and particle size of the pigment.

As with digester gas, scrubbing calciner gas treatment has been upgraded in the past in order to reduce  $\text{SO}_2$  emissions to below the limit prescribed in the Titanium Dioxide Harmonisation Directive [21, The Council of the EU, 1992].  $\text{TiO}_2$  dust is removed by scrubbing and recycled.  $\text{SO}_3$  is removed by electrostatic precipitators. The  $\text{SO}_2$  component of the gas is either scrubbed out or catalytically oxidised to  $\text{SO}_3$  and absorbed to form sulphuric acid, which in turn is recycled. In one site, the off-gases are partly used for the preconcentration of waste acid.

### 3.3.2.8 Effluent treatment

It is common practice in the titanium industry to use the terms 'strong' and 'weak' acid. They are defined in the  $\text{TiO}_2$  Harmonisation Directive [21, The Council of the EU, 1992]. In simple terms, strong acid is sulphuric acid at the strength it occurs immediately after hydrolysis of the digestion cake (see Section 3.3.2.2 above). Weak acid is the sulphuric acid that results from the dilution of the strong acid particularly when washing the precipitated  $\text{TiO}_2$  pulp that results from the digestion cake hydrolysis. There are two options for the treatment of the strong waste acid: reconcentration followed by recycling, or neutralisation – see Section 3.3.2.6 and Figure 3.5. Weak waste acid is directly recycled (there is only a limited capacity for this within the process) or neutralised. It is not cost effective or environmentally sensible to reconcentrate weak acid.

### 3.3.2.9 Finishing section

The finishing section is common to the chloride and the sulphate processes. The resulting solid is cooled, milled, coated, washed, dried, micronised and packed. Before coating, two stages of milling are used:

- dry milling to break down aggregated particles from the calcining process (up to 20 mm) to 75 - 100  $\mu\text{m}$ ; and
- wet milling to achieve fine particles of the correct size for optimum pigment properties (0.2 - 0.4  $\mu\text{m}$ ).

#### 3.3.2.9.1 Coating

The main purpose of coating is to improve durability and to lessen the yellowing which occurs in certain types of paints, and also to improve the dispersibility of the pigments within their particular substrates.

Coating involves the deposition of a small percentage of other materials on to the pigment surface. Hydroxides of silica, titanium, zirconium and aluminium are commonly used. The coating agents are normally added to the milled slurry as soluble sulphates or chlorides, while it is continuously stirred.

By adjusting the solution pH, hydrated oxide is precipitated on to the surface of the pigment particles. Coatings of two or more hydrated oxides may be applied to a pigment, either separately by successive operations or simultaneously in one operation.

#### 3.3.2.9.2 Final processing

After coating, the pigment is washed and dried before being ground by entrainment in high velocity steam in a microniser or fluid energy mill to separate the aggregated particles. This stage is essential in order to produce the high quality required for all modern pigment applications.

Particulate matter generated during micronising is removed to low levels by bag filters prior to the condensation of steam from fluid energy milling, either in conventional heat exchangers or in a barometric leg. In case steam condensation is not used, particulate matter is removed prior to steam venting to the atmosphere.

Many  $\text{TiO}_2$  pigments are also given a light organic surface treatment to improve their dispersibility in a variety of media. This is usually carried out during the final milling stage. A variety of organic compounds are used as additives. The most common types are polyols, amines and silicone derivatives.

The final product is packed in paper sacks (either manually or automatically); packed in 'semi-bulk' containers; or exported in road tankers.

### 3.3.2.10 Abatement systems for aqueous emissions from the sulphate process

If there were no effluent treatment operations then the sulphate process would produce large quantities of strong waste sulphuric acid and aqueous acidic effluents, which contain metal sulphates and waters from the post-treatment section.

The two main systems used to treat this strong waste acid are acid recycling or neutralisation. However, it must be understood that in modern titanium dioxide manufacturing processes there is often a whole co-product strategy including the production and marketing of copperas, which influences the particular combination of treatments that is chosen for any particular site – refer to Section 7.5.

### 3.3.2.10.1 Acid recycling

The strong waste acid is concentrated by evaporation in a complex multistage process to approximately 70 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . During the concentration process, the soluble salts are precipitated and are filtered off after the cooling of the 70 % acid. This acid can be used again in the digestion step or can be further concentrated up to approximately 80 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , and then used in the digestion of the ore containing  $\text{TiO}_2$ .

One site reports that the waste acid, after being concentrated to an appropriate level, is used for the production of phosphoric acid, the latter being used for the production of fertilisers.

The separated filter-salts (mainly iron sulphate in the monohydrate form) can be thermally decomposed to iron oxide and sulphur dioxide, which is converted to fresh sulphuric acid, which is used in the digestion step, too. So there are essentially two recycling loops: one dealing with the acid that remains an acid in the  $\text{TiO}_2$  process, and one dealing with the acid which is transformed into a metal sulphate and needs to be decomposed to recover the sulphur values. Alternatively the filter salts can be neutralised for use in the fertiliser industry or for landfill.

The production of sulphuric acid from the  $\text{SO}_2$  of filter salts roasting is the point at which the operation is covered by the sulphuric acid process – see BREF on LVIC-AAF.

The overall scheme is shown in Figure 3.5 below.

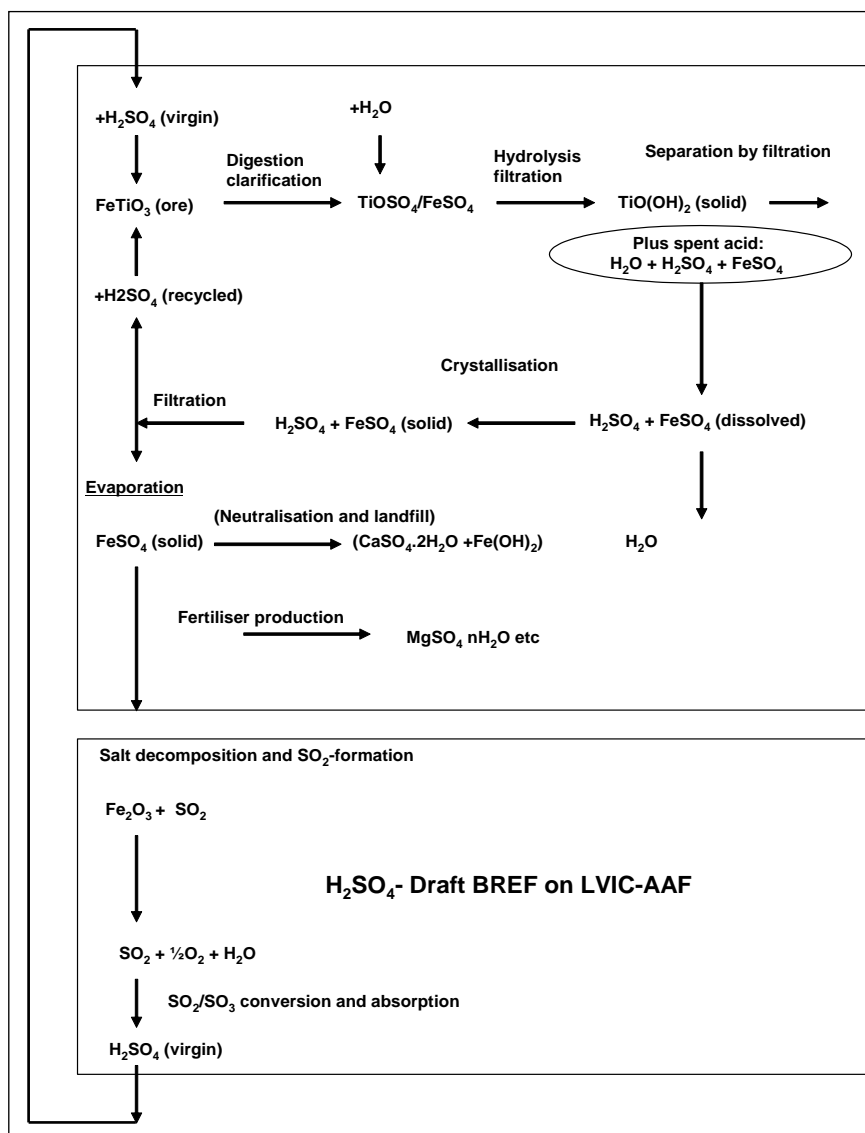


Figure 3.5: Overall process-scheme of sulphuric acid recycling – TiO<sub>2</sub> sulphate route [20, CEFIC-TDMA, 2004]

### 3.3.2.10.2 Neutralisation

Neutralisation is used for both strong and weak acid. The process normally adopted for strong acid is a two-stage neutralisation:

- stage 1: Neutralisation with chalk or limestone in which pure white gypsum is produced
- stage 2: Neutralisation to pH 8 – 9 with lime to produce ‘red gypsum’, which is a mixture of stabilised metal hydroxides and gypsum.

The purpose of this staged process is that it is designed to produce marketable co-products for use in many industrial and agricultural applications. If white gypsum is required for plasterboard then extra process steps are required to ensure the gypsum’s properties are compatible with the plasterboard manufacturing requirements. The long term strategy of the TiO<sub>2</sub> sulphate process industry is aimed at the optimum balancing of inputs and outputs, the best example here being probably white gypsum, which – because of its good quality – finds its applications in the production of gypsum plasterboards, even though there are abundant supplies of cheap, subsidised flue-gas desulphurisation (FGD) gypsum across Europe.

Weak acid is usually also neutralised by a two-step process using limestone and lime producing single product (‘red’) gypsum.

### 3.3.2.10.3 Waste water from post treatment

Waste water contains mainly pigment and sodium sulphate, which results from using caustic and caustic based additions in the final coating process. Depending on the quality, it can either be sent to the rivers after removing of the suspended solids, or treated and then combined with the acidic waste water from the sulphate plant.

### 3.3.2.10.4 Cooling waters

Any water that is used specifically for cooling can be considered using the horizontal 'Industrial Cooling Systems' BREF.

### 3.3.2.10.5 Co-products

The principle co-products and their uses are listed below:

- ferrous sulphate is used in municipal waste water treatments (phosphorus removal), as raw material for iron oxide pigments and as an additive for concrete (Cr anti allergen), fodder and fertilisers
- ferrous sulphate is converted to ferric form, which is used in water treatment
- white gypsum (for wallboards and the cement industry) and red gypsum (agricultural use). Red-gypsum can also be used as a solidifying agent for loose clay soils to make them stable (for highways, etc). Red gypsum, blended with organic fertiliser, is also used for capping and landscaping activities of quarries, landfills and contaminated sites. Finally, this co-product can be used in the cement industry
- ilmenite residue (ilmenite sand) can be used as a silicate product in the cement industry and as a filler in land improvements
- iron oxide from filter salt roasting is used in the cement industry
- concentrated acid can be used in the fertiliser industry
- a high quality CO<sub>2</sub> may be produced during gypsum manufacture. This may be bottled and sold for carbonated drinks.

### 3.3.3 Present consumption and emission levels – the sulphate process

All data originate from the European sites designated in Table 3.5 (apart from Police, Poland and Celje, Slovenia) and are for the year 1999 [20, CEFIC-TDMA, 2004] and, unless stated otherwise, all consumption and emission units are in kg per tonne of TiO<sub>2</sub> pigment. For current environmental performance of the TiO<sub>2</sub> production using sulphate process – see Figure 3.4 and refer to the environmental performance case study in Section 3.3.3.6.

#### 3.3.3.1 Raw materials consumption

##### 3.3.3.1.1 Digestion

###### Ore usage

The TiO<sub>2</sub> content of the main feedstock range from 44 to 80 % and most sites have their unique range of feedstock which best suit their supply and processing conditions. Usually in any one period, a site will use either slag or ilmenite, but blends of slag and ilmenite can also be used and two sites use them to good effect.

It is noted that the impact of different ores is a complex process, for example, the use of slag increases the overall energy consumption but reduces the solid emissions, however, with an active co-product sales policy this effect can be balanced. This is covered in detail in the life cycle assessment in Section 3.4.5.

Main materials into section	Ilmenite	Slag	TiO <sub>2</sub> throughput
kg/t TiO <sub>2</sub> (average)	1662	956	1131
kg/t TiO <sub>2</sub> (maxima of averages)	2540	1405	1222
kg/t TiO <sub>2</sub> (minima of averages)	220 <sup>(1), (2)</sup>	0	1057
Notes:			
1. This figure is much below theoretical consumption, but it is incorrect to imply that the site using the minimum amount of ilmenite also used the minimum amount of slag;			
2. In this case, one site blended a small amount of ilmenite with the main slag feed in 1999.			

**Table 3.35: Usage of the main titaniferous raw materials in the sulphate process**

The usage of the main titaniferous raw materials in the sulphate process is given in Table 3.35. As with the chloride process, this makes direct comparison of usages not very meaningful. Looking at the TiO<sub>2</sub> throughput can provide a more useful comparison. It is seen that the average consumption is 1131 kg TiO<sub>2</sub> in the feedstock per tonne of TiO<sub>2</sub> pigment with a range of +/- 8 %. It is considered that a variation across this range is not very significant, particularly in the light of the variation in the feedstock blends.

###### Sulphuric acid usage

The consumption of sulphuric acid is primarily dependent upon the impurity content of the feedstock, however, it is also influenced by the choice of effluent treatment, which controls how much recycled acid can be used. This is a complex environmental issue and it contributes to the life cycle assessment balance because there is an interplay of different environmental effects depending on the acid and ore combination that is used. Sulphuric acid usage in titanium dioxide production by the sulphate process is given in Table 3.36.

Main materials into section	Sulphuric acid new (as 100 %)	Sulphuric acid recycled (as 100 %)	Sulphuric acid total (as 100 %)
kg per t TiO <sub>2</sub> (average)	2362	1067	3250
kg per t TiO <sub>2</sub> (maxima of averages)	3740	1634	4394
kg per t TiO <sub>2</sub> (minima of averages)	956	80	2430

**Table 3.36: Sulphuric acid usage in titanium dioxide production by the sulphate process**

**3.3.3.1.2 Reduction**

Scrap iron is required if ilmenite or a blend of slag and ilmenite is the feedstock. The usage is primarily dependent on the amount of ferric iron in the system. Scrap iron usage is given in Table 3.37.

Main materials into section	Scrap iron
kg per t TiO <sub>2</sub> average	150
kg per t TiO <sub>2</sub> max	250
kg per t TiO <sub>2</sub> min	127

**Table 3.37: Scrap iron usage**

**3.3.3.1.3 Clarification and crystallisation**

Small amounts of filter aid are used to assist the removal of unreacted fine particles of impurity from the liquor. No other materials are consumed at this stage of the process. However, the residue is neutralised to stabilise metal ion impurities and remove any retained acid before subsequent use or disposal. Lime or limestone is normally used for this purpose. These data are included in the table of general materials usage (Table 3.38) given below.

**3.3.3.1.4 Hydrolysis, filtration and washing**

No significant materials are consumed during these stages of the process, however it is here that the strong waste acid is produced which requires treatment. This is done by re-concentration, etc. or by neutralisation as described above in Section 3.3.2.10 and illustrated in Figure 3.5.

**3.3.3.1.5 Calcination**

Small proportions of mineral salts, such as KCl, are added to assist crystal growth.

**3.3.3.1.6 Effluent treatment**

See Sections 3.3.3.1.8 and 3.3.3.1.9 below.

**3.3.3.1.7 Finishing**

Inorganic metal sulphates and caustic soda are consumed at this stage and their usage is included in the summary Table 3.38 below.

**3.3.3.1.8 Abatement systems for aqueous emissions from the sulphate process**

Significant quantities of lime and limestone are used if neutralisation is the chosen abatement system – see Table 3.38, covering also the usage of materials in the finishing section.

Main materials into section	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (100 %)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (50 %)	Ca(OH) <sub>2</sub> (100 %)	CaCl <sub>2</sub> (100 %)	CaCO <sub>3</sub> (100 %)	NaOH (100 %)	Al(OH) <sub>3</sub> (100 %)
kg per t TiO <sub>2</sub> (average)	21	12	363	15	1380	90	30
kg per t TiO <sub>2</sub> (max. average)	21	12	800	15	2954	168	53
kg per t TiO <sub>2</sub> (min. average)	21	12	30	15	36	46	15

**Table 3.38: Materials used – abatement systems aqueous emissions and the finishing section [20, CEFIC-TDMA, 2004]**



### 3.3.3.1.9 Abatement systems for gaseous emissions from the sulphate process

Small amounts of caustic and peroxide may be used. These are included in Table 3.38 above.

The main point to note when summing up the major materials used in the whole process (not included in the boxes and tables above) is the wide range of neutralising materials that are used depending whether or not neutralisation is the main method of effluent treatment. Some of the data are specific for one or two sites. It should be pointed out that the more internal recycling that is done, the less neutralising raw materials are used.

### 3.3.3.2 Utilities consumption – energy and water

The original concept was to give energy and water consumptions for each process stage as is done above, however this was found to be excessively complicated due to limitations on the measurement systems that the sites have in place and in the case of water, the many recycling arrangements that exist. Instead, a simplified set of data for the sites as a whole is given.

#### 3.3.3.2.1 Energy

The overall energy consumption for the production of a titanium dioxide pigment based on the sulphate process is in the range of 24 to 45 GJ/t, with an average of approximately 36 GJ/t.

Energy units are GJ per tonne of TiO<sub>2</sub> pigment. Consumptions of electricity, steam, gas and heavy fuel oil, given in Table 3.39, are for the following three major sections of the process [20, CEFIC-TDMA, 2004]:

1. Ore preparation to calcination – Sections 3.3.2.1 to 3.3.2.7.
2. Finishing – Section 3.3.2.9.
3. Effluent treatment – Section 3.3.2.8.

Process section	Sulphate average	Maximum sulphate	Minimum sulphate
Date	1999	1999	1999
<b>Energy TiO<sub>2</sub> usage ore preparation to calcination/oxidation</b>			
Electricity GJ/t	1.9	3.1	1.0
Steam GJ/t	5.5	9.0	1.4
Gas GJ/t	9.7	12.5	7.3
<b>Energy: TiO<sub>2</sub> usage finishing</b>			
Electricity GJ/t	1.3	3.4	0.6
Steam GJ/t	8.5	12.8	1.2
Gas GJ/t	2.4	4.2	0.0
<b>Energy effluent treatment</b>			
Electricity GJ/t	1.0	2.5	0.1
Steam GJ/t	3.3	11.4	0.0
Gas GJ/t	0.4	3.0	0.0
Heavy fuel oil, coal, coke GJ/t	2.4	8.7	0.0
<b>Overall total energy per site</b>	<b>36.4</b>	<b>45.3</b>	<b>23.7</b>

**Table 3.39: Energy consumption in TiO<sub>2</sub> production – the sulphate process [20, CEFIC-TDMA, 2004]**

It should be noted that these data rows are the average, maxima and minima of all the data for the individual sections of the individual sites [20, CEFIC-TDMA, 2004]. As with the chloride process, the energy usage analysis has been simplified [20, CEFIC-TDMA, 2004].

It should be also noted that these are site usages of energy and do not include energy used in the production of raw materials (ore, oxygen, etc). These are taken into account in the LCA study - refer to Section 3.4.5. Also the LCA has a recognised and auditable method of using realistic heat/power energy conversion efficiencies [20, CEFIC-TDMA, 2004].

#### **Ore preparation to calcination – comments**

A number of sites have a significantly lower energy consumption in this section of the process than all the others for no simple reason. There is a variation about the mean of approximately +/-30 %. Typical explanations are given below:

- electricity usage largely depends on the number and size of streams
- drying feedstock uses up to 0.5 GJ/t of titanium dioxide pigment
- slag will require more energy for milling, i.e. about 0.2 GJ/t
- steam: slag plants need not use concentrators worth ~ 0.5 – 1.3 GJ/t
- use of ammonia for crystallisation cooling can reduce energy consumption
- steam usage at concentration can vary widely with the use or not of liquor preheaters and multi-effect concentrators
- gas is mainly used for calcination and its usage depends on the type of dewatering (feed solids), type of feed and the use of hot gas recycling. Pressure filters on calciner feed can save 2 – 3 GJ/t TiO<sub>2</sub>, while the recycling of hot gases during calcinations saves ~ 0.5 GJ/t TiO<sub>2</sub>.

Typical values are:

- rotary vacuum screw no hot gas recycling (38 % solids): 12.5 GJ/t
- pressure filter screw + hot gas recycling (45 % solids): 7 – 8 GJ/t
- it is common to have any combination in between.

Acid recycling with roasting all the salts adds approximately an extra 11.5 GJ/tonne to the total compared with neutralisation – see box in ‘Effluent treatment – comments’ section below:

#### **Finishing – comments**

Variations here are easier to account for since the dominant energy (steam) consumer is the final fluid energy milling (‘micronising’). The higher quality pigment grades often require two passes of milling, i.e. using almost twice the energy as single milled grades. Each company will have its own range of the double milled grades, which is dependent on its customer base. One site does not micronise at all. Other variations are:

- electricity usage varies with the techniques for dry and wet milling (Raymond mills, sand mills, beads), as well as with the production of uncoated grades. Wet milling can add ~ 1 GJ/t TiO<sub>2</sub> pigment produced
- gas is normally only used for drying. The differences can be explained by technology (a spray dryer only uses gas, a band dryer uses different combinations of gas and steam)
- steam is used for milling and drying. Milling usage, depending on the type of grades, can vary from 5 to 10 GJ/t, and average about 7 GJ/t. Double micronising can add up to ~ 5GJ/t TiO<sub>2</sub> pigment.

**Effluent treatment – comments**

Neutralisation requires significantly less primary energy than acid recycling. This is because for recycling both reconcentration of the ‘strong acid’ and roasting of the filter salts are usually required to bring the acid to the required strength. In Europe, many different permutations are adopted which means that the contribution to the overall energy usage varies significantly from plant to plant (see Section 3.3.3.2.1 above) as detailed below:

- one site recycles and neutralises, and some of the salts are exported for roasting
- another site exports its strong acid to another site for reconcentration and subsequently reimports an equivalent quantity of the reconcentrated acid
- another site recycles and neutralises its filter salts
- some sites neutralise only
- one site exports its filter salts to another for roasting and reimports an equivalent quantity of acid
- three sites recycle acid and roast salts. The energy usage needed for roasting all salts adds to ~ 5 GJ/t TiO<sub>2</sub>.

As seen in Table 3.40, in broad terms, neutralisation uses 2 – 3 GJ/t of site energy whereas acid recycling (with roasting all the salts) adds approximately 14 GJ/t, the difference being as high as up to 12 GJ per tonne of TiO<sub>2</sub> pigment produced:

<b>Average energy usage for neutralisation GJ/t</b>	<b>2.3</b>
Maximum energy usage for neutralisation GJ/t	6.5
Minimum energy usage for neutralisation GJ/t	0.2
<b>Average energy usage for acid recycling GJ/t</b>	<b>13.8</b>
Maximum energy usage for acid recycling GJ/t	18.0
Minimum energy usage for acid recycling GJ/t	10.2

**Table 3.40: Energy usage in the production of TiO<sub>2</sub> via the sulphate process**

**3.3.3.2.2 Water consumption**

Because of different technological options used, water consumption is specific to each site. Water saving in an existing plant is often a matter of management and control. This is particularly the case on the older sites when, in former times, water was freely available and not seen as a commodity that was worth saving. Awareness of the main users is an essential feature. Modern sulphate plants are generally fitted with equipment that is designed to be water efficient, and there are many ways that water can be re-used in the sulphate process.

Site/process type	Averages sulphate	Maximum sulphate	Minimum sulphate
Date	1999	1999	1999
Total water per site m <sup>3</sup> /t	189	770	60
Industrial total m <sup>3</sup> /t *	77	210	35
Sea or river water m <sup>3</sup> /t	246	720	79
* ‘Industrial total’ is water imported into site for TiO <sub>2</sub> processing and effluent treatment, except for cooling water for once through open systems, denoted here as sea or river water.			

**Table 3.41: Water consumption in the production of TiO<sub>2</sub> via the sulphate process**

### 3.3.3.3 Emissions to air

In contrast to the chloride process, plant sections are not usually integrated as far as gaseous emissions are concerned, so it is easier to attribute specific emissions to particular sections of the plant.

#### 3.3.3.3.1 Raw material import and preparation

The major concern here is dust. Some sites monitor their emissions from their feedstock dryers; often these are not regarded as significant. Dust and NO<sub>x</sub> emissions are given in Table 3.42.

Emitted substance	Dust	NO <sub>x</sub>
Typical treatment method	Bag filters	
<b>kg per t TiO<sub>2</sub> (average)</b>	<b>0.04</b>	<b>0.03</b>
kg per t TiO <sub>2</sub> (max)	0.08	0.04
kg per t TiO <sub>2</sub> (min)	0.0002	0.002
Collection period	1999	1999
No of data (average)	11	3
<b>Typical volume based value</b>	<b>Dust</b>	<b>NO<sub>x</sub></b>
<b>mg/Nm<sup>3</sup> (average)</b>	<b>39<sup>(*)</sup></b>	<b>23</b>

\* If one site is excluded, the average would be 18 mg/Nm<sup>3</sup>.

**Table 3.42: Dust and NO<sub>x</sub> emissions – TiO<sub>2</sub> production, the sulphate process [20, CEFIC-TDMA, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005]**

#### 3.3.3.3.2 Digestion

SO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S emissions from the digestion section for treatment are given in Table 3.43.

Gaseous emissions for treatment		
Emitted substance	SO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S
Typical treatment method	Scrubbing	Scrubbing
<b>kg per tonne TiO<sub>2</sub> (average)</b>	<b>0.47</b>	<b>0.003</b>
kg per t TiO <sub>2</sub> (max)	1.91	0.010
kg per t TiO <sub>2</sub> (min)	0.00	0.000
Collection period	1999	1999
No of data (average)	3	3
No of data (max.)	10	4
No of data (min)	1	1
<b>Typical volume based value</b>	<b>SO<sub>2</sub></b>	<b>H<sub>2</sub>S</b>
<b>mg/Nm<sup>3</sup> (average)</b>	<b>87</b>	<b>4</b>

**Table 3.43: Gaseous emissions in the digestion section – TiO<sub>2</sub> production, the sulphate process [20, CEFIC-TDMA, 2004]**

Sulphur dioxide emissions are usually the main concern here. It is noted that if the feedstock is rock ilmenite then the SO<sub>2</sub> emission is likely to be zero and, in this case, simple water scrubbing can be used to remove any acid mist and SO<sub>3</sub>. If slag is the feedstock, then small amounts of H<sub>2</sub>S are emitted. Water and caustic scrubbing can be used.

### 3.3.3.3.3 Reduction

Some hydrogen is emitted in the reduction step – see Table 3.44.

Emitted substance	Hydrogen
Typical treatment method	None
kg per t TiO <sub>2</sub> (average)	1
kg per t TiO <sub>2</sub> (max)	2
kg per t TiO <sub>2</sub> (min)	0
Collection period	1999
Data estimated at one site only, no volume based data available	

**Table 3.44: Hydrogen emissions during the reduction step**

### 3.3.3.3.4 Hydrolysis, filtration and washing

There are no atmospheric emissions from these sections, however reference can be made to Section 7.5 on ‘Copperas and related products’, since some atmospheric emissions occur depending on how the copperas is subsequently treated to convert it into saleable co-products.

### 3.3.3.3.5 Calcination

As can be seen from Table 3.45, sulphur dioxide emission is the major concern for all countries of the European Union. The Czech plant did not have its sulphuric acid plant operational until the 4th quarter of 1999, hence the average for the year is high. Most plants have proprietary equipment in which there is the catalytic conversion of SO<sub>2</sub> to SO<sub>3</sub> and subsequent absorption to sulphuric acid, which is recycled. The performance of these units is dependent on many factors such as age of catalyst, degree of dust contamination, size and number of units, etc. (refer to the BREF on LVIC-AAF).

The explanation of the large range of data numbers is that some sites have ‘continuous’ measurement. One plant has a unique arrangement where the calciner gases are fed directly to their sulphuric acid plant. Another has a direct water scrubbing system that is ‘waste-free’ since all the scrubbing water is re-used in the process.

Emitted substance	Acid mist	Dust	SO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>
Typical treatment method	Electrostatic mist precipitators		Catalytic oxidation	None
<b>kg per t TiO<sub>2</sub> (average)</b>	<b>0.65</b>	<b>0.24</b>	<b>3.5</b>	<b>0.6</b>
kg per t TiO <sub>2</sub> (max)	1.57	0.65	12.10	1.20
kg per t TiO <sub>2</sub> (min)	0.00	0.00	0.01	0.04
Collection period	1999	1999(*)	1999	1999
No of data (average)	4	4	70082	2
No of data (max)	4	10	175200	4
No of data (min)	4	1	4	1
<b>Typical volume based value</b>	<b>Acid mist</b>	<b>Dust</b>	<b>SO<sub>2</sub></b>	<b>NO<sub>2</sub></b>
<b>mg/Nm<sup>3</sup> (average)</b>	<b>33</b>	<b>23</b>	<b>713</b>	<b>98</b>
(*) Four sites – estimated data				

**Table 3.45: Gaseous emissions from calcination – TiO<sub>2</sub> production, the sulphate process [20, CEFIC-TDMA, 2004]**

## 3.3.3.3.6 Finishing

Dust emissions from the finishing section are given in Table 3.46.

Emitted substance	Dust from milling	Dust from micronising
Typical treatment method	Cyclones/bag filters	Bag filters
<b>kg per t TiO<sub>2</sub> (average)</b>	<b>0.01</b>	<b>0.156</b>
kg per t TiO <sub>2</sub> (max)	0.02	0.370
kg per t TiO <sub>2</sub> (min)	0.00	0.002
Collection period	1999	1999
No of data (average)	7	18
No of data (max)	12	40
No of data (min)	2	2
<b>Typical volume based value</b>	<b>Dust from milling</b>	<b>Dust from micronising</b>
<b>mg/Nm<sup>3</sup> (average)</b>	<b>12</b>	<b>27<sup>(*)</sup></b>
<sup>(*)</sup> When data from 2001 are taken into account, a typical volume based value for dust from micronising is 20 mg/Nm <sup>3</sup> , mainly due to improvement at one site.		

**Table 3.46: Dust emissions from the finishing section – TiO<sub>2</sub> production, the sulphate process [20, CEFIC-TDMA, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005]**

Dust emissions during jet milling are subject to careful control. Since all plants use similar equipment, it is presumed that the variation in the data is due to operational reasons.

## 3.3.3.3.7 Abatement systems atmospheric emissions – the sulphate process

It should be noted, as shown in Figure 3.5, that the SO<sub>2</sub> from a filter salts roasting plant is considered to be treated according to the information given in the BREF on LVIC-AAF.

## 3.3.3.4 Emissions to water

## 3.3.3.4.1 Hydrolysis, filtration and washing

The major aqueous emissions are allocated to the filtration and washing section, specifically washing since the ‘strong acid’, which is the product of the filtration section (originating from the primary titanyl sulphate hydrolysis) and is forbidden by the TiO<sub>2</sub> Harmonisation Directive [21, The Council of the EU, 1992] to be discharged into the aqueous environment.

It should be noted that the concentration of sulphate and most of the metal ions in the final plant effluent is dependent both on the amount of copperas and copperas related products that are extracted (refer to Section 7.5) and the level of effluent treatment. There is no difference in the type of emission whether neutralisation or acid recycling has been used, however, it is possible to achieve a lower level of contaminants with neutralisation. As illustrated in Table 3.47, there are no other significant emissions to water from the process, except for suspended solids and sodium sulphates from the finishing section, which are given below. Sodium sulphate originates from caustic and caustic based agents, which are used to deposit the surface coating on the pigment. Sulphate and metals are the ions of concern and these are monitored closely in all countries.

Treatment method	Acid recycling or neutralisation					
	Sulphate	Iron	Cd	Hg	Other metals *	Susp. solids
Collection period	1999	1999	1999	1999	1999	1999
<b>kg per t TiO<sub>2</sub> (average)</b>	<b>274</b>	<b>18</b>	<b>0.000799</b>	<b>0.000310</b>	<b>3</b>	<b>12</b>
kg per t TiO <sub>2</sub> (max)	730	158	0.003200	0.002200	17	41
kg per t TiO <sub>2</sub> (min)	30	0	0.000001	0.000000	0.001	0.09
No of data (average)	296	335	65	65	155	4579
No of data (max)	1095	1095	365	365	730	35040
No of data (min)	12	12	4	4	1	12
<b>Typical volume based values</b>	<b>Sulphate</b>	<b>Iron</b>	<b>Cd</b>	<b>Hg</b>	<b>Other metals</b>	<b>Suspended solids</b>
<b>mg/litre</b>	<b>5151</b>	<b>259</b>	<b>0.022</b>	<b>0.0089</b>	<b>58</b>	<b>213</b>
* Other metals are: Manganese (Mn) Vanadium (V) Titanium (Ti) Zinc (Zn) Chromium (Cr) Lead (Pb) Nickel (Ni) Copper (Cu) Arsenic (As)						
Note: As stems from the figures provided by UBA-Germany, German plants performed better as, apart from Cadmium (Cd), all the other maximum load figures (sulphate, iron, mercury, and suspended solids) were lower, the maximum load of 'other metals' being 1 kg/t TiO <sub>2</sub> , with a load of 0.05 kg Cr/t TiO <sub>2</sub> pigment.						

**Table 3.47: Major aqueous emissions from the TiO<sub>2</sub> production based on the sulphate process [20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Germany, 2001], [85, EIPPCB, 2004-2005]**

The following are comments on particular emitted ions:

**Sulphate:** This is a key prescribed variable in the TiO<sub>2</sub> Harmonisation Directive [21, The Council of the EU, 1992] where the maximum allowable emission level is 800 kg/t TiO<sub>2</sub>. The lower the level, the more effluent treatment that is carried out. There is a baseline sulphate concentration of ~100 kg/t which results from sodium sulphate from the coating process mentioned above.

It is known that the plants with the highest sulphate emission have projects in hand to reduce the current level by a further significant amount. Plants discharging into the Mediterranean Sea have, for many years, been special cases where the State regulatory authorities require total treatment. The same is now true for the Baltic Sea. This accounts for the lower end of the range. Similarly plants that discharge into the Rhine have special limits but in this case the controlling variable is the chromium content (see 'other metals' below).

**Iron:** This has been singled out of the metals since it is the major metal next to titanium in the original ilmenite ore (the formula of pure ilmenite is FeO·TiO<sub>2</sub>).

**Mercury and Cadmium:** Data are given on these metals because they are the so-called 'black list' metals because they are the most ecotoxic. Fortunately the emissions are very low and are approaching the limits of detection of normal analytical methods. It is likely that the primary source of these metals is sulphuric acid rather than titaniferous ore.

It is believed that they are not affected by normal effluent treatment. To give these values a perspective, on average there is less than one gram emitted for every tonne of TiO<sub>2</sub> produced.

**Other Metals (Mn, V, Ti, Zn, Cr, Pb, Ni, Cu, As):** These are included to ensure that there is a perspective on all potentially harmful emissions. In general, the concentration of these ions (like iron and sulphate) is dependent on the source of the ore and the extent of the effluent treatment.

### 3.3.3.4.2 Finishing

Suspended solids (insoluble TiO<sub>2</sub>) are the only significant emission to water, which are included in the last column of the Table 3.47 above.

### 3.3.3.5 Solid wastes

## 3.3.3.5.1 Clarification and crystallisation

The unit quantity of neutralised digester residue is primarily a function of the unsulphateable impurity content of the feedstock. This is usually mainly a function of the silica content. Data on waste to land relating to neutralised digester residue are given in Table 3.48.

Waste to land	
Treatment method	Neutralisation with lime
Emitted substance	Neutralised residue
kg per t TiO <sub>2</sub> (average)	307
kg per t TiO <sub>2</sub> (max)	420
kg per t TiO <sub>2</sub> (min)	180

**Table 3.48: Waste to land from the digester residue (for TiO<sub>2</sub> production via the sulphate process) [20, CEFIC-TDMA, 2004]**

## 3.3.3.5.2 Abatement systems for aqueous emissions from the sulphate process

Wastes to land mainly from the neutralisation of aqueous emissions from the sulphate process are given in Table 3.49.

Wastes to land					
Treatment		Neutralisation limestone/lime	Neutralisation limestone	Roaster	Neutralisation limestone
Emitted	Neutralised residue	Red gypsum	White gypsum	Roasted filter salts	Neutralised filter salts
kg/t TiO <sub>2</sub> (average)	117	3849	0	196	1327
kg/t TiO <sub>2</sub> (max)		6918	0		
kg/t TiO <sub>2</sub> (min)		1113	0		

**Table 3.49: Wastes to land from the neutralisation of aqueous emissions, the sulphate process [20, CEFIC-TDMA, 2004]**

This is a complex situation since, in the short to medium term, the amount of waste disposed to land is a function of a number of different factors:

- the effluent treatment process
- the success of the co-product marketing strategy, and in some cases
- commitments to landfill contracts.

Looking at the data for each substance:

**Red gypsum:** The range of tonnage here is dependent on a number of factors connected with the feedstock type and its mode of processing as indicated above in the section on acid usage. However, it is also dependent on the success that any site has on marketing it as a co-product. In some geographical areas, where there are old quarries that need to be filled with inert material, there may be a strong demand for red gypsum and the tonnage disposed to landfill could be substantially reduced or even eliminated.

**White gypsum:** It can be seen that the quantities disposed of to land are zero. This is because it is all used as a commercial co-product for the production of plasterboard.

**Roasted filter salts:** Data from one site.

**Neutralised filter salts:** Data from one site.

## 3.3.3.6 Environmental performance – Grimsby Works 2002



The purpose of this case study is to help bridge the gap after 1999 when the original performance data was collected.

The year 2002 was the first full one of operation on the new Combined Heat and Power (CHP) plant [86, The Council of the EU, 2004] and the new sulphuric acid import facility. This major restructuring of the energy supply to the site and the source of a critical raw material achieved all of its key objectives, primarily in making a massive reduction in emissions from the site, and also in simplifying the operation and improving business performance at the site.

Figure 3.6 gives the overall production balance for 2002 in Grimsby, illustrating major inputs and outputs from the titanium dioxide production process based on the sulphate process route.

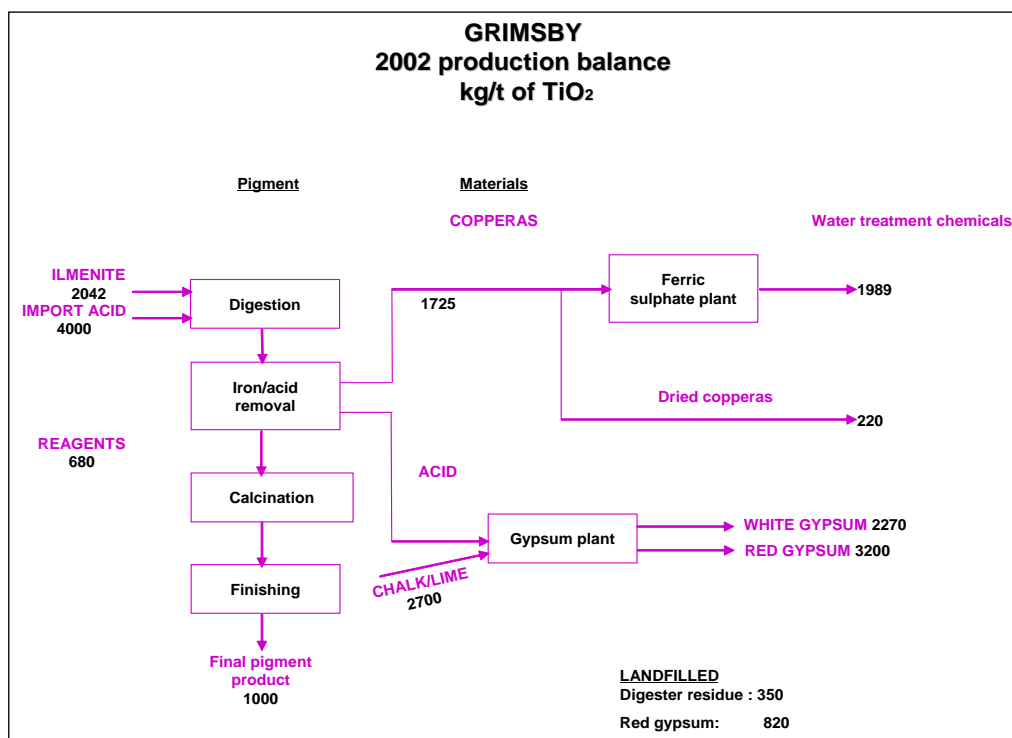


Figure 3.6: Main raw materials inputs and production outputs – the Grimsby site, 2002 [20, CEFIC-TDMA, 2004]

### Emissions inventory

In the 2001 site report, major reductions in the emissions of SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> and particulates were predicted as a result of the combined heat and power and the sulphuric acid import projects. These allowed the closure and decommissioning of the on-site boiler plant and acid production plants – the major sources of these emissions. The first year of full operation of these two projects has fully demonstrated these reductions, as follows:

#### Sulphur oxides

The overall site emission of sulphur oxides, SO<sub>x</sub>, decreased by 84 % during 2002. These improvements are only the latest in a series of Grimsby Works initiatives to reduce SO<sub>x</sub> emissions since the early 1990s. Pigment calcination now accounts for over 99 % of all SO<sub>x</sub> released from the site.

#### Nitrogen oxides

The overall site emission of nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) decreased by 89 % during 2002. This was due to the closure of the boiler plant and the decommissioning of the original gas turbines at the gypsum plant. Again, pigment calcination is now the largest source of NO<sub>x</sub> emissions – 77 % of the total.

#### Hydrogen chloride (HCl)

The two site sources of HCl are the dilution of titanium tetrachloride and the preparation of TiO<sub>2</sub> nuclei (by reacting sodium hydroxide with dilute titanium tetrachloride). Both areas now have new scrubbing systems. The upgraded scrubber at titanium tetrachloride dilution was commissioned in 2002 and the total site HCl emissions have now been reduced from 2 tonnes in 2001 to 8 kilograms in 2002.

### Carbon dioxide (CO<sub>2</sub>)

The on-site emissions of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>), the main contributor to global warming, showed a decrease of 44 % in 2002. This CO<sub>2</sub> originates from fuel use and as a by-product from the neutralisation of acidic waste streams to form gypsum.

Carbon dioxide emissions associated with the TiO<sub>2</sub> production in the Grimsby Works in the period between 1997 – 2002 are illustrated in Figure 3.7.

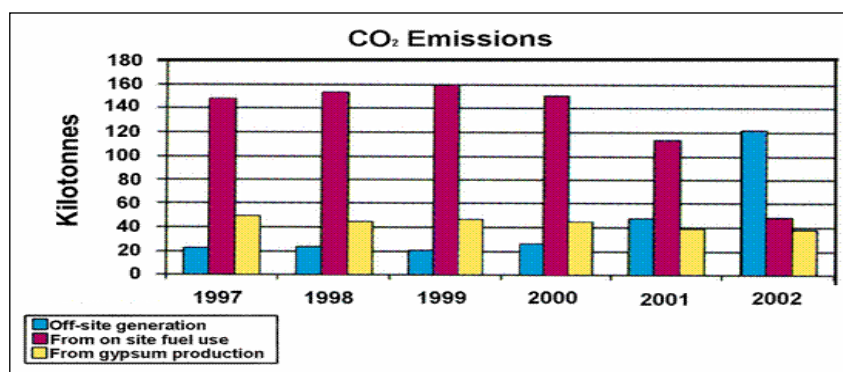


Figure 3.7: CO<sub>2</sub> emissions related to TiO<sub>2</sub> production in the Grimsby Works, the sulphate process [20, CEFIC-TDMA, 2004]

### Carbon monoxide (CO)

Carbon monoxide (CO) emissions have fallen by 91 %. The only significant source on-site is now the white gypsum dryer.

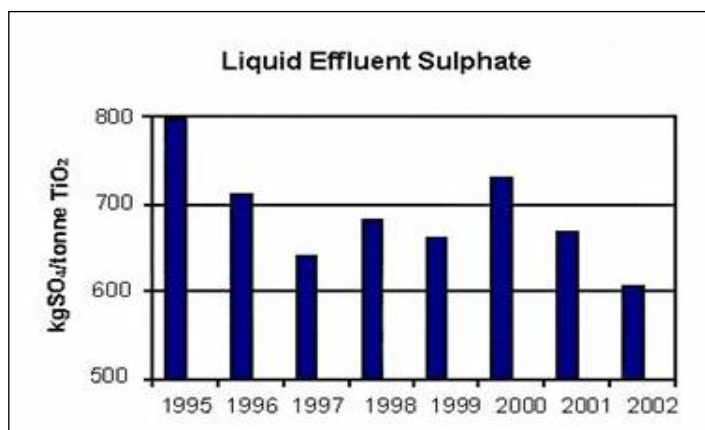
### Particulates (dust/droplets)

There was a reduction of 67 % from 2001 in the amount of particulates released. There are many emission points that contribute to this total such as ilmenite milling, pigment drying and pigment milling. The largest source had been incomplete combustion of heavy fuel oil in the site boiler plant. With the boiler plant decommissioned, the particulate emissions have dropped significantly. During 2002, several projects to reduce droplet emissions were completed.

### Liquid effluent emissions

The reduction in these emissions was achieved by increased treatment (neutralisation) of plant effluent streams. The site has set a target for 2003 to consolidate the sulphate discharge at this figure and has set daily/weekly limits on the concentrations of a number of species in liquid effluent mainly acid, solids and metals.

Liquid effluent sulphate concentration in the Grimsby Works in the period of 1995 – 2002 is illustrated in Figure 3.8.

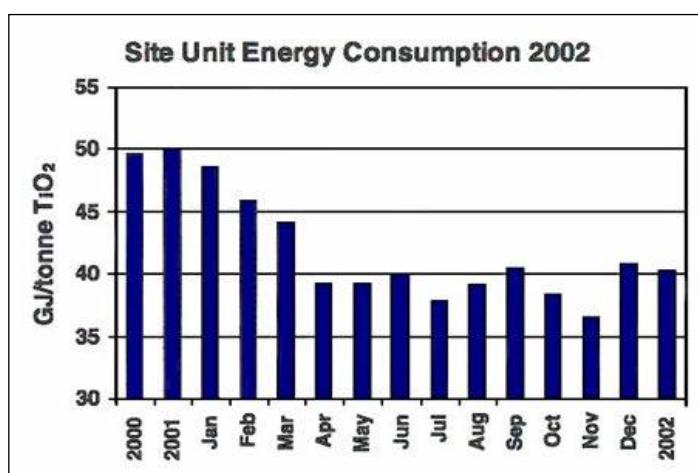


**Figure 3.8:** Liquid effluent sulphate load from TiO<sub>2</sub> production via the sulphate route in Grimsby Works  
[20, CEFIC-TDMA, 2004]

### Non-renewable resources

This area continues to be the focus of much attention. During 2002, the enormous benefits to the site in reduced unit energy consumption due to CHP plant operation have been realised. The site has also been able to set a new water consumption baseline for the new plant set up.

The site achieved a reduction of 18.7 % (over the 2000 baseline) in unit energy consumption. This puts the site in a very strong position to meet its objective of a 25 % reduction in unit energy consumption by the end of 2005. Unit energy consumption for 2000 – 2002 for the TiO<sub>2</sub> production at the Grimsby Works is illustrated in Figure 3.9.



**Figure 3.9:** Unit energy consumption from TiO<sub>2</sub> production via the sulphate route in Grimsby Works  
[20, CEFIC-TDMA, 2004]

### Water usage

The total site water consumption was 6.13 million m<sup>3</sup> per year. This is a very small (2 %) overall increase from 2001. However, the unit water usage fell by 13 % from 115.9 m<sup>3</sup>/tonne TiO<sub>2</sub> to 100.4 m<sup>3</sup>/tonne TiO<sub>2</sub>.

### Increased level of acid recycling

The acid recycling figure for 2002 was 8.0 % which achieved the target. The target in 2003 was based on an acid/ilmenite ceiling in order to control sulphate input to site.

Detailed annual emissions 2002 in the Grimsby Works (in kg/tonne TiO<sub>2</sub> pigment) are given in Table 3.50.

	1999 kg/t TiO <sub>2</sub>	2000 kg/t TiO <sub>2</sub>	2001 kg/t TiO <sub>2</sub>	2002 kg/t TiO <sub>2</sub>
<b>Discharges to water</b>				
SO <sub>4</sub> total	630	689	619	591
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	152	169	149	170
Fe	159	174	143	136
Solids	41	36	30	59
Ti	6	6	5	6
Mn	7	8	7	7
V	0.23	0.30	0.26	0.20
Zn	0.17	0.25	0.17	0.18
Cr	0.08	0.11	0.11	0.08
Pb <sup>(b)</sup>	0.009	0.009	0.010	0.009
Cu	0.020	0.022	0.022	0.020
Ni	0.023	0.028	0.011	0.013
As	0.003	0.001	0.001	0.001
Cd	0.0003	0.0004	0.0002	0.0004
Hg <sup>(c)</sup>	0.00002	0.00001	0.00001	0.00003
<b>Emissions to air</b>				
SO <sub>x</sub> total	37.9	38.1	33.4	0.0
SO <sub>x</sub> TiO <sub>2</sub>	7.7			4.7
Particulates	1.9	2.5	2.2	0.7
NO <sub>x</sub>	6.0	5.8	5.2	0.5
HCl	0.0	0.0	0.0	0.0
CO	0.8	0.8	0.6	0.0
CO <sub>2</sub> (from off-site generation) <sup>(d)</sup>	306	401	872	1979
CO <sub>2</sub> (from fuel) <sup>(d)</sup>	2328	2363	2083	778
CO <sub>2</sub> (from the gypsum plant)	673	699	713	616
<b>Wastes to land</b>				
Gypsum	1329	1512	1586	819
Neutralised digester residue	303	352	360	348
Misc. industrial wastes	52	155	70	55
Misc. hazardous wastes <sup>(a)</sup>	4	9	9	7
Recycled waste	15	41	21	28
<b>Energy usage</b>				
GJ	41	43	42	40
1GJ=1 x 10 <sup>9</sup> Joules or approximately 278 kWh. Energy use was calculated by converting total site energy consumption in kWh (for electricity and fuel) to GJ by conversion factors (at 34 % conversion efficiency). Data for 1992 to 1997 are available in the 1998 Grimsby site report.				
(a) Special waste including acid plant catalyst, solvents, oils and greases.				
(b) The concentration of lead in the effluent has been reported as less than the analytical instrument level of detection. Since 1994, the mass emissions have been recalculated using a standard detection limit figure for each year. There has been no change in detectable lead concentrations.				
(c) Mercury emissions calculated from external Environment Agency analyses that have lower limits of detection than Huntsman Tioxide methods.				
(d) Calculated using new factors proposed by the Chemical Industries Association for current Climate Change Levy reporting.				

**Table 3.50: Detailed annual emissions 2002 in Grimsby Works, the sulphate process [20, CEFIC-TDMA, 2004]**

### 3.3.4 Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind – der Sulfat-Prozess

Dieses Kapitel beschreibt Techniken, bei denen im Allgemeinen davon auszugehen ist, dass sie - innerhalb des Rahmens dieses Dokuments - ein Potenzial besitzen, ein hohes Maß an Umweltschutz bei der Industrie zu erreichen. Dabei werden Managementsysteme, prozessintegrierte Techniken und End-of-pipe-Maßnahmen mit eingeschlossen. Bei der Suche nach optimalen Ergebnissen gibt es zwischen diesen drei dennoch eine bestimmte Schnittmenge. Es werden sowohl Verfahren zur Vermeidung, Überwachung, Minimierung und Recycling als auch zur Wiederverwendung von Stoffen und Energie berücksichtigt. Die Techniken zur Erreichung der Ziele der IVU-Richtlinie können einzeln oder in Kombination dargestellt werden. Anhang IV der Richtlinie zählt eine Reihe allgemeiner Überlegungen auf, die bei der Bestimmung der BVT in Betracht gezogen werden müssen. Bei den Techniken in diesem Kapitel wird auf jeweils ein oder mehrere dieser Überlegungen eingegangen.

Soweit möglich, wird zur Beschreibung der Techniken eine Standardstruktur benutzt. Dies ermöglicht einen Vergleich der Techniken und eine objektive Bewertung gegenüber der in der Richtlinie enthaltenen Definition der BVT. Dieses Kapitel beinhaltet keine abschließende Liste von Techniken. Andere vorhandene oder zu entwickelnde Techniken können innerhalb des Rahmens der BVT gleichwertig sein. Im Allgemeinen wird, wie in Tabelle 3.51 dargestellt, zur Beschreibung jeder Technik eine Standardstruktur benutzt:

Art der berücksichtigten Informationen	Art der enthaltenen Informationen
Beschreibung	Technische Beschreibung der Technik
Erzielte Umweltvorteile	Wichtigste im Zusammenhang mit der (Prozess- oder Minderungs-)Technik anzusprechende Umweltauswirkungen, einschließlich erzielter Emissionswerte und Wirkungsgrade. Nutzen der Technik für die Umwelt im Vergleich zu anderen.
Medienübergreifende Effekte	Jegliche Nebenwirkungen und Nachteile, die durch die Anwendung der Technik verursacht werden. Detaillierte Informationen über Umweltprobleme der Technik im Vergleich mit anderen.
Betriebsdaten	Betriebsdaten über Emissionen/Abfälle und Verbrauchswerte (Rohstoffe, Wasser und Energie). Andere nützliche Informationen darüber, wie die Technik betrieben, instandgehalten und überwacht werden kann, einschließlich Sicherheitsaspekten, Einschränkungen beim Betrieb der Technik, Produktqualität etc.
Anwendbarkeit	Abwägung der Faktoren, die mit der Anwendung und Nachrüstung der Technik verbunden sein können (z. B. Platzbedarf, prozessspezifische Aspekte).
Wirtschaftliche Aspekte	Informationen zu (Investitions- und Betriebs-)Kosten und möglichen Einsparungen (z. B. verringerter Rohstoffverbrauch, Abfallentsorgungskosten), auch bezogen auf das Leistungsvermögen der Technik
Anlass für die Umsetzung	Gründe für die Anwendung der Technik (z. B. andere Gesetze, Verbesserung der Produktqualität)
Beispielanlagen	Hinweise auf Anlagen, bei denen der Einsatz der Technik berichtet wird
Referenzliteratur	Literatur mit genaueren Informationen zur Technik

**Tabelle 3.51: Gliederung der Informationen der in diesem Kapitel beschriebenen Techniken**

Ebenfalls sei hier auf Abschnitt 8.9 verwiesen, welcher entscheidungsrelevante Informationen zu Umweltmanagementsystemen (UMS) bereitstellt. Diese Systeme sind Hilfsmittel für den Betreiber, die er nutzen kann, um die Auslegung, die Instandhaltung, den Betrieb und die Stilllegung von IVU-Anlagen systematisch nachweisbar zu steuern.

Allgemein angewandte Techniken der chemischen Industrie, die im BVT-Merkblatt zu Abwasser- und Abgasbehandlung/-management in der chemischen Industrie beschrieben sind, sind in diesem Kapitel nicht aufgeführt (es sei hingewiesen auf das BVT-Merkblatt CWW).

### 3.3.4.1 Rohstoffauswahl beim Import

#### Beschreibung

Das allgemeine Prinzip der Auswahl von Erz mit einem praktisch so geringen wie möglichen Gehalt an Verunreinigungen ist empfehlenswert. Die Wahl von Schlacke oder Ilmenit ist eine Frage der Lebenszyklusanalyse (siehe Abschnitt 3.4.5). Diese grundlegende Wahl wird optimalerweise vor Beginn der Investition in eine neue Anlage getroffen, da sie normalerweise die langfristige Vermarktungsstrategie der Nebenprodukte festlegt. Üblicherweise gibt es nur eine begrenzte Möglichkeit, von Ilmenit auf Schlacke umzuwechseln oder umgekehrt. Gründe dafür sind die jeweiligen Kapazitäten, das Nebenproduktmanagement oder die Verfügbarkeit der Säure mit unterschiedlichen Konzentrationen. Allerdings ist es in engen Grenzen möglich, eine Mischung von Ilmenit und Schlacke einzusetzen (siehe Abschnitt 3.3.3.1.1) oder Ilmenit und Schlacke getrennt aufzuschließen und dann die Mutterlaugen zusammenzuführen.

#### Erzielte Umweltvorteile

Die Auswahl des Titaneisenerzes mit einem geringen Gehalt an Verunreinigungen minimiert die Abgabe von Abfällen aus der  $\text{TiO}_2$ -Produktion in die Umwelt. Die Verwendung von Schlacke am  $\text{TiO}_2$ -Produktionsstandort reduziert das Abfallaufkommen aus der  $\text{TiO}_2$ -Produktion. Einige  $\text{TiO}_2$ -Hersteller finden jedoch Anwendungen für diese 'Abfall' ströme. Um die gesamten Umweltbelastungen abzuschätzen, müssen die medienübergreifenden Effekte in Betracht gezogen werden.

#### Medienübergreifende Effekte

Wird nur die Umweltbelastung am  $\text{TiO}_2$ -Produktionsstandort betrachtet, so scheint die Wahl der Titanschlacke langfristig die bessere Strategie als Ilmenit zu sein. Je reiner allerdings der Einsatzstoff für die Produktion des  $\text{TiO}_2$  (z. B. Titanschlacke) ist, desto mehr Energie wird für die Aufreinigung der Titaneisenrohstoffe verbraucht, und desto mehr Abfälle werden auf der Lieferantenseite erzeugt (zur Lebenszyklusanalyse siehe Abschnitt 3.4.5).

#### Betriebsdaten

Es wurden insbesondere im Hinblick auf die Verfahrensmischungen von Schlacke- und Ilmenit- keine detaillierten Daten übermittelt. Da aber die Kosten von titanhaltiger Schlacke viel höher als die von Ilmenit sind, muss eine sorgfältige Analyse des Materials und der Energieeffizienz des Prozesses, inklusive einer übergreifenden Betrachtung der Umweltbelastungen und eine detaillierte Berechnung der Herstellungskosten vor einer langfristigen strategischen Entscheidung durchgeführt werden, z. B. bei Erneuerungsmaßnahmen in der Anlage oder beim Bau einer neuen  $\text{TiO}_2$ -Anlage am Standort.

#### Anwendbarkeit

Alle Hersteller von  $\text{TiO}_2$ -Pigmenten können die Rohstoffe frei wählen (insgesamt gibt es in der EU-25 neun Hersteller, 19 Standorte und 20 Anlagen – siehe Tabelle 3.5). Es muss betont werden, dass diese Technik jedoch bis zu einem gewissen Grad für beide Verfahren (Chlorid- und Sulfat-Prozess) angewendet werden kann, da natürliches Rutil gegenwärtig ein sehr seltener Rohstoff ist und Betreiber der Anlagen basierend auf dem Chlorid-Prozess hauptsächlich synthetisches Rutil einsetzen.

#### Wirtschaftlichkeit

Keine detaillierte Daten übermittelt außer der LCA Studie in Abschnitt 3.4.5.

#### Anlass für die Umsetzung

Die Verringerung des Energieverbrauches und die reduzierte Umweltbelastung an den  $\text{TiO}_2$ -Produktionsstandorten werden durch die hohen Preise des veredelten titaneisenhaltigen Rohstoffes aufgewogen. Dies ist ein komplexes Thema und viele Faktoren, wie in der Lebenszyklusanalyse angedeutet, sollten betrachtet werden.

#### Beispielanlagen

Fünfzehn europäische  $\text{TiO}_2$ -Anlagen basierend auf dem Sulfatverfahren unter Verwendung von entweder Ilmenit oder titanhaltiger Schlacke oder einer Mischung von beiden sind in Tabelle 3.5 enthalten.

#### Referenzliteratur

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [25, D.G. Heath, 1996], [26, EIPPCB, 2003], [70, Environment Agency, 1999], [21, The Council of the EU, 1992], [24, Tiioxide Group Ltd, 1995], [42, UBA-Germany, 2001], [48, W. Buchner et al, 1989], [85, EIPPCB, 2004-2005].

### **3.3.4.2 Rohstoffvorbereitung**

#### Beschreibung

Das Erz muss vor der Verarbeitung in einem trockenen Zustand sein und einen möglichst niedrigen Feuchtigkeitsgehalt haben. Um sicherzustellen, dass das Erz an den Standort in einem trockenen Zustand geliefert wird, ist eine enge Zusammenarbeit mit Vorlieferanten und solchen Firmen, die das Erz umschlagen und transportieren, zu empfehlen. Ein abgedecktes Lager vermeidet die Befeuchtung des Erzes durch Regen. Das Erz wird vor der Verarbeitung gemahlen und darf nicht feucht sein, da dies die Mahlleistung erheblich verringert und damit ein Engpass des TiO<sub>2</sub>-Produktionsverfahrens entstehen würde. Auch können hohe Feuchtigkeitsgehalte im Erz (Ilmenit, titanhaltige Schlacke) zu Erwärmung und einer vorzeitigen Reaktion während der Mischung der Erze mit Schwefelsäure im Aufschlusschritt führen (siehe Abschnitt 3.3.4.3). Wird das Erz während des Transportes feucht, muss es getrocknet werden, was wiederum zu einem unerwünschten Energieverbrauch mit Emissionen der Verbrennungsprodukte führt. Mahlen des Ilmenits auf eine optimale Größe maximiert die Effizienz der Sulfatierung und spart daher Ressourcen. In der Erzaufbereitung werden Staubemissionen am besten durch Verwendung von standsicheren Gewebefiltern mit geeignetem Filtertuchmaterial minimiert und durch Instandhaltungsroutinen überwacht.

#### Erzielte Umweltvorteile

Titanerz mit niedrigem Feuchtigkeitsgehalt benötigt weniger Energie für die Trocknung (und das Mahlen) und es entstehen in der Folge weniger CO<sub>2</sub>-, SO<sub>x</sub>- und NO<sub>x</sub>-Emissionen, die sonst aus dem zusätzlichen Energieaufwand zur Trocknung des feuchteren Erzes resultieren würden.

#### Medienübergreifende Effekte

Erhöhte Staubmengen können durch die Behandlung des Titaneisenerzes in trockenem Zustand erwartet werden.

#### Betriebsdaten

Das Erz (Ilmenit, Titanschlacke) wird bis zu einem Feuchtigkeitsgehalt von <0,1 % getrocknet [42, UBA-Germany, 2001]. Staub und NO<sub>x</sub>-Emissionen sind in Abschnitt 3.3.3.3.1. angegeben. Spezifische Staubemissionen in die Luft sind im Bereich 0,0002 bis 0,08 kg/Tonne TiO<sub>2</sub> [20, CEFIC-TDMA, 2004], die maximale Staubemission in die Luft liegt wie berichtet bei 4 kg/Tonne TiO<sub>2</sub> [42, UBA-Germany, 2001]. Spezifische NO<sub>x</sub>-Emissionen in die Luft sind im Bereich 0,002 bis 0,04 kg/Tonne TiO<sub>2</sub> [20, CEFIC-TDMA, 2004].

#### Anwendbarkeit

Anwendbar auf alle TiO<sub>2</sub>-Anlagen, die dem Sulfat-Prozess folgen.

#### Wirtschaftlichkeit

Keine Daten übermittelt.

#### Anlass für die Umsetzung

Minderung der Emissionen durch Trocknung. Bessere Leistung des Mahlschritts. Kontrollierte Reaktion im Aufschlusschritt.

#### Beispielanlagen

Titandioxid-Fabrik in Greatham, Großbritannien; Titandioxid-Anlagen in Leverkusen (Sulfat-Prozess), Nordenham, Uerdingen, und Duisburg, welche sich alle in Deutschland befinden.

#### Referenzliteratur

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Germany, 2001], [26, EIPPCB, 2003].

### 3.3.4.3 Erzaufschluss

#### Beschreibung

Im Batchaufschlussverfahren reagiert das gemahlene Titanerz mit normalerweise 80 – 95%iger Schwefelsäure. Es werden jedoch verschiedene Schwefelsäurekonzentrationen von 70 % über 80 % bis 96 % benutzt. Die Konzentration der zugegebenen Säure liegt zwischen 92 und 106 % [20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Germany, 2001].

Nach Erreichen der benötigten Temperatur muss der Filterkuchen abhängig vom Einsatzstoff für 1 – 12 Stunden reifen, um die höchst mögliche Ausbeute zu erreichen. Während des Aufschlusses des Titaneisenerzes werden Abgase erzeugt, die  $\text{SO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  enthalten. Das Batchverfahren ist mit einem hoch effizienten Wäscher-System verbunden, in der die Abgase vor Austritt in die Umgebungsluft behandelt werden. Der Kuchen aus dem Aufschluss des Erzes in Schwefelsäure wird in kaltem Wasser oder in verdünnter Säure bei Temperaturen unter  $85\text{ }^\circ\text{C}$  gelöst, um eine vorzeitige Hydrolyse zu vermeiden. Die  $\text{TiO}_2$  Konzentration in der Lösung liegt zwischen 8 – 12 % (Ilmenit-Aufschluss) und 13 – 18 % (Titanschlackezersetzung).

Es soll angemerkt werden, dass in der Industrie eine große Sachkenntnis im Hinblick auf die Optimierung des Batchverfahrens für eine maximale Effizienz der vielen voneinander abhängigen Verfahrensvariablen bei jedem neuen Erzimport existiert (z. B. Erzfeinheit, Säurekonzentration und Batchzeit, verbunden mit einem Gleichgewicht zwischen konzentrierter, wiedergewonnener und frischer Schwefelsäure). Die Maximierung des Anteils an benutzter wiedergewonnener Schwefelsäure ist ein bewährtes Prinzip. Wenn die wiedergewonnene Säure zu verdünnt ist, geht die chemische Effizienz des Aufschlusses verloren. Der Aufschluss ist praktisch ein spezieller Prozess, und das Anlagenpersonal muss alle Bedingungen für eine maximale chemische Umsetzung für jedes bestimmte Erz oder jede bestimmte Erzmischung stabil halten. Auch ist es notwendig, eine leicht lösbare Kuchenstruktur zu erzielen. Ein hoch effizienter Aufschluss beinhaltet die Erwärmung einer konzentrierten Suspension (um eine exotherme Reaktion zu initiieren), die Umwandlung in den festen Zustand und die Umsetzung unlöslicher Titan-Verbindungen in lösliche Verbindungen. Fachwissen im Aufschlussbatchverfahren haben sich die Hersteller über viele Jahre angeeignet. Misslungene Batchaufschlüsse erzeugen eine hohe Belastung der Anlage in Hinblick auf die Abfallentsorgungs- und Abwasserbehandlungssysteme.

#### Erzielte Umweltvorteile

Der Batchprozess der Zersetzung von Ilmenit (oder titanhaltiger Schlacke) ist von ausschlaggebender Bedeutung für eine hohe Ausbeute des Titangehaltes bei der Umwandlung vom Erz zu Titanylsulfat ( $\text{TiOSO}_4$ ) und dann zu  $\text{TiO}_2$  in der Lösung. Eine hohe Ausbeute bedingt einen hohen Wirkungsgrad des Prozesses und trägt dazu bei, die Umweltbelastung durch die  $\text{TiO}_2$ -Produktion zu reduzieren. Verdünnte Schwefelsäure kann im Prozess wieder aufkonzentriert und in den Aufschlussschritt zurückgeführt werden, wodurch der Einsatz an konzentrierter Schwefelsäure (92 – 96 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  für den Aufschluss von Ilmenit) oder Oleum (104 - 106 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , für den Aufschluss von titanhaltiger Schlacke) vermindert wird.

#### Medienübergreifende Effekte

Keine Daten übermittelt.

#### Betriebsdaten

Für Informationen zur Abgasbehandlung aus dem Aufschluss siehe Abschnitt 3.3.4.10.1. Daten für Abfälle zur Deponierung in Bezug auf neutralisierte Aufschlussrückstände sind in Table 3.48 angegeben (der Bereich der Abfälle zur Deponierung liegt nach Berichten zwischen 180 – 420 kg/Tonne  $\text{TiO}_2$  mit einem Durchschnittswert von 307 kg/Tonne  $\text{TiO}_2$ ). Daten für Abfälle zur Deponierung in Bezug auf neutralisierte Aufschlussrückstände in Grimsby Works im Zeitraum zwischen 1999 und 2002 sind in Tabelle 3.50 angegeben. Spezifische Werte von Aufschlussrückständen liegen wie berichtet im Bereich zwischen 340 – 670 kg/Tonne produzierter  $\text{TiO}_2$ .

Obwohl es anscheinend keine erheblichen Unterschiede für die Umwelt zwischen Batch- und kontinuierlichem Aufschluss gibt (der nur mit Ilmenit als Rohstoff anwendbar ist), wurde der



kontinuierliche Aufschluss ausprobiert. Es ist jedoch unwahrscheinlich, dass man hier die gleiche chemische Effizienz wie beim Batchprozess erreicht. Aus diesem Grund wird der Batchaufschluss als Schlüsseltechnik in der Anwendung des Sulfat-Prozesses betrachtet (siehe auch Abschnitt 9.3.2.1).

#### Anwendbarkeit

Anwendbar auf alle  $\text{TiO}_2$ -Anlagen, die dem Sulfat-Prozess folgen.

#### Wirtschaftlichkeit

Keine Daten übermittelt.

#### Anlass für die Umsetzung

Eine generelle hohe Effizienz des Sulfat-Prozesses.

#### Beispielanlagen

Titandioxid-Fabrik in Greatham, Großbritannien; Titandioxid-Anlagen in Leverkusen (Sulfat-Prozess), Nordenham, Uerdingen, und Duisburg, welche sich alle in Deutschland befinden.

#### Referenzliteratur

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Germany, 2001], [26, EIPPCB, 2003], [85, EIPPCB, 2004-2005].

### **3.3.4.4 Reduktion**

#### Beschreibung

Wenn Ilmenit (oder eine Mischung von Schlacke mit Ilmenit) das primäre Erz ist, so wird die Aufschlussflüssigkeit mit Eisenschrottspänen oder einer  $\text{Ti}^{3+}$ -Lösung versetzt, um Eisen(III)-Ionen ( $\text{Fe}^{3+}$ ) zu Eisen(II)-Ionen ( $\text{Fe}^{2+}$ ) umzuwandeln. Andernfalls würde das Eisen während aller nachfolgenden Prozessschritte beim  $\text{TiO}_2$  verbleiben. Diese Technik, welche besonders zur Vermeidung der Ausfällung von  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen während der Hydrolyse eingesetzt wird, beinhaltet die Einstellung des Reduktionsniveaus (als  $\text{Ti}^{3+}$ ) so, dass ein kleiner Überschuss dieser Komponente auch während der Filtrierungs- und Waschstufen erhalten bleibt. Ein maßgefertigtes System, welches einen effizienten Kontakt zwischen der Lauge und dem Eisen und eine leichte Entfernung des nicht eisenhaltigen Materials erlaubt, wird typischerweise im Reduktionsschritt verwendet. Eisenabfallprodukte können mit offensichtlichen Vorteilen für die Umwelt eingesetzt werden. Wie in Abschnitt 3.3.2.3, erwähnt, darf nur geeigneter und reiner Eisenschrott verwendet werden. Der Schrott muss frei von Kontaminationen sein.

#### Erzielte Umweltvorteile

Verwendung von Eisenschrott, dessen Eisenanteil später auskristallisiert als Eisensulfat-Heptahydrat zurückgewonnen wird (Grünsalz, verwendet zur Abwasserbehandlung oder Herstellung von Eisenoxid, verwendet als Pigment – siehe Abschnitt 7.5).

#### Medienübergreifende Effekte

Der Prozess generiert kleine Mengen an gasförmigem Wasserstoff, mit dem sorgfältig umgegangen werden muss, um das Risiko einer Explosion zu vermeiden.

#### Betriebsdaten

Berichtete Wasserstoffemissionen liegen im Bereich zwischen 0 – 2 kg je Tonne hergestelltem  $\text{TiO}_2$ . Der Eisenschrottanteil liegt im Bereich zwischen 127 kg/Tonne bis 250 kg/Tonne  $\text{TiO}_2$ .

Obwohl die relativ geringen Mengen das Risiko in der Fabrikanlage beschränken (Wasserstoff wird sofort in der Luft verteilt und daher ist das Explosionsrisiko extrem niedrig), sollten die Anlagenteile für eine explosionsgefährliche Atmosphäre ausgelegt werden, Außerdem ist für eine ausreichende Ventilation des Gebäudes zu sorgen.

#### Anwendbarkeit

Anwendbar in allen Anlagen basierend auf dem Sulfat-Prozess, welche Ilmenit verwenden sowie für Anlagen, in denen eine Mischung von Schlacke mit Ilmenit zum Einsatz kommt, welche zusätzlich Eisenschrott zudosieren.

Es wird berichtet, dass eine Anlage Lauge aus dem Schlackeaufschluss mit nicht reduzierter Lauge aus dem Ilmenitaufschluss mischt und demzufolge kein Eisenschrott verwendet.

### Wirtschaftlichkeit

Keine Daten übermittelt.

### Anlass für die Umsetzung

Leistungsfähigkeit des Sulfat-Prozesses beim Einsatz von Ilmenit als Rohstoff.

### Beispielanlagen

Titandioxid-Fabrik in Grimsby, Großbritannien.

### Referenzliteratur

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Germany, 2001], [26, EIPPCB, 2003], [85, EIPPCB, 2004-2005].

## 3.3.4.5 Klärung und Kristallisation

### Beschreibung

Nach Reduktion der Eisen(III)-Ionen ( $\text{Fe}^{3+}$ ) zu Eisen(II)-Ionen ( $\text{Fe}^{2+}$ ) in der Titanylsulfatlösung müssen zwei Schritte durchgeführt werden: die Entfernung der Feststoffe aus der Lösung durch Flockung und Filtrierung (Klärung der Titanylsulfatlösung), gefolgt von der Kristallisation und Entfernung des Eisensulfat-Heptahydrats.

Der Entsorgungsweg für die Feststoffe muss sorgfältig betrachtet werden, weil die zur Verfügung stehenden Optionen normalerweise von der Art und vom Inhalt der Verunreinigungen abhängig sind. Im Klärungsschritt werden alle ungelösten Feststoffe durch Flockung und Filtrierung von der Lösung getrennt. Die festen Rückstände werden mit Kalk oder Kalkstein neutralisiert und in den meisten Fällen deponiert, da es für diese Rückstände als Nebenprodukt nur einen sehr begrenzten Markt gibt. Üblicherweise wird ein System angestrebt, in dem die geflockten Feststoffe effizient getrennt werden und eine Optimierung für besondere Erzeinsatzstoffe stattfindet. Es soll angemerkt werden, dass eine konstante Konzentration der Lösung eine Voraussetzung für einen effizienten Betrieb ist. Für die Entwässerung des Aufschlussrückstandes kommt die Verwendung von Druckfiltern in Betracht.

Nach Entfernung der unlöslichen Feststoffe enthält die Lösung im Fall des Titanschlacke-Prozesses 5 – 6 %  $\text{FeSO}_4$  und im Fall des Ilmenitprozesses und des Prozesses von Ilmenit mit angereicherter Schlacke 15 – 20 %  $\text{FeSO}_4$ . Im letzteren Fall wird Eisensulfat-Heptahydrat ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), auch Grünsalz genannt, im Kristallisationsschritt durch Vakuumkühlung auskristallisiert.

Die Trennung des Grünsalzes ist das umweltfreundlichste Verfahren zur Eisenentfernung, besonders weil ein international etablierter Markt für Grünsalz für die Herstellung von Wasserbehandlungschemikalien besteht (siehe Abschnitt 7.5). Für Ilmenit-basierte Lösungen sind verschiedene Kristallisationsverfahren möglich. Normalerweise ist die Maximierung der Grünsalzentfernung das Hauptziel. Bezogen auf die Umwelt wurden keine wesentlichen Unterschiede bei Batch- und kontinuierlichen Zentrifugen (Kristallisierer) berichtet. Bei Letzteren können jedoch die Inbetriebnahme sowie die Optimierung der Trennungseffizienz schwierig sein.

### Erzielte Umweltvorteile

Der Hauptvorteil für die Umwelt in diesem Schritt ist die Entfernung von Eisen in Form von Grünsalz (Eisensulfat-Heptahydrat), welches anschließend für die Abwasserbehandlung genutzt werden kann, oder nach Salzröstung in Eisenoxid ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) umgewandelt, als Eisenoxid-Pigment Anwendung findet. Die Grünsalzproduktion ist ein umweltfreundlicher Prozess, da jede hergestellte und gebrauchte Tonne die nachfolgende Abwasserbehandlung der  $\text{TiO}_2$ -Fabrik entlastet.

Medienübergreifende Effekte

Da es nur einen sehr begrenzten Markt für die festen Rückstände aus dem Klärungsschritt gibt, werden die neutralisierten Feststoffe üblicherweise deponiert. Die Mengen für die Deponierung variieren im Bereich zwischen 180 - 420 kg je Tonne hergestelltem  $\text{TiO}_2$ . Zusätzliche  $\text{SO}_2$ -Emissionen entstehen, wenn in einer nachgeschalteten Einheit Grünsalz zu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  geröstet wird. Allerdings kann das  $\text{SO}_2$ -Gas für die Produktion von Schwefelsäure am gleichen Standort eingesetzt werden.

Betriebsdaten

Keine detaillierte Daten übermittelt. Siehe Abschnitt 7.5 über 'Grünsalz und verwandte Produkte'. Die Haupthersteller in der EU-15 für Eisen(II)-Sulfat-Heptahydrat sind in Tabelle 7.17 aufgelistet. Die gesamte Produktionskapazität von Eisen(II)-Sulfat-Heptahydrat in der EU-15 beträgt über 1,1 Million Tonnen pro Jahr.

Anwendbarkeit

Anwendbar besonders in Anlagen nach dem Sulfat-Prozess mit Ilmenit.

Wirtschaftlichkeit

Keine Daten übermittelt.

Anlass für die Umsetzung

Die Trennung des Grünsalzes (durch Kristallisation) erlaubt eine Steigerung der  $\text{TiO}_2$ -Konzentration in der Lösung und infolgedessen eine erhöhte Effizienz der  $\text{TiO}_2$ -Produktion durch den Sulfat-Prozess. Je höher die Prozesseffizienz, umso geringer ist die Umweltbelastung. Die Verwendung von Grünsalz wiederum verringert nicht nur den direkten Einfluss der  $\text{TiO}_2$ -Produktion auf die Umwelt, sondern erlaubt auch die Herstellung von wertvollen Nebenprodukten (Wertsteigerung).

Beispielanlagen

Titandioxid-Anlagen in Grimsby, Großbritannien und in Prerov, Tschechien.

Referenzliteratur

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Germany, 2001], [26, EIPPCB, 2003], [59, CEFIC-TDMA, 2004], [48, W. Buchner et al, 1989], [85, EIPPCB, 2004-2005].

**3.3.4.6 Hydrolyse (Hydratfällung)**Beschreibung

Nach der Kristallisation und Entfernung des Eisensulfat-Heptahydrates wird die klare Titanylsulfat-Lösung durch Erhitzen mit Dampf bei 95 bis 110 °C hydrolysiert. Um eine  $\text{TiO}_2$ -Ausbeute von 93 – 96 % und ein Hydrolyseprodukt zu erzielen, das bei der nachfolgenden Brennen optimale Partikelgröße erzeugt, werden spezielle Keime, welche die Ausfällung des Titanhydrates beschleunigen, am Anfang der Hydrolyse beigemischt.

Es werden zwei Keimbildungssysteme verwendet. In einem werden die Keime durch kontrollierte Hydrolyse von Titan-tetrachlorid erzeugt. im anderen wird der Keim durch die Reaktion des  $\text{TiO}_2$ -Schlammes mit NaOH und HCl gezüchtet. Da jedes System spezifische Eigenschaften im Hinblick auf die Kontrolle der Kristallgrößenverteilung besitzt, ist der Wechsel von einem System zum anderen problematisch. Kontrollierte Hydrolyse ist eine der Schlüsselfaktoren, um die Qualität des Endproduktes zu bestimmen. Veränderungen z. B. zur Minderung des Energieverbrauches sind deshalb mit erheblichem Risiko verbunden. Hydrolyse bei niedriger Konzentration ist eine dieser Optionen und die verwendete Konzentration ist normalerweise abhängig von den spezifischen Qualitätsanforderungen des Endproduktes und der Beschaffenheit des Erzes.

Erzielte Umweltvorteile

Außer der Möglichkeit, eine hohe  $\text{TiO}_2$ -Ausbeute von 93 – 96 % zu erreichen (und damit einen direkten Einfluss auf die Gesamt-Leistungsfähigkeit der Anlage bedeutet) wurde keine direkte Umweltbelastung durch das Verfahren berichtet.

Medienübergreifende Effekte

Keine Informationen übermittelt.

### Betriebsdaten

Keine Daten übermittelt.

### Anwendbarkeit

Anwendbar in Anlagen nach dem Sulfat-Prozess.

### Wirtschaftlichkeit

Keine Daten übermittelt.

### Anlass für die Umsetzung

Hohe  $\text{TiO}_2$ -Prozessausbeute und kontrollierte Größe und Form der Titandioxid-Kristalle (Anatas oder Rutil). Nur der Sulfat-Prozess kann ohne weiteres beide Kristallformen des  $\text{TiO}_2$  erzeugen (Anatas- und Rutilkristalle).

### Beispielanlagen

Titandioxid-Anlagen in Grimsby, Großbritannien, in Leverkusen (Sulfat-Prozess), Nordenham, Uerdingen, und Duisburg, welche sich alle in Deutschland befinden.

### Referenzliteratur

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Germany, 2001], [26, EIPPCB, 2003], [48, W. Buchner et al, 1989], [85, EIPPCB, 2004-2005].

## 3.3.4.7 Filtrierung und Wäsche

### Beschreibung

Abhängig vom verwendeten Rohstoff enthält die Lösung nach der Hydrolyse 20 – 28 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und verschiedene Mengen an gelöstem Sulfat. Das Titanoxidhydrat wird durch Filtrierung von der Abfallschwefelsäure getrennt. Es bestehen drei Möglichkeiten für die Verwendung von Abfallschwefelsäure nach der Hydrolyse (siehe auch Abschnitt 3.3.4.11):

- Aufkonzentrierung der Abfallschwefelsäure auf ca. 70 – 80 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und die Wiederverwendung für den Titanerzschluss
- Neutralisation der Abfallschwefelsäure mit Kalk unter Gipsbildung
- Verwendung der aufkonzentrierten Abfallschwefelsäure für die Produktion von Düngemittel.

Nach der Trennung der Abfallschwefelsäure wird das Titanoxidhydrat mit Wasser oder einer schwachen Säure gewaschen. Nach der Wäsche enthält das Titanoxidhydrat immer noch 5 – 10 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Um die benötigten Pigmentqualitäten zu erreichen werden Alkalimetall-Komponenten und andere Mineralisatoren dem Hydrat zugefügt, welches nacheinander in einem Vakuumfilter und Druckfilter filtriert wird. Danach verbleibt ein Filterkuchen mit einem Gehalt zwischen 45 – 50 %  $\text{TiO}_2$ , welcher in den Drehrohrofen des Kalzinierungsschrittes gefördert wird.

Die filtrierten schwachen Schwefelsäuren werden gesammelt und entweder in den Prozess zurückgeführt oder als Abwässer entsorgt (siehe Abschnitt 3.3.4.11). Die größte Menge der unverdünnten starken Säuren muss während der Wäsche vom Filterkuchen getrennt werden. Dieser Prozessabschnitt bietet viele Möglichkeiten, um verschiedene Wasserqualitäten während der Wäsche effektiv einzusetzen. Das System verlangt eine scharfe Trennung der starken und schwachen Säure. Glücklicherweise erlauben bewährte und getestete konventionelle Blattfilter eine nahezu ideale Durchströmung der starken Säure während des ersten Waschgangs. Das angestrebte Ziel wird somit erreicht. Viele andere Filtrationssysteme wurden getestet und für mangelhaft befunden. Die Wahl des Filtrationssystems hängt in der Regel von der Blattgröße und dem Durchsatz ab.

### Erzielte Umweltvorteile

Die passende Auslegung und das richtige Betreiben des Filtrations- und Waschabschnittes haben einen direkten Einfluss auf die Trennung der starken und schwachen Schwefelsäuren und demzufolge auf

den Grad der Säurerückführung in den Prozess sowie die Abwassermenge aus der Anlage in das Gewässer.

Die Umweltbelastung variiert in Abhängigkeit der Verwendung der Schwefelsäure nach der Hydrolyse. Die Abfallschwefelsäure wird bei allen Optionen überwiegend wiederverwendet (Produktion des  $\text{TiO}_2$ , Produktion von Gipsplatten und Produktion von Düngemitteln). Die Einleitung von Schwefelsäure in die Umwelt kann dadurch erheblich reduziert werden.

#### Medienübergreifende Effekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

#### Betriebsdaten

Zu Informationen über die Verwendung von Abfallschwefelsäure, siehe Abschnitt 3.3.4.11.

#### Anwendbarkeit

Anwendbar in allen  $\text{TiO}_2$ -Anlagen basierend auf dem Sulfat-Prozess.

#### Wirtschaftlichkeit

Es wurden keine detaillierten Daten übermittelt (siehe Abschnitt 3.3.4.11).

#### Anlass für die Umsetzung

Hoher Abscheidegrad (und dann Verwendung) der Abfallschwefelsäure nach der Hydrolyse.

#### Beispielanlagen

Fünfzehn europäische  $\text{TiO}_2$ -Anlagen basierend auf dem Sulfat-Prozess unter Verwendung von entweder Ilmenit oder titanhaltiger Schlacke oder einer Mischung von beiden Anlagen (siehe Tabelle 3.5).

#### Referenzliteratur

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Germany, 2001], [26, EIPPCB, 2003], [48, W. Buchner et al, 1989], [85, EIPPCB, 2004-2005].

### **3.3.4.8 Kalzinierung**

#### Beschreibung

Nach der Filtrierung und Wäsche wird das Hydrat in einem Drehrohrofen kalziniert (Kalzinierer). Ca.  $\frac{2}{3}$  der gesamten Verweilzeit von 7 – 20 Stunden wird für den Trocknungsprozess im Kalzinierungsschritt benötigt. Bei Temperaturen von ungefähr 500 °C in dem Drehrohrofen wird  $\text{SO}_3$ -Gas (entstehend aus Rest- $\text{H}_2\text{SO}_4$  im Filterkuchen) abgetrennt, welches sich zum Teil in  $\text{SO}_2$  und  $\text{O}_2$  zersetzt. Das Produkt erreicht maximal Temperaturen von 800 – 1100 °C. Wegen der Verbrennung von Öl oder Erdgas im Ofen sind die Hauptemissionen des Kalzinierungsschrittes  $\text{SO}_2$  und  $\text{NO}_2$  sowie Staub. Die Temperatur des Abgases muss über 300 °C gehalten werden, um die Kondensation des  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im Abgassystem vor der Weiterleitung in den Abgaswäscher, der katalytischen Oxidation oder der Rückführung in den Ofen (zum Energiesparen) zu vermeiden. Wenn am Standort technisch möglich, erfolgt maximale Heißgasrückgewinnung. Systeme, die den Energieverbrauch ohne Qualitätsverlust minimieren, sind zu empfehlen. Diese beinhalten Druckfilter am Eingang (um den  $\text{TiO}_2$ -Gehalt im Kuchen zu erhöhen) und eine Rückführung der heißen Abgase im Ofen (um Energie zu sparen). Für Informationen zur Abgasbehandlung, siehe Abschnitt 3.3.4.10.2.

Es soll angemerkt werden, dass die Kalzinierung eine charakteristische Verfahrenseinheit des Sulfat-Prozesses darstellt, und der Kalzinierungsschritt im Chlorid-Prozess nicht existiert (hier finden ähnliche Funktionen im Oxidationsschritt statt).

#### Erzielte Umweltvorteile

Die Wiederverwendung der heißen Abgase am Standort ist der einzige Umweltvorteil des Kalzinierungsschrittes. Dieser Schritt ist jedoch vollständig in die Abgasbehandlungseinheit integriert.

#### Medienübergreifende Effekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

### Betriebsdaten

Siehe Abschnitte 3.3.3.3.5 und 3.3.3.6.

### Anwendbarkeit

Anwendbar auf alle TiO<sub>2</sub>-Anlagen, die den Sulfat-Prozess anwenden.

### Wirtschaftlichkeit

Es wurden keine Daten für die Wirtschaftlichkeit des Kalzinierungsschrittes eingereicht. Für Daten zur Wirtschaftlichkeit der Abgasbehandlung, siehe Abschnitt 3.3.4.10.2.

### Anlass für die Umsetzung

Die Qualität des Titandioxid-Pigmentes (Anatas oder Rutil).

### Beispielanlagen

Fünfzehn europäische TiO<sub>2</sub>-Anlagen basierend auf dem Sulfat-Prozess unter Verwendung von entweder Ilmenit oder titanhaltiger Schlacke oder einer Mischung von Beiden (siehe Tabelle 3.5).

### Referenzliteratur

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Germany, 2001], [26, EIPPCB, 2003], [48, W. Buchner et al, 1989], [85, EIPPCB, 2004-2005].

## **3.3.4.9 Nachbehandlung**

### Beschreibung

Die Nachfertigung (Finishing) ist prinzipiell im Sulfat- und Chlorid-Prozess gleich. Im Kalzinierungsschritt erzeugtes TiO<sub>2</sub> wird mit Luft gekühlt und dann gemahlen. Abgas, welches feine TiO<sub>2</sub>-Staubpartikel enthält, wird durch Stofffilter filtriert und danach in die Umgebungsluft freigesetzt. Zur Endbehandlung (Finishing) werden Additive und Wasser beigemischt, was zu Emissionen an Sulfaten und suspendierten Feststoffen in Gewässern führt.

In der Nachbehandlung basiert die betriebliche Technik auf der Minimierung der TiO<sub>2</sub>-Entweichung in Luft und Wasser. Es ist allgemein bekannt, dass durch die intrinsischen Eigenschaften des TiO<sub>2</sub>-Pigments dieser Arbeitsbereich sehr leicht mit strahlend weißem Material bedeckt sein kann. Die Anlage ist so zu betreiben, dass dieser Zustand vermieden wird. Das Vermeiden von Spritzwässern und Leckagen sowie die Minimierung von Staubemissionen sind unerlässlich. Da dieses Gebiet einen Schlüsselbereich bezüglich Energie- und Wasserverbrauch darstellt, sind die Verbräuche besonders zu kontrollieren. Zur Optimierung der anwendungstechnischen Eigenschaften werden die Pigmente in einer Dampfstrahlmühle gemahlen. Die Minimierung der Staub- und TiO<sub>2</sub>-Partikelemissionen in Luft und Gewässer<sup>1</sup> ist ein notwendiges Ziel, aber da die Ausrüstung der Anlagen diesbezüglich ähnlich ist, sind die Management- und Instandhaltungssysteme hier ausschlaggebend.

Zur Erreichung der anwendungstechnischen Eigenschaften werden die Pigmentoberflächen behandelt. Die Verwendung von Druckfiltern vor der Trocknung kann in Erwägung gezogen werden, aber in modernen Anlagen entscheidet man sich normalerweise für Sprühtrockner. Sie ergeben einen gleichförmigen Einsatzstoff für die Mikronisierung. Den Druckfiltern können Wirbelschichttrockner folgen. Es ist erwähnenswert, dass Großverpackungen (Bulk- oder Semi-Bulk-) für die Minimierung der Verpackungsmaterialien die beste Option darstellen. Obwohl allgemein empfohlen, besitzen in der Regel nur Kunden aus großen Firmen Einrichtungen zum Umschlag dieser Gebinde.

### Erzielte Umweltvorteile

Alle bedeutenden Arbeitsprozesse bei der Nachbehandlung, in denen trockenes Material verarbeitet wird, arbeiten mit Entstaubungsanlagen zur Wiederverwendung des TiO<sub>2</sub>-Staubes im Prozess.

### Medienübergreifende Effekte

---

<sup>1</sup> Anmerkung des Übersetzers: Fachlich unvollständige Information in der englischen Originalversionen: dort wird nur von „TiO<sub>2</sub>-particles in liquid effluents“ gesprochen. Selbstverständlich sind aber auch Staub und TiO<sub>2</sub>-Partikelemissionen in die Luft zu minimieren.

Es wurden keine Daten übermittelt.

#### Betriebsdaten

Spezifische Staubemissionen in die Luft liegen im Bereich von 0,002 bis 0,390 kg/Tonne TiO<sub>2</sub>. Staubemissionen in Deutschland liegen wie berichtet im Bereich von 0,002 bis 0,12 kg/Tonne TiO<sub>2</sub>. Abwässer enthalten Schwebstoffe im Bereich von 0,09 bis 41 kg/Tonne TiO<sub>2</sub>. Deutschland berichtet Sulfatwerte in Abwässern im Bereich von 80 bis 110 kg/Tonne TiO<sub>2</sub>.

#### Anwendbarkeit

Anwendbar für alle TiO<sub>2</sub>-Anlagen, die entweder den Sulfat- oder den Chlorid-Prozess verwenden.

#### Wirtschaftlichkeit

Keine Daten übermittelt.

#### Anlass für die Umsetzung

Die von den Endanwendern benötigte Qualität der verschiedenen TiO<sub>2</sub>-Pigmente.

#### Beispielanlagen

Zwanzig europäische TiO<sub>2</sub>-Anlagen - fünf Anlagen, die den Chlorid-Prozess anwenden und fünfzehn europäische TiO<sub>2</sub>-Anlagen basierend auf dem Sulfat-Prozess (siehe Tabelle 3.5).

#### Referenzliteratur

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Germany, 2001], [26, EIPPCB, 2003], [48, W. Buchner et al, 1989].

### **3.3.4.10 Minderungssysteme für gasförmige Emissionen – der Sulfat-Prozess**

Dieser Abschnitt beschreibt die Verminderungssysteme für Gasemissionen aus den zwei Hauptschritten des Sulfat-Prozesses - den Aufschlussschritt (siehe Abschnitt 3.3.4.10.1 unten) und den Kalzinierungsschritt (siehe Abschnitt 3.3.4.10.2 unten). Staubemissionen aus der Rohstoffvorbereitung und aus dem Finishingschritt werden in den Abschnitten 3.3.4.2 und 3.3.4.9 behandelt.

#### **3.3.4.10.1 Behandlung der Abgase aus dem Aufschlussschritt**

##### Beschreibung

Die Verfahrenssteuerung muss wegen der spezifischen Natur der Systeme auf den Erhalt einer maximalen Effizienz konzentriert sein. Dies kann problematisch werden, da die Wäscher bei unterschiedlichen Durchflussraten funktionieren müssen. Die Industrie hat maßgefertigte Wäscher installiert, die in dem notwendigen sehr weiten Einsatzbereich arbeiten. Die modernen Systeme sind im Hinblick auf die Einsparung von Energie und Wasser ausgelegt. Es scheinen keine erheblichen Unterschiede zwischen den nachfolgend beschriebenen Systemen<sup>2</sup> zu existieren (abhängig von der lokalen Situation), da an einigen Standorten das Abgasbehandlungssystem des Erzaufschlussabschnittes mit dem des Kalzinationsabschnittes verbunden ist – siehe Abschnitt 3.3.4.10.2.

Die Abgase werden mit zurückgeführtem Abwasser gewaschen (dieses System wird nur bei Ilmenit als Einsatzstoff verwendet). Das austretende Waschwasser muss in geeigneter Weise behandelt werden.

Die Abgase werden schnell abgekühlt und mit Natronlauge gewaschen. Die resultierende Lösung enthält Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaHSO<sub>3</sub> sowie Na<sub>2</sub>S und wird mit Schwefelsäure zersetzt. Dabei werden SO<sub>2</sub> und S erzeugt, die dann in die Säurefabrik weitergeleitet werden. Die resultierenden Kleinmengen an Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung werden ins Abwasser eingeleitet. Dieses System findet nur dann Verwendung, wenn SO<sub>2</sub> und S als Rohstoff für andere Prozesse am Standort eingesetzt werden können.

<sup>2</sup> Anmerkung UBA und Industrievertreter: Die nachfolgend beschriebenen Verfahren sind optional und nicht sequentiell zu betrachten

### Kapitel 3

Die Abgase werden schnell abgekühlt und dann mit Natronlauge gewaschen. Gewaschene Natronlauge wird nach Oxidation von  $\text{NaHSO}_3$  ins Kanalsystem und dann in die Kläranlage des Standortes zur Behandlung geleitet.

Die Abgase werden schnell abgekühlt und durch einen elektrostatischen Abscheider geleitet (Entfernung der  $\text{SO}_3$ -Aerosole). Dann wird das  $\text{SO}_2$  durch Oxidation mit wässrigem  $\text{H}_2\text{O}_2$  entfernt, um Schwefelsäure zur Wiederverwendung herzustellen. Schließlich erfolgt die Entfernung von  $\text{H}_2\text{S}$  durch Absorption in einer wässrigen  $\text{ZnO}$ -Suspension, welche als Rohstoff für die Produktion von Zn-basierten Pigmenten am Standort verwendet wird. Dieses ist ein patentiertes abfallfreies System, welches nur verwendet werden kann, wenn eine auf Zink basierende chemische Produktion neben der  $\text{TiO}_2$ -Produktion existiert.

#### Erzielte Umweltvorteile

Minderung von  $\text{SO}_2$ - und  $\text{H}_2\text{S}$ -Emissionen aus dem Sulfat-Prozess.

#### Medienübergreifende Effekte

Es wurden keine Daten übermittelt. Möglicher Verbund mit der angrenzenden Schwefelsäure-Fabrik.

#### Betriebsdaten

Spezifische  $\text{SO}_2$ -Emissionen in die Luft liegen im Bereich von 0,00 (Ilmenit) bis 1,91 kg/Tonne  $\text{TiO}_2$  (Titanschlacke) [20, CEFIC-TDMA, 2004]. Die berichteten maximalen  $\text{SO}_2$ -Emission in Deutschland sind im Bereich von 0,119 kg/Tonne  $\text{TiO}_2$  [42, UBA-Germany, 2001]. Spezifische  $\text{H}_2\text{S}$ -Emissionen in die Luft liegen im Bereich von 0,000 bis 0,010 kg/Tonne  $\text{TiO}_2$  [20, CEFIC-TDMA, 2004].

Die Leistung und die Kosten der Behandlung gasförmiger Emissionen für den Aufschluss sind in der folgenden Tabelle 3.52 angegeben.

Aufschluss	Schlacke	Ilmenit	Aufschluss	Schlacke	Ilmenit
kg/t			Standort	Calais Scarlino Le Havre	Grimsby
$\text{SO}_2$	1	0,2			Huelva
$\text{H}_2\text{S}$	0,01	0			Poderi
Kosten: EUR/t					Leverkusen
Investitionen+/- 30 %	85	75			Nordenham
Behandlung	10	5			Fredrikstad
					Thann
					Prerov
Anmerkung: Es sind keine Daten für die Standorte verfügbar, welche Mischungen von Schlacke und Ilmenit einsetzen.					

**Tabelle 3.52: Leistung/Kosten der Behandlung gasförmiger Emissionen – Aufschluss, Sulfat-Prozess [20, CEFIC-TDMA, 2004]**

#### Anwendbarkeit

Anwendbar bei allen  $\text{TiO}_2$ -Anlagen nach dem Sulfat-Prozess.

#### Wirtschaftlichkeit

Wie in Tabelle 3.52 oben.

#### Anlass für die Umsetzung

Verminderung der Umweltbelastung durch die  $\text{TiO}_2$ -Produktion.

#### Beispielanlagen

Titandioxid-Fabrik in Grimsby, Großbritannien.

#### Referenzliteratur

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Germany, 2001], [26, EIPPCB, 2003], [85, EIPPCB, 2004-2005].



### 3.3.4.10.2 Behandlung der Gasströme aus der Kalzinierung

#### Beschreibung

Die folgenden für die Gasbehandlung verwendeten Techniken gelten jetzt durchweg als Standard in der Industrie:

- Entfernung des Staubs durch Gaswäsche und dessen Wiederverwertung
- SO<sub>3</sub>-Entfernung durch elektrostatische Abscheider
- Die katalytische Oxidierung der SO<sub>2</sub>-Anteile des Gases zu SO<sub>3</sub> und Herstellung von Schwefelsäure, welche dann wiederverwertet wird.

Hier besteht ein wirtschaftlicher Einfluss. Die Standardeinheiten für die katalytische Oxidation des SO<sub>2</sub> basieren auf Modulen. Wenn es die Platzverhältnisse gestatten, dann ist die Anzahl der eingebauten Einheiten einerseits eine Frage der Wirtschaftlichkeit und verfügbarer Ressourcen. Andererseits muss die Anlage ausreichend ausgelegt sein, um die gesetzlich festgelegte SO<sub>2</sub>-Konzentration einzuhalten. Um dies zu erzielen, muss der Katalysator im Betrieb so rein wie möglich gehalten werden, indem er vor Staubzugang geschützt wird. Zusätzlich wird ein Überwachungs- und Instandhaltungsplan angewendet, wonach der Katalysator bei Bedarf erneuert wird. Die Standorte, die alternative Systeme zur Abgasbehandlung besitzen, sind so ausgelegt, dass sie zu jeder Zeit die Gase behandeln können.

Es bestehen andere Optionen, die aber abhängig von lokalen Gegebenheiten sind: So kann z. B. die direkte Absorption des SO<sub>2</sub> in einer Schwefelsäurefabrik verwendet werden, wenn die Entfernung zwischen der TiO<sub>2</sub>- und Schwefelsäure-Fabrik sehr kurz ist. Ein wasserbasierendes System für die Entfernung des SO<sub>2</sub> wird bei einer Firma eingesetzt, welches ähnliche Leistungsdaten wie das katalytische System aufweisen soll. Ein Behandlungssystem für Abgase aus dem Kalzinierer wird in Deutschland verwendet, in dem ein Aktivkohle-Absorber/Reaktor-Festbett eingesetzt wird. Das Ziel besteht darin, die Emissionen unter den deutschen gesetzlichen Grenzwerten von <0,5 g SO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> zu halten. [42, UBA-Germany, 2001].

#### Erzielte Umweltvorteile

Reduzierte Emissionen von Säureaerosolen, Staub, SO<sub>2</sub> und NO<sub>2</sub> aus dem Sulfat-Prozess.

#### Medienübergreifende Effekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

#### Betriebsdaten

Die Leistung und Kosten der Behandlung gasförmiger Emissionen aus der Kalzinierung sind in Tabelle 3.53 unten angegeben.

Kalzinierung	Katalysator Standard	Katalysator hoch	Wäscher	Kalzinierung	Katalysator Standard	Katalysator hoch	Wäscher
Katalysator Beladung*				Standort	Calais Scarline Grimsby Huelva Prerov Pori	Duisburg	Leverkusen Nordenham Fredrikstad
m <sup>3</sup> /t pro h an TiO <sub>2</sub> Einsatz	30 – 50	70 – 90					
kg/t							
SO <sub>2</sub>	8	2	1				
Säureaerosole	0,8	0,2	0,2				
Staub	0,4	0,004	0,001				
Kosten(EUR/t)**							
Kapital +/- 30 %	70	140	170				
Behandlung	5	10	9				
*Definition der Katalysator Beladung Volumen des Katalysators (V) TiO <sub>2</sub> Einsatz: t/h (T) m <sup>3</sup> /t pro Stunde TiO <sub>2</sub> -Zugabe (V/T)				**Definition der Kosten Kapital für eine neue Einheit (C) Jährliche Produktion (P) Kapital (C/P)			

**Tabelle 3.53: Leistung/Kosten der Behandlung gasförmiger Emissionen – Kalzinierung, Sulfat-Prozess [20, CEFIC-TDMA, 2004]**

Säureaerosole-, Staub-, SO<sub>2</sub>- und NO<sub>2</sub>-Emissionswerte aus der Kalzinierung sind wie in Abschnitt 3.3.3.3.5. präsentiert. Die spezifischen Staubemissionen sind im Bereich von 0,00 bis 0,65 kg/Tonne TiO<sub>2</sub> [20, CEFIC-TDMA, 2004]. Die spezifischen SO<sub>2</sub>-Emissionen liegen im Bereich von 0,01 bis zu 12,10 kg/Tonne TiO<sub>2</sub> (wegen des hohen Emissionswertes in einer Fabrik in 1999). Der Durchschnitt beträgt 3,5 kg/Tonne TiO<sub>2</sub> [20, CEFIC-TDMA, 2004], während die von Deutschland berichteten SO<sub>2</sub>-Emissionen von bei 1 kg/Tonne TiO<sub>2</sub> liegen [42, UBA-Germany, 2001]. Andererseits lagen die SO<sub>2</sub>-Emissionen der Grimsby Works nach Berichten bei 4,7 kg/Tonne TiO<sub>2</sub> (siehe Tabelle 3.50). Die spezifischen NO<sub>2</sub>-Emissionen liegen im Bereich von 0,04 bis 1,20 kg/Tonne TiO<sub>2</sub> [20, CEFIC-TDMA, 2004].

### Anwendbarkeit

Anwendbar auf alle TiO<sub>2</sub>-Anlagen, die den Sulfat-Prozess benutzen.

### Wirtschaftlichkeit

Siehe Tabelle 3.53 oben.

### Anlass für die Umsetzung

Minimierung der Umweltbelastung durch die TiO<sub>2</sub>-Produktion.

### Beispielanlagen

Titandioxid-Fabrik in Grimsby, UK.

### Referenzliteratur

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [46, CEFIC-TDMA, 2001], [42, UBA-Germany, 2001], [26, EIPPCB, 2003], [85, EIPPCB, 2004-2005].

## **3.3.4.11 Minderungssysteme für wässrige Emissionen aus dem Sulfat-Prozess**

Abhängig vom verwendeten Rohstoff benötigt der Sulfat-Prozess 2,4 – 3,5 Tonnen an konzentrierter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> je Tonne hergestelltem TiO<sub>2</sub>. Schwefelsäure wird aus dem Prozess in Form von Sulfaten (besonders als Eisen(II)-Sulfat, siehe Abschnitte 3.3.4.5 und 7.5) oder als freie Schwefelsäure in Form von Abfallschwefelsäure nach der Hydrolyse ausgeschleust. Das gesamte Volumen der Abfallschwefelsäure beläuft sich auf etwa 6 – 9 Tonnen je Tonne hergestelltem TiO<sub>2</sub>. Daher ist die Behandlung der Abfallschwefelsäure einer der Kernpunkte im Hinblick auf die Umweltbelastung der TiO<sub>2</sub>-Herstellung nach dem Sulfat-Prozess [21, The Council of the EU, 1992].

Es soll angemerkt werden, dass die Sulfat-(SO<sub>4</sub>)Fracht des Wassers eine vorgegebene Größe in der TiO<sub>2</sub>-Harmonisierungs-Richtlinie ist [21, The Council of the EU, 1992]. Die maximal erlaubte Emission liegt bei 800 kg Gesamtsulfat je Tonne hergestelltem TiO<sub>2</sub> (entsprechend den SO<sub>4</sub>-Ionen in der freien Schwefelsäure und den Metallsulfaten).

Wie in Abschnitt 3.3.4.7 erwähnt, bestehen drei Möglichkeiten für die Verwendung von Abfallschwefelsäure aus der Hydrolyse:

- Konzentration der Abfallschwefelsäure auf ca. 70 - 80 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und die Wiederverwendung bei dem Titanerzschluss
- Neutralisation der Abfallschwefelsäure mit Kalk, wodurch Gips erzeugt wird
- Verwendung der aufkonzentrierten Abfallschwefelsäure zur Herstellung von Düngemitteln.

Obwohl in den Optionen 1 und 3 oben verschiedene Verwendungen der zurückgewonnenen Schwefelsäure (Produktion von TiO<sub>2</sub> gegenüber Produktion von Düngemitteln) erwähnt werden, ist in beiden Optionen die Technik zur Minderung der wässrigen Emissionen von der Konzentration der Abfallschwefelsäure abhängig. Deshalb werden nur die folgenden zwei Optionen unten behandelt:

- Säurewiederverwertung

- Säureneutralisation.

Diese Optionen sind entsprechend in Abbildung 3.4, Abbildung 3.5 und Abbildung 3.6 illustriert.

Die Trennung der Sulfate von der Abfallschwefelsäure aus der Hydrolyse und die danach folgende thermische Zersetzung der Sulfate zu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und zu  $\text{SO}_2$ , welches für die Produktion von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eingesetzt wird, sind in den Abschnitten 3.3.4.5 und 7.5 beschrieben.

Die Betriebstechnik zur Säurewiederverwertung beinhaltet im Prinzip das Betreiben der Anlage auf eine Weise, dass wenigstens die gesamte Menge der produzierten starken Säure so behandelt wird, dass die gesetzlichen Anforderungen erreicht werden. Die Qualität und die Menge der produzierten Säure müssen den Anforderungen der  $\text{TiO}_2$ -Produktion genügen. Ähnliches gilt für die Herstellung von Schwefelsäure aus der Röstung der Filtersalze. Ebenso gelten Qualitätsanforderungen an den Röstrückstand: ob er für den Einsatz in den nachgeschalteten Anlagen eingesetzt werden kann oder als Abfall definiert werden muss. Ebenso muss eine Neutralisation ähnlich ausgelegt sein, da sowohl der Durchsatz der Anlage als auch die Nebenproduktqualität Schlüsselvariablen sind.

Das Thema der Nebenproduktqualität hat oft einen deutlichen Effekt auf den Betrieb der Anlage, da das Erzielen und Erhalten der Qualität eine Optimierung der Anlagenauslegung und des Betriebs erfordert. Bei Gips (besonders bei der Anwendung in der Gipskartonplatten-Herstellung) war es notwendig, erhebliche Entwicklungsarbeit zur Optimierung der Eigenschaften von Gips (hauptsächlich Kristallgröße) für eine effiziente Produktion von Gipskarton zu leisten. Dies hat oft Rückwirkung auf den Betrieb der Mutter-Titandioxidfabrik. Es ist wesentlich, solche Situationen zu vermeiden, bei denen die Einschränkungen der zwei Anlagen in Konflikt zueinander geraten.

Obwohl Deponierung als unerwünscht angesehen wird muss erwähnt werden, dass Titangips ein nahezu ideales Deponiematerial darstellt. Gelegentlich werden durch lokale Gegebenheiten Steinbrüche etc. benötigt, die mit einem 'inert'-Material wie Titangips aufgefüllt werden müssen, welches keine nachteilige Wirkung wie die meisten anderen Abfallprodukte besitzt [20, CEFIC-TDMA, 2004].

Sowohl Säurewiederverwertung und -Neutralisation sind die in der Titandioxid-Industrie in Betracht gezogene Techniken zur Abwasserbehandlung, vorausgesetzt sie berücksichtigen die Faktoren in Tabelle 3.54, da die Entscheidung für eine Methode von diesen Faktoren abhängt:

Behandlungsmethode	Säurewiederverwertung	Neutralisation
Kapitalkosten	Hoch	Niedriger
Laufende Kosten	+15 %	+15 %
Extra Energieverbrauch	+13,8 GJ/t $\text{TiO}_2$	+2,3 GJ/t $\text{TiO}_2$
Gelegenheit zur Entwicklung einer effektiven lokalen Nebenproduktstrategie	Hilfreich, aber nicht essentiell	Essentiell
Erzversorgung		Stabil und konsistent zum Erhalt der Nebenprodukt- Qualität
Abfallentsorgung	Lokale Einrichtungen hilfreich	Lokale Einrichtungen essentiell
Neutralisationsmaterialien		Lokale Versorgung nötig, um Kosten niedrig zu halten

**Tabelle 3.54: Methoden zur Abwasserbehandlung im Sulfat-Prozess**  
[20, CEFIC-TDMA, 2004]

Tabelle 3.54 verdeutlicht, dass die Wahl der Behandlung eine strategische Langzeitentscheidung ist, bei der die lokalen Bedingungen (kommerziell, rechtlich, industrielle Infrastruktur, Rohstoffverfügbarkeit etc.) einen starken Einfluss haben.

Es sollte hinzugefügt werden, dass in verschiedenen EU-Ländern (z. B. Großbritannien und Italien) die Verwendung von rotem Gips in der Landwirtschaft von den Behörden akzeptiert wurde. In anderen Ländern (z. B. Deutschland) ist dies nicht möglich. Daher entwickeln sich unterschiedliche Techniken,

auch weil verschiedene nationale Gesetzgebungen in der EU-25 angewendet werden [85, EIPPCB, 2004-2005]. Siehe auch Abschnitt 3.3.4.11.2 unten.

Die Wahl zwischen Abfallschwefelsäurerückführung und -neutralisation und die Entscheidung, welche Methode angewendet wird, hängen von den lokalen Bedingungen einschließlich der Verfügbarkeit der sekundären Rohstoffe (Kreide, Kalk) und Marktbedingungen für die Nebenprodukte ab.

Die Daten zu Abwasserbehandlungskosten und -leistungen für die Behandlung starker und schwacher Säuren werden in Tabelle 3.55 dargestellt.

	Starke + schwache Säure			
	Säurerückführung + Röstung	Säurerückführung + Neutralisation	Neutralisation bei pH 7****	Neutralisation bei pH 9
<b>Wasseremissionen kg/t</b>				
Gesamtsulfat als SO <sub>4</sub>	500 <sup>◇</sup>	400	400	300
Fe	8 <sup>◇</sup>	3	3	0,1
<b>Feste Abfälle kg/t</b>				
Schlacken	0 – 500*			
Neutralisierte Filtersalze		0 – 1300		
Roter Gips		0 – 1200*	2000 – 6000**	3000 – 7000**
<b>Kosten: EUR/t</b>				
<b>Kapitalersatz</b>				
Kosten +/- 30 %	1800	1200	700	800
Behandlung	150	150***	150***	170***
<b>Standort</b>	Calais Duisburg Nordenham Leverkusen Uerdingen	Huelva Pori	Grimsby Le Havre	Scarlino Prerov Fredrikstad Thann
* Die Menge variiert mit der lokalen Möglichkeit, das Nebenprodukt zu verwenden ** Die Menge an produziertem rotem Gips variiert mit der Produktion von weißem Gips, der als Nebenprodukt verkauft wird und der Möglichkeit, roten Gips zur Landrückgewinnung einzusetzen *** Diese Kosten sind stark von der Menge an rotem Gips zur Deponierung und den Transportkosten von der Produktion zur Deponie abhängig **** pH-Wert im Endreaktor ◇ Um niedrigere Werte an Eisen und Sulfat als hier dargestellt zu erzielen, müsste eine hohe Energiemenge zur Verdampfung der schwachen Säure eingesetzt werden und eine Neutralisationseinheit ist dann nötig.				

**Tabelle 3.55: Behandlungskosten und -leistung für starke und schwache Säure**  
[20, CEFIC-TDMA, 2004]

Die zwei in der Europäischen Titandioxid-Industrie verwendeten Haupttechniken, welche unten in Abschnitt 3.3.4.11.1 (Abfallschwefelsäurerückführung) und in Abschnitt 3.3.4.11.2 (Abfallschwefelsäureneutralisation) vorgestellt werden, betreffen alle fünfzehn EU-25 TiO<sub>2</sub>-Anlagen basierend auf dem Sulfat-Prozess. Es ist jedoch keine Information über die Behandlungsmethode der Abfallschwefelsäure in der Titandioxid-Fabrik in Celje, Slowenien verfügbar.

### 3.3.4.11.1 Rückgewinnung der Abfallschwefelsäure

#### Beschreibung

Siehe die allgemeine Beschreibung im Abschnitt 3.3.4.11 oben.

Eine verfügbare Methode für stark saure Abfälle ist die Optimierung der Wiederverwertung der konzentrierten Abfallschwefelsäure beim Erzaufschluss und/oder der Verkauf überschüssiger Mengen als Nebenprodukt. Eine verfügbare Methode für schwache Säuren besteht in der Optimierung der Wiederverwertung im Prozess oder die Neutralisierung.

Der Transfer von Techniken zwischen verschiedenen Standorten birgt Risiken: TiO<sub>2</sub>-Pigmente sind auf eine hohe Qualität ausgerichtet, und jede Anlage wurde gebaut und entwickelt, um die Qualitätsanforderungen zu erreichen. Die Anlage muss im Wettbewerb mit der Qualität der Pigmente bestehen, welche an anderen Standorten mit unterschiedlichen Techniken produziert werden. Jede Verbesserung der meisten Umweltaspekte hat einen Einfluss auf die Pigmentqualität (z. B. bedeutet der Einsatz konzentrierter rückgewonnener Abfallschwefelsäure einen hohen Eintrag von Spurenelementen in den Aufschlusschritt und muss daher durch eine Verbesserung der Waschschriffe ausgeglichen werden) und bedeutet eine hohe Kapitalinvestition.

Deshalb sollte nahezu jede Verbesserung auf der Umweltseite für einen einzelnen Standort in enger Abstimmung mit dem Lieferanten der neuen Technik maßgefertigt werden, weil die Verlagerung an einen anderen Standort ohne weitere Anpassungen keinen Erfolg garantiert.

#### Erzielte Umweltvorteile

Das Gesamtvolumen der Abfallschwefelsäure beläuft sich auf etwa 6 – 9 Tonnen je Tonne hergestelltem TiO<sub>2</sub>. Folglich bewirkt die Säureregeneration, -konzentration und -wiederverwertung einen direkten positiven Einfluss auf die Umwelt. Die Rückführung der Säure in den Aufschlusschritt führt zur Reduzierung der Verwendung frischer Schwefelsäure in der Produktion der TiO<sub>2</sub>-Pigmente. Gleichzeitig wird die Säureneutralisation mit Kalk vermieden, welche bei bestimmten ungünstigen Bedingungen zur Erzeugung von großen Abfallmengen an rotem Gips führen kann.

#### Medienübergreifende Effekte

Eine große Energiemenge wird (siehe Tabelle 3.54 oben) für die Konzentration der Gebrauchs Schwefelsäure benötigt (von ca. 20 % bis ca. 70 – 80 %). Je mehr Zusatzenergie verwendet wird, desto höher sind die CO<sub>2</sub>-, SO<sub>2</sub>- und NO<sub>x</sub>-Emissionen und der Staubanfall aus ihrer Erzeugung.

#### Betriebsdaten

Daten für die wässrigen Emissionen sowohl für die Säurerückgewinnung und die -Neutralisation sind in Tabelle 3.47 angegeben. Siehe auch Abschnitte 3.3.4.5 und 3.3.4.7 und siehe Tabelle 3.54 und Tabelle 3.55 oben.

Am charakteristischsten für diese Technik sind jedoch die Daten der deutschen TiO<sub>2</sub>-Hersteller, da alle die Methode der Säurerückführung einsetzen. Gemäß den Daten aus Deutschland sind die folgenden Angaben für spezifische Beladungen im jährlichen Durchschnitt für das Prozessabwasser aus der Filtrierung und dem Waschschriffe ermittelt worden:

• SO <sub>4</sub>	30 – 300 kg/t	Durchschnitt	122 kg/t
• Fe	0,25 – 5 kg/t	Durchschnitt	2 kg/t
• Cd	0,001 – 3 g/t	Durchschnitt	0,001023 g/t
• Hg	0,00032 – 1 g/t	Durchschnitt	0,000339 g/t
• andere Metalle	0 – 1 kg/t	Durchschnitt	1 kg/t (Maximalwert)
• suspendierte Feststoffe	1 – 5 kg/t	Durchschnitt	3 kg/t.

Auf Basis der Daten der deutschen Anlagen kann vor allem die spezifische Beladung einiger Schwermetalle in der Gruppe 'andere Metalle' folgenderweise aufgeteilt werden: Cr: <50 g/t; Pb: <30 g/t; Cu: <20 g/t; und Ni: <15 g/t hergestelltem TiO<sub>2</sub>-Pigment.

Die offizielle Überwachung einer deutschen Anlage zeigt für 2004 (Jahresdurchschnitt) Daten für die spezifische Beladung mit den Schwermetallen: Cr 36 g/t, Pb 3 g/t, Cu <8 g/t, Ni <2 g/t, Cd <0,7 g/t, Hg <0,07 g/t TiO<sub>2</sub>-Pigment produziert.

Gleichzeitig belaufen sich die Sulfatmengen im Prozessabwasser aus der Nachbehandlung auf ca.:

• SO <sub>4</sub>	80 – 110 kg/t	Durchschnitt	95 kg/t.
-------------------	---------------	--------------	----------

#### Anwendbarkeit

Im Prinzip anwendbar in allen TiO<sub>2</sub>-Anlagen nach dem Sulfat-Prozess (siehe Erläuterungen in Abschnitt 3.3.4.11).

Die Wiederverwertung der Abfallschwefelsäuren ist prinzipiell eine Option, welche die Option der Abfallschwefelsäureneutralisation gegenseitig ausschließt (siehe Abschnitt 3.3.4.11.2).

### Wirtschaftlichkeit

Wie in Tabelle 3.54 und Tabelle 3.55 oben.

### Anlass für die Umsetzung

Der Schutz der Umwelt.

### Beispielanlagen

Titandioxid-Anlagen in Leverkusen (Sulfat-Prozess), Nordenham, Uerdingen, und Duisburg, welche sich alle in Deutschland befinden.

### Referenzliteratur

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Germany, 2001], [26, EIPPCB, 2003], [48, W. Buchner et al, 1989], [21, The Council of the EU, 1992], [85, EIPPCB, 2004-2005].

## **3.3.4.11.2 Abfallschwefelsäureneutralisation**

### Beschreibung

Siehe die allgemeine Beschreibung in Abschnitt 3.3.4.11 oben.

Die Verwendung von Kalk und/oder Kalkstein als Neutralisationsmittel ist eine Methode für die Behandlung der starken Säureabfälle. Dies ist mit dem Verkauf von weißem und rotem Gips als Nebenprodukt oder der Deponierung des roten Gipses verbunden. Um das Deponievolumen zu verringern, wird roter Gips auch alternativ in der Zementindustrie und im Landschaftsbau verwendet. Nur ein Standort verwendet Ammoniak als Neutralisierungsmittel. Ausgefällte Metallhydroxide werden deponiert oder als Nebenprodukt verkauft. Ammoniumsulfat wird als Nebenprodukt verkauft. Ein Verfahren für schwache Säuren ist die Optimierung der Wiederverwertung im Prozess oder die Neutralisierung durch Verwendung von gängigen und verfügbaren Neutralisierungsmitteln.

### Erzielte Umweltvorteile

Die Gesamtmenge an Abfallschwefelsäure beträgt ca. 6 – 9 Tonnen je Tonne hergestelltem TiO<sub>2</sub>. Daher hat die Säureneutralisation einen direkten positiven Einfluss auf die Umwelt.

Zeitgleich könnte die Neutralisation der Säure durch Kalk, verbunden mit der Erzeugung von großen Mengen an festem Gips, ein umweltfreundliches Verfahren werden. Dazu muss als Langzeitstrategie die maximale Verarbeitung des Gipses zum verkaufsfähigen Endprodukt wie z. B. weißen Gipsplatten und Rotgips-Bodenverbesserungsmittel angestrebt werden. Bei der Neutralisierung der Abfallsäure mit Ammoniak ist Ammoniumsulfat-Düngemittel das verkaufsfähige Endprodukt.

### Medienübergreifende Effekte

Beachtliche Mengen des Neutralisierungsmaterials (Kreide, Kalk) werden für die Herstellung des weißen und roten Gipses benötigt. Vor allem müssen beachtliche Mengen des Rotgipses deponiert werden, wenn die lokale Nachfrage als Bodenverbesserungsmittel nicht ausreicht.

Zusätzlich wird eine gewisse Energiemenge für die Produktion und den Umschlag des weißen und roten Gipses benötigt (siehe Tabelle 3.54). Die Energiemengen sind jedoch geringer, als für die Konzentrierung und Rückführung der Säure aufgewendet werden muss. Bei der Neutralisierung der Abfallschwefelsäure mit Ammoniak zu Ammoniumsulfat muss eine Langzeitmarktannahme für dieses Stickstoff-Sulfat-Düngemittel etabliert werden.

Ein anderer medienübergreifender Effekt (nur bei der Verwendung von Kreide<sup>3</sup> bei der Neutralisation) ist die Freisetzung von CO<sub>2</sub> in die Atmosphäre.

---

<sup>3</sup> Anmerkung des Übersetzers: fachlich so nicht vollständig korrekt. Anstelle „Kreide“ müsste es heißen „CaCO<sub>3</sub> in Form von Kreide oder Kalkstein“

Betriebsdaten

Siehe Tabelle 3.54 und Tabelle 3.55. Siehe auch Abschnitte 3.3.4.5 und 3.3.4.7.

Vor allem Daten für wässrige Emissionen sowohl zur Säurerückführung als auch zur Säureneutralisation sind in Tabelle 3.47 angegeben. Die folgenden Daten sind spezifische Beladungen der Prozessabwässer aus der Filtrierung und dem Waschschritt:

• SO <sub>4</sub>	30 – 730 kg/t	Durchschnitt	274 kg/t
• Fe	0 – 158 kg/t	Durchschnitt	18 kg/t
• Cd	0,001 – 3,2 g/t	Durchschnitt	0,799 g/t
• Hg	0,000 – 2,2 g/t	Durchschnitt	0,31 g/t
• andere Metalle	0,001 – 17 kg/t	Durchschnitt	3 kg/t
• suspendierte Feststoffe	0,09 – 41 kg/t	Durchschnitt	12 kg/t.

Weitere charakteristische Daten für diese Technik (aber nur für die Säureneutralisation) sind in Abschnitt 3.3.3.6 (Umweltleistung – Grimsby Works 2002) beschrieben. Vor allem wird die gesamte Sulfatmenge in 2002 mit 591 kg/t TiO<sub>2</sub> berichtet.

Die Abfallschwefelsäureneutralisation ist untrennbar mit der Erzeugung von festem Abfall verbunden. Dieses betrifft besonders die zu deponierenden Abfallmengen in Form von weißem und rotem Gips. Mit einer gut durchdachten Langzeitstrategie für die Verwendung des weißen Gipses als Nebenprodukt für die Plattenproduktion sinken die Abfälle zur Deponierung jedoch auf null (siehe Tabelle 3.49).

Wie aus Tabelle 3.49 ersichtlich ist, variiert die auf der Deponie zu entsorgenden Rotgipstonnage in 1999 im Bereich zwischen 1113 – 6918 kg/Tonne produziertem TiO<sub>2</sub>. Daten aus Abschnitt 3.3.3.6 (Umweltleistung – Grimsby Works 2002) deuten wiederum auf einen großen Fortschritt in der Verwendung des roten Gipses hin. Folglich kann bei einigen Standorten mit hoher Nachfrage für roten Gips (zur Bodenverbesserung in Mischung mit organischen Düngemitteln, Inertmaterial zur Auffüllung und zum Landschaftsbau bei alten Steinbrüchen, Deponien und kontaminierten Standorten, sowie als Nebenprodukte für die Zementindustrie) die auf der Deponie zu entsorgenden Rotgipsmenge erheblich verringert oder sogar eliminiert werden. Siehe auch Abschnitt 3.3.4.11 oben.

Anwendbarkeit

Im Prinzip anwendbar in allen Anlagen nach dem Sulfat-Prozess (siehe Erläuterung in Abschnitt 3.3.4.11). Die Neutralisation der Abfallsäure und die Säurerückgewinnung schließen sich gegenseitig aus (siehe Abschnitt 3.3.4.11.1).

Wirtschaftlichkeit

Siehe Daten in Tabelle 3.54 und Tabelle 3.55.

Anlass für die Umsetzung

Der Schutz der Umwelt.

Beispielanlagen

Titandioxid-Fabrik in Grimsby, Großbritannien.

Referenzliteratur

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Germany, 2001], [26, EIPPCB, 2003], [48, W. Buchner et al, 1989], [21, The Council of the EU, 1992], [85, EIPPCB, 2004-2005].

**3.3.4.12 Nebenprodukte für den Verkauf oder für die Wiederverwertung**Beschreibung

Eisen(II)-sulfat, Eisen(III)-sulfat, Eisenoxid und andere grünsalzzugehörige Produkte (siehe Abschnitt 7.5), sowie weißer Gips, Rotgips und aufkonzentrierte Schwefelsäure sind potentielle Nebenprodukte

bei der Herstellung von Titandioxid durch den Sulfat-Prozess. Ihre Produktion hängt überwiegend von den lokalen Märkten ab.

Üblicherweise ist die Auswahl und Entwicklung von neuen Standorten verbunden mit dem Ziel, die potenziellen Abfälle in Nebenprodukte umzuwandeln, die an den lokalen Markt angepasst sind. Die maximale Verwertung der Nebenprodukte ist so möglich. Dieses Vorgehen ist eine Langzeitstrategie, welche durchgehend in der europäischen Titandioxid-Industrie angewendet wird. Bei der Auswahl des Rückgewinnungssystems gilt folgende Hierarchie:

- Vermeidung der Abfallerzeugung verbunden mit der Erhaltung der Ressourcen
- Minderung der Abfallerzeugung
- Wiederverwertung des Abfalls (vorzugsweise innerhalb des Prozesses oder, wenn nicht möglich, dann außerhalb des Prozesses)
- Abfallentsorgung.

### Erzielte Umweltvorteile

Minimierung der Abfälle, die sonst in die Umwelt freigesetzt würden (siehe Daten in Tabelle 3.49 und Tabelle 3.50).

### Medienübergreifende Effekte

Es bestehen oft lokale Restriktionen auf den Märkten, und es kann kontraproduktiv sein, niedrigpreisige Nebenprodukte über lange Entfernungen zu transportieren.

### Betriebsdaten

Keine anderen Daten übermittelt außer den in den vorigen Abschnitten genannten. Siehe insbesondere die Daten in Abschnitt 7.5 über 'Grünsalz und verwandte Produkte' und Informationen für Weißgips in den Abschnitten 3.3.3.5.2, 3.3.3.6, 3.3.4.11.2 und Abbildung 3.6.

### Anwendbarkeit

Im Prinzip anwendbar in allen Anlagen nach dem Sulfat-Prozess.

### Wirtschaftlichkeit

Keine detaillierten Daten übermittelt.

### Anlass für die Umsetzung

Minderung der Umweltbelastung, unter anderen gefordert von der TiO<sub>2</sub>-Harmonisierungs-Richtlinie [21, The Council of the EU, 1992].

### Beispielanlagen

Die Strategie, Nebenprodukte für den Verkauf oder die Wiederverwertung herzustellen, ist (in unterschiedlichem Ausmaß) charakteristisch für alle fünfzehn EU-25 Titandioxid-Anlagen basierend auf dem Sulfat-Prozess (siehe Tabelle 3.5).

### Referenzliteratur

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Germany, 2001], [26, EIPPCB, 2003], [59, CEFIC-TDMA, 2004].

## **3.3.4.13 Energieverbrauch**

### Beschreibung

Bei der Festlegung von Techniken zur Minderung des Energieverbrauches wird im Allgemeinen eine Kombination von Anlagenkonzeption, Betrieb und Management berücksichtigt. Vor allem neue Anlagen werden mit Kraft-Wärme-Kopplung (KWK) zur Deckung des Strombedarfs betrieben [86, The Council of the EU, 2004].



Die Säurewiederverwertung benötigt ca. 11,5 GJ/Tonne  $\text{TiO}_2$  mehr Energie als die Neutralisation. Bei der Auswahl der Abwasserbehandlung ist dies jedoch nur ein Faktor in einer komplexen Entscheidungsmatrix, der beachtet werden muss.

Eine Technik, die im Hinblick auf die Energieeffizienz zu beachten ist, ist die Verwendung von Druckfiltern für den Ofeneingang. Ein Teil des wiederverwerteten Abgases im Kalzinationsschritt wird zur Energieeinsparung in der  $\text{TiO}_2$ -Industrie verwendet. Um die Abgasenergie zu verwerten, ist eine Entfernung des Staubs durch die Verwendung geeigneter Systeme wie elektrostatischer Abscheider bei hohen Temperaturen entscheidend.

Die Verwendung von Schlacke oder Schlacke-Ilmenit-Mischungen verhindert die Aufkonzentrierung des Titanylsulfats vor der Fällung. Aus Gründen der Produktqualität ist dies mit reinem Ilmenit als Rohstoff oft nicht praktikabel, da die Hydrolysebedingungen zu aggressiv für den Erhalt einer stabilen Flockungsverteilung im Niederschlag sind. Abwärme aus der Dampfkondensation wird im Prozess genutzt.

Wie oben erwähnt, wird der Gesamt-Energieverbrauch am Standort durch die Säurerückgewinnung um ca. 30 % erhöht.

#### Erzielte Umweltvorteile

Die Energieeffizienz des Prozesses ist auch ein indirektes Maß für die Umweltbelastung durch die  $\text{TiO}_2$ -Produktion. Je weniger Energie für die  $\text{TiO}_2$ -Produktion notwendig ist, desto weniger Energie wird auch in Form von Primär-Brennstoffen aufgewendet und desto geringer sind die  $\text{CO}_2$ -,  $\text{SO}_x$ -, und  $\text{NO}_x$ -Emissionen in die Atmosphäre im Verhältnis zum Energieverbrauch im Prozess.

#### Medienübergreifende Effekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

#### Betriebsdaten

Der Energieverbrauch in  $\text{TiO}_2$ -Anlagen nach dem Sulfat-Prozess (als gesamter Energieverbrauch pro Standort) variiert zwischen 23,7 – 45,3 GJ/t produziertem  $\text{TiO}_2$ , siehe Tabelle 3.39 [20, CEFIC-TDMA, 2004]. Die Werte für die deutschen Produktionsstandorte liegen zwischen 32,7 – 40,9 GJ/t produziertem  $\text{TiO}_2$  [42, UBA-Germany, 2001].

Es sei auch angemerkt, dass der berichtete Energieverbrauch bei der Säurerückführung im Bereich von 10,2 – 18,0 GJ/t  $\text{TiO}_2$  liegt, während er für die Säureneutralisation im Bereich von 0,2 – 6,5 GJ/t  $\text{TiO}_2$  ist. Der Unterschied des Energieverbrauches zwischen den durchschnittlichen Zahlen beträgt 13,8 – 2,3 = 11,5 GJ/t  $\text{TiO}_2$  produziert (siehe Abschnitt 3.3.3.2.1).

#### Anwendbarkeit

Anwendbar in allen Anlagen, die  $\text{TiO}_2$  nach dem Sulfat-Prozess herstellen.

#### Wirtschaftlichkeit

Es wurden keine detaillierten Daten übermittelt. Siehe die LCA Studie in Abschnitt 3.4.5.

#### Anlass für die Umsetzung

Verringerte Umweltbelastung und reduzierte Kosten bei der  $\text{TiO}_2$ -Herstellung.

#### Beispielanlagen

Titandioxid-Fabrik in Grimsby, Großbritannien (und die anderen vierzehn europäischen  $\text{TiO}_2$ -Anlagen basierend auf dem Sulfat-Prozess).

#### Referenzliteratur

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Germany, 2001], [26, EIPPCB, 2003], [85, EIPPCB, 2004-2005], [86, The Council of the EU, 2004], [25, D.G. Heath, 1996], [24, Tioxide Group Ltd, 1995], [73, G.V. Ellis, 1979].

## 3.4 Comparison of the chloride and sulphate processes

### 3.4.1 Introduction

Ever since the chloride process became a viable production method for the manufacture of titanium dioxide, comparisons have been made from an environmental point of view and from other standpoints. Since the beginning, both processes, and particularly the sulphate process, have undergone radical changes and improvements. These changes were initiated by the enactment of the Titanium Dioxide Harmonisation Directive [21, The Council of the EU, 1992]. More importantly, the change and improvement process has continued ever since, and this has been due to several factors, the most important of them being:

- availability of feedstocks
- introduction of certified environmental management systems such as: ISO 14001 and EMAS, which embrace the commitment to continual environmental improvement.

It is the intention in this section to qualitatively compare and contrast the two processes as they are developed now. Additional comparisons can be made by consulting the performance data in Sections 3.2.3 and 3.3.3 above, and in the process flow sheets (Figure 3.2 and Figure 3.4 above).

It is not intended to carry out a full life cycle assessment of the two processes but reference will be made to such studies where appropriate (see Section 3.4.5 below).

### 3.4.2 Direct comparison of the chloride and sulphate processes

#### 3.4.2.1 Ore import

This is a key area, which has changed since the introduction of the chloride process. Both the chloride and sulphate processes can use the same natural feedstock ilmenite (43 – 60 %  $\text{TiO}_2$ ).

However, the use of ilmenite in the chloride process requires specific know-how of how to avoid a large build-up of metal chlorides in the solids separation section and, more importantly in this context, produces large amounts of ferrous chloride, which are difficult to dispose of. There is also a large consumption of chlorine, which can increase the manufacturing cost of  $\text{TiO}_2$  pigment production. Currently, only some plants in the US are processing ilmenite and deep wells are used to dispose of the waste chlorides.

In Europe, because of the problems mentioned above, the original feedstock for the chloride process was natural rutile (95 – 96 %  $\text{TiO}_2$ ). However over the last 10 years, rutile has become very scarce worldwide to the extent that it is only used infrequently at present (by one site in Europe). The current replacements are:

- ‘synthetic rutile’ which is made by leaching ilmenite with dilute HCl. This leaching is carried out at the source site
- titanium slag (85 – 90 %  $\text{TiO}_2$ ) which is made by extraction of the iron from ilmenite ores in a blast furnace, followed, if necessary, by an acidic leaching of impurities like magnesia.

A crude comparison between a chloride site using slag and a sulphate site using ilmenite may conclude that the chloride process potentially generates less waste. However, because of the reasons described above, there is no difference in the amount of potential waste coming from each process using the same ore. The difference is that for the chloride process not all the waste is generated at the  $\text{TiO}_2$  manufacturing sites (see Section 3.4.5 below).

For the sulphate process, the choice remains with the selection of the ore: ilmenite against upgraded ores. The life cycle issue here is that the extracted iron is not a waste but neither is the iron sulphate

co-product ('copperas') which most modern ilmenite-based plants produce and sell for water treatment, etc. Also, it is noted that slag manufacture is energy intensive, whereas copperas manufacture is not.

The main inference here is that simplistic conclusions cannot be drawn in this area.

Other aspects of feedstock preparation are similar for both processes. In one case, the milling and drying takes place on the source site and in the other it is carried out before feedstock use.

### 3.4.2.2 Feedstock processing – digestion and chlorination

The basic purpose of this part of the process is similar. It is to liberate the titanium from the strong chemical bonds in which it is held in the feedstock. The sulphate process uses concentrated sulphuric acid at 100 to 200 °C usually reacting over a number of hours in a batch process to maximise yield. The chloride process uses chlorine passed through a fluidised bed of coke and feedstock at ~ 1000 °C.

The main gaseous emissions are CO, COS and CO<sub>2</sub> and occasionally Cl<sub>2</sub> for the chloride process and SO<sub>x</sub> and traces of H<sub>2</sub>S (if slag is the feedstock) for the sulphate process.

In modern processes, CO and COS are rendered less harmful in thermal oxidisers by conversion to CO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub>. Cl<sub>2</sub> is removed by scrubbing. Similarly SO<sub>x</sub> and H<sub>2</sub>S are substantially reduced by multistage scrubbing.

Both processes are of very high chemical efficiency and overall are exothermic. No solid waste is generated at these stages of the processes.

Both chlorine and concentrated sulphuric acid are hazardous materials, however, chlorine is recognised to require extra special care in its transport, storage and usage. This is acknowledged internationally and the chloride process is subject to the Seveso II Directive [23, The Council of the EU, 1996] for dangerous substances (chlorine and titanium tetrachloride) that require a detailed 'Safety Report' to be prepared for each site as a prerequisite for a licence to operate.

### 3.4.2.3 Feedstock processing – impurity removal

This section covers:

- solids separation, condensation and gas scrubbing and TiCl<sub>4</sub> purification for the chloride process
- reduction, clarification and crystallisation, hydrolysis filter and wash for the sulphate process.

It should be noted, that because of the radically different nature of the two processes, simple comparisons of the impurity removal in the chloride and sulphate processes are not possible. However, because the primary purpose of the analysed sections is impurity removal, they are considered under this heading.

Table 3.56 exemplifies a comparison of the impurity removal sections of the two processes.

SULPHATE	CHLORIDE
----------	----------

<p><b>REDUCTION</b> This is unique to the sulphate process using ilmenite feedstock and its purpose is to convert all the iron to the soluble ferrous form. A small amount of hydrogen is generated. Treated scrap iron is normally used and if this contains any insoluble matter it must be neutralised and removed as a waste.</p>	<p>There is no equivalent step in the chloride process.</p>
<p><b>CLARIFICATION AND SOLIDS SEPARATION</b> Most of the insoluble impurities are removed and treated at this stage together with unreacted feedstock. The product is neutralised with lime to remove residual sulphuric acid and either disposed of to land as an inert material or, if the opportunity is available, used after further treatment for land restoration in civil engineering projects. No significant atmospheric emissions result from this stage. Solid waste is generated from the impurities in the feedstocks.</p>	<p><b>SOLIDS SEPARATION</b> As with the sulphate process, most of the impurities (including iron) together with unreacted feedstock, are removed at this stage. The main difference, as compared to the sulphate process, is that it is a vapour phase desublimation rather than an aqueous process. The solids are repulped in water, neutralised with lime and landfilled or, in some cases, converted to saleable products. No significant atmospheric emissions result from this stage.</p>
<p><b>CRYSTALLISATION (ILMENITE ONLY)</b> The majority of the iron is removed here to be used as a co-product as described above. This requires some energy but there are no significant air emissions.</p>	<p><b>CONDENSATION/GAS SCRUBBING</b> Tetrachloride vapour is condensed and further purified. The gas stream is passed through a thermal oxidiser and then treated in a variety of ways to produce various co-products. Heat from the thermal oxidiser may be recovered or used to maintain buoyancy in the exit gas stream to improve atmospheric dispersion.</p>
<p><b>HYDROLYSIS</b> The purified titanyl sulphate solution is hydrolysed under controlled conditions by seeding and boiling to produce hydrated titanium oxide ('pulp'). Some energy is used as steam.</p>	<p>There is no equivalent step in the chloride process</p>
<p><b>FILTER AND WASH</b> The pulp is first filtered washed and then leached to remove residual impurities. The waste acid solution is sent forward to the effluent treatment plant.</p>	<p><b>TiCl<sub>4</sub> PURIFICATION</b> The final purification of the tetrachloride is carried out by complexing vanadium with oil in the distillation column. The solid waste is returned to the main solid waste stream and the pure product is sent to storage. Steam energy is used for the distillation.</p>

**Table 3.56: Comparison of the impurity removal sections of the two processes**

#### 3.4.2.4 Raw pigment production – calcination and oxidation

Calcination produces aggregated pigment sized crystals from hydrolysed pulp and can also change the crystal habit from anatase to rutile. Oxidation is the burning of pure tetrachloride in oxygen to produce similar pigmentary sized particles, however only rutile can be produced.

Both processes are energy intensive and produce a gas stream as detailed below:

- in the sulphate process, SO<sub>x</sub>, dust and water vapour are produced from calcination. In almost all sulphate sites in Europe, the SO<sub>x</sub> is catalytically oxidised and converted to sulphuric acid, which, as with the dust, is recycled back into the process
- in the chloride process, chlorine is produced from oxidation, which is then recycled directly or indirectly back to chlorination.

Calcination is an open system operating at atmospheric pressure whereas oxidation must operate in a totally closed system, which, for direct recycling systems, operates above ambient pressure. High integrity, fully operationally reliable systems and procedures are required to prevent any significant chlorine emissions.

### 3.4.2.5 Raw pigment preparation for finishing

From here on the techniques used in the sulphate and chloride processes are similar, if not the same.

In the sulphate process, calciner discharge is cooled in a conventional open rotary cooler, which allows re-use of the heat, whereas in the chloride process, oxidation reactor discharge requires a closed purpose built cooler to ensure no loss of chlorine. In the chloride process, the reactor discharge is separated from the chlorine by high integrity bag filters.

In the sulphate process, calciner discharge normally needs dry and wet milling to break down large aggregates. This is not required in the chloride process for reactor discharge, but degassing and removal of residual chlorine is necessary. Both products are usually wet milled as well.

### 3.4.2.6 Finishing

The finishing stage is identical for both processes as described in Section 3.3.2.9 above.

### 3.4.2.7 Effluent treatment

As is described earlier, the sulphate process liquid effluent is treated in a number of different ways to reduce the environmental impact of that effluent.

For the sulphate process iron salts are extracted for commercial use (reference can be made to Section 7.5 on 'Copperas and related products'), sulphuric acid is reconcentrated for re-use, filter salts are roasted to recover the sulphur values and, where possible, the cinder is used commercially. Alternatively, the effluent is neutralised in a stepwise process producing firstly 'white gypsum' for use in plasterboard manufacture, or in the cement industry, etc. followed by 'red gypsum' (an iron hydroxide calcium sulphate mix), which is used in clay soil treatment and land recovery.

Liquid effluent in the chloride process requires a similar treatment (however on a smaller scale than that of the sulphate process). On the other hand, the liquid effluent, resulting from the upstream production of synthetic rutile from ilmenite, is treated similarly to the sulphate process effluent. Red gypsum is one of the by-products.

In the chloride process route, the main recycling operation is that used for recycling the chlorine gas. Sophisticated high integrity systems are required for safe containment of the chlorine and  $\text{TiCl}_4$ , CO, COS. These usually include the ability to liquefy, store and evaporate both chlorine and tetrachloride. Such systems use energy and sub-zero cooling. Carbon monoxide and carbonyl sulphide are invisible toxic gases that require special precautions for safety reasons.

### 3.4.2.8 Energy

Using the LCA approach (Section 3.4.5) takes account of the environmental effects from the beneficiation process used for the production of feedstock for the chloride process.

The key issue relating to energy usage in  $\text{TiO}_2$  production is the emission of greenhouse gases, mainly carbon dioxide. If the coke consumption in chlorination used as a reducing agent is included, the contribution to the emissions of greenhouse gases for both processes are similar.

### 3.4.2.9 Water

The sulphate process consumes significantly more water than the chloride process primarily because washing is the only means of removing residual impurities from the hydrolysed TiO<sub>2</sub> pulp.

### 3.4.3 Direct comparison – abatement of a titanium dioxide plant

#### 3.4.3.1 Sulphate process route

The sulphate process produces large quantities of waste material including metallic sulphates. The conversion of these materials into useful saleable by-products, leads to the minimisation of the releases to the environment. Therefore, techniques available for the sulphate process route include:

- conversion of ferrous sulphate (raw copperas) to the family of ferrum products used for many applications, including water treatment (see Section 7.5)
- conversion of spent sulphuric acid to white gypsum (for wall boarding) or red gypsum (for agricultural land improvement)
- recycling of dilute acid produced by removal of SO<sub>2</sub> from calciner off-gases.

The sulphate process also produces weak acid, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> and particulates. In this respect, techniques available for the sulphate route include:

- abatement for SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> and particulates, arising from fuel firing and calcining, as well as removal of particulates from waste gases
- subsequent recovery of the SO<sub>2</sub> generated by the roasting of metal sulphates to make sulphuric acid via the contact process
- recycling the metal oxides produced by roasting to the steel industry
- concentration or regeneration of the spent sulphuric acid for recycling or sale.

#### 3.4.3.2 Chloride process route

Tail-gases from the chlorination stage of the process contain carbon monoxide, carbon dioxide with some hydrogen chloride and chlorine ‘slip’ from the reaction. Conventional two-stage scrubbing techniques, first with demineralised water to remove the hydrogen chloride and then caustic solution to remove chlorine, are techniques available for the chloride process route. All other vents are typically scrubbed with a solution of caustic soda to remove chlorine and make sodium hypochlorite.

The carbon monoxide generated by oxidation of the coke bed of the chlorinator, requires the thermal conversion of the CO in the tail-gas to CO<sub>2</sub>.

It is also practicable to convert metallic chlorides in the waste material to the more inert oxide form, which will have a reduced environmental impact and may have values as a co-product.

### 3.4.4 Conclusions

This comparison indicates there is a great deal of environmental equivalence between modern chloride and sulphate processes that currently operate in Europe. There are obviously detailed differences, which are hard to directly compare. Refer also to BAT Section 3.5 below.

These conclusions are supported by a Life Cycle Assessment study that was carried out by Tioxide in the mid 1990s [24, Tioxide Group Ltd, 1995]. In the LCA study [25, D.G. Heath, 1996] thirteen titanium dioxide production processes and feedstock options were looked at in detail and four of them, two chloride and two sulphate processes, had very similar overall environmental impacts (refer to Section 3.4.5 below).

### 3.4.5 Life Cycle Assessment in the titanium dioxide industry

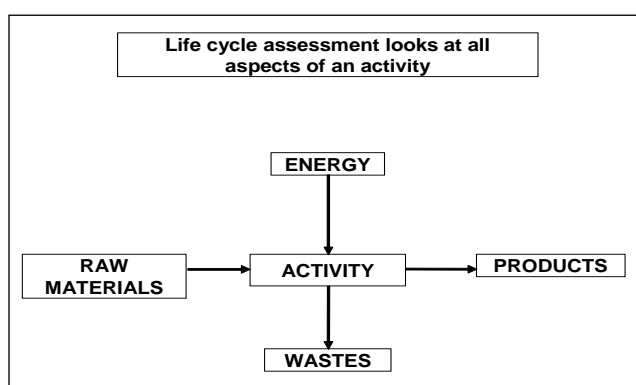
For many years now, the issue of true environmental comparability of the chloride and sulphate processes has been an important topic in the TiO<sub>2</sub> industry, especially when considering feedstocks,

overall energy consumption and their associated emissions. It was, therefore, reasonable to include the relevant sections of the LCA study, carried out in 1995 in this document [20, CEFIC-TDMA, 2004].

The purpose of the Life Cycle Assessment (LCA) study was to compare six realistic process options for making titanium dioxide. These are listed in Table 3.60.

Tioxide Group Ltd (now Huntsman Tioxide) has developed LCA since 1990. The study modelled the whole production chain: ore – product – waste. For the  $\text{TiO}_2$  pigment, the study boundary was the factory gate. The LCA study focused on comparing typical process options and was modelled as far as comparing emissions, with limitations, however, as actual environmental impacts were not modelled. The study was based on well defined system boundaries and functional units, as well as on reliable and available data, with data gathering and an inventory linked to the real world. A commercial programme, which was peer reviewed, was used in the study.

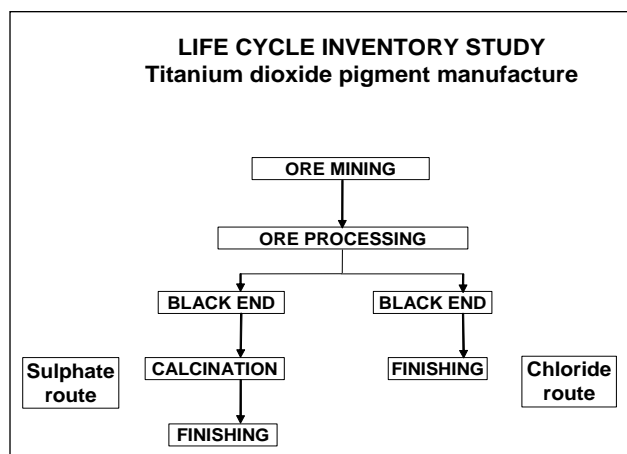
An integrated approach, adopted in the LCA study to the manufacture of  $\text{TiO}_2$ , is illustrated in Figure 3.10.



**Figure 3.10: Integrated approach in the LCA study on  $\text{TiO}_2$  manufacture**  
[20, CEFIC-TDMA, 2004]

The LCA study examined all key inputs and outputs in  $\text{TiO}_2$  manufacture, including raw materials, products, utilities and wastes, covering the whole chain of mass/energy balance.

Major assumptions of the LCA inventory study are illustrated in Figure 3.11. Even though the operations of the mining and upgrading of titanium ores were outside the control of Tioxide Group Ltd, emissions relating to these operations and to the transport of ores to the  $\text{TiO}_2$  pigment production sites were included in the study. The  $\text{TiO}_2$  pigment calcination step was excluded from the chloride route options (as it is not necessary in the chloride process). Finishing operations were assumed to be the same for all examined options, as they are similar in both process routes.



**Figure 3.11: Assumptions of the LCA inventory study on  $\text{TiO}_2$  manufacture**

[20, CEFIC-TDMA, 2004]

Mineral feedstock options analysed in the LCA study are presented in Table 3.57.

MINERAL FEEDSTOCK OPTIONS	
<u>Ilmenite and rutile</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>beach deposits, mined in Australia, India, etc.</li> <li>physical separation to concentrate required minerals</li> </ul>	<u>Slag and synthetic rutile</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>slag                             <ul style="list-style-type: none"> <li>canadian massive ilmenite</li> <li>smelted to remove Fe, which is sold</li> </ul> </li> <li>synthetic Rutile                             <ul style="list-style-type: none"> <li>Australian ilmenite</li> <li>roasted and leached to remove Fe, which is neutralised and disposed of to land</li> </ul> </li> </ul>

**Table 3.57: Mineral feedstock options analysed in the LCA study**  
[20, CEFIC-TDMA, 2004]

The analysed sulphate route process options given in Table 3.58 were based on real situations within the Huntsman Tiioxide Group.

	Calais	Huelva	Grimsby	Scarlino	Umbogintwini	Teluk Kalung
Ilmenite		X	X			X
Slag	X			X	X	
Make acid on site	X		X			
Purchase acid		X		X	X	X
Reconcentrate waste acid	X	X				
Neutralise waste acid			X	X	X	X

**Table 3.58: The sulphate process options considered in the LCA study**  
[20, CEFIC-TDMA, 2004]

Other assumptions of the LCA study are given in Table 3.59.

OTHER ASSUMPTIONS	
<u>Location</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>hypothetical plant in north east of UK</li> <li>eliminates transport variables when comparing process options.</li> </ul>	<u>Electricity generation</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>based on UK generation mix of coal/oil/gas/nuclear</li> <li>implications for SOX emissions.</li> </ul> <u>Finishing plant</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>common model for all scenarios.</li> </ul>

**Table 3.59: Other assumptions of the LCA study on TiO<sub>2</sub> manufacture**  
[20, CEFIC-TDMA, 2004]

Thirteen titanium dioxide production options and different feedstocks were considered in the LCA study, however, the six most typical ones discussed here are listed in Table 3.60. Options A, B, C, and D relate to the sulphate route, while E and F to the chloride route. In the case of sulphate plants, sulphuric acid was assumed to be made locally which gives a steam benefit (this is now not the case). Option A is where sulphate plants were in the mid 1980s – and was treated as a baseline. Option B, D, E and F all meet the minimum environmental performance standards of The TiO<sub>2</sub> Harmonisation Directive 92/112/EEC [21, The Council of the EU, 1992]. Option C is where sulphate plants can be when driven by tighter local regulations that have already been achieved in Italy, Spain and Malaysia.

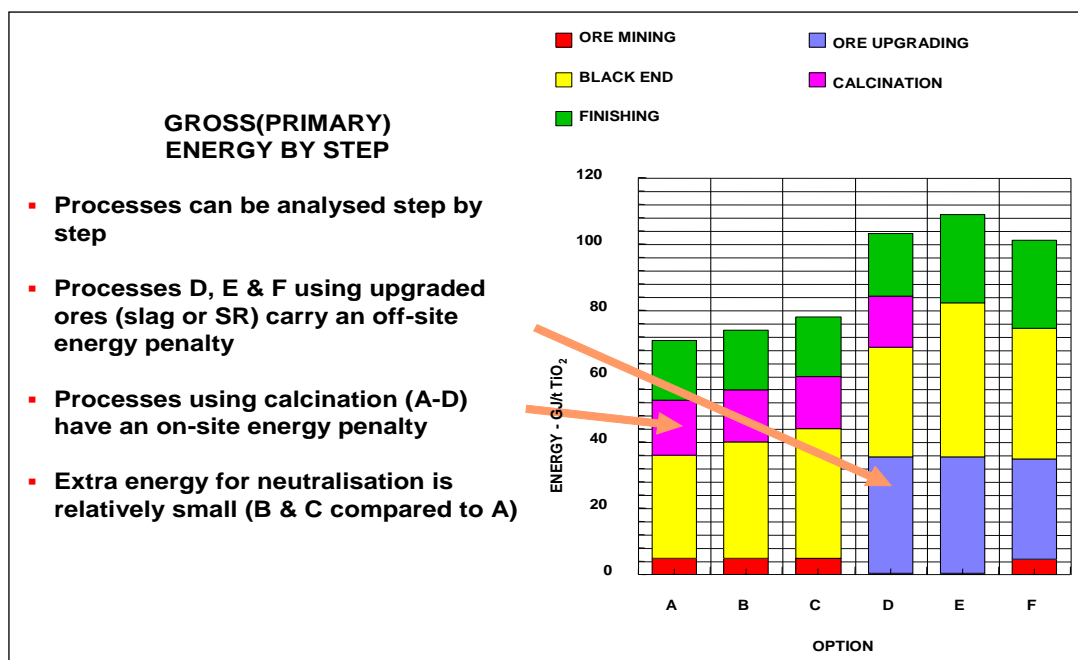
Key	Feedstock	Process	Waste treatment
A	Ilmenite	Sulphate	None
B	Ilmenite	Sulphate	EU standard neutralisation (800 kg SO <sub>4</sub> /t TiO <sub>2</sub> )
C	Ilmenite	Sulphate	Full neutralisation (300 kgSO <sub>4</sub> /t TiO <sub>2</sub> )



D	Slag	Sulphate	EU std. acid reconcentration (800 kg SO <sub>4</sub> /t TiO <sub>2</sub> )
E	Slag	Chloride	EU standard neutralisation (450 kgCl/t TiO <sub>2</sub> )
F	Synthetic rutile	Chloride	EU standard neutralisation (228 kgCl/t TiO <sub>2</sub> )

**Table 3.60: Feedstock process environment options discussed in the LCA study [20, CEFIC-TDMA, 2004]**

Gross primary energy demand for the manufacture of the TiO<sub>2</sub> pigment step by step in six examined options is illustrated in Figure 3.12.



**Figure 3.12: Gross primary energy demand for the manufacture of the TiO<sub>2</sub> pigment step by step [20, CEFIC-TDMA, 2004]**

Figure 3.12 shows that the overall energy usages for the chloride process (options E and F) have the highest overall energy usage, and even though sulphate plants using the calcination stage pay an energy penalty, the ore upgrading energy penalty is even higher.

More pigment finishing energy for the chloride process (options E and F) was required in the past as there was no sulphuric acid plant, and therefore, more energy was needed for steam generation (this is now not the case).

Energy consumptions in the preparation of raw materials are included in the totals. Where the preparation involves the production of more than one useful material (as is the case with slag), the environmental burden is shared between the materials in proportion to their perceived commercial value and the unit quantities produced. As far as CO<sub>2</sub> emissions are concerned, they follow the total primary energy usage (with a slight increase for current sulphate plants where sulphuric acid production has ceased).

It should be noted, however, that there have also been changes in the patterns of energy usage in the UK since 1995, which are connected with:

- a switch from LPG and fuel oil to natural gas
- a change to integrated gas fired CHP plants.

As illustrated in Figure 3.13 below, emissions of sulphur oxides ( $\text{SO}_x$ ) examined in five options (from B through to F) as against baseline option A (no  $\text{SO}_x$  treatment), are lower in the sulphate route options than those in the chloride route options, because of a strong influence of the overall energy demand on  $\text{SO}_x$  emissions. Also, as assumed in the LCA study, the energy generation scenario typical for the UK – the use of coal and oil, implies higher  $\text{SO}_x$  emissions in the chloride process route options. In fact, when energy generation is excluded,  $\text{SO}_x$  emissions both from the chloride and sulphate process routes alone are very low.

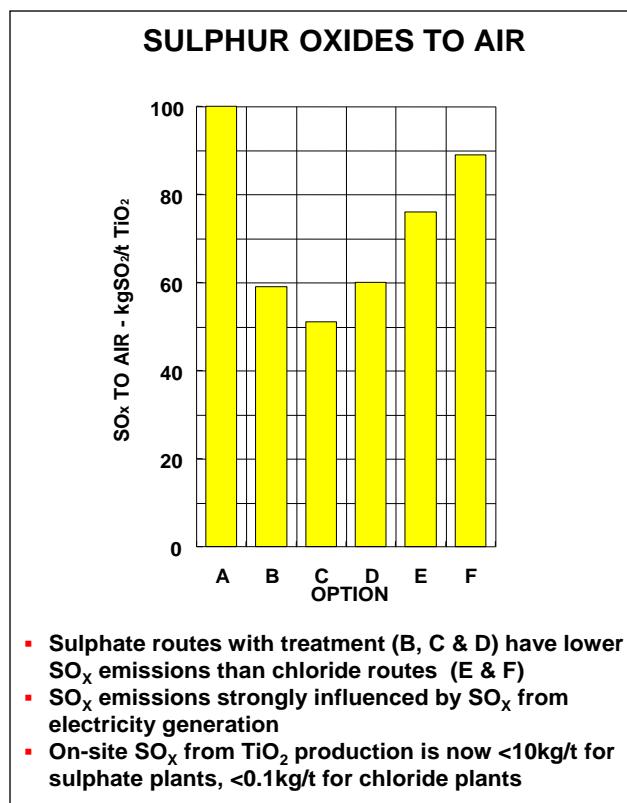
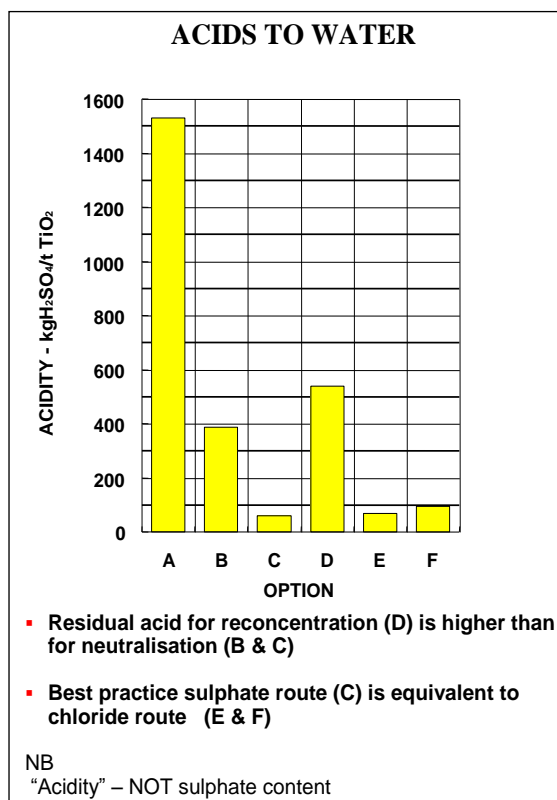


Figure 3.13: Emissions of sulphur oxides to air analysed in the LCA study [20, CEFIC-TDMA, 2004]

In particular, emissions of sulphur oxides have dropped since 1995 in the sulphate process plants because of improved scrubbing of the calcination and digestion gases, and the closure of old sulphuric acid plants (in favour of purchasing high specification smelter acid), and in general, because of the switch of energy source from fuel oil to natural gas.

As illustrated in Figure 3.14, the acidity of the waste liquid streams also fell substantially. Dramatic reduction in acid released to water can be noted in option C (comparable to the chloride process options E and F), when full neutralisation is applied. The acidity level in option D (reconcentration of weak post-hydrolytic sulphuric acid) is higher than that in option B, due to a relative mix of acid and metals in the waste streams.



**Figure 3.14: Releases of acids to water analysed in the LCA study [20, CEFIC-TDMA, 2004]**

In terms of acids released to water from the titanium dioxide plants, the major changes applied since 1995 include:

- full neutralisation of chloride plant acids
- improved neutralisation of sulphate plant wastes.

The amounts of industrial solid wastes generated in the whole chain of operations applicable to the manufacture of titanium dioxide pigments analysed in the LCA study, are illustrated in Figure 3.15.

As compared to the baseline option A (plant not equipped with a neutralisation facility), option D (sulphate process based on slag processing and reconcentration of sulphuric acid) performs best, followed by option E (chloride process based on slag processing). This is obvious, as the treatment of acid yields additional solid residues (in particular, inert gypsum). Option C (sulphate process, ilmenite, full neutralisation) is, therefore, characterised by the highest amount of solid wastes per tonne of TiO<sub>2</sub> pigment produced.

The long term strategy of the utilisation of both co-produced gypsum and copperas-related products (see Section 7.5) is therefore of great importance for reducing the amount of industrial solid wastes generated in the manufacture of titanium dioxide pigments. In option F, solids are generated, in principle, in the beneficiation process.

The changes in the generation of solid wastes since 1995 are attributable in particular to:

- increased sales of white gypsum (gypsum plaster industry)
- use of red gypsum as a secondary raw material (improvement of soil conditions)
- higher degree of utilisation of copperas and increased sales of iron chemicals, which means that less iron ends up as a constituent of solid wastes.

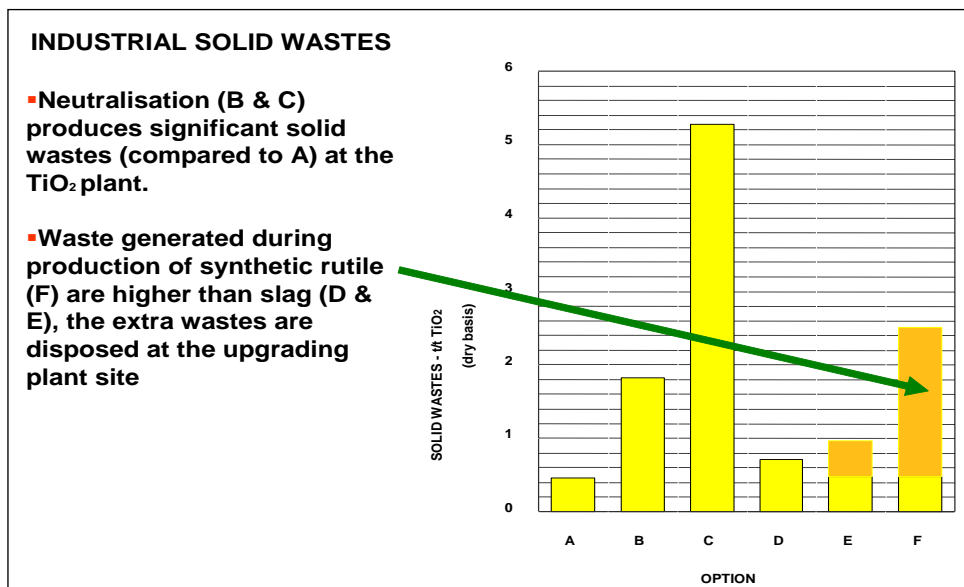


Figure 3.15: Solid wastes generated in the whole chain of operations relating to the TiO<sub>2</sub> industry [20, CEFIC-TDMA, 2004]

The LCA study helped Huntsman Tioxide to clarify environmental concerns in the titanium dioxide industry, and in particular it:

- indicated the potential impacts of process options
- suggested that there is no single ‘best’ option – in particular the long term availability of a local market for low value co-products is an important factor
- highlighted continuous improvement in performance achieved as part of an overall management system.

The LCA study allowed for ongoing evaluation of environmental concerns in the titanium dioxide industry, including new processes, raw materials, and products, as well as investments in long term co-product development.

The LCA study indicated a potential environmental impact of TiO<sub>2</sub> manufacture, while the EIA programmes quantified the actual impact of the titanium dioxide industry on the environment.

### 3.5 Beste verfügbare Technik für die Herstellung von Titandioxid

Zum Verständnis dieses Kapitels und seines Inhalts wird der Leser auf das Vorwort dieses Merkblattes verwiesen und dort insbesondere auf den fünften Abschnitt: „Zum Verständnis und Gebrauch dieses Merkblattes“. Die Techniken und assoziierten Emissions- und/oder Verbrauchswerte oder Wertebereiche, die in diesem Kapitel dargestellt werden, wurden durch ein iteratives Vorgehen ermittelt, das die folgenden Schritte umfasste:

- Identifikation der wichtigsten Umweltthemen des Produktionsbereiches einschließlich:
  - Umwelanforderungen und minimaler Umweltleistungsstandards in der EU basierend auf der TiO<sub>2</sub>-Harmonisierungs-Richtlinie, die die Titandioxid-Industrie einhalten muss
  - Umweltbelastungen außerhalb der EU durch die Aufbereitung von Titanerzen vor der Herstellung von Titandioxid
  - Vorsorge hinsichtlich der Chlorklagerung beim Chlorid-Prozess und Maßnahmen zur Verwertung der in der Hydrolysestufe anfallenden Abfallschwefelsäure im Sulfat-Prozess
  - erheblicher Energiebedarf bei beiden Prozessen, insbesondere im Sulfat-Prozess
- Prüfung der relevantesten Techniken, um diese Hauptprobleme anzugehen
- Identifizierung des besten Leistungsstandes im Umweltschutz auf der Grundlage der verfügbaren Daten in der Europäischen Union und weltweit
- Prüfung der Bedingungen, unter denen dieser Leistungsstand erreicht wurde, wie Kosten, medienübergreifende Effekte und die hauptsächlichen Beweggründe für die Anwendung der Technik
- Auswahl der Besten Verfügbaren Techniken (BVT) und der assoziierten Emissions- und/oder Verbrauchswerte für den Produktionssektor im Allgemeinen, entsprechend Artikel 2 (11) und Anhang IV der Richtlinie.

Bei jedem dieser Schritte sowie bei der Art und Weise, wie die Informationen hier dargestellt werden, spielte das durch das europäische IPPC-Büro und durch die befassete Technische Arbeitsgruppe (TAG) eingebrachte Expertenwissen eine Hauptrolle.

Auf der Basis dieser Bewertung werden in diesem Kapitel Techniken und soweit möglich Emissions- und Verbrauchswerte, die sich mit der Anwendung der Besten Verfügbaren Techniken verbinden, dargestellt. Sie werden für den gesamten Produktionssektor insgesamt als angemessen betrachtet und geben in vielen Fällen die gegenwärtige Leistung von einigen Anlagen innerhalb des Sektors wieder. Soweit Emissions- und Verbrauchswerte als „assoziiert mit den Besten Verfügbaren Techniken“ vorgestellt werden, ist dies so zu verstehen, dass diese Werte den Leistungsstand im Umweltschutz darstellen, der bei Anwendung der beschriebenen Techniken in diesem Produktionsbereich erwartet werden kann, unter Beachtung eines ausgewogenen Verhältnisses von Kosten und positiven Effekten, wie es die Definition der BVT einschließt. Sie sind jedoch weder Emissions- noch Verbrauchsgrenzwerte und sollten nicht als solche verstanden werden. In manchen Fällen mag es technisch machbar sein, bessere Emissions- und Verbrauchswerte zu erreichen, aber aufgrund der Kosten oder medienübergreifenden Erwägungen werden sie nicht für den gesamten Produktionsbereich als BVT betrachtet. Dagegen können solche Werte in spezifischeren Fällen vertretbar sein, wenn besondere Veranlassungen vorliegen.

Die mit den BVT verbundenen Emissions- und Verbrauchswerte müssen im Zusammenhang mit den gegebenenfalls angegebenen Referenzbedingungen gesehen werden (z. B. zeitliche Spanne der Mittelwertbildung).

Es muss zwischen dem oben beschriebenen Konzept der „BVT-assoziierten Werte“ und dem Terminus „erreichbarer Wert“ unterschieden werden, der an anderer Stelle in diesem Werk benutzt wird. Wenn ein Wert bei Anwendung einer bestimmten Technik oder Kombination von Techniken als „erreichbar“ bezeichnet wird, sollte dies so verstanden werden, dass zu erwarten ist, dass der Wert über einen längeren Zeitraum erreicht wird, wenn die besagten Techniken in einer gut gewarteten und gut betriebenen Anlage bzw. Prozess angewandt werden.

Soweit verfügbar, wurde die Beschreibung der Techniken im vorangegangenen Kapitel durch Angaben zu den Kosten ergänzt. Diese geben einen groben Anhaltspunkt für die Größenordnung der involvierten Kosten. Die konkreten Kosten für die Anwendung einer Technik hängen jedoch stark von der jeweiligen Situation ab, z. B. in Bezug auf Steuern, Abgaben und den technischen Gegebenheiten der betroffenen Anlage. Es ist nicht möglich, solche standortspezifischen Faktoren vollständig in diesem Werk zu berücksichtigen. Soweit keine Kostenangaben vorliegen, wird von den Erfahrungen mit den existierenden Anlagen auf die wirtschaftliche Tragbarkeit der Techniken geschlossen.

Es ist beabsichtigt, dass die allgemeinen BVT in diesem Kapitel einen Referenzpunkt bilden, an dem die aktuelle Leistung einer bestehenden Anlage oder die Planungen für eine neue Anlage gemessen wird. Auf diese Weise werden sie die Bestimmung von angemessenen „BVT-basierten“ Bedingungen für eine Anlage oder die Festlegung allgemein verbindlicher Regeln gemäß Artikel 9(8) unterstützen. Es ist vorhersehbar, dass neue Anlagen so ausgelegt werden können, dass sie die hier dargestellten allgemeinen BVT-Werte erreichen oder überbieten. Es ist ebenfalls anzunehmen, dass die bestehenden Anlagen in Abhängigkeit von der technischen und wirtschaftlichen Anwendbarkeit der Techniken im jeweiligen Einzelfall sich den allgemeinen BVT-Werten nähern oder sie übertreffen können.

Zwar geben die BVT-Merkblätter keine rechtlich bindenden Standards vor, sie liefern jedoch gemäß ihrer Bestimmung der Industrie, den Mitgliedstaaten und der Öffentlichkeit orientierende Informationen über die mit bestimmten angegebenen Techniken erreichbaren Verbrauchs- und Emissionswerte. Bei der Festlegung der angemessenen Grenzwerte ist es in jedem spezifischen Einzelfall erforderlich, die Zielsetzungen der IVU-Richtlinie und die lokalen Abwägungen in Betracht zu ziehen.

Wie bereits erwähnt, wird Titandioxid derzeit in der EU auf zwei verschiedenen Wegen hergestellt: Chlorid- und Sulfat-Prozess. Neue Anlagen in der EU werden wahrscheinlich den Chlorid-Prozess anwenden, da es neben einer höheren Rohstoff- und Energieeffizienz die Auslegung kompakter Anlagen gestattet, wodurch typischerweise geringere Instandhaltungsaufwendungen erforderlich sind.

Wenn der Chlorlagerbestand auf ein Minimum reduziert und Maßnahmen zur Minderung der Umweltrisiken beim Umgang mit Chlor- und Titantetrachlorid getroffen werden (SEVESO-II-Richtlinie) dann ist der Chloridprozess in Anbetracht der insgesamt gegebenen Umweltauswirkungen in der EU zu bevorzugen.

Unter Berücksichtigung der Lebenszyklusanalyse wird jedoch keines der beiden Verfahren als BVT ausgewählt und Schlussfolgerungen werden hier für beide Prozesse parallel beschrieben.

### **Für Titandioxid-Anlagen in der EU-25 ist folgendes BVT:**

#### **3.5.1 Der Chlorid-Prozess**

1. Nach der z.B. auf Betrachtungen der Lebenszyklusanalyse basierenden grundsätzlichen Festlegung der Rohstoffe erfolgt die Auswahl und Verwendung von natürlichem  $\text{TiO}_2$ -Erz oder synthetischer  $\text{TiO}_2$ -Einsatzstoffe mit dem  $\text{TiO}_2$ -Gehalt und Verunreinigungen (einschließlich Magnesium, Calcium, Kieselsäure, Schwermetalle) so, dass die Kosten günstig sind, die Umweltbelastung und der Energieverbrauch vermindert und nicht-erneuerbare  $\text{TiO}_2$ -Quellen effizient verwendet werden – siehe Abschnitte 3.2.2.1, 3.2.3.2 und 3.2.3.4.1.

Die Anwendung dieser BVT steht im Zusammenhang mit den Umwelteinflüssen, die noch vor der Verarbeitung in der  $\text{TiO}_2$ -Fabrik eintreten (Erzabbau und Anreicherung). Entsprechend sollten bei der Auswahl der  $\text{TiO}_2$ -Einsatzstoffe in jeden Fall ein integrierter Ansatz und ein in der Industrie bewährtes Verfahren gewählt werden, um insgesamt ein hohes Umweltschutzniveau zu erreichen – siehe Abschnitt 3.4.5.

2. Lieferungen, Transport, Annahme und Lagerung des  $\text{TiO}_2$ -Erzes müssen so bewerkstelligt werden, dass der Feuchtigkeitsgehalt unter 0,3 % bleibt, damit die Notwendigkeit der Trocknung des Erzes vor der Verarbeitung vermieden wird – siehe Abschnitt 3.2.4.1.1.
3. Auswahl und Verwendung von Koks mit niedrigem Schwefelgehalt als eine Hauptmaßnahme, um die  $\text{SO}_2$ -Emissionen während des bestimmungsgemäßen Betriebs mit einer effektiven Abgaswäsche unter 1,7 kg/t  $\text{TiO}_2$ -Pigment sicherzustellen – siehe Abschnitte 3.2.3.4.2, 3.2.3.4.7, 3.2.4.1.3 und 3.2.4.5.
4. Einhaltung eines geringen Chlorlagerbestandes entsprechend der SEVESO-II-Richtlinie – siehe Abschnitt 3.2.4.1.4.
5. Sicherstellung des kontinuierlichen Chlorierungsbetriebs mit optimalem Wirbelbett, um eine hohe Umsatzrate des  $\text{TiO}_2$ -Inhaltes im Erz zu erreichen und Chlorverluste, eine Verschleppung von unreaagiertem Erz und Koks sowie das Entstehen von Anbackungen in den Reaktoren zu vermeiden. – siehe Abschnitt 3.2.4.2.
6. Auslegung und Betrieb der Chlorierungseinheit für eine einfache und schnelle Instandhaltung bei Betriebsstörungen zur Verminderung ungeplanter Ausfallzeiten sowie zur Vermeidung unkontrollierter Emissionen - siehe Abschnitt 3.2.4.2.

Mögliche Maßnahmen beinhalten: Kühlung der Außenfläche des Chlorierungsreaktors verbunden mit einem Temperaturüberwachungssystem der Chlorierungsreaktoren, Ersatzchlorierungsreaktor(en) als Reserve und ein Instandhaltungssystem, welches einen schnellen Wechsel zwischen dem herunterzufahrenden Chlorierungsreaktors und einem Standby- Chlorierungsreaktors ermöglicht.

7. Fremdmetalchloride aus dem Erz müssen adäquat behandelt werden um Eisenchlorid( $\text{FeCl}_2$ ) zurückzugewinnen. Dieses muss in Qualität und Menge den Marktanforderungen genügen. – siehe Abschnitte 3.2.4.3 und 7.4.
8. Rückgewinnung und Wiederverwendung von  $\text{HCl}$ , Natriumhypochlorid und Schwefel aus dem Abgas, im Einklang mit der Verfügbarkeit eines lokalen Marktes, der erwarteten Produktqualität und Wirtschaftlichkeit – siehe Abschnitte 3.2.4.5 und 3.2.4.11
9. Für die effiziente Oxidation von  $\text{TiCl}_4$  zu  $\text{TiO}_2$ : die Verwendung eines toluolgefeuerten oder Plasmabogenofens unter Betrachtung des Energieeinsatzes und der Verlässlichkeit der Betriebseinheit, sowie der Kosten und Vorteile der einzelnen Oxidationstechnik – siehe Abschnitt 3.2.4.7.
10. Auslegung und Betrieb der Oxidations- und Chlorierungseinheiten im Verbund mit direktem Chlorrecycling in einer Prozessschleife, um einen niedrigen Lagerbestand an  $\text{TiCl}_4$ , einen minimalen Chlorverbrauch, und niedrigen Energieverbrauch zu erreichen – siehe Abschnitt 3.2.4.9.
11. Minderung der Verschleppung von  $\text{TiO}_2$ -Staub aus dem Oxidationssystem in den Chlorrecyclingkreis durch die Verwendung von Schlauchfiltern oder Ähnliches, um die Risiken einer Störung im Chlorierer durch Bildung von Feststoffen zu mindern – siehe Abschnitt 3.2.4.8.
12. Minimierung der  $\text{TiO}_2$ -Staubemissionen und der zu entsorgenden  $\text{TiO}_2$ -Partikel aus dem Abwasser der Nachbehandlung – siehe Abschnitte 3.2.3.4.8 und 3.2.3.7. Siehe auch BVT 14 (1) und 15 (2) unten.
13. Verbesserung der Gesamt-Energieeffizienz des Chlorid-Prozesses auf einen Bereich von 17-25 GJ/t  $\text{TiO}_2$ -Pigmente (bei mit Volllast betriebenen Anlagen); der größte Anteil am Gesamtenergiebedarf entfällt auf die Nachbehandlung (10-15 GJ/t  $\text{TiO}_2$ -Pigmente). Dabei

hängt der Energiebedarf stark von den Merkmalen des jeweiligen Pigmenttyps ab. Ein zusätzlicher Energiebedarf wird bei der Nachbehandlung des Pigments nötig, wenn die Kundenspezifikation (z.B. engere Kornverteilung) dies erfordert – siehe Abschnitte 3.2.3.3.1, 3.2.3.7, 3.2.4.12, 3.3.2.9 und 3.3.3.2.1.

14. Gesamte Emissionen in Luft verbunden mit der Anwendung der BVT, sind:

1) Staub/Partikel	0,1 – 0,2 kg/t	TiO <sub>2</sub> -Pigment
2) SO <sub>2</sub>	1,3 – 1,7 kg/t	TiO <sub>2</sub> -Pigment
3) HCl	0,03 – 0,1 kg/t	TiO <sub>2</sub> -Pigment

15. Gesamte Emissionen in Gewässer verbunden mit der Anwendung der BVT, sind:

1) Salzsäure	10 – 14 kg/t	TiO <sub>2</sub> -Pigment
2) Chloride	38 – 330 kg/t	TiO <sub>2</sub> -Pigment*
3) suspendierte Feststoffe	0,5 – 2,5 kg/t	TiO <sub>2</sub> -Pigment
4) Eisenverbindungen	0,01 – 0,6 kg/t	TiO <sub>2</sub> -Pigment

(\*)Für Chloride sollten die Absorptionskapazität des aufnehmenden Gewässers und die verwendeten Rohstoffe unter lokalen Gesichtspunkten betrachtet werden.

Wegen unzureichender Daten wurden keine besonderen Techniken zur Verminderung der Emissionen von Hg, Cd, V, Zn, Cr, Pb, Ni, Cu, As, Ti und Mn identifiziert.

### 3.5.2 Der Sulfat-Prozess

1. Nach der z.B. auf Betrachtungen der Lebenszyklusanalyse und den Anlagenkapazitäten basierenden grundsätzlichen Festlegung der Rohstoffe erfolgt die Auswahl und Verwendung von TiO<sub>2</sub>-Rohstoffen mit einem so gering wie möglichen gesundheitsgefährdenden Potenzial, so dass der Einsatz von Rohstoff und Energie sowie die Erzeugung von Abfällen reduziert wird. Abhängig vom Standort der TiO<sub>2</sub>-Anlage können sowohl Schlacke als auch Ilmenit eingesetzt werden, als Einzelstoff oder als Mischung, sofern sie kostengünstig sind, eine geringe Umweltbelastung verursachen sowie Energie und andere nicht erneuerbare Ressourcen effizient nutzen. – siehe Abschnitte 3.3.2.1, 3.3.3.1.1 und 3.3.4.1.

Die Anwendung dieser BVT steht im Zusammenhang mit den Umwelteinflüssen, die noch vor der Verarbeitung in der TiO<sub>2</sub>-Anlage eintreten (Erzabbau und Anreicherung). Entsprechend sollten bei der Auswahl der TiO<sub>2</sub>-Einsatzstoffe in jeden Fall ein integrierter Ansatz und ein in der Industrie bewährtes Verfahren gewählt werden, um insgesamt ein hohes Umweltschutzniveau zu erreichen – siehe Abschnitt 3.4.5.

2. Lieferungen, Transport, Annahme und Lagerung des TiO<sub>2</sub>-Erzes müssen so bewerkstelligt werden, dass die Feuchtigkeit so gering gehalten wird, dass die Notwendigkeit der Trocknung des Erzes vor der Verarbeitung minimiert wird – siehe Abschnitt 3.3.4.2.
3. Minimierung der Staubemissionen durch Umschlag, Trocknung und Mahlen des Erzes durch Verwendung von zuverlässigen Schlauchfiltern mit geeignetem Filtertuchmaterial und Instandhaltungsroutinen zur Reduzierung der Staubverluste – siehe Abschnitte 3.3.3.3.1 und 3.3.4.2. Siehe auch BVT 18 (1) unten.
4. Mahlen von Erz auf eine optimale Größe zur Maximierung der Aufschlussausbeute – siehe Abschnitt 3.3.4.2.
5. Sowohl ein chargenweiser als auch ein kontinuierlicher Aufschluss des Erzes kann angewendet werden, wobei der kontinuierliche Aufschluss eher beim Einsatz von Ilmenit



angewendet wird und es eine Menge an Sachwissen in der Industrie zur Optimierung von Batch-Prozessen für eine maximale Effizienz gibt – siehe Abschnitt 3.3.4.3.

6. Behandlung der Aufschlussabgase zur Verringerung der Schwefelemissionen und Produktion von verwertbaren Schwefelverbindungen – siehe Abschnitte 3.3.3.3.2 und 3.3.4.10.1. Siehe auch BVT 18 (2) unten.
7. Einsatz von Eisenschrott von geeigneter Qualität zur Reduktion von Eisen(III)- zu Eisen(II)-Ionen in der Aufschlussflüssigkeit um die Kontamination der Lösung mit Schwermetallen wie Chrom oder Nickel zu vermeiden. Die Oberfläche des Schrotts muss frei von Schmutz, Öl, Schmiere und anderen Kontaminanten sein – siehe Abschnitte 3.3.2.3 und 3.3.4.4.
8. Verwendung eines Chargen- oder kontinuierlichen Systems für die Kristallisation und Trennung von Grünsalz (Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat) bei der Umsetzung ilmenitbasierter Einsatzstoffe; dadurch wird die Ausschleusung von Grünsalz aus dem Prozess für nachfolgende Anwendungen optimiert – siehe Abschnitt 3.3.4.5.
9. Einsatz eines Keimbildungssystems bei der Hydrolyse des Titanylsulfats und der  $\text{TiO}_2$ -Hydrat-Ausfällung. Eine gleichmäßige Partikelgrößenverteilung bei der Kalzinierung ist so gewährleistet – siehe Abschnitt 3.3.4.6.
10. Für die Filtration des Titandioxid-Hydrats aus der Mutterlauge („starke Säure“): Verwendung eines Systems, das die effizienteste Trennung von starker und schwacher Säure gewährleistet. Dadurch kann die maximale Menge an unverdünnter starker Säure schon vor dem Waschvorgang vom Filterkuchen abgetrennt werden. – siehe Abschnitt 3.3.4.7.
11. Minimierung der zu deponierenden Abfallmenge durch Optimierung der Produktion nutzbarer Gipsprodukte bei Neutralisation der Abfallsäuren – siehe Abschnitte 3.3.3.2.1, 3.3.4.11, 3.3.4.11.2 und 3.3.4.12.
12. Bei Aufarbeitung der gebrauchten Säuren und Wiederverwendung (intern/extern) entweder für den Titanerzschluss oder zur Herstellung von Nebenprodukten (wie Roh-Phosphorsäure, Düngemittel, Zementadditive): Minimierung des Energieverbrauchs für die Aufkonzentration der Schwefelsäure und für die Salzröstung. Bei der Aufkonzentration der Schwefelsäure wird der Fremdmittelgehalt soweit reduziert, dass ein Anstieg der Metallkonzentration im Säurekreislauf vermieden wird – siehe Abschnitte 3.3.3.2.1, 3.3.4.11, 3.3.4.11.1, 3.3.4.12 und 3.3.4.13.
13. Verwendung von Kalzinierungssystemen, welche den Energieverbrauch minimieren ohne die Qualität der  $\text{TiO}_2$ -Pigmente einzuschränken wie z. B. der Einsatz von Druckfiltern vor der Kalzinierung und die Rückführung von heißem Abgas zu den Öfen, um Energie einzusparen – siehe Abschnitte 3.3.4.7 und 3.3.4.8.
14. Für die Behandlung für das Abgas aus der Kalzinierung: Verwendung eines Systems zur Entfernung von typischen Komponenten wie Staub und  $\text{SO}_3$ -Aerosolen durch elektrostatische Fällung, während die  $\text{SO}_2$ -Komponenten des Gases katalytisch zu  $\text{SO}_3$  oxidiert und weiter zu Schwefelsäure absorbiert werden, welches dann zurückgeführt wird – siehe Abschnitte 3.3.3.3.5, 3.3.4.8 und 3.3.4.10.2. Siehe auch BVT 18 (2) unten.
15. Optimierung der Nebenproduktherstellung, auf Grünsalz basierend, zu Eisensulfaten, Eisenoxiden, Gips oder zur Aufkonzentrierung von Schwefelsäure – siehe Abschnitte 3.3.4.12.
16. Minimierung der  $\text{TiO}_2$ -Staubemissionen in Luft und Wasser aus der Nachbehandlung – siehe Abschnitte 3.3.3.3.6, 3.3.3.4 und 3.3.4.9. Siehe auch BVT 18 (1) und 19 (2) unten.

17. Verbesserung der Gesamt-Energieeffizienz im Sulfat-Prozess (im Volllastbetrieb) auf einen Bereich von 23-41 GJ/t TiO<sub>2</sub>-Pigmente; dabei ist folgende Unterscheidung zu treffen (siehe Abschnitte 3.3.3.2.1, 3.3.4.11 und 3.3.4.13) und davon:

- 1) 23 – 29 GJ/t TiO<sub>2</sub>-Pigment im Verfahren mit Schwefelsäure-Neutralisation
- 2) 33 – 41 GJ/t TiO<sub>2</sub>-Pigment im Verfahren mit Schwefelsäure-Aufkonzentration.

Da in der TiO<sub>2</sub>-Industrie in der gesamten EU Systeme zur Neutralisierung und/oder Aufkonzentration der Säure unterschiedlich kombiniert werden, sind die unter 1) und 2) genannten extremen Spannen nur als Anhaltspunkte für die Einschätzung der Gesamtenergieeffizienz des jeweiligen TiO<sub>2</sub>-Werks zu verstehen.

Auf die Endbehandlung entfällt ein großer Anteil des gesamten Energiebedarfs (im Bereich 10-15 GJ/t TiO<sub>2</sub>-Pigmente). Der Energiebedarf hängt erheblich von der Beschaffenheit des Enderzeugnisses ab. Es wird von einem erhöhten Energiebedarf bei der Nachbehandlung ausgegangen, wenn die Kundenspezifikationen eine geringere Partikelgröße des endgültigen Pigmenterzeugnisses vorsehen. Eine wirksamere Sulfatabtrennung aus den Abwässern erfordert einen höheren Energieeinsatz.

18. Gesamtemissionswerte in die Luft verbunden mit der Anwendung der BVT (für alle möglichen Konfigurationen der Titandioxid-Anlagen basierend auf dem Sulfat-Prozess), sind:

- |                     |   |
|---------------------|---|
| 1) Staub/Partikel   | 0,004 – 0,45 kg/t TiO <sub>2</sub> -Pigment<br><5 – 20 mg/Nm <sup>3</sup> |
| 2) SO <sub>2</sub>  | 1,0 – 6,0 kg/t TiO <sub>2</sub> -Pigment                                  |
| 3) NO <sub>2</sub>  | Überwachung NO <sub>x</sub> -Emissionen aus dem<br>Kalzinierer*           |
| 4) H <sub>2</sub> S | 0,003 – 0,05 kg/t TiO <sub>2</sub> -Pigment                               |

(\*)Es gibt keine Beweise, dass in der Industrie irgendwelche Primär-Maßnahmen getroffen werden. NO<sub>x</sub>-Messung kann helfen, für zukünftige Maßnahmen eine Basis zu finden.

19. Gesamtemissionswerte in Gewässer verbunden mit der Anwendung der BVT (für alle möglichen Konfigurationen der Titandioxidanlagen basierend auf dem Sulfat-Prozess), sind:

- |                           |   |
|---------------------------|---|
| 1) SO <sub>4</sub> gesamt | 100 – 550 kg/t TiO <sub>2</sub> -Pigment    |
| 2) Suspendierte Stoffe    | 1,0 – 40 kg/t TiO <sub>2</sub> -Pigment     |
| 3) Eisenverbindungen (Fe) | 0,3 – 125 kg/t TiO <sub>2</sub> -Pigment    |
| 4) Quecksilber (Hg)       | 0,32 mg – 1,5 g/t TiO <sub>2</sub> -Pigment |
| 5) Cadmium (Cd)           | 1,0 mg – 2,0 g/t TiO <sub>2</sub> -Pigment  |

Wegen unzureichender Daten wurden keine BVT-AEL für V, Zn, Cr, Pb, Ni, Cu, As, Ti und Mn identifiziert.

## 4 CARBON BLACK

### 4.1 General information

#### 4.1.1 The carbon black industry

About 65 % of the world's consumption of carbon black is used in the production of tyres and tyre products for automobiles and other vehicles. Roughly 30 % goes into other rubber products such as hose, belting, mechanical and moulded goods, footwear and other uses, with the remainder being used in plastics, printing ink, paint, paper and miscellaneous applications [13, EIPPCB, 2000].

Long term growth in carbon black consumption is expected to closely parallel that of the rubber industry at about 1 – 2 % per year [13, EIPPCB, 2000], [47, InfoMil, 2002].

This relatively low percentage – when compared to the production records of the automotive industry – is due to the fact that the service life of tyres has been continuously improving. Therefore, the growth rate of other products using carbon black is more pronounced [47, InfoMil, 2002]. Variations around this growth line will depend on the cost of energy and on environmental issues, including partial replacement of carbon black by silica to produce the 'green' tyre [13, EIPPCB, 2000].

Today, the global installed capacity is approximately eight million tonnes per year, with a worldwide demand for carbon blacks currently in the order of six million tonnes per year. This quantity is produced by more than 150 carbon black plants situated in 35 countries [47, InfoMil, 2002]. The most important regions are north America, western and eastern Europe, and Asia, while south America, Africa, and Australia are at the lower end of the scale.

As a member of the carbon family, carbon black differs from other carbon-based materials in many respects, with an important difference being that of bulk density. This property has prompted carbon black production facilities to be located as close as possible to consumers since, when compared with carbon black feedstock, the transportation costs for carbon black are considerably higher. Consequently, carbon black plants are concentrated in those parts of the world where major portions of the industry requiring this material are located.

The production capacity of carbon black (1996) by geographical regions is given in Table 4.1.

Country or region	Capacity, kt per year
North America	1815
Western Europe	1310
Eastern Europe	1545
Asia	2630
South America	480
Africa, Australia	185
Total	7965

**Table 4.1: Carbon black production capacity (1996)**  
[47, InfoMil, 2002]

Since carbon black is predominantly used in rubber products – mainly in tyres – most carbon black production facilities are located in countries that have large tyre and automotive industries.

Table 4.2 shows the carbon black capacity and number of plants in western Europe.

Country	Capacity, kt per year	Number of plants	Location
Germany	365	3	Dortmund, Hannover, Hürth-Kalscheuren

France	305	3	Berre L'etang, Lillebonne, Ambes
Italy	245	3	Ravenna, Ravenna, S. Martino di Trebate
United Kingdom	210	2	Stanlow/Ellesmere Avonmouth
Netherlands	155	2	Rozenburg Botlek – Rotterdam
Spain	120	2	Puerto de Zierbenna Santander
Sweden	40	1	Malmö
Belgium	10	1	Willebroek
Portugal	35	1	Sines
Czech Republic	75	1	Valasske-Mezirici
Hungary	70	1	Tiszaujvaros
Poland	45	2	Jaslo, Gliwice
<b>Total EU-25</b>	<b>1675</b>	<b>22</b>	
Romania	30	1	Pitesti
Croatia	40	1	Kutina
<b>Total Europe</b>	<b>1745</b>	<b>24</b>	

**Table 4.2: Carbon black production: capacity, number of plants and location in Europe [47, InfoMil, 2002]**

Following the rationalisation and concentration of the automotive and tyre industries, a consolidation of the carbon black industry occurred. The result was that of five major US based producers having worldwide activities in 1980, only two companies (company 1 and 3 in the list given in Table 4.3) survived – with the German-based company 2 shown in Table 4.3 becoming a third major producer. These three global companies, together with local producers having capacities in excess of 200 kt per year, are listed in Table 4.3.

Company name/Country*	Number of plants	Estimated capacity, kt per year	Capacity share, %
1. Company 1/US	26	1725	22
2. Company 2/Germany	15	1163	15
3. Company 3/US	12	1100	14
4. Company 4/US	3	270	4
5. Company 5/US	3	245	3
6. Company 6/Japan	3	230	3
7. Company 7/US	3	200	3
<b>Total 'Big Seven'</b>	<b>65</b>	<b>4933</b>	<b>64</b>
<b>Total 'Others'</b>	<b>88</b>	<b>3060</b>	<b>36</b>
<b>World total</b>	<b>153</b>	<b>~8000</b>	<b>100</b>

\* Plants and their capacities are included if at least 50 % of the shares are controlled by the company

**Table 4.3: Major world carbon black producers [47, InfoMil, 2002]**

Table 4.3 shows that the seven major producers listed account for 64 % of the total world capacity with the three top global producers sharing 51 % between them. The three leading companies are not only the leading manufacturers of rubber grades, but also of pigment and speciality blacks on a worldwide basis.

#### 4.1.2 Applications of carbon black

While carbon black was exclusively used as a pigment until the beginning of this century, its use as an active filler in rubber was the starting point for a new rapidly expanding application. In automobile tyre production, it was found that treads filled with carbon black had a markedly higher abrasion resistance than those filled with zinc oxide. This discovery, together with increasing use of motor vehicles, was the basis for the present importance of carbon black as a filler in rubber. Today, at least 35 different grades of carbon black are used as fillers in rubber, and about 80 grades are used in pigments or special applications [47, InfoMil, 2002]. Table 4.4 shows the fields of application of carbon black.

Rubber industry	%	Non-rubber industry	%
<b>Total rubber</b>	<b>90</b>	<b>Total non-rubber</b>	<b>10</b>
Tyres	72	Printing inks	30
Mechanical rubber goods	28	Plastics	36
		Coatings/Paints	9
<b>Total</b>	<b>100</b>	Paper	4
		Others	21
		<b>Total</b>	<b>100</b>

**Table 4.4: Breakdown of total carbon black sales according to the fields of application [47, InfoMil, 2002]**

Approximately 90 % of all carbon black sales are to the rubber industry [47, InfoMil, 2002]. However, while the major portion of carbon black is sold to the tyre industry, carbon black is also used by the automotive and the rubber industries in general as a major component in the production of mechanical rubber goods. Carbon black production is, therefore, largely dependent on developments in the automotive industry.

The remaining 10 % of carbon black sales are to the non-rubber industry. Carbon black is used by the printing industry (for pigment blacks in printing inks) and by the plastic industry. These sectors consume roughly one-third each of the total pigment black sales. A further important application, especially for the higher priced, fine particle size carbon blacks, is in the production of black coatings/paints, which accounts for approximately 9 % of production. This is followed by the paper industry, accounting for approximately 4 %. Other non-rubber areas are, for example, the manufacture of electrodes and the reduction of metal oxides. Together, these applications have a share of about 21 % of total non-rubber carbon black sales.

About 90 % of the carbon black produced is used by the rubber industry as a reinforcing filler in tyres, tubes, conveyor belts, cables, rubber profiles, and other rubber goods. Furnace blacks are predominantly used in rubber processing. Fine particle size carbon blacks (reinforcing blacks) are used for the production of rubber mixtures with high abrasion resistance (e.g. tyre treads). Coarser carbon blacks (semi-reinforcing blacks) are used in rubber mixtures requiring low heat build-up and resistance to permanent deformation during dynamic stress (e.g. carcase compounds, equipment mountings, and seals). Extremely coarse carbon blacks (non-reinforcing blacks) are incorporated into mixtures with high elasticity and good extrusion properties.

Quantitatively, the pigment blacks are substantially less important than the rubber blacks. They are used for the manufacture of printing inks, colouring plastics, fibres, lacquers, coatings, and paper. Oxidised carbon blacks are frequently used in the printing ink and coating industry. While high-colour gas blacks are still predominant in lacquers and coatings, furnace blacks are becoming more and more important in plastics, coatings, and printing inks. Besides their two main uses as reinforcing fillers and pigments, small amounts of carbon blacks are used by the electrical industry to manufacture dry cells, electrodes, and carbon brushes. Special blacks are used to give plastics antistatic or electrical conduction properties. Another application is the UV stabilisation of polyolefins.

## 4.2 Applied processes and techniques

### 4.2.1 Introduction

The term 'carbon black' is used for a group of well-defined, industrially manufactured products, which are produced under carefully controlled conditions. The physico-chemical properties of each grade of carbon black are kept within narrow specifications. Carbon black is a form of highly dispersed elemental carbon with extremely small particles. Depending on the raw materials and production processes, carbon black also contains chemically bound hydrogen, oxygen, nitrogen, and sulphur.

Due to its excellent pigmentation properties, especially its light stability and universal insolubility, carbon black has been used as a black pigment since early times. It was produced for this purpose by burning oils, fats, or resinous materials (see Section 4.2.2). The flame was either quenched on a cool surface 'impingement black', or cooled in special stacks 'lamp black' where the carbon black was deposited. Today, both methods are still used in the various production processes of carbon black (see Section 4.2.3).

The 'channel black process', a process for making impingement blacks using natural gas as a raw material, has been used in the United States since the end of the 19th century. This process has now been abandoned because of economic and environmental considerations. A similar process for the production of impingement blacks, the 'gas black process', is still used today (see Section 4.2.3.2).

The increasing demand for carbon black led to new production processes. The most important process today is the 'furnace black process' (see Section 4.2.3.1). Developed in the United States in the 1930s and substantially improved in the 1950s, it is a continuous process, which allows the production of a variety of carbon black grades under carefully controlled conditions. Nearly all rubber grades and a significant part of pigment-grade carbon blacks are now manufactured by the furnace black process. Nevertheless, other processes, such as 'gas black', 'lamp black', 'thermal black', and 'acetylene black' processes, are still used for the production of specialities. These processes are further elaborated in Sections 4.2.3.2 to 4.2.3.5.

The following sections detail the sequence of carbon black production, beginning with the commonly used raw materials (Section 4.2.2); the various production processes (Section 4.2.3); and the oxidative after-treatment process (Section 4.2.4), which is common to all production processes.

### 4.2.2 Raw materials

Mixtures of gaseous or liquid hydrocarbons, which can be vaporised, represent the raw materials preferable for the industrial production of carbon black. Since aliphatic hydrocarbons give lower yields than aromatic hydrocarbons, the latter are primarily used. Unsubstituted polynuclear compounds with 3 – 4 rings give the best yield [47, InfoMil, 2002].

The materials rich in these compounds are certain fractions of coal tar oils and petrochemical oils from petroleum refining or the production of ethylene from naphtha (aromatic concentrates and pyrolysis oils). These aromatic oils, which are mixtures of a variety of substances, are the most important feedstock today. Oil on a petrochemical basis is predominant. The aromatic portion of a typical petrochemical oil consists of 10 – 15 % monocyclic, 50 – 60 % bicyclic, 25 – 35 % tricyclic, and 5 – 10 % tetracyclic aromatics [47, InfoMil, 2002].

Important characteristics determining the quality of a feedstock are the C/H ratio as determined by elemental analysis and the Bureau of Mines Correlation Index (BMCI), which is calculated from the density and the mid-boiling point or from the density and the viscosity.

Both the C/H ratio and BMCI values give some information on the aromaticity and, therefore, the expected yield. Further characteristics are viscosity, pour point, temperature of solidification, alkali metal content (due to its influence on the carbon black structure), and sulphur content.

Natural gas, which was previously the predominant feedstock for the production of channel blacks, has lost its importance for economic reasons. However, natural gas is still the most important secondary feedstock in the furnace black process, although other gases and oils are used in some cases. The term 'secondary feedstock' is used for easier distinction between the primary feedstock as the main carbon source for the carbon black. In the rest of this chapter, a practical distinction will be made between

primary feedstock and secondary feedstock. The term ‘fuel’ will be then reserved for non-reactor related combustion processes. In several patents, recycled tail-gas, in combination with oxygen or oxygen-enriched air, has also been proposed as a secondary feedstock, but has not gained any commercial importance. Moreover, acetylene, due to its high price, is used only as a feedstock for the production of highly specialised conductivity blacks (e.g. used in dry cell batteries).

Sulphur content in the feedstock used in the production of carbon black is of key importance for the assessment of the environmental impact of the European carbon black plants [47, InfoMil, 2002]. The permitted annual average S-levels of the feedstock used in carbon black plants in Europe and the US are presented in Table 4.5.

Region	Plant(s)	S content	Commodity	Speciality
North America	1	up to 4.5 %	x	
North America	2	up to 4.5 %	x	
North America	3, 5, 7	4.00 %	x	
North America	4, 6, 9	4.00 %	x	x
North America <sup>(*)</sup>	8	4.00 %	x	
North America	10	3.70 %	x	
North America	11	3.60 %	x	
North America	12	3.50 %	x	
North America	13, 14, 15, 16, 17	3.00 %	x	
North America	18	3.00 %	x	x
North America	19	2.50 %	x	x
North America	20	2.50 %	x	
North America	21	1.80 %	x	x
Europe	a, b	3.00 %	x	
Europe	c	2.80 %	x	
Europe	d	2.50 %	x	x
Europe	e	2.50 %	x	
Europe	f	2.20 %	x	x
Europe	g, j	2.00 %	x	
Europe	h, i	2.00 %	x	x
Europe	k	1.80 %	x	
Europe	l, m	1.70 %	x	
Europe	n	1.50 %	x	
Europe	o	1.50 %	x	x
Europe	p	1.00 %	x	
Europe	q	1.00 %	x	x
Europe	r	0.80 %	x	x
Europe	s	0.70 %	x	
Europe	t	0.60 %	x	
(*) 6 % at 75 % utilisation				

**Table 4.5: Permitted S-levels of north American and European carbon black plants [47, InfoMil, 2002]**

### 4.2.3 Production processes

A summary of the most important production processes is given in Table 4.6. In general, the processes are divided into two groups: those employing incomplete or partial combustion and those based on thermal cracking (pyrolysis) [47, InfoMil, 2002]. This nomenclature is somewhat misleading insofar as the carbon black resulting from the partial combustion process is also formed by pyrolysis. The two types of processes differ in that, in the partial combustion processes, air is used to burn part of the feedstock, thus producing the energy required to carry out the pyrolysis, whereas in the thermal cracking process, heat is generated externally and introduced into the process.

Chemical process	Manufacturing process	Percentage of global production	Feedstock
------------------	-----------------------	---------------------------------	-----------

Partial combustion	Furnace black process	>95 %	Petrochemical oils, coal tar oils and natural gas
	Gas black process	<5 %	Coal tar oils
	Channel black process		Natural gas
	Lamp black process		Petrochemical/coal tar oils
Thermal cracking	Thermal black process		Natural gas, oil
	Acetylene black process		Acetylene

**Table 4.6: Manufacturing processes and feedstock used for the production of carbon black [47, InfoMil, 2002]**

The furnace black process is currently the most important production process. It accounts for more than 95 % of the total worldwide production [47, InfoMil, 2002]. The advantages of the furnace black process are its great flexibility, which allows the manufacture of various grades of carbon black, and its better economy compared to other processes. The following comparison makes this apparent: for similar grades of carbon black, the production rate of one flame is approximately 0.002 kg/h for channel black, approximately 0.2 kg/h for gas black, and approximately 2000 kg/h for a modern furnace black reactor. Some furnace black reactors have production rates of up to 5000 kg/h.

However, in spite of the more advantageous furnace black process, the production processes listed in Table 4.6 (except for the channel black process that is no longer operated) are still in use for the production of special carbon blacks which cannot be obtained via the furnace black process.

#### 4.2.3.1 Furnace black process

In the last few decades, the rapidly expanding automobile industry required increasing numbers of tyres with various characteristics. This led not only to the development of new rubber grades, but also to the development of new carbon blacks required by the increasingly refined application processes and to the development of a new and better manufacturing process, the furnace black process. Unlike the old channel black process, this process allows the production of virtually all grades of carbon black required by the rubber industry.

The furnace black process was developed in the United States in the 1920s and since then, it has been greatly refined. In the late 1930s it was developed as a truly continuous process, carried out in closed reactors, so that all inputs can be carefully controlled.

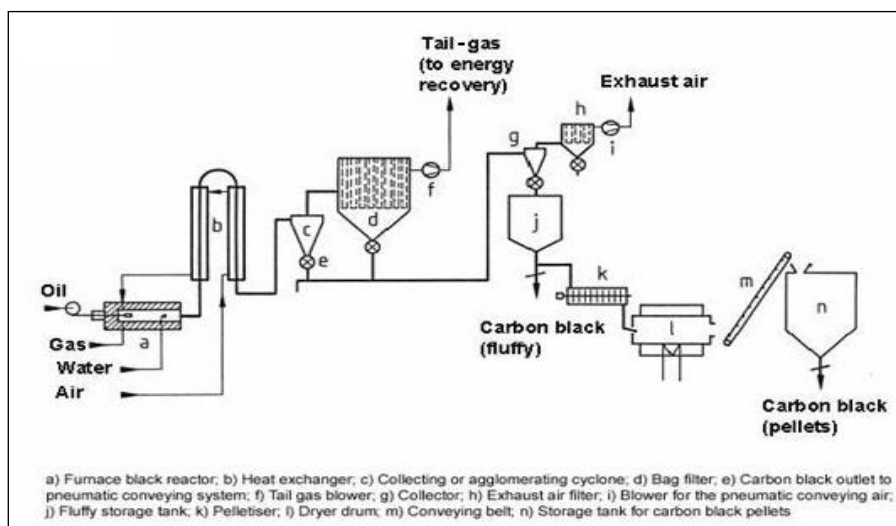
The heart of a furnace black plant is the furnace in which the carbon black is formed. The primary feedstock is injected, usually as an atomised spray, into a high temperature zone of high energy density, which is achieved by burning a secondary feedstock (natural gas or oil) with air.

The oxygen, which is in excess with respect to the secondary feedstock, is not sufficient for complete combustion of the primary feedstock, the majority of which is, therefore, pyrolysed to form carbon black at 1200 – 1900 °C.

The reaction mixture is then quenched with water and further cooled in heat exchangers, and the carbon black is collected from the tail-gas by a filter system.

Figure 4.1 shows a schematic drawing of a furnace black production plant.





**Figure 4.1: Furnace black process**  
[47, InfoMil, 2002]

The primary feedstock, preferably petrochemical or carbo-chemical heavy aromatic oils, some of which begin to crystallise near ambient temperature, is stored in open to air, vented and heated tanks equipped with circulation pumps to maintain a homogeneous mixture. The primary feedstock is pumped to the reactor via heated and/or insulated pipes to a heat exchanger, where it is heated to 150 - 250 °C to obtain a viscosity appropriate for atomisation. Various types of spraying devices are used to introduce the primary feedstock into the reaction zone.

As the carbon black structure can be influenced by the presence of alkali metal ions in the reaction zone, alkali metal salts, preferably aqueous solutions of potassium salts (e.g. potassium carbonate, hydroxide or chloride), are often added to the oil in the oil injector. Alternatively, the additives may be sprayed separately into the combustion chamber. In special cases, other additives, e.g. alkaline-earth metal compounds, which increase the specific surface area, are introduced in a similar manner.

The energy to break C-H bonds is supplied by feedstock, which provides the reaction temperature required for the specific grades. Natural gas, petrochemical oils and other gases, e.g. coke oven gas or vaporised liquid petroleum gas may be used as secondary feedstock. Depending on the type of secondary feedstock, special burners are also used to obtain fast and complete combustion. The required air is preheated in heat exchangers by the hot carbon black containing gases leaving the reactor. This saves energy and thus improves the carbon black yield. Preheated air temperatures of 500 – 700 °C are common.

The state-of-the-art carbon black plants install several production lines (or units) from the single high performance reactor to the silo for the final product, with throughputs as high as 20000 tonnes per year per line or higher. Present design optimises the quality, the yield and the operation of each plant.

The reactors of modern furnace black plants vary considerably in internal geometry, flow characteristics, and the manner in which fuel and feedstock are introduced. Nevertheless, they all have the same basic process steps in common: producing hot combustion gases in a combustion chamber, injecting the feedstock and rapidly mixing it with the combustion gases, vaporising the oil, pyrolysing it in the reaction zone, and rapidly cooling the reaction mixture in the quenching zone to temperatures of 500 – 800 °C.

All reactors have a gas-tight metal jacket. The reaction zone is coated with a ceramic inner liner, generally on an alumina base, which is stable to temperatures of approx. 1800 °C. Several quenching positions allow the effective reaction volume of the reactor to be adjusted. This allows variation of the mean residence time of the carbon black at the high reaction temperature. Typical residence times for reinforcing blacks are 10 – 100 ms.

Most furnace black reactors are arranged horizontally. Some vertical reactors are used especially for the manufacture of certain semi-reinforcing blacks.

The properties of carbon blacks depend on the ratios of primary feedstock, secondary feedstock and air, which therefore must be carefully controlled. The particle size of the carbon black generally decreases with increasing amounts of excess air relative to the amount needed for the complete combustion of the secondary feedstock. Since the excess air reacts with the primary feedstock, a greater amount of air leads to higher oil combustion rates, resulting in rising temperatures in the reaction zone. As a consequence, the nucleation velocity and the number of particles formed increase, but the mass of each particle and the total yield decrease.

The yields, which depend on the carbon black type and the type of primary feedstock, range between 40 and 65 % for some types of carbon black [47, InfoMil, 2002]. High surface area pigment blacks with markedly smaller particle size than rubber blacks give lower yields (10 - 30 %). Other parameters influencing carbon black quality are the manner in which the oil is injected, atomised, and mixed with the combustion gases, the type and amount of additives, the preheating temperature of the air and the quench position.

As long as the carbon black is in contact with the surrounding gases at the high reaction temperature, several reactions on the carbon surface occur (e.g. Boudouard reaction, water gas reaction), so that the chemical nature of the carbon black surface is modified with increasing residence time. When quenched to temperatures below 900 °C, these reactions are stopped and a certain state of surface activity is frozen. Varying the pelletising and drying conditions (see below) can also further modify carbon black surface properties.

The total mass put through a reactor can vary between 2 and 25 t/h. Although this is done at high streaming velocities (up to 800 m/s) and high temperatures (up to 1800 °C), modern high performance refractory lining can have lifetimes of two years and more. The metal reactor jackets last much longer. Because of the reducing atmosphere and the high temperatures in the reactor, the tail-gas, which consists of 30 – 50 vol-% water vapour, 30 – 50 vol-% nitrogen, and 1 - 5 vol-% carbon dioxide, also contains a certain amount of combustible gases, such as carbon monoxide and hydrogen.

Furthermore, traces of sulphur compounds ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CS}_2$  and  $\text{COS}$ ) and nitrogen compounds ( $\text{HCN}$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{NH}_3$ ) are present in these gases. The amount of these compounds depends on the composition of the feedstock and the processing conditions. The combustible gases normally include 6 – 12 vol-% carbon monoxide, 6.5 – 14 vol-% hydrogen, small amounts of methane and other hydrocarbons. The lower heating value lies between 1.7 and 3.8 MJ/m<sup>3</sup>. The gas is normally burned for environmental reasons, and a portion of its energy is used, e.g. for heating dryer drums and for the production of steam and/or electricity. At many plants, the remaining portion of the tail-gas is combusted using a flare.

Table 4.17 and Table 4.18 give an overview of the main use of the tail-gas in the different European and North American carbon black plants.

The mixture of gas and carbon black leaving the reactor is cooled to 250 – 350 °C in heat exchangers by counter-flowing combustion air and then conducted into the collecting system. Formerly, a combination of electro-flocculators and cyclones or cyclones and filters were used. Currently, simpler units are preferred. Generally, the collecting system consists of only one high performance bag filter with several chambers, which are periodically purged by counter-flowing filtered gas or by pulse-jets. Occasionally, an agglomeration cyclone is installed between the heat exchanger and the filter.

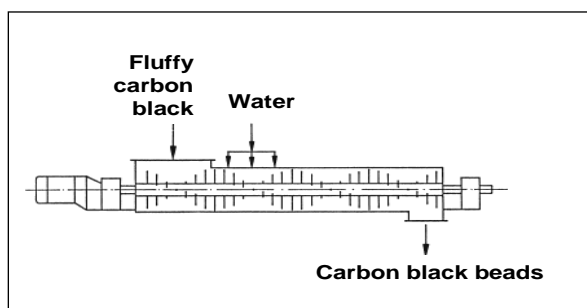
Depending on the capacity of the production unit, the filter may contain several hundred bags with a total filter area of several thousand square metres. Usual filter loads are in the order of 0.2 – 0.4 m<sup>3</sup>·m<sup>-2</sup>·min<sup>-1</sup>.

Since the filtered gas contains approx. 30 - 50 vol-% water vapour, most filters operate at temperatures above 200 °C to avoid condensation. The residual carbon black content in the filtered tail-gas is less than 100 mg/m<sup>3</sup> in western countries. The fluffy carbon black coming out of the filter is pneumatically conveyed into a first storage tank. Small amounts of solid impurities ('grit,' e.g. iron, rust, or coke particles) are either removed by magnets and classifiers or milled to an appropriate consistency.

Fluffy carbon black has an extremely low bulk density of 20 – 60 g/l. To facilitate handling and further processing by the customer, it must be compacted. Densification by ‘outgassing’ – a process by which the carbon black is passed over porous, evacuated drums – is the weakest form of compacting and allows the carbon black to retain its powdery state. This form of compacting is used for certain pigment blacks, which must retain easy dispersibility. Other pigment blacks and rubber blacks are compacted by pelletisation. Two processes are used: dry and wet pelletisation.

Dry pelletisation is a simple and energy saving method, but it does not work with all types of carbon black. It is mainly used for pigment black. Dry pelletisation is carried out in rotating drums, where the powdery carbon black rolls to form small spheres.

The wet pelletisation process is used for the majority of rubber blacks. Carbon black, water, and small amounts of additives (e.g. molasses, ligninosulphonates) are mixed in special pelletisers. They usually consist of a horizontal cylinder approx. 3 m long and 0.7 – 1 m in diameter, in the axis of which a pin shaft rotates at 300 – 750 rpm. The pelleting machine used in the wet pelletisation process is presented in Figure 4.2.

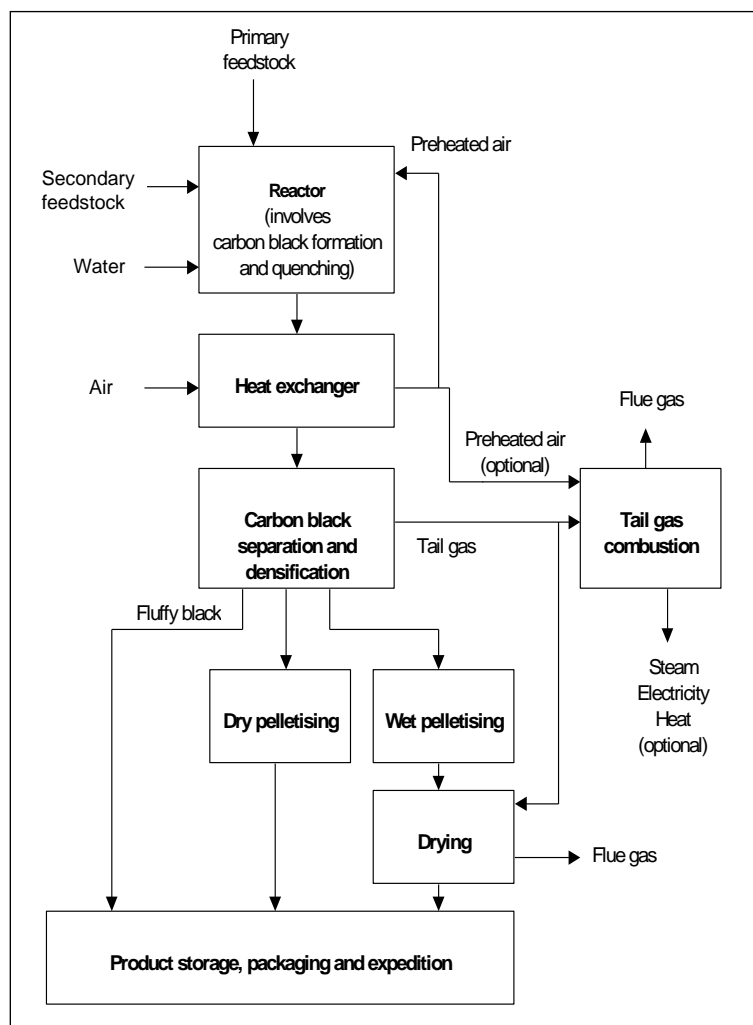


**Figure 4.2: Pelleting machine used in the wet pelletisation process**  
[47, InfoMil, 2002]

During the wet pelletisation process, the water containing the pelletising agents dissolved in it, is injected via spray nozzles. The density of the pelletised material is approx. 10 times that of the original carbon black. The pellet crush strength and some application properties in rubber can be influenced by the type and amount of the pelletising agent. The size of the pellets is approx. 1 – 2 mm. The carbon black leaving the pelletising machine contains approximately 50 wt-% water. It is dried in dryer drums by a variety of means.

The most common method is indirect heating by combusting tail-gas. Drying temperatures, generally between 150 and 250 °C, allow further modification of the carbon black properties. The dried carbon black is transported via conveyor belts and elevators to the storage tank or packing station. Bulk densities of wet-pelletised carbon blacks are between 250 and 550 g/l.

A flow diagram illustrating the complete furnace black process is shown in Figure 4.3.

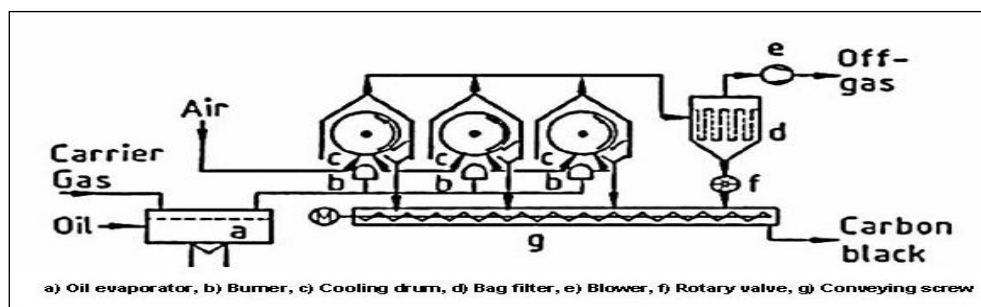


**Figure 4.3:** Example of possible configuration of the furnace black process [47, InfoMil, 2002]

#### 4.2.3.2 Channel black and gas black processes

The channel black process, which had been used in the United States since the late 1800s, was the oldest process for producing small particle size carbon blacks on an industrial scale. Originally, this process also produced the first reinforcing blacks. In 1961, world production of channel black was about 120 kt. Due to low profitability and environmental difficulties, the last production plant in the United States was closed in 1976. Natural gas was used as the feedstock. The carbon black yield was only 3 – 6 %.

The gas black process was developed in the 1930s, in Germany, where natural gas was not available in sufficient amounts. It is similar to the channel black process, but uses coal tar oils instead of natural gas. Yields and production rates are much higher with oil-based feedstock; this process is still used to manufacture high quality pigment blacks with properties comparable to those of channel blacks. The gas black process has been used on an industrial scale since 1935. In the gas black process, illustrated in Figure 4.4, the feedstock is partially vaporised.



**Figure 4.4: The gas black process**  
[47, InfoMil, 2002]

The residual oil is continuously withdrawn. The oil vapour is transported to the production apparatus by a combustible carrier gas (e.g. hydrogen, coke oven gas, or methane). Air may be added to the oil-gas mixture for the manufacture of very small particle size carbon black. Although this process is not as flexible as the furnace black process, various grades of gas black can be made by varying the relative amounts of carrier gas, oil and air. The type of burners used also influences the carbon black properties.

A gas black apparatus consists of a burner pipe approximately 5 m long, which carries 30 - 50 diffusion burners. The flames burn in contact with a water-cooled drum, where about half of the carbon black formed is deposited. This black is continuously scraped off and transported by a screw to a pneumatic conveying system. The gas black apparatus is surrounded by a steel housing open at the bottom. At the top, fans extract the off-gas into filters, which collect the carbon black suspended in the gas. Valves in the exhaust pipes can regulate the amount of air entering the apparatus. Several gas black apparatus are combined to form one production unit. One oil vaporiser feeds the whole unit. The production rate and the yield of an apparatus depend on the grade of carbon black produced. For a typical reinforcing black, the production rate is 7 - 9 kg/h and the yield is 60 %. The yield for high quality pigment blacks is considerably lower (10 - 30 %).

To remove possible impurities, the gas black is classified and then densified, pelletised, or submitted to an oxidative treatment (see Section 4.2.4). Such an increased surface oxidation improves the properties of the carbon black [47, InfoMil, 2002].

#### 4.2.3.3 Lamp black process

The lamp black process is the oldest industrial scale production process. Currently, only a few plants still produce rather coarse blacks (with a mean particle diameter of approx. 100 nm) with special properties. They are used as non-reinforcing or semi-reinforcing blacks in rubber goods and as tinting black with a low pigment separation tendency.

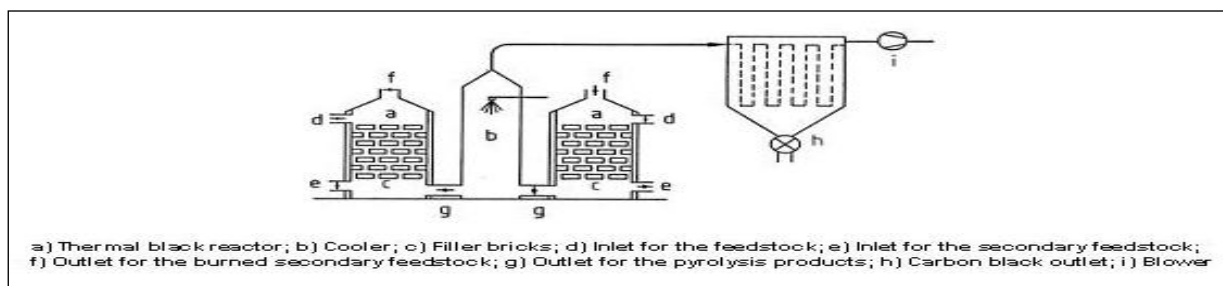
The lamp black process is only partially continuous. The feedstock – oil with a high aromatic hydrocarbon content – is burned in flat steel vessels up to 1.5 m in diameter.

The oil is continuously introduced into the vessel to keep a constant feedstock level. The off-gas containing carbon black is sucked into a conical exhaust pipe, which is coated with a ceramic inner liner and leads to the cooling and collecting system. The properties of carbon black can be influenced to some extent by variation of the distance between the vessel and the exhaust and the amount of air sucked into the apparatus. One lamp black apparatus can produce 100 kg/h carbon black. The production process must be interrupted at certain time intervals to remove residues containing coke from the vessels.

#### 4.2.3.4 Thermal black process

Some special processes for producing carbon black are based on the thermal decomposition of lower gaseous hydrocarbons or atomised petroleum oils in the absence of air. The thermal black process, which was developed in the 1930s, is still used for the production of coarse carbon blacks (non-reinforcing carbon blacks) for special applications in the rubber industry. Contrary to the processes described above, energy generation and the pyrolysis reaction are not carried out simultaneously.

A thermal black plant consists of two furnaces, which are used in alternate heating and production periods of approx. 5 min duration – see Figure 4.5 below.



**Figure 4.5: Thermal black process**  
[47, InfoMil, 2002]

Each of the cylindrical furnaces (4 m in diameter and 6 m high) contains a network of heat-resistant bricks. They are heated with natural gas or oil and air. At a temperature of approx. 1400 °C, the air is switched off and only feedstock is introduced for pyrolysis. Since this reaction is endothermic, the temperature falls. At about 900 °C, a new heating period is necessary.

The output from the furnace, carbon black and nearly pure hydrogen, are cooled by injecting water into an ascending channel. The carbon black is separated in the collecting system. Diluting the natural gas with recycled hydrogen can produce carbon blacks of lower particle size. Fine thermal blacks (FT blacks) with mean primary particle sizes of 120 – 200 nm were manufactured in this way in the past, but their production has now been discontinued. Medium thermal blacks (MT blacks) with mean particle sizes of 300 – 500 nm are still produced and are obtained by using undiluted feedstock. The yield of MT blacks is approximately 40 % with respect to the total amount of feedstock used.

Thermal blacks are used in mechanical rubber goods often based on synthetic polymers. e.g. fluoro elastomers, which are designed for specialised application. At present, thermal blacks donate specific physical properties to the end-product, e.g. resistance to compression or permanent deformation, at levels which cannot be attained using standard furnace grade.

### 4.2.3.5 Acetylene black process

Acetylene and mixtures of acetylene with light hydrocarbons are the raw materials for a process that has been used since the early 1900s. Unlike other hydrocarbons, the decomposition of acetylene is highly exothermic.

The discontinuous explosion process, which was mainly used for the production of colour blacks, is the oldest technical process. Continuous processes were later developed with production rates of up to 500 kg/h. Acetylene or gases containing acetylene are fed into a preheated, cylindrical reactor with a ceramic inner liner. Once ignited, the decomposition heat that is evolved maintains the reaction.

The carbon black is collected in settling chambers and cyclones. Approximately 95 – 99 % of the theoretical yield is obtained.

The primary particles of acetylene black have different shapes than those of other carbon blacks. Because of their relatively high price, the application of acetylene blacks is limited to special uses, e.g. in dry cells. Total worldwide production is approx. 40 kt per year.

#### 4.2.3.6 Other manufacturing processes

In a plasma, hydrocarbon vapours may be almost quantitatively decomposed into carbon and hydrogen. Many producers of carbon black have carried out research in this field. According to numerous patent specifications, this method can be used to make small particle carbon blacks with new properties. The electric arc process was the only large scale process using plasma reactions in which large quantities of carbon black were produced as a by-product of the production of acetylene. The particles of the arc carbon black resemble those of acetylene black. The mean primary particle size is approx. 35 nm. Today, this kind of carbon black is no longer used as a pigment. For information on the plasma process, refer to Section 9.4.

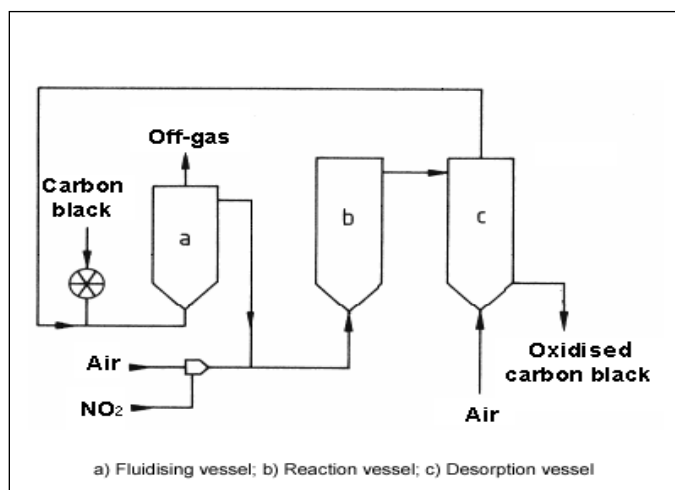
Since the price of feedstock, and thus, the profitability of the carbon black production processes, is highly dependent on the petrochemical industry, several attempts have been made to find new raw materials. Processes for obtaining carbon black directly from coal or for isolating carbon black from used tyres, for example, have been studied. None of them, however, has been of any commercial importance up until now. On the other hand, clay, milled coal, and coke have found limited use as substitutes for very coarse carbon blacks, primarily thermal blacks and some semi-reinforced blacks. The increasing use of precipitated silica in tyres and mechanical rubber goods, mostly in combination with organosilane coupling agents, which originally was indicative of an increasing search for new non-oil-based fillers, has led to new rubber properties.

#### 4.2.4 Oxidative treatment of carbon black

Oxygen containing functional groups on the surface of carbon blacks strongly influence their application properties. High contents of volatile components, i.e. high concentrations of surface oxides, decrease the vulcanisation rate and improve the flow characteristics of inks. The gloss of lacquers and coatings is increased, the colour tone is shifted from brownish to bluish, and jetness (degree of blackness) often increases. Due to the production conditions, only gas blacks (and channel blacks) are covered to a certain extent with acidic surface oxides. Furnace blacks contain only small amounts of oxygen in the form of basic surface oxides. To amend their colour properties, some pigment blacks are post-treated by oxidation on a commercial scale. Depending on the oxidising agent and the reaction conditions selected, different types of surface oxides are formed in varying quantities. The simplest method of oxidising the carbon black surface is by post-treating it with air at 350 – 700 °C (see Figure 4.6).

However, the degree of oxidation is limited. Higher contents of surface oxides and better process control are achieved with nitric acid, mixtures of NO<sub>2</sub> and air, or ozone. Also aqueous solutions such as sodium hypochlorite solutions may be used as oxidising agents. As a rule, all strongly oxidising agents may be used, either as a gas or in solution. Most surface oxidation processes of carbon black are carried out at elevated temperatures. Oxidised carbon blacks may contain up to 15 wt-% oxygen. They are strongly hydrophilic, and some of them form colloidal solutions spontaneously in water. In polar printing ink systems, and in lacquers and coatings, a better wettability and dispersibility is achieved through surface oxidation, thus reducing binder consumption.

Surface oxidation of carbon black with nitric oxide and air can be carried out industrially in a fluidised bed reactor. A suitable post-treatment unit consists of a preheating vessel, in which the carbon black is fluidised and heated, a reaction vessel to carry out the surface oxidation, and a desorption vessel, in which adsorbed nitric oxide is removed.



**Figure 4.6: Equipment for the oxidative treatment of carbon black in a fluidised bed** [47, InfoMil, 2002]

Typical reaction temperatures lie between 200 and 300 °C. Depending on the degree of oxidation, the residence time can amount to several hours. The nitric oxide acts primarily as a catalyst, the oxygen in the air being the genuine oxidising agent. Oxidation of powdery black with ozone is also carried out on a commercial scale. Another common method of surface oxidation was carried out during pelletisation. Instead of water, nitric acid was used as the pelletising agent. The surface was oxidised while the wet beads were dried at an elevated temperature.

## 4.2.5 Carbon black: physical and chemical properties

### 4.2.5.1 Physical properties

#### Morphology

The particle size according to DIN 53206 distinguishes three levels: (1) primary particles (recognisable as individual particles with physical analysis methods), (2) aggregates (assemblages of primary particles, grown or fused together in the form of chains or clusters; aggregates cannot be broken into primary particles by any dispersion process) and (3) agglomerates (loose assemblages of aggregates, held together by van der Waal forces).

### 4.2.5.2 Chemical properties

#### Chemical composition

Depending on the manufacturing process, raw material, and possible chemical post-treatment, the global chemical composition according to elemental analysis is within the limits given in the box below [47, InfoMil, 2002]:

Carbon	80.0 – 99.5 wt- %
Hydrogen	0.3 – 1.3 wt- %
Oxygen	0.5 – 15.0 wt- %
Nitrogen	0.1 – 0.7 wt- %
Sulphur	0.1 – 2 wt- %

The ash content of most furnace blacks is <1 wt-%. The ash components can result from the raw material, the salts that are injected to control the structure, and salts in the process water. The ash content of gas blacks is less than 0.02 %.

#### Oxidation behaviour



Industrial carbon blacks do not spontaneously ignite when stored in air at 140 °C. When ignited in air, carbon black glows slowly. In contrast to coal, dust explosions are not observed under normal test conditions. However, carbon black in combination with high energy (>1 kJ) and an appropriate distribution of a carbon black dust/air mixture (lower explosion limit is 50 g/m<sup>3</sup>) can be made to explode.

## 4.3 Present consumption and emission levels – the furnace process

### 4.3.1 Introduction

For environmental aspects of the carbon black production, distinction can be made between the different carbon black processes, such as the furnace black, thermal black, channel black and the lamp black processes. However, as more than 95 % of the worldwide plants operate the furnace black process, this section only deals with the environmental aspects of the furnace black process. Section 4.3.2 describes the emissions of the furnace black process to air. Sections 4.3.3 and 4.3.4 respectively give a description of the discharges to water and production of wastes from the furnace black process. Section 4.3.5 deals with energy consumption.

### 4.3.2 Emissions to air

#### 4.3.2.1 Possible emissions to air

In the furnace black process, distinction can be made between the venting of non-combusted tail-gas, the emissions from tail-gas combustion devices (flares, boilers, incinerators), emissions from the tail-gas fired product dryers and the filter system vents. The different potential pollutants and their origin are addressed in Table 4.7.

Emission	Origin
Carbon monoxide (CO)	<ul style="list-style-type: none"> <li>product of incomplete combustion in the reactor</li> <li>product of incomplete combustion in dryers, boilers, flares, etc.</li> </ul>
Carbon dioxide (CO <sub>2</sub> )	<ul style="list-style-type: none"> <li>product of complete combustion in the reactor</li> <li>product of complete combustion in dryers, boilers, flares, etc.</li> </ul>
Oxides of sulphur (SO <sub>x</sub> )	<ul style="list-style-type: none"> <li>oxidation of feedstock sulphur compounds in the reactor</li> <li>oxidation of sulphur compounds present in the tail-gas</li> </ul>
Reduced sulphur compounds (hydrogen sulphide (H <sub>2</sub> S), carbon disulphide (CS <sub>2</sub> ), carbonyl sulphide (COS))	<ul style="list-style-type: none"> <li>decomposition and partial oxidation of feedstock sulphur compounds in the reactor</li> </ul>
Oxides of nitrogen (NO <sub>x</sub> )	<ul style="list-style-type: none"> <li>oxidation of feedstock nitrogen compounds in the reactor</li> <li>thermal NO<sub>x</sub> from the reactor</li> <li>fuel NO<sub>x</sub> from dryers, boilers, flares, etc.</li> <li>thermal NO<sub>x</sub> from dryers, boilers, flares, etc.</li> <li>oxidative post-treatment of carbon black with NO<sub>2</sub> or HNO<sub>3</sub></li> </ul>
Other nitrogen compounds (hydrogen cyanide (HCN), ammonia (NH <sub>3</sub> ))	<ul style="list-style-type: none"> <li>decomposition of feedstock nitrogen compounds in the reactor</li> </ul>
Volatile organic compounds (VOC) (e.g. methane, acetylene, ethylene)	<ul style="list-style-type: none"> <li>incomplete decomposition of feedstock in the reactor</li> </ul>
Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH)	<ul style="list-style-type: none"> <li>incomplete decomposition of feedstock</li> </ul>
Particulate matter (e.g. carbon black dust)	<ul style="list-style-type: none"> <li>slip through filter system behind reactor</li> <li>slip through dedusting filter systems, e.g. behind dryer</li> <li>slip through thermal combustor (e.g. boiler, flare)</li> <li>fugitive emissions due to storage, transportation and packaging</li> </ul>
Heavy metals (HM)	<ul style="list-style-type: none"> <li>present as trace impurities in some feedstock.</li> </ul>

Table 4.7: Potential pollutants from the furnace black process and their origin [47, InfoMil, 2002]

#### 4.3.2.2 Tail-gas venting

An important potential source of emission to air is the ‘tail-gas’. Tail-gas comes from the reactor after product separation and is a low calorific gas with a high moisture content due to the quench water vapour. It contains hydrogen (H<sub>2</sub>), carbon oxides (CO and CO<sub>2</sub>), reduced sulphur compounds (H<sub>2</sub>S, CS<sub>2</sub> and COS), sulphur dioxide (SO<sub>2</sub>), nitrogen compounds (N<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, HCN and NH<sub>3</sub>) and volatile organic compounds, such as ethane and acetylene.

The tail-gas composition may vary considerably according to the grade of carbon black being produced and the feedstock used. An overview of tail-gas composition is given in Table 4.8 below. Organic species tend to be lower and carbon monoxide emissions tend to be higher for small particle production, corresponding with higher temperatures and the lower yields obtained. As mentioned in Section 4.2.3.1, carbon black yields can vary between 10 and 65 %, depending on the grade produced and the raw materials used. The presence of sulphur compounds in the tail-gas (sulphur oxides, hydrogen sulphide and volatile organic sulphur compounds) depend on the feedstock sulphur content.

Currently, the standard requirement for tail-gas treatment in many countries is flaring, in order to destroy the toxic and odorous components. Also, methods for recovering the energy content of the tail-gases are employed where applicable – refer to Table 4.16. For instance, tail-gas combustion is common practice in Germany [85, EIPPCB, 2004-2005]. The combustion of tail-gas generates flue-gas with different environmental characteristics. The potential emissions from tail-gas combustion are listed in Section 4.3.2.3.

Venting of uncombusted tail-gas may be allowed during emergencies, start-up and shut-down periods and during periods of grade change. Some plants are allowed to emit the tail-gases as a continuous process vent. Typical ranges of CB tail-gas composition are given in Table 4.8. These values do not reflect, however, the full range of tail-gas compositions encountered in all the carbon black facilities. Significant variations occur due to different feedstocks used and carbon black grades produced.

Compound	Minimum (vol-%, wet)	Maximum (vol-%, wet)
Moisture (H <sub>2</sub> O)	29.6	50
Nitrogen (N <sub>2</sub> )	32.7	46.2
Hydrogen (H <sub>2</sub> )	6.6	14
Carbon monoxide (CO)	6.1	11.7
Carbon dioxide (CO <sub>2</sub> )	1.5	3.9
Oxygen (O <sub>2</sub> )	0	1.85
Methane (CH <sub>4</sub> )	0.07	0.78
Acetylene (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )	0.03	0.7
	Minimum (ppmv, wet)	Maximum (ppmv, wet)
Sulphur oxides (as SO <sub>2</sub> )	5	260
Hydrogen sulphide (H <sub>2</sub> S)	63	2500
Carbonyl sulphide (COS)	3	300
Carbon disulphide (CS <sub>2</sub> )	11	800
Mercaptans (R-SH)	Traces	180
Nitrogen oxides (as NO <sub>2</sub> )	5	310
Ammonia (NH <sub>3</sub> )	42	60
Hydrogen cyanide (HCN)	130	564
Ethane/ethene (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	50	3612
Propane/other C <sub>3</sub> s		
Butane/other C <sub>4</sub> s		
Pentane/other C <sub>5</sub> s		
Hexane/other C <sub>6</sub> s		

**Table 4.8: Typical ranges of carbon black tail-gas composition**  
[47, InfoMil, 2002]

#### 4.3.2.3 Emissions from dedicated tail-gas combustion devices

Gaseous toxic and odorous emissions from the tail-gas, such as H<sub>2</sub>S, volatile organic sulphur compounds (CS<sub>2</sub>, COS), and CO, are controlled with thermal combustion, such as flares, boilers or incinerators.

Thermal combustors can achieve essentially complete oxidation of organic compounds and can oxidise sulphur compounds in the process flue-gas. Combustion efficiencies of 99.6 per cent for hydrogen sulphide and 99.8 per cent for carbon monoxide have been measured for a flare of a carbon black plant [47, InfoMil, 2002]. Particulate emissions may also be reduced by the combustion of some of the carbon black particles. However, emissions of sulphur dioxide are increased due to the oxidation of the hydrogen sulphide and the volatile organic sulphur compounds. Additionally, it is important to realise that the combustion will also increase the emissions of nitrogen oxides. In western Europe, the recovery of energy from the tail-gas in the form of heat, steam and/or electricity is common. The combustors usually treat some 70 % of the generated tail-gas. The remaining 30 % is normally used as a fuel in the dryers of the wet pelletising unit.

### 4.3.2.4 Emissions from the dryers of the wet pelletising unit

The wet pelletised carbon black is transported to a dryer (usually a rotary drum), in which the wet pellets are dried directly or indirectly, depending on the chosen system. The indirect system is most common. Tail-gas is generally used as a heat source, as it is beneficial to reduce the fossil fuel consumption. The flue-gases from an indirectly heated dryer can be combined with the evaporated water from inside the dryer into one common stack or can be sent to the atmosphere via separate stacks. Besides carbon black coming from the dryer filter system, other contaminants can be present in the stacks. These contaminants include sulphur oxides, nitrogen oxides, and the unburned portion of each of the species present in the main process vent gas (tail-gas). When carbon black is dried directly, the above-mentioned emissions are contained in the same gas stream.

### 4.3.2.5 Filter system vents

Carbon black is separated from the tail-gas in the product separation filter, consisting of a special type of bag filter. Carbon black that is not captured in this filter is entrained in the tail-gas. Normally, levels of carbon black in the tail-gas after the filter are  $<100 \text{ mg/m}^3$ . As the slip of carbon black in this filter represents a loss of product, there is a drive for the operator to keep the level as low as possible. The collected (fluffy) carbon black is pneumatically transported by air to another bag filter system, where the carbon black is separated from the transport air and subsequently fed to the pelletiser. The emissions from this filter are released into the atmosphere. Emission levels from this filter are generally  $<50 \text{ mg/Nm}^3$ .

### 4.3.2.6 Fugitive emissions

The petro and carbo-chemical feedstocks used in the carbon black industry have a low vapour pressure and the feedstock storage tanks are only a minor source of fugitive organic emissions. Fugitive emissions of carbon black (particulate matter) originate from cleaning, spills and leaks in the storage, transportation and packaging. When the operator adheres to good housekeeping practice, fugitive emissions can be insignificant.

### 4.3.2.7 Summary of emissions to air

Due to the large variety of plant configurations, feedstock compositions and product types, it is difficult to present an overview of emissions from carbon black plants that fits all plants.

Some plants operate with separate stacks for the tail-gas combustion units and for the product dryers, whereas others combine the flue-gases from these sources. An attempt to present the emissions per potential source (e.g. tail-gas combustion, dryers, filter system) was abandoned for this reason.

However, the German VDI has presented an overview in its VDI 2580 document from 1992 [47, InfoMil, 2002], which is considered to give a good indicative overview of the emissions that can be expected from

furnace black plants – see Table 4.9 below. This table is based on the assumption that all of the generated tail-gas is combusted [47, InfoMil, 2002].

Emission component	Specific emission (kg/tonne carbon black)	Emission concentration* (mg/Nm <sup>3</sup> at 10 % O <sub>2</sub> )
Particulate matter	0.2 – 0.4	10 – 30
Sulphur dioxide (as SO <sub>2</sub> )	6.5 – 22.0**	400 – 1400
Nitrogen oxides (as NO <sub>2</sub> )	6.0 – 15.0	400 – 900
Carbon monoxide	2.0 – 3.0	120 – 200
Volatile organic compounds (as total C)	up to 0.7	up to 50

\*Emission concentrations at 273.15 K, 101.3 kPa under dry conditions, standardised to 10 % O<sub>2</sub>. This oxygen percentage would be representative for a situation where all off-gases are emitted through a central stack.  
 \*\*Range corresponds to a sulphur content in the feedstock of 0.3 – 1.0 wt-%. Actual permitted sulphur feedstock levels are higher than 1 % S for most European plants and significantly higher for all north American plants (see Section 4.4.2 below).  
 Note: Benzene could also be included as an emission component [85, EIPPCB, 2004-2005]. For benzene, TA Luft specifies emission concentration of <5 mg/Nm<sup>3</sup>.

**Table 4.9: Typical emission values of furnace black plants**  
[47, InfoMil, 2002]

### 4.3.3 Emissions to water

Water is used in relation to the production process or used for non-process related utilities. The following two sections show the process related and the non-process related discharges to water.

#### 4.3.3.1 Process related water streams

In the production process, the following water streams are distinguished:

- quench water (reactor tail-gas)
- wash-water for process installations (and floors)
- scrubber water during start-up/warming up of the reactor
- water used for pelletisation
- cooling water for the reactor lining
- boiler feed-water (if present)
- cooling water for the power plant or thermal combustor.

Normally, drinking water is used for the above-mentioned process applications [47, InfoMil, 2002]. It should be noted that apart from cooling water, only the scrubbing water and the wash-water potentially lead to a water discharge. The quench water and the water used for wet pelletisation are totally evaporated in the process.

#### 4.3.3.2 Non-process related water streams

The following non-process related water streams are distinguished:

- water used in laboratories
- water used for sanitary purposes
- surface water run-off and rainwater.

These are not specific to the carbon black industry and are not dealt with in this document.

#### 4.3.3.3 Potential discharges

Some water streams can be re-used as process water for quenching the reactors gas/carbon black mixtures if it not affects product quality. Prior to being re-used for quenching, the effluent water streams are filtered. The filter residue (carbon black) could be sold as a colorant. It has been proven that – cooling water excluded – a zero discharge to water is possible for some types of carbon black plants. However, the

production of some rubber black and nearly all speciality black grades require clean quench water. Pollutants, such as minerals or salts substantially and adversely, influence the product's specific properties, and therefore, hinder the re-use of waste water [47, InfoMil, 2002]. Potential pollutants in the process water are suspended solids (mainly carbon black), chemical oxygen demand (COD), and oil. The chemical oxygen demand may be partially introduced through the water intake and is generally below 100 mg/l. Suspended solids (mainly carbon black) are normally filtered before discharge (or re-use) to levels <20 mg/l. Oil and associated compounds are only expected in significant quantities when oil spillage or leakage occurs. In some plants, part or all of the generated process streams are (after filtration) used in the process. The main pollutants in the cooling water are heat (up to 30 GJ/tonne carbon black) and cooling system conditioners. It can be concluded that the emissions to water are of minor importance for the carbon black industry.

### 4.3.4 Solid Wastes

According to European legislation, waste can be divided into hazardous and non-hazardous waste and these are described in the following two sections.

#### 4.3.4.1 Hazardous wastes

The following hazardous wastes can be distinguished [47, InfoMil, 2002]:

- spent or used oil
- oil sludge (e.g. due to the cleaning of storage tanks or leakage)
- hazardous wastes generated in the workshops, laboratories and offices.

Carbon black processes generate very little direct hazardous waste. This is mainly due to the re-use of spent oil and – if possible – oil sludge as feedstock [47, InfoMil, 2002]. Therefore, it can be concluded that in carbon black plants nearly all hazardous wastes are generated only in the workshops, laboratories or offices that support the production process. The amounts are relatively small in relation to the amounts of carbon black produced.

#### 4.3.4.2 Non-hazardous wastes

The following non-hazardous wastes can be distinguished [47, InfoMil, 2002]:

- substandard carbon black
- 'carbon black cake'
- refractory waste
- used bag filters (carbon black filter systems)
- plastic (packaging material)
- paper and cardboard (packaging material)
- wood waste (pallets)
- metals (ferrous/non-ferrous)
- demolition waste (not regularly emitted debris)
- municipal waste (canteen).

Carbon black processes generate non-hazardous waste resulting from the production of substandard carbon black. This material may be reprocessed, sold as a colorant for construction materials, sold to power plants or disposed of through combustion or landfill [47, InfoMil, 2002]. The amounts of non-hazardous wastes are relatively small in relation to the amounts of carbon black produced. Compared to carbon black production, the amount of refractory waste is about 0.02 to 0.1 % [47, InfoMil, 2002]. Nowadays, this refractory waste is pure alumina, which can be considered as non-hazardous waste. This refractory material is landfilled. From the above, it can be concluded that hazardous and non-hazardous wastes are of minor importance to the carbon black industry.

### 4.3.5 Energy consumption

It is difficult to make an accurate energy balance for the furnace black process in general, due to the following reasons:

- it is unknown exactly which part of the feedstock is converted into product carbon black
- energy recovery for internal and external use takes place in different forms (e.g. electricity and steam). Sometimes, the tail-gas is even sold as such. Nearly all carbon black plants re-use a substantial part (15 to 30 %) of the tail-gas in their dryers. However, for combustion of the rest of the tail-gas, numerous configurations of controlled thermal combustors, boilers, combined heat and power (CHP) installations [86, The Council of the EU, 2004] and/or flares are used [47, InfoMil, 2002]
- feedstock and operating conditions are changed frequently, in order to produce different carbon black grades. Therefore, the energy content of the feedstock and the flow and calorific value of the tail-gas varies. In addition, energy losses occur during start-ups and shut-downs.

Table 4.10 shows the typical total electrical energy consumption for rubber black plants (assumed yield 50 % for rubber black).

Nameplate capacity	tonnes carbon black/year	<50000	50000 - 75000	>75000
Electricity	kWh/tonne carbon black	550	480	430
	GJ/tonne carbon black	2	1.73	1.55

**Table 4.10: Typical total electrical energy consumption for rubber black plants [47, InfoMil, 2002]**

A rough energy balance for a rubber black furnace black plant is shown below in Table 4.11.

IN		OUT	
Flow	GJ/tonne CB	Flow	GJ/tonne CB
Primary feedstock (*)	57.35 – 66.6	Product (#)	33
Secondary feedstock (**)	11.1 – 14.8	Tail-gas (##)	17 – 38
Electricity	1.55 – 2.0	Other	12 – 27
(*) Based on a calorific value of 37 MJ/kg and a feedstock consumption of 1.55 – 1.80 tonne/tonne CB. (**) Based on a calorific value of 37 MJ/Nm <sup>3</sup> natural gas and a consumption of 300 – 400 Nm <sup>3</sup> /tonne CB. (#) Based on a calorific value of 33 MJ/kg CB. (##) Based on a calorific value of 1.7 – 3.8 MJ/Nm <sup>3</sup> tail-gas and a tail-gas production of approximately 10000 Nm <sup>3</sup> /tonne CB.			

**Table 4.11: Rough energy balance for a rubber black furnace plant [47, InfoMil, 2002]**

As can be seen in Table 4.11 above, the main incoming energy carriers in the furnace are: (1) the primary feedstock, (2) the secondary feedstock and (3) the electricity. The main outgoing energy flows can be categorised into: (4) product, (5) tail-gas and (6) other (e.g. heat loss through flue-gases, cooling water, radiation, etc.).

Most plants use part of the generated tail-gas for heating the dryers of the wet pelletising process. The amount of this tail-gas varies between 15 and 35 % of tail-gas production, depending on the fuel requirements of the dryer. Many plants in Western Europe exploit the remaining tail-gas for the generation of steam and (in some locations) electricity. The potential recovery from the remaining tail-gas for a combined heat and power plant (CHP) at 80 % overall efficiency is between 9 and 26 GJ/tonne CB. Part of the produced steam (and electricity) can be used at several places in the process, but in general, plants that recover the total heat content of the tail-gas are net producers of energy and would benefit from an outside consumer [47, InfoMil, 2002].

## 4.4 Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind

Dieses Kapitel beschreibt Techniken, bei denen im Allgemeinen davon auszugehen ist, dass sie - innerhalb des Rahmens dieses Dokuments - ein Potenzial besitzen, ein hohes Maß an Umweltschutz bei der Industrie zu erreichen. Dabei werden Managementsysteme, prozessintegrierte Techniken und End-of-Pipe-Maßnahmen mit eingeschlossen. Bei der Suche nach optimalen Ergebnissen gibt es zwischen diesen drei dennoch eine bestimmte Schnittmenge. Es werden sowohl Verfahren zur Vermeidung, Überwachung, Minimierung und Recycling als auch zur Wiederverwendung von Stoffen und Energie berücksichtigt. Die Techniken zur Erreichung der Ziele der IVU-Richtlinie können einzeln oder in Kombination dargestellt werden. Anhang IV der Richtlinie zählt eine Reihe allgemeiner Überlegungen auf, die bei der Bestimmung der BVT in Betracht gezogen werden müssen. Bei den Techniken in diesem Kapitel wird auf jeweils ein oder mehrere dieser Überlegungen eingegangen.

Soweit möglich, wird zur Beschreibung der Techniken eine Standardstruktur benutzt. Dies ermöglicht einen Vergleich der Techniken und eine objektive Bewertung gegenüber der in der Richtlinie enthaltenen Definition der BVT. Dieses Kapitel beinhaltet keine abschließende Liste von Techniken. Andere vorhandene oder zu entwickelnde Techniken können innerhalb des Rahmens der BVT gleichwertig sein. Im Allgemeinen wird, wie in Tabelle 4.12 dargestellt, zur Beschreibung jeder Technik eine Standardstruktur benutzt:

Art der berücksichtigten Informationen	Art der enthaltenen Informationen
Beschreibung	Technische Beschreibung der Technik
Erzielte Umweltvorteile	Wichtigste im Zusammenhang mit der (Prozess- oder Minderungs-)Technik anzusprechende Umweltauswirkungen, einschließlich erzielter Emissionswerte und Wirkungsgrade. Nutzen der Technik für die Umwelt im Vergleich zu anderen.
Medienübergreifende Effekte	Jegliche Nebenwirkungen und Nachteile, die durch die Anwendung der Technik verursacht werden. Detaillierte Informationen über Umweltprobleme der Technik im Vergleich mit anderen.
Betriebsdaten	Betriebsdaten über Emissionen/Abfälle und Verbrauchswerte (Rohstoffe, Wasser und Energie). Andere nützliche Informationen darüber, wie die Technik betrieben, instandgehalten und überwacht werden kann, einschließlich Sicherheitsaspekten, Einschränkungen beim Betrieb der Technik, Produktqualität etc.
Anwendbarkeit	Abwägung der Faktoren, die mit der Anwendung und Nachrüstung der Technik verbunden sein können (z. B. Platzbedarf, prozessspezifische Aspekte).
Wirtschaftliche Aspekte	Informationen zu (Investitions- und Betriebs-)Kosten und möglichen Einsparungen (z. B. verringerter Rohstoffverbrauch, Abfallentsorgungskosten), auch bezogen auf das Leistungsvermögen der Technik
Anlass für die Umsetzung	Gründe für die Anwendung der Technik (z. B. andere Gesetze, Verbesserung der Produktqualität)
Beispielanlagen	Hinweise auf Anlagen, bei denen der Einsatz der Technik berichtet wird
Referenzliteratur	Literatur mit genaueren Informationen zur Technik

**Tabelle 4.12: Gliederung der Informationen der in diesem Kapitel beschriebenen Techniken**

Ebenfalls sei hier auf Abschnitt 8.9 verwiesen, welcher entscheidungsrelevante Informationen zu Umweltmanagementsystemen (UMS) bereitstellt. Diese Systeme sind Hilfsmittel für den Betreiber, die er nutzen kann, um die Auslegung, die Instandhaltung, den Betrieb und die Stilllegung von IVU-Anlagen systematisch nachweisbar zu steuern.

Allgemein angewandte Techniken der chemischen Industrie, die im BVT-Merkblatt zu Abwasser- und Abgasbehandlung/-management in der chemischen Industrie beschrieben sind, sind in diesem Kapitel nicht aufgeführt (es sei hingewiesen auf das BVT-Merkblatt CWW).



#### 4.4.1 Primäre NO<sub>x</sub>-Reduktion

##### Beschreibung

NO<sub>x</sub>-Emissionen aus Anlagen zur Herstellung von Industrierüßen treten hauptsächlich bei der Nachverbrennung von Restgas in dafür bestimmten Nachverbrennungseinrichtungen auf. Dieser Abschnitt konzentriert sich auf die Reduktion der NO<sub>x</sub>-Emissionen während des Nachverbrennungsprozesses des Restgases und die Reduktion des über Brennstoffe eingeschleppten Stickstoffs. Dies wird auch 'primäre NO<sub>x</sub>-Reduktion' genannt.

Es existiert eine Anzahl an Optionen, die potentiell eingesetzt werden können, um die NO<sub>x</sub>-Bildung bei dem Verbrennungsprozess in Abhängigkeit von der Nachverbrennungseinrichtung zu reduzieren:

- Minderung der Verbrennungstemperatur in allen Reaktionszonen auf unter 1300 °C
- Verkürzung der Verweilzeit in allen Hochtemperaturzonen
- Minderung der Verfügbarkeit von Sauerstoff in den Reaktionszonen
- Auswahl eines Brennstoffs mit niedrigem Stickstoffgehalt.

Wenn man die oben erwähnten Optionen betrachtet, stehen den Betreibern von Anlagen zur Herstellung von Industrierüßen die folgenden acht möglichen betrieblichen Maßnahmen zur Verfügung::

1. Geringer Luftüberschuss (GLÜ)
2. Verbrennungsluftstufung (VLS)
3. Low-NO<sub>x</sub>-Brenner (LNB)
4. Reduzierte Luftvorwärmung (RLV)
5. Brennstoffe mit geringem Stickstoffgehalt (BGS)
6. Brennstoffstufung (BSS)
7. Rauchgasrezirkulation (RGR)
8. Wasser/Dampf Injektion (WDI).

Es soll angemerkt werden, dass alle obengenannten Maßnahmen nur für die Verwendung in geschlossenen Verbrennungskammern betrachtet werden. Bei der Verwendung von Fackeln als Nachverbrennungseinrichtung werden diese Optionen nicht eingesetzt, da Fackeln auf eine niedrige NO<sub>x</sub>-Bildung und -Emission ausgelegt und betrieben werden.

Der Einsatz von primären DeNO<sub>x</sub>-Maßnahmen in einem Furnacerußreaktor ist wegen der Wechselwirkung mit dem Produktionsprozess nicht möglich und wegen der relativ geringen Menge an NO<sub>x</sub>, die im Reaktor gebildet wird, auch nicht nützlich. Der Hauptanteil des NO<sub>x</sub> entsteht bei der Nachverbrennung des Restgases.

Von den acht erwähnten primären NO<sub>x</sub>-Reduktionsmaßnahmen werden die letzten drei Maßnahmen wegen der reduzierten Flammenstabilität für Nachverbrennungseinrichtungen in Anlagen zur Herstellung von Industrierüßen als nicht einsetzbar angesehen. Aus diesem Grund werden die BSS, RGR und WDI nicht weiter betrachtet.

Ein geringer Luftüberschuss (GLÜ) ist die einfachste Form der Senkung der Sauerstoff-Verfügbarkeit in der Flamme. Die Veränderung des Luft-/Brennstoff-Verhältnisses ist eine einfache betriebliche Modifikation und reduziert die thermische NO<sub>x</sub>-Bildung sowie die NO<sub>x</sub>-Bildung aus dem Brennstoff [47, InfoMil, 2002]. Es müssen jedoch daraus resultierende hohe Kohlenmonoxid- und Kohlenwasserstoff-Emissionen berücksichtigt werden, welche die Flammenlänge und Flammenstabilität verändern. Die Stabilität der Flamme wird ferner durch den relativ niedrigen kalorischen Wert des Restgases verschlechtert.

Die Verbrennungsluftstufung (VLS) beruht auf dem Prinzip, den verfügbaren Sauerstoff in den Zonen zu senken, die entscheidend für die NO<sub>x</sub>-Bildung sind. Dadurch ist die Menge an Restgas, die bei Spitzentemperaturen verbrannt wird, verringert. Im Allgemeinen werden 10–20 % der gesamten Verbrennungsluft als Sekundärluft für die gestufte Nachverbrennung verwendet. Erhöhungen der Anteile an Sekundärluft bis auf 20-40 % der gesamten Verbrennungsluft werden untersucht.

Theoretisch kann die Luft entweder in der Brennkammer (des Produktrockners oder des Dampferzeugers) oder im Brenner selbst stufenweise zur Verfügung gestellt werden. Wegen des niedrigen kalorischen Wertes des Restgases und des hohen Feuchtigkeitsgehaltes ist die Stufung der Verbrennungsluftversorgung in der Brennkammer (des Produktrockners oder des Dampferzeugers) nicht durchführbar.

Die Stufung der Verbrennungsluft in Nachverbrennungseinrichtungen wird oft als zweistufiger Verbrennungsprozess (ZSV) bezeichnet, in dem Luft in der Verbrennungszone reduziert und Zusatzluft nach der Verbrennungszone zur vollständigen Nachverbrennung zugeführt wird.

Die ersten Low-NO<sub>x</sub>-Brenner (LNB) wurden in den 70er Jahren konstruiert und als sogenannte 'Duale Registerbrenner' ausgelegt. Die meisten Dampferzeuger- und Brennerhersteller setzen beim Nachrüsten und bei neuen Installationen Low-NO<sub>x</sub>-Brenner ein. Die Einzelauslegungen unterscheiden sich von Hersteller zu Hersteller. Im Allgemeinen werden sie so ausgelegt, dass durch die Art der Luft- und Brennstoffzuführung eine verzögerte Nachverbrennung erzielt wird. Der Anteil von frei verfügbarem Sauerstoff wird in den Zonen vermindert, die für die NO<sub>x</sub>-Bildung entscheidend sind, und die Menge an Brennstoff, welche bei der Spitztemperatur verbrannt wird, wird ebenfalls verringert. LNB produzieren bedingt durch die zweistufige Nachverbrennung oder durch Rauchgaszirkulation bei niedrigen Temperaturen relativ lange Diffusionsflammen.

Reduzierte Luftvorwärmung (RLV) ist eine andere Technik, die besonders zur Verminderung der thermischen NO<sub>x</sub>-Bildung eingesetzt werden kann. Die Vorwärmung der Verbrennungsluft wird abgesenkt, wodurch eine niedrigere Temperatur in der primären Verbrennungszone erwirkt wird. Da es eine thermische Effizienzeinbuße von 1 % für jede 20–25 °C Temperaturminderung in der Luftvorwärmung bei Dampfkesseln gibt, wird diese Methode üblicherweise eingesetzt, um eine (temporäre) niedrigere Leistungsfähigkeit des Dampferzeugers in Situationen überschüssiger Energieproduktion zu erreichen. Diese Technik ist für Dampfkessel in Anlagen zur Herstellung von Industrieruß besonders geeignet, da sie dann generell auch einen Überschuss an Energie bewältigen können.

In Brennstoffen mit geringem Stickstoffgehalt (BGS) variiert der Stickstoffgehalt im Rußrohstoff zwischen 0,1 und 1,5 Gew.-% und wird hauptsächlich auf aromatische Kohlenwasserstoffanteile zurückgeführt. Ein Teil des Stickstoffs in den Brennstoffen wird im Furnacerußreaktor in Blausäure (HCN), Ammoniak (NH<sub>3</sub>) und Stickstoffoxide (NO<sub>x</sub>) umgewandelt, wogegen andere Teile in Stickstoff (N<sub>2</sub>) umgewandelt werden oder im Produkt verbleiben. Obwohl die brennstoffbedingte NO<sub>x</sub>-Bildung auch von der Temperatur und der Sauerstoffverfügbarkeit abhängt, reduziert die Auswahl des Rohstoffs/Brennstoffs mit niedrigem Stickstoffgehalt die Menge der Stickstoffkomponenten im Restgas und dadurch auch die gebildete NO<sub>x</sub>-Menge in den Nachverbrennungseinrichtungen für Restgas. BGS besitzen jedoch manchmal einen hohen Schwefelgehalt, während Rohstoffe mit niedrigem Schwefelgehalt (z. B. Steinkohleteer) manchmal wesentlich höhere Stickstoffgehalte aufweisen. Für weitere Details in Bezug auf die Rohstoffeigenschaften und Stickstoffgehalte in den Rohstoffen siehe Tabelle 4.14 unten.

### Erzielte Umweltvorteile

Alle fünf oben erwähnten Techniken sind prozessintegrierte Maßnahmen, die auf die primäre NO<sub>x</sub>-Reduktion ausgerichtet sind. Entweder vermindert man die NO<sub>x</sub>-Bildung während des Nachverbrennungsprozesses des Restgases oder man reduziert die Zuführung von brennstoffbedingtem Stickstoff und erreicht dadurch niedrigere NO<sub>x</sub>-Emissionen in die Umgebungsluft:

- Geringer Luftüberschuss (GLÜ) reduziert die thermische und die brennstoffbedingte NO<sub>x</sub>-Bildung
- Verbrennungsluftstufung (VLS) reduziert den Gehalt an verfügbarem Sauerstoff in Zonen, welche für die NO<sub>x</sub>-Bildung entscheidend sind
- Low-NO<sub>x</sub>-Brenner (LNB) verringern sowohl den Gehalt an verfügbarem Sauerstoff in Zonen, die für die NO<sub>x</sub>-Bildung entscheidend sind als auch die Menge an Brennstoff, die bei Spitztemperaturen verbrannt wird
- Reduzierte Luftvorwärmung (RLV) gestattet besonders eine Senkung der thermischen NO<sub>x</sub>-Bildung

- Brennstoffe mit geringem Stickstoffgehalt (BGS) reduzieren die Menge an Stickstoffkomponenten im Restgas und dadurch die Menge der NO<sub>x</sub>-Bildung in den Nachverbrennungseinrichtungen für Restgas.

#### Medienübergreifende Effekte

Wie in der 'Beschreibung' oben erwähnt, im Hinblick auf die folgenden drei Betriebsmaßnahmen:

- Geringer Luftüberschuss (GLÜ)
- Reduzierte Luftvorwärmung (RLV), und
- Brennstoffe mit geringem Stickstoffgehalt (BGS).

#### Betriebsdaten

Die Vorteile und Nachteile der vorgenannten NO<sub>x</sub>-Maßnahmen sind unten in Tabelle 4.13 aufgeführt.

DeNO <sub>x</sub> -Maßnahme	Vorteile	Nachteile
Geringer Luftüberschuss (GLÜ)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• einfache betriebliche Modifikation</li> <li>• 10 – 30 % Emissionsminderung (nicht im Reaktorbereich<sup>4</sup>)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• erhöhte CO und C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> Emissionen</li> <li>• reduzierte Flammenstabilität</li> <li>• nicht für Fackeln</li> </ul>
Verbrennungsluftstufung (VLS)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• anwendbar auf alle Arten von Brennstoffen</li> <li>• niedrige Betriebskosten</li> <li>• 30 – 60 % Emissionsminderung (nicht im Reaktorbereich)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Kompliziertere Nachrüstung in bestehenden Anlagen</li> <li>• nicht für Fackeln</li> </ul>
Low-NO <sub>x</sub> -Brenner (LNB)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• einfache Modifikation</li> <li>• 30 – 50 % Emissionsminderung (nicht im Reaktorbereich)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Kann weniger effektiv in bestehenden Anlagen sein</li> <li>• nicht für Fackeln</li> </ul>
Reduzierte Luft Vorwärmung (RLV)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Lösung für Überschussenergie</li> <li>• 25 – 65 % Emissionsminderung (nicht im Reaktorbereich)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Minderung des thermischen Wirkungsgrades</li> <li>• nicht für Fackeln</li> </ul>
Brennstoffe mit geringem Stickstoffgehalt (BGS)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• keine Modifikationen in Nachverbrennungseinrichtungen notwendig</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Preisnachteil</li> <li>• begrenzte Marktverfügbarkeit</li> <li>• Vorteil kann durch den S-Gehalt im Rußrohstoff aufgehoben werden</li> </ul>

**Tabelle 4.13: Vorteile und Nachteile von primären DeNO<sub>x</sub>-Maßnahmen**  
[47, InfoMil, 2002]

Modifikationen der Low-NO<sub>x</sub>-Verbrennung außerhalb der Industrierußherstellung haben sich im Bereich von bis zu 65 % bewährt. Es ist jedoch aus den folgenden drei Gründen unwahrscheinlich, dass die Anwendung der beschriebenen Techniken in Anlagen zur Herstellung von Industrieruß ähnlich hohe Reduktionsraten ergibt:

- der Stickstoffgehalt des Restgases. Wie in Tabelle 4.8 dargestellt wird, enthält das Restgas von Anlagen zur Herstellung von Industrieruß generell erhebliche Mengen von Ammoniak (NH<sub>3</sub>) und Blausäure (HCN). Diese Komponenten werden in den Nachverbrennungseinrichtungen, in Dampferzeugern oder in der Fackel teilweise zu NO<sub>x</sub> umgewandelt
- der niedrige kalorische Wert des Restgases. Im Prinzip erzeugen Gase mit einem niedrigen kalorischen Wert wegen der reduzierten Flammenspitzen-Temperatur im Vergleich zu (beispielsweise) Erdgas weniger (thermische) NO<sub>x</sub>-Emissionen. Der niedrigere kalorische Wert

<sup>4</sup> **Anmerkung des Übersetzers:** Originaltext: "in non-carbon black applications" Gemeint ist hier vermutlich, dass alle diese NO<sub>x</sub>-reduzierende Maßnahmen nicht im Reaktorbereich bei der eigentlichen Herstellung von Industrieruß greifen, da hier die Produktqualität der Rußsorte absoluten Vorrang hat. Dies gilt auch für VLS, LNB und RLV.

beeinträchtigt jedoch wegen der Gefahr einer reduzierten Flammenstabilität auch die Möglichkeiten, die Verbrennungsbedingungen anzupassen

- erhebliche Schwankungen im Durchsatz und dem kalorischen Wert des nachzuverbrennenden Restgases sind möglich. Die Ursachen sind bei den Umstellungen auf andere Rußqualitäten und der Tatsache zu suchen, dass in den meisten Produktionsstandorten die Nachverbrennungseinrichtungen gleichzeitig mit Restgas aus verschiedenen Reaktoren versorgt wird. Die Variationen komplizieren die Einflussnahme auf den Nachverbrennungsprozess des Restgases.

Jüngere Erfahrungen mit Low-NO<sub>x</sub>-Technik bei einem restgasbefeuerten Dampferzeuger haben Werte im Bereich von 350 – 540 mg/Nm<sup>3</sup> bei 3 % O<sub>2</sub> ergeben, aber diese Werte werden immer noch als vorläufig betrachtet. Für eine mit Restgas beaufschlagte Verbrennungseinrichtung mit Low-NO<sub>x</sub>-Technik wurden bei einem Demonstrationstest Werte im Bereich von 310 - 450 mg/Nm<sup>3</sup> bei 3 % O<sub>2</sub> gefunden (siehe 'Beispielanlagen' unten).

Die oben erwähnten Resultate sind zwar gut, wurden aber nur für eine Konfiguration einer Anlage zur Herstellung von Industrieruß unter konsistenten Produktionsraten während einer Versuchskampagne mit nur einer Rußlinie<sup>5</sup> erzielt. Daher sind diese NO<sub>x</sub> -Wertebereiche nicht repräsentativ für alle Produktionsstandorte. Erhebliche Unterschiede bestehen bei den NO<sub>x</sub>-Emissionen im Hinblick auf verschiedene Einsatzstoffe und Produktsorten.

Es existieren nur sehr begrenzte Erfahrungen in der Industrierußherstellung mit der Anwendung primärer NO<sub>x</sub>-Minderungsmaßnahmen [47, InfoMil, 2002], Im Folgenden sind Daten von zwei Beispielanlagen dargestellt:

- eine Anlage zur Herstellung von Industrieruß in Louisiana, USA, ist mit einem Verbrennungsofen ausgestattet, um die toxischen Komponenten im Restgas zu zerstören. Der Verbrennungsofen wurde 1997 mit einer gestuften Verbrennungstechnik (Luftstufung) installiert. Die Behörden verlangten eine Begrenzung der NO<sub>x</sub>-Emissionen auf ein Niveau, welches die gesamten NO<sub>x</sub>-Vorstufen im Restgas (Summe von HCN, NH<sub>3</sub> und NO) nicht überschreiten sollte. Leistungstests in 1997 zeigten Emissionswerte zwischen 310 und 450 mg/Nm<sup>3</sup> bei 3 % O<sub>2</sub>. Bei einem Wert an NO<sub>x</sub>-Vorstufen von 450 ppmv im Restgas resultierte dies in einem Durchschnittsverhältnis von Vorstufen zu NO<sub>x</sub> von 0,53, welches deutlich unter dem 1:1 Verhältnis liegt, dass die Behörden verlangten. Der Verbrennungsofen wird bei relativ niedrigen Temperaturen betrieben. Die Daten zeigen, dass für diese Einheit die NO<sub>x</sub>-Emissionen eine höhere Affinität zu NO<sub>x</sub>-Vorstufen gegenüber der Variation des Brennstoff/Sauerstoff-Verhältnisses aufweisen. Dies verdeutlicht, dass bei relativ geringen Verbrennungstemperaturen die brennstoffbedingte NO<sub>x</sub>-Bildung die NO<sub>x</sub>-Gesamtemissionen bestimmt
- eine Anlage zur Herstellung von Spezialrußen in den Niederlanden installierte 1997 einen neuen restgasbefeuerten Dampfkessel, der mit Low-NO<sub>x</sub>-Brennern (LNB) ausgestattet wurde. In 1999 wurden an diesem Dampfkessel Emissionswerte von 700 - 800 mg/Nm<sup>3</sup> gemessen. Dies war weniger als die erwarteten Emissionen für einen restgasbefeuerten Standard-Dampfkessel, aber höher, als für einen Dampfkessel mit Low-NO<sub>x</sub>-Brennern erwartet. Seit damals wurden von der Firma intensive Anstrengungen unternommen, um die Kesselleistung zu optimieren. Als Zwischenergebnis wurden bei den jüngsten Messungen im Juni 2000 NO<sub>x</sub>-Werte von 350 – 540 mg/Nm<sup>3</sup> bei 3 % O<sub>2</sub> festgestellt. Das Verhältnis zwischen Restgas-NO<sub>x</sub>-Vorstufen (NH<sub>3</sub> und HCN) und Verbrennungsgas-NO<sub>x</sub> lag zwischen 0,3 und 0,6, was besser als die garantierten 0,72 ist. Von den Daten lässt sich ableiten, dass die niedrigsten NO<sub>x</sub>-Emissionswerte mit einer Teillast des Dampfkessels verbunden sind und weniger im Zusammenhang mit den NO<sub>x</sub>-Vorstufen stehen. Dies kann durch die Annahme erklärt werden, dass thermisches NO<sub>x</sub> dominiert, wenn der Dampfkessel näher an seiner maximalen Kapazität betrieben wird. Die Firma hat darauf hingewiesen, dass diese neuen Erkenntnisse für weitere Maßnahmen zur Emissionsreduzierung bedeutsam sind. Die Untersuchungen im Hinblick auf die Übereinstimmung mit den erreichbaren Emissionskonzentrationen sowie die Beziehung zwischen den NO<sub>x</sub>-Vorbelastrungen und den NO<sub>x</sub>-Emissionen werden fortgeführt.

### Anwendbarkeit

---

<sup>5</sup> **Anmerkung des Übersetzers:** englischer Originaltext: „single stack testing event“. Hier ist wahrscheinlich gemeint, dass nur ein Reaktor auf eine thermische Nachverbrennungsanlage (TNV oder NVA) gefahren wurde, also nur eine Rußlinie in Betrieb war.

Wie in der ‘Beschreibung’ oben erwähnt wurde, sind die fünf beschriebenen primären NO<sub>x</sub>-Maßnahmen nur bei der thermischen Nachverbrennung des Restgases anwendbar. Für jede der oben erwähnten Techniken wird hier eine kurze Betrachtung für verschiedene Anwendungen angegeben.

Die Anwendung der Low-NO<sub>x</sub>-Verbrennungstechniken ist für einen bestehenden Dampfkessel gegenüber einem neuen Dampfkessel verschieden. Low-NO<sub>x</sub>-Maßnahmen an bestehenden Dampfkesseln können die Verbrennung beeinflussen. Es kann auch zu Schwierigkeiten bei der Nachrüstung kommen, da Beschränkungen wie nachfolgend dargestellt, auftreten können:

- Geringer Luftüberschuss (GLÜ). GLÜ kann bei Nachverbrennungseinrichtungen für Restgas wie Produkttrocknern, Dampferzeugern oder dampf- und stromerzeugenden Nachverbrennungseinrichtungen<sup>6</sup> angewendet werden. Die Flammenstabilität und zunehmende CO-Emissionen erzeugen jedoch erhebliche Einschränkungen
- Verbrennungsluftstufung (VLS). VLS ist nur in geschlossenen Nachverbrennungseinrichtungen für Restgas wie in Brennkammern bei den Produkttrocknern, Dampferzeugern oder dampf- und stromerzeugenden Nachverbrennungseinrichtungen anwendbar
- Low-NO<sub>x</sub>-Brenner (LNB). LNB sind in geschlossenen Nachverbrennungseinrichtungen für Restgas anwendbar. Es muss jedoch angemerkt werden, dass der NO<sub>x</sub>-Reduktionseffekt durch LNB bei bestehenden Nachverbrennungseinrichtungen stark unterschiedlich sein kann im Vergleich zur Anwendung in einer neuen Nachverbrennungseinrichtung. Es können auch verschiedene Effekte aus dem niedrigen kalorischen Wert des Restgases resultieren
- Reduzierte Luftvorwärmung (RLV). RLV kann in Dampfkesseln erfolgreich eingesetzt werden, wobei ein höherer Energieeinsatz notwendig ist
- Brennstoffe/Rohstoffe mit geringem Stickstoffgehalt (BGS). Neben der Schwierigkeit, dass der Lieferant im Allgemeinen den Stickstoffgehalt nicht spezifiziert, ist die Auswahl eines Rohstoffs oder Brennstoffs mit niedrigem Stickstoffgehalt nicht vollkommen frei. Man muss mit Preisnachteilen und Verfügbarkeitsbeschränkungen im Markt rechnen. BGS kann ferner mit hohen Schwefelgehalten verbunden sein. Trotzdem ist BGS in allen Anlagen zur Herstellung von Industrieruß zur NO<sub>x</sub>-Reduktion anwendbar, da die reduzierten Stickstoffkomponenten wie HCN und NH<sub>3</sub> im Restgas einen wesentlichen Teil der NO<sub>x</sub>-Emissionen in den folgenden Nachverbrennungseinrichtungen für Restgas darstellen. Für weitere Details in Bezug auf die Rohstoff- und Stickstoffwerte siehe Tabelle 4.14 in Abschnitt 4.4.2 bezüglich primärer SO<sub>x</sub>-Reduktion.

#### Wirtschaftlichkeit

Es ist normalerweise kosteneffektiver, NO<sub>x</sub> so weit wie möglich durch prozessintegrierte Maßnahmen zu reduzieren. Die Investitions- und Betriebskosten sind normalerweise vergleichsweise niedriger als End-of-Pipe-DeNO<sub>x</sub>-Maßnahmen. Selbst wenn End-of-Pipe-DeNO<sub>x</sub>-Techniken angewendet werden, kann in einigen Fällen die Zusatzanwendung von prozessintegrierten Maßnahmen die Kapital- und Betriebskosten der NO<sub>x</sub>-Minderungsanlagen erheblich reduzieren. Es gibt keine verlässlichen Daten über Kosten der primären Maßnahmen bei Anlagen zur Herstellung von Industrieruß [47, InfoMil, 2002].

#### Anlass für die Umsetzung

Der Schutz der Umwelt durch Senkung der Emissionen von NO<sub>x</sub> in die Umgebungsluft.

#### Beispielanlagen

Eine Anlage zur Herstellung von Industrieruß in Louisiana, USA.

Eine Anlage zur Herstellung von Spezialrußen in den Niederlanden.

Es sollte jedoch angemerkt werden, dass die Rußindustrie die Ergebnisse der primären NO<sub>x</sub>-Reduktion in den Beispielanlagen in Louisiana, USA und in den Niederlanden nicht als Maßstab für alle Betriebszustände betrachtet, da verschiedene Einsatzstoffe verwendet und verschiedene Industrierußqualitäten produziert werden. Man ist daher der Meinung, dass diese Industrieruß-Anlagen nicht repräsentativ sind, um optimale oder belastbare Benchmark-NO<sub>x</sub>-Emissionen durch Anwendung der VLS-Technik (Louisiana, USA) und LNB-Technik (Niederlande) zu liefern. Siehe ‘Betriebsdaten’ oben.

<sup>6</sup> **Anmerkung des Übersetzers:** der englischer Originaltext: "combined heat and power (CHP) plant" wird hier analog der Formulierung in der TA Luft 2002 übersetzt

Referenzliteratur

[47, InfoMil, 2002], [54, EIPPCB, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005].

4.4.2 Primäre SO<sub>x</sub>-Reduktion

Beschreibung

Ein großer Teil des im Rußrohstoff vorhandenen Schwefels wird in gasförmige Schwefelverbindungen umgewandelt, die den Reaktor als Restgasbestandteile verlassen. Diese gasförmigen Schwefelkomponenten werden in den Nachverbrennungseinrichtungen für Restgas zu SO<sub>x</sub> oxidiert (siehe Abschnitt 4.4.3) und anschließend in die Umgebungsluft emittiert. Es gibt zwei prozeßintegrierte 'Mechanismen', welche die SO<sub>x</sub>-Emissionen von Anlagen zur Herstellung von Industrieruß reduzieren. Es sind theoretisch:

- die Verwendung von Rußrohstoffen mit geringem Schwefelgehalt
- die Steigerung der Schwefeleinbindung im Produkt.

Der Einsatz von Rußrohstoffen mit geringem Schwefelgehalt ist der einfachste Weg, um die gesamten SO<sub>x</sub>-Emissionen von Anlagen zur Herstellung von Industrieruß zu senken. Allerdings haben die gebräuchlichen aromatischen Rußrohstoffe für den Herstellungsprozess oft einen relativ hohen Schwefelgehalt. Dies gilt besonders für Fluid-Catalytic-Cracker-Öl (FCC-Öl) von Raffinerien. FCC-Öle sind die meistverfügbaren Rußrohstoffe.

Tabelle 4.14 gibt den Schwefel- und Stickstoffgehalt der gebräuchlichsten Einsatzstoffe Anlagen zur Herstellung von Industrieruß an.

Rohstoff	Synonym	S-Gehalt (%)*	N-Gehalt (%)**
Fluid-Catalytic-Cracker-Öl (FCC-Öl)	Pyrolyseöl, Rußöl, Rußrohstoff	<1 – 6	0,1 – 0,3
Ethylencracker-Öl (EC-Öl)		<0,5	0,1 – 0,4
Steinkohleteeröle (CTD)		<1	0,7 – 1,5
Erdgas		0,005	Nicht verfügbar
* siehe Tabelle 4.5 oben			
** basierend auf begrenzten Daten			

**Tabelle 4.14: Schwefel- und Stickstoffgehalt von gebräuchlichen Rohstoffen in Anlagen zur Herstellung von Industrieruß**  
[47, InfoMil, 2002]

In den USA liegt der Durchschnitts-Schwefelgehalt im Rußrohstoff für Gummiruße bei 3,4 % [47, InfoMil, 2002]. In Europa ist der Durchschnitts-Schwefelgehalt niedriger (ca. bei 2 %). In Tabelle 4.5 wurden für nordamerikanische und europäische Anlagen die genehmigten S-Werte angegeben. Diese Daten bestätigen die Beobachtung, dass S-Gehalte der Rußrohstoffe in den USA höher als in Europa sind. ICBA hat bestätigt, dass die meisten Anlagen zur Herstellung von Industrieruß nahe an ihren genehmigten S-Werten operieren.

In Tabelle 4.15 wiederum sind Beispiele für drei europäische Anlagen angegeben, die sich verpflichtet hatten, einen Rohstoff mit geringem Schwefelgehalt zu verwenden. Es soll angemerkt werden, dass diese aktuellen Werte deutlich unter den genehmigten Schwefelgehalten im Rußrohstoff liegen. Diese Anlagen stellen Spezialrußprodukte her, welche den Einsatz von Rußrohstoffen mit niedrigem Schwefelgehalt erfordern oder die Einrichtungen in der Lage waren, Rußrohstoffe mit niedrigem Schwefelgehalt zu einem wettbewerbsfähigen Preis zu beziehen.

Fabrik	Hauptprodukt	1997	1998	1999
Schweden	Standard-Industrieruße	0,32	Nicht verfügbar	0,37
Niederlande (Anlage A)	Industrierußspezialitäten	Nicht verfügbar	0,35	0,63
Niederlande (Anlage B)	Standard-Industrieruße	0,70	0,65	0,42

**Tabelle 4.15: Jährliche Durchschnitts-Schwefelgehalte in den Rußrohstoffen dreier Anlagen zur Herstellung von Industrieruß**  
[47, InfoMil, 2002]

Das Rückhaltevermögen von Schwefel im Industrierußprodukt ist ein anderer Mechanismus, der die generellen  $\text{SO}_x$ -Emissionen beeinflusst. Je mehr Schwefel im Produkt zurückgehalten wird, desto mehr werden die Schwefelwerte im Rauchgas und dadurch die  $\text{SO}_x$ -Emissionen in die Luft abnehmen.

Es gibt jedoch Grenzen für Schwefel im Industrieruß, die der Anwender tolerieren kann. Diese Werte variieren von Anwendung zu Anwendung. Noch wichtiger ist, dass sehr wenig darüber bekannt ist, wie die in einer besonderen Industrierußqualität zurückgehaltene Schwefelfraktion beeinflusst werden kann. Eine Steigerung oder Absenkung des Schwefelgehaltes im Industrieruß korreliert mit dem Schwefelgehalt des Rußrohstoffs. Dies ist jedoch nicht notwendigerweise proportional zum Anteil der Einbindung, da die Industrierußqualität und die Bedingungen im Furnacerußreaktor auch eine wichtige Rolle spielen. Daher ist für einen gegebenen Schwefelgehalt im Rußrohstoff die Einbindung des Schwefels im Produkt keine veränderliche Stellgröße im Herstellungsprozess für Industrierüße und besitzt keinen 'prozessintegrierten' Mechanismus. Wegen der vorgenannten Faktoren variiert der Schwefelverbleib im Produkt normalerweise zwischen 35 und 50 % des im Rußrohstoff enthaltenen Schwefels. Aus den o. g. Gründen wird der Einsatz von Rußrohstoffen mit geringem Schwefelgehalt als der Hauptweg zur Senkung der gesamten  $\text{SO}_x$ -Emissionen bei Anlagen zur Herstellung von Industrieruß angesehen und daher in den nächsten Abschnitten detaillierter diskutiert.

#### Erzielte Umweltvorteile

Als wichtigste prozessintegrierte Maßnahme zielt die Verwendung von Rußrohstoffen mit geringem Schwefelgehalt auf eine primäre  $\text{SO}_x$ -Reduktion, um so die Emissionen von  $\text{SO}_x$  von Anlagen zur Herstellung von Industrieruß in die Umgebungsluft zu verringern.

#### Medienübergreifende Effekte

Beim potentiellen Einsatz von Rußrohstoffen mit geringem Schwefelgehalt muss für eine weitergehende Entschwefelung des Rußrohstoffs (besonders beim Fluid-Catalytic-Cracker-Öl (FCC-Öl) von Raffinerien) eine Zusatzinvestition und erhöhter Energieverbrauch in den vorgelagerten Raffinerien in Kauf genommen werden. Andererseits kann die Minderung der  $\text{SO}_x$ -Emissionen durch einen Rußrohstoff mit geringem Schwefelgehalt (z. B. durch Verwendung von Steinkohleteerölen – CTD) durch die darin enthaltenen höheren Werte an  $\text{NO}_x$ -Vorstufen gegenüber Fluid-Catalytic-Cracker-Öl (FCC-Öl) zu einer Steigerung der  $\text{NO}_x$ -Emissionen führen. Im Hinblick auf eine Erhöhung des Schwefelgehaltes durch Einbindung im Produkt existieren Beschränkungen aufgrund der von den Anwendern tolerierbaren Schwefelmengen im Industrieruß.

#### Betriebsdaten

Vorteile:

Die  $\text{SO}_x$ -Emissionen können auf sehr niedrige Werte gesenkt werden, wenn ein Rußrohstoff mit geringem S-Gehalt verwendet wird. Die spezifische Emission von  $\text{SO}_2$  in Luft (in kg/t Ruß) kann berechnet werden, wenn die folgenden Parameter bekannt sind: (1) Schwefelgehalt im Rußrohstoff, (2) Menge an Rußrohstoff pro Tonne an produziertem Industrieruß und (3) Schwefelrückhaltung im Produkt. Abb. 4.7 zeigt das Verhältnis zwischen Rußrohstoff-Schwefelgehalten und den spezifischen  $\text{SO}_2$ -Emissionen für verschiedene Annahmen. Die meisten Gummiruß-produzierenden Anlagen haben Betriebsparameter zwischen dem hohen und dem niedrigen Emissionsszenario.

Wenn auch die Rauchgasmenge aus der Restgasmachverbrennung bekannt ist (in  $\text{Nm}^3_{\text{trocken}}/\text{Tonne}$  Industrieruß), kann die  $\text{SO}_2$ -Konzentration im Rauchgas berechnet werden. Die Menge an Rauchgas (flue-gas) hängt von der Menge und dem kalorischen Wert des Restgases (tail-gas) ab. In der Praxis ist eine Rauchgasmenge von  $10.000 \text{ Nm}^3_{\text{trocken}}/\text{Tonne}$  Industrieruß üblich. Basierend auf dieser Annahme und bei einem Rußrohstoff mit 1 % Schwefelgehalt ist eine  $\text{SO}_2$ -Emissionskonzentration zwischen  $1.550$  und  $2.340 \text{ mg}/\text{Nm}^3$  bei 3 %  $\text{O}_2$  im Rauchgas zu erwarten. Dies stimmt gut mit dem theoretischen Wert von  $1.400 \text{ mg}/\text{Nm}^3$  bei 10 %  $\text{O}_2$  aus der VDI-Richtlinie 2580 überein. Dies entspricht einem Wert von  $2300 \text{ mg}/\text{Nm}^3$  bei 3 %  $\text{O}_2$ .

Abb. 4.7 zeigt das Verhältnis zwischen dem Schwefelgehalt der Rußrohstoffe und den spezifischen SO<sub>2</sub>-Emissionen für drei verschiedene Szenarien. Bei niedrigen Emissionen: der Schwefeleinbindungsgrad im Produkt ist 50 % und das Rußrohstoff-zu-Produkt-Verhältnis beträgt 1,55; bei hohen Emissionen: der Schwefeleinbindungsgrad im Produkt ist 35 % und das Rußrohstoff-zu-Produkt-Verhältnis beträgt 1,80. Die Durchschnittsemission repräsentiert Zwischenwerte. Man beachte, dass die Werte aus Abb. 4.7 erreicht werden, wenn der sekundäre Rohstoff Erdgas ist. Bei der Herstellung von Spezialindustrieruß (Pigmentruß mit hoher Oberfläche) werden höhere Emissionen erwartet.

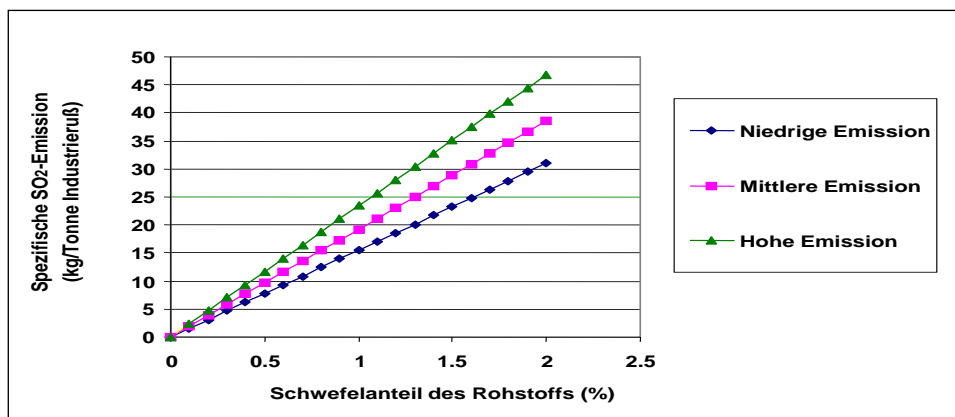


Abb. 4.7: Beziehung zwischen dem Schwefelgehalt im Rußrohstoff und den spezifischen SO<sub>2</sub>-Emissionen [47, InfoMil, 2002]

Nachteile:

- es ist wahrscheinlich, dass der Einsatz von Rußrohstoffen mit niedrigem Schwefelgehalt zu längeren Transportwegen für den Rußrohstoff führt, was mit einer Schadstoffemission durch den Transport verbunden ist. Aus einer Ökobilanz [47, InfoMil, 2002] wurde deutlich, dass der Umweltvorteil durch Verwendung eines Rußrohstoffs mit niedrigem S-Gehalt größer ausfällt als die Umweltbelastung durch den erhöhten Rußrohstofftransport selbst bei längeren Transportentfernungen (interkontinental). Dies würde aus Umweltaspekten längere Rohstofftransporte rechtfertigen. Es muss jedoch angemerkt werden, dass Transportrisiken nicht Bestandteil dieser Ökobilanz waren
- einige Einsatzstoffe mit niedrigem Schwefelgehalt (z. B. Steinkohleteerdestillate – CTD) enthalten höhere Anteile an NO<sub>x</sub>-Vorstufen als Fluid-Catalytic-Cracker-Öle (FCC-Öle). Folglich kann eine SO<sub>x</sub>-Emissionsminderung durch einen Rußrohstoff mit niedrigem Schwefelgehalt zu erhöhten NO<sub>x</sub>-Emissionen führen. Andererseits ist dieser Nachteil nicht gegeben, wenn Ethylen-cracker-Öl (EC-Öl) anstatt von FCC-Öl oder CTD verwendet werden.

Für wirtschaftliche Nachteile siehe 'Wirtschaftlichkeit' unten.

### Anwendbarkeit

Der Gebrauch von Einsatzstoffen mit niedrigem Schwefelgehalt kann in allen Anlagen zur Herstellung von Industrieruß praktiziert werden. Im Allgemeinen gibt es jedoch einen Preisnachteil für Rußrohstoffe mit geringem S-Gehalt (siehe 'Wirtschaftlichkeit' unten). Für eine kleine Anzahl von hochwertigen Industrierußspezialitäten muss der Schwefelgehalt im Produkt sehr niedrig sein. In solchen Fällen werden Rußrohstoffe mit sehr niedrigem Schwefelgehalt ausgewählt. Der resultierende hohe Preis dieser Produkte kann normalerweise an den Kunden weitergegeben werden, der in solchen Fällen eine hohe Qualität einem niedrigen Preis vorzieht.

### Wirtschaftlichkeit

Die mit der Wirtschaftlichkeit von Rußrohstoffen mit niedrigem Schwefelgehalt verbundenen Punkte sind nachstehend zusammengefasst [47, InfoMil, 2002]:

- bezüglich der absoluten Mengen scheint es in Europa genügend Einsatzstoffe mit niedrigem Schwefelgehalt zur theoretischen Versorgung der Anlagen zur Herstellung von Industrieruß zu geben.



Der Engpass besteht wahrscheinlich in der Menge der Rußrohstoffe mit niedrigem Schwefelgehalt, der zu einem wettbewerbsfähigen Preis verfügbar ist

- es existieren außerhalb der Produktionsanlagen für Industrieruße Wettbewerber für Rußrohstoffe mit niedrigem Schwefelgehalt. Dies gilt hauptsächlich für den Gebrauch als Flüssigbrennstoff mit niedrigem Schwefelgehalt. Dies übt auf die entsprechenden Rohstoffmärkte einen zusätzlichen Preisdruck nach oben aus
- im Allgemeinen haben Rußrohstoffe mit niedrigem Schwefelgehalt einen höheren Marktwert als Rußrohstoffe mit einem hohen Schwefelgehalt. Eine Analyse von 1994 deutete bei 4 und 2 % Schwefel-Gehalt einen Preisunterschied von ca. 30 % an. In 2000 betrug der durchschnittliche Preisunterschied bei 3 und 1 % S pro Barrel US-Gulf-Coast-FCC-Öl 27 %. Im ersten Quartal 2001 lag dieser Wert bei 34 %. Ähnliche Preisunterschiede bestehen auch heute
- Rußrohstoffkosten machen ca. 50 – 60 % der gesamten Kosten der Produktion von Industrierußen aus, daher spielt der Rußrohstoffeinkauf hier eine wichtige Rolle. Die wichtige Frage ist jedoch nicht die absolute Höhe des Rußrohstoffpreises, sondern die Möglichkeit, die erhöhten Produktionskosten an den industriellen Kunden weiterzugeben. Die meisten Anwendungen von Standardindustrierußen sind in Bezug auf reduzierte Schwefelgehalte indifferent, was nur zu geringem oder keinem Zusatznutzen führt. Dies macht es schwierig, erhöhte Produktionskosten an den Kunden weiterzugeben. Für einige hochwertige Qualitätsruße muss der Schwefelgehalt im Produkt sehr niedrig sein und nur in diesem Fall kann der hohe Preis des benötigten Rußrohstoffs mit niedrigem Schwefelgehalt an den Kunden weitergegeben werden
- Marktpreise für Petroleumprodukte sind extremen Schwankungen ausgesetzt. Dies ist heute im Besonderen gültig. Die ICBA hat festgestellt, dass durch eine langfristige Vertragsbindung der Produktion an Großkunden Preisfluktuationen (auch für Rußrohstoffe mit hohem S-Gehalt) nicht immer (sofort) an die Kunden weitergegeben werden können. Dies relativiert den vorstehenden Punkt, aber ändert nicht die aktuelle Situation für individuelle Anlagen
- es existiert die Möglichkeit, dass der Bedarf für Rußrohstoffe mit niedrigem Schwefelgehalt zu höheren Preisen führen kann
- die Verknappung auf den Rohstoffmärkten (in Bezug auf die Preise) wird durch die Tatsache verdeutlicht, dass die europäischen Anlagen zur Herstellung von Industrieruß Rußrohstoffe aus den USA importieren
- es gibt eine Tendenz zur Herstellung von Fahrzeug-Kraftstoffen mit niedrigem Schwefelgehalt, die auch einen positiven Effekt auf die Verfügbarkeit von Rußrohstoffen mit niedrigem Schwefelgehalt für Anlagen zur Herstellung von Industrieruß haben könnte. Dies liegt an der erhöhten (Hydro)entschwefelung der Raffinerien.

Die oben erwähnten Aspekte zeigen, dass die wirtschaftlichen Folgen des Einsatzes von Rußrohstoffen mit niedrigem Schwefelgehalt erheblich sein können und in einigen Fällen die Gestaltung auskömmlicher Gewinnmargen erschweren.

Andererseits zeigen Erfahrungen von drei kommerziell betriebenen Anlagen (siehe Tabelle 4.15 oben) – wovon zwei ausschließlich einfache Gummiruße als Massenware produzieren –, dass es basierend auf lokalen Bedingungen, durchaus wirtschaftlich sein kann, Rußrohstoffe mit niedrigem Schwefelgehalt einzusetzen.

Es muss jedoch angemerkt werden, dass sowohl die schwedischen als auch die niederländischen Anlagen einen relativ guten Zugang zu lokal verfügbaren Einsatzstoffen mit niedrigem Schwefelgehalt haben. Wegen der lokalen Umweltbestimmungen und anderer lokaler Gegebenheiten und Anreize sind diese Anlagen wenigstens teilweise auf die Produktion von Industrierußen mit niedrigem Schwefelgehalt spezialisiert. Daher sind diese drei Anlagen für die anderen europäischen Anlagen zur Herstellung von Industrieruß nicht repräsentativ, welche generell mehr von aus dem Weltmarkt importierten FCC-Öl als Einsatzstoff abhängen.

#### Anlass für die Umsetzung

Der Schutz der Umwelt durch Reduzierung der Emissionen von SO<sub>x</sub> in die Umgebungsluft.

#### Beispielanlagen

Drei europäische Anlagen wurden für die Verwendung von Rußrohstoffen mit niedrigem Schwefelgehalt beschrieben (siehe Tabelle 4.15 in der 'Beschreibung').

### Referenzliteratur

[47, InfoMil, 2002] und [54, EIPPCB, 2004].

### **4.4.3 Nachverbrennungseinrichtungen für Restgas und Energierückgewinnung**

#### Beschreibung

Das Restgas enthält erhebliche Mengen an Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Methan und Ethan/Acetylen (siehe Tabelle 4.8). Diese Komponenten können zu Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) und Wasser (H<sub>2</sub>O) verbrannt und zur Energierückgewinnung verwendet werden (siehe Abschnitt 4.3.5). Das Restgas enthält auch reduzierte Schwefelverbindungen (CS<sub>2</sub>, COS und H<sub>2</sub>S) sowie Stickstoffverbindungen (HCN und NH<sub>3</sub>), welche alle toxisch und geruchsintensiv sind (siehe auch Tabelle 4.8). Während der Nachverbrennung werden die Schwefelverbindungen in weniger toxisches SO<sub>2</sub> umgewandelt. Die Stickstoffverbindungen werden in inertes N<sub>2</sub> und weniger toxisches NO<sub>x</sub> verwandelt.

Die vier Typen von Einrichtungen, welche heute zur Verbrennung des Rauchgases der Ruß-Produktionsanlagen genutzt werden, sind:

1. Brennkammern von Produkttrockner
2. Dampfkessel oder dampf- und stromerzeugende Nachverbrennungseinrichtungen (CHP)
3. Fackeln
4. Andere thermische Nachverbrennungseinrichtungen

Produkttrockner werden zum Trocknen des feuchten, pelletierten Industrierußes benötigt. Heutzutage wird ein Teil des Restgases nachverbrannt, um die Wärme zu deren Beheizung zu nutzen. 15 bis 30 % des anfallenden Restgases kann in den Brennkammern von Produkttrocknern nachverbrannt werden. Dies reduziert den Verbrauch des zugekauften Brennstoffs (Erdgas) dieses Anlagenteils.

Restgas kann in einem Dampfkessel verbrannt werden. Manchmal wird zusätzlicher Brennstoff benötigt. Grund dafür ist zum Einen der hohe Feuchtigkeitsgehalt und der damit verbundene geringe kalorische Wert des Restgases (1,7 – 3,8 MJ/m<sup>3</sup>) und zum Anderen das Aufrechterhalten des Verbrennungsprozesses während kurzer Phasen, die für Umstellungen auf andere Industrierußqualitäten in der Produktion notwendig sind. Hochdruckdampf kann erzeugt und anschließend für verschiedene Anwendungen in den Produktionsanlagen eingesetzt werden. Wenn jedoch das gesamte anfallende Restgas nachverbrannt wird, gibt es in Anlagen zur Herstellung von Industrieruß selbst nicht genügend Einsatzmöglichkeiten für die gesamte erzeugte Dampfmenge. Existiert ein lokaler Markt, so wird der überschüssige Dampf an benachbarte Industriebetriebe geliefert, ansonsten in Luftkühlern oder wassergekühlten Wärmetauschern kondensiert. Dampf- und stromerzeugende Nachverbrennungseinrichtungen (CHP) produzieren gleichzeitig überhitzten Hochdruckdampf (Wärme) und Strom. Die Menge an produziertem Dampf ist wegen des produzierten Stroms niedriger als bei einem Einzeldampfkessel. CHP wird nur eingesetzt, wenn das Ergebnis aus dem Verkauf der Strommenge die Investition in eine CHP-Anlage rechtfertigt.

Auch Fackeln können zur Nachverbrennung des Restgases eingesetzt werden, allerdings ohne Energierückgewinnung wie bei den vorgenannten Einrichtungen. Generell werden sie deshalb nur eingesetzt, um die Entsorgung von überschüssigem Restgas zu ermöglichen. Fackeln in Anlagen zur Herstellung von Industrieruß sind wegen des niedrigeren kalorischen Wertes des Restgases in der Auslegung unterschiedlich, verglichen mit solchen in der Ölindustrie (z.B. Raffinerien). In Anlagen zur Herstellung von Industrieruß ist der Durchmesser der Fackeln vergrößert, um die Strömungsgeschwindigkeit des Gases, das in Kontakt mit der Flamme ist, zu reduzieren. Die Abnahme der Strömungsgeschwindigkeit des Restgases erhöht die Flammenstabilität und Kontaktzeit zwischen Flamme und Restgas. Um in den Fackeln eine stabile Flamme zu gewährleisten, wird um die Spitze der Fackel ein Windschutz angebracht. Des Weiteren ist bemerkenswert, dass Fackeln in Anlagen zur Herstellung von Industrieruß normalerweise ohne Rauchentwicklung betrieben werden und keine Dampfdichtungen oder Luftgebläse benötigen. Außerdem werden sie so ausgelegt, dass die NO<sub>x</sub>-

Erzeugung minimiert wird. Fackeln in Anlagen der Industrierußproduktion müssen nicht so hoch wie Fackeln in der petrochemischen Industrie sein, da sie weniger Hitze abstrahlen.

Obwohl die primäre Funktion der Fackeln und anderen Nacherbrennungseinrichtungen auch darin besteht, Restgas nachzuverbrennen, sind die Wirkungsgrade, Kosten und Auslegungen unterschiedlich. Fackeln haben ein einfaches Design, bei dem eine Flamme (in Kontakt mit der Atmosphäre) am Ende eines Rohres produziert wird, wogegen die Flamme bei einer thermischen Nachverbrennungsanlage in einer Brennkammer eingeschlossen ist. Da die Flamme eingeschlossen ist, lassen sich die Temperatur und die Verweilzeit des Restgases in Kontakt mit der Flamme kontrollieren. Die Temperatur der Nachverbrennungseinrichtung liegt im Bereich von 650 bis 1.000 °C oder mehr. Ein Nachteil der hohen Betriebstemperatur und längeren Verweilzeit ist die erhöhte Produktion von thermischem  $\text{NO}_x$ . Neben der Nachverbrennungskammer wird ein Brennerüberwachungssystem für Erdgas und ein Verbrennungsluftgebläse benötigt. Thermische Nachverbrennungseinrichtungen können ähnliche Wirkungsgrade erzielen wie Produkttrockner und Dampfkessel oder Anlagen mit CHP. Nachverbrennungseinrichtungen werden normalerweise wie die Fackeln nur gebraucht, um die Entsorgung des überschüssigen, nicht zum Energiebedarf der Anlage benötigten Restgases zu ermöglichen.

Obwohl vielleicht nicht direkt anwendbar auf alle Anlagen zur Herstellung von Industrierußen, wird auch auf Informationen und Daten in den folgenden Unterlagen verwiesen:

- Richtlinie 2004/8/EC vom Februar 2004 bezüglich der bevorzugten Kraft-Wärme-Kopplung basierend auf dem Wärmebedarf des internen Energiemarktes
- BVT-Merkblatt zu Abwasser- und Abgasbehandlung/-management in der chemischen Industrie (CWW).

#### Erzielte Umweltvorteile

Die toxischen und geruchsintensiven Eigenschaften der Inhaltsstoffe des Restgases können größtenteils durch die Nachverbrennung des Restgases beseitigt werden. Dadurch wird die Umweltbelastung der Anlagen zur Herstellung von Industrierußen reduziert.

#### Medienübergreifende Effekte

Da der gesamte kalorische Wert des Restgases niedrig ist und hohe Volumina an Restgas produziert werden, können Anlagen zur Herstellung von Industrierußen üblicherweise nur einen Teil der verfügbaren Energie nutzen. Wenn kein externer Energiekunde verfügbar ist, muss das überschüssige Restgas entweder in Fackeln ohne Wärmerückgewinnung verbrannt oder über Dach abgeleitet werden oder der in Dampfkesselanlagen erzeugte Dampf muss kondensiert werden. Dann ist die Energie verloren (siehe 'Beschreibung' oben und 'Betriebsdaten' unten).

Verglichen mit der Option der Ableitung des Restgases über das Dach trifft der folgende medienübergreifende Effekt auch auf diese Technik zu:

- a) der Gebrauch einer bestimmten Menge an Stützbrennstoff (Erdgas) und
- b) erhöhte, thermisch verursachte  $\text{NO}_x$ -Emissionen.

#### Betriebsdaten

##### Vorteile:

Die Rückgewinnung der aus Restgas erzeugten Energie könnte ein großer Vorteil für Anlagen zur Herstellung von Industrierußen sein und würde sie in die Lage versetzen, die produzierte Energie zu nutzen (elektrische oder thermische Energie). Die potentielle Energie, die zurück gewonnen werden kann, hängt vom kalorischen Wert des Restgases ab und variiert zwischen 17 und 30 GJ/t produziertem Industrieruß. Die über den Eigenbedarf hinausgehende Energiemenge kann an externe Kunden verkauft werden, wenn dafür ein Markt existiert.  $\text{NO}_x$ -Emissionen von Fackeln sind erwartungsgemäß niedriger als die  $\text{NO}_x$ -Emissionen von anderen thermischen Nachverbrennungsanlagen/Dampferzeugern. Die Ursache ist die geringere thermische  $\text{NO}_x$ -Bildung bei Fackeln – siehe auch BVT-Merkblatt LVOC.

##### Nachteile:

Anlagen, die die Energie des Restgases vollständig zurückgewinnen, benötigen oder konsumieren nur einen Teil der erzeugten Energie (Dampf/Strom). Ein möglicher externer Kunde mag dieses Problem lösen. Das Auffinden eines externen Kunden für Dampf/Strom ist häufig schwierig, und die Kosten für dampf- und stromerzeugende Nachverbrennungseinrichtungen (CHP) sind sehr hoch.

Anwendbarkeit

Die Verwendung von Restgas zur Trocknung des verperlten Industrierußes hat sich in Anlagen zur Herstellung von Industrierußen als primäre Anwendung durchgesetzt. Die meisten Produktionsanlagen für Industrieruße sollten technisch in der Lage sein, einen Dampfkessel oder dampf- und stromerzeugende Nachverbrennungseinrichtungen (CHP) aufzubauen und dadurch die erzeugte Energie zurückzugewinnen und zu nutzen. Dampfkessel und/oder CHP-Anlagen werden im unterschiedlichen Ausmaß als verlässlich betrachtet. Die Verlässlichkeit von Dampfkesseln ist wegen ihrer Einfachheit wesentlich höher als die von CHP-Anlagen. Werden alle Restgase verbrannt, so wird ein Überschuss an Wärme und/oder Strom erzeugt. In diesem Fall werden wirtschaftliche Möglichkeiten gesucht, um den Überschussdampf/Strom wieder zu verwenden oder bei Vorliegen eines lokalen Marktes zu verkaufen. Auch Fackeln und andere thermische Nachverbrennungsanlagen werden generell in Anlagen zur Herstellung von Industrieruß angewendet.

Tabelle 4.16 zeigt die Anzahl der Anlagen in Europa und den USA, welche mit Dampfkessel, dampf- und stromerzeugende Nachverbrennungseinrichtungen (CHP), Fackeln, andere thermische Nachverbrennungseinrichtungen oder einer Kombination dieser Nachverbrennungsmethoden ausgerüstet sind. Eine detaillierte Aufstellung ist in Tabelle 4.17 und Tabelle 4.18. enthalten. Diese Tabellen zeigen, dass große Unterschiede zwischen der Situation in den USA und Europa bestehen. Fackeln und thermische Nachverbrennungseinrichtungen dominieren in den USA, wogegen CHP und Dampfkessel in Europa überwiegen. Dies liegt möglicherweise an den historisch höheren Energiepreisen in Europa, welche Investitionen in die Energierückgewinnung in der Vergangenheit attraktiver machten. Dieselbe Situation existiert heute noch. In den USA lag die primäre Aufmerksamkeit auf der Reduzierung der toxischen und geruchsintensiven Restgasemissionen. Aus dieser Perspektive sind Fackeln und thermische Nachverbrennungseinheiten wirtschaftlich attraktiver.

Tabelle 4.16 zeigt Nachverbrennungseinrichtungen (ohne Produktrockner) in Europa und den USA. Die meisten Anlagen in Europa nutzen eine Kombination dieser Einrichtungen.

<b>Behandlungsanlage</b>	<b>Europa</b>	<b>USA</b>	<b>Gesamt</b>
Dampfkessel	10	3	13
dampf- und stromerzeugende Nachverbrennungseinrichtungen (CHP)	13	-	13
Fackeln	7	8	15
Andere thermische Nachverbrennungsanlagen	1	8	9
Keine Behandlung	1	3	4
Restgas wird verkauft	2	-	2
Nicht verfügbar (unbekannt)	4	2	6

**Tabelle 4.16: Nachverbrennungseinrichtungen in Europa und den USA**  
[47, InfoMil, 2002]

Tabelle 4.17 gibt eine Zusammenfassung der Nachverbrennungseinrichtungen für Restgas in Anlagen zur Herstellung von Industrierußen in Europa (ohne Russland).

<b>Ort (Land)</b>	<b>Prozess</b>	<b>Nachverbrennungseinrichtungen</b>
Rozenburg (Niederlande)	Furnaceruß	CHP und Dampfkessel
Berre L'étang (Frankreich)	Furnaceruß	CHP und Dampfkessel
Stanlow (Großbritannien)	Furnaceruß	CHP und Dampfkessel
Puerto de Zierbena (Spanien)	Furnaceruß	CHP und Dampfkessel
Ravenna (Italien)	Furnaceruß	CHP und Dampfkessel
Valasske-Mezirici (Tschechien)	Furnaceruß	Restgas wird verkauft
Lillebonne (Frankreich)	Furnaceruß	Dampfkessel und Fackel

Avonmouth(Großbritannien)	Furnaceruß/Thermalruß	CHP
Hannover (Deutschland)	Furnaceruß	CHP <sup>7</sup>
Santander (Spanien)	Furnaceruß	Restgas wird verkauft
S. Martino di Trecate (Italien)	Furnaceruß	CHP und Verbrennung
Tiszaújvaros (Ungarn)	Furnaceruß	Dampfkessel
Botlek (Niederlande)	Furnaceruß	CHP und Dampfkessel
Malmö (Schweden)	Furnaceruß	CHP und Dampfkessel
Ravenna (Italien)	Furnaceruß	CHP und Dampfkessel
Hürth-Kalscheuren (Deutschland)	Furnaceruß/Flammruß/Gasruß	CHP und Fackel
Sines (Portugal)	Furnaceruß	Dampfkessel und Ableitung über Dach
Ambès (Frankreich)	Furnaceruß	Dampfkessel
Jaslo (Polen)	Furnaceruß	CHP und Dampfkessel
Dortmund (Deutschland)	Furnaceruß/Gasruß	CHP und Fackel
Cutina (Kroatien)	Furnaceruß	Nicht verfügbar (unbekannt)
Gliwice (Polen)	Furnaceruß	Nicht verfügbar (unbekannt)
Pitesti (Rumänien)	Furnaceruß	Nicht verfügbar (unbekannt)
Willebroek (Belgien)	(*)	Nicht verfügbar (unbekannt)

(\*)Spezialprozess für die Produktion von Industrieruß für Spezialanwendungen (z. B. Batterien, Elektronikartikel)

**Tabelle 4.17: Zusammenfassung der Nachverbrennungseinrichtungen für Restgas in Anlagen zur Herstellung von Industrieruß in Europa [47, InfoMil, 2002]**

Tabelle 4.18 zeigt eine Zusammenfassung der Nachverbrennungseinrichtungen für Restgas in Anlagen zur Herstellung von Industrieruß in den USA.

Ort (Staat)	Prozess	Nachverbrennungseinrichtung für Restgas
Canal (LA)	Furnaceruß	Thermische Nachverbrennung
Ville Platte (LA)	Furnaceruß	Fackel
Pampa (TX)	Furnaceruß	Keine
Ohio River (WV)	Furnaceruß	Fackel
Marshalle (WV)	Furnaceruß	Keine
Noderth Bend (LA)	Furnaceruß	Thermische Nachverbrennung
El Doderado (AR)	Furnaceruß	Thermische Nachverbrennung
Hickock (KS)	Furnaceruß	Keine
Ponca City (OK)	Furnaceruß	Thermische Nachverbrennung
Phenix City (AL)	Furnaceruß	Thermische Nachverbrennung
Sunray (TX)	Furnaceruß	Fackel
Ivanhoe (LA)	Furnaceruß	Fackel
Aransas Pass (TX)	Furnaceruß	Fackel
Belpre (OH)	Furnaceruß	Fackel/Thermische Nachverbrennung
Borger (TX)	Furnace-/Thermalruß	Dampfkessel
Echo (TX)	Furnaceruß	Thermische Nachverbrennung/Dampfkessel
Baytown (TX)	Furnaceruß	Fackel
Addis (LA)	Furnaceruß	Fackel
Big Spring (TX)	Furnaceruß	Thermische Nachverbrennung
Borger (TX)	Furnaceruß	Dampfkessel
Baytown (TX)	Acetylenruß	Nicht verfügbar (unbekannt)
Los Angeles (CA)	Flammruß	Nicht verfügbar (unbekannt)

**Tabelle 4.18: Zusammenfassung der Nachverbrennungseinrichtungen für Restgas in Anlagen zur Herstellung von Industrieruß in den USA [47, InfoMil, 2002]**

<sup>7</sup> **Anmerkung des Betreibers:** Die Übersetzung der Tabelle ist zwar richtig, stimmt aber nicht, da in Hannover kein Strom erzeugt wird (und auch nie wurde).

### Wirtschaftlichkeit

Die Wirtschaftlichkeit der dampf- und stromerzeugenden Nachverbrennungseinrichtungen (CHP) ist abhängig von den lokalen Elektrizitätskosten und dem Preis, der für die überschüssige Elektrizität erzielt werden kann. Die Wirtschaftlichkeit eines Dampfkessels hängt vom Dampfbedarf in der Fabrik und den Erträgen ab, die aus dem Dampfverkauf erzielt werden können.

Im Allgemeinen variieren die Investitionskosten für einen Dampfkessel zur Produktion von überhitztem Hochdruckdampf (100 bar, 530 °C) zwischen EUR 115.000/t Dampf/h (100 t pro h Installation) und EUR 70.000/t Dampf/h (200 t pro h) [47, InfoMil, 2002]. In Anlagen zur Herstellung von Industrieruß werden die Einheiten normalerweise im Bereich von max. 100 t pro h konfiguriert, was zu einer Investition von ca. EUR 11,5 Mio. führt. Dies korrespondiert mit den Zahlen der Industrierußhersteller in Tabelle 4.19.

In Tabelle 4.19 sind die Bruttoinvestitionen für Fackeln, andere thermische Nachverbrennungseinrichtungen, Dampfkessel und CHP in Anlagen zur Herstellung von Industrieruß dargestellt (angegeben vom ICBA).

Art der Nachverbrennungseinrichtungen	Bruttoinvestitionskosten (EUR)
Fackel	0,5 – 1,5 Millionen
Andere thermische Nachverbrennungseinrichtung	5 – 15 Millionen
Dampfkessel	10 – 15 Millionen
dampf- und stromerzeugende Nachverbrennungseinrichtungen (CHP)	15 – 25 Millionen

Annahmen: Typische Fabrikgröße 75 kt Rußproduktion pro Jahr; Gesamterstellungskosten, einschließlich Engineering, Installationen und Zusatzanlagen (Kamin, Überwachung, Fundament, etc.); Restgassammel- und transportsysteme zu den Nachverbrennungsanlagen sind hier nicht enthalten.

**Tabelle 4.19: Bruttoinvestitionskosten für Fackeln, andere thermische Nachverbrennungseinrichtungen, Dampfkessel und dampf- und stromerzeugende Nachverbrennungseinrichtungen (CHP) in Anlagen zur Herstellung von Industrieruß**  
[47, InfoMil, 2002]

### Anlass für die Umsetzung

Die Hauptanreize für die Restgasnachverbrennung sind Energierückgewinnung und Senkung der geruchsintensiven und toxischen Emissionen in die Umgebungsluft.

### Beispielanlagen

Es gibt 24 Anlagen zur Herstellung von Industrieruß in Europa (ohne Russland) und 22 Anlagen in den USA. Für nähere Informationen siehe unter 'Anwendbarkeit' oben.

### Referenzliteratur

[47, InfoMil, 2002], [54, EIPPCB, 2004], [86, The Council of the EU, 2004].

## 4.4.4 Selektive nicht-katalytische Reduktion (SNCR)

### Beschreibung

NO<sub>x</sub>-Emissionen können entweder während des Nachverbrennungsprozesses beeinflusst oder durch 'End-of-Pipe'-Techniken behandelt werden. Die Minderung der NO<sub>x</sub>-Emissionen während der Nachverbrennung wurden bereits in Abschnitt 4.4.1 behandelt. Die kommerziell verfügbaren 'End-of-Pipe'-Techniken zur Reduzierung der NO<sub>x</sub>-Emissionen sind: Selektive Nicht-katalytische Reduktion (SNCR) und Selektive katalytische Reduktion (SCR). SNCR sowie SCR basieren auf demselben Mechanismus, bei dem sich SCR von SNCR nur durch den Einsatz des Katalysators unterscheidet.

Das SCR-Verfahren wird in Abschnitt 4.4.5 näher beschrieben, während dieser Abschnitt sich auf den SNCR-Prozess konzentriert.

SNCR ist ein kommerziell verfügbarer Prozess zur Reduzierung der NO<sub>x</sub>-Emissionen. Im SNCR-Verfahren wird Ammoniak (NH<sub>3</sub>) als Chemikalie zur Minderung der NO<sub>x</sub>-Emissionen eingesetzt. Die grundlegende Reaktion zwischen NH<sub>3</sub> und NO<sub>x</sub> ist nachfolgend beschrieben.



Die vorgenannte chemische Reaktion ist schnell und läuft normalerweise in weniger als 0,1 Sek. ab. In der Praxis werden jedoch längere Verweilzeiten (bis zu einigen Sekunden) benötigt. Der Temperaturbereich, bei der die Reaktion stattfindet, wird als Temperaturfenster bezeichnet. NH<sub>3</sub> reagiert mit NO<sub>x</sub> am effektivsten zwischen 850 und 1150 °C. Wenn die Temperatur zu hoch ist, erzeugt eine konkurrierende Reaktion unerwünschtes NO<sub>x</sub>. Wenn die Temperatur zu niedrig liegt, nimmt der Wirkungsgrad der NO<sub>x</sub>-Reduktion ab und Emissionen des Rest-Ammoniaks können auftreten (NH<sub>3</sub>-Schlupf).

NH<sub>3</sub> kann in das Rauchgas entweder durch direkte Eindüsung von gasförmigem Ammoniak oder durch Zugabe von wässrigen Ammoniaklösungen eingeführt werden. Im ersten Fall wird Ammoniak in flüssiger wasserfreier Form in einem Verdampfer in gasförmiges Ammoniak umgewandelt und anschließend mit einem Trägergas (Niederdruckdampf oder Druckluft) in den Rauchgasstrom eingebracht. Wenn die Einspritzung einer wässrigen Lösung die gewählte Methode ist, sind die gebräuchlichsten Lösungen Ammoniumhydroxid (NH<sub>4</sub>OH) oder Harnstoff (CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>).

Eindüisungen von gasförmigem Ammoniak und Ammoniumhydroxid benötigen niedrigere optimale Reaktionstemperaturen als eine Zugabe von Harnstoff: 950 – 1.050 °C verglichen mit 1.000 – 1.150 °C. Eine gute Mischung der Reagenzien und NO<sub>x</sub> im Rauchgas bei optimaler Temperatur ist unerlässlich, um eine hohe NO<sub>x</sub>-Reduzierung zu erzielen (50 – 80 %). Um eine optimale Temperatur einzustellen und Temperaturschwankungen zu kompensieren, müssen mehrere Sätze von Einspritzdüsen und Temperaturmeßfühlern in verschiedenen Höhen angebracht werden.

Es sei hier besonders auf Informationen und Daten im BVT-Merkblatt zu Abwasser- und Abgasbehandlung/-management in der chemischen Industrie (CWW) hingewiesen.

#### Erzielte Umweltvorteile

Selektive nicht-katalytische Reduktion (SNCR) ist eine 'End-of-Pipe'-Maßnahme, die zur Reduktion der NO<sub>x</sub>-Emissionen in die Umgebungsluft angewendet wird.

#### Medienübergreifende Effekte

SNCR ist mit einem bestimmten Ammoniakslupf verbunden, der vor allem während der Perioden der Umstellungen auf andere Industrierußqualitäten und anderer betrieblicher Änderungen (z. B. bei wechselndem Restgasdurchfluss) schwieriger zu kontrollieren ist. Unter 280 °C bildet Ammoniak Ablagerungen von Salzen im Rauchgas, wodurch Emissionen von Ammoniumbisulfatstäuben und Korrosion entstehen. Diese Ablagerungen könnten durch Steigerung der Betriebstemperatur auf über 280 °C verhindert werden. Dies führt jedoch zu einem 7 bis 10 %igen Verlust beim Wirkungsgrad des Dampfkessels. Siehe auch bei Nachteile in den 'Betriebsdaten' unten.

#### Betriebsdaten

Vorteile: NO<sub>x</sub>-Minderungen von 50 – 80 % werden in Kraftwerken erzielt. Erfahrungen mit Leistungsdaten von ca. 60 % liegen in Anlagen zur Herstellung von Industrieruß vor, wo relativ hohe NO<sub>x</sub>-Werte beobachtet wurden (siehe auch 'Beispielanlagen' unten) [47, InfoMil, 2002]. SNCR ist ein attraktiver Prozess, da kein Katalysator (Bedeutung: weniger Kapital) benötigt wird, wie es im Fall der selektiven katalytischen Reduktion (SCR) der Fall ist.

Nachteile: SNCR ist verbunden mit einem bestimmten Ammoniakslupf. Allgemeine Industriepraxis zeigt unter konstanten Bedingungen, dass dieser Verlust auf unter 15 ppm im Normalbereich der NO<sub>x</sub>-Reduktionsleistung begrenzt werden kann. Erfahrungen in Anlagen zur Herstellung von Industrieruß haben gezeigt, dass der Ammoniakslupf während der Perioden beim Umstellen auf eine andere Industrierußqualität und anderer betrieblicher Veränderungen (z. B. wechselnder Restgasdurchfluss) schwieriger zu kontrollieren ist.

Zusätzlich kann Ammoniak unter 280 °C und in Gegenwart von SO<sub>x</sub> Salzablagerungen bilden (siehe ‘Medienübergreifende Effekte’ oben).

Nachfolgend sind die verschiedenen Möglichkeiten zusammengefasst, die das Problem der Ablagerungen lösen:

- Erhalt des Ammoniakgehalts unter 5 ppm am Ausgang der Reaktionszone
- Einhalten der Rauchgastemperatur über 280 °C
- Dimensionierung der Anlagen zur Vermeidung hinderlicher Phänomene und Steigerung der Reinigungsfrequenz.

Eine verlässliche Strategie ist die Einhaltung der Temperatur im Rauchgas auf über 280 °C. Dies führt unvermeidlich zu einem 7 – 10 %igen Verlust des Wirkungsgrades im Dampfkessel. Dies wiederum führt zu einer erheblichen Beeinträchtigung der Wirtschaftlichkeit und Steigerung der medienübergreifenden Effekte des SNCR – siehe ‘Wirtschaftlichkeit’ unten [47, InfoMil, 2002].

Die Verdampfung und Erwärmung der Ammoniak-Lösung von Zimmertemperaturen auf ca. 1.100 °C benötigt Wärme, die durch die Rauchgase zur Verfügung gestellt werden. Dies reduziert den Wirkungsgrad des Dampfkessels auf etwas über 1 % [47, InfoMil, 2002].

Ein sachgemäßer Betrieb eines SNCR-Systems benötigt eine kontinuierliche Überwachung von Ammoniak und NO<sub>x</sub>, um einen erheblichen Ammoniakschlupf zu vermeiden und einen hohen NO<sub>x</sub>-Umwandlungsgrad zu erhalten. Erfahrungen haben jedoch gezeigt, dass kontinuierliche Messeinrichtungen für NO<sub>x</sub> und Ammoniak, welche in kommerziellen Kraftwerken erfolgreich angewendet werden, in Anlagen zur Herstellung von Industrieruß eine beschränkte Verlässlichkeit aufweisen. Dies wird teilweise durch Salzablagerungen in den Rohren zu den Messköpfen der Messsysteme und teilweise durch den sehr hohen Wassergehalt der Rauchgase (siehe ‘Beispielanlagen’ unten) verursacht.

Die Lagerung und der Gebrauch von gasförmigem oder verflüssigtem Ammoniak beinhalten ein erhöhtes Sicherheitsrisiko. Die Komplikation und Kosten, die mit dem Umschlag und der Lagerung von Ammoniak gemäß den in den meisten Ländern existierenden Sicherheitsregeln verbunden sind haben zur Folge, dass wässrige Ammoniaklösungen oder andere Chemikalien wie Harnstofflösungen bevorzugt werden. Die Verwendung von Harnstoff kann jedoch zur Bildung von Distickstoffmonoxid (N<sub>2</sub>O) als Nebenprodukt führen. Distickstoffmonoxid ist ein klimaschädigendes Gas und seine Bildung hat einen allgemein negativen Einfluss auf die Umweltbelastung durch SNCR.

Aus der großen Anzahl potentieller Nachteile, die mit der Anwendung der SNCR verbunden sind, kann geschlossen werden, dass SNCR eine Technik ist, die mit Vorsicht betrachtet werden sollte. Die Nachteile können in bestimmten Fällen schwerer wiegen als die Vorteile dieser Technik [47, InfoMil, 2002].

Betriebliche Informationen im Hinblick auf die Anwendung von SNCR in einer Anlage zur Herstellung von Industrieruß in Schweden folgen:

- 1995 wurde die SNCR Technik an einer restgasbefeuerten dampf- und stromerzeugenden Nachverbrennungseinrichtung (CHP) installiert. Der Hintergrund für die Installation waren die unerwartet hohen NO<sub>x</sub>-Emissionswerte, die wahrscheinlich durch den verwendeten Rußrohstoff verursacht wurden. Unter optimalen Betriebsbedingungen (also ein stationärer Betrieb der Industrierußproduktion und der CHP) kann eine NO<sub>x</sub>-Reduzierung von über 70 % erzielt werden [47, InfoMil, 2002]. Nach jeder Umstellung auf eine andere Industrierußqualität kommt es jedoch zu einer veränderten Restgaszusammensetzung und daher zu einer veränderten NO<sub>x</sub>-Reduzierung, bis wieder optimale Betriebsbedingungen erreicht werden. Genehmigungsaufgaben verlangen daher eine NO<sub>x</sub>-Reduktion von jährlich durchschnittlich 60 %. Darüber hinaus begrenzt die Genehmigung den Ammoniakschlupf auf weniger als 15 ppm (als Monatsmittelwert bei 1,5% O<sub>2</sub>)
- 1995 wurde auch ein Überwachungssystem für NO<sub>x</sub> und NH<sub>3</sub> installiert. Es arbeitet mit Infrarotphotometrie im feuchten Gas bei kontinuierlicher Extraktion aus dem Kamin in beheizten Leitungen (200 °C). Im Prinzip hat das Verfahren eine niedrige Nachweisgrenze und eine hohe Genauigkeit und ist immer noch ‘Stand der Technik’ für Kraftwerksanlagen. Es scheint jedoch, dass die Messeinrichtungen die Daten nicht so schnell und verlässlich liefern, um eine effiziente und



schnelle Kontrolle der Ammoniak eindüsung sicherzustellen. Spezifische Probleme waren der hohe Wassergehalt des Rauchgases, der die  $\text{NO}_x$ -Messung beeinflusst, und die Ablagerungen von Ammoniumsulfat in den Leitungen vom Kamin zum Analysegerät, die auf die Ammoniak-Messungen einwirken. Diese Probleme scheinen in Anlagen zur Herstellung von Industrieruß hoch spezifischer Natur zu sein. Bis heute sind die Lieferanten der Messanlagen nicht in der Lage, die Probleme mit der bestehenden Ausstattung zu lösen. Der Produktionsstandort hat versucht, seine Überwachungsprobleme zu lösen

- Die Anlage zur Herstellung von Industrieruß hatte auch ernste Probleme mit Salzablagerungen auf den Wärmetauschern. Dies führte zu einem Wirkungsgradverlust des Dampfkessels. Des Weiteren hat die Kombination aus der häufigen Kreuzung der Taupunkte während des Anfahrens und Abfahrens und aus den Umstellungen auf andere Industrierußqualitäten ernste Korrosionsprobleme an den Wärmetauschern verursacht. Die Probleme sind in einer Wärmetauscherzone bei Temperaturen unter  $280\text{ °C}$  aufgetreten. Es ist für die Anlage zur Herstellung von Industrieruß nicht möglich, die Auslegung des Wärmetauschers zu verändern, da der Dampfkessel ursprünglich für eine optimierte Energierückgewinnung geplant war.

#### Anwendbarkeit

Im Prinzip kann SNCR angewendet werden, wenn ein Temperaturfenster im Bereich von  $850$  bis  $1150\text{ °C}$  verfügbar ist. In Anlagen zur Herstellung von Industrieruß tritt dieses Fenster im Furnacerußreaktor und in oder nach den Restgasnachverbrennungseinrichtungen auf.

Es bestehen mehrere Gründe, warum die Anwendung des SNCR im Reaktor nicht möglich oder nicht nützlich ist:

- SNCR stört den Herstellungsprozess der Industrieruße. Es wird erwartet, dass Ammoniak eindüngen die Spezifikationen der Industrieruße beeinflussen und einen negativen Einfluss auf die Produktqualität haben
- Wegen der hohen Gasgeschwindigkeiten im Reaktor (bis zu  $450\text{ m/s}$ ) ist die Verweilzeit der Gase im Reaktor zu niedrig, um eine wesentliche Reaktion zwischen  $\text{NH}_3$  und  $\text{NO}_x$  zu gestatten
- Daneben sind die  $\text{NO}_x$ -Werte im Gas aus dem Reaktor relativ gering. Die Hauptquelle für  $\text{NO}_x$  aus Anlagen zur Herstellung von Industrieruß sind thermisches- $\text{NO}_x$  und Brennstoff- $\text{NO}_x$ , welches während der Nachverbrennung des Restgases in den dafür bestimmten Nachverbrennungseinrichtungen entsteht. Daher ist es ziemlich ineffektiv, sich auf eine  $\text{NO}_x$ -Reduktion im Furnacerußreaktor zu konzentrieren.

Die einzig mögliche Anwendung von SNCR in Anlagen zur Herstellung von Industrieruß ist daher in oder direkt nach den Nachverbrennungseinrichtungen (z. B. Dampfkessel oder anderen thermischen Nachverbrennungsanlagen) des Restgases.

SNCR-Systeme zeigen die beste Leistung, wenn auf das benötigte Temperaturfenster einfach und kontinuierlich zugegriffen werden kann. Gleichmäßige Betriebsbedingungen begünstigen deshalb die Leistung. Nichtstationäre Betriebsbedingungen oder unzulängliche  $\text{NO}_x$ -Behandlungen können Ammoniak schlupfe (und damit überhöhte Ammoniakemissionen) und  $\text{NO}_x$ -Emissionen zur Folge haben. Aufgrund der häufigen Umstellungen auf andere Industrierußqualitäten und Änderungen im Restgasstrom (bedingt durch Schwankungen beim Restgasbedarf der Produkttrockner) sind in einer Anlage zur Herstellung von Industrieruß die Betriebsbedingungen nicht immer gleichbleibend. Umstellungen auf eine andere Industrierußqualität können in einer Anlage zur Herstellung von Gummirußen bis zu 20 Mal im Monat pro Reaktor vorkommen; zwischen  $0,5\text{ h}$  und  $4\text{ h}$  werden normalerweise gebraucht, um konstante Betriebsbedingungen und eine konstante Restgaszusammensetzung zu erreichen.

Dieser Zeitrahmen kann bei der Herstellung von Pigmentrußen und speziellen Gummirußen länger dauern. Eine Änderung des Restgasbedarfs der Produkttrockner ist gewöhnlich auch mit einer Änderung der produzierten Industrierußqualität verbunden. Während dieser Umstellung beeinflusst die unterschiedliche Gasströmung und der kalorische Wert des Restgases die Temperaturverteilung in und nach der Nachverbrennungsanlage. Dies kann zu einer Abnahme der Leistung der SNCR führen, bis wieder ein stationärer Zustand erreicht wird.

Die SNCR-Leistung kann on-line durch kontinuierliche Temperaturmessungen in der Injektionszone sowie Messung des Ammoniakschlupfs und der  $\text{NO}_x$ -Konzentration im Kamin überwacht werden. Überschreiten die Parameter vorgegebene Werte, so werden normalerweise automatische Korrekturmaßnahmen eingeleitet. Diese Maßnahmen können aus einer Anpassung der Eindüsungskonfiguration und einer Steigerung oder Absenkung der Ammoniakzugabe bestehen. Kleinere Schwankungen der betrieblichen Bedingungen können normalerweise durch diese Mittel in ausreichendem Maße überwacht werden. Die Änderung der Nachverbrennungsbedingungen während und nach einer Umstellung auf eine andere Industrierußqualität kann eine weitere Analyse der Überwachungsdaten erforderlich machen. Es kann von Vorteil sein, mit Vorgabewerten für die Ammoniakeindüsung bei unterschiedlichen Industrierußqualitäten zu arbeiten. Es soll angemerkt werden, dass die Überwachung von  $\text{NH}_3$  und  $\text{NO}_x$  im Rauchgas von Anlagen zur Herstellung von Industrieruß wegen der Präsenz von Ammoniumsulfat und dem hohen Wassergehalt des Rauchgases kompliziert ist. Obwohl dies nicht direkt die Leistung oder Anwendbarkeit der SNCR beeinflusst, so gefährdet es jedoch die korrekte Kontrolle der SNCR-Leistung.

SNCR wurde nur in einem Produktionsstandort in der EU installiert. Die ICBA betrachtet diese Technik als nachweisbar nicht erfolgreich.

Mehr Information ist im Abschnitt 'Beispielanlagen' unten angegeben.

### Wirtschaftlichkeit

Schwedischer Fall ohne Energiewertsteigerung:

Basierend auf dem jährlichen Umweltbericht des schwedischen Produktionsstandortes (beschrieben in 'Beispielanlagen' unten), deren wirtschaftliche Daten und der niederländischen Kosten-/Nutzen-Analyse wurde eine Wirtschaftlichkeit von EUR 0,84 – 0,91 Reduktion pro kg  $\text{NO}_x$ <sup>8</sup> für diese Anlage zur Herstellung von Industrieruß berechnet.

Dies beinhaltet auch die Kosten für eine verfrühte Abschreibung der alten Messeinrichtungen und Wärmetauscher und einer 'normalen' Abschreibung für die neuen Messeinrichtungen und Wärmetauscher.

Die folgenden Aspekte sollten jedoch bei der Beurteilung der obengenannten Zahlen berücksichtigt werden:

- nicht bewertet wurden die Kosten, die mit dem reduzierten Wirkungsgrad des Dampfkessels verbunden sind (siehe unten für Bewertung)
- die anfänglichen  $\text{NO}_x$ -Werte des schwedischen Produktionsstandortes waren hoch, was zu einer relativ geringen Wirtschaftlichkeit führte. Die Wirtschaftlichkeit wäre möglicherweise in Anlagen mit niedrigeren anfänglichen  $\text{NO}_x$ -Werten höher
- die Schwefelgehalte der in dieser Anlage zur Herstellung von Industrieruß verwendeten Rußrohstoffe sind niedrig. Bei Anwendungen mit hohen S-Gehalten muss mehr auf die Bildung von Ammoniumbisulfat-Ablagerungen geachtet werden. Dies führt zu häufigeren Inspektionen, mehr Instandhaltung und in extremen Fällen zu hohen Wiederbeschaffungskosten für Anlagen.

Kosten aufgrund des reduzierten Wirkungsgrads der Dampfkessel (im Allgemeinen):

Ein verminderter Wirkungsgrad für Dampfkessel kann einen erheblichen Kostenfaktor darstellen. Um Probleme mit Ammoniumbisulfat-Ablagerungen zu vermeiden, sollten die Rauchgase nicht auf Temperaturen unter 280 °C abgekühlt werden. Es kann angenommen werden, dass darin die Ursache des verminderten Wirkungsgrades der Dampfkessel liegt. Anwendungen mit normal hohen Schwefelwerten ohne Ammoniakeindüsung wären in der Lage, Wärme aus den Rauchgasen wiederzugewinnen bis herunter auf etwa 180 °C. Dieser Temperaturunterschied von 100 °C repräsentiert einen gewissen kalorischen Wert. Als Faustregel entspricht ein Temperaturunterschied von 10 – 15 °C etwa 1 % - Wirkungsgradverlust beim Dampfkessel.

---

<sup>8</sup> Anmerkung des Übersetzers: englischer Originaltext: „Based on the annual environmental report of the Swedish plant (described in “Example plants” below), their economic data, and the Dutch cost effectiveness methodology, a cost effectiveness methodology, a cost effectiveness of EUR 0.84 – 0.91 reduction per kg  $\text{NO}_x$ ”

Zusätzlich reduziert auch die Erwärmung und Verdampfung der wässrigen Ammoniaklösung den Wirkungsgrad des Dampfkessels um ca. 1 %. Wird eine SNCR installiert und die Temperaturstrategie bezüglich des Ammoniumsulfats angewendet, so muss im Allgemeinen mit einer Abnahme des Dampfkesselwirkungsgrades um ca. 10 % gerechnet werden (siehe die Nachteile in den 'Betriebsdaten').

Eine durchschnittliche Energierückgewinnung von 12 GJ/t Industrieruß entspricht einem Effizienzverlust von bis zu 1,2 GJ/t Industrieruß. Der Effizienzverlust kann unter der Annahme bewertet werden, dass die verlorene Energie zum Beispiel durch Erdgas ersetzt wird. In diesem Fall können Zusatzkosten von  $\{1,2 \text{ GJ/t Industrieruß}\} \times \{\text{EUR } 5 \text{ pro GJ (Preisniveau Erdgas)}\} = \text{EUR } 6 \text{ pro Tonne Industrieruß}$  kalkuliert werden. Dies entspricht einer zusätzlichen Reduzierung von EUR 0,82 pro kg NO<sub>x</sub>. Wenn dieser theoretische Energieverlust auf den schwedischen Fall angewendet wird (siehe Abschnitt 'Beispielanlagen' unten), kann eine Reduzierung von ca. EUR 1,7 pro kg NO<sub>x</sub> ausgerechnet werden.

Es gibt jedoch bestimmte Nachteile in Bezug auf die Berechnung der Kosten der Verlustenergie:

- viele Anlagen zur Herstellung von Industrieruß kühlen normalerweise ihre Rauchgase nicht auf 180 °C, auch Werte zwischen 200 und 230 °C werden gefunden. In diesem Fall ist der entsprechende Energieverlust geringer
- die Berechnung ist nur sinnvoll, wenn der Energieverlust normalerweise verkauft wird oder durch andere Energiequellen ersetzt werden muss
- der Energieverlust entsteht nur am niedrigen Ende des Wärmegehaltes des Rauchgases. Dies ist normalerweise der Bereich mit dem niedrigsten finanziellen Wert
- es könnte diskutiert werden, durch welche Energiequelle die Verlustenergie ersetzt werden sollte. Dies kann Erdgas sein, aber es könnte auch Dampf oder ein lokaler Wärmeverbund, etc. sein.

EUR 0,82 pro kg NO<sub>x</sub> könnte bei einem „Worst-Case-Szenario“ einen realistischen Wert für auftretende Energieverluste darstellen.

Für eine realistischere Kostenberechnung des Energieverlustes muss die lokale Situation als Referenzpunkt angenommen werden.

#### Anlass für die Umsetzung

Der Schutz der Umwelt durch Senkung der Emissionen von NO<sub>x</sub> in die Umgebungsluft.

#### Beispielanlagen

Seit 1985 wird die SNCR in mehreren industriellen Sektoren wie der Energiewirtschaft und Chemieindustrie häufig eingesetzt. Die meisten Anwendungen beziehen sich auf erdgasbefeuerte Anlagen (wenig Schwefel und geringer Staubanteil). Es gibt aber auch viele Einsatzgebiete mit hohen Staub- und Schwefelgehalten bei Anwendung von mit Kohle und schwerem Heizöl befeuerten Kraftwerken, bei kommunalen Abfallverbrennungsanlagen und in der Glas- und Zementindustrie [47, InfoMil, 2002]. Nach Informationen der ICBA hat in der weltweiten Industrie zur Herstellung von Industrieruß nur ein Produktionsstandort die SNCR installiert: eine Anlage zur Herstellung von Furnacerußen in Malmö, Schweden, welche eine Produktionsrate von ca. 40.000 t Industrieruß pro Jahr für die Gummiindustrie aufweist.

#### Referenzliteratur

[47, InfoMil, 2002], [85, EIPPCB, 2004-2005].

### 4.4.5 Selektive katalytische Reduktion (SCR)

#### Beschreibung

Die selektive katalytische Reduktion (SCR) ist ein kommerziell verfügbarer Prozess für die Reduzierung von NO<sub>x</sub>-Emissionen. Mit der SCR-Technik wird die NO<sub>x</sub>-Konzentration im Rauchgas durch die Eindüsung von Ammoniak (NH<sub>3</sub>) in Gegenwart eines Katalysators zurückgeführt (siehe BVT Merkblatt CWW).

In einer Anlage zur Herstellung von Industrieruß sind die betrieblichen Bedingungen nicht immer konstant. Häufige Umstellungen auf andere Industrierußqualitäten und Änderungen im Restgasdurchsatz wegen schwankender Inanspruchnahme von Restgasen für Produkttrockner sind die Regel. Solche Veränderungen beeinflussen die verschiedenen Gaseschwindigkeiten und kalorischen Werte des Restgases sowie die Temperaturverteilung in und nach den Nachverbrennungseinrichtungen. Dies kann zu einer Reduzierung der SCR-Leistung führen ehe wieder ein neuer stationärer Zustand erreicht wird.

Es sei hier auch auf Informationen und Daten im BVT-Merkblatt zu Abwasser- und Abgasbehandlung/-management in der chemischen Industrie (CWW) hingewiesen.

### Erzielte Umweltvorteile

Die selektive katalytische Reduktion (SCR) ist eine 'End-of-Pipe'-Maßnahme, die zur Reduktion der NO<sub>x</sub>-Emissionen in die Umgebungsluft eingesetzt wird.

### Medienübergreifende Effekte

Erhöhte Staubfrachten (z. B. durch Defekt eines Schlauches im Prozessfilter) müssen bei der Auswahl des Katalysators berücksichtigt werden. SCR ist mit einem gewissen Ammoniakschlupf verbunden, dessen Kontrolle während der Perioden der Umstellungen auf andere Industrierußqualitäten und anderer betrieblicher Änderungen (z. B. bei wechselndem Restgasvolumenstrom) schwieriger zu kontrollieren sind. Unter 280 °C kann der Ammoniakschlupf außerdem zur Bildung von Salzablagerungen im Rauchgas führen.

### Betriebsdaten

Vorteile:

NO<sub>x</sub>-Minderungen von 75 bis 95 Prozent sind in verschiedenen Industriesektoren wie der Energiewirtschaft und der Glasindustrie verwirklicht worden. Dies beinhaltet auch Anwendungen mit hohem Staub- und hohem Schwefelgehalt (siehe 'Beispielanlagen' unten). Nach heutigem Wissen gibt es jedoch keine Erfahrungen mit einer industriellen Anwendung des SCR-Verfahrens in Anlagen zur Herstellung von Industrieruß. Die tatsächlichen NO<sub>x</sub>-Minderungen hängen von der ursprünglichen NO<sub>x</sub>-Konzentration, der Temperatur und der Anzahl der Katalysatorschichten ab. Die Mindestkonzentration des im Rauchgas verbleibenden NO<sub>x</sub> hängt üblicherweise vom nicht-reagierten Ammoniak (Ammoniakschlupf) und den genehmigten Ammoniakemissionen ab.

Nachteile:

- obwohl das Rauchgas aus den Nacherbrennungseinheiten in Industrieruß-Anlagen normalerweise nicht mehr als ca. 35 mg/Nm<sup>3</sup> Staub enthält, muss eine zeitweise erhöhte Staubfracht von bis zu 1.000 mg/Nm<sup>3</sup> bei einem Defekt eines Schlauches im Prozessfilter erwartet werden. Dies sollte bei Auswahl des Katalysatortyps berücksichtigt werden. Entweder wird ein plattenförmiger High-Dust-SCR-Katalysator ausgewählt (mit einer kleineren spezifischen Oberfläche, aber auch einem niedrigeren Druckabfall) oder ein wabenförmiger Low-Dust-SCR-Katalysator mit vorgelagerter Staubfilterung oder mit einem SCR-Bypasssystem während eines Filterausfalls. Zusatzgebläse können bei Anwendungen mit hohem Staubanfall notwendig sein
- SCR ist mit einem gewissen Ammoniakschlupf verbunden. Die allgemeine Praxis in der Industrie zeigt, dass unter konstanten Bedingungen der Verlust unter 15 ppm im normalen Bereich der NO<sub>x</sub>-Reduktionsleistung gehalten werden kann. In Anlagen zur Herstellung von Industrieruß wird erwartet, dass die Kontrolle des Ammoniakschlupfes in den Perioden bei Umstellungen auf andere Industrierußqualitäten und anderer betrieblicher Veränderungen (z.B. Änderungen im Restgasvolumenstrom) erschwert ist.
- unter 280 °C und in der Gegenwart von SO<sub>x</sub> können Ablagerungen von Ammoniumbisulfat (NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>) auf dem Katalysator und nachgelagerten Anlagen entstehen, wodurch eine Deaktivierung des Katalysators und möglicherweise eine Abnahme in der Effizienz der Dampfkessel verursacht werden kann. Dies hat einen nachteiligen Effekt auf die Lebensdauer des Katalysators. Siehe auch Abschnitt 4.4.4 zu weiteren Details der spezifischen Aspekte der Ammoniumbisulfat-Ablagerungen und präventiver Maßnahmen
- der ordnungsgemäße Betrieb eines SCR-Systems benötigt eine (kontinuierliche oder periodische) Überwachung von Ammoniak und NO<sub>x</sub>

- in vielen Ländern existieren strenge gesetzliche Regeln für den Transport und Umschlag von gasförmigem oder verflüssigtem Ammoniak (wegen des erhöhten Sicherheitsrisikos). Die Komplikationen und Kosten, die mit dem Umschlag und der Lagerung gemäß den Sicherheitsbestimmungen verbunden sind, haben zur Folge, dass Ammoniaklösungen (25 % in Wasser) bevorzugt werden.

#### Anwendbarkeit

Im Prinzip kann die SCR dort angewendet werden, wo ein Temperaturfenster im Bereich von 270 bis 430 °C (oder 100 – 150 °C für Anwendungen mit Aktivkohle) besteht. In Anlagen zur Herstellung von Industrieruß tritt dieses Fenster in den Restgas-Wärmetauschern (Verbrennungsluftvorwärmer und Abwärmedampfkessel) und nach den Nachverbrennungseinrichtungen für Restgas auf. Es gibt mehrere Gründe, warum die Anwendung von SCR in den Restgas-Wärmetauschern nicht möglich/nützlich ist:

- die NO<sub>x</sub>-Gehalte im Prozessgas (Ruß-/Restgasgemisch) aus dem Reaktor sind relativ gering. Der Hauptanteil des NO<sub>x</sub> aus den Anlagen zur Herstellung von Industrieruß besteht aus thermischem NO<sub>x</sub> und brennstoffstämmigem NO<sub>x</sub>, das während der Nachverbrennung der Restgase in den dafür bestimmten Nachverbrennungseinrichtungen entsteht. Es wäre daher ziemlich ineffektiv, sich auf eine NO<sub>x</sub>-Reduzierung im Restgas aus dem Prozessgas zu konzentrieren
- die Temperaturzone stimmt nicht mit dem verfügbaren Temperaturbereich des Restgases überein. Das bedeutet, dass ein Zusatzquenchen oder Wiedererwärmen notwendig ist, oder dass die bestehenden Wärmetauscher aufgeteilt werden müssen
- es kann erwartet werden, dass die SCR mit der Anlage in Wechselwirkung tritt (Druckabfall, Nachteile für das Produkt) und umgekehrt (Blockierung der SCR, Korrosion des Katalysators).

Daher ist der einzige verbleibende Platz für die SCR Anwendung in Anlagen zur Herstellung von Industrieruß nach den Nachverbrennungseinrichtungen (z.B. Dampfkessel oder andere thermische Nachverbrennungseinrichtungen) des Restgases [47, InfoMil, 2002].

Die Hauptfaktoren, die die Auswahl des Katalysators und seine Anordnung bestimmen, sind die Gastemperatur, der Schwefelgehalt und die vorgelagerte Staubbelastung. Es kann Einschränkungen durch Ablagerungen von Ammoniumbisulfat geben. Ferner ist anzumerken, dass die optimale Prozesstemperatur für die SCR mit den Betriebsbedingungen im Dampfkessel abgestimmt werden kann. In vielen Fällen wird dies jedoch eine Verminderung des Wirkungsgrades für den Dampfkessel verursachen.

Eine SCR nach einer Fackel ist wegen der Nachverbrennung in offener Luft nicht sinnvoll.

SCR ist weltweit in keiner der Anlagen zur Herstellung von Industrieruß installiert worden. Probleme im Hinblick auf SNCR wurden bereits im Abschnitt 4.4.4 erwähnt. Ein Verkrusten der Katalysatoroberfläche kann zusätzlich durch die mögliche Bildung von Ammoniumbisulfat und Ammoniumsulfat auftreten, was geschehen wird, wenn nicht ein weniger effizienter plattenförmiger Katalysator mit einer geringeren spezifischen Oberfläche verwendet wird.

#### Wirtschaftlichkeit

Die Anwendung einer SCR-Einheit in einer niederländischen Anlage zur Herstellung von Industrieruß wurde von Parsons untersucht [47, InfoMil, 2002]. Die geschätzten Kapitalkosten einer SCR-Einheit beinhalten: Revision der Rauchgaskanäle im Dampfkessel, das Katalysatormodul und sein Gehäuse, vor- und nachgelagerte Rauchgasfilterung, die Ammoniaklagerung, eine Kontrolle und ein Eindüsungssystem, ein Extragebläse und einen neuen Kamin.

Die Kosten wurden auf Faktorenbasis basierend auf Angeboten von Lieferanten entwickelt, und werden als +31/- 15 % genau betrachtet.

Die gesamten Kapitalkosten wurden auf EUR 18.920.000 geschätzt. Die geschätzten Betriebskosten einschließlich Zusatzbedienungspersonal, Instandhaltungsmaterial und -personal, Katalysator, Chemikalien, Versorgungseinrichtungen und Staubentfernung betragen EUR 2.782.000 pro Jahr. Der Zusatzbrennstoff, der durch des Wirkungsgradverlustes des Dampfkessels benötigt wird, beträgt 35 % der

Gesamtkosten und der Katalysatorersatz 5 %. Die Basis für den Katalysatorersatz ist ein kompletter Wechsel alle 3 Jahre.

In einer Untersuchung an einer anderen niederländischen Industrieruß-Anlage wurden Investitionskosten für ein kombiniertes DeSO<sub>x</sub>/DeNO<sub>x</sub>-System mit EUR 9,94 Millionen berechnet, wobei die Betriebskosten EUR 1,35 Millionen pro Jahr betragen. Die Industrierußhersteller betrachtet diese Kosten als zu niedrig und theoretisch. Sie argumentieren, dass den Details der Nebenanlagen, die zum Nachrüsten des Systems in eine bestehende Installation benötigt werden, und den Investition- und Betriebskosten der Abwasserbehandlung zu wenig Beachtung geschenkt wird.

### Anlass für die Umsetzung

Der Schutz der Umwelt durch Senkung der Emissionen von NO<sub>x</sub> in die Umgebungsluft.

### Beispielanlagen

SCR ist ein kommerziell verfügbarer Prozess und wird seit den 1980iger Jahren verbreitet angewendet zur Minderung von NO<sub>x</sub>-Emissionen aus Verbrennungsanlagen (von Gasturbinen bis hin zu kohlebefeueten Dampfanlagen). Ferner wurde SCR erfolgreich in verschiedenen Industriesektoren (Chemieindustrie, Glasindustrie, Stahlindustrie) implementiert. Nach dem gegenwärtigen Wissensstand wurde bislang kein SCR-Verfahren in Anlagen zur Herstellung von Industrieruß eingeführt.

Die Mehrheit der weltweiten SCR-Anwendungen sind Low-Dust/Low-SO<sub>x</sub>-Konfigurationen, es sind jedoch auch viele High-Dust/High-SO<sub>x</sub>-Anwendungen bekannt. Von besonderem Interesse für die Industrierußhersteller sind die Erfahrungen mit High-Dust-SCR-Katalysatoranwendungen in kohlebefeueten und schwerölbefeueten Kraftwerken. Erfahrungen aus solchen Anlagen zeigen einen exzellenten Betrieb auch bei hoher Staubintensität und sehr hohen SO<sub>x</sub>-Werten (bis zu 2300 ppm) auf dem Katalysator [47, InfoMil, 2002].

### Referenzliteratur

[47, InfoMil, 2002], [85, EIPPCB, 2004-2005].

## 4.4.6 Rauchgas-Entschwefelung (DeSO<sub>x</sub>)

### Beschreibung

Um Schwefelemissionen in die Luft zu reduzieren, können die folgenden zwei Wege verfolgt werden:

- Entfernung der Schwefelverbindungen in den Restgasen
- Oxidation der Schwefelverbindungen zu SO<sub>x</sub> (Schritt 1) und anschließende Behandlung der SO<sub>x</sub>-enthaltenden Rauchgase mit einer End-of-Pipe-DeSO<sub>x</sub>-Einheit (Schritt 2).

Ca. 30 'End-of-Pipe'-DeSO<sub>x</sub>-Verfahren sind bekannt und werden seit vielen Jahren in zahlreichen Industrien angewendet.

Es sei hier auch auf Informationen und Daten im BVT-Merkblatt zu Abwasser- und Abgasbehandlung/-management in der chemischen Industrie (CWW) hingewiesen.

### Erzielte Umweltvorteile

Reduzierung der Emissionen von SO<sub>x</sub> in die Umgebungsluft.

### Medienübergreifende Effekte

Informationen über verschiedene Verfahren sind im BVT-Merkblatt CWW enthalten.

### Betriebsdaten

Siehe das BVT-Merkblatt CWW.

### Anwendbarkeit

Nassverfahren, Semi-Trockenverfahren und Trockenverfahren sind kommerziell allgemein verfügbar und werden in zahlreichen Industrien eingesetzt. Die alkalischen Nassverfahren werden üblicherweise in großen Verbrennungsanlagen (z.B. Kraftwerken) eingesetzt. Alkalische Semi-Trocken- und Trockenverfahren gewinnen mehr an Bedeutung, besonders in den produzierenden Industrien (z.B. Eisen- und Stahlindustrie, Glasindustrie). Die Erfahrungen mit den nicht-alkalischen und/oder katalytischen Verfahren sind weniger verbreitet und mehr auf Nischenanwendungen begrenzt.

Im Prinzip wären die meisten Nass-, Semi-Trocken-, Trocken- und andere  $\text{DeSO}_x$ -Verfahren, die der Industrie zur Verfügung stehen (siehe BVT-Merkblatt CWW) zur Entschwefelung der Rauchgase aus den Abwärmekesseln, Anlagen zur Kraft-Wärme-Kopplung oder anderen thermischen Verbrennungsanlagen anwendbar.

Es gibt jedoch große Unterschiede bei den Kosten, der Verlässlichkeit, der Effizienz der Entschwefelung, den medienübergreifenden Effekten, usw. Theoretisch kann die  $\text{SO}_x$ -Entfernung auch im Restgas direkt nach dem Hauptproduktfilter stattfinden. Da jedoch die meisten Schwefelverbindungen im Reaktor und im Restgas in reduzierter Form vorliegen, wäre die Effizienz der  $\text{SO}_x$ -Minderungsanlagen extrem gering und solche Anwendungen wären nicht nützlich.

#### Wirtschaftlichkeit

Die folgenden Referenzen bezüglich der Wirtschaftlichkeit sind ein Beitrag der Anlagen zur Herstellung von Industrieruß:

- Auf Anfrage wurde in einer Anlage zur Herstellung von Industrieruß in Louisiana, USA, eine Kostenanalyse für den Doppelalkaliprozess durchgeführt. Die folgenden Daten wurden zugrunde gelegt: Rußrohstoff mit einem Schwefel-Gehalt von 4 Gew.-%, ein Rauchgasvolumenstrom von 40.908  $\text{m}^3/\text{h}$  und einer angenommenen  $\text{SO}_2$ -Minderungseffizienz von 90%. Unter diesen Voraussetzungen würden etwa 475 Tonnen Schwefel entfernt. Die gesamten Kosten wurden mit USD 3.550.800 (EUR 3,79 Millionen) berechnet. Die geschätzten jährlichen Betriebskosten liegen zwischen USD 762.045 und 925.690 (EUR 813.000 und EUR 987.000)
- Investitionen und Betriebskosten für den Kalkprozess wurden nach Angeboten von Lieferanten berechnet. Die folgenden Daten wurden zugrunde gelegt: Die Investitionskosten für Kalkwäscher von ca. 200.000  $\text{Nm}^3/\text{h}$  Nassboiler-Rauchgas betragen EUR 20,73 Millionen. Betriebskosten wurden mit EUR 1,69 Millionen pro Jahr (ohne Abschreibung des Kapitals) oder EUR 4,78 Millionen einschließlich Abschreibung des Kapitals mit 14,9 % pro Jahr angegeben. Diese Zahlen beinhalten Personal, Instandhaltung, Versorgungseinrichtungen, Bereitstellung und Entsorgung von Chemikalien sowie nominale Kosten zur Behandlung und Entsorgung des Abwassers
- Investitionen und Betriebskosten für den Degussa-Prozess wurden auch abgeschätzt. Die folgenden Daten wurden zugrunde gelegt: Für die Entfernung von 928 Tonnen  $\text{SO}_2$  pro Jahr wird eine Investition von EUR 19,71 Millionen benötigt. Die Betriebskosten pro Jahr betragen EUR 1,88 Millionen ohne die Abschreibung von 14,9 %/a. Die gesamten jährlichen Kosten würden einschließlich Abschreibung EUR 4,82 Millionen betragen.

#### Anlass für die Umsetzung

Der Schutz der Umwelt durch Senkung der Emissionen von  $\text{SO}_x$  in die Umgebungsluft.

#### Beispielanlagen

In Anlagen zur Herstellung von Industrieruß in Europa und Nordamerika werden keine Rauchgas-Entschwefelungen eingesetzt.

#### Referenzliteratur

[47, InfoMil, 2002].

### 4.4.7 Staubentfernungs-/Trennungsmaßnahmen

#### Beschreibung

In Anlagen zur Herstellung von Industrieruß bedeutet die Staubentfernung hauptsächlich die Abscheidung des Industrierußes aus den verschiedenen Gasströmen in der Anlage. Der anwendbare Filtertyp ist hochspezifisch in Bezug auf die folgenden Gasströme:

- das Prozessgas aus dem Reaktor
- der Brüden (Wrasen) aus den Produkttrocknern
- der Luftstrom des pneumatischen Rußfördersystems
- der Luftstrom des Apparate- und Raumentstaubungssystems
- das Rauchgas aus den Nachverbrennungseinrichtungen für Restgas.

Zur Abtrennung des Industrierußes aus dem Prozessgas nach dem Reaktor sind folgende Staubminderungstechniken zu erwähnen:

- Zyklone
- Gewebefilter (GF)
- elektrostatische Abscheider (ESA)
- Wäscher.

In der Praxis werden ausschließlich Gewebefilter und Wäscher verwendet. Zyklone funktionieren wegen den kleinen Partikelgrößen des pulverförmigen Industrierußes nicht effektiv. Sie werden nur in Verbindung mit nachgeschalteten Gewebefiltersystemen im Brüden aus dem Produkttrockner eingesetzt.

ESA's umfassen höhere Investitionen mit niedrigerer Trennungseffizienz im Vergleich zu Gewebefiltern und werden in Anlagen zur Herstellung von Industrieruß nicht verwendet.

Die Schlüsseleigenschaften der für die Gasfiltration verwendeten Gewebefilter sind deren Temperaturunempfindlichkeit sowie die Widerstandsfähigkeit gegen Säuren, Laugen und Verbiegen (wegen der Schlauchreinigung). Auch die Gasfeuchtigkeit kann die Stärke und die Maßbeständigkeit des Gewebes durch Hydrolyse beeinflussen. Die Eigenschaften einiger wesentlichen Gewebe sind in Tabelle 4.20 unten zusammengestellt.

Die wichtigsten Kriterien für die Leistung von Filtern sind der Abscheidegrad und der Druckverlust, die durch die spezifische Filterfläche bestimmt werden. Die spezifischen Filterflächenbelastungen in Anlagen zur Herstellung von Industrieruß zur Trennung des Produktes aus dem Prozessgas sind gewöhnlich:

- bis  $0,5 \text{ m}^3/(\text{min} \cdot \text{m}^2)$  in Filtern mit Rückspülung und mechanischer Abreinigung
- $0,25$  bis  $0,4 \text{ m}^3/(\text{min} \cdot \text{m}^2)$  in Filtern nur mit Rückspülung
- bis  $1,2 \text{ m}^3/(\text{min} \cdot \text{m}^2)$  in Filtern mit Druckstoßabreinigung.

Bei diesen Filterflächenbelastungen beträgt der Druckverlust im Filter zwischen 8 und 35 mbar.

Gewebefiltereigenschaften sind in Tabelle 4.20 dargestellt.

Gewebe	Höchsttemperatur (°C)	Widerstandsfähigkeit gegen		
		Säure	Alkali	Verbiegen
Baumwolle	80	mangelhaft	gut	Sehr gut
Polypropylen	95	hervorragend	hervorragend	Sehr gut
Wolle	100	ausreichend	mangelhaft	Sehr gut
Polyester	135	gut	gut	Sehr gut
Nomex (Nylon) <sup>9</sup>	205	mangelhaft bis ausreichend	hervorragend	hervorragend
Teflon	235	hervorragend	hervorragend	ausreichend

<sup>9</sup> Fachliche Anmerkung UBA: Nomex ist eine Aramid-Faser (aromatisches Polyamid), Nylon hingegen ist ein aliphatisches Polyamid



Glasfaser	260	ausreichend bis gut	ausreichend bis gut	ausreichend
-----------	-----	------------------------	------------------------	-------------

**Tabelle 4.20: Gewebefiltereigenschaften**  
[47, InfoMil, 2002]

Das Prozessgas aus dem Furnacerußreaktor trägt den Industrieruß zum Prozessfilter, wo das Produkt vom Restgas getrennt wird. Diese Prozessfilter bestehen aus Gewebefiltern, die speziell für Anlagen zur Herstellung von Industrieruß zugeschnitten sind. Viele Firmen verwenden patentgeschützte Filter.

Die Temperatur des Prozessgases im Trennbereich liegt ungefähr bei 200 - 250 °C, demzufolge ist die Auswahl des Gewebes begrenzt (siehe Tabelle 4.20). Die im Restgas verbleibende Menge an Industrieruß liegt unter 100 mg/m<sup>3</sup>. Es können allerdings Mengen bis zu 1.000 mg/m<sup>3</sup> im Restgas auftreten bei Fehlfunktion eines Schlauches.

Es soll angemerkt werden, dass die Restgase normalerweise nicht in die Umgebungsluft abgeleitet werden, sondern zu den Nachverbrennungseinrichtungen für Restgas geführt werden. Außerdem ist jeglicher Industrieruß, der den Filter passieren kann, mit einem Produktverlust verbunden und es ist daher im Interesse der Industrie, diese Mengen so gering wie möglich zu halten.

Während des An- (Aufwärmen) und Abfahrens (Abkühlen) des Reaktors wird der Gewebefilter nicht beaufschlagt. Die Gase aus dem Reaktor werden üblicherweise vor dem Prozessfilter in einen zweckbestimmten Auslass abgeblasen. Während des An- und Abfahrens sind die Gase aus dem Reaktor nahezu rußtaubfrei, weil die Rußrohstoffzuführung nicht im Betrieb ist. Bei Notabschaltungen können die Abgase allerdings beträchtliche Mengen an Industrieruß enthalten. Deshalb können die Emissionsquellen mit einem einfachen Nasswäscher ausgestattet werden, die den meisten Industrieruß vor Eintritt in die Umgebungsluft entfernt.

Der Brüden aus dem Produktrockner enthält Industrierußpartikel aus den Trocknertrommeln, die gewöhnlich durch Gewebefilter zurückgehalten werden. In Anbetracht des hohen Wassergehaltes dieser Brüden müssen die Temperaturen entsprechend über dem Taupunkt gehalten werden. Aus diesem Grund liegt die Temperatur über 150 °C. Folglich sind Nomex, Teflon oder Glasfaser als Gewebe verwendbar.

Die Belüftung des pneumatischen Fördersystems für Industrieruße wird in den Anlagen zur Herstellung von Industrieruß üblicherweise dadurch gewährleistet, dass das Produkt aus dem Hauptfilter mit einem „Lufttransportsystem“ zum Produktrockner befördert wird. Die Förderluft wird vor Ableitung in die Umgebungsluft gefiltert. Hier sind die Temperaturen unter 150 °C, wodurch die Verwendung von zahlreichen Filtertypen möglich ist. Typische Filterbeladungen reichen von 0,6 bis 1,4 m<sup>3</sup>/(min.m<sup>2</sup>) und die Staubkonzentrationen nach dem Filter liegt bei 30 mg/Nm<sup>3</sup> oder weniger.

Im Prinzip sind Apparate- und Raumentstaubungen wegen der niedrigen Temperaturen und der Verwendung von atmosphärischer Luft vergleichbar mit den pneumatischen Fördersystemen.

Die Abgase aus den Nachverbrennungseinrichtungen für Restgas werden normalerweise nicht behandelt. Die Staubbelastung dieses Gasstroms liegt zwischen 10 und 30 mg/Nm<sup>3</sup> (bei 10 % O<sub>2</sub>) und enthält hauptsächlich partikelförmige Stoffe, die bei der Nachverbrennung gebildet werden, Aerosole (z.B. Ammoniumsulfat, Schwefelsäure) und Flugstaub des unverbrannten Rußes. In manchen Fällen benötigen die Staubemissionen aus dieser Quelle eine Schwefelsäurekorrektur.

Verwiesen wird hier auch besonders auf die allgemein angewandten Techniken der chemischen Industrie im BVT-Merkblatt zu Abwasser- und Abgasbehandlung/-management in der chemischen Industrie (CWW).

#### Erzielte Umweltvorteile

Minderung der Emissionen von Industrieruß in die Umgebungsluft.

#### Medienübergreifende Effekte

Es wird auf die Nachteile in Tabelle 4.21 unten verwiesen.

### Betriebsdaten

Die Vorteile und Nachteile der vorgenannten Arten der Staubentfernungstechniken sind in Tabelle 4.21 zusammengefasst.

Staubentfernungstechnik	Vorteile	Nachteile
Zyklone	Robust, relativ einfach und verlässlich. Häufig verwendet in Anlagen zur Herstellung von Industrieruß.	Geringer Abscheidegrad für Rußstaub. Nebenprodukt/Abfallbildung.
Gewebefilter	Als Filter für Brüden aus Produkttrockner: <30 mg/Nm <sup>3</sup> ; >99,90 % Abscheidegrad Als Filter für das Fördersystem: <30 mg/Nm <sup>3</sup> ; >99,99 % Abscheidegrad Als Apparate- und Raumentstaubungsfilter: <30 mg/Nm <sup>3</sup> ; >99,90 % Abscheidegrad Relativ einfach und verlässlich. Weit verbreitet in Anlagen zur Herstellung von Industrieruß	Kann Ruß außerhalb der Spezifikation erzeugen (*). Relativ hoher Energieverbrauch. Empfindlich gegen Feuchtigkeit.
Elektrostatischer Abscheider (ESA)	Leistungsfähigkeit zur Abscheidung von Industrieruß unbekannt. Relativ wenig Strombedarf. Fähigkeit, Gastemperaturen im Bereich von 120 – 320 °C zu ertragen.	Nebenprodukt/Abfallbildung. Schwankende Effizienz der Staubentfernung bei Produktwechsel. Korrosion unter Taupunkt in der Gegenwart von H <sub>2</sub> S, HCN oder SO <sub>x</sub> . Ablagerung von Ammoniumsalzen unter 280 °C in der Gegenwart von NH <sub>3</sub> im Fall von SNCR/SCR.
Wäscher	Robust, relativ einfach und kostengünstig.	Niedrigere Effizienz.
(*) Industrieruß außerhalb der Spezifikation kann bis zu einem gewissen Grad in den Prozess zurückgeführt werden. Dies kann durch Beimengen kleiner Mengen von Industrieruß außerhalb der Spezifikation mit der angestrebten Spezifikation erfolgen. Letztendlich bestimmen die Produktspezifikationen die Gesamtmenge an Industrieruß außerhalb der Spezifikation, die erneut verarbeitet werden kann.		

**Tabelle 4.21: Vorteile und Nachteile von Entstaubungstechniken**  
[47, InfoMil, 2002]

### Anwendbarkeit

Informationen zur Anwendbarkeit von Zyklonen und Wäscher siehe oben.

In Anlagen zur Herstellung von Industrieruß werden häufig Gewebefilter eingesetzt. Jede Anwendung hat jedoch ihren spezifischen Gewebefiltertyp:

- Gewebefilter mit einer speziellen und oft patentierten Auslegung werden in allen Anlagen zur Herstellung von Industrieruß der Welt verwendet, um das Produkt im Prozessfilter vom Restgas zu trennen.
- Gewebefilter mit bekannter Auslegung (hohe Temperatur, normaler Druckverlust) werden allgemein zur Behandlung des Trocknerrauchgases eingesetzt. Dies geschieht oft in Kombination mit vorgelagerten Zyklonen, um die Staubbiladung der Gewebefilter zu reduzieren
- Gewebefilter mit bekannter Auslegung (niedrige Temperatur, geringer Druckabfall) werden allgemein zur Filtration für die pneumatischen Fördersysteme in Industrieruß-Anlagen auf der ganzen Welt eingesetzt.

Obgleich ESA's theoretisch in Anlagen zur Herstellung von Industrieruß verwendet werden können, sind sie jedoch wegen der hohen Staubbiladung, der Feuchtigkeit und den durch die Produktion von

verschiedenen Rußqualitäten schwankenden Betriebsbedingungen weniger geeignet. Ferner können Korrosionsprobleme unter dem Taupunkt wegen der Gegenwart von Säuren ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCN}$ )<sup>10</sup> im Restgas oder säurebildenden Vorstufen ( $\text{SO}_x$ ) im Rauchgas aus den Nachverbrennungseinrichtungen für Restgas auftreten. Schließlich können Ablagerungen von Ammoniumsulfat unter 280 °C entstehen, wenn  $\text{NH}_3$  und  $\text{SO}_x$  im Restgas vorhanden sind (siehe Abschnitt 4.4.4 über SNCR). Wegen der besonders bei hohen Industrierußkonzentrationen schwierigen Betriebsbedingungen, werden ESA's in Anlagen zur Herstellung von Industrieruß nicht mehr verwendet.

#### Wirtschaftlichkeit

Es existieren sehr wenige Informationen über die Kosten der Entstaubungsmaßnahmen in Anlagen zur Herstellung von Industrieruß. Wegen der unterschiedlichen Filtertypen und Auslegungen muss eine klare Unterscheidung zwischen den verschiedenen Anwendungen erfolgen. Jüngste Investitionen für einen Hauptprodukt(Gewebe-)filter betragen EUR 80.000 pro 1.000 m<sup>3</sup>/h. Diese Kosten beinhalten eine grobe Schätzung der Investition bis zur Gasabsaugung. Die für Gewebefilter relativ hohen Kosten sind bedingt durch die spezielle Auslegungen und die hohen Anforderungen an die Prozessfilter im Allgemeinen.

#### Anlass für die Umsetzung

Der Schutz der Umwelt durch die Minderung der Emissionen von Industrieruß in die Umgebungsluft.

#### Beispielanlagen

In der Rußindustrie werden hauptsächlich Gewebefilter eingesetzt. Es sind nach heutigem Kenntnisstand keine ESA's in einer Produktionsanlage für Industrieruße installiert.

#### Referenzliteratur

[47, InfoMil, 2002].

---

<sup>10</sup> Übersetzung entspricht der englischen Originalversion [,...due to presence of acids ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCN}$ )...“],  $\text{H}_2\text{S}$  ist jedoch keine Säure

### 4.5 Beste verfügbare Technik für die Herstellung von Industrieruß

Zum Verständnis dieses Kapitels und seines Inhalts wird der Leser auf das Vorwort dieses Merkblattes verwiesen und dort insbesondere auf den fünften Abschnitt: „Zum Verständnis und Gebrauch dieses Merkblattes“. Die Techniken und assoziierten Emissions- und/oder Verbrauchswerte oder Wertebereiche, die in diesem Kapitel dargestellt werden, wurden durch ein iteratives Vorgehen ermittelt, das die folgenden Schritte umfasste:

- Identifikation der wichtigsten Umweltthemen des Produktionsbereiches einschließlich:
  - die Abhängigkeit der europäischen Anlagen zur Herstellung von Industrieruß von der Verfügbarkeit petro- und carbochemischer Rußrohstoffe mit einem bezogen auf den Wasserstoffanteil hohen Kohlenstoffgehalt und einem hohen Anteil an aromatischen Verbindungen, mit denen die höchsten Erträge erzielt werden und gleichzeitig die Umweltbelastung vermindert wird
  - der Schwefelgehalt der zur Herstellung von Industrieruß verwendeten Rußrohstoffe und dessen Auswirkungen auf die SO<sub>x</sub>-Emissionen in die Umgebungsluft
  - der in den europäischen Anlagen zur Herstellung von Industrieruß eingesetzte moderne Furnacerußprozess, der hohe Durchsätze in den Anlagen ermöglicht; die unter dem Umweltaspekt besonders typischen Merkmale dieses Prozesses sind eine hohe Energieintensität (die ein Potenzial zur Verbesserung der Energieeffizienz innerhalb des Prozesses bietet) und die Emissionen an NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> und Staub in die Umgebungsluft
  - die prozessintegrierten Maßnahmen einschließlich der primären Maßnahmen zur Reduzierung des NO<sub>x</sub>- und SO<sub>x</sub>-Ausstoßes und der der Nachverbrennung von Restgas unter Rückgewinnung von Energie, gefolgt von möglichen End-of-Pipe-Maßnahmen zur Senkung der NO<sub>x</sub>-, SO<sub>x</sub>- und Staubemissionen in die Umgebungsluft, um die Umweltauswirkungen der Industrieruß-Herstellung in EU-25 zu mindern
- Prüfung der relevantesten Techniken, um diese Hauptprobleme anzugehen
- Identifizierung des besten Leistungsstandes im Umweltschutz auf der Grundlage der verfügbaren Daten in der Europäischen Union und weltweit
- Prüfung der Bedingungen, unter denen dieser Leistungsstand erreicht wurde, wie Kosten, medienübergreifende Effekte und die hauptsächlichen Beweggründe für die Anwendung der Technik
- Auswahl der Besten Verfügbaren Techniken (BVT) und der assoziierten Emissions- und/oder Verbrauchswerte für den Produktionssektor im Allgemeinen, entsprechend Artikel 2 (11) und Anhang IV der Richtlinie.

Bei jedem dieser Schritte sowie bei der Art und Weise, wie die Informationen hier dargestellt werden, spielte das durch das europäische IPPC-Büro und durch die befassete Technische Arbeitsgruppe (TAG) eingebrachte Expertenwissen eine Hauptrolle.

Auf der Basis dieser Bewertung werden in diesem Kapitel Techniken und soweit möglich Emissions- und Verbrauchswerte dargestellt, die mit der Anwendung der Besten Verfügbaren Techniken erreicht werden. Sie werden für den gesamten Produktionssektor als angemessen betrachtet und geben in vielen Fällen die gegenwärtige Leistung von einigen Anlagen innerhalb des Sektors wieder. Soweit Emissions- und Verbrauchswerte als „assoziiert mit den Besten Verfügbaren Techniken“ vorgestellt werden, ist dies so zu verstehen, dass diese Werte den Leistungsstand im Umweltschutz darstellen, der bei Anwendung der beschriebenen Techniken in diesem Produktionsbereich erwartet werden kann, unter Beachtung eines ausgewogenen Verhältnisses von Kosten und positiven Effekten, wie es die Definition der BVT einschließt. Sie sind jedoch weder Emissions- noch Verbrauchsgrenzwerte und sollten nicht als solche verstanden werden. In manchen Fällen mag es technisch machbar sein, bessere Emissions- und Verbrauchswerte zu erreichen, aber aufgrund der Kosten oder medienübergreifenden Erwägungen werden sie nicht für den gesamten Produktionsbereich als BVT betrachtet. Dagegen können solche Werte in spezifischeren Fällen vertretbar sein, wenn besondere Veranlassungen vorliegen.

Die mit den BVT verbundenen Emissions- und Verbrauchswerte müssen im Zusammenhang mit den gegebenenfalls angegebenen Referenzbedingungen gesehen werden (z. B. zeitliche Spanne der Mittelwertbildung).

Es muss zwischen dem oben beschriebenen Konzept der „BVT-assoziierten Werte“ und dem Terminus „erreichbarer Wert“ unterschieden werden, der an anderer Stelle in diesem Dokument benutzt wird. Wenn ein Wert bei Anwendung einer bestimmten Technik oder Kombination von Techniken als „erreichbar“ bezeichnet wird, sollte dies so verstanden werden, dass zu erwarten ist, dass der Wert über einen längeren Zeitraum erreicht wird, wenn die besagten Techniken in einer gut gewarteten und gut betriebenen Anlage bzw. Prozess angewandt werden.

Soweit verfügbar, wurde die Beschreibung der Techniken im vorangegangenen Kapitel durch Angaben zu den Kosten ergänzt. Diese geben einen groben Anhaltspunkt für die Größenordnung der involvierten Kosten. Die konkreten Kosten für die Anwendung einer Technik hängen jedoch stark von der jeweiligen Situation ab, z. B. in Bezug auf Steuern, Abgaben und den technischen Gegebenheiten der betroffenen Anlage. Es ist nicht möglich, solche standortspezifischen Faktoren vollständig in diesem Dokument zu berücksichtigen. Soweit keine Kostenangaben vorliegen, wird von den Erfahrungen mit den existierenden Anlagen auf die wirtschaftliche Tragbarkeit der Techniken geschlossen.

Es ist beabsichtigt, dass die allgemeinen BVT in diesem Kapitel einen Referenzpunkt bilden, an dem die aktuelle Leistung einer bestehenden Anlage oder die Planungen für eine neue Anlage gemessen wird. Auf diese Weise werden sie die Bestimmung von angemessenen „BVT-basierten“ Bedingungen für eine Anlage oder die Festlegung allgemein verbindlicher Regeln gemäß Artikel 9(8) unterstützen. Es ist vorhersehbar, dass neue Anlagen so ausgelegt werden können, dass sie die hier dargestellten allgemeinen BVT-Werte erreichen oder überbieten. Es ist ebenfalls anzunehmen, dass die bestehenden Anlagen in Abhängigkeit von der technischen und wirtschaftlichen Anwendbarkeit der Techniken im jeweiligen Einzelfall sich den allgemeinen BVT-Werten nähern oder sie übertreffen können.

Zwar geben die BVT-Merkblätter keine rechtlich bindenden Standards vor, sie liefern jedoch gemäß ihrer Bestimmung der Industrie, den Mitgliedstaaten und der Öffentlichkeit orientierende Informationen über die mit bestimmten angegebenen Techniken erreichbaren Verbrauchs- und Emissionswerte. Bei der Festlegung der angemessenen Grenzwerte ist es in jedem spezifischen Einzelfall erforderlich, die Zielsetzungen der IVU-Richtlinie und die lokalen Abwägungen in Betracht zu ziehen.

**Für Anlagen zur Herstellung von Industrieruß nach dem Furnacerußverfahren in der EU-25 ist folgendes BVT:**

1. Verwendung von Rußrohstoffen mit niedrigem Schwefelgehalt – siehe Abschnitte 4.2.2, 4.3.2.7, 4.4.2 und 4.4.6.  
Die Verwendung primärer Rohstoffe mit niedrigem Schwefelgehalt (0,5-1,5 % im Jahresdurchschnitt).

Die entsprechenden spezifischen BVT-assoziierten Emissionswerte liegen bei 10-50 kg SO<sub>x</sub> (als SO<sub>2</sub>) pro Tonne Gummiruß (Jahresdurchschnitt); diese Werte werden erreicht, wenn als sekundärer Rohstoff Erdgas eingesetzt wird. Alternativ können andere flüssige oder gasförmige Kohlenwasserstoffe verwendet werden.

Bei der Herstellung von Spezialruß (Pigmentruß mit großer BET-Oberfläche) sind höhere Emissionen zu erwarten.

2. Die Verwendung von vorgewärmter Verbrennungsluft im Prozess, um Energie zu sparen – siehe Abschnitte 4.2.3.1 und 4.3.5.  
Sicherstellen, dass die im Prozess benötigte Verbrennungsluft in Wärmetauschern durch die heißen, den Furnacerußreaktor verlassende Prozessgase (beinhaltet den Industrieruß) vorgewärmt wird.
3. Einhaltung der optimalen Betriebsparameter in den Abscheideeinrichtungen für Industrieruß – siehe Abschnitte 4.2.3.1 und 4.4.7.

Einhaltung des optimalen Betriebs der Hochleistungsschlauchfilter, um einen hohen Abscheidegrad und die Minimierung von Produktverlusten durch den Restrußanteil in den gefilterten Abgasströmen sicherzustellen.

4. Verwertung der im Restgas enthaltenen Energie – siehe Abschnitte 4.3.2.1, 4.3.2.2, 4.3.5 und 4.4.3.

Für neue Anlagen sollte diese Überlegung vor der Standortauswahl stattfinden, da dann das Potenzial zur Energierückgewinnung am besten genutzt werden kann. Mögliche Vermarktungsprodukte sind Strom, Dampf, heißes Wasser und das Restgas selbst.

Die Nachverbrennung des restlichen Restgases ohne Energierückgewinnung, wie z. B. bei einer Fackel, kann nur dann in Betracht kommen, wenn alle Möglichkeiten einer wirtschaftlich vertretbaren Rückgewinnung der Energie erschöpft sind – siehe Abschnitte 4.3.2.1, 4.3.2.2, 4.3.2.3, 4.3.2.7, 4.3.5 und 4.4.3.

5. Anwendung von primären DeNO<sub>x</sub>-Techniken zur Senkung des NO<sub>x</sub>-Gehaltes in Rauchgasen aus der Nachverbrennung des Restgases in energieproduzierenden Systemen – siehe Abschnitte 4.3.2 und 4.4.1. Siehe auch Abschnitte 4.4.3, 4.4.4 und 4.4.5.

Neue Anlagen. Die mit BVT verbundenen Emissionen sind <0,6 g NO<sub>x</sub>/Nm<sup>3</sup> (Stundenmittelwert) mit 3 % O<sub>2</sub> während der normalen Produktion. Höhere NO<sub>x</sub>-Emissionen können bei Umstellungen auf andere Industrierußqualitäten entstehen.

Bestehende Anlagen. Die mit BVT verbundenen Emissionen sind im Bereich von 0,6 – 1,0 g NO<sub>x</sub>/Nm<sup>3</sup> (Stundenmittelwerte) mit 3 % O<sub>2</sub> während der normalen Produktion. Höhere NO<sub>x</sub>-Emissionen können bei Umstellungen auf andere Industrierußqualitäten entstehen.

Die NO<sub>x</sub>-Emissionen von Fackeln sind durch sorgfältige Auslegung und Betrieb so gering wie möglich zu halten – siehe Abschnitte 4.3.2.1, 4.3.2.2, 4.3.2.3, 4.3.2.7 und 4.4.3.

6. Anwendung von Gewebefiltern für die Entstaubungen der pneumatischen Fördersysteme, Apparate-/Raumentstaubungen und Brüdenentstaubung der Produkttrockner – siehe Abschnitte 4.3.2.7 und 4.4.7.

Für die Entstaubungseinrichtungen im niedrigen Temperaturbereich und für die Raumentstaubungssysteme sind die damit verbundenen Emissionen 10 bis 30 mg/Nm<sup>3</sup> (Halbstundenmittelwerte). Für die Brüdenentstaubung der Produkttrockner sind die damit verbundenen Emissionen <20 bis 30 mg/Nm<sup>3</sup> (Halbstundenmittelwerte). Die Emissionen sind nicht mit einem spezifischen Sauerstoffgehalt verbunden.

Es soll angemerkt werden, dass die niedrigen Emissionsbereiche mit allen Filtern schwerer zu erreichen sind, wenn mit feinteiligeren Industrierußqualitäten umgegangen werden muss.

7. Rückführung von Industrieruß außerhalb der Spezifikation in den Prozess – siehe Abschnitt 4.4.7. Industrieruß außerhalb der Spezifikation kann zu einem gewissen Grad in den Prozess zurück geführt werden. Dies kann durch Vermischen kleiner Mengen von Industrieruß außerhalb der Spezifikation mit dem jeweils gewünschten Industrieruß erreicht werden. Die vorgegebenen Produktspezifikationen bestimmen letztlich die gesamte Menge des Industrierußes außerhalb der Spezifikation, der zurückgeführt werden kann.

8. Wasserrückführung – siehe Abschnitte 4.3.3 und 4.3.3.3. Untersuchungen von Möglichkeiten zur Wiederverwendung von recyclingfähigen Abwässern und, falls möglich, auch nutzbares Regenwasser in den Produktionsprozess sollten durchgeführt werden, wenn keine negativen Auswirkungen auf die Produktqualität zu erwarten sind. Das so gesammelte Abwasser und (Teile des) Regenwassers können nach einer Filtration als Prozesswasser genutzt werden.

## 5 SYNTHETIC AMORPHOUS SILICA

### 5.1 General information

#### 5.1.1 Introduction

Synthetic amorphous silica and silicates (for information on sodium silicate refer to Section 7.8) are used in a wide range of industrial applications. Due to their physico-chemical properties, they are employed in synthetic resins, plastics, rubbers, cosmetics, nutritional products and drugs, for example as fillers or anti-caking agents.

Synthetic amorphous silica and silicates are produced either by a wet process – precipitation of a water glass solution with acids (precipitated silicas, silica gels, silicates) – or by high temperature hydrolysis of chlorosilanes (pyrogenic silicas).

#### 5.1.2 Overview of the types of silica

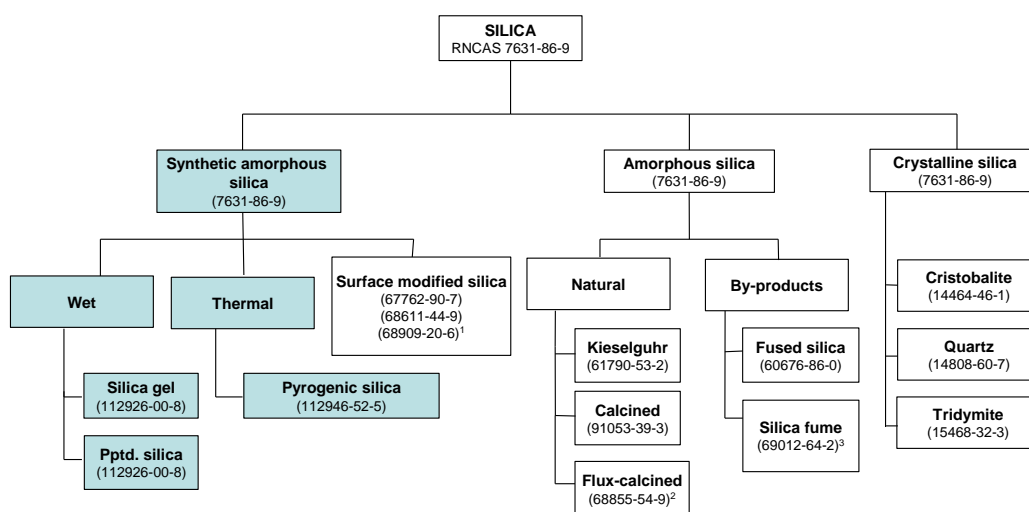
Synthetic amorphous silica is a highly pure, crystalline-free, silicon dioxide, which may be produced as pyrogenic silica, precipitated silica and silica gels. All products appear as a fluffy white powder, however, the process technologies used for the manufacture of these product types are different. Typically, these are the ‘wet-route’ processes (yielding precipitated silica and silica gel) and the thermal route (producing pyrogenic silica). Silica may sometimes be surface-treated to render it hydrophobic, but these specialised products are manufactured at relatively low tonnage levels compared to the untreated material.

An additional form of amorphous silica can be found in silica sols. The most common production process is based on an ion-exchange process with resins, using diluted sodium silicate solution as a feedstock.

Silica sols consist of discrete silica particles (typically 3 - 100 nm) stabilised in a solution (normally water). They may be prepared *in situ* by liberating silica particles for condensation (usually from sodium silicate or via hydrolysis of silica tetrachloride) or by the re-dispersion of existing silica. In this case, mainly silica gels and precipitates are employed by applying very large shearing forces to promote dispersion. Products need to be stabilised to maintain the sol particles in suspension and to protect them from freezing.

Silica, independent of its form and method of preparation (including by-products), is found under registry RNCAS 7631-86-9. However, as the different polymorphs of silica differ in their hazards to human health, it is essential to distinguish carefully between crystalline silica and crystalline-free or amorphous silica. The situation can be complicated as natural forms of amorphous silica, unlike synthetic versions, often contain crystalline impurities (up to 65 % cristobalite in the case of calcination).

An overview of silica types is shown in Figure 5.1.



<sup>1</sup> All forms of synthetic amorphous silica can be surface modified either physically or chemically.

The most common treatment agents in use are organo silicon compounds

<sup>2</sup> By-product from electrical furnace

<sup>3</sup> Partial transformation into cristobalite

**Figure 5.1: Silica polymorphs**  
[49, CEFIC-ASASP, 2002]

### 5.1.3 Product identity

Silica, independent of its form and method of preparation (including by-products), is found under registry RNCAS 7631-86-9. Key information on different forms of the silicon dioxide products embrace:

Name: Synthetic amorphous pyrogenic silica  
Trade names: e.g. Aerosil, Cab-O-Sil, HDK, Rheosil  
CAS registry No: 112945-52-5; (old: 7631-86-9)

Name: Synthetic amorphous precipitated silica  
Trade names: e.g. Ultrasil, Sident, Neosyl, Tixosil, Hi-Sil, Perkasil  
CAS registry No: 112926-00-8; (old: 7631-86-9)

Name: Synthetic amorphous silica gel  
Trade names: e.g. Syloid, Sylobloc, Gasil, Lucilite  
CAS registry No: 112926-00-8; (old: 7631-86-9)

General data for Pyrogenic Silica, Precipitated Silica and Silica Gel

EEC No: none  
EEC classification: no classification required (not a hazardous substance)  
EEC labelling: no labelling required (not a hazardous substance)  
EINECS No: 231-545-4  
molecular mass: 60.08  
structural formula: SiO<sub>2</sub>



## 5.1.4 Physical and chemical properties

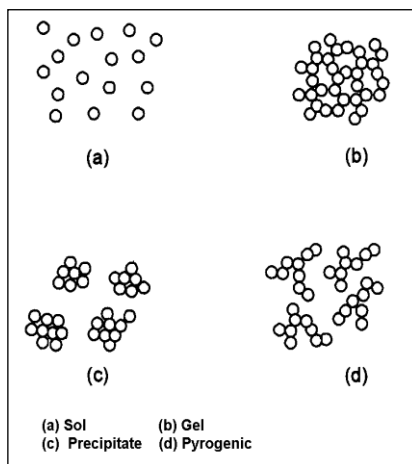
### 5.1.4.1 Physical properties

#### Morphology

Particle size according to DIN 53206 distinguishes three levels: primary particles, aggregates and agglomerates. Primary particles are recognisable as individual particles with suitable physical analytical methods. Electron micrographs show that primary particles of precipitated silica are almost spherical in which the diameter is of the order 2 – 20 nm. Aggregates are assemblies of primary particles which are grown together in the form of chains or clusters. The degree of aggregation defines the 'structure' of the silica as aggregates cannot be broken into primary particles by any dispersion process. Agglomerates are loose assemblies of aggregates, held together by van der Waals forces. Agglomerates can be broken into aggregates by optimal dispersion techniques.

By varying process parameters during precipitation and milling, the mean particle size, the particle size distribution and the degree of aggregation can be varied in relatively broad ranges. In essence, the smallest particles in precipitated silica are the aggregates, and not the primary particles.

Figure 5.2 shows the difference between aggregate structures of silica manufactured by different process routes.



**Figure 5.2: Different forms of commercially important synthetic amorphous silicas [49, CEFIC-ASASP, 2002]**

#### Specific surface area

The specific surface area of industrial precipitated silica varies widely from 30 up to 900 m<sup>2</sup>/g. Commercial gel products can be found in the same surface area range.

#### Structure

The structure of precipitated silica is usually characterised by a specialistic absorption method reflecting primary particle size and shape as well as aggregate size and shape. Common values are in the range between 50 and 350 g oil/100g powder. For gel products, the structure is defined by the pore volume and the pore size distribution. The pore volume of typical gel products ranges from 0.3 to 2.0 ml/g, whilst average pore diameters range from <2 to 30 nm, although special products may have pore diameters up to 400 nm.

#### Drying loss

Precipitation products contain between 2 – 10 wt-% of physically bonded water.

### Ignition loss

Common values for the ignition loss are in a range of 2 to 10 wt-%.

### Tapped density

Common values are in a range of 50 g/l for the milled product and up to 600 g/l for granulated or very dense material.

## 5.1.4.2 Chemical properties

### Chemical analysis

Besides SiO<sub>2</sub> as the main component of industrially produced precipitated silica, traces of other metal oxides like Na<sub>2</sub>O and as well as sulphates and chlorides can be determined. The SiO<sub>2</sub> content is determined gravimetrically by fuming off with hydrofluoric acid. The analysis for metal oxides is then normally performed by means of atomic absorption spectroscopy of the residue remaining from the fuming off process. Sulphate and chloride contents are determined by potentiometric titration. Typical values obtained by analysis are given in Table 5.1 (pyrogenic silica) and Table 5.2 (precipitated silica and silica gel).

After drying, pyrogenic silica typically contains at least 99.8 % SiO<sub>2</sub>, with alkali and heavy metals in the low ppm range. Suitable cleaning steps in the production process typically reduce the content of the by-product hydrochloric acid to less than 250 ppm.

Parameter	wt-%
SiO <sub>2</sub>	>99.8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0.05
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0.003
HCl	<0.025
TiO <sub>2</sub>	<0.03
Na <sub>2</sub> O	<0.0009

**Table 5.1: Composition of typical synthetic amorphous pyrogenic silica [49, CEFIC-ASASP, 2002]**

After drying, precipitated silica and silica gel typically contain at least 95 % SiO<sub>2</sub> and are solid, amorphous forms of hydrous silicon dioxide distinguished by their microporosity and hydroxylated surfaces.

Parameter	wt. %
SiO <sub>2</sub>	>95
Na <sub>2</sub> O	0.2 – 2.4
Sulphates as SO <sub>3</sub>	0.2 – 3.0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0.05
Trace oxides	<0.07

**Table 5.2: Composition of typical synthetic amorphous precipitated silica/silica gel [49, CEFIC-ASASP, 2002]**

## 5.1.5 Production amounts

The worldwide production of pyrogenic silica was estimated at around 100 kt in 1992. Most of this output is produced in Western Europe, North America and Japan; other origins (Ukraine, India) contribute less than 5000 tonnes. Precipitated silicas have only been produced since the 1950s but they have grown to become the most important group of silica products on the basis of production tonnage. Worldwide, the production capacity for precipitated silica in 1999 was approx. 1100 kt, compared to approx. 400 kt in 1970. Production capacities for silica gels (in

1990) are estimated to be around 90 kt per year on a global basis (however excluding China, the CIS and Eastern Europe).

Production volumes of synthetic amorphous silica in Europe for the year 2000 are shown below [49, CEFIC-ASASP, 2002]:

Product group	Production (tonnes)
Pyrogenic silica	72000
Precipitated silicas	285500
Silica gels	34600

**Table 5.3: Production amounts of synthetic amorphous silica in the year 2000**  
[49, CEFIC-ASASP, 2002]

As given in Table 5.4, synthetic amorphous silica is produced in the following locations in the European Union (EU-15):

Location	Product group
Rheinfelden, Germany	pyrogenic silica
Barry, UK	pyrogenic silica
Antwerpen, Belgium	pyrogenic silica
Rheinfelden, Germany	pyrogenic silica
Wesseling, Germany	precipitated silica
Bonn-Beuel, Germany	precipitated silica
Zubillaga-Lantaron, Spain	precipitated silica
Worms, Germany	silica gel
Duren, Germany	precipitated silica
Hamina, Finland	precipitated silica
Ostende, Belgium	precipitated silica
Uddevalla, Sweden	precipitated silica
Warrington, UK	precipitated silica and silica gel
Delfzijl, the Netherlands	precipitated silica
Collonges au mont d'or, France	precipitated silica
Burghausen, Germany	pyrogenic silica
Nunchritz, Germany	pyrogenic silica

**Table 5.4: Locations of European producers of synthetic amorphous silica by product groups**  
[49, CEFIC-ASASP, 2002]

### 5.1.6 Product applications

Synthetic amorphous silica was commercialised some 50 years ago and is currently used in a wide variety of industrial applications. This summary covers the most important applications for these versatile products.

#### Consumer use products

Due to their inert nature synthetic amorphous silica is used in cosmetics, pharmaceuticals and foods. Synthetic amorphous silicas for pharmaceutical use meet the requirements of international pharmacopoeias. Food additive grades of synthetic amorphous silica meet the requirements of the Joint Expert Committee on Food Additives of WHO/FAO. Amorphous silica is registered in the EU as Hydrated Silica E551 ('E551a' for precipitated amorphous silica and silica gel, 'E551b' for pyrogenic amorphous silica).

#### Animal feed

Many feed additives are added in minute quantities in the form of vitamins and mineral premixes. These premixes are manufactured using synthetic amorphous silica as carriers and anti-caking agents.

#### Rubber and silicones

Synthetic amorphous silica is used as a reinforcing filler for many non-staining and coloured rubber and silicone products. Typical applications are footwear, conveyor belts, mats, seals, etc.

A new application for synthetic amorphous silica is in energy conserving automobile tyres (green tyres) where the silica reduces the rolling resistance of the tyre.

### Paints

Synthetic amorphous silicas are used as functional pigments in emulsion paints.

### Lacquers

The most commonly used flattening agents in lacquers are synthetic amorphous silicas.

### Plastics

Synthetic amorphous silica is used as an anti-blocking agent in plastic films and in polyester and epoxy resins for thixotropy control providing improved handling properties for these materials. Precipitated silica is used for polyethylene battery separators.

### Paper

Small amounts of synthetic amorphous silica added to paper improve its printability and opacity. This makes it possible to produce lower grammage paper grades with savings in wood resources. Synthetic amorphous silica is also used in specially coated paper grades for inkjet printing, copying, etc.

Figure 5.3 presents the West European consumption of synthetic amorphous pyrogenic silica.

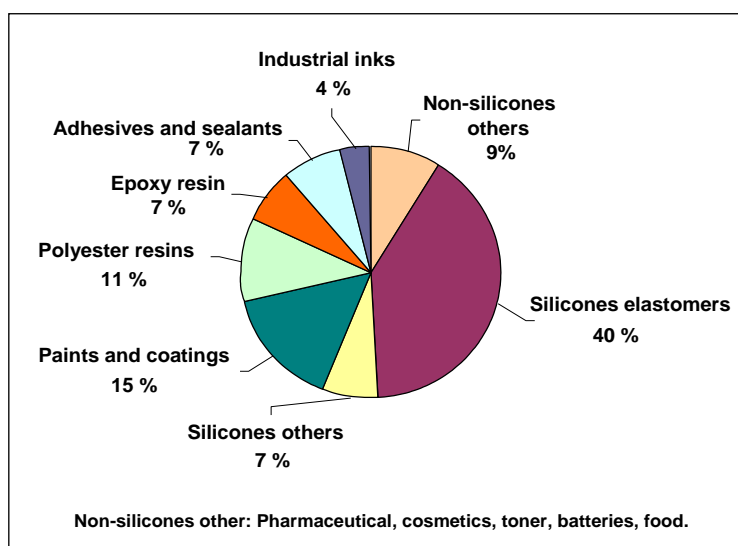


Figure 5.3: West European consumption of synthetic amorphous pyrogenic silica [49, CEFIC-ASASP, 2002]

West European consumption of synthetic amorphous precipitated silica is given in Figure 5.4.

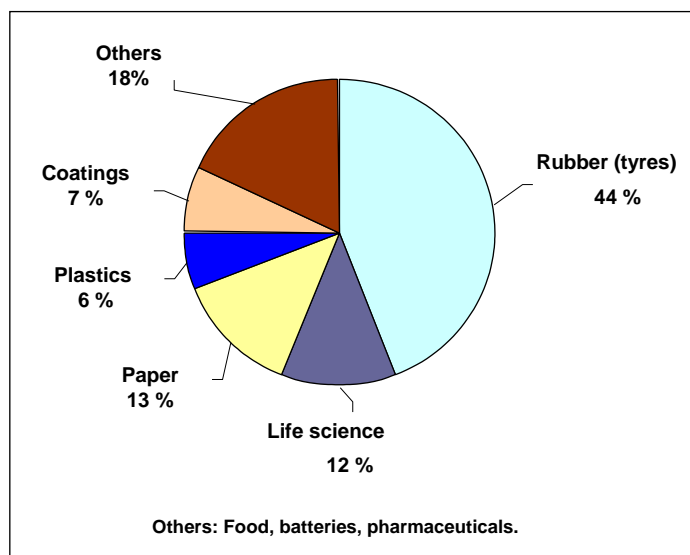


Figure 5.4: West European consumption of synthetic amorphous precipitated silica [49, CEFIC-ASASP, 2002]

West European consumption of synthetic amorphous silica gel is given in Figure 5.5.

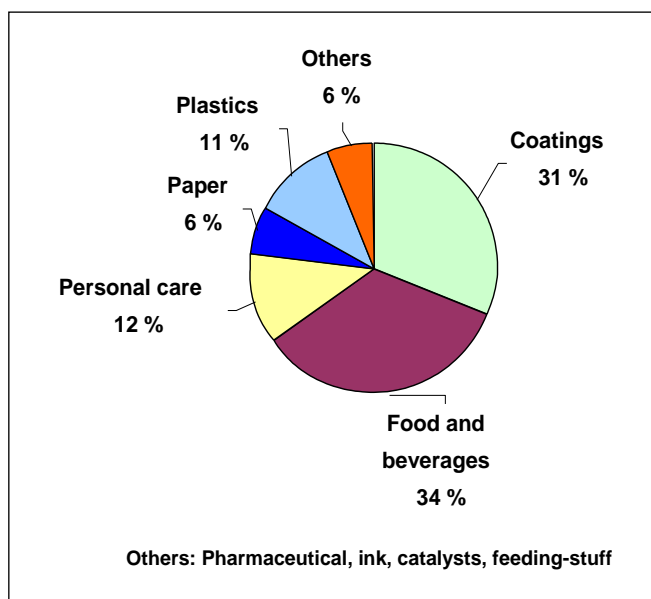


Figure 5.5: West European consumption of synthetic amorphous silica gel [49, CEFIC-ASASP, 2002]

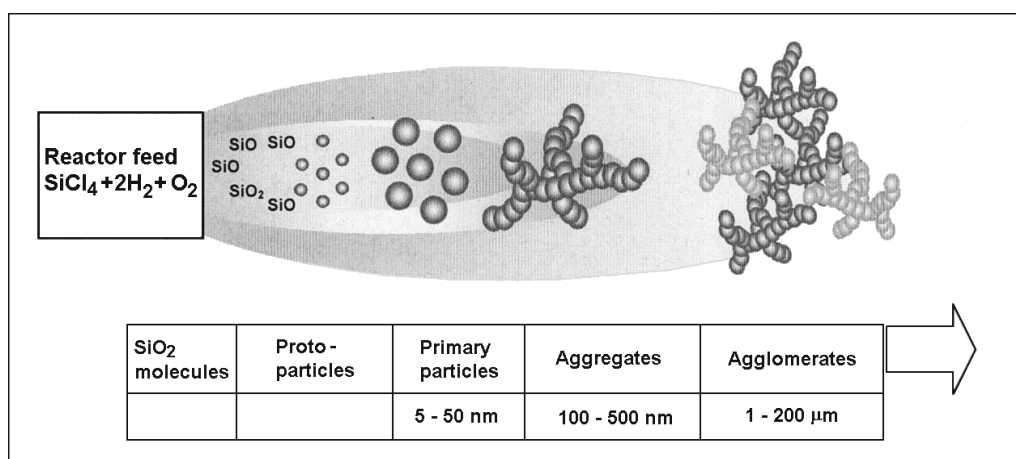
## 5.2 Applied processes and techniques

Due to the different production routes of synthetic amorphous silica, this section is structured as follows: Section 5.2.1 describes the production of pyrogenic silica whereas Section 5.2.2 deals with precipitated silica and silica gel.

### 5.2.1 Synthetic amorphous pyrogenic silica

#### 5.2.1.1 Basic principles of pyrogenic silica particle formation

Volatile chlorosilanes and/or methylchlorosilanes are fed into a reactor together with a mixture of hydrogen and air. A reaction takes place at temperatures between 1200 – 1600 °C and hydrolysis of the silanes leads to SiO<sub>2</sub> molecules. Nucleation, condensation and coagulation leads from molecules to proto-particles of SiO<sub>2</sub> which combine to form primary particles of SiO<sub>2</sub>. Primary particles, under the conditions of the reaction zone stick together building stable SiO<sub>2</sub> aggregates. Primary particles do not exist outside the reaction zone. Aggregates subsequently form agglomerates of SiO<sub>2</sub>. The principles of pyrogenic silica particle formation are illustrated in Figure 5.6.



**Figure 5.6: Synthetic amorphous pyrogenic silica particle formation**  
[49, CEFIC-ASASP, 2002]

#### 5.2.1.2 Raw materials

The feed for pyrogenic silica production are chlorosilanes (e.g. SiCl<sub>4</sub>, HSiCl<sub>3</sub>) and/or alkylchlorosilanes (e.g. methylchlorosilane CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>). The chlorosilane feed is either produced directly for the synthesis of pyrogenic silica or is a by-product from other manufacturing processes (e.g. the production of pure silicon for the semiconductor industry). Alkylchlorosilanes are by-products from the silicone rubber industry.

Routes to raw materials used in the production of pyrogenic silica are illustrated in Figure 5.7.

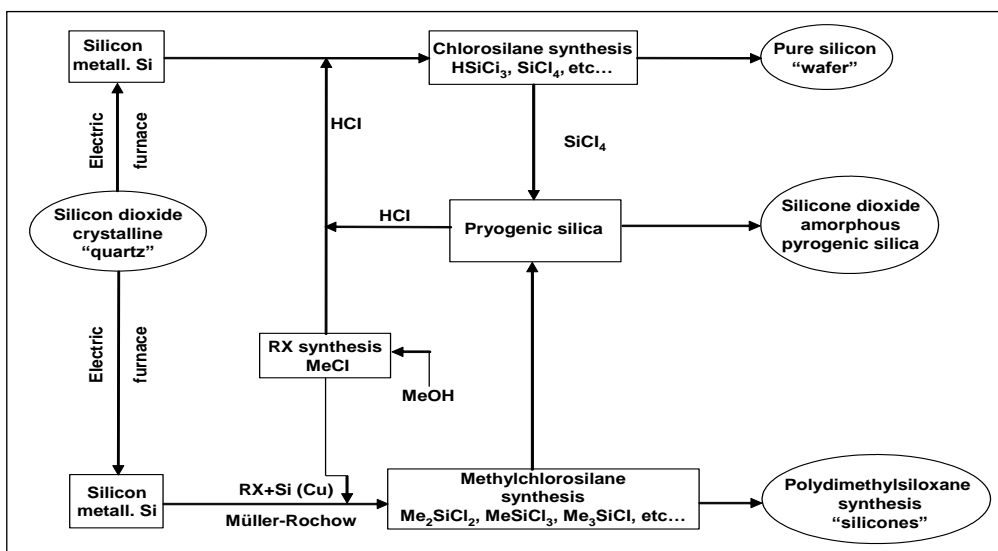


Figure 5.7: Routes to raw materials used in the production of pyrogenic silica [49, CEFIC-ASASP, 2002]

### 5.2.1.3 Process description

A plant for the production of synthetic amorphous pyrogenic silica consists of several units, as outlined in Figure 5.8.

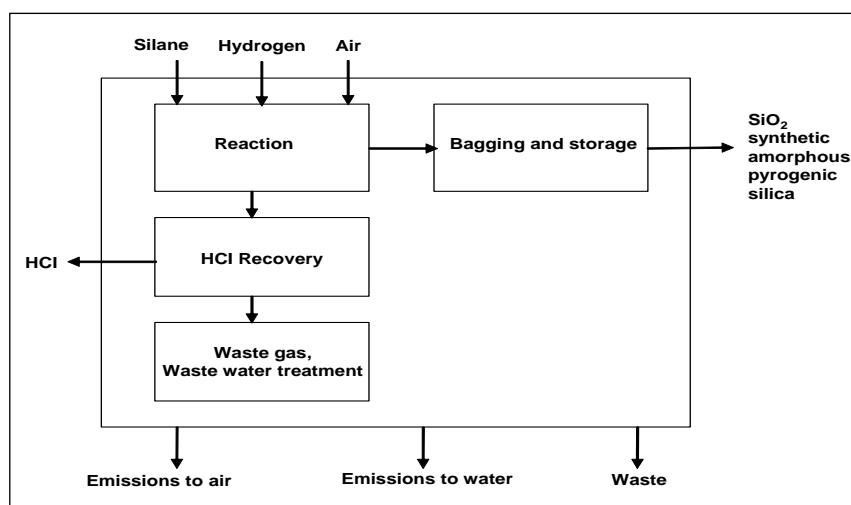
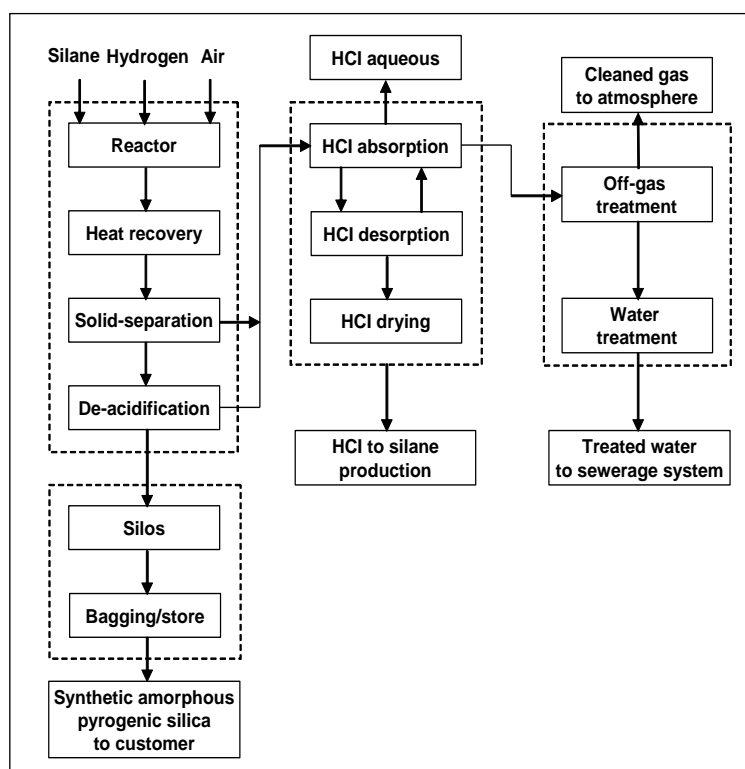


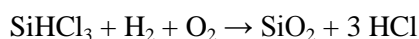
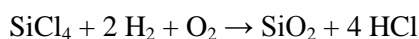
Figure 5.8: Main units of a synthetic amorphous pyrogenic silica plant [49, CEFIC-ASASP, 2002]

In order to track specific consumption and emission levels from the process, Figure 5.9 gives a process flow diagram of a synthetic amorphous pyrogenic silica plant at a sub-unit level.

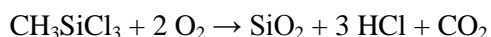


**Figure 5.9:** Process flow diagram of a synthetic amorphous pyrogenic silica at a sub-unit level [49, CEFIC-ASASP, 2002]

The manufacture of pyrogenic silica uses: hydrogen, air and various blends of chlorinated silanes as feedstock. The most common chlorinated feedstocks are silicon tetrachloride ( $\text{SiCl}_4$ ), trichlorosilane ( $\text{SiHCl}_3$ ) and methyltrichlorosilane ( $\text{SiCH}_3\text{Cl}_3$ ).



It is also possible to use methyltrichlorosilane alone or mixed with silicon tetrachloride as the raw material. In this case, the following reaction takes place:



The raw materials: silane, hydrogen and air react in a flame zone of the reactor to yield silica. The gases leaving the reactor are cooled down with all of the silica in the form of an aerosol. The silica is then separated from the hydrochloric acid containing off-gas. Remaining hydrochloride adsorbed onto the surface of the pyrogenic silica is removed in a subsequent step. The silica is transported pneumatically to storage silos and subsequently placed into bags or transported to consumers in bulk by road or rail.

Hydrogen chloride is washed out of the off-gas by absorption to give hydrochloric acid in commercial concentrations (e.g. it can be re-used by reacting it with metallurgical silicon to produce chlorosilanes, such as silicon tetrachloride, and hydrogen).

Chlorine is also a by-product and it is washed out of the off-gas (after absorption of hydrogen chloride) with caustic soda to yield sodium hypochlorite solution. This, in turn, is converted to sodium chloride solution via waste water treatment.

The properties of pyrogenic silica products can be controlled by varying process parameters, such as feedstock, flame composition and flame temperature.



## 5.2.2 Synthetic amorphous precipitated silica and silica gel

The production processes of silica gels as well as precipitated silica can be divided into the following unit operations: raw material storage, synthesis, washing (solid-liquid filtration), drying, packing and storage. Optionally, after the drying step, the product can be milled, granulated or surface treated to promote hydrophobicity. These individual steps are carried out in a continuous or batch process manner.

### 5.2.2.1 Raw materials

Raw materials for the production of precipitated silica and silica gels are aqueous alkali metal silicate solutions (e.g. water glass) and acids, generally sulphuric acid. Precipitation with hydrochloric acid, organohalosilanes, carbon dioxide or combinations of the latter with mineral acids are also undertaken but these are of minor economic importance.

#### 5.2.2.1.1 Water glass

Water glass ( $\text{Na}_2\text{O}_n \text{SiO}_2$ ;  $n = 2$  to  $4$ ) is an aqueous sodium silicate solution (refer to the BREF on the Glass Manufacturing Industry, and to Section 7.8). Industrial production is carried out in two steps. In the first step, water glass cullets are produced from sand and soda ash by melting both components at about  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  in a glass furnace. In the second step, these cullets are then dissolved in an autoclave with water, producing water glass. Water glass is a colourless, odourless, non-flammable but strongly alkaline liquid (approx. pH 11). It is characterised by its molar ratio ( $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ ) and its solids content.

#### 5.2.2.1.2 Sulphuric acid

Sulphuric acid ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) is a colourless, odourless, non-flammable but strongly acidic liquid which is characterised by its concentration (refer to the BREF on LVIC-AAF).

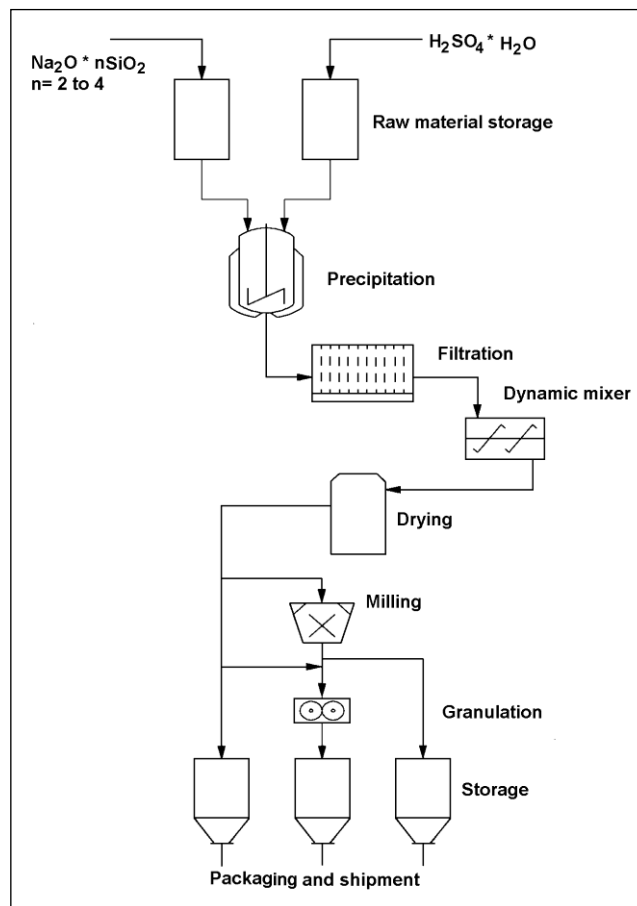
#### 5.2.2.1.3 Raw material storage

Water glass solution is normally stored in closed carbon steel or fibre reinforced plastic tanks, although sometimes other tanks are also used. Tanks with volumes of up to  $1000\text{ m}^3$  are commonly used. Due to a reaction with water glass, aluminium, zinc, zinc coated steel and glass are not suitable materials for tanks. To prevent the water glass from freezing during wintertime, it is preferable to have tanks installed under the roof inside the production units. If tanks are outside however, they should be insulated and heated. Local hot spots should be prevented to avoid building up a precipitation of solid silica.

Sulphuric acid should be stored in closed steel tanks with humidity protection. Storage capacities of several  $100\text{ m}^3$  are generally used in the production process.

### 5.2.2.2 Production process – precipitated silica

The silica production process can be divided into the following batch or continuous unit processes and operations: Raw material storage, synthesis (precipitation), solid-liquid filtration, drying, storage, packaging and shipment. Optionally, the product can be milled, granulated or surface treated after the drying step. An illustration of the production process is shown in Figure 5.10.

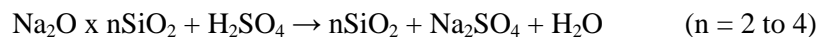


**Figure 5.10: Flow sheet for the production process of precipitated silica [49, CEFIC-ASASP, 2002]**

Note: this process may also be applied for the production of metal silicates such as calcium, magnesium or aluminium silicate, whereby the acid for precipitation is replaced by solutions of metal salts.

#### 5.2.2.2.1 Precipitation process

In the reaction of alkali metal silicate solutions, (e.g. water glass) with mineral acid (e.g. sulphuric acid), the silica precipitates according to the following equation:



In contrast to silica gels, which are produced under acidic conditions, in this case precipitation is carried out in neutral or alkaline media. The properties of the precipitated silica can be influenced by the design of the reactor and by varying the process parameters.

Depending on the intended application of the silica, individual precipitation parameters such as temperature (40 – 95 °C), pH (4.5 – 12.5), flows, residence time (up to several hours), mixing energy, reactor geometry, etc. have to be selected. By regulating these parameters, a wide range of silica products with different characteristics can be produced. The solids content of this step is typically characterised by a density of between 50 and 200 g/l.

To date, only batch precipitation processes in stirred vessels have attained economic importance, although continuous precipitation techniques have been reported.

#### 5.2.2.2 Filtration process

The suspension received from the precipitation step is filtered. For this purpose, usual filter presses, membrane filter presses or belt/drum filters are used. In comparison to filter presses which operate in a batch cycle, drum and belt filters work in a continuous manner. Equipment selection is dependent upon the properties and structure of the silica produced. The solid content of the filter cake typically varies between 15 to 25 wt-%, depending on the filtration technique employed. After filtration, a washing step follows to remove salts (normally done in the filtration section). The level of salt retained in the product depends on the intended application of the final silica.

#### 5.2.2.3 Filter cake treatment

In some cases, in order to achieve certain product properties, the filter cake is re-suspended using high shear filters and then sent to the drying process.

#### 5.2.2.4 Drying process

Drying follows filtering and washing the silica suspension derived from the precipitation process. Since the solid content of the filtered product is in the range of only 15 – 25 wt-% about 400 to 600 kg of water has to be evaporated for each 100 kg of final product. Therefore, the cost of drying represents a considerable proportion of the total silica production costs. Drying is performed according to different processes depending on the characteristics required for the final product. In industrial scale operations belt dryers, turbine dryers, recycling dryers, rotary drum dryers and spray dryers are used. This step allows finely divided, homogenous powder with excellent absorption and free flow properties to be produced.

#### 5.2.2.5 Milling process

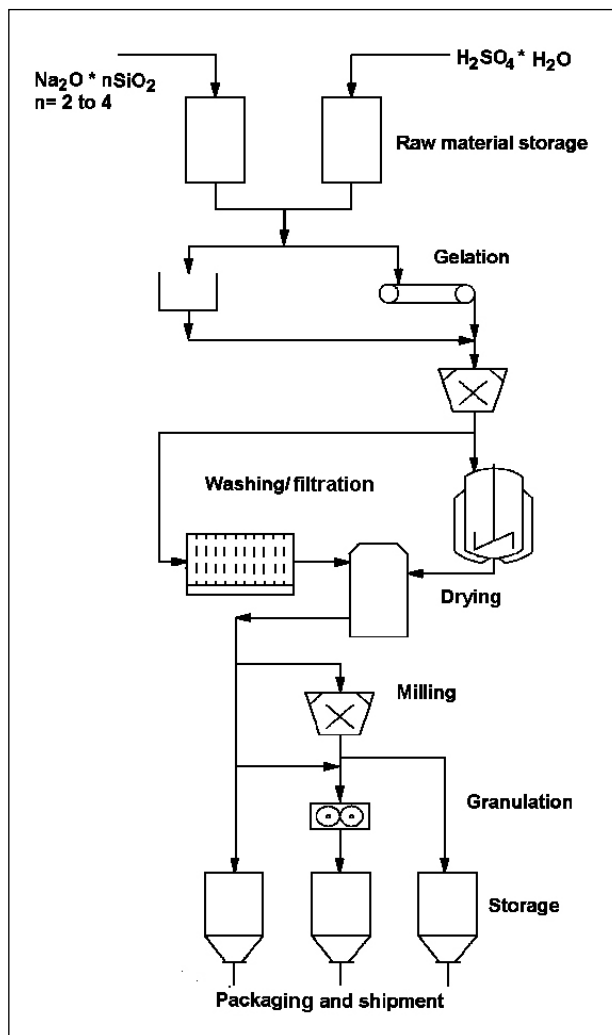
After conventional drying, the product is an irregular granulate which has to be milled in jet mills or mechanical mills. This step requires air or steam and is energy intensive. During this process, the particle size distribution and sieve residue characteristics of the product are primarily modified.

#### 5.2.2.6 Granulation process

For certain applications, a dust-free product is required and to fulfil this requirement, the spray dried or milled product has to be granulated. Granulation is normally done with drum granulation equipment.

#### 5.2.2.3 Production process – silica gel

As with precipitated silica, silica gels are produced by the neutralisation of aqueous alkali metal silicates with acids. On a commercial scale, the process comprises a raw material dilution section (optional), synthesis (sol formation/gelation), washing/ageing and drying, followed by sieving, milling, or surface modification depending on the required quality of the final product. Subsequent steps such as packaging, storage, and shipment are comparable to the procedures for precipitated silica. An illustration of the production process is shown in Figure 5.11.



**Figure 5.11:** Flow sheet for the production process of silica gel [49, CEFIC-ASASP, 2002]

### 5.2.2.3.1 Synthesis

The first synthesis step comprises the formation of a hydrosol which is produced by the controlled mixing of water glass and diluted sulphuric acid. Occasionally, other acids may also be used.

The acidity (pH) and  $\text{SiO}_2$  content of this hydrosol are determined by the concentration of the raw materials and their mixing ratio. The hydrosol phase extends from the point of mixing the raw materials up to the onset of solidification which is characterised by a sudden increase in viscosity, an average molecular weight and a modulus of elasticity. During the sol forming step, an unstable intermediate, monomer orthosilicic acid, is formed which then rapidly undergoes an acid-catalysed condensation reaction to form oligomers. When the molecular weight reaches approx. 6000, a sudden increase of both the viscosity and the modulus of elasticity is observed. This increase marks the transformation of the sol to a gel, that will then further develop its internal structure. In the hydrogel state, larger agglomerates are generated which are cross-linked to form an open, branched-chain structure. Choice of the gelation conditions can define the particle size and form of the hydrogel; industrial processes normally form either lumps or spherical beads.

#### 5.2.2.3.2 Washing/ageing

During the subsequent washing process, excess salts are removed in order to purify the gel but this also causes structural changes within the gel's framework. By an appropriate choice of the washing conditions (e.g. pH, temperature, time) different specific surface areas can be achieved for the purified hydrogel. Washing can be performed either in fixed beds or slurries, operating continuously or batch wise. The hydrogel formed has a continuous structure, giving a three-dimensional network of pores filled with water. The total volume of pores per mass-unit is called 'the pore volume' and is a specific characteristic of the gel type.

#### 5.2.2.3.3 Drying

Although silica as a hydrogel can be used for a few applications, in most instances the gel must be dried. During the drying process, the surface tension of the solvent in the pores can shrink the hydrogel volume. In slow drying, as water is evaporated from a silica hydrogel, the structure collapses gradually due to the surface tension of the water. Eventually, a point is reached where, even though water is still evaporating, the gel structure no longer shrinks. At this point the gel is called a xerogel. Fast drying can minimise the shrinkage and removal of water by solvent exchange followed by drying has the same effect. Materials that are dried with negligible loss of pore volume are known as aerogels. Sub-, or supercritical drying conditions can also be applied to maintain pore volume, but these techniques have no industrial relevance. Commercial hydrogel products typically exhibit a water content of between 50 and 70 %. Additionally, as the removal of water from pores will be diffusion controlled (hence requiring longer drying times or higher temperatures), this combines to generate a need for a very efficient but energy consuming drying method. As the choice of drying equipment will influence the pore volume of the xerogel, various drying techniques are applied on an industrial scale, e.g. tray dryers, belt dryers, recycling dryers, fixed bed dryers and flash dryers. Furthermore, silica suspensions can also be spray dried.

#### 5.2.2.3.4 Post-drying

The xerogel can now be sieved, if coarse material is required as for adsorption applications, or milled for other applications. Depending on the required particle size and particle size distribution, silica gels are milled using jet mills or mechanical mills.

#### 5.2.2.3.5 Storage

Silica gel should be stored in sealed containers to maintain product quality, particularly to avoid moisture adsorption or desorption.

### 5.2.2.4 Key process parameters – synthetic amorphous precipitated silica and silica gel

#### 5.2.2.4.1 Wet stage process

The wet stage process is essentially a destabilisation of an aqueous solution of sodium silicate by the addition of sulphuric acid to yield synthetic silica. Depending on the order of addition, pH, temperature and concentrations, the resulting product is either a precipitated silica, a silica gel or a combination product. The silica gel or precipitated silica slurry is then washed and concentrated either in sequential or combined process units.

The main environmental impact from the wet stage process is the waste water generated. Waste water characteristics having potential environmental effects are:

- effluent volume
- suspended solids
- pH
- temperature
- sodium sulphate content.

Water usage and thus the amount of waste water generated, is to a large extent determined by the required product properties. The concentrations (dilution) of sodium silicate and sulphuric acid have to be accurately controlled to obtain the required silica product. The sodium sulphate by-product formed in the reaction is detrimental in most applications where silica is used and consequently has to be removed by washing.

Control procedures for the key environmental parameters are described below.

### **Effluent volume**

The effluent volume generated is dependent on the operation of the washing/concentration filters. Additionally, the type of silica being produced will influence the effluent volume generated. Product quality strongly depends on the washing steps to attain the purity of silica required. As an example, sodium sulphate content is a limiting factor for the use of silica in the food industry and, therefore,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  must be removed with high efficiency.

### **Suspended solids**

Proper operation and maintenance of the washing/concentration filters play an important role in the control of suspended solids in silica production effluents. When necessary, further reductions in effluent suspended solids can be obtained by applying standard effluent treatment technology: sedimentation, flocculation, filtering, etc.

### **Adjustment of pH**

The pH of the waste water generated in the silica wet process is dependent on the type of silica produced. Before effluent discharge into natural watercourses or the sea, the pH can be adjusted to the required level by acid/alkali addition.

### **Temperature**

The temperature of silica wet process effluents is high enough to be utilised in process water heating and is economically viable for heat recovery. To improve washing efficiency, wash-water can be heated by exhaust gas from the drying process. Higher filter cake temperatures can also save energy in the drying step.

### **Sodium sulphate**

The sodium sulphate concentration is generally too low for its recovery to be economically viable. Most recovery or minimisation techniques have problems as indicated in Section 5.4.2.1.

#### **5.2.2.4.2 Dry stage process**

Prior to drying, the silica slurry is concentrated by filtering. Washing and slurry concentration are often done in the same process unit, typically a filter press or a drum/disk filter. The slurry or filter cake from the wet process is dried, milled and packaged in separate dry stage operations. Silica slurry or filter cake is introduced into a dryer (spray, fluidised-bed, drum, etc.), where the water is evaporated to yield an essentially dry silica product.

The amount of water to be evaporated per tonne of dry silica product depends on:

- silica type (absorptiveness)
- liquid/solid separation
- drying technology.

The drying step is followed by other process operations such as:

- milling and/or granulation
- packaging.

### **Silica type**

Silica type (mainly the absorptiveness of the silica) is the most important factor affecting emissions from the drying process. The amount of water to be evaporated can be as high as 4 - 6 tonnes per tonne of silica product. It should be noted that the structure of various silica product types is a product-specific property and cannot be changed without impairing product functionality.

### **Liquid/solid separation**

The concentration filter in the wet process is used to dewater the silica slurry to reduce the amount of water that has to be evaporated to yield a dry product. Different types of filters will be more or less effective in their dewatering efficiency. Pressure filters generally result in lower filter cake water levels than vacuum filters. In view of this, filter selection is directly linked to the energy consumption at the drying stage. Filter type and dryer type selection is linked together in as much as some dryers can only take slurry feed whilst other types work better with filter cake. Dryers using filter cake feed can take advantage of the lower filter cake water levels that can be obtained with pressure filters. Filter operation has to be optimised for each silica product to yield the lowest possible filter cake water level. Maintenance of the filtration media is another key element in maintaining optimum performance of the filtration unit.

### **Drying technology**

Dryers can be either slurry fed or filter cake fed, as described above. Modern drying equipment operated correctly and using high inlet temperatures will give a high level of thermal efficiency. Some silica products, however, are formed in the drying process to yield a controlled particle size distribution and this may have an effect on overall thermal efficiency. In general terms, the drying step is a very mature process and process economy drivers automatically lead to reduced emissions along with optimal drying costs. Emission volumes and CO<sub>2</sub> levels are strongly influenced by the type of dryer and its operation. For particulates, dryers are always equipped with dust collection equipment, typically bag houses. Other control techniques include venturi scrubbers and cyclones followed by a scrubber or a bag house filter. The disadvantage of the use of scrubber systems is the generation of contaminated waste water which may then itself require treatment. For air emissions with a high moisture content, venturi scrubbers are the only efficient cleaning solution.

### **Milling and/or granulation**

Mills and granulators are used to control the particle size of the finished silica product. Mills are used for the reduction of particle size and are typically variations of hammer mills or jet mills. These units are major energy consumers in a silica plant. Granulators are used to increase the particle size of silica mainly for improved handling and to reduce dusting. Input and output to mills and granulators are often handled by airway systems equipped with bag houses for product recovery and dust extraction.

### **Packaging**

Packaging is typically performed using automatic or manual machines filling paper or plastic bags of 5 – 25 kg, big bags of 100 – 1000 kg or silo containers depending on customer needs. These bagging machines are always equipped with their own dust extraction and control systems to minimise the emission of particulates but, nevertheless, well ventilated and contained packaging areas are also recommended.

### 5.2.3 Handling and transportation of synthetic amorphous silica

The final product is pneumatically conveyed to a silo where it is stored and then shipped in bulk or bagged. Conveyance requires air but the required volumes vary depending on the product being handled. Depending on the case, a dense or diluted phase conveying system is best with respect to quality and investment/operating costs. The less air that is needed for transport, the smaller the area of the individual silo filters can be.

Silo filters can be candle jet filters or bag filters and both reduce the overall emission of dust. In addition to the air used for transportation, air is also used in silos to re-fluidise the powder after a long storage period. For transportation and storage, metal pipes and silos are the industry standard.

The bagging of silica in multilayer paper bags or plastic bags is done by using standard powder packing machines such as: turbine packers, air packers, vacuum packers, screw packers, etc. with appropriate equipment to minimise worker exposure. In addition to sacks, the product is also bagged in bulk containers (e.g. big bags) or shipped in rail cars or trucks. Synthetic amorphous silica is commonly transported by road, rail and sea in bags, big bags, bulk containers and silo road tankers. Standard shipping units are bags on pallets; to limit water uptake the pallets are shrink-wrapped, e.g. in PE foil. Based on international regulations, synthetic amorphous silica is not classified as a hazardous material.

### 5.2.4 Process and product trends

On an industrial scale, synthetic amorphous silica is rendered hydrophobic by surface modification with Si-organic compounds. Surface modified synthetic amorphous silica can be obtained either by physical or chemical treatment. Methods for chemical modifications of the silica particle surface, i.e. silylation are both numerous and varied. The most common treatment agents are organosilicone compounds like dimethyldichlorosilane, hexamethyldisilazane and polydimethylsiloxane fluids.



## 5.3 Present consumption and emission levels

### 5.3.1 Synthetic amorphous pyrogenic silica

The scope for this section is related to Figure 5.8, where the main units of the production process are presented.

#### 5.3.1.1 Consumption of raw materials and energy

##### 5.3.1.1.1 Raw materials

Silanes, hydrogen and air are required for the production of pyrogenic silica. Typical figures for raw materials used are as shown in Table 5.5:

Raw materials	Demand per tonne of silica
Silane	2500 – 2900 kg
Hydrogen	~ 1000 Nm <sup>3</sup>

**Table 5.5: Consumption of raw materials – synthetic amorphous pyrogenic silica [49, CEFIC-ASASP, 2002]**

##### 5.3.1.1.2 Consumption of energy

Energy is consumed for heating hydrogen gas and combustion air, for the evaporation of chlorosilanes (and/or methylchlorosilanes), as well as for removing residual hydrochloride from the silica surface. In the energy consumption figure given in Table 5.6 below, the energy for HCl recovery is also included.

Energy consumption	GJ/tonne silica
Typical value	15 – 18

**Table 5.6: Energy consumption – synthetic amorphous pyrogenic silica [49, CEFIC-ASASP, 2002]**

#### 5.3.1.2 Emission levels

##### 5.3.1.2.1 Emissions to air

Emission points are primarily the off-gas leaving the absorption scrubber system and the venting of conveying air from storage silos to the atmosphere and are given in Table 5.7 below:

Emission concentrations	mg/Nm <sup>3</sup>	kg/tonne of silica
Particulates	<50	<0.3
CO(*)	<3500	
NO <sub>x</sub>	<50	<0.1
Cl <sub>2</sub>	<10	<0.05
HCl	<10	<0.1
VOC	<50	<0.3
CO <sub>2</sub> directly from the process(**)		<640

(\*) depending on process design  
(\*\*) depending on the silane feedstock. For certain alkylsilanes <750 kg/t silica.

Notes:  
1) According to TA Luft 2002, the concentrations of particulates and Cl<sub>2</sub> are much lower, particulates <20 mg/Nm<sup>3</sup> and Cl<sub>2</sub> <3 mg/Nm<sup>3</sup>.  
2) VOC emissions levels are <20 mg/Nm<sup>3</sup> and 0.1 kg/t silica.  
3) Refer also to Section 8.2.3 and to the BREF on CWW.

**Table 5.7: Emission concentrations and emission values – synthetic amorphous pyrogenic silica [49, CEFIC-ASASP, 2002]**

### 5.3.1.2.2 Emissions to water

In the pyrogenic silica process, emissions to water are of limited concern. The waste water consists principally of aqueous NaCl solutions generated by hypochlorite treatment with small amounts of other materials, giving minor particulates and COD contributions to the effluent. The discharge temperatures of waste water to national watercourses are at the level of 30 °C.

### 5.3.1.2.3 Solid Wastes

Depending on the individual production processes of pyrogenic silica only very little amounts of solid wastes are generated as shown in Table 5.8 below. The product itself is not classified as a hazardous waste.

Waste classification	Amount
Hazardous waste*	<2 kg/t
Non-hazardous waste	<10 kg/t

\* Based on the EWC classification, includes e.g. oil, residual raw materials

Table 5.8: Waste classification – synthetic amorphous pyrogenic silica [49, CEFIC-ASASP, 2002]

### 5.3.1.3 Environmental aspects

#### 5.3.1.3.1 Recovery of waste and energy

Recycling of hydrochloric acid, water and energy are integrated components of the pyrogenic silica production plant, which are available to reduce the environmental impact of the process and the production costs. Recycling of packaging material (pallets, big bags) in the manufacturing process is also performed, wherever practicable. Energy recovery is dependent on the local conditions, including the configuration of the plants, the production programme, the types of raw materials required to manufacture the products and their availability to the plants, local market for selling/using energy, as well as local settings and topography as shown in Table 5.9. In each case, the viability of the overall economic aspects have to be taken into consideration.

Recycling	Amount
Packaging recovery	<10 kg/t
Energy recovery	up to 6 GJ/t

Table 5.9: Packaging and energy recycling – synthetic amorphous pyrogenic silica [49, CEFIC-ASASP, 2002]

## 5.3.2 Synthetic amorphous precipitated silica and silica gel

### 5.3.2.1 Consumption of raw materials and energy

In the following sections, data are given which reflect average and range values for key input/output parameters associated with precipitated silica and silica gel production.

Recycling of raw materials, water and energy is an integrated part of the silica production process and is carried out to reduce not only environmental impact, but also production costs.

### 5.3.2.1.1 Raw materials and water inputs

Two main raw materials along with water (for the washing process) are used in the production of precipitated silica and silica gel as shown in Table 5.10 below.

Raw Materials	Demand per tonne of silica
Sulphuric acid (96 %)	0.66 t
Water glass (27 % SiO <sub>2</sub> )	3.90 t
Water	~ 40 m <sup>3</sup>

**Table 5.10: Raw materials demand – synthetic amorphous precipitated silica and silica gel [49, CEFIC-ASASP, 2002]**

### 5.3.2.1.2 Consumption of energy

The major energy demand is for the drying step of silica production. Depending on the technology used (direct natural gas fired dryers, indirect dryers using hot air) the energy required is produced by firing processes or heat exchange processes using high pressure steam. The energy employed in the production of silica is summarised in Table 5.11:

Energy consumption	GJ/tonne of silica
Typical value	15 – 24

**Table 5.11: Energy consumption – synthetic amorphous precipitated silica and silica gel [49, CEFIC-ASASP, 2002]**

### 5.3.2.1.3 Solid wastes

Due to the production processes employed for precipitated silica and silica gel, only small amounts of solid wastes are generated as shown in Table 5.12. Hazardous waste generation (usually lubrication oil, tank cleaning, etc.) is considered not relevant for the production of amorphous silica and its related processes (less than 0.2 % per tonne of silica produced). Recycling of waste in the production process is also carried out where practicable.

Waste Classification	Amount (kg/tonne of silica)
Non-hazardous waste to landfill	
average	29
highest	99 *
For incineration (average)	0.5 **
* Includes material spills, packaging waste and wet sludge from on site waste water treatment plants.	
** Packaging materials	

**Table 5.12: Waste generation – synthetic amorphous precipitated silica and silica gel [49, CEFIC-ASASP, 2002]**

### 5.3.2.1.4 Emissions to water

As described earlier, the silica produced needs to be washed to remove soluble salts (e.g. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). The waste water from this process is normally discharged to natural watercourses (rivers, sea) after passing through waste water treatment plants. The waste water generated is shown in Table 5.13 below.

Waste water generation	m <sup>3</sup> per tonne of silica
average	35
highest	46
lowest	21

**Table 5.13: Waste water generation – synthetic amorphous precipitated silica and silica gel [49, CEFIC-ASASP, 2002]**

### 5.3.2.2 Emission levels

Two major emissions are generated from the production of precipitated silica and silica gel.

#### 5.3.2.2.1 Emissions to air

Dust emissions mostly occur during the drying process. The emission volume of gases at the outlet of the drying section and the amount of particulates released are dependent upon the drying technology used (direct/indirect) and are shown in Table 5.14 and Table 5.15.

Dust emissions	Amount (kg/tonne of silica)
Particle average emissions	1.3
Slow indirect drying process with high volumes of air, ageing of silica gel	3.3
Fast drying process for precipitated silica, e.g. spray dryers or flash dryers	0.7
Notes:	
1) When typical emission volumes are taken in consideration, as in Table 5.15 below, the resulting dust concentrations are: for silica gel ~37 mg/m <sup>3</sup> outlet air and for precipitated silica ~28 mg/m <sup>3</sup> outlet air.	
2) According to TA Luft 2002, the concentrations of particulates are much lower, i.e. <20 mg/Nm <sup>3</sup> .	
3) A Dutch plant has emission standards for particulates <10 mg/Nm <sup>3</sup> , but they must comply with the new NeR standard, which for dust is <5mg/Nm <sup>3</sup> .	
4) Refer also to Section 8.2.3 and to the BREF on CWW.	

**Table 5.14: Dust emissions – synthetic amorphous precipitated silica and silica gel [49, CEFIC-ASASP, 2002]**

It should be noted that the drying process itself has a strong influence on the desired product properties and cannot readily be changed without affecting product quality.

Process details	Volume (m <sup>3</sup> /tonne of silica)
Silica gel (slow indirect drying)	~ 90000
Precipitated silica (fast drying process)	~ 25000

**Table 5.15: Typical emission volumes – synthetic amorphous precipitated silica and silica gel [49, CEFIC-ASASP, 2002]**

In direct drying processes fired with natural gas, CO and NO<sub>x</sub> are additionally emitted. If other combustibles (oil or coal) were used, SO<sub>2</sub> would also be generated.

Emissions from firing units directly related to the production process of synthetic amorphous precipitated silica and silica gel are given in Table 5.16 below.

Emissions		Amount (kg/tonne of silica)
CO	average	0.825
	highest	1.5
NO <sub>x</sub>	average	0.723
	highest	2.375

**Table 5.16: Emissions from firing units in the production of precipitated silica and silica gel [49, CEFIC-ASASP, 2002]**

It is noted (as is the case in Finland), that CO emissions are not reported from all precipitated silica plants [85, EIPPCB, 2004-2005].

### 5.3.2.2 Emissions to water

In the sodium silicate/sulphuric acid process, the main emissions are by products of the process, normally aqueous  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  along with small amounts of other materials, e.g. particulates, pollutants characterised by COD, and in some cases, chlorides. The temperatures of waste water discharged to natural watercourses are in the range from 30 to 40 °C. The pH values of discharged waste waters are typically in the range of 5.5 to 9.0 and, in most cases a pH treatment is necessary.

The average parameter for COD is 1.2 kg/t silica, which comes from organic impurities in the raw materials or additives for removing metal ions during the washing process.

The discharge of particles to natural watercourses is, on average, 6.6 kg/t silica, however, as quoted by Finland (which produces more abrasive silicas of much better sedimentation properties and, therefore, can achieve lower values compared to a normal plant), with the average volume of waste water of 35 m<sup>3</sup>/t silica and solids content of 50 mg/l after solids removal, the particles discharge may be 1.75 kg/t silica [85, EIPPCB, 2004-2005].

Sulphate, normally as a sodium sulphate content in the waste water, is up to 588 kg/t silica as it is generated during the silica synthesis as a by-product [49, CEFIC-ASASP, 2002]. Removal of this pollutant is normally not economically feasible (see Section 5.4.2.1).

### 5.3.2.3 Environmental aspects

#### Product recycling

Silica products are used as ingredients for many types of products and preparations (see Section 5.1.3, e.g. tyres, rubber, paints, paper, toothpaste, etc.). The recovery of silica for direct recycling is, therefore, typically not a viable option. While off-spec material can, to a limited extent, be recycled back into the process, the solids separated from waste water are much more difficult to recycle, as the material is a combination of different products and may contain impurities.

#### Accidental pollution

When chemicals are handled, there is always a risk for accidental pollution. Precipitated silica and silica gel products, however, are of very low risk and are classified as non-hazardous to humans and to the environment. Silica consists essentially of 100 %  $\text{SiO}_2$  which is a common material in soils and our environment. Although there are no concerns about the finished products, there are risks associated with the handling procedures of the raw materials, sulphuric acid and water glass. These risks, however, are well known and all companies take appropriate measures to safeguard the handling of these materials.

## 5.4 Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind

Dieses Kapitel beschreibt Techniken, bei denen im Allgemeinen davon auszugehen ist, dass sie - innerhalb des Rahmens dieses Dokuments - ein Potenzial besitzen, ein hohes Maß an Umweltschutz bei der Industrie zu erreichen. Dabei werden Managementsysteme, prozessintegrierte Techniken und End-of-Pipe-Maßnahmen mit eingeschlossen. Bei der Suche nach optimalen Ergebnissen gibt es zwischen diesen drei dennoch eine bestimmte Schnittmenge. Es werden sowohl Verfahren zur Vermeidung, Überwachung, Minimierung und Recycling als auch zur Wiederverwendung von Stoffen und Energie berücksichtigt. Die Techniken zur Erreichung der Ziele der IVU-Richtlinie können einzeln oder in Kombination dargestellt werden. Anhang IV der Richtlinie zählt eine Reihe allgemeiner Überlegungen auf, die bei der Bestimmung der BVT in Betracht gezogen werden müssen. Bei den Techniken in diesem Kapitel wird auf jeweils ein oder mehrere dieser Überlegungen eingegangen.

Soweit möglich, wird zur Beschreibung der Techniken eine Standardstruktur benutzt. Dies ermöglicht einen Vergleich der Techniken und eine objektive Bewertung gegenüber der in der Richtlinie enthaltenen Definition der BVT. Dieses Kapitel beinhaltet keine abschließende Liste von Techniken. Andere vorhandene oder zu entwickelnde Techniken können innerhalb des Rahmens der BVT gleichwertig sein. Im Allgemeinen wird, wie in Tabelle 5.17 dargestellt, zur Beschreibung jeder Technik eine Standardstruktur benutzt:

Art der berücksichtigten Informationen	Art der enthaltenen Informationen
Beschreibung	Technische Beschreibung der Technik
Erzielte Umweltvorteile	Wichtigste im Zusammenhang mit der (Prozess- oder Minderungs-)Technik anzusprechende Umweltauswirkungen, einschließlich erzielter Emissionswerte und Wirkungsgrade. Nutzen der Technik für die Umwelt im Vergleich zu anderen.
Medienübergreifende Effekte	Jegliche Nebenwirkungen und Nachteile, die durch die Anwendung der Technik verursacht werden. Detaillierte Informationen über Umweltprobleme der Technik im Vergleich mit anderen.
Betriebsdaten	Betriebsdaten über Emissionen/Abfälle und Verbrauchswerte (Rohstoffe, Wasser und Energie). Andere nützliche Informationen darüber, wie die Technik betrieben, instandgehalten und überwacht werden kann, einschließlich Sicherheitsaspekten, Einschränkungen beim Betrieb der Technik, Produktqualität etc.
Anwendbarkeit	Abwägung der Faktoren, die mit der Anwendung und Nachrüstung der Technik verbunden sein können (z. B. Platzbedarf, prozessspezifische Aspekte).
Wirtschaftliche Aspekte	Informationen zu (Investitions- und Betriebs-)Kosten und möglichen Einsparungen (z. B. verringerter Rohstoffverbrauch, Abfallentsorgungskosten), auch bezogen auf das Leistungsvermögen der Technik
Anlass für die Umsetzung	Gründe für die Anwendung der Technik (z. B. andere Gesetze, Verbesserung der Produktqualität)
Beispielanlagen	Hinweise auf Anlagen, bei denen der Einsatz der Technik berichtet wird
Referenzliteratur	Literatur mit genaueren Informationen zur Technik

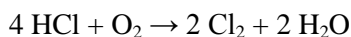
**Tabelle 5.17: Gliederung der Informationen der in diesem Kapitel beschriebenen Techniken**

Ebenfalls sei hier auf Abschnitt 8.9 verwiesen, welcher entscheidungsrelevante Informationen zu Umweltmanagementsystemen (UMS) bereitstellt. Diese Systeme sind Hilfsmittel für den Betreiber, die er nutzen kann, um die Auslegung, die Instandhaltung, den Betrieb und die Stilllegung von IVU-Anlagen systematisch nachweisbar zu steuern.

Allgemein angewandte Techniken der chemischen Industrie, die im BVT-Merkblatt zu Abwasser- und Abgasbehandlung/-management in der chemischen Industrie beschrieben sind, sind in diesem Kapitel nicht aufgeführt (es sei hingewiesen auf das BVT-Merkblatt CWW).

### 5.4.1 Synthetische amorphe pyrogene Kieselsäure

Bei der Herstellung von pyrogener Kieselsäure werden Wasserstoff, Luft und verschiedene Mischungen von Chlorsilanen verwendet (siehe Abschnitt 5.2.1). Durch schnelle Abkühlung begünstigt das thermodynamische Gleichgewicht die Bildung von Chlorwasserstoff (HCl). Dennoch sind aufgrund des überschüssigen Sauerstoffs und kinetischer Begrenzungen zwischen 6 - 10 % der gesamten Chloratome im Abgas als Chlor (Cl<sub>2</sub>) vorhanden. Die Deacon-Reaktion, welche das Verhältnis von Chlor zu Chlorwasserstoff festlegt, ist nachfolgend dargestellt:



Die gesamte erzeugte Chlorwasserstoffmenge ist vom Verhältnis der Einsatzstoffe abhängig. Die Mengen sind jedoch immer erheblich und etwa doppelt so hoch wie die der produzierten pyrogenen Kieselsäure. Um den Prozess wirtschaftlich und umweltfreundlich zu betreiben, muss der Chlorwasserstoff zurückgewonnen werden. Abhängig von den Anforderungen an die Kieselsäureherstellung und der verwendeten Rohstoffmischung enthält das Prozessabgas direkt im Anschluss an die Reaktion zwischen 10 – 20 % Chlorwasserstoff und 1 – 3 % Chlor [49, CEFIC-ASASP, 2002]. Der lösliche Chlorwasserstoff wird nach seiner Trennung von der Kieselsäure durch eine Nassabsorption aus dem Abgas zurückgewonnen. Dieser primäre HCl-Absorptionsprozess ist ein wesentlicher Schritt bei der Herstellung pyrogener Kieselsäure (prozessintegrierte Maßnahme). Da er jedoch einen Einfluss auf die Verminderung der Umweltbelastung durch die Kieselsäure-Produktion hat, wird er im Abschnitt 5.4.1.4 behandelt. Chlor ist kaum löslich in Wasser und durchläuft den Absorptionsprozess unverändert. Die vorhandenen Mengen und Konzentrationen des Chlors sind für die direkte Rückgewinnung zu gering. Wegen seiner potenziellen nachteiligen Effekte auf die Umwelt aber wird die Chlorkonzentration im Prozessgas vor dessen Einleitung in die Luft auf ein Maximum von etwa 10 mg/m<sup>3</sup> reduziert. Es bestehen einige brauchbare Techniken für die Minderung der Chloremissionen, die von der Auslegung der Produktionsanlage für pyrogene Kieselsäure abhängen. Gängige verwendete Techniken sind unten aufgelistet:

#### Prozessintegrierte Maßnahmen für die Verminderung der Chloremissionen

- Einspeisen von Wasserstoff
- Einspeisen von Methan- und Wasserstoff
- Verbrennung.

Die Chloreliminierung kann entweder vor oder nach der primären HCl-Absorption stattfinden. Wasserstoff- und Methan/Wasserstoff- Einspeisung finden vor der primären HCl-Absorption statt und sind in den Abschnitten 5.4.1.1 und 5.4.1.2 beschrieben. Die Verbrennung wird nach der primären HCl-Absorption eingesetzt und benötigt einen zweiten Absorptions-Prozess, um den während der Verbrennung entstandenen Chlorwasserstoff zurückzugewinnen. Die Maßnahme ist in Abschnitt 5.4.1.3 behandelt. Tabelle 5.18 stellt einen Vergleich der prozessintegrierten Chlorminderungsoptionen dar.

	<b>H<sub>2</sub>- Einspeisung</b>	<b>CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>- Einspeisung</b>	<b>Verbrennung</b>
Rest Chlor (mg/m <sup>3</sup> )	300	300 – 1200	40
Rest Chlormethan (mg/m <sup>3</sup> )	0	25 – 50	0
Rest CO (mg/m <sup>3</sup> )	0	<3500	0
Rest CO <sub>2</sub> (mg/m <sup>3</sup> ) (*)	0	3000 – 11000	5000 – 14000
Wasserstoffverbrauch (kg/t SiO <sub>2</sub> )	10	0 – 6	0
Methanverbrauch (kg/t SiO <sub>2</sub> )	0	15 – 40	300
Stickstoffverbrauch (kg/t SiO <sub>2</sub> )	50	0	0
<b>Investitionskosten</b>	<b>gering</b>	<b>gering</b>	<b>hoch</b>
(*) Die Zahlen beinhalten nicht den CO <sub>2</sub> -Beitrag aus dem Rohstoff.			

**Tabelle 5.18: Vergleich der prozessintegrierten Chlorminderungsoptionen**

[49, CEFIC-ASASP, 2002]

Im Anschluss an die Anwendung einer (oder mehrerer) prozessintegrierter Maßnahmen zur Senkung der Cl<sub>2</sub>-Emissionen nutzen alle Hersteller End-of-Pipe-Natronlaugewäscher.

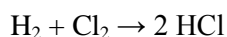
### **End-of-Pipe-Maßnahmen**

Abgaswäsche und Natriumhypochlorit-Behandlung werden verwendet – siehe Abschnitt 5.4.1.5.

#### **5.4.1.1 Chlorminderung durch Einspeisung von Wasserstoff**

##### Beschreibung

Die Einspeisung von Wasserstoff wird zur Umwandlung von Chlor im Abgas zu Chlorwasserstoff verwendet und besitzt eine Umwandlungseffizienz von ca. 99 %. Vorteilhaft ist auch die sofortige Umwandlung zu HCl nach der Kieselsäurereaktion in der Kühlstrecke. Dadurch wird nur ein Chlorwasserstoff-Absorptionsschritt benötigt und die HCl-Rückgewinnung beschleunigt. Die Reaktion zwischen Wasserstoff und Chlor ist nachfolgend dargestellt:



Die Reaktion findet zwischen 550 – 650 °C statt, was zu einer Endchlorkonzentration von ca. 300 mg/m<sup>3</sup> im Abgas führt. Somit ist bei der Wasserstoff-Einspeisung die Endchlorkonzentration immer noch so hoch, dass eine weitere 'End-of-Pipe'-Behandlung erforderlich ist, bevor das Abgas in die Luft abgeleitet wird (siehe Abschnitt 5.4.1.5).

Die Reaktion findet sehr schnell statt und bedarf einer extrem raschen und kompletten Vermischung, um eine hohe Umwandlungseffizienz zu erzielen. Durch das niedrige Molekulargewicht und den geringen Impuls des Wasserstoffmoleküls ist dies durch Wasserstoff allein nur sehr schwer zu erreichen. Eine Mischung mit dem viel schwereren Molekül Stickstoff kann dies kompensieren. Diese Gaszusammensetzung erlaubt eine vollständige und komplette Mischung im Prozessgasstrom.

##### Erzielte Umweltvorteile

Minderung der Chloremissionen (Senkung des Chlorgehalts im Abgas durch seine Umsetzung zu Chlorwasserstoff, welches viel leichter in einem Absorptionsschritt ausgewaschen werden kann).

##### Medienübergreifende Effekte

Bei dieser Technik wird zusätzliche Energie für die Produktion von Wasserstoff und Stickstoff benötigt.

##### Betriebsdaten

Mit der Wasserstoffeinspeisetechnik ist es möglich, den Chloranteil im Prozessabgas bei der Herstellung von pyrogener Kieselsäure von etwa 1 – 3 % auf 300 mg/m<sup>3</sup> zu reduzieren. Siehe auch Daten in Tabelle 5.18 oben.

##### Anwendbarkeit

Anwendbar in allen Anlagen zur Herstellung von synthetischer amorpher pyrogener Kieselsäure.

##### Wirtschaftlichkeit

Es wurden keine detaillierten Daten übermittelt, außer denen in Tabelle 5.18 oben.

##### Anlass für die Umsetzung

Der Schutz der Umwelt (wesentliche Senkung des Cl<sub>2</sub>-Gehalts im Abgas).



Beispielanlagen

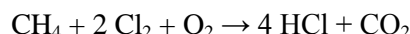
Es wurden keine Daten übermittelt. Diese Technik wird bei einigen der in Tabelle 5.4 aufgeführten pyrogenen Kieselsäure-Anlagen angewandt.

Referenzliteratur

[49, CEFIC-ASASP, 2002].

**5.4.1.2 Chlorminderung durch Einspeisen von Methan- und Wasserstoff**Beschreibung

Bei dieser Reaktion wird Methan (Erdgas) mit Chlor zu Chlorwasserstoff umgesetzt. Auch hier liegt der Vorteil darin, dass nur ein Absorptionsschritt für Chlorwasserstoff notwendig ist und die HCl-Rückgewinnung erleichtert wird. Die Reaktion ist nachstehend dargestellt:



Wie aus der obigen Reaktionsgleichung zu ersehen ist, muss eine erhebliche Menge an Sauerstoff im Abgasstrom vorhanden sein, damit die Reaktion ablaufen kann. Die Reaktion muss zwischen 650 - 750 °C erfolgen. Da sich im niedrigeren Teil des Temperaturintervalls vermehrt Chlormethan-Derivate (Chlormethan – CH<sub>3</sub>Cl, Methylenchlorid – CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Chloroform – CHCl<sub>3</sub>, und Kohlenstofftetrachlorid – CCl<sub>4</sub>) bilden, ist der bevorzugte Temperaturbereich zwischen etwa 700 – 750 °C.

Durch diese Methode wird 98 – 99 % des Chlors in Chlorwasserstoff umgewandelt. Höhere Umsatzraten sind möglich, aber dies führt zur Bildung höherer Mengen Chlormethan. Eine sorgfältige Steuerung der Betriebstemperatur im optimalen Bereich kann die Gesamtchlormethanbildung auf etwa 100 mg/m<sup>3</sup> beschränken. Die während der Umwandlung von Chlor zu Chlorwasserstoff gebildeten Chlormethane werden durch die Einspeisung von Wasserstoff ebenfalls in Chlorwasserstoff umgewandelt, während das Abgas anschließend weiter abgekühlt wird. Dies reduziert die Chlormethanwerte im Abgas auf unter 50 mg/m<sup>3</sup>.

Eine neue Steuerungstechnik ist die Installation und der präzise Betrieb von multiplen Methan- und Wasserstoffdüsen zusammen mit automatischer Erfassung und Auswahl optimaler Betriebsbedingungen. So könnten niedrigere Chlorwerte erreicht werden, während nur sehr geringe Mengen an Chlormethanen gebildet werden. Die Theorie der Reaktion sagt die Bildung sehr geringer Mengen an Kohlenmonoxid (CO) voraus. Praktisch jedoch führt ein Mangel an Wasserstoffradikalen zu einer Behinderung der Bildung von HCO-Radikalen, weil erstere mit CO reagieren. Daher kann die Oxidation und die Bildung von Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) behindert werden. Solche Reaktionsbedingungen können zu hohen Gehalten an CO führen, aber durch eine sorgfältige Steuerung von Temperatur und Einspeismenge kann die Bildung von CO im Bereich von etwa 2000 – 3500 mg/m<sup>3</sup> gehalten werden.

Zusammenfassend kann mit der Methan- und Wasserstoffinjektionstechnik der Chlorgehalt im Prozessabgas aus der Herstellung von pyrogener Kieselsäure von etwa 1 - 3 % auf zwischen 300 – 1200 mg/m<sup>3</sup> reduziert werden.

Eine erhebliche Senkung von Chlor im Abgas wird mit dieser Minderungsmethode durch die Umwandlung in Chlorwasserstoff erzielt; auf diese Weise kann es zurückgewonnen und wiederverwendet werden. Die Restmenge an Chlor ist jedoch immer noch so hoch, dass weitere 'End-of-Pipe'-Behandlungen vor einer Freisetzung des Abgases in die Umgebungsluft notwendig sind.

Erzielte Umweltvorteile

Minderung der Chloremissionen (Reduktion des Chlorgehalts im Abgas durch seine Umwandlung zu HCl, welches viel einfacher in nur einem Absorptionsschritt ausgewaschen werden kann).

### Medienübergreifende Effekte

Bei dieser Technik wird zusätzliche Energie für die Produktion von Wasserstoff und Methan benötigt. Außerdem erhöht die Anwendung dieser Technik die Chlormethanemissionen.

### Betriebsdaten

Bei der Anwendung dieser Technik wird ca. 98–99 % des Chlors zu Chlorwasserstoff umgewandelt. Dies führt zu einer Chlorkonzentration im Abgas nach der Behandlung zwischen 300 und 1200 mg/m<sup>3</sup>. Siehe auch Daten in Tabelle 5.18 oben.

### Anwendbarkeit

Diese Technik benötigt Sauerstoff für die Reaktion und ist daher am geeignetsten, wenn das Abgas nach der Kieselsäure-Reaktion noch ca. 10–12 % Sauerstoff enthält.

### Wirtschaftlichkeit

Es wurden keine detaillierten Daten übermittelt, außer denen in Tabelle 5.18 oben.

### Anlass für die Umsetzung

Der Schutz der Umwelt (wesentliche Minderung des Cl<sub>2</sub>-Gehalts im Abgas).

### Beispielanlagen

Es wurden keine Daten übermittelt. Diese Technik wird bei einigen der in Tabelle 5.4 aufgeführten Anlagen zur Herstellung pyrogener Kieselsäure angewandt.

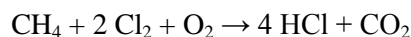
### Referenzliteratur

[49, CEFIC-ASASP, 2002].

## 5.4.1.3 Chlorminderung durch Verbrennung

### Beschreibung

Die Chlorreduzierung im Abgasstrom durch thermische Verbrennung findet statt, nachdem bereits der Hauptanteil des HCl zurückgewonnen wurde (siehe Abschnitt 5.4.1.4 unten). Das Abgas, welches bis zu 3 % Chlor enthalten kann, wird in einem Ofen mit Methan bei 900–1300 °C verbrannt. Die optimale Temperatur für das typische Abgas der Kieselsäureindustrie beträgt ca. 1000 °C. Der Reaktionsmechanismus ist der gleiche wie beim Einspeisen von Methan, allerdings ist der Prozess mit ca. 40 mg/m<sup>3</sup> Chlor im Restabgasstrom und sehr niedrigen Chlormethan- und Kohlenmonoxidwerten wesentlich effizienter. Die Ursache dafür ist, dass der Prozess mit überschüssigem Sauerstoff bei hohen Temperaturen stattfindet, wodurch die bevorzugte Reaktion mit Chlor zu HCl ermöglicht wird:



Bei der Auslegung und Installation einer Verbrennungsanlage ist auf eine ausreichende Verweilzeit für eine vollständige Reaktion zu achten. Auch muss die Verbrennungskammer groß genug sein, um den maximalen Abgasdurchsatz (ca. 10 Tonnen/Tonne pyrogene Kieselsäure) zu ermöglichen. Typischerweise wird eine solche Anlage mit einer Verweilzeit von ca. 0,5 Sekunden ausgelegt, welche mindestens fünfmal so hoch wie die theoretische Reaktionszeit ist. Bei dieser Verweilzeit kann eine Betriebstemperatur von nur 850 °C eingestellt und dennoch eine vollständige Umwandlung des Chlors erreicht werden. Je länger die Verweilzeit ist, desto niedriger darf die Temperatur sein, was den Vorteil der Verminderung der Betriebskosten und Verlängerung der Lebenszeit der feuerfesten Auskleidung im Ofen mit sich bringt. Dies muss jedoch gegen die höheren Investitionskosten durch die größere Verbrennungsanlage aufgerechnet werden. Nach der Verbrennung wird der Abgasstrom durch einen zweiten Absorptionsschritt geleitet, um den Chlorwasserstoff aus der Verbrennungsanlage zurückzugewinnen. Obwohl dieser Prozess effizienter als die ersten zwei Methoden ist (siehe

Abschnitte 5.4.1.1 und 5.4.1.2), wird eine nachfolgende Wäsche des Abgases notwendig, um die Endchlorkonzentration im Abgas vor Freisetzung in die Umgebungsluft auf weniger als  $10 \text{ mg/m}^3$  zu verringern.

#### Erzielte Umweltvorteile

Wesentliche Verminderung des toxischen Chlorgehaltes im Abgas durch seine Umwandlung zu HCl, welches dann leicht ausgewaschen und in einem abschließenden Waschschritt zurückgewonnen wird.

#### Medienübergreifende Effekte

Ein Verfahrensnachteil ist die Unwirtschaftlichkeit, weil der gesamte Abgasstrom nach Abkühlung auf nahezu Raumtemperatur im ersten Absorptionsprozess wieder auf dessen Verbrennungstemperatur erwärmt werden muss. Dies erhöht den Erdgasbedarf auf  $300 \text{ kg}$  pro Tonne Kieselsäure.

Ein Teil der Energie wird jedoch normalerweise durch den Einsatz eines Dampfkessels zurückgewonnen, um Dampf aus dem heißen Abgasstrom zu erzeugen. Der Dampf kann entweder zum Verdampfen der Kieselsäure-Rohstoffe oder zur Herstellung von wasserfreier Salzsäure eingesetzt werden.

#### Betriebsdaten

Durch die Verbrennungstechnik ist es möglich, die Chlorwerte im Abgas aus der Herstellung von pyrogener Kieselsäure von ca.  $1 - 3 \%$  auf  $40 \text{ mg/m}^3$  zu reduzieren. Siehe auch Daten in Tabelle 5.18 oben.

#### Anwendbarkeit

Die Verbrennung wird in Anlagen zur Herstellung von pyrogener Kieselsäure nur nach dem primären HCl-Absorptionsschritt eingesetzt. Daher wird eine zweite Absorptionsstufe benötigt, um das HCl aus der Verbrennung zurückzugewinnen.

#### Wirtschaftlichkeit

Die Investitionen für diese Methode der Chlorreduktion sind extrem hoch, da wegen der rauen Betriebsbedingungen spezielle Werkstoffe eingebaut werden müssen. Ferner wird ein zweiter HCl-Absorptionsschritt benötigt. Typischerweise sind die gesamten Investitionskosten einer Anlage für pyrogene Kieselsäure mit dieser Technik etwa  $6 - 10 \%$  höher als der einer Fabrik mit alternativen Chlorminderungstechniken. Auf der anderen Seite ist ein Vorteil der höheren Chlortfernungseffizienz durch Verbrennung, dass die Betriebskosten der letzten Washstufe gegenüber den ersten zwei Methoden um den Faktor 10 geringer sind.

#### Anlass für die Umsetzung

Der Schutz der Umwelt (wesentliche Minderung des  $\text{Cl}_2$ -Gehalts im Abgas).

#### Beispielanlagen

Es wurden keine Daten übermittelt. Diese Technik wird bei einigen der in Tabelle 5.4 aufgeführten pyrogenen Kieselsäure- Anlagen angewandt.

#### Referenzliteratur

[49, CEFIC-ASASP, 2002].

### **5.4.1.4 Chlorwasserstoff-Entfernung aus dem Abgas**

#### Beschreibung

Wie in Abschnitt 5.4.1 erwähnt, enthält das Abgas je nach den Betriebsbedingungen der Anlage zwischen  $10 - 20 \%$  Chlorwasserstoff. Die wesentlichen Faktoren sind die Art der Rohstoff, die Rohstoffmischung, die Mischung der Rohstoffqualitäten, die Gesamtanforderungen an die Produktion, die Wasserzugabe, die Effizienz der Chlorminderung etc. Zum Schutz der Umwelt und aus kommerziellen Gründen ist es wichtig, so viel Chlorwasserstoff wie möglich zurückzugewinnen.

Die heutige Technik wendet bei variablen Abgasbedingungen und -volumen die wässrige Absorption von Salzsäure aus dem Abgas an. Ein Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, dass das Abgas mit Ausnahme von Chlorwasserstoff, welcher entfernt werden soll, hauptsächlich aus schwer wasserlöslichen Gasen besteht. Mit dieser Technik wird eine Rückgewinnungsrate von 99,5 – 99,9 % vorhergesagt.

In der Theorie sollte unter idealen Bedingungen eine Rückgewinnung von 99,99 % erreichbar sein, während die Bildung von Wasser im System minimiert wird. In der Praxis jedoch werden die Anlagen unter dauernd wechselnden Bedingungen betrieben, um die Beladung, die Rohstoffe und die Qualität der hergestellten Kieselsäure variieren zu können. Dies führt zu Schwankungen im Absorptionssystem und daher liegen die HCl-Rückgewinnungsraten nur bei etwa 97 %.

Sowohl Gegenstrom- als auch Gleichstrom-Verfahren werden in der Industrie verwendet. In der Theorie sollten Gleichstromsysteme effizienter sein, da die Ströme schneller das Gleichgewicht erreichen sollten. In der Praxis ist wegen der Menge an Inertgas im Prozess keine Variante vorzuziehen, da die Diffusionsrate durch das Inertgas die Absorptionsrate kontrolliert. Aus diesem Grund erzielen beide Systeme vergleichbare Rückgewinnungsraten.

Die Absorptionsanlagen neigen zu Verschmutzungen, so dass der erste Schritt im Rückgewinnungsprozess normalerweise die Entfernung von verschleppter Kieselsäure mit Partikelgrößen im Bereich von 0,5 – 10 Mikrometer in wässriger Dispersion ist. Die Kieselsäure-Partikel werden entweder durch einen Venturiwäscher oder durch Filtration entfernt. Es ist wichtig, die Kieselsäurepartikel zu entfernen, da die Absorption von Chlorwasserstoff im Wasser eine Energiemenge von ca. 1900 kJ/kg HCl (1,9 – 3,8 GJ/t Kieselsäure) erzeugt. Diese Wärme muss aus dem System entfernt werden, um die Rückgewinnungsrate zu erhalten. Erhebliche Kieselsäureverschleppungen würden die Wärmetauscher verschmutzen und die Absorptionsanlagen blockieren.

Um die Prozess-, Umschlags- und Transportkosten zu minimieren ist es wünschenswert und äußerst effizient, Salzsäure so konzentriert wie möglich zu produzieren. In der Praxis beträgt die Konzentration ca. 32 % HCl, weil dies die Maximalkonzentration einer unter Normalbedingungen stabilen Salzsäure ist. Um eine Säure dieser Stärke zu erreichen, müssen normalerweise mindestens zwei Absorptionsschritte durchgeführt werden. Einstufige Verfahren beginnen im Allgemeinen mit Wasser. Dies ist normalerweise der Fall, wenn wässrige Salzsäure aus dem Verfahren ausgeschleust und in anderen Bereichen verwendet oder an externe Verbraucher verkauft wird.

Alternativ wird zurückgewonnene Säure von ca. 20 % verwendet, um wasserfreie Salzsäure zu erzeugen. Niedrigere Säurekonzentrationen werden während der Produktion von wasserfreier Salzsäure nicht eingesetzt, denn je mehr sich die Säurekonzentration der Azeotropkonzentration von 20 % annähert, umso schwieriger wird die Abtrennung des Chlorwasserstoffgases. Die Wärme, welche im Rückgewinnungsprozess freigesetzt wird, muss abgeleitet werden, um eine akzeptable Rückgewinnungsrate zu erzielen. Ein wirksamer Weg, um dieses zu erreichen, ist die Auslegung des zweiten Schritts als adiabatischen Absorptionsschritt. Das minimiert die gesamte Anzahl an Wärmetauschern, weil die erzeugte Abgaswärme hier für die Verdampfung des Wassers aus dem System verwendet wird. Verschiedene Absorptionsanlagen wie Sprühtürme, Füllkörperkolonnen und Fallfilmtauscher können im ersten Schritt verwendet werden.

Typischerweise enthält das Abgas nach dem zweistufigen Absorptionsprozess immer noch bis zu 150 mg/m<sup>3</sup> Salzsäure. Abhängig von den erlaubten Säuremengen im Abgas werden die restlichen Salzsäuremengen entweder durch eine letzte Absorptionskolonne, Venturi- oder Strahlwäscher aus dem Abgas zurückgewonnen. Die schwache Säurelösung aus diesem Rückgewinnungsprozess enthält 1 – 2 % HCl, welcher dann als Einsatzstoff im Hauptabsorptionsprozess verwendet wird.

Nach Beendigung der einzelnen Absorptionsschritte ist nahezu die gesamte Salzsäure zurückgewonnen worden. Dadurch enthält das Prozessabgas <10 mg/m<sup>3</sup> HCl.

Erzielte Umweltvorteile

Wesentliche Entfernung des Chlorwasserstoffs aus dem Abgas, welches in die Umgebungsluft freigesetzt wird.

Medienübergreifende Effekte

Keine Daten übermittelt.

Betriebsdaten

Das Abgas enthält zwischen 10 – 20 % Chlorwasserstoff. Der Einsatz dieser Technik führt zu einer Rückgewinnungsrate von 97 % an Chlorwasserstoff. Nach dem letzten Waschschrift ist  $\text{HCl} < 10 \text{ mg/m}^3$  im Abgas enthalten.

Anwendbarkeit

Anwendbar in allen Anlagen, die synthetische amorphe pyrogene Kieselsäure herstellen.

Wirtschaftlichkeit

Keine detaillierten Daten übermittelt.

Anlass für die Umsetzung

Der Schutz der Umwelt (wesentliche Reduktion des  $\text{HCl}$  im Abgas). Produktion von vermarktbarer Salzsäure.

Beispielanlagen

Anlagen zur Produktion synthetischer amorpher pyrogener Kieselsäure sind in Tabelle 5.4 aufgeführt.

Referenzliteratur

[49, CEFIC-ASASP, 2002].

#### 5.4.1.5 Chlorwäsche aus dem Abgas und Natriumhypochloritbehandlung

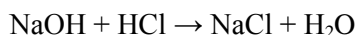
Beschreibung

Die Chlorwäsche aus dem Abgas mit nachfolgender Natriumhypochloritbehandlung ist eine integrierte, zweistufige End-of-Pipe-Technik, welche in der Produktion von synthetischer amorpher pyrogener Kieselsäure zum Einsatz kommt. Abhängig von der angewendeten Technik zur Minimierung der Chloremissionen in die Umgebungsluft wird das Abgas typischerweise eine Chlorkonzentration zwischen  $40 - 1200 \text{ mg/m}^3$  aufweisen, nachdem  $\text{HCl}$  weitestgehend entfernt wurde.

Es ist zwingend, dass diese Konzentration auf ca.  $10 \text{ mg/m}^3$  gesenkt wird, bevor das Abgas in die Umgebungsluft eingeleitet wird. Dies wird durch Kontakt des Abgases mit einer schwachen Natronlauge in einer Füllkörperkolonne erreicht. In Abhängigkeit von der Eingangskonzentration des Chlors hat die Kolonne entweder ein oder zwei Füllkörper-Packungen. Die Natronlauge (normalerweise zwischen 2 - 4 %) wird mit hohen Durchflussraten im Turm unter Einhaltung eines pH-Bereiches von 8,0 - 9,0 und der konstanten Zudosierung frischer Lauge zurückgeführt. Chlor wird in Hypochlorit und Kochsalz wie in der Reaktion unten umgewandelt:



Ein Vorteil des Verfahrens besteht darin, dass jeglicher Chlorwasserstoff, der nicht zurückgewonnen werden kann und in die Wäscher verschleppt wird, ebenfalls in Natriumchlorid umgewandelt wird:

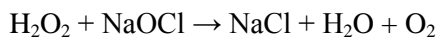


Natriumhypochlorit wird nur mit einer Stärke von 0,5 – 1 % gebildet. Es ist nicht wirtschaftlich, diesen Strom in anderen Verfahren zu verwenden, da er für einen kommerziellen Einsatz

erheblich aufkonzentriert werden müsste. Dieser hypochlorithaltige Abwasserstrom aus dem Wäscher, der normalerweise zwischen 500 – 1500 kg/t Kieselsäure beträgt, bedarf vor der Einleitung in ein Gewässer weiterer Behandlungsschritte.

Es bestehen grundsätzlich zwei alternative Wege, um das Chlor im Abfallstrom zu “binden“; erstens durch Reaktion mit einem Reduktionsmittel wie Wasserstoffperoxid oder zweitens durch katalytische Umwandlung von Natriumhypochlorit in Natriumchlorid.

Zur Reaktion von Natriumhypochlorit mit Wasserstoffperoxid wird eine schwache H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung (normalerweise 2 %) mit dem Abwasserstrom aus dem Wäscher gemischt und dann in einen Vorratsbehälter geführt, um Zeit für die Reaktion zur Verfügung zu stellen. Sauerstoff aus dem Prozess wird in die Umgebungsluft entlüftet. Die Reaktion ist nachfolgend dargestellt:



Dies reduziert Natriumhypochlorit von ca. 0,5 – 1 % auf deutlich unter 10 mg/l im behandelten Abwasser, welches in ein örtliches Gewässer eingeleitet wird.

Alternativ kann ein heterogen-katalytisches Umwandlungsverfahren eingesetzt werden. Der Abwasserstrom wird dann durch einen katalytischen Festbettreaktor geleitet, in dem das Natriumhypochlorit direkt zu Natriumchlorid und Sauerstoff reduziert wird. Der Wirkungsgrad ist ähnlich wie bei Anwendung von Wasserstoffperoxid, jedoch ist das System weniger Nebenreaktionen ausgesetzt und wird daher als robuster angesehen. Bestimmte Vorsichtsmaßnahmen müssen ergriffen werden, um eine maximale Katalysatoreffizienz und -lebenszeit (etwa 3 Jahre) zu gewährleisten.

### Erzielte Umweltvorteile

Endgültige Minderung des toxischen Chlorgehalts im Abgas durch Bindung des Chlors im Abwasserstrom in Form einer schwachen Kochsalzlösung.

### Medienübergreifende Effekte

Keine detaillierten Daten übermittelt, jedoch im Fall des katalytischen Verfahrens der NaOCl-Umwandlung in NaCl müssen Vorkehrungen zur Vermeidung von Nickelkatalysator-Einleitungen ins Abwasser getroffen werden.

### Betriebsdaten

Durch Kontakt des Abgases mit einer schwach alkalischen Natronlauge in einer Füllkörperkolonne wird eine Chlorkonzentration zwischen 40 – 1200 mg/m<sup>3</sup> auf ungefähr 10 mg/m<sup>3</sup> gesenkt, bevor das Abgas in die Umgebungsluft freigesetzt wird. Einer der zwei nachfolgenden Alternativbehandlungen für Natriumhypochlorit wird dann zur Bindung des Chlors im Abwasserstrom durch Umwandlung in eine schwache Kochsalzlösung von maximal 2 % NaCl vor weiterer Verdünnung eingesetzt.

### Anwendbarkeit

End-of-Pipe-Technik, anwendbar in allen Anlagen zur Herstellung von synthetischer amorpher pyrogener Kieselsäure.

### Wirtschaftlichkeit

Keine Daten übermittelt.

### Anlass für die Umsetzung

Schutz der Umwelt.

### Beispielanlagen

Keine Daten übermittelt. Diese Technik wird in einigen der in Tabelle 5.4 aufgeführten Anlagen zur Herstellung pyrogener Kieselsäure angewandt.

### Referenzliteratur

[49, CEFIC-ASASP, 2002].

## 5.4.2 Synthetisch amorphe gefällte Kieselsäure und Silicagel

Die Produktion von synthetischer amorpher gefällter Kieselsäure und Silicagel kann in zwei individuelle Schritte aufgeteilt werden:

- Nassstufe
- Trockenstufe.

### Nassstufe

Im nassen Teil des Verfahrens reagiert eine wässrige Lösung von Natriumsilikat mit Schwefelsäure zur Erzeugung synthetischer Kieselsäure. In Abhängigkeit von den Verfahrensbedingungen ist das entstehende Produkt entweder eine gefällte Kieselsäure, Silicagel oder ein Kombinationsprodukt. Das Silicagel oder die Suspension der gefällten Kieselsäure wird dann einer Fest-Flüssig-Trennung unterworfen und anschließend gewaschen. Bei der chemischen Synthese der gefällten Kieselsäure und des Silicagels entsteht Natriumsulfat als Nebenprodukt, welches ausgewaschen und über den Abwasserpfad entsorgt wird. Dem Abwasserpfad fällt hierbei die größte Umweltrelevanz zu. Praktisch alle Abwässer aus der Wasch-/Filterstufe werden in natürliche Fließgewässer oder das Meer eingeleitet. Durchschnittliche Abwasservolumina und -eigenschaften werden in den Abschnitten 5.2.2.4.1 und 5.3 beschrieben.

### Trockenstufe

Die Kieselsäure-Slurry oder der Filterkuchen aus der Nassstufe werden in einen Trockner eingebracht (Sprüh-, Wirbelschicht-, Drehrohr-Trockner etc.), in dem das Wasser verdampft wird, um ein rieselfähiges trockenes Kieselsäureprodukt zu erzeugen.

Die zu verdampfende Wassermenge pro Tonne trockenem Kieselsäureprodukt hängt ab von:

- Kieselsäuretyp (Absorptionsvermögen)
- Fest-/Flüssigtrennung
- Trocknungstechnik.

Die größte Umweltauswirkung der Trockenstufe bei der Produktion von gefällter Kieselsäure und Silicagel bilden die Emissionen in die Luft, welche in Abschnitt 5.3.1.2.1 dargestellt sind. Im Hinblick auf die Produktion von gefällter Kieselsäure und Silicagel werden unten die folgenden zwei Techniken beschrieben und analysiert:

- Technologien, die auf die Entfernung des Natriumsulfat aus dem Abwasser abzielen (Nassstufe)
- Trocknung von gefällter Kieselsäure und Silicagel (Trockenstufe).

### 5.4.2.1 Natriumsulfat-Entfernung aus dem Abwasser

#### Beschreibung

Natriumsulfat als Nebenprodukt aus der Fällungsreaktion ist in den meisten Anwendungen, bei denen Kieselsäure gebraucht wird, störend und muss daher ausgewaschen werden. So ist zum Beispiel der Natriumsulfat-Gehalt ein limitierender Faktor für die Verwendung von Kieselsäure in der Lebensmittelindustrie und daher muss  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  mit hoher Effizienz entfernt werden. Das Natriumsulfat, welches aus dem Produktionsprozess von gefällter Kieselsäure und Silicagel ausgewaschen wurde, ist ein mögliches Nebenprodukt, welches zurückgewonnen werden kann.

Wie jedoch von der Kieselsäureindustrie angeführt wird, ist die Konzentration von Natriumsulfat im Abwasser aus der Produktion von gefällter Kieselsäure und Silicagel generell für eine wirtschaftliche Rückgewinnung zu niedrig. Die meisten Rückgewinnungs- oder Minimierungstechniken haben Schwachstellen, welche in den nächsten Abschnitten der 'Beschreibung' dargestellt werden.

Die Sprühtrocknung der Abwässer ist wegen des hohen Energieverbrauchs und der  $\text{CO}_2$ -Erzeugung ineffizient. Eine Kristallisation ist aus ähnlichen Gründen nicht sinnvoll. Zusätzlich

muss das Natriumsulfatsalz, wenn die Kieselsäure-Anlage nicht am Meer gelegen ist, wegen der Umweltrisiken in spezielle Deponien verbracht werden (da es gefährlich für Boden, Wasser und Wasserorganismen ist). Die Betriebskosten für diese Art der Behandlung betragen ca. EUR 700/t Kieselsäure (2002 Daten und Preise), welche sich grob wie folgt aufteilen lassen: für Energieverbrauch (40 %) und Deponiekosten (60 %). Wenn es für das Nebenprodukt Natriumsulfat einen Markt gibt, könnten Deponiekosten eliminiert und Betriebskosten (die sich hauptsächlich aus dem Energieverbrauch ergeben) auf ca.  $0,4 \times \text{EUR } 700/\text{t Kieselsäure} \sim \text{EUR } 280/\text{t Kieselsäure}$  reduziert werden.

Mit Hilfe der der Gipsausfällung könnte der Sulfatgehalt im Abwasser auf Werte von 3000 – 5000 mg/l gesenkt werden (durch die Zugabe von Calciumoxid oder Calciumhydroxid). Diese Behandlung ist jedoch kostenintensiv, und der erzeugte Gips muss als Rohstoff in anderen Industrien eingesetzt werden können, da andernfalls die Deponierung Schwierigkeiten verursachen kann. Die Betriebskosten für die Entfernung des Sulfats durch die Erzeugung von Gips liegen im Bereich von etwa EUR 225/t Kieselsäure, mit einer Kostenaufteilung zwischen Energieverbrauch (50 %), Bereitstellung von Calciumoxid (25 %), und den Entsorgungsgebühren (25 %). Wenn es einen Markt für das Nebenprodukt Gips gäbe, könnten Deponiekosten eliminiert werden, und die Betriebskosten können um ca. 25 % auf etwa EUR 170/t Kieselsäure gesenkt werden.

Es muss jedoch angemerkt werden, dass das Volumen des erzeugten Gipses die Kieselsäureproduktion um einen Faktor von mindestens 2 übersteigt.

Bei organischen Fällungsprozessen wird i.d.R. Ethanol verwendet, dies ist wegen der Toxizität bei der Handhabung und im Arbeitsablauf zu beachten.

Bei einer Membrandialyse wären die Membranen geeignet für reine Natriumsulfat-Lösungen, aber mit kolloidaler Kieselsäure im Abwasser werden die Membranen blockiert und verlieren ihre Effizienz. Derzeit ist keine technische Lösung für dieses Problem auf dem Markt verfügbar.

Bei einem Ionenaustausch entsteht hauptsächlich Sulfat im Abwasser. Da Natrium und Sulfat die wesentlichen Ionen sind, können offensichtlich keine anderen Wertprodukte außer Natriumsulfat durch nachgeschaltete Austauschreaktionen erzeugt werden.

### Erzielte Umweltvorteile

Die meisten Natriumsulfat-Rückgewinnungs- oder Minimierungstechniken haben die oben beschriebenen Schwachstellen. Da Natriumsulfat eine natürliche Komponente in den Ozeanen darstellt, ist im Hinblick auf diese Schwierigkeiten die Entsorgung von verdünnten Lösungen ins Meer die beste Umweltoption, nachdem alle anderen Faktoren in angemessener Weise angepasst sind.

### Medienübergreifende Effekte

Trotz geführter Nachweise der Kieselsäureindustrie, dass die Entsorgung von Natriumsulfat-Abwasser in natürliche Gewässer wie Flüsse und Seen keinen oder nur einen geringen Einfluss auf die aquatische Umwelt darstellt, muss in jedem Fall eine Bewertung der Entsorgung verdünnter Lösungen von Natriumsulfat in das Meer und deren Einfluss auf die aquatische Umwelt (Flüsse, Flussmündungen oder Meer) vorgenommen werden.

### Betriebsdaten

Die produzierte Kieselsäure muss gewaschen werden, um lösliche Salze (hauptsächlich  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) zu entfernen. Das Volumen der erzeugten Abwässer variiert im Bereich zwischen 21 und  $46 \text{ m}^3$  pro Tonne Kieselsäure und wird normalerweise nach einer Abwasserbehandlung in natürliche Gewässer (Flüsse, Meer) eingeleitet.

Der Gehalt an Natriumsulfat im Abwasser beträgt bis zu 588 kg/t produzierter Kieselsäure (siehe Abschnitt 5.3.2.2.2). Die Konzentration des im Abwasser verdünnten  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  liegt demzufolge im Bereich von 13 bis 28 g/l. Für Kieselsäureanlagen, die weniger Wasser für Waschzwecke einsetzen, kann jedoch die Konzentration an  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  im Abwasser bei Werten bis zu 40 g/l liegen. Dieser Konzentrationsbereich bietet bessere Aussichten für die



Rückgewinnung von Natriumsulfat, vorausgesetzt, dass die Produktqualität nicht beeinträchtigt wird. Siehe auch die Information in der ‘Beschreibung’ oben.

#### Anwendbarkeit

Es wird berichtet, dass die beschriebenen Techniken für die Entfernung von Natriumsulfat unter den bestehenden Verfahrensbedingungen nicht verwendet werden können. Nach Weiterentwicklung könnten einige der Methoden aus der ‘Beschreibung’ aber möglicherweise verfügbar werden. Dies gilt besonders für die Anlagen zur Produktion gefällter Kieselsäure und Silicagel, welche eine Marktnische für Nebenprodukte entwickeln können.

#### Wirtschaftlichkeit

Keine anderen Daten übermittelt, außer den in obiger ‘Beschreibung’ enthaltenen.

#### Anlass für die Umsetzung

Umweltschutz und mögliche Rückgewinnung von Natriumsulfat als Nebenprodukt.

#### Beispielanlagen

Es wurden im Hinblick auf diese Technik keine Beispielanlagen erwähnt.

#### Referenzliteratur

[49, CEFIC-ASASP, 2002], [85, EIPPCB, 2004-2005].

### **5.4.2.2 Trocknung synthetisch amorpher gefällter Kieselsäure und Silicagel**

#### Beschreibung

In Abhängigkeit von der Art der produzierten Kieselsäure kann die zu verdampfende Wassermenge zwischen 4 – 6 t pro Tonne Kieselsäureprodukt betragen (siehe Abschnitt 5.2.2.4.2).

Techniken zur Fest-/Flüssigtrennung, die vor der Kieselsäuretrocknung eingesetzt werden, sind direkt mit dem Energieverbrauch der Trocknungsstufe verbunden. Die Auswahl der Filter- und Trocknertypen ist miteinander gekoppelt, da einige Trockner nur wässrige Suspensionen verarbeiten können, während andere besser mit Filterkuchen arbeiten.

Kieselsäuresuspensionen oder Filterkuchen werden in den Trockner eingebracht (Sprüh, Wirbelschicht, Drehrohr etc.). Hier wird das Wasser verdampft, um ein trockenes Kieselsäureprodukt zu erhalten. Moderne Trocknungsanlagen erreichen einen hohen thermischen Wirkungsgrad. Im Allgemeinen ist die Trocknungsstufe ein sehr ausgereifter Prozess, und die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens führt automatisch neben optimalen Trocknungskosten zu reduzierten Emissionen. Der Trocknungsprozess selbst hat einen starken Einfluss auf die gewünschten Produkteigenschaften und kann nicht einfach ohne Beeinflussung der Qualität geändert werden.

In Abhängigkeit von der verwendeten Technik (direkt mit Erdgas befeuerte Trockner, indirekte Heißlufttrockner) wird die benötigte Energie durch Feuerungsverfahren oder Wärmeaustauschverfahren mit Hochdruckdampf erzeugt.

Das Emissionsvolumen der Gase am Auslass des Trocknungsschrittes und die Menge an freigesetzten Stäuben hängen von der verwendeten Trocknungstechnik (direkt/indirekt) ab. Zur Staubabscheidung (siehe auch Abschnitt 5.4.3 unten) werden Trockner immer mit Staubsammelanlagen (typischerweise Schlauchfilter) ausgerüstet. Der gesammelte Staub aus den Filtern kann zurück geführt werden, um Materialverluste zu minimieren und die Ausbeute des Verfahrens zu steigern. Andere Minderungstechniken schließen Venturiwäscher und Zyklone gefolgt von Wäschern oder Schlauchfiltern ein – siehe Abschnitt 5.2.2.4.2 in Bezug auf

das BVT-Merkblatt zu Abwasser- und Abgasbehandlung/-management in der chemischen Industrie (CWW) und Kapitel 8 in diesem Dokument.

### Erzielte Umweltvorteile

Die geeignete Auswahl und Verknüpfung der Fest-/Flüssig-Trennungen und Kieselsäure-Trocknungstechniken gestatten eine wesentliche Senkung der für die Trocknung der Kieselsäure erforderlichen Energie. In der Folge entstehen geringere CO<sub>2</sub>-, SO<sub>x</sub>- und NO<sub>x</sub>-Emissionen, welche sonst bei der Erzeugung der zusätzlich notwendigen Energie für die Trocknung von Kieselsäure anfallen würden.

### Medienübergreifende Effekte

In direkten, mit Erdgas befeuerten Trocknungsprozessen werden zusätzlich CO und NO<sub>x</sub> emittiert. Beim Einsatz anderer Brennstoffe (Öl oder Kohle) wird auch SO<sub>2</sub> erzeugt.

### Betriebsdaten

Der Trocknungsprozess kann nicht einfach verändert werden, da er einen unmittelbaren Einfluss auf die Produktform und -eigenschaften hat. Der Hauptteil des Energiebedarfs stammt aus der Trocknungsstufe der Kieselsäureproduktion mit einem Energieverbrauch im Bereich von 15 – 24 GJ pro Tonne produzierter Kieselsäure. Emissionsvolumina und Kohlendioxidwerte werden stark von der Art des Trockners und seiner Betriebsweise beeinflusst. Durchschnittliche Trockneremissionsvolumina und -kenndaten sind in Abschnitt 5.3 beschrieben.

### Anwendbarkeit

Diese Technik ist in allen Anlagen anwendbar, die gefällte Kieselsäure und Silicagel herstellen.

### Wirtschaftlichkeit

Keine detaillierten Daten übermittelt.

### Anlass für die Umsetzung

Verbesserung der Qualität der Kieselsäureprodukte, Minderung des Energiebedarfs im Verfahren sowie Minimierung der Umweltbelastung durch die Produktion von gefällter Kieselsäure und Silicagel (Emissionen in Luft).

### Beispielanlagen

Diese Technik ist weit verbreitet und wird in den in Tabelle 5.4 aufgeführten Anlagen für gefällte Kieselsäure und Kieselgel angewendet.

### Referenzliteratur

[49, CEFIC-ASASP, 2002].

## **5.4.3 Staubabscheide- und abtrennungsmaßnahmen**

### Beschreibung

Staubabscheide- und -abtrennungsmaßnahmen sind für die Produktion von synthetischer amorpher Kieselsäure relevant. Dies gilt für pyrogene Kieselsäure und gefällte Kieselsäure/Silicagel (siehe auch Abschnitt 5.4.2.2). Um Staubpartikel aus den Abgasen von synthetisch hergestellter amorpher Kieselsäure vor der Emission in die Umwelt abzuscheiden, werden die folgenden Techniken betrachtet:

- Elektrostatische Abscheider
- Zyklone
- Gewebefilter.

Diese Techniken werden im BVT-Merkblatt zu Abwasser- und Abgasbehandlung/-management in der chemischen Industrie (CWW) detailliert beschrieben und müssen daher hier nicht

erläutert werden. Es muss jedoch angemerkt werden, dass Stäube pyrogener Kieselsäure Partikel  $< 1 \mu\text{m}$  enthalten und deshalb schwerer aus dem Abgasstrom entfernt werden können.

#### Erzielte Umweltvorteile

Abscheidung des Kieselsäurestaubs aus dem Abgas, das in die Atmosphäre abgeführt wird.

#### Medienübergreifende Effekte

Bei einigen Anlagen werden Venturiwäscher oder andere Wäscher für die Staubabscheidung in der Kieselsäureindustrie verwendet. Der Nachteil der Wäschersysteme ist die Erzeugung von kontaminierten Abwässern, welche selbst einer Behandlung bedürfen.

#### Betriebsdaten

Zyklone sind in der Kieselsäureindustrie weit verbreitet. Sie werden oft zusammen mit Gewebefiltern eingesetzt. Gewebefilter weisen eine hohe Sammeffizienz auf ( $>99,5\%$ ). Bei effizientem Betrieb enthält der Abgasstrom nach einem Gewebefilter  $<50 \text{ mg Kieselsäurestaub pro m}^3$  Abgas, jedoch werden auch niedrigere Werte von  $<5 - 20 \text{ mg Kieselsäurestaub pro m}^3$  Abgas berichtet. Siehe dazu auch Tabelle 5.7, Tabelle 5.14 und folgende Anmerkungen:

- gemäß TA Luft 2002 ist die Staubkonzentration  $<20 \text{ mg/Nm}^3$
- die holländische Kieselsäureanlage hat Emissionsstandards für Partikel  $<10 \text{ mg/Nm}^3$ , aber sie müssen den neuen NeR-Standard einhalten, wo für Staub Grenzwerte  $<5 \text{ mg/Nm}^3$  gelten.

#### Anwendbarkeit

Staubabscheide- und -abtrennungstechniken, bei denen Zyklone in Verbindung mit Gewebefiltern eingesetzt werden, sind in der Kieselsäureindustrie weit verbreitet.

#### Wirtschaftlichkeit

Keine Daten übermittelt.

#### Anlass für die Umsetzung

- Schutz der Umwelt
- Rückgewinnung von Kieselsäurestaub.

#### Beispielanlagen

Diese Technik wird allgemein in den in Tabelle 5.4 aufgeführten Kieselsäureanlagen angewendet.

#### Referenzliteratur

[49, CEFIC-ASASP, 2002], [85, EIPPCB, 2004-2005].

## 5.5 Beste verfügbare Technik für die Herstellung von synthetisch amorpher Kieselsäure

Zum Verständnis dieses Kapitels und seines Inhalts wird der Leser auf das Vorwort dieses Merkblattes verwiesen und dort insbesondere auf den fünften Abschnitt: „Zum Verständnis und Gebrauch dieses Merkblattes“. Die Techniken und assoziierten Emissions- und/oder Verbrauchswerte oder Wertebereiche, die in diesem Kapitel dargestellt werden, wurden durch ein iteratives Vorgehen ermittelt, das die folgenden Schritte umfasste:

- Identifikation der wichtigsten Umweltthemen des Produktionsbereiches einschließlich:
  - Bei der Herstellung synthetisch amorpher pyrogener Kieselsäure besteht der entscheidende Umweltaspekt in einer Senkung der Chlor-Emissionen durch Anwendung prozessintegrierter Maßnahmen (Einspeisen von Wasserstoff, Einspeisen von Methan und Wasserstoff, Verbrennung), der anschließenden Abtrennung des verbliebenen Chlorwasserstoffs einschließlich des Einsatzes eines End-of-Pipe-Wäschers zur Entfernung des restlichen Chlors aus den Abgasen sowie der Behandlung des entstehenden Natriumhypochlorits mit Wasserstoffperoxid oder katalytischer Umwandlung zu Natriumchlorid.
  - Bei der Herstellung von synthetisch amorpher gefällter Kieselsäure und bei der Herstellung von Silicagel durch das Nassverfahren besteht der wichtigste Umweltaspekt in der richtigen Auswahl und Anwendung von Verfahren zur Fest-/Flüssig-Trennung und zur Trocknung der Kieselsäure, um Energie zu sparen und die entsprechenden CO<sub>2</sub>-, SO<sub>x</sub>- und NO<sub>x</sub>-Emissionen in die Umgebungsluft zu reduzieren.
  - Maßnahmen zur Staubemissionsminderung (die Verwendung von elektrostatischen Abscheidern, Zyklonen und Gewebefiltern) sind sowohl für die Produktion von pyrogener Kieselsäure als auch für gefällte Kieselsäure und Silicagel erforderlich.
- Prüfung der wichtigsten Techniken, um diese Aufgaben anzugehen
- Identifizierung des besten Leistungsstandes im Umweltschutz auf der Grundlage der verfügbaren Daten in der Europäischen Union und weltweit
- Prüfung der Bedingungen, unter denen dieser Leistungsstand erreicht wurde, wie Kosten, medienübergreifende Effekte und die hauptsächlichen Beweggründe für die Anwendung der Technik
- Auswahl der Besten Verfügbaren Techniken (BVT) und der assoziierten Emissions- und/oder Verbrauchswerte für den Produktionssektor im Allgemeinen, entsprechend Artikel 2 (11) und Anhang IV der Richtlinie.

Bei jedem dieser Schritte sowie bei der Art und Weise, wie die Informationen hier dargestellt werden, spielte das durch das europäische IPPC-Büro und durch die befasste Technische Arbeitsgruppe (TAG) eingebrachte Expertenwissen eine Hauptrolle.

Auf der Basis dieser Bewertung werden in diesem Kapitel Techniken und soweit möglich Emissions- und Verbrauchswerte dargestellt, die mit der Anwendung der Besten Verfügbaren Techniken erreicht werden. Sie werden für den gesamten Produktionssektor als angemessen betrachtet und geben in vielen Fällen die gegenwärtige Leistung von einigen Anlagen innerhalb des Sektors wieder. Soweit Emissions- und Verbrauchswerte als „assoziert mit den Besten Verfügbaren Techniken“ vorgestellt werden, ist dies so zu verstehen, dass diese Werte den Leistungsstand im Umweltschutz darstellen, der bei Anwendung der beschriebenen Techniken in diesem Produktionsbereich erwartet werden kann, unter Beachtung eines ausgewogenen Verhältnisses von Kosten und positiven Effekten, wie es die Definition der BVT einschließt. Sie sind jedoch weder Emissions- noch Verbrauchsgrenzwerte und sollten nicht als solche verstanden werden. In manchen Fällen mag es technisch machbar sein, bessere Emissions- und Verbrauchswerte zu erreichen, aber aufgrund der Kosten oder medienübergreifenden Erwägungen werden sie nicht für den gesamten Produktionsbereich als BVT betrachtet. Dagegen können solche Werte in spezifischeren Fällen vertretbar sein, wenn besondere Veranlassungen vorliegen.

Die mit den BVT verbundenen Emissions- und Verbrauchswerte müssen im Zusammenhang mit den gegebenenfalls angegebenen Referenzbedingungen gesehen werden (z. B. zeitliche Spanne der Mittelwertbildung).

Es muss zwischen dem oben beschriebenen Konzept der „BVT-assoziierten Werte“ und dem Terminus „erreichbarer Wert“ unterschieden werden, der an anderer Stelle in diesem Werk benutzt wird. Wenn ein Wert bei Anwendung einer bestimmten Technik oder Kombination von Techniken als „erreichbar“ bezeichnet wird, sollte dies so verstanden werden, dass zu erwarten ist, dass der Wert über einen längeren Zeitraum erreicht wird, wenn die besagten Techniken in einer gut gewarteten und gut betriebenen Anlage bzw. Prozess angewandt werden.

Soweit verfügbar, wurde die Beschreibung der Techniken im vorangegangenen Kapitel durch Angaben zu den Kosten ergänzt. Diese geben einen groben Anhaltspunkt für die Größenordnung der involvierten Kosten. Die konkreten Kosten für die Anwendung einer Technik hängen jedoch stark von der jeweiligen Situation ab, z. B. in Bezug auf Steuern, Abgaben und den technischen Gegebenheiten der betroffenen Anlage. Es ist nicht möglich, solche standortspezifischen Faktoren vollständig in diesem Werk zu berücksichtigen. Soweit keine Kostenangaben vorliegen, wird von den Erfahrungen mit den existierenden Anlagen auf die wirtschaftliche Tragbarkeit der Techniken geschlossen.

Es ist beabsichtigt, dass die allgemeinen BVT in diesem Kapitel einen Referenzpunkt bilden, an dem die aktuelle Leistung einer bestehenden Anlage oder die Planungen für eine neue Anlage gemessen wird. Auf diese Weise werden sie die Bestimmung von angemessenen „BVT-basierten“ Bedingungen für eine Anlage oder die Festlegung allgemein verbindlicher Regeln gemäß Artikel 9(8) unterstützen. Es ist vorhersehbar, dass neue Anlagen so ausgelegt werden können, dass sie die hier dargestellten allgemeinen BVT-Werte erreichen oder übertreffen. Es ist ebenfalls anzunehmen, dass die bestehenden Anlagen in Abhängigkeit von der technischen und wirtschaftlichen Anwendbarkeit der Techniken im jeweiligen Einzelfall sich den allgemeinen BVT-Werten nähern oder sie übertreffen können.

Zwar geben die BVT-Merkblätter keine rechtlich bindenden Standards vor, sie liefern jedoch gemäß ihrer Bestimmung der Industrie, den Mitgliedstaaten und der Öffentlichkeit orientierende Informationen über die mit bestimmten angegebenen Techniken erreichbaren Verbrauchs- und Emissionswerte. Bei der Festlegung der angemessenen Grenzwerte ist es in jedem spezifischen Einzelfall erforderlich, die Zielsetzungen der IVU-Richtlinie und die lokalen Abwägungen in Betracht zu ziehen.

### **Für Anlagen zur Herstellung synthetisch amorpher Kieselsäure in der EU-25 ist folgendes BVT:**

#### **5.5.1 Synthetisch amorphe pyrogene Kieselsäure**

1. Anwendung einer der drei verfügbaren primären prozessintegrierten Techniken zur Minderung von Chlor ( $\text{H}_2$ -Einspeisung,  $\text{H}_2/\text{CH}_4$ -Einspeisung, Verbrennung), gefolgt von einer abschließenden Chlorgaswäsche mit Natronlauge, um die  $\text{Cl}_2$ -Emissionen aus dem Abgas auf Werte von 3 – 10 mg  $\text{Cl}_2/\text{Nm}^3$  zu verringern – siehe Abschnitte 5.3.1.2.1, 5.4.1, 5.4.1.1, 5.4.1.2, 5.4.1.3 und 5.4.1.5.
2. Entfernung von Chlorwasserstoff aus dem Abgas durch wässrige Absorption, anschließend eine abschließende Chlorwasserstoff-Abgaswäsche mit Natronlauge, um die Chlorwasserstoff-Emissionen auf Werte von  $<10$  mg  $\text{HCl}/\text{Nm}^3$  im Abgas zu minimieren – siehe Abschnitte 5.3.1.2.1, 5.4.1, 5.4.1.1, 5.4.1.2, 5.4.1.3, 5.4.1.4 und 5.4.1.5.
3. Behandlung der Natriumhypochlorit-Abfalllösung, entweder durch die Reaktion mit Wasserstoffperoxid oder durch heterogene katalytische Umwandlung, um den Gehalt an

Natriumhypochlorit im Abwasser bei der Einleitung in ein Gewässer auf maximale Werte von  $<10 \text{ g NaOCl pro m}^3$  (behandeltes) Abwasser zu verringern – siehe Abschnitte 5.3.1.2.2 und 5.4.1.5.

4. Anwendung von Techniken zur Staubabscheidung, einschließlich Gewebefiltern, um die (Fein-)Staubemissionen auf Werte von  $< 20 - 50 \text{ mg Kieselsäure pro m}^3$  Abgas zu verringern – siehe Abschnitte 5.3.1.2.1 und 5.4.3.

Es sei angemerkt, dass Staub von pyrogener Kieselsäure Partikel  $< 1 \mu\text{m}$  enthalten, welche aus dem Abgasstrom schwerer abzutrennen sind – siehe Abschnitt 5.4.3.

5. Der typische Nettoverbrauch an Dampf und Strom liegt im Bereich von  $15 - 18 \text{ GJ pro Tonne synthetische amorphe pyrogene Kieselsäure}$  (bei voller Auslastung der Anlage und bei Verwendung von Tetrachlorosilan und Wasserstoff als Rohstoffe). Darin enthalten ist die Salzsäure-Absorption, jedoch nicht die Versorgungseinrichtungen, Abgas- und Abwasserbehandlungen – siehe Abschnitte 5.3.1.1.2, 5.3.1.3.1 und 5.4.1.4.

### 5.5.2 Synthetisch amorphe gefällte Kieselsäure und Silicagel

1. Optimierte Auslegung und Betriebsweise der Fest-/Flüssig-Trennungen, der Trockner und der Staubabscheidesysteme, die bei der Herstellung von gefällter Kieselsäure und Silicagel eingesetzt werden, um die erwünschten Produkteigenschaften zu erzielen, Energie zu sparen und Staubemissionen zu senken – siehe Abschnitte 5.2.2.2.4, 5.2.2.3.3, 5.2.2.4.2, 5.3.2.1.2, 5.3.2.2.1, 5.4.2.2 und 5.4.3.
2. Anwendung von Staubabscheidetechniken (einschließlich Gewebefilter), um die Staubemissionen auf Werte  $< 10 - 20 \text{ mg Kieselsäure pro m}^3$  Abluft zu verringern. Für bestimmte Produktsorten sind Werte bis zu  $40 \text{ mg/m}^3$  zu erwarten – siehe Abschnitte 5.3.2.2.1, 5.4.2.2 und 5.4.3.
3. Der typische Nettoverbrauch von Dampf, Strom und Erdgas liegt im Bereich von  $15 - 24 \text{ GJ pro Tonne synthetisch amorpher gefällter Kieselsäure oder Silicagel}$  (bei voller Auslastung der Anlage hergestellt und bei Verwendung von wässriger Natriumsilikat-Lösung (Wasserglas) und Mineralsäure als Rohstoffe), ohne die Versorgungseinrichtungen, Abgas- und Abwasserbehandlung. – siehe Abschnitte 5.2.2.4.2, 5.3.2.1.2 und 5.4.2.2.

## 6 INORGANIC PHOSPHATES

### 6.1 Introduction

The main applications of inorganic phosphates (volume-wise) are in:

- fertilisers
- animal feeds: calcium phosphates, in particular dicalcium phosphate (DCP), and other phosphates
- detergents, in particular sodium tripolyphosphate (STPP)
- human food or pharmaceutical ingredients: in particular sodium tripolyphosphate (STPP), other sodium phosphates and other non Na-phosphates, based on different cations.

The application of inorganic phosphates as fertiliser is addressed in the BREF on Large Volume Inorganic Chemicals – Ammonia, Acids and Fertilisers (LVIC – AAF), whereas this document covers the production of the latter three groups of inorganic phosphates, in the following order:

- detergents phosphates in Section 6.2
- food phosphates in Section 6.3, and
- feed phosphates in Section 6.4.

Food phosphates are addressed briefly in Section 6.3, but in fact the production of food phosphates, which are manufactured from either purified phosphoric acid or thermal route pure phosphoric acid, is only dealt with separately in this document to a limited extent.

STPP is not only the main detergent-grade inorganic phosphate, but also the largest volume food-grade inorganic phosphate produced in Europe. The production process of food-grade STPP is similar to that for detergent-grade STPP by the purified acid route, and it is, therefore, covered in Section 6.2.

In general terms, all inorganic phosphates can be seen as mostly derived from phosphate rock,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ .

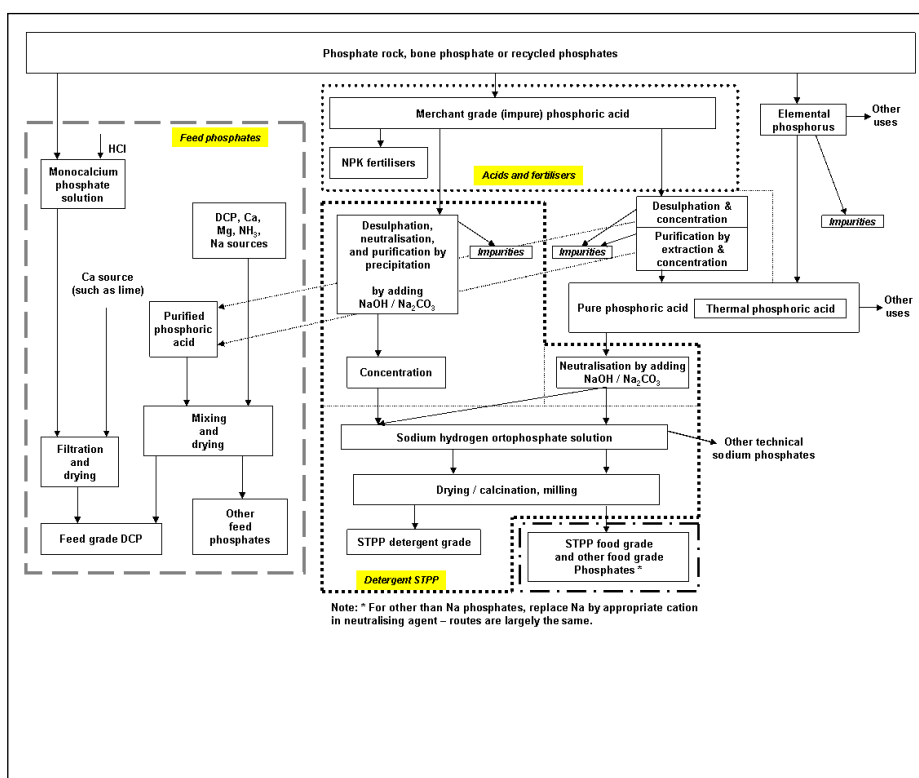
The process from phosphate rock to final product may schematically be seen to involve four major steps:

- dissolution of phosphate from the rock to yield phosphoric acid
- purification of phosphoric acid to a varying degree of purity
- neutralisation of phosphoric acid by reaction with sodium, calcium, ammonium and/or other ions to produce the required inorganic phosphate
- dehydration, drying or calcination plus optional finishing to give a product in the required form (eg. dry powder).

These steps may be carried out in one location, but quite commonly intermediate products are used as the starting material for downstream steps. Therefore, when comparing several production routes to manufacture a given inorganic phosphate product it is important to consider the different strategies, process boundaries and starting points of the production.

It should be stressed, that all European phosphate production sites manufacture a range of different inorganic phosphate products (e.g. different sodium phosphates including STPP, calcium phosphates, and other phosphates), sometimes covering a range of products for one type of application (industrial, detergent, animal feed, human food), and sometimes covering several applications for inorganic phosphates which are chemically similar products.

The interrelationship between different sectors of the inorganic phosphates industry are shown in Figure 6.1 below, whereas the key steps are described in the following paragraphs.



**Figure 6.1: Interrelationship between different sectors of the inorganic phosphates industry [93, CEFIC-CEEP, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005]**

Although strong mineral acids, such as sulphuric, hydrochloric and nitric acid can be used for the dissolution of the phosphate from the phosphate rock, by far the most commonly used is sulphuric acid. Unpurified (merchant grade), usually called ‘green’, phosphoric acid is a market commodity used by many producers as the starting point for further processing.

Invariably, the resulting phosphoric acid stream contains impurities originating from the rock, including a number of metals and fluoride. For most applications, these impurities need to be removed from the acid to obtain a certain level of purity of the product. The required level of purity is largely determined by the final use of the phosphoric acid product.

In some cases, the purification takes place in a dedicated plant by employing solvent extraction, which leads to the production of a high quality phosphoric acid (not covered in this document, refer to the ‘Additional information submitted during the information exchange on LVIC-S industry’ document, accessible through the EIPPCB website). Optionally, additional techniques (for removal of arsenic, sulphate or fluoride) may be applied.

Depending on the required degree of purity of the final product, this can provide a feedstock for the production of detergent, animal feed or human food phosphates.

Consequently, the purification of ‘green’ phosphoric acid may be quite shallow (e.g. ‘green’ acid pretreatment, virtually by desulphation only) or deep (concentration, desulphation, fluoride and arsenic removal, and the purification of the ‘green’ acid by solvent extraction in a number of steps – not necessarily in this order).

In other cases (for instance in some of the sites producing detergent phosphates), the purification (starting from unpurified ‘green’, merchant commodity phosphoric acid) takes place in the same process as the production of a given inorganic phosphate.



Phosphoric acids of various degrees of purity are available as global merchant commodities or, in some cases, can be produced at the same site where both acid purification installations and inorganic phosphate production plants are situated. Operators will purchase purified acid of the degree of purity required for the range of inorganic phosphates they are manufacturing, or will purify phosphoric acid onsite to the degree of purity required in downstream operations. Depending on the purity of the acid used, some sites can manufacture inorganic phosphates for different applications (detergent, animal feed, food).

A high purity phosphoric acid may also be obtained by the thermal route. White phosphorus, derived by thermal reduction from phosphate rock or other phosphate sources, is combusted in air, followed by the absorption of phosphorus pentoxide ( $P_2O_5$ ) in water (refer to the BREF on LVIC-AAF).

In general, this process route is seldom used in Western Europe for the production of detergent-grade STPP or for the production of inorganic feed phosphates, as the phosphoric acid produced from elemental phosphorus is of a high quality not necessary for detergent or animal feed applications.

Some inorganic phosphate products have a range of uses which require different levels of purity: for example STPP, which is used in detergents and cleaning products, but also as a human food and pharmaceutical ingredient which requires higher grades of purity.

In some cases, the same installation can be used to manufacture an inorganic phosphate product for various purposes; different quality grades being achieved by using different quality feedstocks (phosphoric acid or phosphate rock of different levels or purity) and/or by additional purification steps operated optionally within the production process.

Purified phosphoric acid is also used as the base for the manufacture of a wide variety of other products containing phosphorus [87, Ullmann's, 2001]. Examples of the areas in which technical products containing phosphorus are used, are shown in Table 6.1.

Industrial cleaning	Car wash, food premises, other cleaning
Toiletry products	Dentifrice, other cleansers
Pharmaceuticals	Intermediates; supplements and buffers
Water and waste water industries	
Metals industries	Surface cleaning, treatments, anticorrosion agents; extraction and refining
Textile production, washing	
Paint manufacture	
Flame-retardants	
Oil industry	Lubricant additives
Ceramics, clay	Ceramics, clay
Paper industry	

**Table 6.1: Examples of technical products containing phosphorus [92, EU DG Environment, 2002]**

## 6.2 Detergent phosphates

### 6.2.1 General information

Sodium phosphates are a family of salts prepared from phosphoric acid and sodium hydroxide or sodium carbonate. According to the molar ratio  $Na_2O/P_2O_5$  and to the process conditions, substances with variable acidity and variable molecular weight are obtained. These are principally applied as dispersing agents (food, drilling, muds, cement, pulp and paper) or as sequestering agents (cooling water systems, detergents).

The information given in Section 6.2.1.1 focuses on the production of sodium tripolyphosphate (STPP), which is used for laundry detergent powders, for automatic dishwashers powders and industrial detergents [6, CEFIC, 2002].

Detergents are substances or preparations containing, among other things, soap and/or other surfactants intended for water-based laundry or dishwashing processes. Detergent products may be of any form (liquid, powder, paste, bar, cake, moulded piece, shaped, etc.) and be used for household, institutional or industrial purposes. The function of detergents is to wash and/or clean laundry, fabrics, dishes or kitchen utensils, as well as hard surfaces.

A detergent is a combination of various ingredients for a specific function, depending on the purpose to be achieved, the material to be cleaned, the properties of the water, and so on. A detergent formulation may also differ from one region to another depending on the washing habits of the population [92, EU DG Environment, 2002].

Worldwide, STPP is used as a detergent builder more than zeolites: 4.7 million tonnes compared to 1 million tonnes or somewhat more. Zeolites are used in the US, Canada, Japan, Switzerland and much of the EU-15, while STPP is predominantly used in laundry detergents mainly in the rest of the world. Zeolites cannot be used in dishwasher detergents.

The new European detergents regulation (Regulation EC No. 648/2004), published on 8 April 2004 (OJ L 104, 8,4,2004, p 1), among others in its Article 16 calls on the Commission to evaluate by 8 April 2007, submit a report on and, where justified, present a legislative proposal on the use of phosphates with a view to their gradual phase-out or restriction to specific applications [97, The Council of the EU, 2004].

As illustrated in Table 6.2, detergent-grade STPP is currently manufactured in six locations in Western Europe.

Location	Country	Maximum detergent STPP capacity (kt per year)
Huelva (plant 1)	Spain	150
Huelva (plant 2)		150
Engis	Belgium	130
Vlissingen	The Netherlands	165
Ladenburg	Germany	30
Budenheim		30
<b>Six locations</b>	<b>Four Member States</b>	<b>655</b>
Note: This table does not include capacities for the production of food grade STPP		

**Table 6.2: CEFIC data on West European STPP manufacturing capacities (2004)** [92, EU DG Environment, 2002], [85, EIPPCB, 2004-2005]

As sodium tripolyphosphate, STPP,  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ , is the main inorganic phosphate present in detergents, the remaining part of this section addresses the production of detergent-grade STPP.

### 6.2.1.1 Production of detergent phosphates (STPP)

For the production of STPP, it is vital to have a low amount of impurities present in the starting materials. Caustic soda and soda ash are normally pure, but the most widely available form of phosphoric acid, the so-called green acid, is contaminated to a considerable extent with fluoride and metals such as magnesium, iron and aluminium. It also contains excess sulphuric acid from the production stage. Green acid is produced from phosphate rock by sulphuric acid attack (refer to the BREF on LVIC-AAF). Impurities in green acid need to be removed before the STPP is produced. There are two ways of doing this, which give rise to two distinct production routes towards the feedstock orthophosphate solution for the proper STPP process.

These two routes are:

1. Production of STPP feedstock starting directly from non-purified green acid.
2. Production of STPP feedstock from phosphoric acid purified by solvent extraction or from thermal phosphoric acid, both of which are global market commodities [85, EIPPCB, 2004-2005].

Thermal phosphoric acid, produced from elemental phosphorus (obtained directly from phosphate rock by the thermal reduction process), can also be used as a feedstock for non detergent-grade STPP production. Offering high purity, it is only used for some food (food-grade STPP) or some special technical applications.

#### **6.2.1.1.1 Production of STPP feedstock from non-purified green acid**

In this process, the green acid is treated to remove sulphuric acid, and then neutralised by caustic soda or soda ash, causing the remaining impurities to precipitate. These are filtered off as a cake. In this process route the first step of STPP production also ensures the purification of the acid in the same reaction. The filtrate is then concentrated, yielding a largely purified orthophosphate solution comparable to that obtained under (2), but the purification, as operated today, is not sufficient to produce food grade quality phosphates without further steps. This process route therefore currently results in STPP of a technical grade for use in detergents.

#### **6.2.1.1.2 Production of STPP feedstock from purified phosphoric acid**

This section relates to the production of STPP feedstock from green phosphoric acid, which has been purified by solvent extraction and concentrated. This purification and concentration takes place in a dedicated unit, on the same site as the STPP production or elsewhere (for example, in the country of the phosphate rock extraction). An alternative way towards very pure phosphoric acid, among other applications also used for the production of food STPP, is the combustion of elemental phosphorus. The process route to a very pure phosphoric acid is covered in the BREF on LVIC-AAF (refer also to Section 6.3). For both types of acids, a simple mixing step with caustic soda or soda ash ensures the desired neutralisation, yielding concentrated sodium hydrogen orthophosphate solution used in the second step of the STPP production. The process route based on purified phosphoric acid (depending on the degree of purification achieved) results in STPP suited for use both in food and/or detergents.

#### **6.2.1.2 Comparison of the two process routes to produce STPP**

The above-mentioned two process routes for the production of STPP use different raw materials (green or purified phosphoric acid) and result in different grades of STPP, and hence cannot be compared in terms of the overall emissions, energy consumption, etc. Lower on-site energy consumption, emissions, and waste streams for the purified acid route are largely the consequence of the fact that relevant emissions occur upstream in the acid purification step.

The STPP resulting from route (2), using fully purified phosphoric acid as a raw material, is of food grade quality and corresponds to purity requirements for use as an additive in human and animal food products, however, it can also be used in detergent applications.

The STPP resulting from route (1) as operated today, is non-food grade quality and is used for detergent applications. Route (2) thus currently offers the advantage of commercial flexibility for plant operation/product applications, whereas route (1) has the advantage of not purifying the product more rigorously than is necessary for detergent applications. It is also possible to operate route (2) with a less complete purification process to produce only (non-food purity) detergent-grade STPP, and processes may be developed in the future to obtain food purity STPP from route (1).

Purified phosphoric acid is a global market commodity a large part of which is used for products other than STPP (technical phosphates such as flame-retardants, animal feeds, food phosphates other than STPP – refer also to Sections 6.3 and 6.4).

As described above, purified phosphoric acid can be manufactured either from green acid (using solvent extraction or other purification processes) or from elemental phosphorus (produced directly from phosphate rock by the thermal reduction process). For economic and environmental reasons, the comparatively high cost, high energy input elemental P route is mainly reserved for the manufacture of industrial P chemicals other than phosphoric acid. Elemental phosphorus is also converted to high-purity phosphoric acid which may be used for the manufacture of food grade and other high purity phosphates. Since pure phosphoric acid is a market commodity on its own, its production is included in the BREF on LVIC-AAF. A comparison of the overall emissions, waste production and energy use for the two above-mentioned production routes towards STPP would necessarily have to include the acid purification process, and take the common starting material green acid as a reference point for such an evaluation.

Therefore, this section, relating to STPP production, addresses both:

- (1) production of detergent-grade STPP directly from green acid, and
- (2) production of detergent and food grade STPP, using purified phosphoric acid as a raw material (refer also to Section 6.3).

Such a definition of boundaries for the STPP production process, corresponds to the commercial and technical realities of industry and plant structure, covering those unit operations which are dedicated solely to the production of STPP [93, CEFIC-CEEP, 2004].

For the outline of boundaries of the production process of STPP refer to Figure 6.1 above.

## 6.2.2 Applied processes and techniques

### 6.2.2.1 General description of the STPP production process

Phosphates – (and more precisely defining orthophosphates discussed here, which are the salts of orthophosphoric acid  $\text{H}_3\text{PO}_4$  – refer to Annex 1 – Basic classes of inorganic compounds) – are phosphorus compounds containing the  $\text{PO}_4^{3-}$  anion in which each phosphorus atom is surrounded by four oxygen atoms located at the apices of a tetrahedron.

The basis of orthophosphates is the simple tetrahedron  $\text{PO}_4^{3-}$  monomer unit. This group of compounds includes monosodium phosphate (MSP,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ), disodium phosphate (DSP,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) and trisodium phosphate (TSP,  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot \frac{1}{4} \text{NaOH} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ ). These sodium salts are obtained from neutralising purified phosphoric acid (i.e. orthophosphoric acid) by adjusting sodium carbonate or sodium hydroxide, in adequate molecular proportions.

If the orthophosphates MSP or DSP are heated, the  $\text{PO}_4^{3-}$  orthophosphate units are condensed, forming short or long chains with P-O-P bonds. Each  $\text{PO}_4^{3-}$  tetrahedron now shares oxygen atoms with its neighbours. From DSP a maximum of two units can be produced (pyrophosphate,  $\text{P}_2\text{O}_7$ ), whereas MSP can yield very long chains. Using either of these or a mixture of the two, any desired chain length may be obtained. Sodium tripolyphosphate, (STPP,  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ) is the most important of these condensed phosphates. In STPP, three  $\text{PO}_4^{3-}$  units are linked together.

To produce STPP, an orthophosphate solution with a mixture of MSP and DSP is needed, with a molar Na:P ratio of 5:3. This corresponds to an MSP:DSP ratio of 1:2. This solution is then heated to produce the tripolyphosphate salt, either directly in a spray tower or via an intermediate step of drying orthophosphates. Any STPP process contains these two steps: make-up of the solution, and then calcining orthophosphates to form STPP.

Sodium tripolyphosphate (STPP) is used as a builder in powder detergents, acting as a sequestering agent to trap calcium and magnesium in washing batch from water hardness and dirt, thereby allowing detergent surfactants to work – refer also to [92, EU DG Environment, 2002].

In order to make STPP, phosphoric acid and a source of sodium oxide, usually caustic soda (NaOH) or soda ash (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), are needed.

The most readily available phosphoric acid of adequate quality, is green acid – one of the most abundantly available chemicals. This is produced from phosphate rock by attacking it with sulphuric acid (refer to the BREF on LVIC-AAF). The resulting acid contains most impurities from the rock, the most notable of which are fluoride, magnesium, iron, and aluminium. Also, some of the sulphuric acid needed for its production is still contained in the acid.

Whereas these impurities allow the production of fertilisers from green acid (by far the most important application of green acid) without its further treatment, they need to be largely eliminated in order to produce detergent-grade STPP. For food grade quality STPP, the purity requirements are even more rigorous [84, A. Davister, 1981].

Green acid, initially produced from phosphate rock, contains around 25 – 30 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Before being transported and sold on the world market, it is usually concentrated to around 52 – 54 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, i.e. ‘Merchant Grade Acid’ (MGA).

One way to obtain the required acid purity is to clean green acid in an extraction process. In such a process, the green acid is put into contact with a solvent in a series of steps. The acid is mixed with the solvent and is then re-extracted from the solvent-acid mixture into water. Most impurities remain in the so-called raffinate stream, which also retains a part of the acid.

Since this process requires the addition of water, the cleaned product stream needs to be concentrated. The resulting purified phosphoric acid is sold for many applications. Depending on the type of purification process used and purification level, the acid is now suitable either for the production of detergent-grade STPP or for the production of both food and detergent-grade STPP (refer to Figure 6.1).

Another route towards STPP takes green acid as feedstock. The process takes advantage of a side effect, since the phosphoric acid needs to be neutralised with soda ash or caustic soda anyway. When this is done, the resulting increase of the pH value of the solution causes many impurities to precipitate. These are filtered off, yielding a largely purified orthophosphate solution. Since the precipitation process requires the addition of water for dilution and cake washing, the solution needs to be concentrated before it is fed into the STPP calcination step. The quality of the STPP derived from this route is not sufficient for application in foodstuffs without further process steps, and therefore this STPP is detergent-grade only.

For this route in which unpurified green acid is used as a feedstock, either concentrated (MGA) green acid can be used, if acid is being purchased or transported from outside the STPP production site, or the non-concentrated green acid derived directly from phosphate rock, if the phosphoric acid process is being operated at the site within an integrated chemical complex. Depending on the process route used, the energy consumption of the STPP process will vary considerably as a function of the concentration of the green acid raw material.

For both processes, the sulphate contained in the green acid is not removed sufficiently by the cleaning routes. Therefore, both routes usually have a separate sulphate removal step before the cleaning operation. Although both routes may somewhat differ with the technology applied, they contain the same key steps, i.e. sulphate removal, removal of the other impurities, and concentration.

As noted in Section 6.2.1.1 above, the purification of acid by extraction yields a pure concentrated phosphoric acid market product, which also has a wide range of applications other than only STPP. This route is, therefore, excluded from this document. The precipitation route, on the other hand, is dedicated solely to the production of STPP and is, therefore, included here (refer to Figure 6.1 in which the borderline limits of the production process of STPP are indicated by the dotted line).

Figure 6.2 illustrates process steps applied in STPP production. These relate to the process routes presented in Figure 6.1.

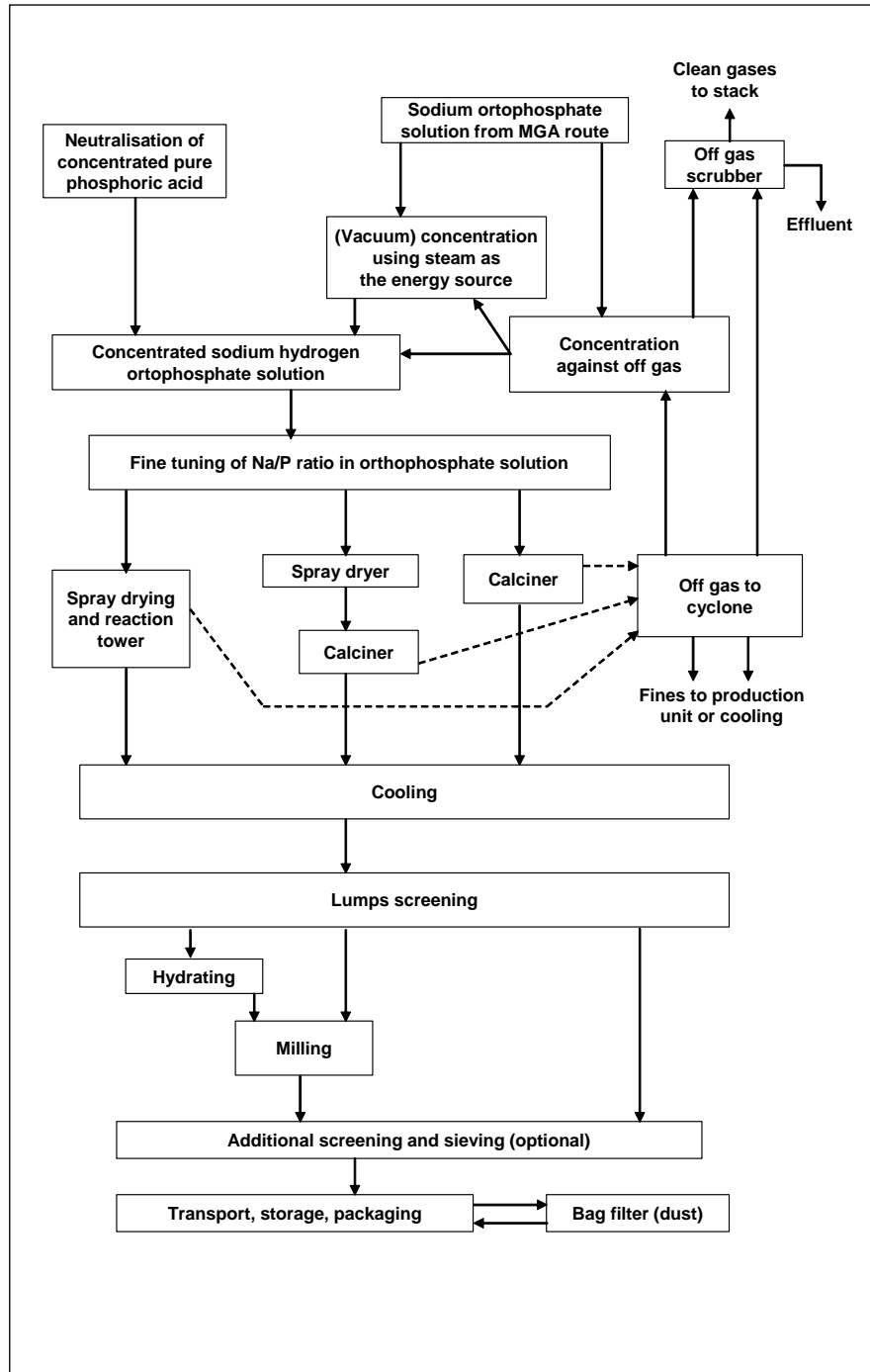


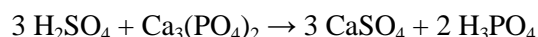
Figure 6.2: Process routes and process steps applied in STPP production [93, CEFIC-CEEP, 2004]

The application of an off-gas scrubber, an off-gas cyclone, and a bag filter in this process is not universal.

### 6.2.2.2 Process route: from green acid to sodium orthophosphate solution

#### 6.2.2.2.1 Pretreatment of the green acid

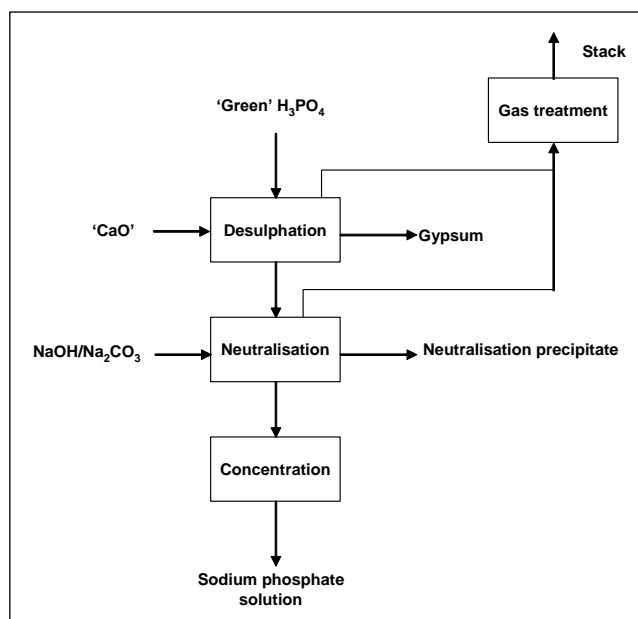
The purpose of the pretreatment or purification step is basically to eliminate the sulphuric acid related impurities formed during the manufacture of phosphoric acid. This is done by adding lime, phosphate rock or recycled calcium phosphates. The main precipitate is calcium sulphate (gypsum) as well as minor amounts of precipitates of other metals in the form of complex fluorinated compounds. Organic matter may be removed at the same time by adding activated charcoal. The main reaction in this step is as follows:



The precipitate is separated by settling and filtering operations. The resulting product is a sulphate-depleted green acid which is then processed in the neutralisation (second and main purification) step.

#### 6.2.2.2.2 Neutralisation of the pretreated green acid

The process scheme of green acid neutralisation and purification is given in Figure 6.3. The application of off-gas treatment in this process is not universal.



**Figure 6.3:** The process scheme – green acid neutralisation and purification [93, CEFIC-CEEP, 2004]

The neutralisation step involves the addition of sodium hydroxide or carbonate to the pretreated green acid, in order to obtain a Na:P molar ratio of around 5:3, i.e. the final proportion of these elements in STPP. The choice of which type of alkali to add depends on market availability. When sodium hydroxide is used, it comes with a water content of 50 %, leading to higher energy consumption during the concentration step.

Neutralisation/precipitation is performed in several steps to improve both the P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> yield and to eliminate impurities. The exact process setup used depends on the nature and amount of the impurities in the green acid. The amount of precipitated cake also depends on this. Most of the

impurities originate from the phosphate rock used to produce the green acid, which varies considerably in composition from source to source.

The phosphoric acid is converted into an orthophosphate solution with an adequate Na:P molar ratio, that increases from the first step to the second. In these two neutralisation steps, certain precipitates are formed and then eliminated by the corresponding filtration operations that are usually carried out with rotary, or press filters. Additional treatment of the cake may take place.

The filter cakes that are finally obtained, with usually less than 20 %  $P_2O_5$  and a variable fluorine content, consist of insoluble metal phosphates and complex metal fluorine compounds, which imply an important elimination of impurities coming from the initial raw material. This residue may be moved to decanting ponds together with the gypsum obtained during the purification step, or may be used elsewhere. The resulting filtrate, i.e. the sodium orthophosphate solution, is passed on for clarification. The intermediary product is a dilute pure sodium orthophosphate, composed of monosodium and disodium phosphate in a molar ratio of 1:2.

### **6.2.2.2.3 Concentration of the sodium orthophosphate solution**

The concentration step entails eliminating the water content of sodium orthophosphate to convert it into concentrated orthophosphate, increasing the concentration from an initial  $P_2O_5$  level of about 18.5 % to 29 – 31 %. This is necessary to ensure a smooth operation in the next step (either in a calcination kiln or a spray tower).

If virgin steam is used in the concentration step, it may be performed in single, double or triple action evaporators, the latter unit being the most energy efficient. Alternatively, various sources of heat available locally may be used, such as calciner off-gas from the next process stage.

### **6.2.2.3 Process route: from purified acid to orthophosphate solution**

#### **6.2.2.3.1 Neutralisation of the purified acid**

Since the acid used in this route is already purified, this step consists of a simple acid-based reaction, the chemistry which is equivalent to the process described in Section 6.2.2.2.2, but no cakes are formed and the addition of water is not required. The neutralisation step involves the addition of sodium oxide in the form of hydroxide or carbonate, in order to obtain a Na:P molar ratio of around 5:3, which is the final proportion of these elements in STPP.

The choice regarding which type of sodium oxide to add depends on market availability (refer to Section 6.2.2.2.2). The neutralisation is performed in batch in two steps. In the first one, the pre-neutralisation, a sodium phosphate solution with a Na:P molar ratio of about 1:6 is produced. Subsequently, this solution is transferred to the one of two post-neutralisation reactors where its molar ratio is finely adjusted to 1:666. This operation is performed by several additions of sodium hydroxide or phosphoric acid. It is continuously monitored by an online analyser. The resulting product is a concentrated pure sodium orthophosphate solution with a monosodium to disodium phosphate molar ratio of 1:2.

### **6.2.2.4 Process route: from orthophosphate solution to STPP**

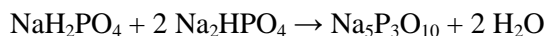
#### **6.2.2.4.1 Calcination**

In this step, the orthophosphate solution is dried to form orthophosphates solids. These are further treated to achieve poly-condensation. It is possible to perform these steps in one operation; other process setups have two separated steps. Usually the process is continuous.

The chemistry of the calcination process for manufacturing STPP is based on a condensation reaction of a blend of one molecule of MSP and two of DSP, which releases two molecules of



water to form STPP. When this blend of phosphates is heated to between 300 and 500 °C for a length of time and then slowly cooled, all of the product will be in a tripolyphosphate form. The calcination step is based on the following reaction:



It is possible to use either a spray tower or a rotary kiln to perform the drying and condensation steps.

Possible STPP plant setups are:

- a single rotary kiln, where hot orthophosphate solution is pumped in at one end of the kiln. Along the length of the kiln there is an evaporation area, a drying area and a calcination area, with the solution running cocurrently with, or countercurrently to, the flow of the hot gases entering the kiln. The ortho-solution evaporates when moving through the kiln, and at about the halfway point becomes a risk by forming a cake that can adhere to the inner surface of the kiln, initiating significant problems. This risk is minimised through maintaining the adequate gradient of temperature, as well as by the geometry inside the kiln and a set of hammers that tap the outside of the casing, so that the new product is granulated over the circulating bed and can be carried into the calcination area. Both, the setups with a single pass and a solids recirculation are known. The kiln may be extended with an ageing container, ensuring that the reaction to STPP is complete
- a spray tower for the drying of the ortho-solution, where the solution is atomised in hot gases, ensuring the solution drying to powder, followed then by calcination in a rotary kiln where the dry sodium orthophosphate is converted into STPP. The kiln is fed with dry solids which are taken out of the spray tower. Also here, an ageing step may be included after the kiln
- a spray tower where the solution is dried and the solids are poly-condensed (calcined) in the tower itself, thereby performing the process in essentially one step in only a spray tower. A proper residence time in the bottom of the tower at elevated temperatures ensures full ageing towards STPP.

Depending on the setup of the STPP plant, fine or coarse powders, or a granular product are obtained. Single rotary kiln setups may include circulation of its contents through both milling and screening steps, if necessary. Natural gas is used as a fuel in most cases, although other combustible gases can be used when locally available and when their usage is more practicable than that of natural gas.

Downstream of these calcination or atomisation/calcination process steps, cyclones may remove residual solids from the gas stream, and a scrubber system is used to scrub stack gases that may contain fluorides, orthophosphate droplets, or fine particles/aerosols of orthophosphate and STPP. The wash-water of this scrubber system can be used for the production of the purified sodium orthophosphate solution.

The off-gas heat can optionally be used to concentrate the incoming orthophosphate solution.

Calcination can be performed at varying temperatures, that determine which of the two crystallographic phases (I or II) of STPP are formed. Higher temperatures give rise to a higher phase I content. Both have their own specific fields of application, differing mainly in the behaviour of the STPP during slurring/dissolution in subsequent applications.

Pieces of off-spec product may be recycled back into the process as solids or through the solution.

#### 6.2.2.4.2 Cooling and hydration

In all three process options, the ageing step is followed by a cooling step. This may take place in a water-cooled rotary drum or a cooler with an airflow. The final STPP product exits at a temperature of about 40 – 80 °C.

The STPP may also be hydrated by the addition of demineralised water during or after these process steps. The hydration enables conversion of a part of the phase I or phase II product into STPP hexahydrate, which improves STPP performance in a number of detergent applications (increased rate to dissolve).

#### 6.2.2.4.3 Milling and screening

After cooling, and the optional hydration step, the product may be milled or screened to obtain various particle sizes. The milled and screened STPP product is transported either pneumatically or by a belt conveyor to the storage silos and then into suitable containers or packaged in bags. To prevent the release of dust into the atmosphere, a cyclone and bag filter system is used to retain any particles and ensure that dust emission requirements are met.

### 6.2.3 Present consumption and emission levels

The principal environmental aspects and contaminating agents generated in the production process of sodium tripolyphosphate according to the process routes analysed above, are illustrated in the following Sections 6.2.3.1, 6.2.3.2 and 6.2.3.3.

#### 6.2.3.1 From green acid to orthophosphate solution

Step	Environmental problem	Effect
Desulphation	Consumption	Reagents: phosphoric acid and calcium oxide/hydroxide/phosphate Optional secondary reagents: activated charcoal Electrical power: mixers and pumps
	Atmospheric contamination	Off-gases: fluoride vapours and orthophosphate solution droplets
	Liquid waste	-
	Solid waste	Gypsum (calcium sulphate precipitate)
	Noise contamination	Not quantified
Neutralisation and filtration	Consumption	Reagents: desulphatised green acid and sodium carbonate and/or caustic soda Optional secondary reagents: additives (anti-foaming agents, activated charcoal if used, filtering agents) Electrical power: mixers and pumps
	Atmospheric contamination	Phosphate solution droplets or dust particles
	Liquid waste	-
	Solid waste	Cakes with an insoluble phosphate content, paper bags for activated charcoal if used, used filtering fabric, bags for other additives
	Noise contamination	Not quantified
Concentration	Consumption	Reagents: dilute sodium orthophosphate Secondary reagents: Energy: steam and electric power or other locally available secondary heat
	Atmospheric contamination	
	Liquid waste	Optional: cooling water
	Solid waste	
	Noise contamination	Not quantified

**Table 6.3: Environmental aspects – STPP process: from green acid to orthophosphate solution**  
[93, CEFIC-CEEP, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005]

### 6.2.3.2 From purified acid to orthophosphate solution

Step	Environmental problem	Effect
Neutralisation	Consumption	Reagents: purified phosphoric acid and sodium carbonate and/or caustic soda Secondary reagents and additives: sodium nitrate Energy: - steam - electrical power: mixers and pumps
	Atmospheric contamination	-
	Liquid waste	-
	Noise contamination	Not quantified

**Table 6.4: Environmental aspects – STPP process: from purified acid to orthophosphate solution**  
[93, CEFIC-CEEP, 2004]

### 6.2.3.3 From orthophosphate solution to STPP

Step	Environmental problem	Effect
Calcination (atomisation) Ageing and cooling	Consumption	Reagents: concentrated sodium orthophosphate solution Secondary reagents: oxidants (optional) Energy: natural gas or fuel, and electric power (oven, fans, pumps)
	Atmospheric contamination	STPP particles, fluorides, CO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , SO <sub>x</sub>
	Liquid waste	Optional: scrubber effluent
	Solid waste	-
	Noise contamination	Not quantified in decibels
Milling and packaging	Consumption	Reagents: sodium tripolyphosphate Electrical power: mills, vacuum, and conveyor belts/blowers
	Atmospheric contamination	Dust particles
	Liquid waste	
	Solid waste	Used bag filters
	Noise contamination	Not quantified in decibels

**Table 6.5: Environmental aspects – STPP process: from orthophosphate solution to dry STPP**  
[93, CEFIC-CEEP, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005]

### 6.2.3.4 Electricity consumption for the whole process – both routes

Electricity consumption in the whole process based on the green acid route and the purified acid route (from the acid to dry STPP) is given in Table 6.6 below.

Process route	Energy input	Units	Range
Green acid route	Electricity	kWh/tonne STPP dry	160 – 200
Purified acid route	Electricity	kWh/tonne STPP dry	90 – 180

**Table 6.6: Electricity consumption in the whole process based on the green acid route and the purified acid route (from the acid to dry STPP)**  
[93, CEFIC-CEEP, 2004]

In turn, the inputs and emissions relating to the production of STPP are given in the following Sections 6.2.3.5, 6.2.3.6 and 6.2.3.7 below, in which data are consequently split to two optional

process routes leading to orthophosphate solution, followed by the final process part leading from orthophosphate solution to the dry STPP product.

### 6.2.3.5 Consumptions and emissions: green acid to orthophosphate solution

Consumption	Units	Range	Concentration of gaseous emissions
'Green' phosphoric acid	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> equivalent in kg/tonne STPP dry	580 – 605	
NaOH/Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NaOH equivalent in kg/tonne STPP dry	570 – 600	
Electricity	kWh/tonne STPP dry	See Table 6.6	
Heat energy/steam ***	GJ/tonne STPP dry	1.1 – 5.1	
Cooling water +	m <sup>3</sup> /tonne STTP dry	0 – 0.5	
Process water +	m <sup>3</sup> /tonne STTP dry	0 – 4	
<b>Other ingredients</b>			
Active carbon	kg/tonne STTP dry	<1	
Calcium oxide *	kg CaO equivalent per tonne STTP dry	10 – 26	
Sulphides		Data confidential	
<b>Product: Sodium orthophosphate solution fed into next process stage</b>			
<b>Emissions</b>			
<b>Solid emissions</b>			
Gypsum cake (sulphates)	kg dry matter/tonne STPP dry	40 – 80	
Cake of other impurities	kg dry matter/tonne STPP dry	65 – 150	
<b>Gaseous emissions</b>			
CO <sub>2</sub> **	kg/tonne STPP dry	0 – 335	0 – 765000 mg/Nm <sup>3</sup> <sub>dry</sub>
Fluorine	kg/tonne STPP dry	<0.2	4.5 – 20 mg/Nm <sup>3</sup> <sub>dry</sub>
Phosphate	kg/tonne STPP dry	<0.05	10 – 33 mg/Nm <sup>3</sup> <sub>dry</sub>
Sulphides	kg/tonne STPP dry	Not quantified	0.8 – 1 mg/Nm <sup>3</sup> <sub>dry</sub>
* Calcium oxide is usually input as limestone or in phosphate rock, depending on the process route			
** Emissions of CO <sub>2</sub> depend on the use of Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> as the neutralisation agent as opposed to the use of NaOH			
*** Energy consumption will depend directly on the concentration of green acid being used as a raw material and on the concentration of orthophosphate solution being produced as an output, and therefore varies widely			
+ 'zero' figures for cooling and process water consumption correspond to the recycling of these waters in closed systems or their re-use in gas scrubbers or other installations related to STPP production or elsewhere in integrated sites			

**Table 6.7: Consumption and emissions levels – green acid to orthophosphate solution [93, CEFIC-CEEP, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005]**

### 6.2.3.6 Consumptions and emissions: purified acid to orthophosphate solution

Consumption	Units	Range
Purified phosphoric acid	kg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /tonne STPP dry	581 – 588
NaOH/Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NaOH equivalent in kg/tonne STPP dry	545 – 550
Electricity	kWh/tonne STPP dry	*
Heat energy/steam ***	GJ/tonne STPP dry	0.6 – 0.8
<b>Product: Sodium orthophosphate solution fed into next process stage</b>		
<b>Gaseous emissions</b>		

CO <sub>2</sub> **	kg/tonne STPP dry	0 – 335
* See Section 6.2.3.4 above		
** Emissions of CO <sub>2</sub> depend on the use of Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> as the neutralisation agent as opposed to the use of NaOH		
*** Energy consumption will depend directly on the concentration of purified acid being used as a raw material and on the concentration of orthophosphate solution being produced as output, and therefore varies widely		

**Table 6.8: Consumption and emissions levels – purified acid to orthophosphate solution**  
[93, CEFIC-CEEP, 2004]

### 6.2.3.7 Consumptions and emissions: orthophosphate solution to dry STPP

Consumption	Units	Range	Concentration of gaseous emissions
<b>Sodium orthophosphate solution from the above processes</b>			
Electricity	kWh/tonne STPP dry	◇	
Heat energy ***	GJ/tonne STPP dry	4.2 – 7.5	
Cooling water +	m <sup>3</sup> /tonne STPP dry	0 – 50	
Process water +	m <sup>3</sup> /tonne STPP dry	0 – 0.6	
<b>Additives</b>			
Oxidising agents *	kg/tonne STPP dry	<5	
De-foaming agents, filter aids	kg/tonne STPP dry	<5	
<b>Gaseous emissions</b>			
CO <sub>2</sub> **	kg/tonne STPP dry	250 – 465	30000 – 200000 mg/Nm <sup>3</sup> <sub>dry</sub>
CO	kg/tonne STPP dry	1 – 9.2	300 – 3600 mg/Nm <sup>3</sup> <sub>dry</sub>
VOC	kg/tonne STPP dry	0 – 2.4	1 – 2000 mg C/Nm <sup>3</sup> <sub>dry</sub>
Fluorine	kg/tonne STPP dry	<0.3	1 – 70 mg/Nm <sup>3</sup> <sub>dry</sub>
NO <sub>x</sub>	kg/tonne STPP dry	<1.1	50 – 250 mg/Nm <sup>3</sup> <sub>dry</sub>
SO <sub>2</sub>	kg/tonne STPP dry	0.02 – 0.4	1 – 35 mg/Nm <sup>3</sup> <sub>dry</sub>
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> droplets and dust	kg/tonne STPP dry	<0.5	30 – 190 mg/Nm <sup>3</sup> <sub>dry</sub>
Dust	kg/tonne STPP dry	<0.9	5 – 130 mg/Nm <sup>3</sup> <sub>dry</sub>
* Different chemicals can be used as oxidising agents including sodium chlorate, sodium nitrate, etc.			
** Actual CO <sub>2</sub> emissions will depend on the combustible used. For the purpose of this table, all combustibles are converted to CO <sub>2</sub> emissions calculated as equivalent to natural gas.			
*** Energy consumption will depend directly on the concentration of orthophosphate solution used as a raw material (from previous processes), and this varies significantly			
+ 'zero' figures for cooling and process water consumption correspond to the recycling of these waters in closed systems or their re-use in gas scrubbers or other installations related to STPP production or elsewhere in integrated sites.			
◇ See Section 6.2.3.4 above.			
Note: The nature and levels of aqueous discharge are largely a function of the proprietary gas cleaning (flue-gas scrubbing) systems installed. Aqueous streams are re-injected into the system (through, e.g. recycling of process water in scrubbers) before being treated in general integrated site water treatment systems.			

**Table 6.9: Consumption and emissions levels – orthophosphate solution to dry STPP**  
[93, CEFIC-CEEP, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005]

Finally, it should be noted that the energy consumption and emissions resulting from orthophosphate and then STPP production based on the green acid route, are not comparable to those resulting from the STPP production based on the purified phosphoric acid route, since the purification of the acid, and hence emissions related to this step, have taken place upstream of the latter process, and therefore, they are outside the scope of this document – refer to Sections 6.2.3.1 through to 6.2.3.7 above.

## 6.2.4 Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind

Dieses Kapitel beschreibt Techniken, bei denen im Allgemeinen davon auszugehen ist, dass sie - innerhalb des Rahmens dieses Dokuments - ein Potenzial besitzen, ein hohes Maß an Umweltschutz bei der Industrie zu erreichen. Dabei werden Managementsysteme, prozessintegrierte Techniken und End-of-Pipe-Maßnahmen mit eingeschlossen. Bei der Suche nach optimalen Ergebnissen gibt es zwischen diesen drei dennoch eine bestimmte Schnittmenge. Es werden sowohl Verfahren zur Vermeidung, Überwachung, Minimierung und Recycling als auch zur Wiederverwendung von Stoffen und Energie berücksichtigt. Die Techniken zur Erreichung der Ziele der IVU-Richtlinie können einzeln oder in Kombination dargestellt werden. Anhang IV der Richtlinie zählt eine Reihe allgemeiner Überlegungen auf, die bei der Bestimmung der BVT in Betracht gezogen werden müssen. Bei den Techniken in diesem Kapitel wird auf jeweils ein oder mehrere dieser Überlegungen eingegangen.

Soweit möglich, wird zur Beschreibung der Techniken eine Standardstruktur benutzt. Dies ermöglicht einen Vergleich der Techniken und eine objektive Bewertung gegenüber der in der Richtlinie enthaltenen Definition der BVT. Dieses Kapitel beinhaltet keine abschließende Liste von Techniken. Andere vorhandene oder zu entwickelnde Techniken können innerhalb des Rahmens der BVT gleichwertig sein. Im Allgemeinen wird, wie in Tabelle 6.10 dargestellt, zur Beschreibung jeder Technik eine Standardstruktur benutzt:

Art der berücksichtigten Informationen	Art der enthaltenen Informationen
Beschreibung	Technische Beschreibung der Technik
Erzielte Umweltvorteile	Wichtigste im Zusammenhang mit der (Prozess- oder Minderungs-)Technik anzusprechende Umweltauswirkungen, einschließlich erzielter Emissionswerte und Wirkungsgrade. Nutzen der Technik für die Umwelt im Vergleich zu anderen.
Medienübergreifende Effekte	Jegliche Nebenwirkungen und Nachteile, die durch die Anwendung der Technik verursacht werden. Detaillierte Informationen über Umweltprobleme der Technik im Vergleich mit anderen.
Betriebsdaten	Betriebsdaten über Emissionen/Abfälle und Verbrauchswerte (Rohstoffe, Wasser und Energie). Andere nützliche Informationen darüber, wie die Technik betrieben, instandgehalten und überwacht werden kann, einschließlich Sicherheitsaspekten, Einschränkungen beim Betrieb der Technik, Produktqualität etc.
Anwendbarkeit	Abwägung der Faktoren, die mit der Anwendung und Nachrüstung der Technik verbunden sein können (z. B. Platzbedarf, prozessspezifische Aspekte).
Wirtschaftliche Aspekte	Informationen zu (Investitions- und Betriebs-)Kosten und möglichen Einsparungen (z. B. verringerter Rohstoffverbrauch, Abfallentsorgungskosten), auch bezogen auf das Leistungsvermögen der Technik
Anlass für die Umsetzung	Gründe für die Anwendung der Technik (z. B. andere Gesetze, Verbesserung der Produktqualität)
Beispielanlagen	Hinweise auf Anlagen, bei denen der Einsatz der Technik berichtet wird
Referenzliteratur	Literatur mit genaueren Informationen zur Technik

**Tabelle 6.10: Gliederung der Informationen der in diesem Kapitel beschriebenen Techniken**

Ebenfalls sei hier auf Abschnitt 8.9 verwiesen, welcher entscheidungsrelevante Informationen zu Umweltmanagementsystemen (UMS) bereitstellt. Diese Systeme sind Hilfsmittel für den Betreiber, die er nutzen kann, um die Auslegung, die Instandhaltung, den Betrieb und die Stilllegung von IVU-Anlagen systematisch nachweisbar zu steuern.

Allgemein angewandte Techniken der chemischen Industrie, die im BVT-Merkblatt zu Abwasser- und Abgasbehandlung/-management in der chemischen Industrie beschrieben sind, sind in diesem Kapitel nicht aufgeführt (es sei hingewiesen auf das BVT-Merkblatt CWW).

### 6.2.4.1 Vorbehandlung, Neutralisation und Reinigung der Rohphosphorsäure

#### Beschreibung

Die Reinigung der Rohphosphorsäure stellt die größte Umweltbelastung dar, da hierbei die meisten Emissionen an Feststoffen anfallen werden.

Diese festen Emissionen entstehen zwangsläufig bei jedem Herstellungsprozess von Phosphatprodukten aus ungereinigter Phosphorsäure (produziert aus Phosphatgestein). Die Menge und Beschaffenheit der Emissionen sind zuerst von der Qualität und Beschaffenheit des Phosphatgesteins (Grad der Verunreinigung) abhängig sowie dem Syntheseweg vom Gestein bis zum Phosphatendprodukt. In Bezug auf das hier vorliegende BVT-Merkblatt werden zur Herstellung des Waschmittelzusatzes STPP (Natriumtripolyphosphat) direkt aus Rohphosphorsäure (siehe Abschnitt 6.2.1.1.1) die festen Emissionen am STPP-Produktionsstandort behandelt. Bei der Verwendung gereinigter Phosphorsäure als Rohstoff (siehe Abschnitt 6.2.1.1.2) entstehen die Emissionen am vorgelagerten Standort zur Produktion von gereinigter Phosphorsäure.

Die Herstellung des Waschmittel-STPP aus gereinigter Phosphorsäure enthält jedoch nicht die Rohphosphorsäure-Reinigungsstufe (bei diesem Syntheseverfahren wird die Reinigung im vorgelagerten Schritt vorgenommen und die festen Emissionen entstehenden dabei, dieser Prozess ist nicht Bestandteil dieses Merkblattes). Es ist deshalb nicht möglich, die zwei Wege zur Produktion des Waschmittel-STPP (siehe Abschnitte 6.2.1.1.1 und 6.2.1.1.2) vollständig zu vergleichen und deren gesamte Umweltbelastung in diesem BVT-Merkblatt zu bewerten.

Daher ist die Rohphosphorsäurevorbehandlung durch Entsulfatierung und Neutralisation mit NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zur Entfernung der Verunreinigungen der einzige hier betrachtete Prozess (siehe Abbildung 6.1).

Der Neutralisationsschritt beinhaltet die Zugabe von Natriumhydroxid oder Soda zur vorbehandelten Rohphosphorsäure (siehe Abschnitt 6.2.2.2.2). Neutralisation und Ausfällung werden in mehreren Schritten durchgeführt, um sowohl die P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Ausbeute zu steigern als auch Verunreinigungen zu entfernen. Die anfallenden Filterkuchen enthalten normalerweise weniger als 20 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und einen variablen Fluorgehalt. Sie bestehen aus unlöslichen Metallphosphaten und komplexen Metallfluorverbindungen. Dieser Rückstand wird normalerweise zusammen mit dem Gips aus der Reinigungsstufe in Absetzbecken geleitet.

Die festen Emissionen sind der Sulfatkuchen (Gips) und die Fällungskuchen, die noch andere Verunreinigungen enthalten. Die Anzahl der während der Reinigungsstufe produzierten Kuchen hängt von dem Gehalt an Verunreinigungen in der rohen Phosphorsäure und der Auslegung des Fällungsabschnitts ab (Anzahl der Prozessschritte, pH-Wert und Säurekonzentration). Jede Anlage hat ihre eigenen geschützten Methoden, um mit einer bestimmten Rohphosphorsäure oder einer Mischung verschiedener Phosphorsäurequalitäten umzugehen.

Das resultierende Filtrat, d.h. die Natriumorthophosphat-Lösung, wird zur Klärung und Aufkonzentrierung weitergeleitet.

Die gasförmigen Emissionen in dieser Stufe sind die Entlüftungsabgase der verschiedenen Reaktionskessel in der Reinigungsanlage (siehe Abbildung 6.3). Diese Abgase werden in Gaswäschern gereinigt.

#### Erzielte Umweltvorteile

Die Produktion von STPP zur Herstellung von Waschmitteln aus Rohphosphorsäure (wie in Abschnitt 6.2.1.1.1) hat den Vorteil, dass Reinigungs- und Neutralisationsstufen im Verbund gefahren werden. Außerdem muss die Säure zur Produktion von Waschmitteln nicht stärker als notwendig gereinigt werden. Dadurch optimiert sich bei diesem Syntheseweg die Gesamtumweltbelastung ausgehend vom Phosphatgestein zum Waschmittel.

Ein direkter Vergleich mit dem Produktionsprozess „Reinigung der Säure und Produktion von STPP aus gereinigter Säure“ (Abschnitt 6.2.1.1.2) ist nicht möglich, weil auf der einen Seite der Reinigungsprozess sehr veränderliche Umwelteinflüsse aufweisen kann und auf der anderen Seite dieser nicht im Geltungsbereich dieses Merkblattes enthalten ist.

#### Medienübergreifende Effekte

Das in der Rohphosphorsäure enthaltene Sulfat wird in Gips umgewandelt, der in manchen Fällen und abhängig vom gewünschten Prozessdesign als Baumaterial eingesetzt werden kann. Andere aus der Rohphosphorsäure entfernte Verunreinigungen werden ausgefällt und sind fester Abfall.

### Betriebsdaten

Siehe die in Tabelle 6.3 bis Tabelle 6.9 übermittelten Daten.

### Anwendbarkeit

Anwendbar auf Anlagen, welche STPP für die Produktion von Waschmitteln auf der Grundlage von Rohphosphorsäure herstellen.

### Wirtschaftlichkeit

Keine Daten übermittelt.

### Anlass für die Umsetzung

Die Qualität des produzierten STPP.

### Beispielanlagen

Zwei Anlagen zur Produktion von STPP für die Herstellung von Waschmitteln in Huelva, Spanien.

Eine Anlage zur Produktion von STPP für die Herstellung von Waschmitteln in Vlissingen, Niederlande.

### Referenzliteratur

[93, CEFIC-CEEP, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005].

## 6.2.4.2 Konzentration der Natriumorthophosphat-Lösung

### Beschreibung

Wenn primäre Energiequellen am Standort genutzt werden und die Wärme nicht von anderen Prozessen zurückgeführt wird, so ist die zweitgrößte Umweltbelastung die Aufkonzentrierung der Orthophosphat-Lösung. Hier treten die größten Unterschiede im Energieverbrauch auf.

Die Aufkonzentrierung kann mit einer sekundären Wärmequelle ausgeführt werden und entweder mit einfachen, doppelten oder dreifachen Verdampfern, wobei die letzte Einheit die energieeffizienteste ist. Der Einsatz lokal verfügbarer Abwärme ist sehr vorteilhaft, um den Energieverbrauch so gering wie möglich zu halten.

Tabelle 6.11 zeigt Merkmale dieser für die Aufkonzentrierung der Orthophosphat-Lösung zur Verfügung stehenden Techniken.

Zu bewertendes Thema		Zweifach Verdampfer	Dreifach Verdampfer	Andere lokal verfügbare sekundäre Wärmequellen
Materialverbrauch	Rohstoffe	Orthophosphat Lösung	Orthophosphat Lösung (18 – 19 % P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	Orthophosphat Lösung (18 – 19 % P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )



	Dampf	0,70 – 0,75 kg/kg an verdampftem Wasser	0,56 – 0,60 kg/kg an verdampftem Wasser	keine (Einsatz anderer lokal verfügbarer sekundärer Wärmequellen)
	Luft	-		
<b>Energie</b>	Energieeffizienz	mittel-hoch	hoch	Sehr hoch
<b>Umwelt Aspekte</b>	Luftverunreinigung	Dampf (etwas Wasserdampf entweicht) kontaminiertes Kühlwasser	Dampf	keine
	Flüssige Abfälle	-	-	-
	Lärm	-	-	-
	Feste Abfälle	-	-	-
<b>Einfluss auf die Endproduktqualität</b>				
<b>Kosten</b>	Investitionen	mittel-hoch	hoch	mittel-hoch
	Betriebskosten	mittel-gering	gering	gering
	Gesamt	mittel-hoch	hoch	mittel
<b>Bisherige Erfahrungen</b>	Jahre auf dem Markt			>30
	Zahl der Anwendungen	1	2	1

**Tabelle 6.11: Verfügbare Techniken für die Konzentrationsstufe der Orthophosphat-Lösung [93, CEFIC-CEEP, 2004]**

Die für die Aufkonzentrierung benötigte Energiemenge ist abhängig von der Konzentration der Orthophosphat-Lösung (siehe Abschnitt 6.2.2.2.3).

Wenn ein Dampf- oder Vakuumverdampfer eingesetzt wird, kann ein System mit Gleichstrom, Gegenstrom oder eine Kombination beider Systeme gewählt werden. Beim Betrieb im Gleichstrom fließt die Lösung von einem Verdampfer zum nächsten in derselben Richtung wie der Dampf. Dies hat den Vorteil, dass beim Druckanstieg in den verschiedenen Verdampfern die Lösung durch die Schwerkraft von einem Verdampfer zum nächsten fließt.

Der Nachteil besteht darin, dass der schwächste (Druck) und kälteste (Temperatur) Dampf die konzentrierteste Lösung verdampfen muss. Daher wird für jeden Verdampfer ein größeres Vakuum benötigt, um einen ausreichenden Temperaturanstieg für einen einwandfreien Wärmeübergang zu erzielen. Reine Kondensate aus dem indirekten Dampfkontakt in der Konzentrationsstufe können zur Produktion von Dampf verwendet werden. Diese Anordnung kann erwünscht sein, wenn die Wasserbilanz des Prozesses optimiert werden muss. Alternativ kann eine lokal verfügbare sekundäre Wärmequelle eingesetzt werden, um die Orthophosphat-Lösung aufzukonzentrieren.

Der Einsatz anderer lokal verfügbarer Wärme zur Aufkonzentrierung der Lösung ergibt kein Kondensat. Obwohl die Anlage im Hinblick auf verbrauchte Energie optimiert wird, ist sie auch ein Nettoverbraucher von Wasser. Die Wahl zwischen den zwei verfügbaren Optionen hängt von den örtlichen Rahmenbedingungen ab.

#### Erzielte Umweltvorteile

Minimierung der für die Aufkonzentrierung der Natriumorthophosphat-Lösung benötigten Energie und dadurch Senkung der gasförmigen Emissionen aus der Verbrennung von Brennstoffen.

#### Medienübergreifende Effekte

Es werden keine Nebeneffekte berichtet.

#### Betriebsdaten

Wie in Tabelle 6.11 oben. Siehe auch die Daten in Tabelle 6.3 bis Tabelle 6.9.

### Anwendbarkeit

Diese Technik ist in unterschiedlichem Ausmaß auf die STPP produzierenden Betriebe anwendbar (siehe die Anzahl der Anwendungen in Tabelle 6.11 oben).

### Wirtschaftlichkeit

Siehe Daten in Tabelle 6.11.

### Anlass für die Umsetzung

Energieeffiziente Aufkonzentrierung der Natriumorthophosphat-Lösung.

### Beispielanlagen

Zwei Anlagen zur Produktion von STPP für die Herstellung von Waschmitteln in Huelva, Spanien.

Eine Anlage zur Produktion von STPP für die Herstellung von Waschmitteln in Vlissingen, Niederlande.

### Referenzliteratur

[93, CEFIC-CEEP, 2004].

## 6.2.4.3 Natriumtripolyphosphat-Kalzinierung

### Beschreibung

In dieser Stufe wird die Orthophosphat-Lösung eingetrocknet, um feste Orthophosphate zu bilden. Diese werden weiter behandelt, um eine Polykondensation zu erzielen (siehe Abschnitt 6.2.2.4.1. Es ist möglich, dies in einem Schritt durchzuführen (entweder in einem Sprühturm oder in einem Drehrohrofen). Andere Verfahren haben zwei getrennte Schritte (einen Sprühturm und einen Drehrohrofen). Die Energiemenge für den Kalzinierungsschritt hängt von der Konzentration der zu behandelnden Eingangs-Orthophosphat-Lösung und der für die gewünschten Produktspezifikationen notwendigen Temperatur ab.

Die Verdampfung des Restwassers und des Wassers der eigentlichen Polykondensation sind die wichtigsten energieverbrauchenden Teile des Kalzinierungsschrittes. Die Durchschnittstemperatur, bei der STPP produziert wird, und die Wärmeverluste in der STPP-Anlage sind die Hauptursachen für Unterschiede im tatsächlichen Energieverbrauch. Staubpartikel (siehe Abschnitt 6.2.4.4) im Abgas sind die Hauptemissionen in dieser Stufe.

### Erzielte Umweltvorteile

Minimierung der benötigten Energie für die Kalzinierung des STPP und dadurch Senkung der gasförmigen Emissionen aus der Verbrennung von Brennstoffen.

### Medienübergreifende Effekte

Emissionen in dieser Stufe sind Restmengen an Fluoriden im Abgas.

### Betriebsdaten

Siehe Abschnitt 6.2.2.4.1 und die Daten in Tabelle 6.3 bis Tabelle 6.9.

### Anwendbarkeit

Diese Technik ist in unterschiedlichem Ausmaß und in Abhängigkeit der Anlagenkonfiguration auf die STPP produzierenden Betriebe anwendbar.

### Wirtschaftlichkeit

Keine Daten übermittelt.

### Anlass für die Umsetzung

Die Qualität des STPP-Produktes in den Endanwendungen.

### Beispielanlagen

Die STPP Anlagen sind in Tabelle 6.2 oben aufgelistet.

Referenzliteratur

[93, CEFIC-CEEP, 2004].

**6.2.4.4 Verfügbare Techniken zur Kontrolle atmosphärischer Emissionen**

Dieser Abschnitt enthält eine genaue technische und wirtschaftliche Bewertung der verfügbaren Techniken zur Steuerung und Minimierung atmosphärischer Emissionen von Anlagen zur Herstellung von STPP. Siehe auch die Information im BVT-Merkblatt zu Abwasser- und Abgasbehandlung/-management in der chemischen Industrie (CWW).

Tabelle 6.12 gibt Kenndaten zu Emissionsminderungstechniken Anlagen zur Herstellung von STPP.

Technik	Vorteile	Nachteile	Kostenanalyse	Kommentare
<b>Zyklone</b> *	Moderate Druckverluste. Kein großer Platzbedarf. Kann mit hoher Staubbelastung und unter Hochdruck und bei hohen Temperaturen arbeiten. Verfügbar in einer Vielfalt von Materialien	Geringe Abscheidegrade für Partikel unter 3 Mikrometer (<25 %); Probleme können mit abrasiven Partikeln entstehen.	Geringe Investitions- und Betriebskosten einschließlich der Instandhaltung	Diese Technik wird oft anderen kostspieligen und komplexen Reinigungssystemen vorgeschaltet, um gröbere Stäube zu eliminieren
<b>Gaswäscher</b> *	Hoher Staub-Abscheidegrad	Mittlerer oder hoher Energieverbrauch und unterschiedlicher Wasserbedarf	Siehe das BVT-Merkblatt CWW	Nass- oder Gaswäscher arbeiten mit natürlichem oder erzwungenem Zug. Letzterer hat einen höheren Energieverbrauch
<b>Schlauchfilter</b> *	Staub-Abscheidegrad >99 %. Trockenbetrieb	Hoher Energieverbrauch wegen der Druckverluste; Gaskühlsysteme werden vor dem Filtrierungsschritt benötigt (max. Temperaturen 200 – 250 °C). Regelmäßiger Ersatz der Filter	Geringer Investitionsaufwand für einfache Auslegung oder Anwendungen ohne Zusatzanlagen. Instandhaltungskosten (Filterreparatur und -ersatz)	Kosten hängen von den Anforderungen der Zusatzanlagen ab (Kühler, Wäscher, etc.)

\* Siehe Abschnitt 8.2.3.7

**Tabelle 6.12: Eigenschaften der Emissionsminderungstechniken in Anlagen zur Herstellung von STPP [93, CEFIC-CEEP, 2004]**

Beschreibung**Zyklone**

Das Wirkungsprinzip dieser Anlagen gründet sich auf dem Einsatz verschiedener Arten von mechanischen Kräften, besonders der Zentrifugalkraft, die die Staubteilchen wirkungsvoll vom Gasstrom trennt. Der Effekt wird durch verschiedene Geometrien und Einlassauslegungen erzielt, die das für diese Systeme typische Fließverhalten erzeugen. Zyklone bestehen aus einer zylinderförmigen Kammer, die sich nach unten zum Staubauslauf hin verjüngt. Zyklone können entweder konventionelle oder Hocheffizienzeinheiten sein. Letztere haben einen geringeren Durchmesser und erreichen dadurch einen größeren Zentrifugaleffekt. Die Auswahl muss letztlich unter Beachtung technischer und wirtschaftlicher Aspekte getroffen werden, da die hoch effizienten Einheiten höhere Druckverluste aufweisen, was einen höheren Energieverbrauch zur Folge hat.

Zyklone werden vielfach eingesetzt und sind normalerweise mit effizienteren Systemen zur Entfernung grober Stube verbunden, wodurch der Eintrag der Grobstube in die Hauptreinigungsanlagen gesenkt wird.

Zyklone können Partikel über 10 Mikrometer mit einem maximalen Abscheidegrad von 90 % entfernen, obwohl die Effizienz für Partikelgrößen unter 2 – 3 Mikrometer nur bei ca. 25 % liegt.

### **Gaswäscher**

Nassgaswascher sind Einheiten, bei denen eine Flüssigkeit (normalerweise Wasser) genutzt wird, um Stube und Dämpfe abzutrennen. Um die Staubpartikel zu binden, wird Flüssigkeit in den Gasstrom unter Bildung eines Nebels eingespruhet, dessen Tropfen die meisten Partikel aufnehmen. Abhängig von der Auslegung und den Betriebsbedingungen können die Wäscher so gestaltet werden, dass sie grobe und feine Stube zururckhalten. Der Prozess besteht aus zwei verschiedenen Stufen: eine mit Kontakt, in welcher der Nebel generiert und mit dem staubbeladenen Gasstrom in Kontakt gebracht wird, und ein zweiter Mitnahme-/Trennungsschritt, in dem der Nebel und die Staubpartikel vom reinen Gas durch Massenträgheit oder Aufprall getrennt werden.

Venturiwäscher sind die wegen ihrer Einfachheit und Flexibilität die meist verbreitetsten Typen in diesem Industriesektor. Aktuelle Auslegungen basieren auf dem abwärtsgerichteten Fluss der Gase durch den Venturikontaktgeber. Sie sind nützlich als Gasabsorber für relativ leicht lösliche Gase. Andere, weniger Energie verbrauchende Waschertypen, werden auch angewendet.

### **Schlauchfilter**

Der Abscheidegrad für Stube in einem Schlauchfilter ist von der Auswahl eines passenden Filters abhängig. Im Allgemeinen bestehen Schlauchfilter aus einer Serie von Röhren mit Wänden aus dem Filtermedium (Schlauch) und einer Unterstützung durch eine geeignete Struktur. Der Aufbau enthält eine zylindrische oder parallel verrohrte Kammer, die am Boden in einem trichterförmigen Sammler ausläuft. Der zu behandelnde Gasstrom durchläuft das Filtermedium, in dem die Partikel auf der Oberfläche zururckgehalten werden. Dabei entsteht eine Schicht mit zunehmender Dicke, welche den Abscheidegrad verbessert, aber den Druckabfall erhöhet. Die Filter werden regelmäßig mechanisch gereinigt (Vibration, Abklopfen) oder durch kontinuierliche oder in Schublen gegenzirkulierende Luft entfernt. Die Auswahl des Filtermaterials muss die Zusammensetzung und die Temperatur der Gase, die Herkunft der Partikel und ihre Größe, die benötigte Entstaubungseffizienz und die Wirtschaftlichkeit des Prozesses berücksichtigen. Hohe Gastemperaturen erfordern oft den Einsatz eines Gaskuhlsystems, da die maximalen Temperaturen, denen diese Schlauchfilter widerstehen können, selten 250 °C übertreffen.

Die Auswahl des Filtermaterials ist aus technischen und wirtschaftlichen Gründen ein wesentlicher Faktor. Diese Materialkosten können 5 bis 20 % der gesamten Kosten der Anlagen betragen. Die Reparatur und der Ersatz der Schläuche sind weitere Hauptbestandteile der Betriebskosten. Schlauchfilter können Staub-Abscheidegrade von über 99 % erreichen. Die erreichbaren Emissionswerte für Schlauchfilter liegen unter 20 mg/m<sup>3</sup> und bei einigen Anwendungen noch deutlich darunter.

### Erzielte Umweltvorteile

Senkung der Staubemissionen aus der Produktion von STPP.

### Medienübergreifende Effekte

Bei Einsatz von Nassgaswaschern können Abwässer anfallen. Manche Anlagen erzeugen jedoch keine Abwässer. Dies gilt z. B., wenn sie in der Natriumorthophosphat-Reinigungsstufe wieder eingesetzt werden oder bei Sammlung von relativ reinem Wasser durch Kondensation bei der Aufkonzentrierung.

### Betriebsdaten

Keine anderen Daten, außer denen in Tabelle 6.12 oben, wurden übermittelt.

### Anwendbarkeit

Diese Technik ist anwendbar in Anlagen, welche die STPP produzieren.

### Wirtschaftlichkeit

Siehe Daten in Tabelle 6.12. Siehe auch Daten in Tabelle 6.3 bis Tabelle 6.9.

### Anlass für die Umsetzung

Der Schutz der Umwelt und die Rückgewinnung von STPP-Staub.

Beispielanlagen

Die STPP-Anlagen sind in Tabelle 6.2 oben aufgelistet.

Referenzliteratur

[93, CEFIC-CEEP, 2004].

## 6.3 Food phosphates

### 6.3.1 General information

For several reasons food phosphates are briefly addressed in this section, but since sodium tripolyphosphate STPP is also the largest volume food phosphate produced in Europe, the production of food phosphates (human food or pharmaceutical ingredient phosphates) is broadly covered in Section 6.2.

Food phosphates are a very large family of substances manufactured from purified phosphoric acid or thermal-route pure phosphoric acid.

Therefore, from the view point of raw material selection and the overall interrelationship within the group of inorganic phosphates (see Figure 6.1), food phosphates can be considered as having distinct linkages to both detergent phosphates and feed phosphates.

Apart from its main representative, food-grade sodium tripolyphosphate ( $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ), all other food phosphate products are smaller volume products and do not qualify as large volume products to be included in the scope of this document. The family of food phosphates includes, among many others [6, CEFIC, 2002]:

- tripotassium phosphate,  $\text{K}_3\text{PO}_4$  – a potassium salt of phosphoric acid, produced by neutralisation with potassium carbonate and/or hydroxide and drying
- trisodium phosphate,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  – a sodium salt of phosphoric acid, produced by neutralisation with sodium carbonate and/or hydroxide and drying
- monopotassium phosphate,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  – a potassium salt of phosphoric acid, produced by partial neutralisation with potassium hydroxide/carbonate and crystallisation
- dipotassium phosphate,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  – a potassium salt of phosphoric acid, produced by partial neutralisation with potassium carbonate and/or hydroxide and drying
- dicalcium phosphate,  $\text{CaHPO}_4$  – a calcium salt of phosphoric acid, produced by neutralisation with calcium hydroxide and drying
- tricalcium phosphate,  $\text{Ca}_3\text{OH}(\text{PO}_4)_3$  – a calcium salt of phosphoric acid, produced by neutralisation with calcium hydroxide and drying
- monomagnesium phosphate,  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  – a magnesium salt of phosphoric acid, produced by partial neutralisation with magnesium oxide/carbonate and drying
- trisodium diphosphate,  $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$  – a trisodium salt, produced by the hydration of sodium diphosphate mixtures.

As a detergent, food, and feed phosphates use the similar raw material base and fall under the same category of non-fertiliser grade inorganic phosphates covered in this chapter (see Section 6.1 and Figure 6.1), this section should, therefore, be read in conjunction with Section 6.2 on detergent phosphates (as these groups of inorganic phosphates share the same main product: sodium tripolyphosphate), and with Section 6.4 on feed phosphates (as these groups share the same main raw material: purified non-fertiliser grade wet phosphoric acid).

### 6.3.2 Applied processes and techniques

Since the production process of food-grade STPP is, in principle, the same as that for detergent-grade STPP by the purified acid route, it is therefore covered in Section 6.2 above.

### 6.3.3 Present consumption and emission levels

Siehe Abschnitt 6.2 above.

### 6.3.4 Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind

Für eine Einführung zum Verständnis des Kapitels 'Techniken, die bei der Bestimmung der BVT zu berücksichtigen sind' und seines Inhalts siehe Abschnitt 6.2.4.

#### 6.3.4.1 Rohstoffauswahl für die Herstellung von Phosphaten zur Produktion von Nahrungsmitteln

##### Beschreibung

STPP-Phosphate für die Herstellung von Waschmitteln werden aus teilweise gereinigter flüssiger Phosphorsäure (chemische Reinigung) hergestellt, DCP-Phosphate als Futtermittelzusatzstoffe (siehe Abschnitt 6.4 unten) hauptsächlich aus hochgereinigter feuchter Phosphorsäure (mit Lösungsmittelextraktion). Im Gegensatz dazu sind Phosphate zur Herstellung von Nahrungsmitteln die einzige Gruppe der anorganischen Phosphate, die entweder aus hochgereinigter flüssiger Phosphorsäure, die nicht für die Herstellung von Düngemitteln vorgesehen ist, oder aus thermisch gereinigter arsenfreier Phosphorsäure hergestellt werden.

Der Typ und die Reinheit der Phosphorsäure als Rohstoff haben einen wesentlichen Einfluss auf die Qualität der verkaufsfähigen Phosphate zur Herstellung von Nahrungsmitteln. Verunreinigungen wie Schwermetalle und Fluor in den Rohstoffen sollten vermieden werden, da sie in keiner nachgelagerten Reinigungsstufe entfernt werden können. Daher muss zuerst eine Vorauswahl zwischen hochgereinigter flüssiger Phosphorsäure, die nicht zur Herstellung von Düngemitteln vorgesehen ist, und thermisch gereinigter arsenfreier Phosphorsäure (siehe Figure 6.1) getroffen werden.

Beide Arten dieser hochreinen Säure sind im globalen Markt Massenrohstoffe und werden typischerweise der Herstellung von Phosphorsäure für Nahrungsmittelanwendungen vorgeschaltet. In manchen Fällen jedoch erfolgt die Herstellung am Produktionsstandort der Phosphate zur Nahrungsmittelproduktion.

Hochgereinigte flüssige Phosphorsäure ist (mit Ausnahme für die Herstellung von Düngemitteln) aus wirtschaftlichen Gründen üblicherweise der meist gebräuchlichste Rohstoff für die Produktion von anorganischen Nahrungsmittelphosphaten. An manchen Standorten und in spezifischen Fällen kann der Einsatz thermisch gereinigter Phosphorsäure immer noch eine günstige Option darstellen. Dies gilt besonders, wenn höchste Qualitätsanforderungen der anorganischen Phosphatprodukte für Nahrungsmittelanwendungen eingehalten werden müssen.

##### Erzielte Umweltvorteile

Die Auswahl zwischen und der Gebrauch entweder von gereinigter flüssiger Phosphorsäure oder thermisch gereinigter Phosphorsäure hat den Vorteil, dass die Säure nicht mehr als notwendig gereinigt werden muss, um die Anforderungen an Produkte für Nahrungsmittelanwendungen zu erreichen. Daher wird die Gesamtumweltbelastung vom Phosphatgestein zum Nahrungsmittelphosphat minimiert.

##### Medienübergreifende Effekte

Für die Herstellung von Phosphaten für Nahrungsmittel basierend auf thermisch gereinigter Phosphorsäure werden große Energiemengen für die Produktion von elementarem Phosphor benötigt. Deren Herstellung ist der Produktion der thermisch gereinigten Phosphorsäure und der Phosphate am Standort vorgeschaltet. Im Gegensatz dazu erzeugt die Produktion von Phosphaten für die Herstellung von Nahrungsmitteln auf Basis von gereinigter flüssiger Phosphorsäure große Mengen von Phosphogips und andere feste Abfälle in der Säurereinigungsstufe. Üblicherweise ist diese Stufe dem Phosphatprozess vorgeschaltet, erfolgt in manchen Fällen aber am selben Produktionsstandort.

##### Betriebsdaten

Es wurden keine detaillierten Daten übermittelt. Wie jedoch in Abschnitt 6.2 oben und Abschnitt 6.4 unten zu erkennen ist, ist diese Technik bis zu einem gewissen Grad charakteristisch für den gesamten Sektor der anorganischen Phosphate.

#### Anwendbarkeit

Anwendbar auf alle Produktionsstandorte für Phosphate zur Herstellung von Nahrungsmittelanwendungen, die gereinigte flüssige Phosphorsäure oder thermisch gereinigte Phosphorsäure für die Herstellung von qualitativ hochwertigen anorganischen Phosphatprodukten einsetzen.

#### Anlass für die Umsetzung

Minimierung der Umweltbelastung aus der Phosphatherstellung, in der gesamten Betriebskette angefangen vom Phosphatgestein als Rohstoff über das Phosphorsäure-Zwischenprodukt bis hin zum Phosphatendprodukt zur Herstellung von Nahrungsmitteln. Die höchsten Qualitätsanforderungen bestehen für Nahrungsmittelphosphate.

#### Beispielanlagen

Eine Anlage zur Produktion von Phosphaten für die Herstellung von Nahrungsmitteln in Huelva, Spanien (basierend auf gereinigter flüssiger Phosphorsäure).

Eine Anlage zur Produktion von Phosphaten für die Herstellung von Nahrungsmitteln in Engis, Belgien (basierend auf gereinigter flüssiger Phosphorsäure).

Eine Anlage zur Produktion von Phosphaten für die Herstellung von Nahrungsmitteln in Vlissingen, Niederlande (basierend auf thermisch gereinigter Säure).

Andere Anlagen in der EU zur Produktion von Phosphaten für die Herstellung von Nahrungsmitteln auf Basis von gereinigter flüssiger Phosphorsäure oder thermisch gereinigter Säure von auswärtigen Produktionsstandorten von Phosphaten für die Herstellung von Nahrungsmitteln.

#### Referenzliteratur

[65, CEFIC-IFP, 2004], [79, BIPROK WAS, 1985-1995], [84, A. Davister, 1981], [93, CEFIC-CEEP, 2004], [101, RIZA, 2000], [102, UNIDO, 1980], [85, EIPPCB, 2004-2005].

### 6.4 Feed phosphates

#### 6.4.1 General information

##### 6.4.1.1 Introduction

Inorganic feed phosphates include compounds containing phosphorus from phosphate rock  $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$  or purified phosphoric acid. By the reaction of phosphate with mineral cations, a large variety of phosphates for different feeding purposes, are produced. The phosphates most commonly used for animal feed are calcium phosphates, with dicalcium phosphate as a main representative in this group, as well as magnesium phosphates, sodium phosphates, ammonium phosphates, and combination phosphates [6, CEFIC, 2002].

In this section, eleven different industrial processes for the production of feed phosphates are discussed. For each product, a detailed process description is given. However, the consumption and emission levels are only given for dicalcium phosphate (DCP) produced by two different processes. The reason for this is that a lot of different inorganic feed phosphates are produced by the phosphoric acid route and hence this document would become very elaborate if emissions were discussed for each single phosphate product. On the other hand, dicalcium phosphate is characterised by the highest production volume and, therefore, a good reference product to indicate emissions in a phosphate production plant [65, CEFIC-IFP, 2004].

For a general introduction concerning inorganic phosphates, refer to Section 6.1 above.

##### 6.4.1.2 Phosphorus – a vital source of animal nutrition

Phosphorus is one of the most important minerals in animal nutrition [65, CEFIC-IFP, 2004]. It is the second most abundant element in an animal's body after calcium, with 80 % of phosphorus found in bones and teeth, with the remainder located in the body fluids and soft tissue. Phosphorus plays a key metabolic role and has more physiological functions than any other mineral. These functions involve major metabolic processes such as:

- development and maintenance of skeletal tissue
- maintenance of osmotic pressure and acid base balance
- energy utilisation and transfer
- protein synthesis, transport of fatty acids, amino acid exchange
- growth and cell differentiation
- appetite control, efficiency of feed utilisation, and fertility.

An adequate supply of phosphorus is essential if optimal livestock health and productivity are to be achieved. Without an adequate supply of phosphorus, an animal will suffer from a phosphorus deficiency, the consequences of which are varied, but in all cases affect the animal's physical well-being, as well as its economic performance.

The high chemical reactivity of phosphorus means that it only occurs in nature combined with oxygen or other elements in the form of phosphates. Main phosphate sources are of plant, animal and inorganic origin, containing varying quantities of phosphorus in several different chemical forms.

Although plant (vegetable) material invariably plays the largest role in animal nutrition, the levels of phosphorus provided by normal pasture and plant material are not sufficient, the more so that the digestibility of phosphorus of these sources is very low. Therefore additional phosphorus is necessary on a regular basis to satisfy the needs of the animal.

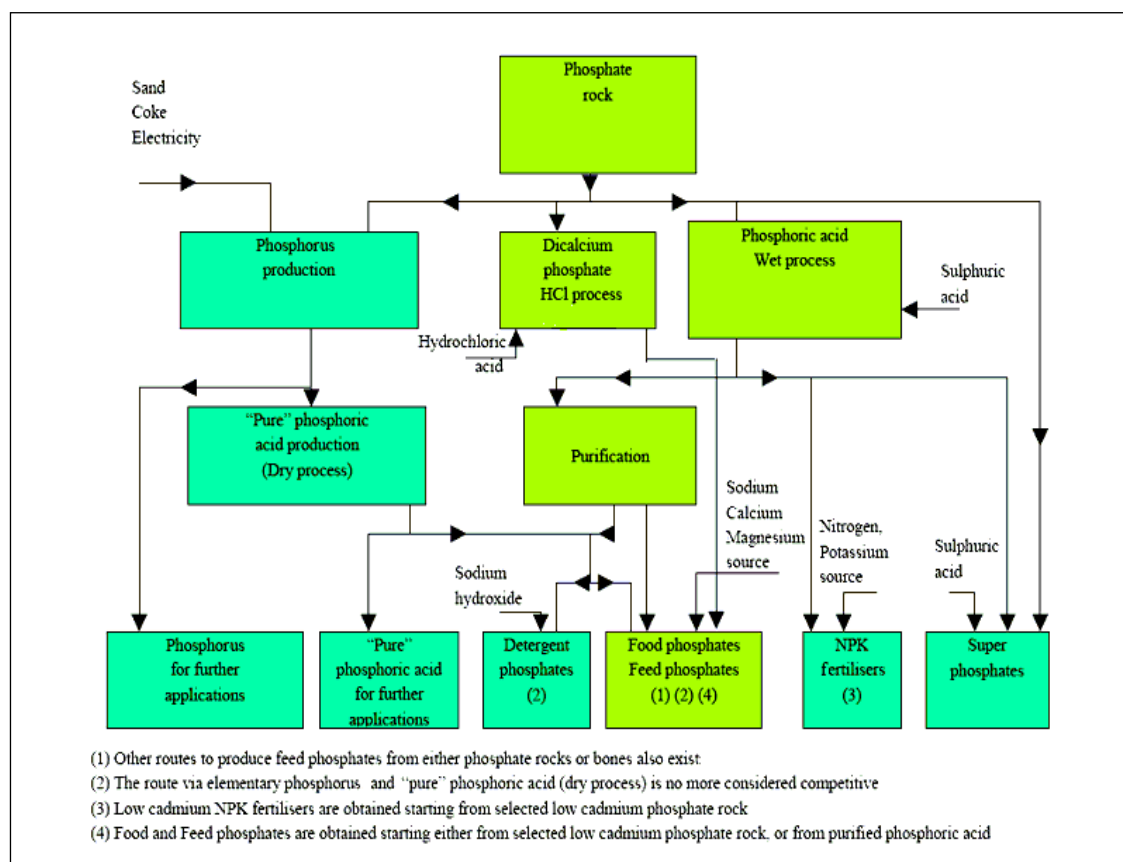
High quality inorganic feed phosphates offer the combination of a consistently high total phosphorus content and excellent digestibility and are, therefore, widely used as supplementary phosphorus. Most inorganic phosphates used for this purpose are derived from natural rock phosphates, principally found in Africa, northern Europe, Asia, the Middle East and the US (see the BREF on LVIC-AAF). However, in their natural



form inorganic phosphates are unsuitable for direct use in animal feed because the phosphorus they contain cannot be metabolised by animals. Rock phosphates must, therefore, be chemically treated so that the phosphorus they contain is changed into the digestible orthophosphate form ( $\text{PO}_4^{3-}$ ). During this process, close control of the production parameters is essential to avoid deterioration of the orthophosphate molecule into unavailable forms of phosphorus, such as pyrophosphate and metaphosphate, and to ensure a suitable calcium to phosphorus ratio for animal nutrition.

### 6.4.1.3 Phosphate rock – the main downstream processes and products

As illustrated in Figure 6.4, phosphate rock is used as a raw material for all industrial phosphorus-based products, such as fertilisers, phosphoric acid, detergent phosphates, food phosphates, feed phosphates. For a general introduction to, and the interrelationship between different sectors of the inorganic phosphates industry, refer to Section 6.1 and to Figure 6.1.



**Figure 6.4: Phosphate rock – main downstream processes and applications**  
 [65, CEFIC-IFP, 2004]

The main products derived from phosphate rock are predominantly various phosphate fertilisers (see the BREF on LVIC-AAF). The consumption of feed phosphates in Western Europe from 1999 until 2002 was around 0.49 – 0.53 million tonnes of  $\text{P}_2\text{O}_5$  (approximately 1.2 to 1.3 million tonnes feed phosphate products), and is only a small fraction of the consumption of phosphate fertilisers, which in the same period ranged from 3 to 3.6 million tonnes of  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

In Europe, inorganic feed phosphates are mainly produced in different ways. The most popular way of producing feed phosphates is by reacting purified feed-grade phosphoric acid with a calcium, magnesium, sodium, ammonium source or a mixture of these sources. In this way, a range of feed phosphates are formed: calcium phosphates (dicalcium, monocalcium and monodicalcium phosphate); magnesium phosphate, sodium phosphate, ammonium phosphate or combined phosphates like calcium-magnesium and sodium-calcium-magnesium phosphate.

A second way to produce inorganic feed phosphates is by reacting rock phosphate with hydrochloric acid. With this process, a crystalline dicalcium phosphate is formed.

Inorganic feed phosphates are also produced by defluorinating phosphate rock. This is done by heating (>1200 °C) a mixture of phosphate rock, phosphoric acid and sodium hydroxide or sodium carbonate with the formation of calcium-sodium phosphate and tricalcium phosphate. Fluorine is driven off and trapped as hydrogen fluoride. This process is still regularly used in Russia and the United States but is not applied in the European Union and will, therefore, not be discussed here.

Instead of the inorganic phosphate rock, feed phosphates can also be produced from an organic source, i.e. animal bones, or a raw material for the production of gelatin. The production process is quite similar to the hydrochloric acid – phosphate rock production process, only the raw materials are different. A process route to the organic bone phosphates is briefly described here, but no consumption and emission figures are given for this process (see the BREF on the Slaughterhouses and Animal By-products Industries).

Table 6.13 indicates that there are about 20 producers of inorganic feed phosphates in Europe. Altogether, they have an estimated capacity of between 2.2 and 2.5 million tonnes per year in terms of feed phosphate products (0.90 – 1.04 million tonnes per year of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). The capacities given in Table 6.13 are those of the CEFIC members and those of the non-members estimated by the CEFIC members. The largest proportion of the feed phosphates is produced in the European Union (capacities about 2.14 – 2.34 million tonnes per year). A breakdown of the capacities by process indicates that feed phosphates are mainly produced by the phosphoric acid route. The other part of feed phosphates is produced by the hydrochloric acid route, in which the capacities are the sum of inorganic (based on phosphate rock) and organic (based on bones) feed phosphates.

The estimated total European production capacities of feed phosphates is given in Table 6.13.

Country of production	Number of producers	Estimated total capacities
		Min – Max kt per year
Italy	3	235 to 325
Greece	1	40 to 60
France	2	220 to 260
Germany	2	25 to 30
United Kingdom	1	5 to 10
Spain + Portugal	4	330 to 365
Benelux	3	860 to 865
Scandinavia	1	425
Eastern Europe	3	60 to 185
<b>Estimated total for Europe</b>	<b>20</b>	<b>2200 to 2525</b> <b>(904 to 1037 as P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)</b>
<b>Estimated total per process:</b>		
Phosphoric acid		1655 to 1925
Hydrochloric acid (incl. bones)		545 to 600

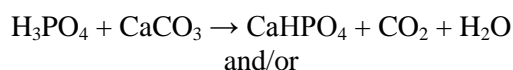
Table 6.13: Estimated total European production capacities of feed phosphates [65, CEFIC-IFP, 2004]

## 6.4.2 Industrial processes

### 6.4.2.1 Phosphoric acid based processes

#### 6.4.2.1.1 Dicalcium phosphate (DCP)

Purified phosphoric acid is reacted with quick lime and/or calcium carbonate under strictly controlled conditions. The main reactions are:



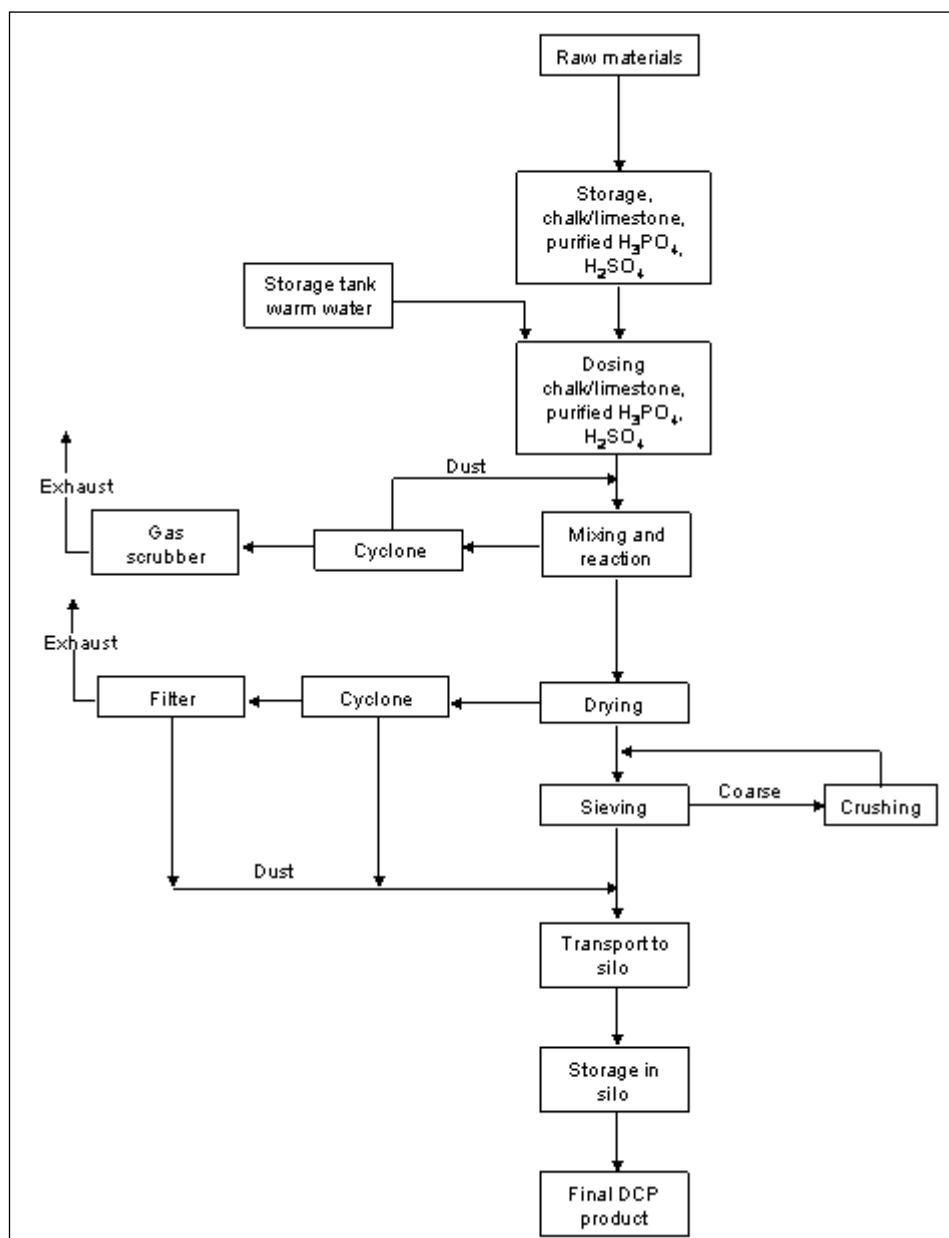
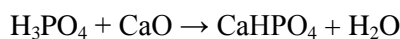


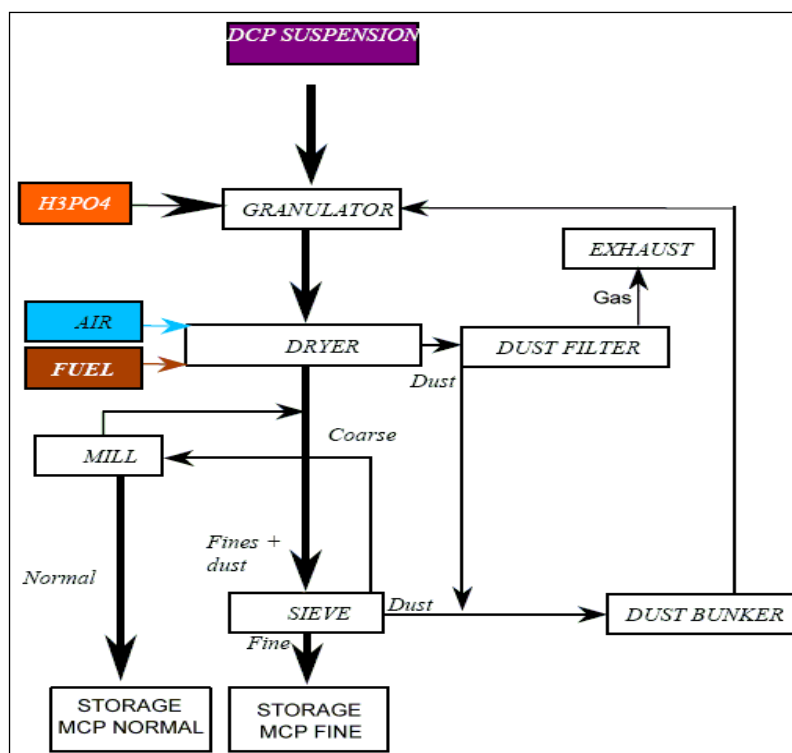
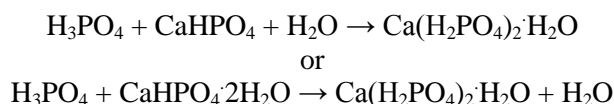
Figure 6.5: Block diagram - dicalcium phosphate (DCP) process  
[65, CEFIC-IFP, 2004]

#### 6.4.2.1.2 Monocalcium phosphate (MCP)

Feed-grade monocalcium phosphate is produced by reacting purified phosphoric acid and a calcium source in a granulator under precise conditions. Either dicalcium phosphate (see description below) or limestone/quick lime (see description below) can be used as a source of calcium. After granulation, the product is screened to an appropriate granule size, cooled and stored.

##### Reaction with dicalcium phosphate

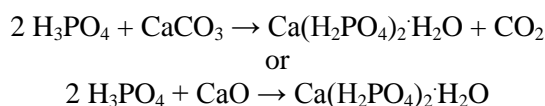
Monocalcium phosphate is obtained by a direct reaction of concentrated defluorinated and purified phosphoric acid with dicalcium phosphate. There is also evidence of the presence of a small amount of unreacted dicalcium phosphate. The global reaction is:



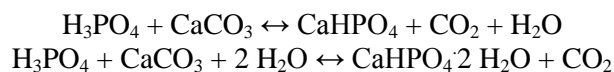
**Figure 6.6: Block diagram - monocalcium phosphate (MCP) process**  
[65, CEFIC-IFP, 2004]

#### Reaction with limestone/quick lime

Monocalcium phosphate is obtained by a direct reaction of concentrated defluorinated and purified phosphoric acid with finely grinded limestone or quick lime. The global reaction is:



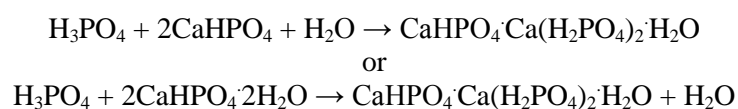
Furthermore, there is also evidence of the formation of dicalcium phosphate during the neutralisation process:



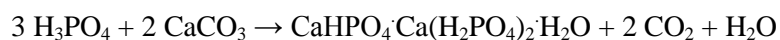
#### 6.4.2.1.3 Monocalcium phosphate (MDCP)

Monocalcium phosphate, a granular intermediate between monocalcium and dicalcium at a calcium-phosphorus ratio of approximately 1:1, is produced by reacting purified phosphoric acid and a calcium source in a granulator under precise conditions. Either dicalcium phosphate or limestone can be used as a source of calcium. After granulation, the product is screened to an appropriate granule size, cooled and stored.

The reaction with dicalcium phosphate is:



The reaction with limestone is:



#### 6.4.2.1.4 Calcium-magnesium phosphate (CaMgP)

Calcium-magnesium phosphate is produced from finely ground sources of magnesium and calcium together with phosphoric acid. All raw materials are dosed into a granulator, where chemical reactions take place under strictly controlled conditions. After granulation, the product is screened, cooled and stored. This procedure results in an end-product that consists of a chemical complex containing all the added macro elements. The reaction is:

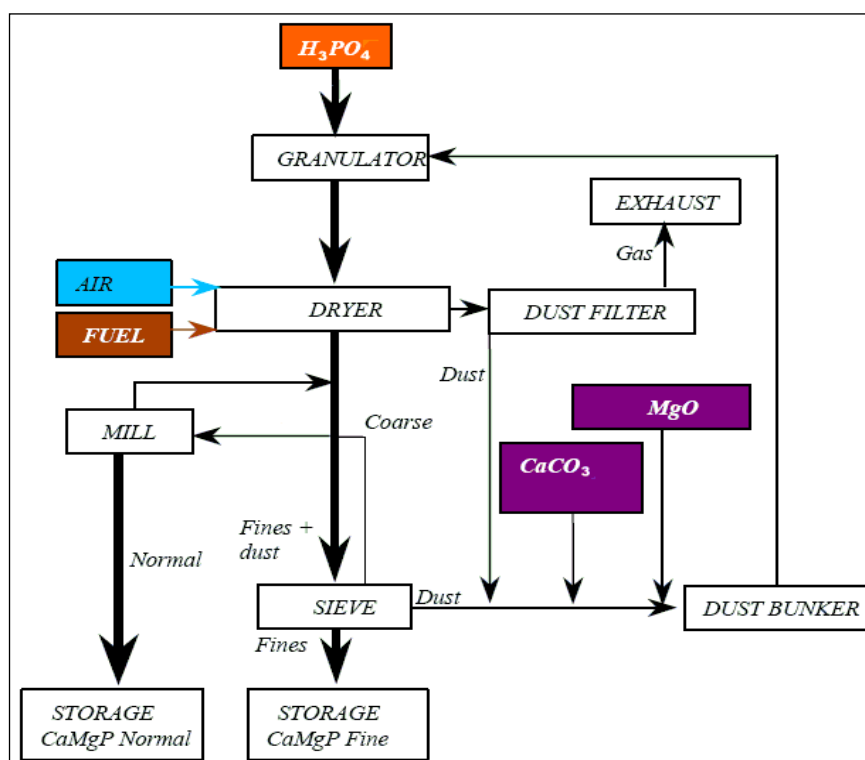
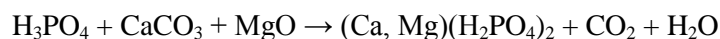
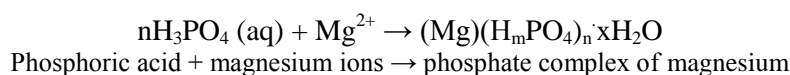


Figure 6.7: Block diagram – calcium-magnesium phosphate (CaMgP) process [65, CEFIC-IFP, 2004]

#### 6.4.2.1.5 Magnesium phosphate (MgP)

Magnesium phosphate is produced by reacting purified phosphoric acid and magnesium oxide in a granulator under precise conditions. After granulation, the product is screened, cooled and stored.

The reaction is:



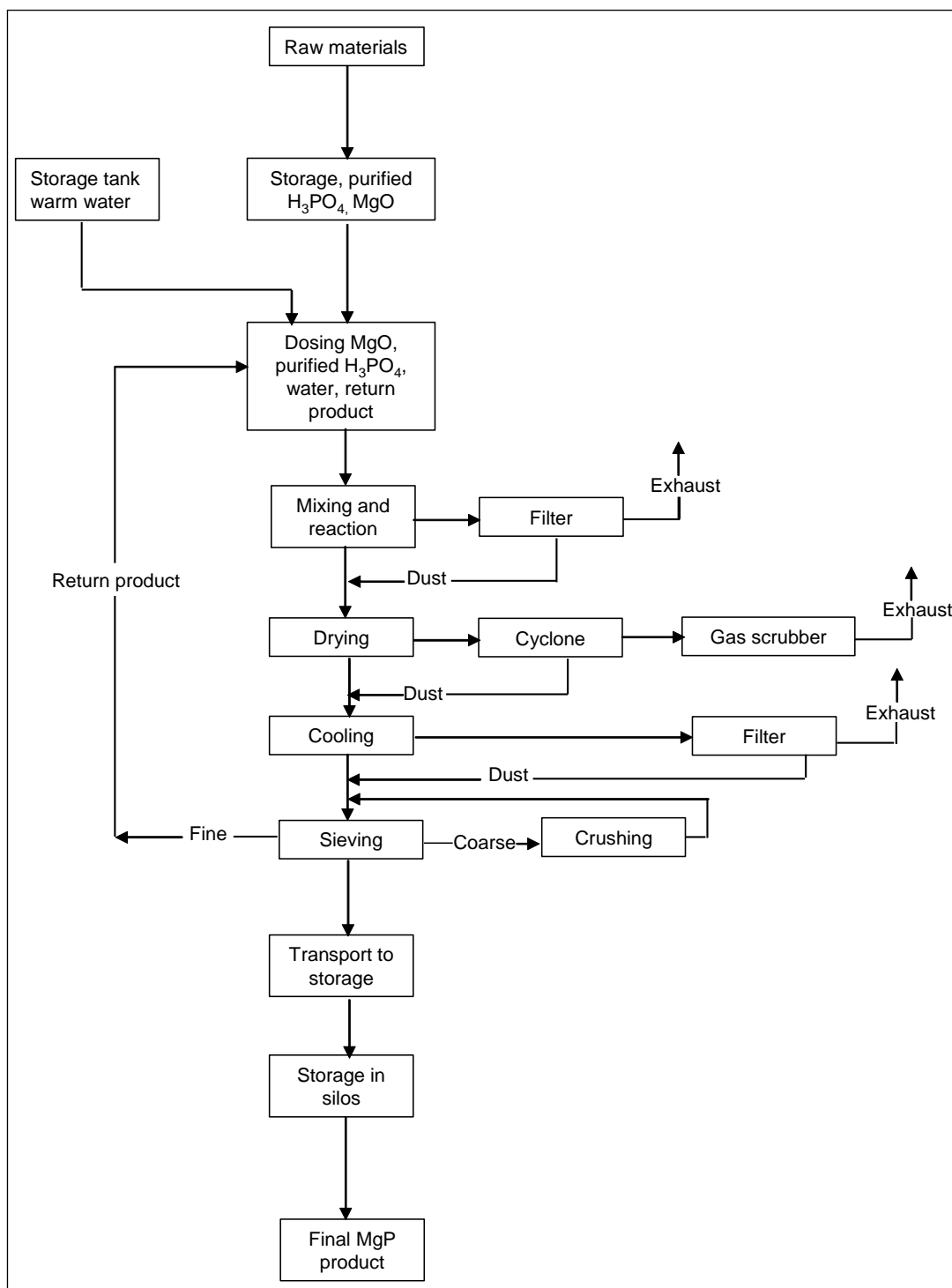
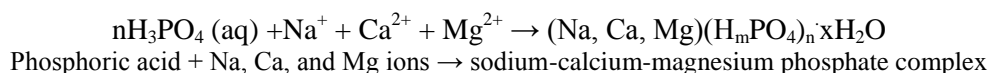


Figure 6.8: Block diagram – magnesium phosphate (MgP) process [65, CEFIC-IFP, 2004]

#### 6.4.2.1.6 Sodium-calcium-magnesium phosphate (NaCaMgP)

Sodium-calcium-magnesium phosphate is produced from finely ground sources of magnesium, sodium and calcium together with phosphoric acid. All raw materials are dosed into a granulator, where chemical reactions take place under strictly controlled conditions. After granulation the product is screened, cooled and stored. This procedure results in an end-product that consists of a chemical complex containing all the added macro elements. The main reaction is (however, the reaction formula is not balanced):



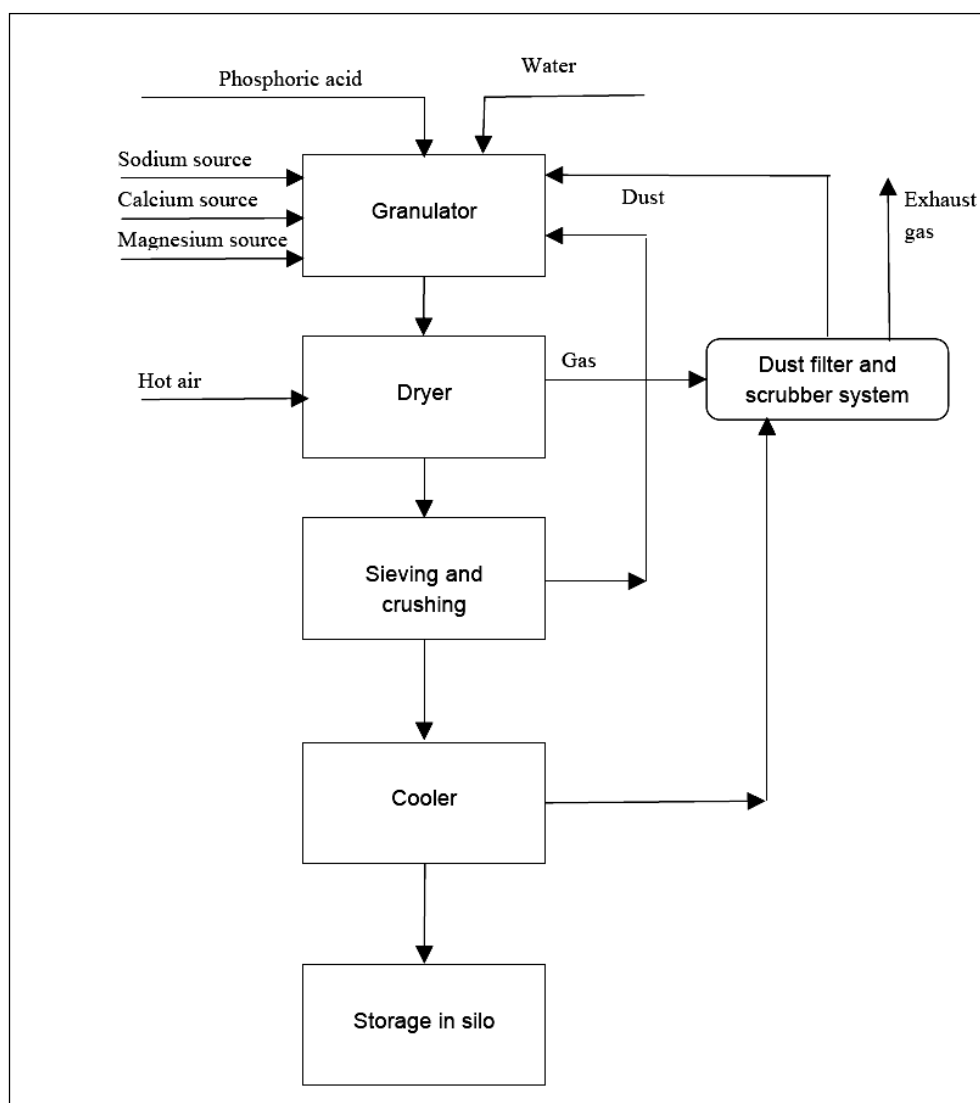
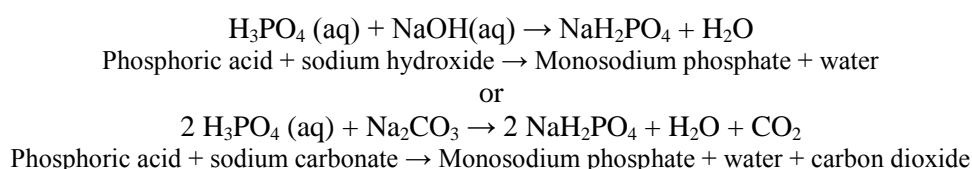


Figure 6.9: Block diagram – sodium-calcium-magnesium phosphate (NaCaMgP) process [65, CEFIC-IFP, 2004]

#### 6.4.2.1.7 Monosodium phosphate (MSP)

Monosodium phosphate is produced by reacting pure phosphoric acid and a sodium source in a granulator under precise conditions. The source of sodium can be either sodium hydroxide or sodium carbonate. After granulation, the product is screened, cooled and stored. The reaction is:

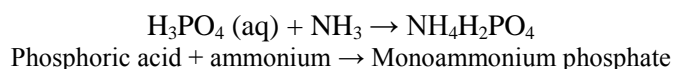


A process flow sheet of MSP production is very similar to that of the NaCaMgP process illustrated in Figure 6.9 above – but this time only the Na source is fed into granulator (no Ca and Mg sources).

#### 6.4.2.1.8 Monoammonium phosphate (MAP)

Monoammonium phosphate is produced by the chemical reaction of purified phosphoric acid with ammonia under strictly controlled conditions. After granulation, the product is screened, cooled and stored (see BREF on LVIC-AAF).

The reaction is:

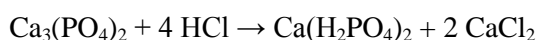


### 6.4.2.2 Hydrochloric acid based processes (dicalcium phosphate)

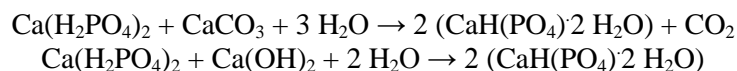
#### 6.4.2.2.1 From phosphate rock

Dicalcium phosphate is produced according to the following steps:

1) Phosphate rock is digested with hydrochloric acid under precise, strictly controlled conditions necessary for the production of monocalcium phosphate.



2) Monocalcium phosphate is precipitated with limestone or milk of lime, and dicalcium phosphate crystals are formed



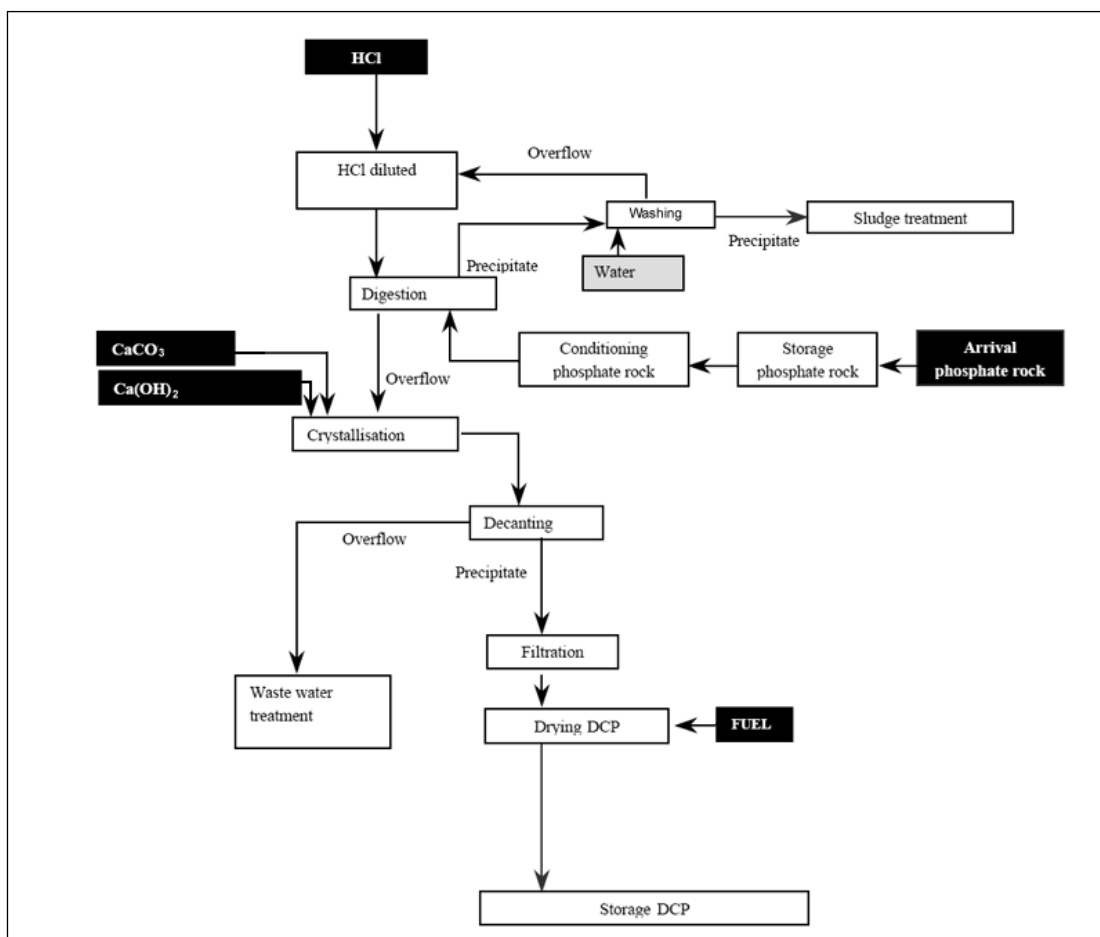
3) Filtration and drying of the dicalcium phosphate

#### The production of dicalcium phosphate – process description

Phosphate rock is sieved and ground before being digested with hydrochloric acid. Dust emissions to the atmosphere are minimised by the use of adequate dust removal equipment. The collected dust is also sent to the digestion unit. The ground phosphate rock is digested in dilute hydrochloric acid in digestion reactors. Insoluble residues are separated in thickeners with a centre drive and after washing and filtration by filter presses, they are stored in a controlled landfill. The overflow of the thickeners (monocalcium phosphate solution) is sent to the next process step. To prevent odour problems the air of the digestion reactors is collected and treated chemically before being sent to the atmosphere. In a crystallisation section, the monocalcium phosphate solution is treated with limestone or milk of lime to precipitate dicalcium phosphate crystals. The crystals are separated in thickeners, filtered (vacuum filtration) and dried (drum dryers). The off-gas of the dryers is treated in humid and dry dust removal units before being released into the atmosphere.

A flow diagram for dicalcium phosphate process based on hydrochloric acid route is given in Figure 6.10 below.





**Figure 6.10: Block diagram – dicalcium phosphate process route based on hydrochloric acid**  
[65, CEFIC-IFP, 2004]

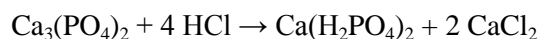
#### 6.4.2.2.2 From bone phosphates (dicalcium phosphate)

The production process for this type of dicalcium phosphates is very similar to that described in Section 6.4.2.2.1. The raw material is the main difference.

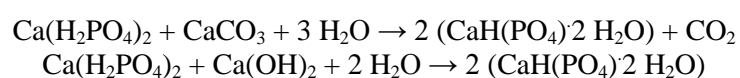
During the manufacture of gelatin (refer to the BREF on the Slaughterhouses and Animals By-products Industries), tricalcium phosphate is removed from bones and dissolved with hydrochloric acid under precise, strictly controlled conditions. The phosphate ions obtained are precipitated with limestone or milk of lime. The resulting dicalcium phosphate is separated from the residue and dried to powder.

The reactions are:

1) Bones are digested with hydrochloric acid under precise, strictly controlled conditions with the production of monocalcium phosphate.



2) Monocalcium phosphate is precipitated with limestone or milk of lime, and dicalciumphosphate crystals are formed.



### 6.4.3 Present consumption and emission values

#### 6.4.3.1 Dicalcium phosphate – the phosphoric acid process route

The consumption and emission values given in Table 6.14 and Table 6.15 below are for the production of dicalcium phosphate (DCP) from purified feed-grade phosphoric acid.

As indicated in Figure 6.4, phosphoric acid is produced from phosphate rock. This process is described in the BREF on LVIC-AAF. The main environmental aspects of wet process phosphoric acid production are emissions of gaseous fluorine compounds and dust, discharges to water, waste gypsum and radioactivity. During the production of phosphoric acid, the impurities are distributed between phosphoric acid and gypsum. Therefore, phosphoric acid must be further purified to become feed-grade phosphoric acid.

The purification of phosphoric acid has not been described in the BREF on LVIC-AAF as, for most fertiliser production processes, such a step is not necessary. Concrete information on consumption and emissions from the phosphoric acid purification step are not available.

Energy and water consumption values for the production of dicalcium phosphate (DCP) based on purified feed-grade phosphoric acid are given in Table 6.14.

<b>Raw materials</b>	
Purified feed-grade $\text{H}_3\text{PO}_4$ , as $\text{P}_2\text{O}_5$	0.41 – 0.49 tonnes $\text{P}_2\text{O}_5$ per tonne of DCP 18 %
CaO and/or $\text{CaCO}_3$ , as Ca	0.24 – 0.28 tonnes Ca per tonne of DCP 18 %
<b>Energy</b>	
Electricity	20 – 120 kWh per tonne of DCP 18 %
Fuel oil	0 – 0.028 tonnes per tonne of DCP 18 %
Natural gas	0 – 27.1 $\text{m}^3$ per tonne of DCP 18 %
Total energy consumption	37 – 348 kWh per tonne of DCP 18 %
<b>Water</b>	0 – 0.45 $\text{m}^3$ per tonne of DCP 18 %

**Table 6.14: Consumption values – production of dicalcium phosphate from the phosphoric acid route [65, CEFIC-IFP, 2004]**

In Table 6.15, emission values for the production of dicalcium phosphate (DCP) based on purified feed-grade phosphoric acid are given.

<b>Emissions to air*</b>	
Volume exhaust gas	1950 – 7800 $\text{m}^3$ per tonne of DCP 18 %
Fluorine in exhaust gas (mg F per $\text{m}^3$ exhaust gas)	Below detection limit or not available
Dust in exhaust gas	0.13 – 25 mg dust per $\text{m}^3$ of exhaust gas
<b>Emissions to water*</b>	
Volume waste water	0 – 0.15 $\text{m}^3$ per tonne of DCP 18 %
Phosphorus in waste water	0 – 5 g P per $\text{m}^3$ of waste water
<b>Solid waste*</b>	
Nature of residues	Dust from facilities and equipment cleaning
Quantities of solid waste	0 – 2 kg per tonne of DCP 18 %
Destination/ways to re-use	Fertiliser production or disposal
* Excluding the production and purification of phosphoric acid	

**Table 6.15: Emission values – production of dicalcium phosphate from the phosphoric acid route [65, CEFIC-IFP, 2004]**

#### 6.4.3.2 Dicalcium phosphate – the hydrochloric acid process route

Current consumption and emission values given in Table 6.16 and Table 6.17 below are for the production of dicalcium phosphate (DCP) based on the hydrochloric acid route (from phosphate rock only).

In Table 6.16, consumption values for the production of dicalcium phosphate (DCP) based on hydrochloric acid and phosphate rock are given.

<b>Raw materials</b>	
Rock phosphate	1.3 – 1.5 tonnes rock per tonne of DCP 18 %
Hydrochloric acid (HCl 100 %)	0.60 – 0.80 tonnes of 100 % HCl per tonne of DCP 18 %
CaO, Ca(OH) <sub>2</sub> or CaCO <sub>3</sub> , as Ca	0.125 – 0.290 tonnes of Ca per tonne of DCP 18 %
<b>Energy</b>	
Electricity	51 – 205 kWh per tonne of DCP 18 %
Fuel oil	0 – 0.058 tonnes per tonne of DCP 18 %
Natural gas	0 – 100 m <sup>3</sup> per tonne of DCP 18 %
Total energy consumption	547 – 1145 kWh per tonne of DCP 18 %
<b>Water</b>	19.5 – 33.0 m <sup>3</sup> per tonne of DCP 18 %

**Table 6.16: Consumption values – production of dicalcium phosphate, hydrochloric acid route**  
[65, CEFIC-IFP, 2004]

In Table 6.17 emission values for the production of dicalcium phosphate (DCP) based on hydrochloric acid and phosphate rock are given.

<b>Emissions to air</b>	
Volume exhaust gas	2400 – 9000 m <sup>3</sup> per tonne of DCP 18 %
Fluorine in exhaust gas (mg F per m <sup>3</sup> exhaust gas)	Below detection limit or not available
Hydrogen chloride	10 – 30 mg HCl per m <sup>3</sup> of exhaust gas
Dust in exhaust gas	10 – 50 mg dust per m <sup>3</sup> of exhaust gas
<b>Emissions to water</b>	
Volume waste water	20 – 34 m <sup>3</sup> per tonne of DCP 18 %
Phosphorus in waste water	1 – 8 g P per m <sup>3</sup> of waste water
Calcium chloride in waste water	30 – 70 kg CaCl <sub>2</sub> per m <sup>3</sup> of waste water
Metals in waste water	<1 ppm per m <sup>3</sup> of waste water (sum of Cd, As, Pb, Hg, Cr, Cu, Ni, Zn)
<b>Solid waste</b>	
Nature of residues	Insolubles; filter cakes
Quantities of solid waste	100 – 240 kg per tonne of DCP 18 %
Destination/ways to re-use	Fertiliser production or controlled storage

**Table 6.17: Emission values – production of dicalcium phosphate, hydrochloric acid route**  
[65, CEFIC-IFP, 2004]

### 6.4.4 Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind

Für eine Einführung zum Verständnis des Kapitels 'Techniken, die bei der Bestimmung der BVT zu berücksichtigen sind' und seines Inhalts siehe Abschnitt 6.2.4.

Phosphate zur Herstellung von Futtermitteln mit ihrem Hauptprodukt Dicalciumphosphat (DCP) werden in der EU nach zwei Verfahren hergestellt: das Phosphorsäure-Verfahren und das Salzsäure-Verfahren. Das dritte Verfahren basiert auf einem Ionenaustauschprozess und wird hier nicht beschrieben, da die einzige Anlage in der EU, welche diesen Prozess betrieben hat, geschlossen wurde [85, EIPPCB, 2004-2005].

#### 6.4.4.1 Dicalciumphosphat – das Phosphorsäure-Verfahren

In einigen Fällen geschieht die Reinigung in einer dafür bestimmten Anlage durch Lösungsmittlextraktion, die die Produktion einer qualitativ hochwertigen Phosphorsäure ermöglicht. Optional können weitere Techniken (zur Entfernung von Arsen, Sulfaten oder Fluoriden) eingesetzt werden.

Wegen Mangel an ausreichenden Informationen und detaillierten Daten wurden die verfügbaren Verfahren zur Reinigung von 'roher' Phosphorsäure, die nicht für die Herstellung von Düngemitteln vorgesehen ist und die in unterschiedlichem Ausmaß eine ganze Familie von Phosphaten für die Herstellung von Futter-, Nahrungs- und Waschmitteln betrifft, in diesem Dokument nicht betrachtet. Für Informationen über diese Techniken siehe das Dokument 'Zusatzinformationen, welche während des Informationsaustausches zu LVIC-S-Industrien präsentiert wurden', das über die EIPPCB-Website zugänglich ist. In diesem Dokument ist die Produktion entweder über einen chemischen oder einen physikalischen Prozess (Lösungsmittlextraktion) beschrieben.

##### 6.4.4.1.1 Rückgewinnung von Abwässer aus der Säureaufbereitung, Reaktion und Wasserwiederverwendung

###### Beschreibung

Alle Phosphorsäure-Aufarbeitungsschritte geschehen in einem geschlossenen Anlagenteil, wo alle Flüssigkeiten zurückgewonnen werden können. Gesammeltes Drainagewasser wird zur Verdünnung der Säure genutzt. Gase, Wasserdampf und Staub aus dem Reaktor können entweder in einem Wäscher mit Wasser zur Verdünnung der Säure entfernt oder zum Trockner geschickt werden. In verschiedenen Produktionsanlagen mit diesem Verfahren gibt es keine oder nur sehr geringe Abwassermengen. Wird ein Wäscher nicht zur Staubentfernung genutzt, so wird die Zugabe von Wasser zum System nicht benötigt, und es entsteht kein Abwasser. Wenn Wäscher betrieben werden, kann das Wasser in einem geschlossenen Kreislauf gefahren werden. Auf diese Weise gestattet der Prozess die Wiederverwendung des Wassers.

Es wird hier besonders auf das BVT-Merkblatt zu Abwasser- und Abgasbehandlung/-management in der chemischen Industrie (CWW) hingewiesen.

###### Erzielte Umweltvorteile

Rückgewinnung von Säuren, Auswaschen von Gasen und Dämpfen, Staubentfernung aus dem Abgas und Wasserwiederverwendung bewirken eine Minderung der Umweltbelastung durch die Herstellung von DCP.

###### Medienübergreifende Effekte

Es werden keine Nebeneffekte oder Nachteile durch die Anwendung dieser Technik verursacht.

###### Betriebsdaten

Keine detaillierten Daten übermittelt. Siehe Abschnitt 6.4.3.1.

###### Anwendbarkeit

Anwendbar in Anlagen zur Produktion von Phosphaten für die Herstellung von Futtermitteln nach dem Phosphorsäure-Verfahren.

###### Anlass für die Umsetzung

Der Schutz der Umwelt und die Wiederverwendung von Wasser.

###### Beispielanlagen

Diese Technik wird in verschiedenen Anlagen einschließlich einer Anlage zur Produktion von Phosphaten für die Herstellung von Futtermittel- und Waschmitteln in Huelva, Spanien angewendet.

Referenzliteratur

[65, CEFIC-IFP, 2004], [93, CEFIC-CEEP, 2004].

**6.4.4.1.2 Entstaubung der Trockner-Luft**Beschreibung

Wenn das Produkt getrocknet werden muss, können Rotations-, Wirbelschicht- oder Flashrockner eingesetzt werden. Alle benötigen große Mengen von Trocknungsluft. Diese Luft muss vor Freisetzung in die Umgebungsluft entstaubt werden. Erdgas oder Öl werden als Energiequelle genutzt. Trockner, Förderbänder, Siebe, Brecher und andere Einheiten im Produktionsprozess sind alle mit einem Entstaubungssystem verbunden.

Entstaubungsanlagen wie Zyklone, Wäscher und Filter werden für diesen Zweck verwendet. Der gesammelte Staub wird zurückgewonnen und im Verfahren wieder eingesetzt.

Es sei hier auch auf das BVT-Merkblatt zu Abwasser- und Abgasbehandlung/-management in der chemischen Industrie (CWW) hingewiesen.

Erzielte Umweltvorteile

Entstaubung der Luft aus den Trocknungssystemen und den Anlagen zum Produktumschlag.

Medienübergreifende Effekte

Es werden keine Nebeneffekte oder Nachteile durch die Anwendung dieser Technik verursacht.

Betriebsdaten

Keine detaillierten Daten übermittelt.

Anwendbarkeit

Anwendbar in Anlagen zur Produktion von Phosphaten für die Herstellung von Futtermitteln nach dem Phosphorsäure-Verfahren.

Anlass für die Umsetzung

Der Schutz der Umwelt und die Rückgewinnung von DCP-Staub.

Beispielanlagen

Diese Technik wird in verschiedenen Anlagen einschließlich einer Anlage zur Produktion von Phosphaten für die Herstellung von Futtermittel- und Waschmitteln in Huelva, Spanien angewendet.

Referenzliteratur

[65, CEFIC-IFP, 2004], [93, CEFIC-CEEP, 2004].

**6.4.4.2 Dicalciumphosphat – das Salzsäure-Verfahren**

Die folgenden fünf Techniken wurden für die DCP-Herstellung nach dem Salzsäure-Verfahren identifiziert, bei denen Phosphatgestein genutzt wird [65, CEFIC-IFP, 2004].

Es soll angemerkt werden, dass die Techniken für die Herstellung von DCP, die tierische Knochen verwenden, ähnlich wie die unten beschriebenen sind. Der sekundäre Rohstoff (tierische Knochen und nicht Phosphatgestein) ist der Hauptunterschied.

Für Informationen über die Techniken zur Herstellung von Gelatine siehe das BVT Merkblatt „Tierschlachthanlagen/Anlagen zur Verarbeitung von tierischen Nebenprodukten (SA)“.

**6.4.4.2.1 Herstellung von Dicalciumphosphat und Kaliumsulfat im Verbund**Beschreibung

Die Produktion von Dicalciumphosphat nach dem Salzsäure-Verfahren ist in den meisten Fällen mit der Produktion von Kaliumsulfat für Düngemittel verbunden. Schwefelsäure reagiert mit Kaliumchlorid in einem Reaktor unter Bildung von Kaliumsulfat und Salzsäure. Letztere wird dann für die Produktion von DCP verwendet. Eine Herstellung von DCP und  $K_2SO_4$  im Verbund führt zu einer Minimierung des Rohstoff- und Energieverbrauchs und ist eine typische Technik für die DCP-Produktion nach dem Salzsäure-Verfahren.

### Erzielte Umweltvorteile

Salzsäure ist kein Abfall und kann für die Produktion von kristallinem Dicalciumphosphat eingesetzt werden.

### Medienübergreifende Effekte

Medienübergreifende Effekte werden nicht berichtet, jedoch müssen bei näherer Analyse dieser Technik auch die Faktoren aus Anhang IV der IVU-Richtlinie betrachtet werden.

### Betriebsdaten

Es wurden keine detaillierten Daten übermittelt. Siehe die Verbrauchs- und Emissionswerte in Abschnitt 6.4.3.2.

### Anwendbarkeit

Anwendbar in Anlagen, die Phosphate für die Produktion von Futtermitteln nach dem Salzsäure-Verfahren herstellen.

### Anlass für die Umsetzung

Die Verwendung der als Nebenprodukt produzierten HCl zum Schutz der Umwelt und zur Kostenminderung der DCP-Produktion.

### Beispielanlagen

Keine Daten übermittelt. Diese Technik wird jedoch in einigen Anlagen eingesetzt.

### Referenzliteratur

[65, CEFIC-IFP, 2004].

#### **6.4.4.2 Senkung der Emissionen in die Luft – Staub, Geruch und Lärm**

##### Beschreibung

Stäube und Gerüche sind die einzigen relevanten Emissionen in die Luft bei der Produktion von Phosphaten zur Herstellung von Futtermitteln auf Basis des Salzsäure-Prozesses. In diesem Verfahren werden keine gasförmigen Fluoride in die Umgebungsluft emittiert. Die Staubemissionen fallen hauptsächlich bei der Entladung, dem Umschlag (beim Fördern) und bei der Lagerung der Rohstoffe und der Endprodukte an. Staub entsteht auch an verschiedenen Stufen in der Futtermittelphosphat-Herstellung. Phosphatgestein, der feste Rohstoff für die Produktion der anorganischen Phosphate zur Futtermittelproduktion, ist ein staubiges Material. Phosphatgestein wird normalerweise per Schiff angeliefert, durch Kräne entladen und danach zum Lager transportiert. Um die Staubemissionen während des Umschlags des Phosphatgesteins zu begrenzen werden speziell ausgelegte Schiffsentladungseinheiten mit integrierten Staubentfernungseinheiten eingesetzt.

Der staubfreie Umschlag der anorganischen Phosphate zur Futtermittelproduktion auf oder von Lastkraftwagen, Zügen und Schiffen wird durch die Verwendung von Verladesystemen mit integrierter oder zentralisierter Staubentfernung sichergestellt. Die Staubemissionen an der Quelle werden durch Lagerung der Rohstoffe und der Endprodukte in geeigneten Silos oder geschlossenen Gebäuden so gering wie möglich gehalten. Ladesysteme und Schaber transportieren das Material in das Lager. Der Staubbelastung bleibt bei einzelnen Schritten im Produktionsprozess (z. B. während des Umschlags der staubigen Produkte und während des Trocknungsprozesses) durch die Installation von Staubfiltern an verschiedenen Entstehungsorten begrenzt. Der in diesen Filtern zurückgewonnene Staub wird wieder im Produktionsprozess eingesetzt. Die Entlüftungsgase aus dem Extraktionsreaktor für das Phosphatgestein werden in Nasswäschern behandelt, um Geruchsemissionen zu vermeiden.

Die Waschflüssigkeiten werden wieder im Produktionsprozess eingesetzt. Die Mühlen sind die einzigen relevanten Geräte, die Lärm verursachen. Um den Lärm zu reduzieren, werden die Mahlmaschinen in Gebäuden mit Lärmschutzwänden installiert.

Es sei hier auch auf das BVT-Merkblatt zu Abwasser- und Abgasbehandlung/-management in der chemischen Industrie (CWW) hingewiesen.

#### Erzielte Umweltvorteile

Verminderte Emissionen von Staub, Gerüchen und Lärm in die Umwelt.

#### Medienübergreifende Effekte

Es werden keine Nebeneffekte oder Nachteile durch die Anwendung dieser Technik verursacht.

#### Betriebsdaten

Es wurden keine detaillierten Daten übermittelt. Es wird jedoch auf die Verbrauchs- und Emissionswerte in Abschnitt 6.4.3.2 hingewiesen.

#### Anwendbarkeit

Anwendbar in Anlagen, die Phosphate für die Produktion von Futtermitteln nach dem Salzsäure-Verfahren herstellen.

#### Anlass für die Umsetzung

Der Schutz der Umwelt (Minderung der Emissionen von Staub, Gerüchen und Lärm) und die Rückgewinnung von DCP-Staub.

#### Beispielanlagen

Es wurden keine Daten übermittelt. Diese Technik wird jedoch in einigen Anlagen angewendet.

#### Referenzliteratur

[65, CEFIC-IFP, 2004], [93, CEFIC-CEEP, 2004].

### **6.4.4.2.3 Abwasserbehandlung**

#### Beschreibung

Während der DCP-Herstellung nach dem Salzsäure-Verfahren gelangen Calciumchlorid und einige der Verunreinigungen aus dem Phosphatgestein ins Abwasser. Die Rückgewinnung des im Abwasser gelösten Calciumchlorids als festes Calciumchlorid ist nach Berichten aus technischen, wirtschaftlichen und Umweltschutzgründen nicht sinnvoll. Eine Eindampfung<sup>11</sup> führt zu CO<sub>2</sub>-Emissionen und benötigt große Mengen an Energie, hauptsächlich in Form von Dampf zur Konzentration verdünnter Lösungen zu festem Calciumchlorid. Ferner ist der Markt für Calciumchlorid begrenzt und das konzentrierte Salz müsste entsorgt werden. Aus diesen Gründen gibt es keine Calciumchlorid-Rückgewinnungseinheiten in Anlagen zur Produktion von Phosphaten für die Herstellung von Futtermitteln (siehe auch Abschnitt 7.11).

Es sei hier auch besonders auf das BVT-Merkblatt zu Abwasser- und Abgasbehandlung/-management in der chemischen Industrie (CWW) hingewiesen.

#### Erzielte Umweltvorteile

Die Abwässer werden gereinigt (durch die Abtrennung von Verunreinigungen aus dem Phosphatgestein in Verdickern, gefolgt von Waschen und Filtration der Verunreinigungen durch eine Filterpresse), bevor sie in natürliche Gewässer eingeleitet werden.

#### Medienübergreifende Effekte

Da es nur einen sehr begrenzten Markt für Calciumchlorid gibt, werden erhebliche Mengen an in Abwasser gelöstem CaCl<sub>2</sub> in natürliche Gewässer eingeleitet.

<sup>11</sup> Anmerkung des Übersetzers: im englischen Originaltext wird hier „Destillation“ verwendet, gemeint ist aber wahrscheinlich die Eindampfung.

### Betriebsdaten

Es wurden keine detaillierten Daten übermittelt. Es wird jedoch auf die Verbrauchs- und Emissionswerte in Abschnitt 6.4.3.2 hingewiesen.

### Anwendbarkeit

Anwendbar in Anlagen, die Phosphate für die Produktion von Futtermitteln nach dem Salzsäure-Verfahren herstellen.

### Anlass für die Umsetzung

Es wird eine große Menge an Energie benötigt, um die verdünnte Lösung zu festem Calciumchlorid zu aufzukonzentrieren.

### Beispielanlagen

Es wurden keine Daten übermittelt. Diese Technik wird jedoch in einigen Anlagen angewendet.

### Referenzliteratur

[65, CEFIC-IFP, 2004], [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [56, InfoMil, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005], [95, CEFIC-Brunner Mond, 2004].

#### **6.4.4.2.4 Trennung der unlöslichen Rückstände vom Phosphatgestein**

##### Beschreibung

Um beim Salzsäure-Verfahren eine hohe Qualität der Phosphate zur Herstellung von Futtermitteln mit einem minimalen Gehalt an unerwünschten Substanzen zu erzielen werden die unlöslichen Verunreinigungen aus dem Phosphatgestein (hauptsächlich Calciumfluorid) als Feststoff abgetrennt. Um die Menge an Feststoffen im Abwasser zu senken optimiert ein Gegenstromextraktionsprozess die Extraktion des Phosphors aus dem Phosphatgestein.

Radioaktivität der unlöslichen Rückstände von Phosphatgestein: alle natürlichen Materialien enthalten natürlich vorkommende radioaktive Nuklide. Die Radioaktivität von Phosphatgestein stammt hauptsächlich aus der radioaktiven Zerfallserie von U-238. Bei der Produktion von Phosphaten zur Herstellung von Futtermitteln nach dem Salzsäure-Verfahren verbleibt das radioaktive Hauptnuklid Radium größtenteils im unlöslichen Rückstand des Phosphatgesteins.

Verwertung der unlöslichen Rückstände von Phosphatgestein: Es wird berichtet, dass die Verwertung der festen Rückstände als sekundärer Rohstoff in der Fluorindustrie aufgrund der Gegenwart von Verunreinigungen wie Silizium, Radium und Phosphor unmöglich ist. Auch in der Zementindustrie ist es unmöglich, die festen Rückstände wegen der Anwesenheit von Phosphor und Radium einzusetzen. Um das Volumen der festen Abfälle auf ein Minimum zu reduzieren wird eine entwässerte Form durch Filterpressen erzeugt.

Darüber hinaus sind die entwässerten Rückstände auch physikalisch stabiler. Da die Rückstände entzündlich sind, wird die Deponierung nach Berichten auf eine sichere und umwelttechnisch verlässliche Weise und in Übereinstimmung mit den neuen Bestimmungen der europäischen Richtlinie zur Abfallentsorgung ausgeführt. Besondere Aufmerksamkeit gilt der Vermeidung von Staub-, Boden- und Grundwasserverschmutzungen rund um die Deponie sowie das Auffinden und Überwachen der Radioaktivität im unlöslichen Rückstand des Phosphatgesteins.

##### Erzielte Umweltvorteile

Die Trennung von Rückständen (welche hauptsächlich aus Calciumfluorid bestehen) vom Phosphatgestein ist umweltfreundlich, da der Fluorgehalt im Phosphatgestein in seine unlöslich Form überführt wird, bevor der Rückstand deponiert wird.

##### Medienübergreifende Effekte



Die Hauptkomponente im Rückstand (und zwar  $\text{CaF}_2$ ) und andere anorganische chemische Verunreinigungen wie Silizium, Radium und Phosphor werden deponiert.

#### Betriebsdaten

Keine detaillierten Daten übermittelt (siehe Abschnitt 6.4.3.2).

#### Anwendbarkeit

Anwendbar in Anlagen, die Phosphate für die Produktion von Futtermitteln nach dem Salzsäure-Verfahren herstellen.

#### Anlass für die Umsetzung

Die höchste Qualität der produzierten Phosphate zur Herstellung von Futtermitteln.

#### Beispielanlagen

Es wurden keine Daten übermittelt. Diese Technik wird jedoch in einigen Anlagen verwendet.

#### Referenzliteratur

[65, CEFIC-IFP, 2004], [93, CEFIC-CEEP, 2004].

### **6.4.4.2.5 Feste Rückstände – Schlamm aus der Abwasserreinigung**

#### Beschreibung

Werden Phosphate zur Herstellung von Futtermitteln mit einer hohen Qualität nach dem Salzsäure-Verfahren mit einem minimalen Gehalt an ungewünschten Elementen produziert, so werden eine Anzahl von Schwermetallen aus dem Phosphatgestein durch Extraktion, Kristallisation und Dekantierung ausgeschleust und schließlich ins Abwasser eingeleitet. Die Abwasserströme werden in verschiedenen Stufen gereinigt und in ein Gewässer eingeleitet. Sie enthalten insbesondere keinen Phosphor, da die Ausfällung des Dicalciumphosphates auf diesen Stoff optimiert wird.

Der Schlamm, der die schweren Elemente in einer konzentrierten, nicht auslaugbaren Form enthält, kann durch Filterpressen leicht entwässert werden. Da der Schlamm nicht wiederverwendet werden kann und nicht brennbar ist, ist eine sichere und umwelttechnisch verlässliche Deponierung in Übereinstimmung mit den neuen Bestimmungen der europäischen Richtlinie zur Abfallentsorgung möglich.

#### Erzielte Umweltvorteile

Abwässer aus der Produktion von Phosphaten zur Herstellung von Futtermitteln nach dem Salzsäure-Verfahren werden in verschiedenen Prozessschritten, gefolgt von einem physiko-chemischen Prozess, gereinigt, bevor sie in natürliche Gewässer eingeleitet werden. Dies gestattet eine Minderung der Schlammmenge, die einfach entwässert werden kann.

#### Medienübergreifende Effekte

Der Schlamm enthält schwere Elemente in konzentrierter, nicht auslaugbarer Form. Er wird entwässert und dann deponiert.

#### Betriebsdaten

Keine detaillierten Daten übermittelt (siehe Abschnitt 6.4.3.2).

#### Anwendbarkeit

Anwendbar in Anlagen, die Phosphate für die Produktion von Futtermitteln nach dem Salzsäure-Verfahren herstellen.

#### Anlass für die Umsetzung

Der Schutz der aquatischen Umwelt. Phosphate zur Herstellung von Futtermitteln mit der höchsten Qualität.

#### Beispielanlagen

Es wurden keine Daten übermittelt. Diese Technik wird jedoch in einigen Anlagen angewendet.

### Referenzliteratur

[65, CEFIC-IFP, 2004], [93, CEFIC-CEEP, 2004].

## 6.5 Beste verfügbare Technik für die Herstellung von anorganischen Phosphaten

Zum Verständnis dieses Kapitels und seines Inhalts wird der Leser auf das Vorwort dieses Merkblattes verwiesen und dort insbesondere auf den fünften Abschnitt: „Zum Verständnis und Gebrauch dieses Merkblattes“. Die Techniken und assoziierten Emissions- und/oder Verbrauchswerte oder Wertebereiche, die in diesem Kapitel dargestellt werden, wurden durch ein iteratives Vorgehen ermittelt, das die folgenden Schritte umfasste:

- Identifikation der wichtigsten Umweltthemen des Produktionsbereiches einschließlich:
  - Wie in Abschnitt 6.1 beschrieben, werden alle anorganischen Phosphate aus Phosphatgestein gewonnen. Je nach Art des Gesteins und Vorbehandlung (Reinigung) der in zwischengeschalteten Stufen eingesetzten Phosphorsäure sowie der gewünschten Qualität des Endproduktes ergeben sich unterschiedliche Umweltbelastungen und auch ganz unterschiedliche medienübergreifende Auswirkungen. Differenzierte Vergleiche sind nicht möglich, da Daten zur Reinigung flüssiger Phosphorsäure, die nicht in Prozessen zur Herstellung von Düngemitteln eingesetzt wird, nur in sehr beschränktem Umfang vorliegen (Diese Prozessstufe liegt außerhalb des Geltungsbereichs dieses Merkblattes – siehe Abbildung 6.1)
  - Bei STPP zur Herstellung von Waschmitteln unter Verwendung von Rohphosphorsäure sind im Wesentlichen zwei Umweltaspekte von Bedeutung: in der Nassstufe des Prozesses verbackener Gips und sonstige Verunreinigungen der verwendeten Ausgangsmaterialien und in der Trockenstufe die anfallenden Fluoremissionen, die  $P_2O_5$ -Aerosole und der STPP-Staub. Andere gasförmige Emissionen stammen hauptsächlich aus im Prozess verwendeten Brennstoffen
  - Bei STPP für die Herstellung von Nahrungsmitteln auf der Grundlage gereinigter Phosphorsäure für die Nassstufe, die nicht zur Herstellung von Düngemitteln vorgesehen ist, (oder die reine, thermisch gereinigte Phosphorsäure) gehen die wichtigsten Umweltauswirkungen von der vorgelagerten Nassstufe der Säurereinigung aus. Auch in der Trockenstufe des STPP-Prozesses sind vor allem Fluoremissionen sowie  $P_2O_5$ -Aerosole und Staub problematisch. Andere gasförmige Emissionen stammen hauptsächlich aus im Prozess verwendeten Brennstoffen
  - Bei der Produktion von Phosphaten zur Herstellung von Futtermitteln und deren Hauptrepräsentanten DCP variieren die Umweltauswirkungen je nach angewandtem Prozess. Im Phosphorsäure-Verfahren unter Verwendung gereinigter, und nicht für die Erzeugung von Düngemitteln vorgesehener Phosphorsäure gehen die wichtigsten Umweltauswirkungen von der der Säurereinigung vorgelagerten Nassstufe aus. Die wesentlichen Auswirkungen in der Trockenstufe des DCP-Prozesses bestehen in den Staubemissionen in die Umgebungsluft und im Phosphoreintrag in Gewässer. Beim Salzsäure-Prozess liegen die wesentlichen Probleme in den Staubemissionen sowie in den HCl-Emissionen in die Umgebungsluft, im Phosphoreintrag in Gewässer und in den entstehenden festen Abfällen (aus dem Phosphatgestein).
- Prüfung der relevantesten Techniken, um diese Hauptprobleme anzugehen
- Identifizierung des besten Leistungsstandes im Umweltschutz auf der Grundlage der verfügbaren Daten in der Europäischen Union und weltweit
- Prüfung der Bedingungen, unter denen dieser Leistungsstand erreicht wurde, wie Kosten, medienübergreifende Effekte und die hauptsächlichsten Beweggründe für die Anwendung der Technik
- Auswahl der Besten Verfügbaren Techniken (BVT) und der assoziierten Emissions- und/oder Verbrauchswerte für den Produktionssektor im Allgemeinen, entsprechend Artikel 2 (11) und Anhang IV der Richtlinie.

Bei jedem dieser Schritte sowie bei der Art und Weise, wie die Informationen hier dargestellt werden, spielte das durch das europäische IPPC-Büro und durch die befassete Technische Arbeitsgruppe (TAG) eingebrachte Expertenwissen eine Hauptrolle.

Auf der Basis dieser Bewertung werden in diesem Kapitel Techniken und soweit möglich Emissions- und Verbrauchswerte dargestellt, die sich mit der Anwendung der BVT verbinden. Sie werden für den gesamten Produktionssektor als angemessen betrachtet und geben in vielen Fällen die gegenwärtige Leistung von einigen Anlagen innerhalb des Sektors wieder. Soweit Emissions- und Verbrauchswerte als „assoziiert mit den Besten Verfügbaren Techniken“ vorgestellt werden, ist dies so zu verstehen, dass diese Werte den Leistungsstand im

Umweltschutz darstellen, der bei Anwendung der beschriebenen Techniken in diesem Produktionsbereich erwartet werden kann, unter Beachtung eines ausgewogenen Verhältnisses von Kosten und positiven Effekten, wie es die Definition der BVT einschließt. Sie sind jedoch weder Emissions- noch Verbrauchsgrenzwerte und sollten nicht als solche verstanden werden. In manchen Fällen mag es technisch machbar sein, bessere Emissions- und Verbrauchswerte zu erreichen, aber aufgrund der Kosten oder medienübergreifenden Erwägungen werden sie nicht für den gesamten Produktionsbereich als BVT betrachtet. Dagegen können solche Werte in spezifischeren Fällen vertretbar sein, wenn besondere Veranlassungen vorliegen.

Die mit den BVT verbundenen Emissions- und Verbrauchswerte müssen im Zusammenhang mit den gegebenenfalls angegebenen Referenzbedingungen gesehen werden (z. B. zeitliche Spanne der Mittelwertbildung).

Es muss zwischen dem oben beschriebenen Konzept der „BVT-assoziierten Werte“ und dem Terminus „erreichbarer Wert“ unterschieden werden, der an anderer Stelle in diesem Werk benutzt wird. Wenn ein Wert bei Anwendung einer bestimmten Technik oder Kombination von Techniken als „erreichbar“ bezeichnet wird, sollte dies so verstanden werden, dass zu erwarten ist, dass der Wert über einen längeren Zeitraum erreicht wird, wenn die besagten Techniken in einer gut gewarteten und gut betriebenen Anlage bzw. Prozess angewandt werden.

Soweit verfügbar, wurde die Beschreibung der Techniken im vorangegangenen Kapitel durch Angaben zu den Kosten ergänzt. Diese geben einen groben Anhaltspunkt für die Größenordnung der involvierten Kosten. Die konkreten Kosten für die Anwendung einer Technik hängen jedoch stark von der jeweiligen Situation ab, z. B. in Bezug auf Steuern, Abgaben und den technischen Gegebenheiten der betroffenen Anlage. Es ist nicht möglich, solche standortspezifischen Faktoren vollständig in diesem Werk zu berücksichtigen. Soweit keine Kostenangaben vorliegen, wird von den Erfahrungen mit den existierenden Anlagen auf die wirtschaftliche Tragbarkeit der Techniken geschlossen.

Es ist beabsichtigt, dass die allgemeinen BVT in diesem Kapitel einen Referenzpunkt bilden, an dem die aktuelle Leistung einer bestehenden Anlage oder die Planungen für eine neue Anlage gemessen wird. Auf diese Weise werden sie die Bestimmung von angemessenen „BVT-basierten“ Bedingungen für eine Anlage oder die Festlegung allgemein verbindlicher Regeln gemäß Artikel 9(8) unterstützen. Es ist vorhersehbar, dass neue Anlagen so ausgelegt werden können, dass sie die hier dargestellten allgemeinen BVT-Werte erreichen oder überbieten. Es ist ebenfalls anzunehmen, dass die bestehenden Anlagen in Abhängigkeit von der technischen und wirtschaftlichen Anwendbarkeit der Techniken im jeweiligen Einzelfall sich den allgemeinen BVT-Werten nähern oder sie übertreffen können.

Zwar geben die BVT-Merkblätter keine rechtlich bindenden Standards vor, sie liefern jedoch gemäß ihrer Bestimmung der Industrie, den Mitgliedstaaten und der Öffentlichkeit orientierende Informationen über die mit bestimmten angegebenen Techniken erreichbaren Verbrauchs- und Emissionswerte. Bei der Festlegung der angemessenen Grenzwerte ist es in jedem spezifischen Einzelfall erforderlich, die Zielsetzungen der IVU-Richtlinie und die lokalen Abwägungen in Betracht zu ziehen.

### **Für anorganische Phosphatanlagen in der EU-25 ist folgendes BVT:**

#### **6.5.1 STPP zur Herstellung von Waschmitteln basierend auf ‘roher’ Phosphorsäure**

1. Minimierung des Einsatzes von Rohstoffen, Energie und der Entsorgung von festen Abfällen am Standort der STPP-Produktion durch Abschluss einer (oder Erhalt einer) Langzeitvereinbarung mit den Lieferanten der ‘rohen’ Phosphorsäure über die Qualität der gelieferten Säure und durch regelmäßige Kontrolle der Säurekonzentration und des Gehaltes an Verunreinigungen in der Säure (siehe Abschnitte 6.1, 6.2.2, 6.2.3 und 6.2.4.1).

Ebenso wichtig ist die Qualität des Phosphatgesteins, wenn es direkt als Phosphatquelle eingesetzt wird.

2. Einhaltung des Verbrauchs der Hauptrohstoffe von maximal 580 – 605 kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Äquivalent und 570 – 600 kg NaOH-Äquivalent pro Tonne trockenes STPP-Produkt durch Optimierung der Vorbehandlung, Neutralisation und Reinigung von 'roher' Phosphorsäure (siehe Abschnitte 6.2.3 und 6.2.4.1).
3. Minderung der Gesamtmenge der festen Abfälle in Abhängigkeit von der Qualität der verwendeten 'rohen' Säure und den Qualitätsanforderungen des STPP-Endproduktes zur Herstellung von Waschmitteln (z. B. durch Sicherstellen der produzierten Gipsqualität und -form zur effektiven Verwertung) auf Werte von 100 – 230 kg an festen Abfällen pro Tonne des trockenen STPP-Produktes einschließlich des nicht zu verwertenden Gipses und anderer Verunreinigungen (siehe Abschnitte 6.2.3 und 6.2.4.1).
4. Minderung der Gesamtemissionen von Fluor, Phosphaten und Staub in die Luft auf unter 0,5 kg F/t trockenes STPP, 0,5 kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Äquivalent/t trockenes STPP (nasser Luftstrom) und 0,9 kg Staub/t trockenes STPP (trockener Luftstrom) durch Anwendung einer geeigneten Kombination von Vermeidungs- und Minderungstechniken (siehe Abschnitte 6.2.2, 6.2.3 und 6.2.4.2 bis 6.2.4.4). Der erreichte Emissionswert für Staub beträgt <20 mg/Nm<sup>3</sup> (trockene Luftströme) und für Fluor <3 mg F/Nm<sup>3</sup> (trockene Luftströme).
5. Minimierung des Gesamtverbrauchs an thermischer Energie auf Werte von 5 – 12 GJ pro Tonne trockenes STPP-Produkt in Abhängigkeit von der Konzentration der gelieferten 'rohen' Säure durch Kontrolle der Konzentration der gelieferten Säure, Optimierung des Prozesses und erweiterter Kontrolle des Betriebs (siehe Abschnitte 6.2.3 und 6.2.4.2 bis 6.2.4.3).

## **6.5.2 STPP-Produkte zur Herstellung von Nahrungsmitteln und Waschmitteln auf Basis gereinigter flüssiger Phosphorsäure**

1. Minderung der Umweltbelastung (insbesondere durch Eliminierung fester Abfälle aus dem Prozess und Minimierung des Energieverbrauchs) durch geeignete Auswahl entweder von gereinigter flüssiger Phosphorsäure, die nicht für die Produktion von Düngemitteln vorgesehen ist, oder thermisch gereinigter Phosphorsäure für die Produktion von Phosphaten zur Herstellung von Nahrungsmitteln (siehe Abschnitte 6.1 und 6.3.4.1).
2. Einhaltung des Verbrauchs der Hauptrohstoffe von maximal 581 – 588 kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Äquivalent und 545 – 550 kg NaOH-Äquivalent pro Tonne trockenes STPP zur Herstellung von Nahrungsmitteln durch Optimierung und Kontrolle der Prozessparameter (siehe Abschnitte 6.2.2.3, 6.2.3.6 und 6.2.4.1).
3. Minderung der Gesamtemissionen von Fluor, Phosphaten und Staub in Luft auf unter 0,3 kg F/t trockenes STPP, 0,5 kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Äquivalent/t trockenes STPP (nasser Luftstrom) und 0,9 kg Staub/t trockenes STPP (trockener Luftstrom) durch Anwendung einer geeigneten Kombination von Vermeidungs- und Minderungstechniken (siehe Abschnitte 6.2.2, 6.2.3 und 6.2.4.2 bis 6.2.4.4). Der erreichte Emissionswert für Staub beträgt <20 mg/Nm<sup>3</sup> (trockene Luftströme) und für Fluor <3 mg F/Nm<sup>3</sup> (trockene Luftströme).
4. Minimierung des Gesamtverbrauchs an thermischer Energie auf Werte von 4,8 – 8,3 GJ pro Tonne trockenes STPP-Produkt in Abhängigkeit von der Konzentration der verwendeten flüssigen Säure durch Kontrolle der Konzentration der gelieferten Säure und durch regelmäßige Optimierung des Prozesses (siehe Abschnitte 6.2.3, 6.2.4.2, 6.2.4.3, und 6.3.4.1).

## **6.5.3 Phosphate zur Herstellung von Futtermitteln – DCP-Produkte für Futtermittel**

### **6.5.3.1 Herstellung von Futtermittelphosphaten nach dem Phosphorsäure-Verfahren**

1. Minderung der Umweltbelastung (insbesondere durch Eliminierung fester Abfälle aus dem Prozess und Minimierung des Energieverbrauchs) durch Auswahl einer für die Produktion von

- Futtermittelphosphaten geeigneten und nicht für die Erzeugung von Düngemitteln vorgesehenen gereinigten, flüssigen Phosphorsäure (siehe Abschnitt 6.1).
2. Einhaltung des Verbrauchs der Hauptrohstoffe: gereinigte, zur Produktion von Futtermitteln geeignete Phosphorsäure und CaO (und/oder  $\text{CaCO}_3$ ) von maximal 0,4 – 0,5 t  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Äquivalent und 0,2 – 0,3 t Ca-Äquivalent pro Tonne 18 %igem DCP-Produkt durch Optimierung und Kontrolle der Prozessparameter (siehe Abschnitt 6.4.3.1).
  3. Minderung des Gehalts von Phosphaten im Abwasser auf 0 – 5 g P pro  $\text{m}^3$  Abwasser durch Rückgewinnung der bei Aufarbeitung und Reaktion ausgelaufene Flüssigkeiten sowie der Wiederverwendung von Wasser (siehe Abschnitte 6.4.3.1 und 6.4.4.1).
  4. Minderung der gesamten Staubemissionen im Abgas auf  $<20 \text{ mg/Nm}^3$  (trockene Luftströme) durch Verwendung einer geeigneten Kombination von Vermeidungs- und Entstaubungstechniken (siehe Abschnitte 6.4.3.1 und 6.4.4.1.2).
  5. Minimierung des Gesamtverbrauchs an Energie auf Werte von 40 – 350 kWh pro Tonne trockenes 18%iges DCP-Produkt für Futtermittel in Abhängigkeit von der Konzentration der verwendeten flüssigen Säure durch Kontrolle der Konzentration der gelieferten Säure und durch regelmäßige Optimierung des Prozesses (siehe Abschnitte 6.4.2.1.1 und 6.4.3.1).

### 6.5.3.2 Herstellung von Futtermittelphosphaten nach der Salzsäure-Route

1. Minderung der Umweltbelastung (insbesondere durch Verwertung der Abfall-Salzsäure) durch Herstellung von für die Produktion von Futtermittel geeignetem Dicalciumphosphat im Verbund mit Kaliumsulfat, wodurch sich der Verbrauch von Rohstoffen und Energie minimieren lässt (siehe Abschnitt 6.4.4.2.1).
2. Einhaltung des Verbrauchs der Hauptrohstoffe: Phosphatgestein, Salzsäure und CaO,  $\text{CaCO}_3$ , und/oder  $\text{Ca(OH)}_2$  von maximal: 1,30 – 1,50 t Phosphatgestein, 0,6 – 0,8 t 100 %iger HCl, und 0,125 – 0,290 t Ca pro Tonne 18 %igem DCP-Produkt durch Optimierung und Kontrolle der Prozessparameter (siehe Abschnitt 6.4.3.2).
3. Minderung des Gehalts von Phosphaten im Abwasser auf 1 – 8 g P pro  $\text{m}^3$  Abwasser durch eine prozess-integrierte Reinigung des Wassers, der Wiederverwendung des Wassers und durch Abwasserbehandlung (siehe Abschnitte 6.4.3.2, 6.4.4.2.3 und 6.4.4.2.5).
4. Minderung der gesamten Staubemissionen im Abgas aus dem Trocknungsprozess in Richtung der niedrigeren Werte von 10 – 50 mg Staub pro  $\text{Nm}^3$  des Abgases (trockene Luftströme) und aus den anderen Stufen in Richtung der niedrigeren Werte von 10 - 20  $\text{mg/Nm}^3$  (trockene Luftströme) durch Verwendung einer geeigneten Kombination von Vermeidungs- und Entstaubungstechniken (siehe Abschnitte 6.4.3.2 und 6.4.4.2.2).
5. Minderung der Emissionen von Chlorwasserstoff in Luft in Richtung der niedrigeren Werte von 10 – 30 mg HCl pro  $\text{Nm}^3$  Abgas durch Verwendung einer geeigneten Kombination von Vermeidungsmaßnahmen und Nasswäscher, wodurch auch die Geruchsemissionen reduziert werden können (siehe Abschnitte 6.4.3.2 und 6.4.4.2.2).
6. Minimierung der Entsorgung fester Abfälle aus dem Prozess auf 100 – 240 kg pro Tonne 18 %igem DCP-Produkt durch regelmäßige Kontrolle der Reinheit des im Prozess eingesetzten Phosphatgesteins (siehe Abschnitte 6.4.3.2 und 6.4.4.2.4).
7. Minimierung des Gesamtenergieverbrauchs auf Werte von 550 – 1150 kWh pro Tonne trockenem, für die Produktion von Futtermittel geeignetem 18 %igem DCP-Produkt durch Kontrolle der Betriebsparameter und durch Prozessoptimierung (siehe Abschnitte 6.4.2.2.1, 6.4.3.2 und 6.4.4.2.1).

## 7 SELECTED ILLUSTRATIVE LVIC-S INDUSTRY PRODUCTS

### 7.1 Aluminium fluoride

#### 7.1.1 General information

In addition to cryolite, aluminium fluoride ( $\text{AlF}_3$ ) is primarily used as a fluxing agent for the electrolysis of aluminium, but also in the glass industry and in the enamel industry for the production of white enamels. According to IFPA statistics [85, EIPPCB, 2004-2005], Table 7.1 shows estimated 2003 capacities for aluminium fluoride in kt per year:

World	North America	South America	Western Europe	Eastern Europe	Asia	Japan	Africa
630	169	15	112	105	189	?	40

**Table 7.1: Aluminium fluoride capacities in 2003 by region [85, EIPPCB, 2004-2005]**

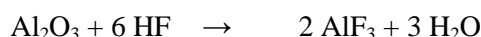
Within the EU/EEA region,  $\text{AlF}_3$  is produced in Italy, Norway, Spain and Sweden, and the total EU/EEA production amounted to 106765 tonnes in 2000 [68, Norwegian Pollution Control Authority, 2003].

Aluminium fluoride is essentially used in metal aluminium production to adjust the physical properties (e.g. the melting point) of the content of the aluminium electrolysis cells [6, CEFIC, 2002], refer also to the BREF on the Non Ferrous Metals Industries.

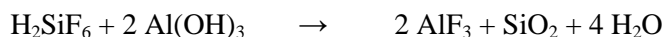
As the fluorine emissions to air of aluminium cells have been lowered very significantly in the last 30 years, the consumption of aluminium fluoride has decreased sharply (the specific consumption of cryolite  $\text{AlF}_3 \cdot 3 \text{NaF}$  was also reduced for the same reasons).

The following two main industrial processes are currently used for  $\text{AlF}_3$  production; the dry fluorspar process and the wet fluosilicic acid (FSA) process:

From the reaction of gaseous hydrogen fluoride on alumina according to the following reaction:



From the liquid phase reaction of by-product hexa-fluosilicic acid solutions (see the BREF on LVIC-AAF) with aluminium hydroxide according to the following reaction [6, CEFIC, 2002]:



The dry fluorspar process yields a high density (1.4 – 1.6 kg/l)  $\text{AlF}_3$  product, while the wet process yields a low density (0.7 – 0.8 kg/l) product. High density  $\text{AlF}_3$  is the preferred product for aluminium smelters using point feeders.

Based on the information from Sweden [85, EIPPCB, 2004-2005], in aluminium smelting the preferred density is the one equal to the density of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Both, low density and high density  $\text{AlF}_3$ , can be used in all types of feeding systems. The low density  $\text{AlF}_3$  product contains a higher content of  $\text{AlF}_3$  than the high density product, which has a higher content of impurities.

High density  $\text{AlF}_3$  production (dry fluorspar process) generates 2.4 tonnes of waste anhydrite per one tonne of  $\text{AlF}_3$ .

In turn, the wet FSA process (production of low density  $\text{AlF}_3$ ) generates 0.67 tonnes of by-product  $\text{SiO}_2$  and 0.26 tonnes of  $\text{CaF}_2$  per one tonne of  $\text{AlF}_3$  [85, EIPPCB, 2004-2005].

## 7.1.2 Industrial processes applied

### 7.1.2.1 Dry fluorspar process

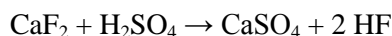
Although the wet FSA process becomes more and more important, the dry fluorspar process is the dominating process worldwide, counting for approximately 65 % of total  $\text{AlF}_3$  production. The main raw materials in the dry fluorspar process are fluorspar ( $\text{CaF}_2$ ), aluminium hydroxide ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) and sulphuric acid ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). The fluorspar comes originally from mines.

The two main steps of the process are:

- (1) the generation of gaseous HF from fluorspar and sulphuric acid
- (2) the production of  $\text{AlF}_3$  from gaseous HF and  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (activated to  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

#### 7.1.2.1.1 Generation of gaseous HF

Dried fluorspar and sulphuric acid (refer also to the BREF on LVIC-AAF) may be preheated to 120 – 150 °C and fed into a rotary kiln, often via a pre-reactor. In a pre-reactor the residence time is typically a few minutes, and the conversion rate is usually 30 – 50 %. The conversion is completed in a directly or indirectly heated rotary kiln where the temperature of the reactants is raised to 200 – 300 °C at the outlet end of the kiln. The residence time in the rotary kiln is typically 4 – 6 hours. The overall reaction can be described by the following equation:



The reaction is endothermic, so it requires a continuous input of heat for its completion. Oil or gas is usually used for the drying of fluorspar, the preheating of the reactants and the heating of the rotary kiln.

Some of the producers introduce the HF gas directly into the  $\text{AlF}_3$  reactor while some producers go via liquid HF, which is then evaporated. This latter process is often referred to as the wet HF process, and counts for approximately 18 % of the world production of  $\text{AlF}_3$ .

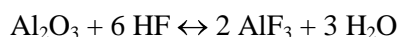
Synthetic anhydrite is removed from the rotary kiln outlet end as a waste product and either transported to a landfill or discharged as slurry to the sea. However, the anhydrite waste might also be further processed to obtain a saleable product. The anhydrite is then cooled down and traces of sulphuric acid are neutralised with lime before the product is ground to the required fineness.

Synthetic anhydrite has some important advantages over natural anhydrite, notably the fine crystal structure and the unchanging chemical composition. Synthetic anhydrite from  $\text{AlF}_3$  plants is used mainly for the construction of self levelling floors, as an additive to cement production and in the fertiliser industry.

The effluent gas from the rotary kiln contains 40 – 100 % HF and is passed through scrubbers to remove dust, elemental sulphur and other impurities before it is used to synthesise  $\text{AlF}_3$ .

#### 7.1.2.1.2 $\text{AlF}_3$ reaction

$\text{Al}(\text{OH})_3$  is transformed to  $\text{Al}_2\text{O}_3$  by heating it up to approximately 400 °C, and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  is then fed into a fluidised bed reactor where the reaction with gaseous HF takes place according to the following overall equation:





This reaction takes place in a single or multi-bed fluidised reactor. The reaction is exothermic, and external heat is needed only for start-up, to heat the reactor.

Depending on the HF recovery system, a yield of 94 – 98 % based on HF entering the aluminium fluoride reactor is achieved.

The flow sheet of aluminium fluoride production by the dry fluorspar process route is given in Figure 7.1.

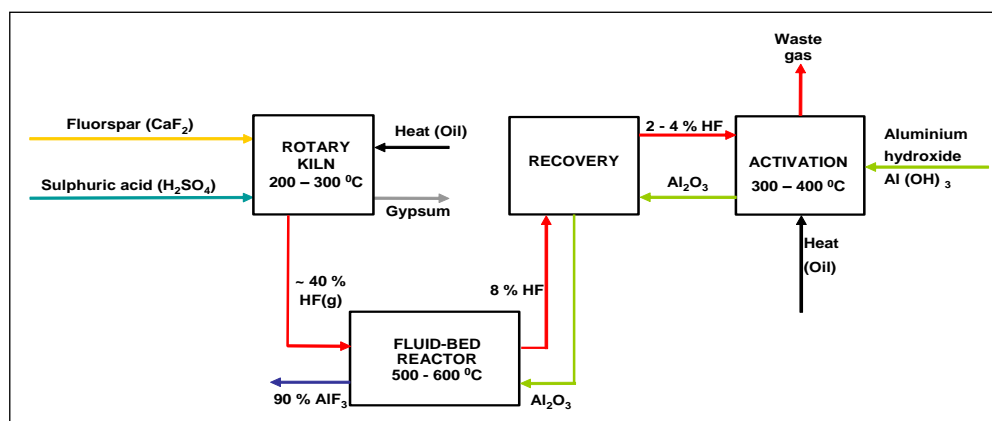


Figure 7.1: Flow sheet of aluminium fluoride production by the dry fluorspar process [68, Norwegian Pollution Control Authority, 2003]

#### 7.1.2.1.3 Abatement techniques

Effluent gases from the production of  $\text{AlF}_3$  are cleaned by passing the gas through cyclones (pretreatment for dust) and one or several wet scrubbers for the removal of HF, sulphur compounds and dust before being emitted to the atmosphere. The emissions of HF are reduced by >99 % in this type of treatment system.

Fabric filters are used to reduce dust emissions from the drying of fluorspar and from storage silos for raw materials (fluorspar, lime) and products ( $\text{AlF}_3$ , anhydrite).

The anhydrite waste can be recovered and further processed to obtain a saleable product, as described above. Landfilling of the remaining gypsum waste may be used, provided that the landfill is operated in compliance with the provisions of the EU Directive on the landfill of waste.

Disposal of anhydrite waste into a seawater recipient may be considered only in the case when a site-specific evaluation proves this to be environmentally acceptable and not in violation with requirements of the EU Water Framework Directive [68, Norwegian Pollution Control Authority, 2003].

#### 7.1.2.2 Wet FSA process

This process route accounts for about 17 % of the world production of  $\text{AlF}_3$ , but the importance of this process is still growing [85, EIPPCB, 2004-2005]. The main raw materials used are fluosilicic acid ( $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ), which is a fluorine source, and aluminium hydroxide ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ).

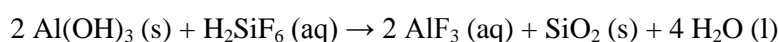
Fluosilicic acid (FSA) is mainly a by-product of the conversion of apatite (or phosphate rock) to phosphoric acid and phosphate fertilisers (see the BREF on LVIC-AAF), and is readily available in certain parts of the world.

World production of FSA was around 1650000 tonnes in 1998, and only a minor part of this is re-used today. FSA represents a potential pollution problem in phosphoric acid/phosphate fertiliser industries, and the utilisation for  $\text{AlF}_3$  production is, therefore, beneficial [68, Norwegian Pollution Control Authority, 2003].

The FSA process is divided into four main steps, namely: reaction, crystallisation, drying and calcination [85, EIPPCB, 2004-2005].

### 7.1.2.2.1 Reaction step

In the reaction step, fluorosilicic acid is heated and batched into a reactor together with aluminium hydroxide. The reaction is exothermic, thereby raising the temperature of the reacting mixture to approximately 100 °C. During the reaction, a precipitate of amorphous silica,  $\text{SiO}_2$ , and an aqueous solution of  $\text{AlF}_3$  are yielded. The overall reaction is:



The precipitated silica is removed from the aluminium fluoride solution by filtration.

### 7.1.2.2.2 Crystallisation

After separating the amorphous  $\text{SiO}_2$  from the liquid, the meta-stable  $\text{AlF}_3$  solution is transferred to crystallisers, where crystallisation to solid aluminium fluoride trihydrate,  $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , takes place. The resulting crystals of aluminium fluoride trihydrate are separated from the aqueous phase. The crystals hold approximately 5 – 10 % free moisture. The aqueous phase is pH adjusted with lime yielding a precipitate of calcium fluoride ( $\text{CaF}_2$ ), which is removed from the liquid.

### 7.1.2.2.3 Drying

After centrifuging, the crystals of  $\text{AlF}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  are fed to a drying step. When the solid material exits the drying step, it has a composition approximately equal to  $\text{AlF}_3 \cdot 0.15 \text{H}_2\text{O}$ .

### 7.1.2.2.4 Calcination

In order to remove the final fractions of crystal water, calcination is necessary. The material is fed to a calcination oven operating at a high temperature. The resulting product is a water-free  $\text{AlF}_3$ .

All effluent gases pass through bag filters for dust removal, before being scrubbed in absorption towers, this reducing the fluorine content of the gases to a minimum before they are discharged to the atmosphere. The liquid effluent from the process consists of scrubbing water, mother liquor and cleaning water. These streams are collected and neutralised with lime giving mainly calcium fluoride, which is either sent to deposit or commercialised.

### 7.1.3 Present consumption and emission levels

#### 7.1.3.1 Dry fluorspar process

Typical consumption levels for the dry fluorspar process are summarised in Table 7.2 [68, Norwegian Pollution Control Authority, 2003].

Raw material/ energy carrier	Typical specific consumption levels (per tonne $\text{AlF}_3$ produced)
$\text{CaF}_2$	1.54 t/t
$\text{H}_2\text{SO}_4$	1.85 t/t
$\text{Al}(\text{OH})_3$	1.03 t/t
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ <sup>(2)</sup>	0.03 t/t
Fuel, HF section <sup>(3)</sup>	(4.5 GJ/t)
Fuel, $\text{AlF}_3$ section <sup>(1)</sup>	21 GJ per start-up
Electricity	0.165 MWh/t
Steam	0.2 t/t
<sup>(1)</sup> Used only during start-up of reactor from cold conditions <sup>(2)</sup> Typical for the Norwegian plant. In fact, the consumption of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ depends on many factors <sup>(3)</sup> Typical for the Norwegian plant, where the HF unit is an integral part of the $\text{AlF}_3$ plant. The consumption of fuel depends on the 'battery limits' chosen for the $\text{AlF}_3$ plant and, for the comparison with the wet FSA process, this usage of fuel should not be taken into account. Refer also to the BREF on LVIC-AAF.	

**Table 7.2: Consumption of raw materials and energy carriers**  
[68, Norwegian Pollution Control Authority, 2003], [85, EIPPCB, 2004-2005]

An example of specific emissions to air from an  $\text{AlF}_3$  plant in Norway using the dry fluorspar process is given in Table 7.3.

Component	Specific emissions (per tonne $\text{AlF}_3$ produced)
$\text{SO}_2$ <sup>(1)</sup>	0.07 kg/t
$\text{NO}_x$ <sup>(1)</sup>	0.39 kg/t
$\text{CO}_2$ <sup>(1)</sup>	0.41 tonne/t
Fluoride <sup>(3)</sup>	0.01 kg/t
Dust <sup>(3)</sup>	0.05 kg/t
Hg <sup>(2)</sup>	0.08 g/t
<sup>(1)</sup> Typical for the Norwegian plant, where the HF unit is an integral part of the $\text{AlF}_3$ plant and where light oil is employed as a fuel. Lower emission values are relevant where natural gas is used. <sup>(2)</sup> Typical for the Norwegian plant, for which data are presented here. According to other sources (IFPA, Italy), there is no justification for any Hg emissions to air. <sup>(3)</sup> Only F and dust emissions are considered typical for the dry $\text{AlF}_3$ fluorspar process (IFPA, Italy).	

**Table 7.3: Emissions to air – dry fluorspar  $\text{AlF}_3$  production process (2001)**  
[68, Norwegian Pollution Control Authority, 2003], [85, EIPPCB, 2004-2005]

In turn, an example of specific emissions to water from an  $\text{AlF}_3$  plant in Norway using the dry fluorspar process is given in Table 7.4.

Component <sup>(2)</sup>	Specific discharges (per tonne $\text{AlF}_3$ produced)
Anhydrite	2.4 t/t <sup>(1)</sup>
$\text{SO}_2$	71.7 kg/t
Fluoride	5.1 kg/t
Hg	0.04 g/t
Pb	0.16 kg/t
Sulphuric acid	15.0 kg/t
<sup>(1)</sup> Part of the total amount was sold as a product. <sup>(2)</sup> Typical for the Norwegian plant, for which data are presented here – disposal route to the sea.	

**Table 7.4: Discharges to sea – dry fluorspar  $\text{AlF}_3$  production process (2001)**

[68, Norwegian Pollution Control Authority, 2003], [85, EIPPCB, 2004-2005]

It should be stressed, that for anhydrite the Norwegian  $\text{AlF}_3$  plant mainly uses the disposal route to the sea. This is an exception to a normal situation in which discharges from the typical  $\text{AlF}_3$  plant to water contain F, suspended solids and  $\text{SO}_4$ .

Due to the common water treatment typically applied at the site, as well as different absorption capacity of the reception media, it is not possible to determine exact values – refer to the BREF on CWW.

Alternative methods of disposal (re-use or landfill of anhydrite) should be evaluated, taking into consideration information on contaminants present in the sludge [85, EIPPCB, 2004-2005] – refer also to the BREF on LVIC-AAF.

### 7.1.3.2 Wet FSA process

Typical consumption levels for the wet fluorosilicic acid process are summarised in Table 7.5 below.

Raw material/ energy carrier	Typical specific consumption levels (per tonne $\text{AlF}_3$ produced)
Fluosilicic acid (as 100 % $\text{H}_2\text{SiF}_6$ )	1.2 t/t <sup>(1)</sup>
$\text{Al}(\text{OH})_3$	1.03 t/t <sup>(2)</sup>
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	0.09 t/t <sup>(3)</sup>
Fuel (LPG + natural gas)	1.37 MWh/t <sup>(4)(5)</sup>
Electricity	0.3365 MWh/t

<sup>(1)</sup> Based on the Polish data [79, BIPROKWAS, 1985-1995]  
<sup>(2)</sup> Consumption of  $\text{Al}(\text{OH})_3$  in the wet FSA process is quoted the same as in the dry fluorspar process.  
<sup>(3)</sup> Typical for the Swedish plant. In fact, the consumption of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  depends on many factors  
<sup>(4)</sup> Typical for the Swedish plant, where the fluorine content ( $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ) is supplied from outside of the  $\text{AlF}_3$  plant. The consumption of fuel depends on the 'battery limits' chosen for the  $\text{AlF}_3$  plant.  
<sup>(5)</sup> Steam generator heated with natural gas. Energy consumption for steam included in the fuel.

**Table 7.5: Consumption of raw material and energy in the wet FSA process**  
 [68, Norwegian Pollution Control Authority, 2003] [85, EIPPCB, 2004-2005]

Examples of specific emissions to air from an  $\text{AlF}_3$  plant in Sweden using the wet FSA process are given in Table 7.6 below.

Component	Specific emissions (per tonne $\text{AlF}_3$ produced)
$\text{NO}_x$ <sup>(1)</sup>	0.21 kg/t
$\text{CO}_2$ <sup>(1)</sup>	277 kg/t
Fluoride <sup>(2)</sup>	0.015 kg/t
Dust <sup>(2)</sup>	0.004 kg/t

<sup>(1)</sup> Typical for the Swedish plant based on the wet FSA process, where LPG and natural gas are used as fuels.  
<sup>(2)</sup> Typical for the Swedish  $\text{AlF}_3$  plant, for which data are presented here.

**Table 7.6: Emissions to air from  $\text{AlF}_3$  plant using the wet FSA process**  
 [68, Norwegian Pollution Control Authority, 2003] [85, EIPPCB, 2004-2005]

Specific emissions to water from an  $\text{AlF}_3$  plant in Sweden using the wet FSA process are given in Table 7.7 below.

Component <sup>(1)</sup>	Specific discharges (per tonne AlF <sub>3</sub> produced)
SO <sub>2</sub>	0.0048 kg/t
Fluoride	0.107 kg/t
Hg	0.62 mg/t
Pb	5.98 mg/t

<sup>(1)</sup> Typical for the Swedish AlF<sub>3</sub> plant, for which the data are presented here. It should be noted that both, by-produced synthetic silica (0.67 t SiO<sub>2</sub>/t AlF<sub>3</sub>) and calcium fluoride (0.26 t CaF<sub>2</sub>/t AlF<sub>3</sub>) are sold.

**Table 7.7: Emissions to water from AlF<sub>3</sub> plant using the wet FSA process [68, Norwegian Pollution Control Authority, 2003] [85, EIPPCB, 2004-2005]**

### 7.1.4 Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind

Dieses Kapitel beschreibt Techniken, bei denen im Allgemeinen davon auszugehen ist, dass sie - innerhalb des Rahmens dieses Dokuments - ein Potenzial besitzen, ein hohes Maß an Umweltschutz bei der Industrie zu erreichen. Dabei werden Managementsysteme, prozessintegrierte Techniken und End-of-pipe-Maßnahmen mit eingeschlossen. Bei der Suche nach optimalen Ergebnissen gibt es zwischen diesen drei dennoch eine bestimmte Schnittmenge. Es werden sowohl Verfahren zur Vermeidung, Überwachung, Minimierung und Recycling als auch zur Wiederverwendung von Stoffen und Energie berücksichtigt. Die Techniken zur Erreichung der Ziele der IVU-Richtlinie können einzeln oder in Kombination dargestellt werden. Anhang IV der Richtlinie zählt eine Reihe allgemeiner Überlegungen auf, die bei der Bestimmung der BVT in Betracht gezogen werden müssen. Bei den Techniken in diesem Kapitel wird auf jeweils ein oder mehrere dieser Überlegungen eingegangen.

Soweit möglich, wird zur Beschreibung der Techniken eine Standardstruktur benutzt. Dies ermöglicht einen Vergleich der Techniken und eine objektive Bewertung gegenüber der in der Richtlinie enthaltenen Definition der BVT. Dieses Kapitel beinhaltet keine abschließende Liste von Techniken. Andere vorhandene oder zu entwickelnde Techniken können innerhalb des Rahmens der BVT gleichwertig sein. Im Allgemeinen wird, wie in Tabelle 7.8 dargestellt, zur Beschreibung jeder Technik eine Standardstruktur benutzt:

Art der berücksichtigten Informationen	Art der enthaltenen Informationen
Beschreibung	Technische Beschreibung der Technik
Erzielte Umweltvorteile	Wichtigste im Zusammenhang mit der (Prozess- oder Minderungs-)Technik anzusprechende Umweltauswirkungen, einschließlich erzielter Emissionswerte und Wirkungsgrade. Nutzen der Technik für die Umwelt im Vergleich zu anderen.
Medienübergreifende Effekte	Jegliche Nebenwirkungen und Nachteile, die durch die Anwendung der Technik verursacht werden. Detaillierte Informationen über Umweltprobleme der Technik im Vergleich mit anderen.
Betriebsdaten	Betriebsdaten über Emissionen/Abfälle und Verbrauchswerte (Rohstoffe, Wasser und Energie). Andere nützliche Informationen darüber, wie die Technik betrieben, instandgehalten und überwacht werden kann, einschließlich Sicherheitsaspekten, Einschränkungen beim Betrieb der Technik, Produktqualität etc.
Anwendbarkeit	Abwägung der Faktoren, die mit der Anwendung und Nachrüstung der Technik verbunden sein können (z. B. Platzbedarf, prozessspezifische Aspekte).
Wirtschaftliche Aspekte	Informationen zu (Investitions- und Betriebs-)Kosten und möglichen Einsparungen (z. B. verringerter Rohstoffverbrauch, Abfallentsorgungskosten), auch bezogen auf das Leistungsvermögen der Technik.
Anlass für die Umsetzung	Gründe für die Anwendung der Technik (z. B. andere Gesetze, Verbesserung der Produktqualität).
Beispielanlagen	Hinweise auf Anlagen, bei denen der Einsatz der Technik

	berichtet wird
Referenzliteratur	Literatur mit genaueren Informationen zur Technik.

**Tabelle 7.8: Gliederung der Informationen der in diesem Kapitel beschriebenen Techniken**

Ebenfalls sei hier auf Abschnitt 8.9, verwiesen, welcher entscheidungsrelevante Informationen zu Umweltmanagementsystemen (UMS) bereitstellt. Diese Systeme sind Hilfsmittel für den Betreiber, die er nutzen kann, um die Auslegung, die Instandhaltung, den Betrieb und die Stilllegung von IVU-Anlagen systematisch nachweisbar zu steuern.

Allgemein angewandte Techniken der chemischen Industrie, die im BVT-Merkblatt zu Abwasser- und Abgasbehandlung/-management in der chemischen Industrie beschrieben sind, sind in diesem Kapitel nicht aufgeführt (es sei hingewiesen auf das BVT-Merkblatt CWW).

### 7.1.4.1 **AlF<sub>3</sub>-Herstellung nach dem Trockenverfahren aus Flussspat**

Die Aluminiumfluorid-Herstellung nach dem Trockenverfahren aus Flussspat ist die weltweit bestimmende Syntheseroute. In diesem Verfahren sind Flussspat, Schwefelsäure, Aluminiumhydroxid und Brennstoffe wie Heizöl oder Erdgas die Einsatzstoffe. Als Ergebnis des Prozesses erhält man Aluminiumfluorid, synthetisches Anhydrit und Abgas. Es wurden die folgenden drei Techniken ermittelt, die bei der Bestimmung von BVT bei der Herstellung von Aluminiumfluorid nach dem Trockenverfahren aus Flussspat zu berücksichtigen sind.

#### 7.1.4.1.1 **Einsatz von reinen Rohstoffen und Wiederverwertung von synthetischem Anhydrit**

##### Beschreibung

Spurenelemente wie Quecksilber und Blei sind in unterschiedlichen Konzentrationen im Rohstoff enthalten. Existieren Alternativen, so werden Rohstoffe mit geringen Mengen an Verunreinigungen eingesetzt, um ein hochwertiges AlF<sub>3</sub>-Produkt zu erhalten und die Wiederverwertung von synthetischem Anhydrit zu ermöglichen. Synthetisches Anhydrit wird aus dem Prozess als Abfall ausgeschleust. Allerdings kann es zu einem verkaufsfähigen Produkt aufgearbeitet werden. Dazu wird das Anhydrit abgekühlt und Spuren von Schwefelsäure mit Kalk neutralisiert, ehe es bis zur benötigten Feinheit gemahlen wird. Synthetisches Anhydrit hat einige wichtige Vorteile gegenüber natürlichem Anhydrit, insbesondere die feine Kristallstruktur und die konstante chemische Zusammensetzung. Synthetisches Anhydrit aus AlF<sub>3</sub>-Anlagen wird hauptsächlich für die Erstellung schwimmender Estriche, als Zuschlag in der Zementherstellung und in der Düngemittelindustrie verwendet.

Synthetisches Anhydrit ist der wesentliche Reststoff aus dem Trockenverfahren mit Flussspat. Die Umwandlung von synthetischem Anhydrit in ein verkaufsfähiges Produkt verbessert daher die Gesamtausbeute des Verfahrens und verringert den Anteil an Abfall, der ansonsten entsorgt werden muss.

Die Deponierung des Anhydrit-Abfalls kann in Betracht gezogen werden, wenn keine Möglichkeit für den Verkauf von synthetischem Anhydrit besteht und die Deponie in Übereinstimmung mit der EU-Deponierichtlinie betrieben wird.

Entsorgung des Gips-Abfalls ins Meer kann in Betracht gezogen werden, wenn keine Möglichkeit für den Verkauf von synthetischem Anhydrit besteht und eine standortspezifische Beurteilung zum Ergebnis kommt, dass es umweltverträglich ist und die Anforderungen der EU-Wasserrahmenrichtlinie nicht verletzt.

##### Erzielte Umweltvorteile

Zumindest teilweise Wiederverwertung und Verwendung von synthetischem Anhydrit, welches sonst deponiert oder als Schlamm im Meer entsorgt werden muss.

##### Medienübergreifende Effekte

Synthetisches Anhydrit aus der Herstellung von  $\text{AlF}_3$  steht in Marktkonkurrenz mit weißem Gips aus der Titandioxid-Herstellung und mit natürlichem Anhydrit.

#### Betriebsdaten

Bis zu 2,4 Tonnen synthetisches Anhydrit wird pro Tonne hergestelltem  $\text{AlF}_3$  gebildet (siehe Abschnitt 7.1.3.1 oben). Je reiner der Rohstoff für die Herstellung von  $\text{AlF}_3$ , umso besser ist die Qualität des synthetischen Anhydrits und umso besser sind die Chancen für den Verkauf.

#### Anwendbarkeit

Anwendbar in Anlagen, die  $\text{AlF}_3$  nach dem Trockenverfahren aus Flussspat herstellen.

#### Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

#### Anlass für die Umsetzung

Der Schutz der Umwelt durch die Minderung des Anteils des zu entsorgenden Abfalls.

#### Beispielanlagen

Die Technik wird teilweise in der norwegischen  $\text{AlF}_3$ -Fabrik angewandt (siehe Tabelle 7.4).

#### Referenzliteratur

[68, Norwegian Pollution Control Authority, 2003].

### **7.1.4.1.2      Energierückgewinnung aus den heißen Prozessgasen**

#### Beschreibung

Der Gebrauch von heißen Prozessgasen für Trocknungs- und Vorheizzwecke ist eine Methode, die für die Verminderung des gesamten und des spezifischen Energieverbrauchs in Betracht gezogen werden muss.

#### Erzielte Umweltvorteile

Für die Herstellung von  $\text{AlF}_3$  wird weniger Energie benötigt. Daraus ergibt sich ein geringerer Einsatz von Brennstoffen wie Heizöl oder Erdgas sowie die Minderung gasförmiger Emissionen aus der Verbrennung der Brennstoffe.

#### Medienübergreifende Effekte

Durch den Einsatz dieser Technik werden keine Nebeneffekte oder Nachteile verursacht.

#### Betriebsdaten

Es wurden keine ausführlichen Daten übermittelt.

Die folgenden Daten listen die ungefähren Temperaturbereiche der Gase in den Auslässen auf:

- Drehrohröfen,                      ca. 200 – 300 °C
- Aktivator,                              ca. 300 – 400 °C
- Wirbelschichtreaktor,              ca. 500 – 600 °C.

Die Temperaturunterschiede zwischen den heißen Prozessgasen und den Rohstoffen sind hoch genug, um die Energie aus den heißen Prozessgasen wiederzugewinnen und für die Trocknung von Flussspat und Vorheizung der Edukte einzusetzen.

#### Anwendbarkeit

Anwendbar in Anlagen, die  $\text{AlF}_3$  aus Flussspat im Trockenverfahren herstellen.

#### Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

### Anlass für die Umsetzung

Verbesserte Energieeffizienz des Verfahrens, Senkung der Herstellungskosten für die  $\text{AlF}_3$ -Produktion.

### Beispielanlagen

Diese Technik wird in der norwegischen  $\text{AlF}_3$ -Fabrik angewandt.

### Referenzliteratur

[68, Norwegian Pollution Control Authority, 2003].

#### **7.1.4.1.3 Verminderung der Abgase und des Staubes aus der Herstellung von $\text{AlF}_3$**

##### Beschreibung

Abgase aus der Herstellung von  $\text{AlF}_3$  nach dem Trockenverfahren aus Flussspat enthalten Fluoride und Schwefelverbindungen. Sie müssen vor der Emission in die Umgebungsluft ausgewaschen werden. Es kann notwendig sein, mehrere Waschstufen einzusetzen, um eine hinreichend geringe Konzentration im Abgas zu erreichen.

Die Abluft aus der Silolagerung der Rohstoffe und den Produkten aus den verschiedenen Trocknungsschritten können in Trockenfiltersystemen behandelt werden. Für einige Staubarten können mit gut ausgelegten, gut gewarteten und betriebenen Gewebefiltern Abgaskonzentrationen von 1 – 5  $\text{mg/Nm}^3$  erreicht werden.

Rohstoffe werden so gehandhabt und gelagert, dass Staubemissionen und der Eintrag in Wasser und Boden minimiert werden. Die Techniken, die in dem BVT-Merkblatt zur Lagerung gefährlicher Substanzen und staubender Güter beschrieben werden, sind in diesem Zusammenhang von Bedeutung.

##### Erzielte Umweltvorteile

Die Verminderung der Emissionen in die Luft. Siehe auch die in Tabelle 7.3 enthaltenen Daten.

##### Medienübergreifende Effekte

Es werden keine Nebeneffekte oder Nachteile durch die Anwendung dieser Technik hervorgerufen.

##### Betriebsdaten

Es wurden keine ausführlichen Daten übermittelt. Siehe Tabelle 7.3.

##### Anwendbarkeit

Anwendbar in Anlagen, welche  $\text{AlF}_3$  nach dem Trockenverfahren aus Flussspat herstellen.

##### Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

### Anlass für die Umsetzung

Der Schutz der Umwelt.

### Beispielanlagen

Diese Technik wird in der norwegischen  $\text{AlF}_3$ -Fabrik angewandt.

### Referenzliteratur

[68, Norwegian Pollution Control Authority, 2003].

#### **7.1.4.2 $\text{AlF}_3$ -Herstellung nach dem Nassverfahren aus Hexafluorokieselsäure**

Aluminiumfluorid-Herstellung nach dem Nassverfahren aus Hexafluorokieselsäure ist die zweite Herstellungsart für  $\text{AlF}_3$ . In diesem Verfahren sind die wesentlichen Ausgangsmaterialien Hexafluorokieselsäure und Aluminiumhydroxid. Man erhält Aluminiumfluorid als Hauptprodukt, rohen Quarz als Sekundärprodukt und Calciumfluorid als zweites Nebenprodukt.



Hexafluorokieselsäure (HFK) ist ein Nebenprodukt der Düngemittelindustrie und fällt üblicherweise in der chemischen Großindustrie an, die Phosphorsäure und/oder Phosphatdünger herstellt. HFK stellt in dieser Industrie ein Umweltproblem dar. Der Einsatz von HFK zur  $\text{AlF}_3$ -Herstellung ist daher vorteilhaft für die Umwelt.

Verschiedene Prozessvarianten und Betriebseinrichtungen für das HFK-Nassverfahren sind möglich. Das wesentliche Merkmal dieses Verfahrens ist der Einsatz von Hexafluorokieselsäure, die ansonsten neutralisiert und in das Abwassersystem entsorgt werden müsste. Prozessoptimierungen zielen üblicherweise auf die größtmögliche Verwertung der Nebenprodukte Rohquarz und Calciumfluorid zu verkaufsfähigen Produkten, da dies die Gesamtausbeute des Verfahrens erhöht und den Anfall von festen Abfällen zur Entsorgung aus dem Prozess verringert.

#### Erzielte Umweltvorteile

Zumindest Teilverwertung der Hexafluorokieselsäure; der Ausstoß von Fluorverbindungen ist für die Umwelt sehr schädlich.

#### Medienübergreifende Effekte

Außer dem Nebenprodukt Rohquarz wird während des Verfahrens ein Schlamm gebildet, der Calcium-, Aluminium- und Siliziumverbindungen aus den im Rohstoff enthaltenen Verunreinigungen enthält.

#### Betriebsdaten

Siehe Abschnitte 7.1.2.2 und 7.1.3.2 oben. Trocknung und Kalzinierung des  $\text{AlF}_3$ -Produktes sind verbunden mit dem Einsatz von Brennstoffen (Flüssiggas oder Erdgas). Um Fluor zu entfernen, muss das Abgas vor der Einleitung in die Umgebungsluft gewaschen werden.

Das Abwasser aus dem Prozess besteht aus Waschwässern, Mutterlaugen und Reinigungswässern. Diese Ströme werden gesammelt und mit Kalk neutralisiert, wobei sich hauptsächlich Calciumfluorid bildet, welches entweder deponiert oder verwertet wird.

#### Anwendbarkeit

Anwendbar in Anlagen, welche  $\text{AlF}_3$  nach dem Hexafluorokieselsäure-Nassverfahren herstellen.

#### Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

#### Anlass für die Umsetzung

Der Schutz der Umwelt durch die Minderung der Menge an Abfall-Hexafluorokieselsäure, die ins Abwasser entsorgt werden muss.

#### Beispielanlagen

$\text{AlF}_3$ -Anlage in Schweden nach dem Hexafluorokieselsäure-Nassverfahren. Es waren keine weiteren aktuellen Informationen erhältlich. In den 1980er Jahren war das Hexafluorokieselsäure-Nassverfahren ebenfalls in Polen, Rumänien, Tunesien und Japan in Betrieb.

#### Referenzliteratur

[68, Norwegian Pollution Control Authority, 2003], [79, BIPROK WAS, 1985-1995], [85, EIPPCB, 2004-2005], [48, W. Buchner et al, 1989].

### **7.1.5 Beste verfügbare Technik für die Herstellung von Aluminiumfluorid**

Zum Verständnis dieses Kapitels und seines Inhalts wird der Leser auf das Vorwort dieses Merkblattes verwiesen und dort insbesondere auf den fünften Abschnitt: „Zum Verständnis und Gebrauch dieses Merkblattes“. Die Techniken und assoziierten Emissions- und/oder Verbrauchswerte oder Wertebereiche, die in diesem Kapitel dargestellt werden, wurden durch ein iteratives Vorgehen ermittelt, das die folgenden Schritte umfasste:

- Identifikation der wichtigsten Umweltthemen des Produktionsbereiches
- Prüfung der relevantesten Techniken, um diese Hauptprobleme anzugehen
- Identifizierung des besten Leistungsstandes im Umweltschutz auf der Grundlage der verfügbaren Daten in der Europäischen Union und weltweit
- Prüfung der Bedingungen, unter denen dieser Leistungsstand erreicht wurde, wie Kosten, medienübergreifende Effekte und die hauptsächlichen Beweggründe für die Anwendung der Technik
- Auswahl der Besten Verfügbaren Techniken (BVT) und der assoziierten Emissions- und/oder Verbrauchswerte für den Produktionssektor im Allgemeinen, entsprechend Artikel 2 (11) und Anhang IV der Richtlinie.

Bei jedem dieser Schritte sowie bei der Art und Weise, wie die Informationen hier dargestellt werden, spielte das durch das europäische IPPC-Büro und durch die befassete Technische Arbeitsgruppe (TAG) eingebrachte Expertenwissen eine Hauptrolle.

Auf der Basis dieser Bewertung werden in diesem Kapitel Techniken und soweit möglich Emissions- und Verbrauchswerte dargestellt, die sich mit der Anwendung der BVT verbinden. Sie werden für den gesamten Produktionssektor als angemessen betrachtet und geben in vielen Fällen die gegenwärtige Leistung von einigen Anlagen innerhalb des Sektors wieder. Soweit Emissions- und Verbrauchswerte als „assoziiert mit den Besten Verfügbaren Techniken“ vorgestellt werden, ist dies so zu verstehen, dass diese Werte den Leistungsstand im Umweltschutz darstellen, der bei Anwendung der beschriebenen Techniken in diesem Produktionsbereich erwartet werden kann, unter Beachtung eines ausgewogenen Verhältnisses von Kosten und positiven Effekten, wie es die Definition der BVT einschließt. Sie sind jedoch weder Emissions- noch Verbrauchsgrenzwerte und sollten nicht als solche verstanden werden. In manchen Fällen mag es technisch machbar sein, bessere Emissions- und Verbrauchswerte zu erreichen, aber aufgrund der Kosten oder medienübergreifenden Erwägungen werden sie nicht für den gesamten Produktionsbereich als BVT betrachtet. Dagegen können solche Werte in spezifischeren Fällen vertretbar sein, wenn besondere Veranlassungen vorliegen.

Die mit den BVT verbundenen Emissions- und Verbrauchswerte müssen im Zusammenhang mit den gegebenenfalls angegebenen Referenzbedingungen gesehen werden (z. B. zeitliche Spanne der Mittelwertbildung).

Es muss zwischen dem oben beschriebenen Konzept der „BVT-assoziierten Werte“ und dem Terminus „erreichbarer Wert“ unterschieden werden, der an anderer Stelle in diesem Werk benutzt wird. Wenn ein Wert bei Anwendung einer bestimmten Technik oder Kombination von Techniken als „erreichbar“ bezeichnet wird, sollte dies so verstanden werden, dass zu erwarten ist, dass der Wert über einen längeren Zeitraum erreicht wird, wenn die besagten Techniken in einer gut gewarteten und gut betriebenen Anlage bzw. Prozess angewandt werden.

Soweit verfügbar, wurde die Beschreibung der Techniken im vorangegangenen Kapitel durch Angaben zu den Kosten ergänzt. Diese geben einen groben Anhaltspunkt für die Größenordnung der involvierten Kosten. Die konkreten Kosten für die Anwendung einer Technik hängen jedoch stark von der jeweiligen Situation ab, z. B. in Bezug auf Steuern, Abgaben und den technischen Gegebenheiten der betroffenen Anlage. Es ist nicht möglich, solche standortspezifischen Faktoren vollständig in diesem Werk zu berücksichtigen. Soweit keine Kostenangaben vorliegen, wird von den Erfahrungen mit den existierenden Anlagen auf die wirtschaftliche Tragbarkeit der Techniken geschlossen.

Es ist beabsichtigt, dass die allgemeinen BVT in diesem Kapitel einen Referenzpunkt bilden, an dem die aktuelle Leistung einer bestehenden Anlage oder die Planungen für eine neue Anlage gemessen wird. Auf diese Weise werden sie die Bestimmung von angemessenen „BVT-basierten“ Bedingungen für eine Anlage oder die Festlegung allgemein verbindlicher Regeln gemäß Artikel 9(8) unterstützen. Es ist vorhersehbar, dass neue Anlagen so ausgelegt werden können, dass sie die hier dargestellten allgemeinen BVT-Werte erreichen oder überbieten. Es ist ebenfalls anzunehmen, dass die bestehenden Anlagen in Abhängigkeit von der technischen und wirtschaftlichen Anwendbarkeit der Techniken im jeweiligen Einzelfall sich den allgemeinen BVT-Werten nähern oder sie übertreffen können.

Zwar geben die BVT-Merkblätter keine rechtlich bindenden Standards vor, sie liefern jedoch gemäß ihrer Bestimmung der Industrie, den Mitgliedstaaten und der Öffentlichkeit orientierende Informationen über die mit bestimmten angegebenen Techniken erreichbaren Verbrauchs- und Emissionswerte. Bei der Festlegung der angemessenen Grenzwerte ist es in jedem spezifischen Einzelfall erforderlich, die Zielsetzungen der IVU-Richtlinie und die lokalen Abwägungen in Betracht zu ziehen.

Aluminiumfluorid wird derzeit in der EU auf zwei verschiedenen Wegen hergestellt: nach dem Trockenverfahren aus Flussspat und nach dem Hexafluorokieselsäure-Nassverfahren.

Auch wenn das Trockenverfahren aus Flussspat immer noch vorherrschend ist, holt dennoch allmählich das Hexafluorokieselsäure-Nassverfahren in seiner Bedeutung auf, da Hexafluorokieselsäure als Nebenprodukt in der Düngemittelindustrie anfällt.

Da beide Verfahren jedoch unterschiedliche Rohstoffe nutzen und Produkte unterschiedlicher Dichte ergeben (beide Produkte haben kundenspezifische Angebots-/Nachfrage-Gleichgewichte), wurde keines der beiden Verfahren als BVT ausgewählt und Schlussfolgerungen für beide Wege werden nachfolgend dargestellt:

#### **Für die Herstellung von Aluminiumfluorid nach dem Trockenverfahren aus Flussspat ist BVT:**

1. Minderung der spezifischen Fluoremissionen in die Luft auf 0,01 kg F je Tonne hergestelltem  $\text{AlF}_3$  durch den Einsatz von einem oder einer Serie von Waschschritten für die effiziente Entfernung von HF aus dem Prozessabgas (siehe Abschnitte 7.1.3.1 und 7.1.4.1.3).
2. Begrenzung der spezifischen Gesamtstaubemissionen aus den verschiedenen Quellen auf 0,05 kg Staub je Tonne hergestelltem  $\text{AlF}_3$  durch einen geeigneten Verbund von Zyklonen, Nasswäschern und Gewebefiltern (siehe Abschnitte 7.1.3.1 und 7.1.4.1.3).
3. Energierückgewinnung aus den heißen Prozessabgasen des Wirbelschicht-Reaktors, des Aktivators und des Drehrohrofens und deren Verwendung zur Trocknung von Flussspat und zur Vorheizung der Edukte, um die Gesamtenergiebilanz des Prozesses zu verbessern (siehe Abschnitt 7.1.4.1.2).
4. Begrenzung der Einleitung von Fluorid in Wasser auf einen Wert kleiner 5 kg F je Tonne hergestelltem  $\text{AlF}_3$  durch Optimierung der Betriebsparameter und der Betriebskontrolle (siehe Abschnitt 7.1.3.1).
5. Minderung des zu entsorgenden festen Abfalls durch Maximierung der Verwertung von Abfall-Anhydrit und Aufarbeitung zum synthetischen Anhydrit-Nebenprodukt. Je reiner das Ausgangsmaterial für die Herstellung von  $\text{AlF}_3$  ist, umso besser ist die Qualität des synthetischen Anhydrits und umso besser sind die Chancen für dessen Verkauf (siehe Abschnitt 7.1.4.1.1).

#### **Für die Herstellung von Aluminiumfluorid nach dem Hexafluorokieselsäure-Nassverfahren ist BVT:**

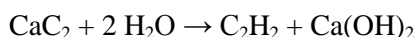
1. Minderung der spezifischen Fluoremissionen in die Luft auf 0,015 kg F je Tonne hergestelltem  $\text{AlF}_3$  durch den Einsatz eines Verbundes von Filtern und Absorptionstürmen für die effiziente Entfernung von Fluorverbindungen aus dem Prozessabgas (siehe Abschnitte 7.1.3.2 und 7.1.4.2).
2. Minderung der spezifischen Fluoridemissionen in das Abwasser auf 0,1 kg F je Tonne hergestelltem  $\text{AlF}_3$  durch Neutralisation der aus dem Prozess kommenden Abwasserströme mit Kalk (siehe Abschnitte 7.1.3.2 und 7.1.4.2).
3. Minderung des zu entsorgenden festen Abfalls durch Maximierung der Verwertung von rohem Quarz und Calciumfluorid zu verkaufsfähigen Nebenprodukten (siehe Abschnitte 7.1.4.2).

## 7.2 Calcium carbide

### 7.2.1 General information

#### 7.2.1.1 Introduction

Of all the carbides, calcium carbide [87, Ullmann's, 2001] is the most important industrially. It is still the basis of the acetylene welding-gas industry in the world where raw materials and energy are available and petroleum is in short supply, as well as the starting material for the products of declining acetylene chemistry:



The fertiliser cyanamide and derived products are still produced in the world to a limited extent. Calcium carbide is used for the desulphurisation of pig iron and steel, and in foundry technology, where it is mixed with other metal treatment additives.

The world production of calcium carbide has drastically decreased since the mid 1950s, due to the preferred use of petrochemical feedstock in the organic chemical industry (the substitution of acetylene by ethene). In 1982, the world production of  $\text{CaC}_2$  was only 6100 kt per year, and the largest producers with a total world share of over 50 % were China, Germany, Russia and Japan [48, W. Buchner et al, 1989].

The illustration of declining world calcium carbide production [87, Ullmann's, 2001] is given in Table 7.9.

Region	1962	1972	1982	1990
Western Europe	2540	1410	660	500
Eastern Europe	2200	3300	2600	1710
America	1400	710	470	570
Asia and Africa	1860	2080	2670	2080
<b>World production</b>	<b>8000</b>	<b>7500</b>	<b>6400</b>	<b>4860</b>

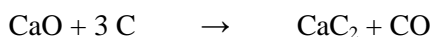
**Table 7.9: World calcium carbide production (kt per year)**  
[87, Ullmann's, 2001]

$\text{CaC}_2$  manufacture is very energy intensive (2800 to 3100 kWh/t) and, therefore, the electricity price is crucial for the economics of carbide production [48, W. Buchner et al, 1989].

Modern large electric furnaces, with power ratings of up to 70 MW, and carbon electrodes are completely closed so that the carbon monoxide by-product can be recovered. Development in recent years has been in the direction of reliable, medium-sized closed furnaces more suited to the market situation and available raw material [87, Ullmann's, 2001], [48, W. Buchner et al, 1989].

Calcium carbide remains a large volume chemical and, although production of acetylene as a building block for the manufacture of organic chemicals has declined, it is still used to produce acetylene for arc-cutting and welding; and finds applications in the desulphurisation of metals [6, CEFIC, 2002].

Calcium carbide is produced at a high temperature (1800 – 2100 °C) by the reaction of lime with carbon (coke, anthracite):



Since the purity requirements of raw materials are stringent, the feedstock are carefully selected for their low content of metal oxides (Si, Al, Mg, and Fe) which react and give further operating problems. Also, their particle size is adjusted to allow the reaction gas to cross the solid layer in the reactor evenly.

The reaction takes place in an electric furnace, fitted with carbon electrodes dipped deeply into the reaction mixture through the boring of which fines of coke and lime are injected. The rest of the coke and the lime are fed directly into the reaction zone.

A liquid mixture of calcium carbide (80 %) and lime (20 %) is extracted discontinuously from the furnace, the presence of excess lime allowing the mixture to be liquid at the operating temperature of 1800 – 2100 °C. The molten mixture is poured into a sort of foundry ladle where it solidifies as blocks and then cools down slowly.

The off-gas from the furnace is either filtered or scrubbed to remove entrained solids, before being sent to a fuel gas network or used as a process input. Excess off-gas is flared [6, CEFIC, 2002], [85, EIPPCB, 2004-2005].

The blocks of solidified calcium carbide are crushed, and the resulting products are separated by sieving, before being shipped, usually in drums or containers.

Emissions to air, once the reaction off-gas has been combusted, include small quantities of particulates, which the de-dusting system did not remove. Also dust emissions can be encountered during the storage, handling and preparation of feedstock. Emissions to water are when the off-gas is water scrubbed, and they are mainly contaminated by dissolved lime and particulates of coke and lime.

Emissions of solid wastes are not an important issue. However, energy consumption (electricity) is important [6, CEFIC, 2002].

### 7.2.1.2 Basic information on calcium carbide production

In the former EU-15, approx. 300000 tonnes calcium carbide ( $\text{CaC}_2$ ) are produced yearly [60, UBA-Austria, 2004]. After the production of calcium carbide in Norway was stopped, only four calcium carbide sites in the former EU-15 remain. Germany accounts for the largest share (120000 – 130000 tonnes per year), followed by Sweden, Austria and Spain (each around 35000 tonnes per year).

Poland, Slovakia and Slovenia are also reported to produce calcium carbide, however, no data on production capacity are available [85, EIPPCB, 2004-2005].

There are two main applications of calcium carbide in the EU: manufacture of acetylene and desulphurisation of pig iron, cast iron and steel. Acetylene is steadily used in the field of gas welding. The strict standards regarding the sulphur content in the production of steel have led to an increasing importance of the application of calcium carbide [60, UBA-Austria, 2004].

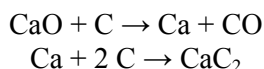
## 7.2.2 Industrial processes used

For the production of calcium carbide, a carbonaceous component and a lime-bearing component are needed. Available carbonaceous materials are coke from bituminous coal or lignite, anthracite, petroleum coke and charcoal. The coke must be dried below 2 % moisture content; the ash content must be below 15 %. For closed furnaces, a grain size of 3 – 25 mm is used.

The lime containing component of the raw material mixture is predominantly quicklime. For closed furnaces the magnesium content should be below 2 % and the grain size should be between 6 and 50 mm. The lime is usually burned in lime kilns to be as soft as possible and to reduce the  $\text{CO}_2$  content to less than 2 % [60, UBA-Austria, 2004].

The principal impurities in the raw materials are iron oxides, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO and compounds of nitrogen, sulphur and phosphorus which cause undesirable side reactions and waste of energy.

In all industrial processes, the raw material mixture is heated to 1800 – 2100 °C. The reaction takes place in two steps:



All the calcium carbide produced today is manufactured by melting the carbonaceous material with CaO in an electrothermic furnace. All modern carbide furnaces are now three-phase furnaces where the electrodes are arranged symmetrically around the centre. Well designed circular furnaces have the advantage that high power factors can be achieved. The calcium carbide produced this way is in a liquid state and is then tapped from the bottom of the furnace.

Modern furnaces are closed in order to collect the produced dust-laden furnace gas. The two main components of a closed furnace are the hearth and the electrodes. The hearth usually consists of a welded steel outer casing. The base of the hearth is lined with carbon blocks and rammed carbon; the side walls are lined with refractory bricks or rammed refractory material. Furnaces are equipped with hollow Söderberg electrodes where lime and coke fines are introduced directly into the molten region through a central pipe by a carrier gas (CO or N<sub>2</sub>).

To tap off the calcium carbide, the furnace is opened mechanically or by burning a tapping hole with an electric arc. The tapping electrode is a 10 – 12 cm thick baked electrode. Modern tapping machines, equipped with a hydraulic manipulator, can carry out all tapping operations, thus reducing tapping personnel.

In order to cool the tapped calcium carbide, most carbide plants use the block casting method. Here, the liquid calcium carbide is tapped off into a ladle or a cast-iron crucible and solidifies to a block. After cooling to approx. 400 °C, the block is crushed usually to <100 mm. Then the desired size grading is obtained by sieving, further crushing or milling. Magnetic separators installed in the size reduction process remove all magnetic impurities.

Figure 7.2 shows the flow sheet of a typical calcium carbide production process. Two options of furnace gas cleaning (dry and wet de-dusting systems) are illustrated in the flow sheet. For specific applications of the furnace gas, an additional waste gas treatment may be necessary.

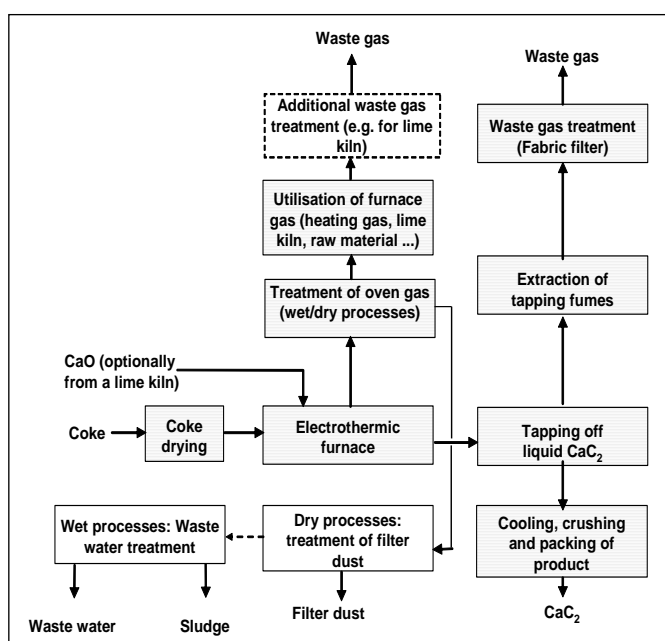


Figure 7.2: Flow sheet of a typical calcium carbide production process

[60, UBA-Austria, 2004]

The end-product is a technical-grade calcium carbide of about 80 %  $\text{CaC}_2$  content, with calcium oxide the leftover, and mainly  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  as impurities from raw materials. The calcium carbide product is stored in airtight containers.

## 7.2.3 Present consumption and emission levels

### 7.2.3.1 Emissions to air

The main emissions from the production of  $\text{CaC}_2$  are dust,  $\text{CO}_2$  and  $\text{NO}_x$  mainly from the combustion of the CO rich furnace gas. In case a lime kiln is operated at the same site, emissions of  $\text{CO}_2$  from calcination are then also relevant.

The CO furnace gas is a by-product of calcium carbide production. Some carbide producers in the world have developed additional chemical processes to use both products as efficiently as possible. For example, CO gas is an important raw material in the manufacturing of dicyandiamide or cyanamide, as there do not appear to be any CO gas emissions during such an integrated production process.

Emissions of dust can be encountered at various stages over the whole production process. The main source of dust emissions is the dust-laden furnace gas. Depending on the dedusting system, dust emissions from the use of furnace gas are between <5 and  $15 \text{ mg/Nm}^3$ . Diffuse emissions arising from the tapping of liquid  $\text{CaC}_2$  can be reduced by a fume extraction system and waste gas treatment to a large extent.

Further dust emission sources are from the handling of raw materials, tapping off liquid calcium carbide in the furnace and post-processing the produced calcium carbide until it is stored. Emission sources and data on typical dust emissions from the Austrian plant at different process stages are presented in Table 7.10.

Emission source	Abatement technology	Concentration ( $\text{mg/Nm}^3$ )	Emission factor (g dust/t $\text{CaC}_2$ )
Tapping off liquid $\text{CaC}_2$	Fume extraction and fabric filter	2	9.0
	(With wet scrubber treatment of tapping fumes)		(76)
Coke drying	Fabric filter	5	5.8
Dedusting of raw materials	Fabric filter	3	16.2
Calcium carbide storage	Fabric filter	5	1.6
Wagon tilting plant	Fabric filter	1	0.8
Crushing of $\text{CaC}_2$	Fabric filter	1	1
<b><math>\text{CaC}_2</math> production without use of furnace gas</b>			<b>49</b>
Usage of furnace gas (e.g. lime kiln)	Venturi scrubber	15	<b>80.9</b>

**Table 7.10: Emission sources and typical dust emissions from the production of calcium carbide [60, UBA-Austria, 2004]**

Notes regarding emission levels in  $\text{CaC}_2$  production in Ruše, Slovenia:

1. A dust content in furnace and tapping gas after the dedusting process is <110 g/t  $\text{CaC}_2$  and <3  $\text{mg/Nm}^3$  respectively (common dedusting system for tapping and furnace gas).

2. A final dust content by crushing and packing of  $\text{CaC}_2$  (in drums and containers) is  $<30 \text{ g/t CaC}_2$  and  $<1 \text{ mg/Nm}^3$  respectively (dust content being dependent on the method of block crushing).

### 7.2.3.2 Emissions to water

One primary usage of water is for the indirect cooling of the furnace and other devices. In this case, water does not get contaminated.

Waste water arises when applying wet dedusting systems. In a plant in Landeck, Austria about  $28 - 32 \text{ m}^3/\text{t CaC}_2$  of waste water originates from the wet gas purification system.

Waste water contains cyanides, which have to be removed by chemical treatment, such as oxidation with  $\text{Cl}_2$  or  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Relevant waste water parameters (treatment with  $\text{Cl}_2$ ) from the Donauchemie 2003 data are presented in Table 7.11.

Parameter	Emission values *	Limit values for discharge into running water **
Total CN	0.4 mg/l	1.0 mg/l
Free $\text{Cl}_2$	0.12 mg/l	0.2 mg/l
Sulphite	0.4 mg/l	1.0 mg/l
<b>Filterable substances</b>	30 mg/l	50 mg/l
* Internal measurements, average for year 2003.		
** For existing discharge of waste water limit values have to be met from 2008 onwards		

**Table 7.11: Waste water emissions from the production of calcium carbide in Austria [60, UBA-Austria, 2004]**

### 7.2.3.3 Solid wastes

Waste arises from unburned furnace granulate material and from furnace gas cleaning, in the case of applying the wet treatment option. In the wet process for furnace gas cleaning, sludge is produced in the course of the waste water treatment. In the Austrian reference plant, about 1000 tonnes of sludge are produced per year from which around 200 tonnes per year can be recycled back into the production process. The remainder has to be disposed of. Waste on this reference plant consists of 15 % C and 5 – 25 % CaO. The remainder is made up of MgO,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  and  $\text{CO}_2$ . Dust from the filter of dry dedusting systems has a typical composition of 35 - 40 % CaO, 15 – 25 % MgO, 8 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ , 7 %  $\text{SiO}_2$ , 10 %  $\text{CO}_2$  and 9 % C. At a German site, unburned furnace granulate material from the production of calcium carbide is partly used in the brickyard. In this case, the deposited waste could be reduced from approx.  $6000 \text{ m}^3$  per year to approx.  $1500 \text{ m}^3$  per year.

### 7.2.3.4 Raw materials and energy

A modern large furnace without hollow electrodes requires 950 kg lime (94 % CaO), 550 kg coke (dry, 10 % ash), 20 kg electrode material, and 3000 – 3300 kWh electricity per tonne of calcium carbide [87, Ullmann's, 2001]. At the example plant in Landeck, Austria 930 kg lime and 3200 kWh electricity per tonne of calcium carbide are required. Necessary amounts of coke and electrode material are the same as that stated above.



## 7.2.4 Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind

**Einleitung: Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind – s. Abschnitt 7.1.4**

Wenn man die Herstellungsverfahren in Europa für  $\text{CaC}_2$  betrachtet, findet man die folgenden Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind [60, UBA-Austria, 2004]:

- vollständige Sammlung der Ofengase wie zum Beispiel bei einem geschlossenen elektrothermischen Ofen
- Behandlung der Ofengase mit Trockenverfahren einschließlich der Beseitigung von CN aus dem Filterstaub oder mit Nassverfahren einschließlich einer Abwasserbehandlung für die Beseitigung von CN.
- Verwertung der Ofengase (zum Beispiel für Energiezwecke)
- Sammlung und Behandlung der Rauchgase aus den Abstichen
- Abluftbehandlung zur Staubentfernung aus anderen Emissionsquellen (z. B. Kokstrocknung, Produktaufschluss).

Diese werden Einzelnen unten in den Abschnitten 7.2.4.1 bis 7.2.4.7 dargestellt.

### 7.2.4.1 Vollständige Erfassung der Ofengase

#### Beschreibung

CO als Ofengas ist ein Nebenprodukt der Calciumcarbid-Herstellung in Anlagen mit geschlossenen Dreiphasenöfen, die eine vollständige Erfassung der Ofengase erlauben. In der EU sind die Öfen entweder geschlossen (z. B. Österreich, Deutschland), halb überdeckt (z. B. Schweden) oder von offener Art (z. B. Spanien, Slowenien). Die Entwicklung der letzten Jahre geht in Richtung betriebssicherer, mittelgroßer geschlossener Öfen, die besser an die Marktsituation und die verfügbaren Rohstoffe angepasst sind.

#### Erzielte Umweltvorteile

Moderne Elektroöfen sind vollständig geschlossen, so dass das staubbeladene Ofengas, welches Kohlenmonoxid als Nebenprodukt enthält, erfasst, gereinigt und verwertet werden kann (siehe Abschnitt 7.2.4.5), anstatt abgefackelt zu werden.

#### Medienübergreifende Effekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

#### Betriebsdaten

Wie in Abschnitt 7.2.3. Es sei angemerkt, dass in den Fällen, in denen ein offener Ofentyp eingesetzt wird, CO nicht erfasst werden kann und es daher auch kein nutzbares Nebenprodukt der Calciumcarbid-Herstellung ist. Allerdings gibt es andere Vorteile dieser Verfahren, wie etwa die Möglichkeit, auf eine breitere Palette an Rohstoffen zurückgreifen zu können und eine sehr hohe Flexibilität des Verfahrens.

#### Anwendbarkeit

Anwendbar bei Anlagen zur Herstellung von Calciumcarbid.

#### Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

#### Anlass für die Umsetzung

Der Schutz der Umwelt und die Nutzung der in den Ofengasen enthaltenen Energie.

### Beispielanlagen

Calciumcarbid-Anlagen in Landeck, Österreich (geschlossener Ofen), Trostberg, Deutschland (geschlossener Ofen) und Ruše, Slowenien (offener Ofen).

### Referenzliteratur

[60, UBA-Austria, 2004], [87, Ullmann's, 2001], [85, EIPPCB, 2004-2005], [48, W. Buchner et al, 1989], [6, CEFIC, 2002].

### **7.2.4.2 Trocken-Entstaubungssystem zur Ofengasreinigung**

#### Beschreibung

Beim trockenen Entstaubungsverfahren wird das Ofengas z. B. durch selbstreinigende Filterkerzen aus Keramikfasern gefiltert. Deren Oberfläche wird nach Betrieb durch Jet-Pulse von vorgereinigtem Gas oder Stickstoff gereinigt (*Druckimpulsabreinigung*) Ein Staubgehalt von  $<1\text{mg}/\text{Nm}^3$  kann erreicht werden. Zuletzt wird das heiße Ofengas in einem Wärmetauscher abgekühlt.

Es sei angemerkt, dass in den Fällen, in denen der offene Ofentyp Anwendung findet, der Staubgehalt  $<3\text{mg}/\text{Nm}^3$  beträgt. Allerdings muss eine beträchtliche Verdünnung der Abgase berücksichtigt werden.

#### Erzielte Umweltvorteile

Das staubbeladene Ofengas, das Kohlenmonoxid als Nebenprodukt enthält, wird gefiltert und kann dann verwertet werden (siehe Abschnitt 7.2.4.5).

#### Medienübergreifende Effekte

Die Entsorgung des Staubes ist wegen des Gehalts an löslichen Cyaniden ein Problem. Filtrerrückstände müssen kalziniert werden, um die Cyanide zu zerstören.

#### Betriebsdaten

Wie in Abschnitt 7.2.3 oben.

#### Anwendbarkeit

Anwendbar bei Anlagen zur Herstellung von Calciumcarbid.

#### Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

#### Anlass für die Umsetzung

Der Schutz der Umwelt und die Nutzung der in den Ofengasen enthaltenen Energie.

### Beispielanlagen

Die Calciumcarbid-Anlagen in Landeck, Österreich (geschlossener Ofen) und in Ruše, Slowenien (offener Ofen).

### Referenzliteratur

[60, UBA-Austria, 2004], [87, Ullmann's, 2001], [85, EIPPCB, 2004-2005].

### **7.2.4.3 Nass-Entstaubungssysteme zur Ofengasreinigung**

#### Beschreibung

Im Nassverfahren wird das Gas durch mehrere Waschtürme geleitet und mit Kreislaufwasser besprüht. Im letzten Schritt verringern Theisen-Wäscher (Desintegrator-Gaswäscher) den Staubgehalt auf annähernd  $5\text{mg}/\text{Nm}^3$ .

In Landeck, Österreich wird das Nassverfahren für die Abgasreinigung angewandt. In einem zweistufigen Waschturm wird das kohlenmonoxidreiche Gas gereinigt, ehe es als Brennstoff in einen Kalkbrennofen eingebracht wird. Das Rauchgas dieses nachgeschalteten Kalkbrennofens wird dann mit einem Venturi-Wäscher gereinigt.

#### Erzielte Umweltvorteile

Das staubbeladene, Kohlenmonoxid enthaltende Ofengas wird gewaschen. Entstaubtes Gas wird verwertet (siehe Abschnitt 7.2.4.5).

#### Medienübergreifende Effekte

Bei Anwendung des Nassverfahrens für die Gasreinigung benötigt man eine zusätzliche Abwasserbehandlung, um die in den staubbeladenen Ofengasen enthaltenen Cyanide zu entfernen.

#### Betriebsdaten

Wie in Abschnitt 7.2.3 oben.

#### Anwendbarkeit

Anwendbar bei Anlagen zur Herstellung von Calciumcarbid.

#### Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

#### Anlass für die Umsetzung

Der Schutz der Umwelt und die Nutzung der in den Ofengasen enthaltenen Energie.

#### Beispielanlagen

Die Calciumcarbid-Anlage in Landeck, Österreich.

#### Referenzliteratur

[60, UBA-Austria, 2004], [87, Ullmann's, 2001].

### **7.2.4.4 Abwasserbehandlung (für das Nassverfahren)**

#### Beschreibung

Waschwässer aus der nassen Ofengasbehandlung (siehe Abschnitt 7.2.4.3 oben) enthalten Cyanide, die durch chemische Behandlung zerstört werden müssen. In einem Absetzbecken wird der Schlamm abgetrennt, ausgewaschen (Minderung von Mg), erst in einer Filterpresse mechanisch und anschließend thermisch in einem Trockner entwässert. Er kann teilweise wieder durch die Hohlelektrode eingespritzt werden, allerdings verursacht Magnesium Verdampfungsprobleme und Krustenbildung. In Landeck, Österreich wird der verbleibende, entwässerte Klärschlamm deponiert. Ferner wird berichtet, dass Cyanide im Schlamm als Eisenkomplex gefällt werden und der Schlamm in Eindickern (z. B. Hydrozyklonen) abgetrennt wird. In Landeck, Österreich, beinhaltet die Abwasserbehandlung eine chemische Reinigung durch Zugabe von  $\text{Cl}_2$  zur Zerstörung der Cyanide. Chlordosierung und -überwachung erfolgt mit einer Redox-Elektrode entsprechend der Cyanid-Konzentration. Der Schlamm wird weiter behandelt und teilweise wie oben beschrieben, wieder eingesetzt (bis zu 20 %).

#### Erzielte Umweltvorteile

Waschwässer aus der nassen Ofengasbehandlung enthalten Cyanide, welche durch chemische Umsetzung zerstört werden. Damit verringert sich die Umweltbelastung durch die Calciumcarbid-Herstellung.

#### Medienübergreifende Effekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

#### Betriebsdaten

Es wurden, abgesehen von den in Abschnitt 7.2.3 oben aufgeführten Informationen keine anderen Daten übermittelt

### Anwendbarkeit

Anwendbar nur bei den Anlagen zur Herstellung von Calciumcarbid, die Nass-Entstaubungssysteme zur Ofengasreinigung nutzen.

### Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

### Anlass für die Umsetzung

Der Schutz der aquatischen Umwelt.

### Beispielanlagen

Die Calciumcarbid-Anlage in Landeck, Österreich.

### Referenzliteratur

[60, UBA-Austria, 2004], [87, Ullmann's, 2001].

## **7.2.4.5 Verwertung des Ofengases**

### Beschreibung

Das Ofengas hat eine typische Zusammensetzung von 80 – 90 % CO, 1 % CH<sub>4</sub>, 6 – 15 % H<sub>2</sub>, 2 – 7 % N<sub>2</sub> und 0,5 – 3 % CO<sub>2</sub>, abhängig von den Kenndaten des Rohstoffs. Das kohlenmonoxidreiche Ofengas wird üblicherweise nach der Reinigung als Brennstoff verwertet – siehe Abschnitt 7.2.4.3. Überschüssiges kohlenmonoxidreiches Gas wird abgefackelt. Es sind verschiedene Anwendungen für die Verwertung des Ofengases bekannt. In Landeck, Österreich wird das gereinigte Ofengas in einem Kalkbrennofen eingesetzt.

In Trostberg, Deutschland, gibt man das gereinigte und verdichtete Ofengas an einen benachbarten Industriestandort ab, wo es als Prozessheizgas und als Rohstoff verwendet wird.

### Erzielte Umweltvorteile

Das staubbeladene, Kohlenmonoxid enthaltende Ofengas wird entstaubt und verwertet, anstatt abgefackelt zu werden.

### Medienübergreifende Effekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

### Betriebsdaten

Es wurden keine ausführlichen Daten übermittelt. Siehe Abschnitt 7.2.3 oben.

### Anwendbarkeit

Anwendbar bei den Anlagen zur Herstellung von Calciumcarbid, die mit anderen nachgeschalteten Anlagen verbunden sind, wo das gereinigte Ofengas verwertet werden kann oder aber die an ein Heizgasnetzwerk angeschlossen sind.

### Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

### Anlass für die Umsetzung

Der Schutz der Umwelt und die Nutzung der in den Ofengasen enthaltenen Energie.

### Beispielanlagen

Die Calciumcarbid-Anlagen in Landeck, Österreich und in Trostberg, Deutschland.

### Referenzliteratur

[60, UBA-Austria, 2004], [6, CEFIC, 2002].

#### 7.2.4.6 Erfassung und Behandlung der Rauchgase aus dem Abstich

##### Beschreibung

Rauchabzugseinrichtungen werden üblicherweise zur Entfernung der Rauchgase aus dem Abstich gebraucht. Zur Emissionsminderung werden Gewebefilter eingesetzt. Bei der Beispielanlage in Landeck werden die Staubemissionen aus den Abstichen durch den Einbau eines trockenen Rauchgas-Behandlungssystems von ca. 76 g/t  $\text{CaC}_2$  auf ca. 9 g/t  $\text{CaC}_2$  gemindert.

##### Erzielte Umweltvorteile

Die Entfernung der Rauchgase aus den Abstichen ergibt eine wesentliche Minderung der Calciumcarbid-Staubemissionen aus den Abstichvorgängen.

##### Medienübergreifende Effekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

##### Betriebsdaten

Siehe Abschnitt 7.2.3 oben.

##### Anwendbarkeit

Anwendbar bei Anlagen zur Herstellung von Calciumcarbid.

##### Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

##### Anlass für die Umsetzung

Der Schutz der Umwelt.

##### Beispielanlagen

Die Calciumcarbid-Anlage in Landeck, Österreich.

##### Referenzliteratur

[60, UBA-Austria, 2004].

#### 7.2.4.7 Abgasbehandlung für andere Emissionsquellen

##### Beschreibung

Für die Minderung des Staubes aus anderen Arbeitsgängen der Herstellung (Waggonkippanlage, Brecher, Kokstrocknung, Rohstoffentstaubung, Calciumcarbid-Lagerung, Rückführung der Klärschlämme) finden Gewebefilter Anwendung.

##### Erzielte Umweltvorteile

Verminderung der Staubemissionen in die Umgebungsluft.

##### Medienübergreifende Effekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

##### Betriebsdaten

Typische Staubemissionen der Beispielanlage in Landeck sind in Tabelle 7.10 dargestellt

##### Anwendbarkeit

Anwendbar bei Anlagen zur Herstellung von Calciumcarbid.

##### Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

### Anlass für die Umsetzung

Der Schutz der Umwelt.

### Beispielanlagen

Die Calciumcarbid-Anlage in Landeck, Österreich.

### Referenzliteratur

[60, UBA-Austria, 2004].

## **7.2.5 Beste verfügbare Techniken für die Herstellung von Calciumcarbid**

Für allgemeine Informationen zum Verständnis eines BVT-Abschnittes und seines Inhaltes siehe Abschnitt 7.1.5.

Calciumcarbid wird in großen elektrothermischen Öfen in einem sehr energieintensiven Verfahren bei hohen Temperaturen durch die Reaktion von Kalk mit Kohlenstoff (üblicherweise Koks) hergestellt. In modernen Öfen sind die Kohlelektroden vollständig geschlossen, so dass Kohlenmonoxid als Nebenprodukt zurückgewonnen und der Energiegehalt im Ofengas anschließend verwertet werden kann (z. B. Kalkbrennöfen, Heizgasnetze). Allerdings wird in der EU-25 Calciumcarbid unter Verwendung von geschlossenen, halb geschlossenen und offenen Ofentypen hergestellt und BVT-Schlussfolgerungen behandeln so weit möglich alle diese Bauformen.

### **Für die Herstellung von Calciumcarbid in elektrothermischen Öfen ist BVT:**

1. Auswahl des Rohstoffs in geeigneter Qualität und Überprüfung der Reinheit, um einen überhöhten Gehalt an Verunreinigungen in den Rohstoffen wie Eisenoxide,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  und Stickstoff-, Schwefel- und Phosphorverbindungen zu vermeiden und dadurch unerwünschte Nebenreaktionen und die Verschwendung von Energie zu minimieren – siehe Abschnitt 7.2.2. Im Einzelnen:
  - Verwendung von getrocknetem Koks mit einem Feuchtigkeitsgehalt unter 2 %, einem Ascheanteil unter 15 % (am Besten 10 %), und (für geschlossene Öfen) eine Korngröße von 3 – 25 mm
  - Begrenzung des Magnesiumgehaltes im Kalk auf kleiner 2 % und der Korngröße auf 6 bis 50 mm. Einsatz von Kalk (üblicherweise Brandkalk), der so fein wie möglich sein sollte, um den  $\text{CO}_2$ -Gehalt auf kleiner 2 % zu drücken.
2. Auslegung, Instandhaltung und sorgfältiger Betrieb der Calciumcarbid-Anlagen so, dass Rohstoffe und Energie gespart werden und die Belastung der Umwelt durch die Calciumcarbid-Herstellung gemindert wird. Im Einzelnen:
  - in einer Calciumcarbid-Anlage mit geschlossenem Ofen: Einsatz von 930 kg Kalk (94 %  $\text{CaO}$ ), 550 kg Koks (trocken, 10 % Asche), 20 kg Elektrodenmaterial, und 3200 kWh elektrische Energie jeweils für eine Tonne  $\text{CaC}_2$  und Verwertung des Energiegehaltes des CO-Ofengases oder Nutzung des Ofengases als Einsatzstoff in Synthesen – siehe Abschnitte 7.2.3.1, 7.2.3.4, 7.2.4.1 und 7.2.4.5.
  - in einer Calciumcarbid-Anlage mit einem offenen Ofentyp (CO wird nicht erfasst): Einsparung von Rohstoffen und Energie und dadurch Verminderung der produktionsbedingten Umweltbelastung. Ferner Nutzung der Möglichkeit, auf eine breitere Palette an Rohstoffen zurückzugreifen und dadurch eine höhere Flexibilität des Verfahrens zu erreichen – siehe Abschnitte 7.2.3.1, 7.2.3.4 und 7.2.4.1.

3. Vollständige Erfassung der staubbeladenen Kohlenmonoxid-Ofengase in Calciumcarbid-Anlagen mit geschlossenem Ofen. Das Gas wird, soweit erforderlich, auf bis zu  $1 - 5 \text{ mg/Nm}^3$  durch den Einsatz eines trockenen oder nassen Entstaubungssystems gereinigt. Verwertung des im entstaubten Ofengas enthaltenen Energiegehaltes in nachgeschalteten Arbeitsgängen werksintern oder außerhalb des Calciumcarbid-Anlagenstandortes – siehe Abschnitte 7.2.3.1, 7.2.4.1, 7.2.4.2, 7.2.4.3 und 7.2.4.5.

Anmerkungen:

In Calciumcarbid-Anlagen mit geschlossenen Öfen: Einsatz von Trocken-Entstaubungssystemen mit selbstreinigenden Filterkerzen aus Keramikfasern, um die Ofengase auf kleiner  $1 \text{ mg/Nm}^3$  abzureinigen. Abkühlung des heißen entstaubten Ofengases in einem Wärmetauscher und Kalzinierung der Filtrerrückstände, um die Cyanide zu zerstören. – siehe Abschnitt 7.2.4.2. Alternativ kann man mit einem Nass-Entstaubungssystem für Ofengase und anschließender Abwasserbehandlung zur Entfernung von CN, unter  $5 \text{ mg/Nm}^3$  kommen – siehe Abschnitte 7.2.4.2, 7.2.4.3 und 7.2.4.4.

Die gereinigten Ofengase haben eine typische Zusammensetzung von 80 – 90 % CO, 1 % CH<sub>4</sub>, 6 - 15 % H<sub>2</sub>, 2 – 7 % N<sub>2</sub> und 0,5 – 3 % CO<sub>2</sub>, abhängig von den Kenndaten der eingesetzten Rohstoffe. Kohlenmonoxidreiches Ofengas wird üblicherweise als Brennstoff über ein Heizgasnetz verwertet und der Überschuss abgefackelt. Andere Anwendungen für die Verwertung des Ofengases sind bekannt (etwa in einem Kalkbrennofen, oder als Prozessheizgas und Rohstoff in anderen Industriezweigen) – siehe Abschnitt 7.2.4.5.

4. In CaC<sub>2</sub>-Anlagen mit offenen Ofentypen kann der Staubgehalt durch herkömmliche Entstaubungssysteme in den Ofen- und Abstichgasen auf unter  $3 \text{ mg/Nm}^3$  gemindert werden – siehe Abschnitte 7.2.3.1 und 7.2.4.2.
5. Minderung der Emissionen aus dem Abstichvorgang auf 9 g Staub je Tonne hergestelltem CaC<sub>2</sub> durch Einsatz eines trockenen Systems der Rauchabsaugung und Behandlung in Gewebefiltern (siehe Abschnitte 7.2.3.1 und 7.2.4.6).
6. Fassung der Abluft und Minderung der Staubemissionen aus anderen Staubquellen (Waggonkippanlage, Brecher, Kokstrochnung, Rohstoffentstaubung, Calciumcarbid-Lagerung) auf  $1 - 5 \text{ mg/Nm}^3$  mittels Gewebefilter – siehe Abschnitte 7.2.3.1 und 7.2.4.7.

## 7.3 Carbon disulphide

### 7.3.1 General information

#### 7.3.1.1 Introduction

Carbon disulphide is an important industrial chemical with an extensive and well developed chemistry [87, Ullmann's, 2001].

Its solvent power was recognised early, and for some time carbon disulphide was widely used for the extraction of fats and oils. It was, however, not until the early 1900s with the introduction of the viscose rayon process, which uses carbon disulphide to solubilise cellulose, that it began to assume the role of a large-scale industrial chemical. By the late 1960s, competition from petroleum-based synthetic fibres began to affect the earlier rapid growth of rayon; the 1970s witnessed a decline of the rayon market and correspondingly that of carbon disulphide. The usage of carbon disulphide has since stabilised, and a small market growth is projected for the future. Of the 1.1 million tonnes of carbon disulphide produced worldwide in 1984, over 75 % was used by the regenerated cellulose industry. The remainder was consumed by the production of carbon tetrachloride and miscellaneous organic sulphur compounds used as rubber chemicals, flotation agents, and pesticides.

Carbon disulphide is commercially manufactured by the reaction of sulphur with charcoal or methane. Since the methane process was first introduced in the early 1950s, it has steadily replaced the older charcoal process, which is no longer a factor in carbon disulphide manufacture in the United States, Europe, and Japan. As given in Table 7.12 for 1984, an estimated 1.1 million tonnes of carbon disulphide was produced worldwide in the following areas (production figures in kt per year):

North America	235
Western Europe	260
Eastern Europe	250
Latin America	50
Asia	160
Africa	10
USSR	120
<b>World</b>	<b>1085</b>

**Table 7.12: 1984 production of carbon disulphide worldwide**  
[87, Ullmann's, 2001]

The production capacity for carbon disulphide in Western Europe (in 1984) was reported to be located in the United Kingdom, France, Germany and Spain, while in Eastern Europe in Poland, Romania, and Bulgaria respectively [87, Ullmann's, 2001].

#### 7.3.1.2 Characteristics of carbon disulphide

Carbon disulphide is a clear liquid with the following remarkable characteristics [88, UBA - Germany, 2004]:

- high density: 1.260 g/cm<sup>3</sup>
- high volatility: 60 % above those of diethyl ether
- low boiling point: 46 °C
- wide explosion limits: 1 – 60 vol %
- low flashpoint: -30 °C
- low ignition point: 102 °C



High safety standards have to be applied to prevent fire and explosions. The toxicity to humans is well investigated: there is a strong toxic effect to the nervous system. The MAK-Value (maximum tolerable concentration at working places) is  $30 \text{ mg/m}^3$ . Mutagenicity has not been evaluated adequately yet.

Carbon disulphide is a basic chemical used mainly for the following five processes:

1. Production of viscose

The most important application of carbon disulphide is the production of viscose silk (rayon). Cellulose fibres are transformed by sodium hydroxide and carbon disulphide to liquid cellulose xanthate. From this solution, different products of cellulose with distinct properties are regenerated with sulphuric acid: staple fibre, filament yarn (rayon), cellophane (artificial sausage skin, synthetic sponge). Rayon and cellophane are increasingly substituted by cheaper polymers, e.g. polyesters and polypropylene. Due to its high temperature resistance, the yarn is indispensable in the production of tyres.

2. Production of vulcanisation agents

The reaction of carbon disulphide with secondary amines, partial addition to sulphur chains and subsequent oxidation, leads to the production of thiurams with the common formula  $\text{R}_2\text{N-C(S)-S}_0$ ,  $2\text{-C(S)-NR}_2$ . These compounds are used as vulcanisation agents in the production of tyres.

3. Production of rhodanides/thiocyanates

The salts of thiocyanic acid are produced by the reaction of carbon disulphide with ammonia. These compounds are used for the production of synthetic fibres (NaSCN is a solvent for polyacrylonitrile), in the photographic chemistry (fixing bath) and in the production or formulation of herbicides and fungicides.

4. Application as a pesticide (e.g. vine pest).

5. Feedstock for the sulphur-organic chemistry.

### 7.3.1.3 The scale of $\text{CS}_2$ production in Europe

According to Akzo estimation, due to declining applications, global production of  $\text{CS}_2$  decreased from 1.3 million tonnes in 1979 to 0.9 million tonnes in 1990.

As illustrated in Table 7.13, there are four producers of carbon disulphide (1997) in Europe with the total capacity of approx. 350 kt per year [88, UBA - Germany, 2004]:

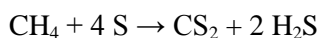
Location (Country)	Capacity in tonnes per year
Cologne (DE)	85000
Barcelona (ES)	40000
St. Clair du Rhône (FR)	110000
Staszow (PL)	110000

**Table 7.13: European carbon disulphide producers and production capacity [88, UBA - Germany, 2004]**

No recent information is available on the  $\text{CS}_2$  production in Romania and Bulgaria.

### 7.3.2 Industrial processes used

The modern process for the production of carbon disulphide is the methane process. It is based on the reaction of sulphur with natural gas at temperatures of between 500 and 700 °C under a pressure of 4 to 9 bar. The reaction is accelerated by a solid catalyst.



Carbon disulphide is separated from the mixture by cooling and condensation, purified by double distillation and washed with sodium hydroxide. Hydrogen sulphide is purified by absorption with mineral oil and directed to a Claus process unit for the recovery of elemental sulphur (refer to the BREF on Mineral Oil and Gas Refineries). Outside of Western Europe, production of carbon disulphide might exist using coal as a feedstock.

A flow chart of carbon disulphide production in Cologne, Germany is given in Figure 7.3 below.

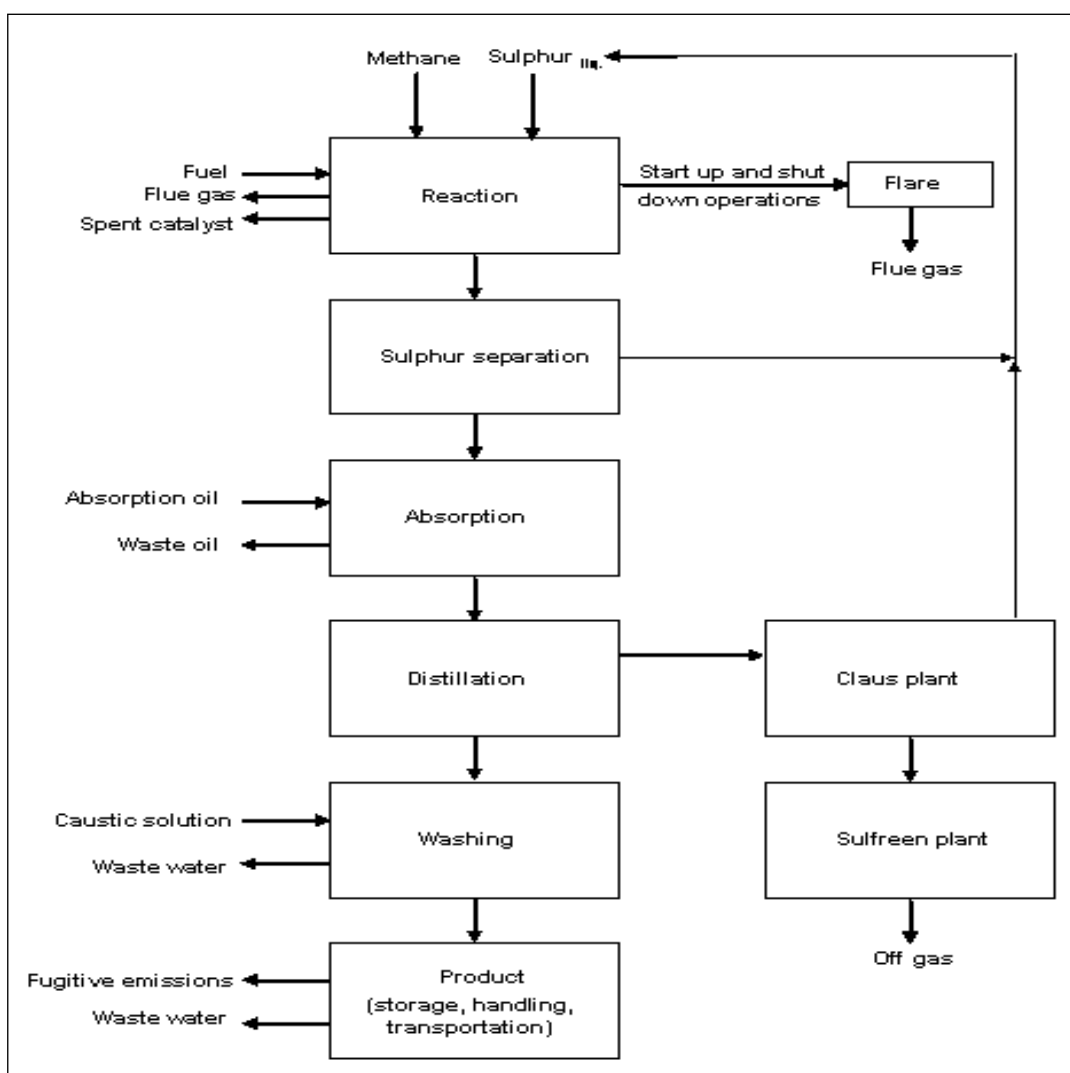


Figure 7.3: A flow chart of carbon disulphide production in a CS<sub>2</sub> plant in Cologne, Germany [88, UBA - Germany, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005]

### 7.3.3 Present consumption and emission levels

#### 7.3.3.1 Emissions to air

The production of carbon disulphide is realised in a closed reactor system. Emissions can occur at fugitive sources like fittings, valves, flanges and pumps, at flares during start-up and shut-down procedures and at storage and transport facilities.

For safety reasons, the headspace above the carbon disulphide in the storage tanks is always filled with water or nitrogen. In the case of water capping, vapour balancing with vessels to fill is not possible and emissions occur from the replaced waste gas, which is washed with mineral oil. Additional emissions occur from the storage tanks of the water used as a cap for the product. In the case of nitrogen capped CS<sub>2</sub> storage, fugitive emissions from tank breathing occur.

Emissions of carbon disulphide in the German plant in Cologne in 1991 were [88, UBA - Germany, 2004]:

- |                                    |     |                                       |
|------------------------------------|-----|---------------------------------------|
| • diffuse sources and flare:       | 540 | kg per year                           |
| • waste gas from filling (vapour): | 35  | kg per year                           |
| • emissions from storage (water):  | 400 | kg per year                           |
| • total Emissions:                 | 975 | kg per year                           |
| • specific emissions:              | 12  | g/tonne of produced CS <sub>2</sub> . |

An additional source of emissions is the Claus process for sulphur recovery. These emissions are mainly N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, H<sub>2</sub>O, COS and H<sub>2</sub>S. The concentration of sulphur components in the waste gas after the Claus unit and additional waste gas treatment (Sulfreen plant) is below 5 ‰. Using appropriate waste gas treatment with completing waste gas incineration, specific emissions of less than 8 kg SO<sub>2</sub>/tonne CS<sub>2</sub> can be achieved [88, UBA - Germany, 2004].

#### 7.3.3.2 Emissions to water

Waste water is produced by washing the product to remove hydrogen sulphide and from the overspill water tank in the case of water capped storage. In the CS<sub>2</sub> plant in Cologne, there are approximately 1920 m<sup>3</sup> waste water per year from the washing of the product and approximately 10000 m<sup>3</sup> waste water per year from as overspill from the storage tanks [88, UBA - Germany, 2004]. Concentrations and loads are not available as the water is treated in a central waste water treatment plant.

#### 7.3.3.3 Solid wastes

Two types of waste are generated in this process:

- spent catalyst, after a regular lifetime of two to three years under optimised conditions
- absorption oil from the purification of hydrogen sulphide gas from carbon disulphide. In the CS<sub>2</sub> plant in Cologne, it amounts to 50 tonnes per year [88, UBA - Germany, 2004].

### 7.3.4 Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind

**Einleitung:** Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind – s. Abschnitt 7.1.4

#### 7.3.4.1 Vorsorgemaßnahmen zur Minderung der Emissionen in die Luft

##### Beschreibung

Emissionen aus Fackelabgasen tragen immer noch maßgeblich zu den Gesamtemissionen bei, so dass die Zahl der An- und Abfahr-Vorgänge durch einen einwandfreien Betrieb der Anlage und eine geschickte Planung des Produktionsablaufs minimiert werden sollten. Diffuse Emissionen können durch den Einbau von hochwertigen Flanschdichtungen und Metallbalg-Fittings bis auf  $10^{-4}$  mg/sec.m<sup>3</sup> minimiert werden. Wellenabdichtungsfreie Pumpen sind technisch undurchlässig.

Die durch Verdunstung von CS<sub>2</sub> aus Überlaufbehälter und Umfüllprozessen hervorgerufenen Emissionen sind typisch bei Behältern mit wasserüberschichteter Lagerung. Diese Emissionen können durch Abdeckung der Wasseroberfläche mit Schwimmkugeln gemindert werden. Die Verdrängungsdämpfe aus den Gasräumen der Behälter müssen aufgefangen und einer Behandlungseinrichtung zugeführt werden. Die Absorption in Mineralöl als eine Behandlungsvariante ermöglicht Restkonzentrationen an CS<sub>2</sub> im Abgas von ca. 500 mg/m<sup>3</sup>. Andere Varianten der Abgasbehandlung beinhalten die Kondensation von CS<sub>2</sub> bei tiefen Temperaturen oder die thermische Oxidation der Abgase. Lagerung der Produkte in Festdachtanks ist ebenso möglich. In diesem Fall ist eine Dampfpendelung mit den Transportbehältern machbar und es werden lediglich diffuse Emissionen aus der Tankatmung frei. Eine der beschriebenen Methoden der Produktlagerung hat Vorteile für die Anlagensicherheit (wassergedeckte Lagerung) während die Andere (Festdachtanks) zu geringeren Emissionen in die Luft führt. Anscheinend gibt es keine allgemein bevorzugte Alternative.

Das Abgas aus dem Claus-Prozess enthält immer noch hohe Anteile an SO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>S. Daher wird eine Abgasbehandlung notwendig, beispielsweise nach dem SULFREEN- oder SCOT-Verfahren. Wenn eines dieser Verfahren Anwendung findet, kann der Umwandlungsgrad von 98,5 auf 99,9 % angehoben werden. Das Restgas enthält Spuren von COS und H<sub>2</sub>S. Nach einer Abgasverbrennung verbleibt eine Konzentration an sulfidischem Schwefel kleiner 3 mg/m<sup>3</sup>.

##### Erzielte Umweltvorteile

Die Minderung der gasförmigen Emissionen an CS<sub>2</sub>-Dämpfen, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, und COS aus dem Prozess ebenso wie die Minderung der Abgabe von Rauchgasen, die beim Abfackeln der Abgase der CS<sub>2</sub>-Anlage entstehen.

##### Medienübergreifende Effekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

##### Betriebsdaten

Basierend auf den bei der Schwefelkohlenstoff-Beispielanlage in Köln, Deutschland gesammelten Industrieerfahrungen können hinsichtlich der Minderung der Emissionen in die Luft folgende Maßnahmen bei der Herstellung von CS<sub>2</sub> angewandt werden [88, UBA - Germany, 2004]:

- Minimierung der Zahl der An- und Abfahrvorgänge
- Einsatz besonders undurchlässiger Armaturen, Flanschdichtungen und wellenabdichtungsfreien Pumpen, um diffuse Emissionen zu vermeiden
- Abdeckung des Stapelbehälters für das Deckwasser (bei wasserüberschichteter Lagerung)
- Reinigung der Verdrängungsgase bei der Abfüllung (bei wasserüberschichteter Lagerung)

- Pendelgassystem, weiße Lagertanks, Über / Unterdrucksicherung (bei konventioneller Lagerung)
- Installierung eines hoch effizienten Abgasreinigungssystems für das Claus-Abgas mit einem Umsetzungsgrad >99,8%, bei Altanlagen von mehr als 99,5 %.

Werden die oben erwähnten Maßnahmen angewandt, können spezifische Emissionen in die Luft kleiner 12 g CS<sub>2</sub> je Tonne hergestelltem Schwefelkohlenstoff eingehalten werden.

#### Anwendbarkeit

Anwendbar bei Anlagen, welche CS<sub>2</sub> nach dem Methan-Verfahren herstellen (siehe Abschnitt 7.5.2).

#### Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

#### Anlass für die Umsetzung

Die erhöhte Sicherheit beim Betrieb der CS<sub>2</sub>-Anlagen und die verminderte Umweltbelastung durch die CS<sub>2</sub>-Herstellung

#### Beispielanlagen

Die Schwefelkohlenstoff-Anlage in Köln, Deutschland.

#### Referenzliteratur

[88, UBA - Germany, 2004], [87, Ullmann's, 2001].

Für Informationen zu den angewandten Techniken und den Emissionen aus dem Claus-Prozess siehe das BVT-Merkblatt für Raffinerien.

### **7.3.4.2 Abwasserbehandlung**

#### Beschreibung

Das Abwasser aus der alkalischen Wäsche von Schwefelkohlenstoff enthält Natriumsulfid, welches durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidiert werden kann.

Das Abwasser aus den Deckwasserüberläufen muss aus Gründen des Gehaltes an Schwefelkohlenstoff gestrippt werden. Eine Möglichkeit hierzu ist die Förderung des Wassers mit Mammoth-Pumpen. Die CS<sub>2</sub>-haltige Strippluft kann einer Nachverbrennung zugeführt werden.

#### Erzielte Umweltvorteile

Verminderung des Gehaltes an Na<sub>2</sub>S und CS<sub>2</sub> im Abwasser der CS<sub>2</sub>-Anlage.

#### Medienübergreifende Effekte

Die Oxidation von Natriumsulfid mit Wasserstoffperoxid ergibt Natriumsulfit/-sulfat, welches allerdings die aquatische Umwelt weniger belastet. Das Strippen von Schwefelkohlenstoff mit nachfolgender thermischer Oxidation wiederum liefert gasförmige Verbrennungsprodukte (CO<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub>).

#### Betriebsdaten

Es wurden keine ausführlichen Betriebsdaten bezüglich der Oxidation von Natriumsulfid und der Stripfung von Schwefelkohlenstoff übermittelt.

#### Anwendbarkeit

Anwendbar bei Anlagen, welche CS<sub>2</sub> nach dem Methan-Verfahren herstellen. (siehe Abschnitt 7.5.2).

#### Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

### Anlass für die Umsetzung

Die verminderte Belastung der aquatischen Umwelt durch die Herstellung von CS<sub>2</sub>.

### Beispielanlagen

Eine Schwefelkohlenstoff-Anlage in Köln, Deutschland

### Referenzliteratur

[88, UBA - Germany, 2004].

## 7.3.4.3 Abfall

### Beschreibung

Die Standzeit der Katalysatoren wird verlängert, um die Erzeugung fester Abfälle zu unterbinden. Dies erreicht man durch die Absenkung der Reaktortemperatur und Verminderung jeglicher Nebenreaktionen. Bevorzugt wird die Verwendung von Erdgas mit einer hohen Konzentration an Methan und geringen Anteilen sonstiger Kohlenwasserstoffe, da Pyrolyse-Kohlenstoff den Katalysator blockieren kann. Eine sorgfältige Betriebsführung ist unerlässlich. Die Wiederaufbereitung des Mineralöls aus der Absorption der CS<sub>2</sub>-Dämpfe sollte erfolgen.

### Erzielte Umweltvorteile

Eine verlängerte Standzeit der Katalysatoren für die Reaktion ergibt eine Minderung der festen Abfälle, die Wiederaufbereitung des Mineralöls eine Verminderung der erzeugten Abfälle.

### Medienübergreifende Effekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

### Betriebsdaten

Es wurden keine ausführlichen Daten übermittelt. Abfallminimierung durch Verlängerung der Katalysator-Standzeiten (Optimierung der Katalysatoren, der Gasqualität und der Betriebsbedingungen).

### Anwendbarkeit

Anwendbar bei Anlagen, welche CS<sub>2</sub> nach dem Methan-Verfahren herstellen. (siehe Abschnitt 7.5.2).

### Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

### Anlass für die Umsetzung

Bessere Funktionsfähigkeit der Anlage, sinkende Herstellungskosten für Schwefelkohlenstoff und der Schutz der Umwelt.

### Beispielanlagen

Eine Schwefelkohlenstoff-Anlage in Köln, Deutschland

### Referenzliteratur

[88, UBA - Germany, 2004].

## 7.3.5 Beste verfügbare Techniken für die Herstellung von Schwefelkohlenstoff

Für allgemeine Informationen zum Verständnis eines BVT-Abschnittes und seines Inhaltes siehe Abschnitt 7.1.5.

Schwefelkohlenstoff wird in der EU nach dem Methan-Verfahren hergestellt, welches auf der katalytischen Hochtemperaturreaktion von Schwefel mit Erdgas basiert.  $\text{CS}_2$  wird nach der Abtrennung aus dem Gasgemisch durch Destillation gereinigt und mit Natriumhydroxid gewaschen.

Das Nebenprodukt Schwefelwasserstoff wird gereinigt und nach dem Claus-Verfahren in elementaren Schwefel umgewandelt.

**Für die Herstellung von Schwefelkohlenstoff nach dem Methan-Verfahren ist BVT:**

1. Verminderung der Emissionen von Schwefelkohlenstoff in die Luft unter 12 g  $\text{CS}_2$  je Tonne Endprodukt durch Anwendung von vorbeugenden Maßnahmen zur Minderung der Emissionen in die Luft (siehe Abschnitte 7.3.3.1 und 7.3.4.1), einschließlich:
  - Minimierung der Zahl der An- und Abfahrvorgänge
  - Einsatz besonders undurchlässiger Armaturen, Flanschdichtungen und wellenabdichtungsfreien Pumpen, um diffuse Emissionen zu unterbinden
  - Abdeckung des Stapelbehälters für das Deckwasser (bei wasserüberschichteter Lagerung)
  - Reinigung der Verdrängungsgase bei der Abfüllung (bei wasserüberschichteter Lagerung)
  - Pendelgassystem, weiße Lagertanks, Über / Unterdrucksicherung (bei konventioneller Lagerung).
2. Aufrechterhaltung eines hohen Umsetzungsgrades der Schwefelverbindungen im Abgas ( $\text{SO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$ ) aus dem Claus-Prozess von mehr als 99,8 %, bei Altanlagen von mehr als 99,5 % (bezogen auf elementaren Schwefel). Dies kann durch die Errichtung eines hoch effizienten Abgasreinigungssystems mit nachgeschalteter Abgasverbrennung bewirkt werden, um die Reingaskonzentration von sulfidischen Verbindungen unter 3 mg  $\text{S}/\text{Nm}^3$  im Kamin zu erreichen (siehe Abschnitte 7.3.3.1 und 7.3.4.1).
3. Behandlung der Natriumsulfid( $\text{Na}_2\text{S}$ )-haltigen Abwässer aus der alkalischen Wäsche von  $\text{CS}_2$  durch Oxidation mit Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) zu Natriumsulfit und -sulfat, um die Belastung der aquatischen Umwelt durch die eingeleiteten Abwässer zu reduzieren – siehe Abschnitt 7.3.4.2.
4. Behandlung der Abwässer (aus den Deckwasserüberläufen) durch Strippung mit anschließender thermischer Oxidation des darin enthaltenen  $\text{CS}_2$ , um die Belastung der aquatischen Umwelt durch die eingeleiteten Abwässer zu reduzieren – siehe Abschnitt 7.3.4.2.
5. Minimierung der festen Abfälle zur Deponierung durch Verlängerung der Standzeiten der Katalysatoren (Optimierung der Katalysatoren, der Gasqualität und der Betriebsbedingungen) und Wiederaufbereitung des Mineralöls aus der Absorption der  $\text{CS}_2$ -Dämpfe – siehe Abschnitt 7.3.4.3.

## 7.4 Ferrous chloride

### 7.4.1 General information

#### 7.4.1.1 Introduction – ferrous chloride (FeCl<sub>2</sub>)

Of all the halides of iron, only iron (II) chloride (ferrous chloride) is covered in this document, as its production is directly linked to the manufacture of titanium dioxide by the chloride process route – see Section 3.2. For the information on ferric chloride refer to the ‘Additional information submitted during the information exchange on LVIC-S industry’ document, accessible through the EIPPCB website, as well as to the BREF on Ferrous Metals Processing Industry (FMP). For the description of other routes for the production of ferrous chloride refer to the BREF on Ferrous Metals Processing Industry (FMP).

Ferrous chloride, i.e. iron (II) chloride FeCl<sub>2</sub>, exists in an anhydrous form, as well as in hydrated forms, FeCl<sub>2</sub>·2 H<sub>2</sub>O and FeCl<sub>2</sub>·4 H<sub>2</sub>O. Anhydrous iron (II) chloride can be made by passing a stream of dry hydrogen chloride HCl over heated metal.

The hydrated forms can be made using dilute hydrochloric acid. The etching of steel with hydrochloric acid yields large amounts of iron (II) chloride [87, Ullmann's, 2001].

A solution of iron (II) chloride is also obtained as a by-product from the chloride process for the production of titanium dioxide (refer to Section 3.2.2.4), and the remainder of this section relates only to the production of ferrous chloride (FeCl<sub>2</sub>) integrated with the production of TiO<sub>2</sub> by the chloride process route [90, CEFIC-INCOPA, 2004].

#### 7.4.1.2 Background information on ferrous chloride (FeCl<sub>2</sub>)

Product Name : Ferrous chloride  
 Chemical Formula: FeCl<sub>2</sub>  
 CAS number : 7758-94-3

Ferrous chloride – iron (II) chloride FeCl<sub>2</sub> – is a very common iron salt, the major uses of which are shown in Table 7.14 below.

Use	Application
Water treatment	As a coagulant either directly or after conversion to an iron (III) compound
H <sub>2</sub> S reduction	Additive for municipal sewerage systems to reduce the H <sub>2</sub> S odour
Pigment	As a raw material for use in the production of iron oxide pigments
Soil immobilisation	Immobilisation of the elements As, Cr, V, and Cd in soil

**Table 7.14: Major uses of ferrous chloride**  
 [90, CEFIC-INCOPA, 2004]

Ferrous chloride production is an integral part of the production of titanium dioxide by the chloride process route, based on iron containing titanium dioxide feedstock (refer to Section 3.2.2.4). Sale of the ferrous chloride allows for the full utilisation of this raw material resource.

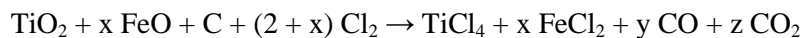
The required market needs to be in balance with the TiO<sub>2</sub> market which is not always the case, this leading to the requirement for producing to meet the market demand and resulting in low overall prices. The low average prices preclude significant competition from ferrous chloride as a waste product from the steel industry.

The European capacity of ferrous chloride is estimated to be 250000 tonnes of which about 80000 tonnes is produced by the steel industry.



## 7.4.2 Process description

Iron chlorides are formed directly from the chlorination of iron/titanium ores in the presence of carbon as a reducing agent as required by the chloride route titanium dioxide production process.



At least 940 kg of 20 %  $\text{FeCl}_2$  solution per tonne of  $\text{TiO}_2$  pigment produced can be recovered from the production of titanium dioxide [42, UBA-Germany, 2001].

The iron chloride dust is separated from the production process gases in a cyclone and reslurried into a weak hydrochloric acid. Depending on the iron content of the raw material used, a marketable ferrous chloride solution can be processed, otherwise the material has to be neutralised and subsequently dumped. In the case of a high iron content, the carbon dust, which is also separated in the cyclone, has to be removed in a filtration step and further treated for sale.

Depending on customer requirements, the content of the co-metals (heavy metals as trace elements) in the ferrous chloride solution can be adjusted by selective precipitation, i.e. the co-metals are precipitated as hydroxides or sulphides and subsequently separated from the ferrous chloride solution and landfilled.

The process flow diagram for the manufacture of ferrous chloride, linked upstream to the production of titanium dioxide by the chloride process route, is given in Figure 7.4.

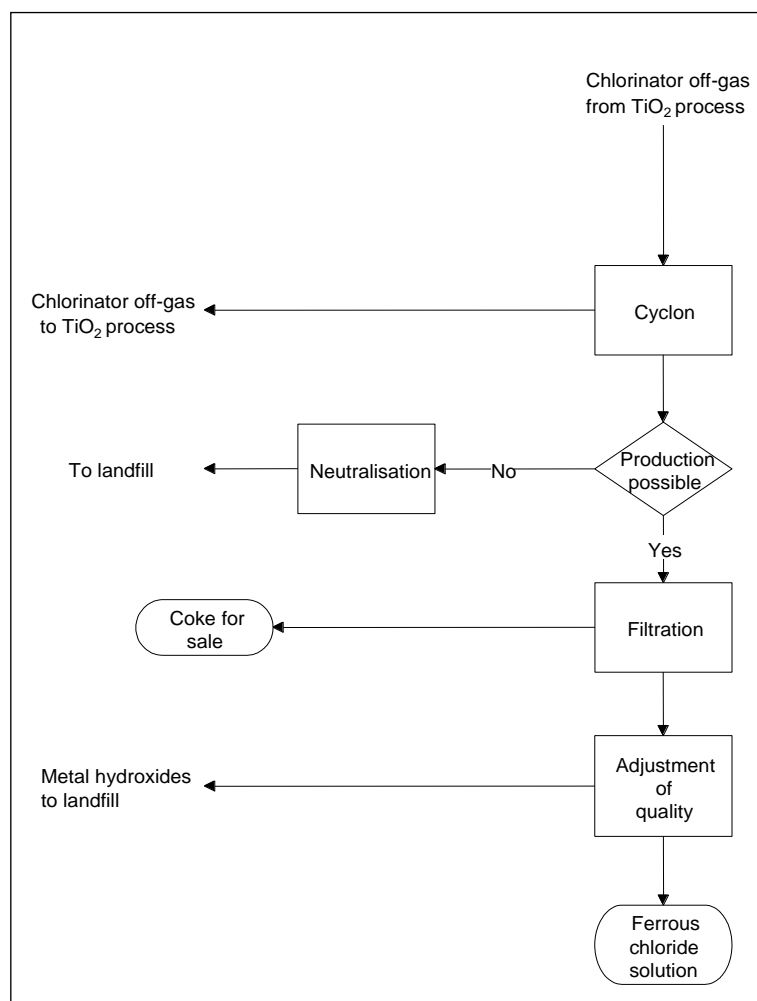


Figure 7.4: Process flow diagram for the manufacture of ferrous chloride [90, CEFIC-INCOPIA, 2004]

The possibility of the manufacturing of a marketable ferrous chloride solution will be related to the iron concentration of the titaniferous ore used in the production titanium dioxide. To process a marketable ferrous chloride, the ratio Fe:Ti in the ore has to be <1:7.5. For the production of titanium dioxide pigments, the ore with an iron content of >10.5 % is used depending on the chlorination technology.

### 7.4.3 Present consumption and emission levels

Typical consumption and emission values in the manufacture of ferrous chloride are given in Table 7.15.

Raw materials and energy consumption	
HCl consumption m <sup>3</sup> /t product	0.007
Energy consumption GJ/t product	0.12
Emissions to air	
Chemical	Emission kg/t product
None	N/A
Emissions to water	
Chemical	Emission kg/t product
None	N/A
Waste to land	
Chemical	Waste kg/t product
Filter cake	N/A
Metal hydroxides	160 kg/t purified FeCl <sub>2</sub> solution

**Table 7.15: Typical consumption and emission values in the manufacture of ferrous chloride [90, CEFIC-INCOPA, 2004]**

Indirect emissions are applicable related to energy consumption. However, the energy consumption is included in the figures quoted in the TiO<sub>2</sub> production by the chloride process route (refer to Chapter 3). There are no significant differences in energy consumption between different filtration equipment used [90, CEFIC-INCOPA, 2004].

### 7.4.4 Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind

**Einleitung: Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind – s. Abschnitt 7.1.4**

#### 7.4.4.1 FeCl<sub>2</sub>-Produktion im Verbund mit der Herstellung von TiO<sub>2</sub>

##### Beschreibung

Das Abgas der Chlorierungseinheit einer TiO<sub>2</sub>-Anlage, Hauptstoffstrom für die Herstellung von TiO<sub>2</sub> nach dem Chlorid-Prozess, ist der Rohstoff für die Herstellung von Eisen(II)-chlorid. Im Anschluss an die Abtrennung von Eisenchlorid in einem Zyklon wird das Gas für die Herstellung von TiO<sub>2</sub> wieder aufgearbeitet. Der Eisenchlorid-Staub wird in verdünnter Salzsäure aufgeschlämmt. In Abhängigkeit von dem Eisengehalt im Rohstoff kann eine vermarktbar Eisenchlorid-Lösung aufbereitet werden, ansonsten muss das Material neutralisiert und anschließend deponiert werden. Bei einem hohen Eisengehalt muss der Kohlenstaub, der ebenfalls im Zyklon abgetrennt wird, in einem Filterschritt entfernt und für den Verkauf aufbereitet werden.

Abgesehen von anfallenden festen Abfällen, bei denen es sich hauptsächlich um Metallhydroxide zur Deponierung handelt (Siehe Abbildung 7.4), gibt es keine unmittelbaren Emissionen aus den Filtrations-, Neutralisations- und Extraktionseinrichtungen, die für die Herstellung von Eisen(II)-chlorid-Lösung genutzt werden.

##### Erzielte Umweltvorteile

Die Herstellung von Eisen(II)-chlorid ist ein umweltfreundliches Verfahren. Die dem Zyklon nachgeschaltete Aufarbeitung der Metallchloride und des Kokes zu marktfähigen Produkten hat eine

positive Ökobilanz, da jede Tonne produziertes und vermarktetes Produkt die Notwendigkeit einer nachfolgenden Behandlung in der TiO<sub>2</sub>-Hauptanlage vermindert.

#### Medienübergreifende Effekte

Um ein marktfähiges Eisenchlorid herzustellen, muss das Fe:Ti-Verhältnis im Titaneisenerz <1:7,5 sein. Ansonsten muss das Material neutralisiert und deponiert werden (siehe Abbildung 7.4).

#### Betriebsdaten

Es wurden keine ausführlichen Daten übermittelt.

#### Anwendbarkeit

Nur anwendbar in FeCl<sub>2</sub>-Anlagen, die in einem Verbund mit TiO<sub>2</sub>-Anlagen nach dem Chlorid-Prozess stehen.

#### Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine Daten übermittelt. Allerdings sei angemerkt, dass die Maximierung des Verkaufs und Vertriebs von Eisenchlorid ein wesentliches Element des Umweltmanagementsystems der Firma ist.

#### Anlass für die Umsetzung

Der Schutz der Umwelt. Das unmittelbar mit der Herstellung von TiO<sub>2</sub> nach dem Chlorid-Prozess verknüpfte erweiterte Sortiment marktfähiger Produkte.

#### Beispielanlagen

Die Eisenchlorid-Anlage im Verbund mit der TiO<sub>2</sub>-Fabrik nach dem Chlorid-Prozess in Leverkusen, Deutschland (siehe Tabelle 3.6).

#### Referenzliteratur

[90, CEFIC-INCOPIA, 2004], [20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Germany, 2001].

### **7.4.5 Beste verfügbare Techniken für die Herstellung von Eisenchlorid**

Für allgemeine Informationen zum Verständnis eines BVT-Abschnittes und seines Inhaltes siehe Abschnitt 7.1.5.

Wie oben in diesem Dokument dargelegt, können wasserfreies Eisen(II)-chlorid und Eisen(II)-chlorid-Lösung auf unterschiedlichen Wegen hergestellt werden. Indes, bedingt durch die übermittelten Daten, beziehen sich die BVT-Schlussfolgerungen ausschließlich auf die Herstellung von Eisenchlorid-Lösung im Verbund mit der TiO<sub>2</sub>-Herstellung nach dem Chlorid-Prozess, siehe Abschnitte 3.2.4.3 und 7.4.

**Für die Herstellung von Eisen(II)-chlorid-Lösung im Verbund mit einer TiO<sub>2</sub>-Herstellung nach dem Chlorid-Prozess ist BVT:**

1. Abtrennung des FeCl<sub>2</sub>-Staubes aus dem Abgas der Chlorierungseinheit (Rückführung in die TiO<sub>2</sub>-Anlage) und Wiederverwertung von mindestens 940 kg einer 20%igen FeCl<sub>2</sub>-Lösung je Tonne hergestelltem TiO<sub>2</sub> durch Einsatz und Optimierung folgender aufeinanderfolgender Techniken (siehe Abschnitte 7.4.2, 7.4.3 und 7.4.4.1):
  - Abtrennung des FeCl<sub>2</sub>-Staubes in einem Zyklon
  - Aufschlammung des FeCl<sub>2</sub>-Staubes in verdünnter Salzsäure
  - Filtration des FeCl<sub>2</sub>-Schlammes
  - Regulierung des Schwermetallgehaltes in der FeCl<sub>2</sub>-Lösung durch selektive Fällung (ca. 160 kg Metallhydroxide je Tonne gereinigter FeCl<sub>2</sub>-Lösung sind zu deponieren).
2. Entfernung des Kohlestaubes aus dem FeCl<sub>2</sub>-Schlamm durch Filtration und Weiteraufarbeitung, um ein marktfähiges Koksprodukt zu erhalten (siehe Abschnitte 7.4.2 und 7.4.4.1).

## 7.5 Copperas and related products

The information covered in this section is for the manufacture of iron salts, which are co-products in the manufacture of titanium dioxide. All these chemicals are derived from, or are related to, 'copperas', which is the commonplace name for ferrous sulphate heptahydrate, originating from the manufacture of TiO<sub>2</sub> by the sulphate process route.

### 7.5.1 Ferrous sulphate heptahydrate

#### 7.5.1.1 Background information

Product Name : Ferrous sulphate  
 CAS Number : 7782-63-0 (heptahydrate), 7720-78-7 (general)

Ferrous sulphate heptahydrate (copperas) is a very common iron salt, whose major uses are shown in Table 7.16.

Use	Application
Water treatment	As a coagulant either directly or after conversion to an iron (III) compound
Agriculture/horticulture	Prevention of iron chlorosis in plants grown on Fe deficient soils. Moss control.
Pigment	As a raw material for use in the production of iron oxide pigments.
Cr(VI) reduction	Treatment of cement to reduce any chromium from the 6 <sup>+</sup> to the 3 <sup>+</sup> oxidation state, thereby preventing the risk of chrome dermatitis for users

**Table 7.16: Major uses of ferrous sulphate heptahydrate (copperas)**

Copperas production is an integral part of the titanium dioxide production process based on the sulphate route and ilmenite feedstock [59, CEFIC-TDMA, 2004]. Sale of the copperas allows for the full utilisation of this raw material resource. The required market needs to be in balance with the TiO<sub>2</sub> market which is not always the case, leading to the need of some stockpiling and low overall prices. The low average prices preclude significant competition from outside Europe for the ferrous sulphate heptahydrate product.

The major European producers of ferrous sulphate heptahydrate are as listed in Table 7.17.

Country	Number of sites	Capacity (tonnes per year)
United Kingdom	1	95000
Spain	1	170000
Germany	2	370000
Norway	1	108000
France	1	50000
Finland	1	268000
Czech Republic	1	70000
Poland	1	90000
<b>Total</b>	<b>9</b>	<b>1221000</b>

**Table 7.17: Major European producers of ferrous sulphate heptahydrate** [59, CEFIC-TDMA, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005]

### 7.5.1.2 Process description

Iron sulphates are formed directly from the digestion of mixed iron/titanium ores with sulphuric acid as required by the sulphate route titanium dioxide production process.



The iron sulphate is then separated from the production process liquors by concentration and cooling which results in crystallisation of the ferrous sulphate heptahydrate. This product can then be extracted, typically by thickening and removal by centrifuge. The crystallised product may be washed with water or acid to produce the desired quality. The product contains a small amount of free moisture and may be referred to as 'damp crystal'. For some markets the product may be dried to remove free moisture to improve handling properties or further dried to produce the monohydrate product. For any particular production programme, the proportion of the available iron removed is dictated by the market and controlled by the properties of the process liquor. If too much copperas is removed from the process liquor then control of the hydrolysis process, which produces the  $\text{TiO}_2$  crystallites, can be lost. This instability can substantially lower the quality of the final  $\text{TiO}_2$  pigment.

The process flow diagram of copperas manufacture is given in Figure 7.5.

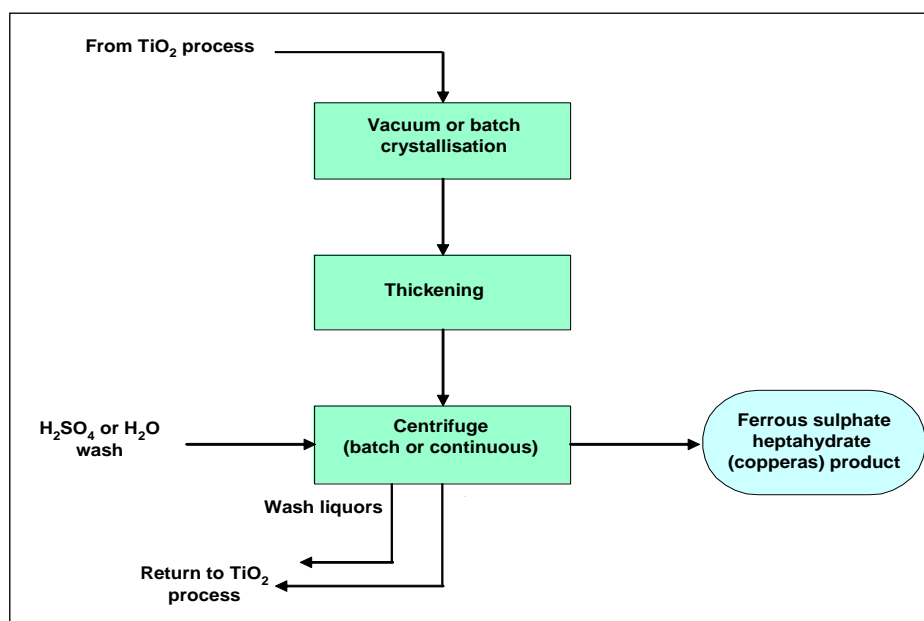


Figure 7.5: Process flow diagram – copperas manufacture [59, CEFIC-TDMA, 2004]

### 7.5.1.3 Present consumption and emission levels

Typical consumption and emission values in the manufacture of copperas are given in Table 7.18.

<b>Energy and water consumption</b>	
Energy consumption GJ/t product	0.1 – 0.6
Water consumption m <sup>3</sup> /t product	2.0 (20 – 30 for once through cooling)
<b>Emissions to air</b>	
Chemical	Emission kg/t product
None	N/A
<b>Emissions to water</b>	
Chemical	Emission kg/t product
None	N/A
<b>Waste to land</b>	
Chemical	Waste kg/t product
None	N/A

**Table 7.18: Typical consumption and emission values of for the manufacture of copperas [59, CEFIC-TDMA, 2004]**

Indirect emissions relating to energy consumption are applicable, however, this energy consumption is included in the figures quoted in the TiO<sub>2</sub> production by the sulphate process route (refer to Section 3.3.3).

### 7.5.1.4 Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind

**Einleitung: Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind – s. Abschnitt 7.1.4**

Da es keine unmittelbaren Emissionen aus dem Herstellungsprozess von Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat gibt, wurden die Kristallisations- und Extraktionsapparaturen hinsichtlich BVT als nicht kritisch betrachtet.

#### 7.5.1.4.1 Grünsalz-Produktion im Verbund mit der Herstellung von TiO<sub>2</sub>

##### Beschreibung

Es entstehen keine unmittelbaren Emissionen aus der Synthese von Eisensulfat im Verbund mit der Titandioxid-Herstellung nach dem Sulfat-Prozess. Ferner fallen weder flüssige noch feste Abfälle aus den Kristallisations- und Extraktionsapparaten (Zentrifugen) für Grünsalz an. Das verwendete Einsatzmaterial ist der Hauptstoffstrom der TiO<sub>2</sub>-Herstellung oder die Mutterlauge der Hydrolyse. Deren Filterlösungen werden nach der Extraktion von Eisensulfat wieder dem TiO<sub>2</sub>-Herstellungsprozess oder der Säureaufkonzentrationsanlage zur Behandlung und Wiederverwertung zugeführt. Ähnlich werden die Waschflüssigkeiten des Produktes wieder in den TiO<sub>2</sub>-Herstellungsprozess eingeschleust (siehe Abbildung 7.5 oben).

Die Menge des gebildeten Grünsalzes ist abhängig von der Eisenkonzentration in dem Titan/Eisen-Mischerz, welches für den Titandioxid-Herstellungsprozess verwendet wird, dem Oxidationsgrad des Erzes (deshalb kann der aufgeschlossenen Flüssigkeit zusätzliches Eisen zur Reduktion zugemischt werden) und der Effizienz der Kristallisation und Extraktion. Für diejenigen Titandioxid-Herstellungsprozesse, welche außerdem die Möglichkeit zur Säureaufkonzentration haben, ist es möglich, das Verhältnis von Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat und Eisen(II)-sulfat-Monohydrat/Filtersalz nach den Marktanforderungen einzustellen.

Erzielte Umweltvorteile

Die Herstellung von Grünsalz ist ein umweltfreundliches Verfahren und Grünsalz selber hat eine positive Ökobilanz, da jede produzierte und vermarktete Tonne Grünsalz die Notwendigkeit einer nachfolgenden Behandlung in der TiO<sub>2</sub>-Hauptanlage vermindert.

Medienübergreifende Effekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

Betriebsdaten

Es wurden keine ausführlichen Daten übermittelt. Ausbeuten von bis zu 4,5 Tonnen Grünsalz je hergestellter Tonne TiO<sub>2</sub> können erreicht werden (abhängig teilweise von dem Eisengehalt des Erzes).

Anwendbarkeit

Ausschließlich anwendbar bei Grünsalz-Synthesenanlagen im Verbund mit TiO<sub>2</sub>-Anlagen nach dem Sulfat-Prozess.

Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine Daten übermittelt. Allerdings sei angemerkt, dass die Maximierung des Verkaufs und Vertriebs von Grünsalz ein wesentliches Element des Umweltmanagementsystems der Firma ist.

Anlass für die Umsetzung

Der Schutz der Umwelt. Die Minderung der Umweltbelastung hat außerdem seine Ursache in den Vorgaben der TiO<sub>2</sub>-Harmonisierungs-Richtlinie [21, The Council of the EU, 1992]. Das unmittelbar mit der Herstellung von TiO<sub>2</sub> nach dem Sulfat-Prozess verknüpfte erweiterte Sortiment marktfähiger Produkte.

Beispielanlagen

Die Grünsalz-Anlage im Verbund mit der TiO<sub>2</sub>-Fabrik nach dem Sulfat-Prozess in Pori, Finnland

Referenzliteratur

[59, CEFIC-TDMA, 2004], [20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Germany, 2001].

### 7.5.1.5 Beste verfügbare Techniken für die Herstellung von Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat (FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O)

Für allgemeine Informationen zum Verständnis eines BVT-Abschnittes und seines Inhaltes siehe Abschnitt 7.1.5.

#### Für die Herstellung von Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat (FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O), ist BVT:

Minderung der Umweltbelastung durch die von den TiO<sub>2</sub>-Anlagen eingeleiteten Abwässer durch Einbindung und Optimierung der TiO<sub>2</sub>-Herstellung nach dem Sulfat-Prozess in die Herstellung von verkaufsfähigem Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat (Grünsalz). Abhängig vom Eisengehalt in den Titaneisenerzen, kann die Ausbeute bei der Grünsalz-Extraktion und deren Ausmaß der Verwendung bis zu 4,5 Tonnen FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O je hergestellte Tonne TiO<sub>2</sub> betragen (siehe Abschnitt 7.5.1.4.1).

## 7.5.2 Ferrous sulphate monohydrate

### 7.5.2.1 Background information

Product Name : Ferrous sulphate  
CAS Number. : 17375-41-6 (monohydrate), 7720-78-7 (general)

When the iron or the acid concentration of the solution is increased so that the available water diminishes, then the ferrous sulphate will crystallise as a monohydrate rather than as a heptahydrate [59, CEFIC-TDMA, 2004]. Such conditions occur in acid recycling systems for the sulphate route of the titanium dioxide process where the recovered acid from the process is concentrated by heating and evaporation to recover the acid values, and therefore, ferrous sulphate monohydrate can be referred to as filter salt from acid recycling. This product typically has a lower Fe content than monohydrate produced by the drying of copperas, leading to different uses, as shown in Table 7.19 below:

Product	Use	Application
Ferrous sulphate monohydrate from acid recycling	Agriculture Cr(VI) reduction	Raw material for fertiliser or compost manufacture. Treatment of cement to reduce any chromium from the 6 <sup>+</sup> to the 3 <sup>+</sup> oxidation state, thereby preventing risk of chrome dermatitis for users

Table 7.19: Major uses of ferrous sulphate monohydrate

The major European producers are as listed in Table 7.20.

Country	Number of Sites	Capacity tonnes per year
Spain	1	100000
Germany	1	50000
France	1	100000
<b>Total</b>	<b>3</b>	<b>250000</b>

Table 7.20: Major European producers of ferrous sulphate monohydrate (excluding TiO<sub>2</sub> manufacture) [59, CEFIC-TDMA, 2004]

### 7.5.2.2 Process description

The precipitated ferrous sulphate monohydrate is extracted from the acid liquors by filtration. This may be a multistage process with more stages than just concentration and filtration of the product. The acid recycling process is covered in Section 3.3.2.10.1 of this document.

The process flow diagram of the manufacture of ferrous sulphate monohydrate from acid recycling is given in Figure 7.6.

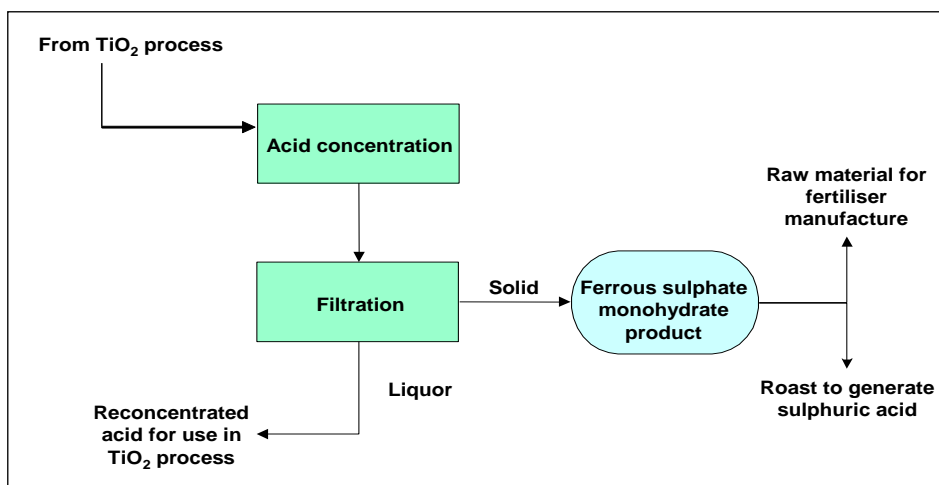


Figure 7.6: Process flow diagram – ferrous sulphate monohydrate manufacture [59, CEFIC-TDMA, 2004]



### 7.5.2.3 Present consumption and emission levels

Typical consumption and emission values in the manufacture of ferrous sulphate monohydrate are given in Table 7.21.

Energy and water consumption	
Energy consumption GJ/t product	6 (for acid concentration)
Water consumption m <sup>3</sup> /t product	5
Emissions to air	
Chemical	Emission kg/t product
None	N/A
Emissions to water	
Chemical	Emission kg/t product
None	N/A
Waste to land	
Chemical	Waste kg/t product
None	N/A

Table 7.21: Consumption and emission values – ferrous sulphate monohydrate manufacture [59, CEFIC-TDMA, 2004]

### 7.5.2.4 Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind

**Einleitung:** Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind – s. Abschnitt 7.1.4

#### 7.5.2.4.1 FeSO<sub>4</sub>-Monohydrat-Produktion im Verbund mit der Herstellung von TiO<sub>2</sub>

##### Beschreibung

Das gefällte Eisen(II)-sulfat-Monohydrat wird von der sauren Flüssigkeit durch Filtration abgetrennt. Da es keine unmittelbaren Emissionen aus dem Herstellungsprozess von Eisen(II)-sulfat-Monohydrat gibt, wurden die Filtrationsapparaturen hinsichtlich der Umweltbelastung als nicht kritisch betrachtet (siehe Abbildung 7.6 oben). Für die Titandioxid-Produktionsanlagen nach dem Sulfat-Prozess, welche sowohl eine Extraktion von Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat als auch eine Säurewiederverwertung haben, ist es möglich, das Verhältnis von Monohydrat und Heptahydrat nach den Marktanforderungen einzustellen. Die Reinheit der Produkte hängt von dem verwendeten Erz der TiO<sub>2</sub>-Herstellung ab.

##### Erzielte Umweltvorteile

Die Herstellung von gefällttem Eisen(II)-sulfat-Monohydrat ist ein umweltfreundliches Verfahren und hat eine positive Ökobilanz, da jede produzierte und vermarktete Tonne Eisen(II)-sulfat-Monohydrat die Notwendigkeit einer nachfolgenden Behandlung in der TiO<sub>2</sub>-Hauptanlage vermindert.

##### Medienübergreifende Effekte

Wenn kein Absatzmarkt verfügbar ist, kann nach einer Neutralisation deponiert werden.

##### Betriebsdaten

Es wurden keine ausführlichen Daten übermittelt.

##### Anwendbarkeit

Ausschließlich anwendbar bei Anlagen für gefällttes Eisen(II)-sulfat-Monohydrat im Verbund mit TiO<sub>2</sub>-Anlagen nach dem Sulfat-Prozess.

##### Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine Daten übermittelt. Allerdings sei angemerkt, dass die Maximierung des Verkaufs und Vertriebs von Eisen(II)-sulfat-Monohydrat ein wesentliches Element des Umweltmanagementsystems der Firma ist.

### Anlass für die Umsetzung

Der Schutz der Umwelt. Das unmittelbar mit der Herstellung von  $\text{TiO}_2$  nach dem Sulfat-Prozess verknüpfte erweiterte Sortiment marktfähiger Produkte.

### Beispielanlagen

Die Anlage für gefälltes Eisen(II)-sulfat-Monohydrat in Huelva, Spanien (im Verbund mit der  $\text{TiO}_2$ -Fabrik nach dem Sulfat-Prozess).

### Referenzliteratur

[59, CEFIC-TDMA, 2004], [20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Germany, 2001].

### 7.5.2.5 Beste verfügbare Techniken für die Herstellung von Eisen(II)-sulfat-Monohydrat ( $\text{FeSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ )

Für allgemeine Informationen zum Verständnis eines BVT-Abschnittes und seines Inhaltes siehe Abschnitt 7.1.5.

**Für die Herstellung von Eisen(II)-sulfat-Monohydrat ( $\text{FeSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) ist BVT:**

Einbindung und Optimierung der Arbeitsschritte Schwefelsäurekonzentrierung und -Filtrierung in der  $\text{TiO}_2$ -Herstellung nach dem Sulfat-Prozess mit der Herstellung von verkaufsfähigem Eisen(II)-sulfat-Monohydrat, welches durch Fällung und Filtration aus der sauren Flüssigkeit abgetrennt wird. Das Gleichgewicht zwischen Monohydrat und Heptahydrat kann passend zu den Bedürfnissen des Marktes eingestellt werden (siehe Abschnitt 7.5.2.4.1).

## 7.5.3 Ferrous sulphate heptahydrate and monohydrate

### 7.5.3.1 Background information

Product Name: Ferrous sulphate  
CAS Number: 7782-63-0 (heptahydrate)  
7720-78-7 (general)  
17375-41-6 (monohydrate).

Dried ferrous sulphate heptahydrate and ferrous sulphate monohydrate are produced by copperas drying. Simple drying of ferrous sulphate heptahydrate from the sulphate route  $\text{TiO}_2$  process is used to give either a dry heptahydrate product with the free moisture removed or a monohydrate product with the removal of water of crystallisation [59, CEFIC-TDMA, 2004]. These products have superior handling properties to the 'damp crystal' heptahydrate product initially extracted by centrifuge. Major uses are shown in Table 7.22.

Product	Use	Application
Dried ferrous sulphate heptahydrate and ferrous sulphate monohydrate from the drying of copperas	Animal feedstuff	Iron addition in animal feedstuff
	Horticulture	Moss control for grass
	Cr(VI) reduction	Treatment of cement to reduce any chromium from the $6^+$ to the $3^+$ oxidation state thereby preventing risk of chrome dermatitis for users

**Table 7.22: Major uses of ferrous sulphate monohydrate**

The major European producers of dried ferrous sulphate heptahydrate and ferrous sulphate monohydrate from the drying of copperas are listed in Table 7.23.

Country	No. of sites	Capacity in tonnes per year
Germany	1	45000
United Kingdom	1	14000
Finland	1	98000
Norway	1	18000
Czech Republic	1	8000*
Poland	1	6000
<b>Total</b>	<b>6</b>	<b>181000*</b>

\*Excluding monohydrate made as intermediate for iron oxide

**Table 7.23: Major European producers of ferrous sulphate heptahydrate/ferrous sulphate monohydrate**  
[59, CEFIC-TDMA, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005]

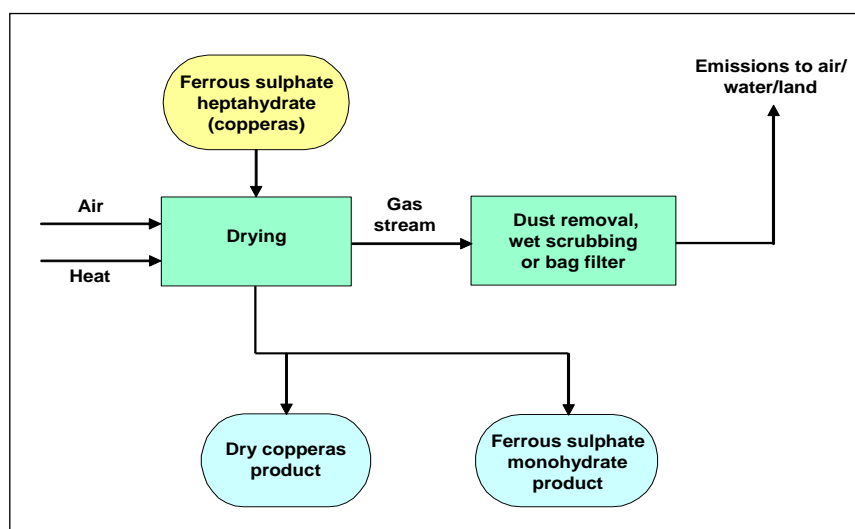
There is market competition from Asia, with production in China and Malaysia. However, some markets such as horticulture are highly seasonal.

### 7.5.3.2 Process description

Dried copperas and ferrous sulphate monohydrate are produced by the direct application of heat to the 'damp crystal' heptahydrate product. The degree of heating/drying determines the product generated.



Typically, this could be achieved by the use of a gas fired rotary kiln or fluidised bed dryer, with the drying achieved by the contact of hot gases with the heptahydrate. Gas stream temperatures of approx. 40 °C and 100 – 300 °C are used to remove free moisture and give monohydrate respectively. Dust emissions are minimised by wet scrubbing systems or bag filters. The process flow diagram of dried ferrous sulphate heptahydrate and ferrous sulphate monohydrate from the drying of copperas is given in Figure 7.7.



**Figure 7.7: Process flow diagram – dried  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  from the drying of copperas**  
[59, CEFIC-TDMA, 2004]

### 7.5.3.3 Present consumption and emission levels

Typical values relating to the production of dried ferrous sulphate heptahydrate and ferrous sulphate monohydrate from the drying of copperas are given in Table 7.24.

<b>Energy and water consumption</b>		
Energy consumption GJ/t product	0.003 – 0.8 (dried copperas) 3.0 – 5.0 (monohydrate)	
Water consumption m <sup>3</sup> /t product	0.9 – 2 (dried copperas/monohydrate wet scrubbing)	
<b>Emissions to air</b>		
Chemical	Emission kg/t product	Emission concentration
SO <sub>x</sub>	0.06 (dried copperas using natural gas)	<10mg/Nm <sup>3</sup>
NO <sub>x</sub>	0.002 (dried copperas)	No data
SO <sub>x</sub>	<0.008 – 0.8 (monohydrate using natural gas fuel)	<1.0 – <150 mg/Nm <sup>3</sup>
NO <sub>x</sub>	0.8 (monohydrate)	<150 mg/Nm <sup>3</sup>
Dust (FeSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O)	0.004 – 0.08 (monohydrate and dried copperas) – bag filters <sup>(*)</sup> . 0.4 (monohydrate) – wet scrubbing	<30 – <50 mg/m <sup>3</sup> <sup>(*)</sup>
<b>Emissions to water</b>		
Chemical	Emission g/t product	Comments
Fe salts	0.75 (as Fe)	With wet scrubbing
<b>Waste to land</b>		
Chemical	Waste kg/t product	Comments
FeSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	8 – 25	
<sup>(*)</sup> Based on information from TDMA - bag filters may not always be applicable because of the physical nature of this dust		

**Table 7.24: Consumption and emission values – dried FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O and FeSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O [59, CEFIC-TDMA, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005]**

### 7.5.3.4 Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind

**Einleitung:** Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind – s. Abschnitt 7.1.4

#### 7.5.3.4.1 Der Einsatz von Schlauchfiltern zur Entstaubung von Abgasen aus der Grünsalz-Trocknung

##### Beschreibung

Der verwendete Trocknertyp für dieses Verfahren ist hinsichtlich der Umweltbelastung nicht entscheidend. Der Einsatz von Schlauchfiltern für die Gasreinigung macht es möglich, den größten Anteil des Staubes innerhalb des Verfahrens wiederzuverwerten. Gelegentlich allerdings wird eine Nasswäsche eingesetzt.

##### Erzielte Umweltvorteile

Entstaubung der Abgase aus der Grünsalz-Trocknung verringert die Umweltbelastung bei der Herstellung von Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat und Eisen(II)-sulfat-Monohydrat.

##### Medienübergreifende Effekte

Wenn ein Nassentstaubungssystem genutzt wird, besteht Bedarf, sich mit den Waschwässern zu befassen.

##### Betriebsdaten

Wie in Tabelle 7.24.

##### Anwendbarkeit

Die Technik ist bei Anlagen einsetzbar, die Grünsalz zur Herstellung von Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat und Eisen(II)-sulfat-Monohydrat trocknen (siehe Abbildung 7.7 oben).

##### Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

Anlass für die Umsetzung  
Der Schutz der Umwelt.

Beispielanlagen

Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat und Eisen(II)-sulfat-Monohydrat-Einheiten, verknüpft mit der Grünsalz-Fabrik in Pori, Finnland (alle im Verbund mit der TiO<sub>2</sub>-Fabrik des Standortes, die auf dem Sulfat-Prozess beruht).

Referenzliteratur

[59, CEFIC-TDMA, 2004].

### 7.5.3.5 Beste verfügbare Techniken für die Herstellung von Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat und -Monohydrat

Für allgemeine Informationen zum Verständnis eines BVT-Abschnittes und seines Inhaltes siehe Abschnitt 7.1.5.

**Für die Herstellung von Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat und -Monohydrat ist BVT:**

Verminderung der Staubemissionen auf 0,004 – 0,08 kg je Tonne getrocknetem Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat und je Tonne Eisen(II)-sulfat-Monohydrat durch Einsatz von Schlauchfiltern zur Reinigung der Abgase aus dem Grünsalz-Trockner (siehe Abschnitt 7.5.3.4.1).

## 7.5.4 Ferric sulphate

### 7.5.4.1 Background information

Product Name: Ferric sulphate

CAS Number. 10028-22-5.

Ferric sulphate is commonly manufactured as a 40 – 50 % acidic solution but may be further treated to produce either a powdered or granulated solid product [59, CEFIC-TDMA, 2004]. The major uses of ferric sulphate are shown in Table 7.25.

Use	Application
Water treatment	As a coagulant in water purification systems
Chemical	Various

**Table 7.25: Major uses of ferric sulphate**

Ferric sulphate is an added value product which is most commonly produced by the oxidation of ferrous sulphate heptahydrate. It can also be produced by the reaction of ferric oxide with sulphuric acid [59, CEFIC-TDMA, 2004].

There is currently no significant competition from outside the EU as transport costs for the liquid product are high and the solid product is only manufactured in Europe.

The major European producers of ferric sulphate in both the solid and liquid form are listed in Table 7.26.

Country	Number of sites	Capacity (solution) tonnes per year
United Kingdom	1	125000
Spain	1	60000
Finland	1	27000
Czech Republic	1	120000
<b>Total (solution)</b>	<b>4</b>	<b>332000</b>
Country	Number of sites	Capacity (solid) tonnes per year

Spain	1	20000
Finland	1	30000
<b>Total (solid)</b>	<b>2</b>	<b>50000</b>

**Table 7.26: Major European producers of ferric sulphate**  
[59, CEFIC-TDMA, 2004]

#### 7.5.4.2 Process description

There are two main process routes for producing ferric sulphate from ferrous sulphate heptahydrate (copperas) [59, CEFIC-TDMA, 2004].

##### 7.5.4.2.1 The reaction of ferrous sulphate with nitric and sulphuric acids

Ferric sulphate is produced by the reaction of ferrous sulphate with a mixture of nitric and sulphuric acids according to the following reaction equation:



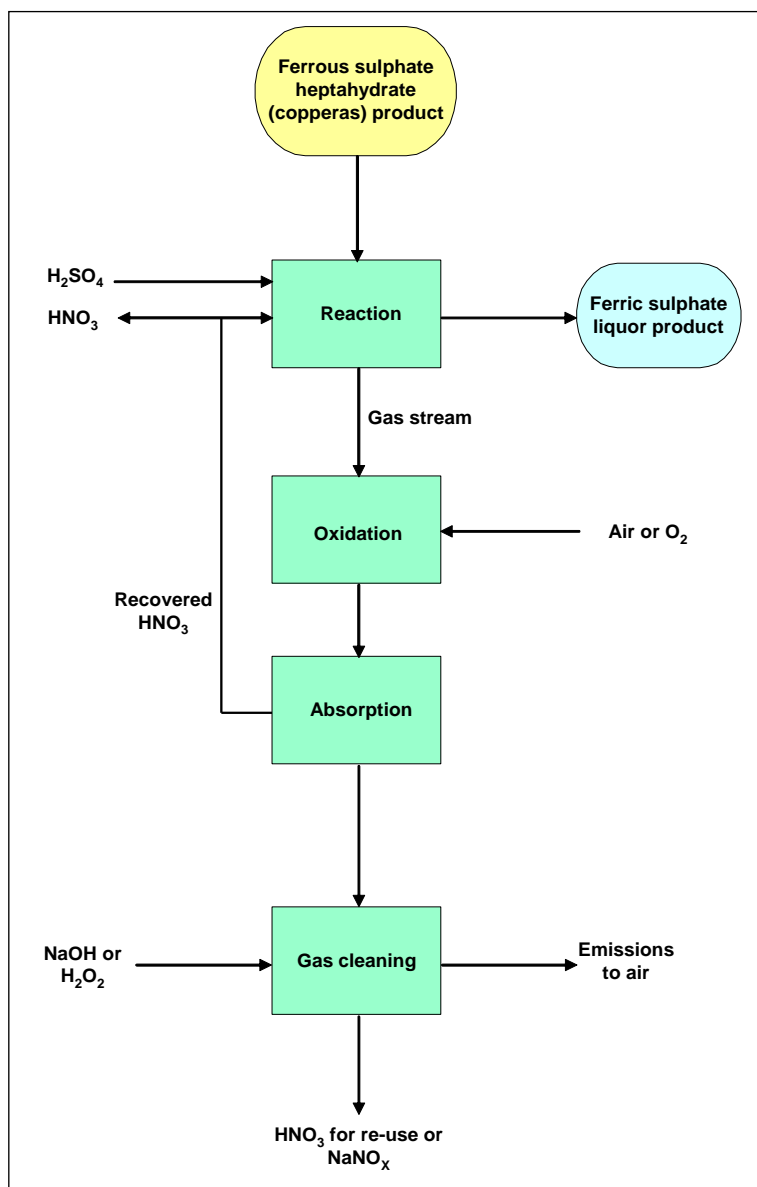
The released NO gas is oxidised to NO<sub>2</sub> and absorbed into water to re-form nitric acid, which can be re-used in the process. The overall conversion can be represented as below but is, in fact, more complex than indicated.

- Oxidation:  $2 \text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO}_2$
- Absorption:  $2 \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$   
 $\text{HNO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}$

Oxidation may be achieved by using atmospheric oxygen or further encouraged by enriching the air with oxygen. Any residual nitrogen oxides not captured by the adsorption system can be scrubbed using gas cleaning systems based on either NaOH or H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solutions.

- NaOH scrubbing:  $\text{NO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_3$   
 $\text{N}_2\text{O}_3 + 2 \text{NaOH} \rightarrow 2 \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$   
 $2 \text{NO}_2 + 2 \text{NaOH} \rightarrow \text{NaNO}_2 + \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> scrubbing:  $\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .

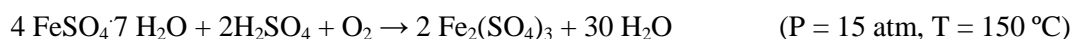
As illustrated in Figure 7.8, ferric sulphate is produced by the reaction of ferrous sulphate with a mixture of nitric and sulphuric acids.



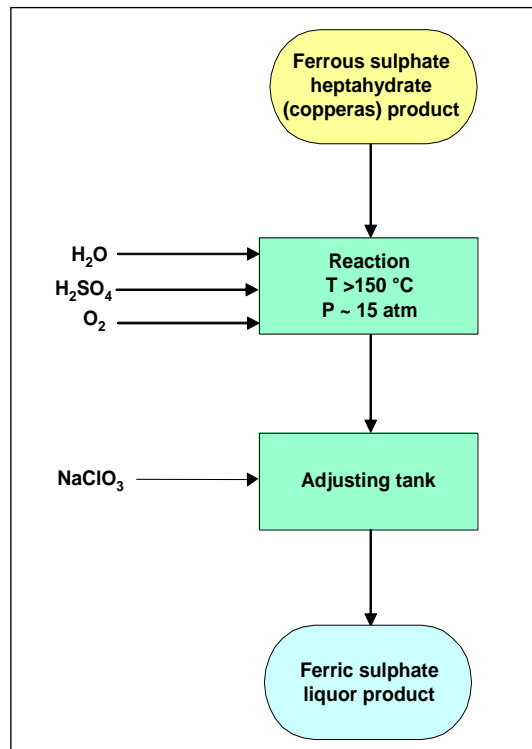
**Figure 7.8:** Ferric sulphate produced by the reaction of ferrous sulphate with nitric and sulphuric acids  
[59, CEFIC-TDMA, 2004]

#### 7.5.4.2.2 Direct oxidation of ferrous sulphate with oxygen and sulphuric acid

Ferric sulphate is produced by the direct oxidation of ferrous sulphate with oxygen and sulphuric acid at an elevated temperature and pressure.



As illustrated in Figure 7.9, ferric sulphate is produced by the direct oxidation of ferrous sulphate with oxygen and sulphuric acid at an elevated temperature and pressure.

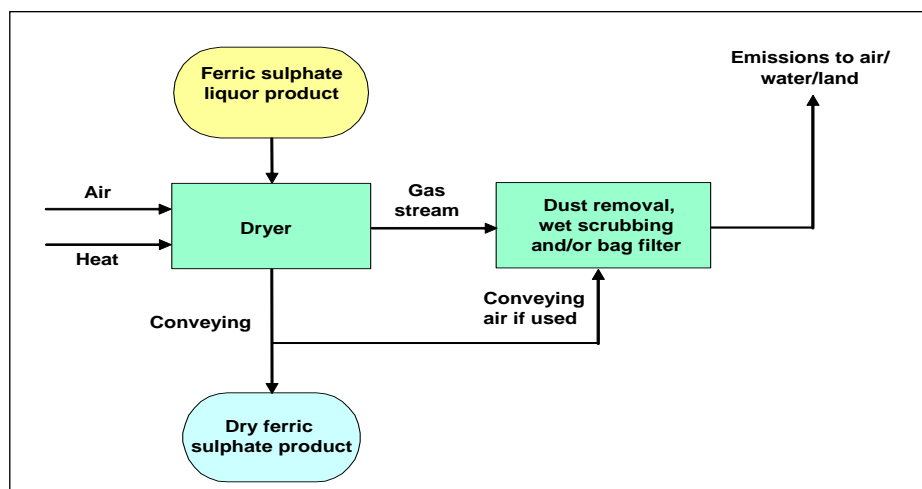


**Figure 7.9: Ferric sulphate produced by direct oxidation of ferrous sulphate** [59, CEFIC-TDMA, 2004]

The first step is dissolving copperas in water. The slurry is mixed and heated. In the next step, the slurry is pumped to the pressure reactor where sulphuric acid is added in the presence of a catalyst and oxidation by oxygen gas occurs. After oxidation, the ferric sulphate is pumped to an adjusting tank, where sodium chlorate is added to ensure complete oxidation.

The reactions detailed above typically give a 40 % solution of  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . The product from either reaction can be dried to give a solid ferric sulphate product containing the bound water of crystallisation in the range 5 to 9  $\text{H}_2\text{O}$ . Dust/product emissions are minimised by the use of water scrubbers and sock filters.

Figure 7.10 illustrates the production of dried ferric sulphate.



**Figure 7.10: Production of dried ferric sulphate** [59, CEFIC-TDMA, 2004]



### 7.5.4.3 Present consumption and emission levels

#### 7.5.4.3.1 Typical values for production using nitric and sulphuric acids

Energy and water consumption		
Energy consumption GJ/t product	0.3	
Water consumption m <sup>3</sup> /t product	0.15	
Emissions to air		
Chemical	Emission kg/t product	Emission concentration
NO <sub>x</sub>	0.04	600mg/Nm <sup>3</sup> average <sup>(*)</sup>
Emissions to water		
Chemical	Emission kg/t product	
None	N/A	
Waste to land		
Chemical	Waste kg/t product	Comments
None	N/A	

<sup>(\*)</sup> Based on information from TDMA – high NO<sub>x</sub> value due to problems at start-up.

**Table 7.27: Typical values for production of ferric sulphate using nitric and sulphuric acids [59, CEFIC-TDMA, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005]**

#### 7.5.4.3.2 Typical values for production using pressure oxidation

Energy and water consumption		
Energy consumption GJ/t product	0.9	
Water consumption m <sup>3</sup> /t product	0.1 – 0.3	
Emissions to air		
Chemical	Emission kg/t product	Emission concentration
None	None	N/A
Emissions to water		
Chemical	Emission kg/t product	
Fe	0.2 – 0.8	0.32 kg/m <sup>3</sup> *
SO <sub>4</sub>	0.2 – 2.0	0.8 kg/m <sup>3</sup> *
Waste to land		
Chemical	Waste kg/t product	Comments
Insoluble residue	Up to 0.8	This process is used to recover stockpiled copperas. The waste is due to the removal of contamination

\*These are the releases to the water stream that drains into the gypsum plant. The actual emissions are:  
Fe: 0.0001 kg/t product (0.001 kg/m<sup>3</sup>); sulphates: 0.35 kg/t product (2.3 kg/m<sup>3</sup>)

**Table 7.28: Typical values for the production of ferric sulphate using pressure oxidation [59, CEFIC-TDMA, 2004]**

## 7.5.4.3.3 Conversion of ferric sulphate solution to a solid ferric sulphate product

Energy and water consumption		
Energy consumption GJ/t product	0.5	
Water consumption m <sup>3</sup> /t product	0.06	
Emissions to air		
Chemical	Emission kg/t product	Emission concentration
NO <sub>x</sub>	0.07 – 0.26	18 mg/Nm <sup>3</sup>
SO <sub>x</sub>	0.02	1.5 mg/Nm <sup>3</sup>
Dust, Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0.03 – 0.5	35 mg/Nm <sup>3</sup>
Emissions to water		
Chemical	Emission kg/t product	
None	N/A	
Waste to land		
Chemical	Waste kg/t product	Comments
None	N/A	

**Table 7.29: Typical values for the conversion of ferric sulphate solution to a solid Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> product [59, CEFIC-TDMA, 2004]**

## 7.5.4.4 Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind

**Einleitung: Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind – s. Abschnitt 7.1.4**

Eisen(III)-sulfat gehört zur Gruppe der Eisensalze, die als Nebenprodukt bei der Herstellung von Titandioxid anfallen. Eisen(III)-sulfat wird aus Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat (Grünsalz) gewonnen, einem wesentlichen Nebenprodukt bei der Herstellung von TiO<sub>2</sub> nach dem Sulfat-Prozess. Die gebräuchliche Strategie der Titandioxid-Industrie ist es, die Deponierung von Grünsalz zu vermeiden, indem es zu verkaufsfähigen Eisenchemikalien umgewandelt wird. Je vielfältiger die aus dem Grünsalz gewonnenen marktfähigen Produkte sind, umso höher ist der Grad der Grünsalzverwertung und umso niedriger ist die Umweltbelastung durch die Herstellung von TiO<sub>2</sub> nach dem Sulfat-Prozess. Die zwei unterschiedlichen Herstellungswege, die zu Eisen(III)-sulfat führen, sind unten in Abschnitt 7.5.4.4.1 (Grünsalzoxidation mit Säuren) und 7.5.4.4.2 (Direktoxidation von Grünsalz) beschrieben. Die Umwandlung von Eisen(III)-sulfat-Lösung in ein Trockenprodukt ist in Abschnitt 7.5.4.4.3 beschrieben.

Die unmittelbaren Emissionen aus der Salpetersäure/Schwefelsäure-Oxidation müssen genau mit den indirekten Emissionen eines Druckoxidationsverfahrens verglichen werden. Die Salpetersäureoxidation erreicht üblicherweise Umwandlungsgrade >98%. Bewertet man den Gesamtenergieverbrauch des Verfahrens und die damit verbundenen Emissionen einschließlich der für die Herstellung der Reagenzien (O<sub>2</sub> und HNO<sub>3</sub>), so ist bei der Druckoxidation normalerweise der Gesamt-NO<sub>x</sub>-Ausstoß höher. Allerdings kann dies nur individuell unter Einbeziehung des Standortes beurteilt werden.

## 7.5.4.4.1 Herstellung von Eisen(III)-sulfat nach dem Oxidationsverfahren mit Säuren

Beschreibung

Die Lösung aus Eisen(III)-sulfat wird durch Reaktion von Grünsalz mit einem Gemisch aus Salpetersäure und Schwefelsäure hergestellt. Die Umwandlung wird wie in Abschnitt 7.5.4.2.1 beschrieben ausgeführt. Das freigesetzte NO wird zu NO<sub>2</sub> oxidiert, welches anschließend in Wasser absorbiert wird. Die gebildete Salpetersäure wird in den Prozess zurückgeführt. Sämtliche verbleibenden Stickoxide werden mit NaOH oder H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösungen gewaschen. Für das Salpetersäure-Verfahren wird ein H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Wäscher als effizienter gegenüber einem NaOH-Wäscher betrachtet. Ähnliche Emissionen können jedoch durch die Kombination von O<sub>2</sub> für die NO-Oxidation mit der NaOH-Wäsche erreicht werden (siehe Abbildung 7.8). Der

Wirkungsgrad des NaOH-Wäschers wird durch das NO/NO<sub>2</sub>-Verhältnis beeinflusst. Der Einsatz von Sauerstoff vermindert die Beladung eines NaOH-Wäschers durch den höheren Umsatz von NO zu HNO<sub>3</sub> für die Rückführung und ergibt ein besseres NO/NO<sub>2</sub>-Verhältnis für die Wäsche.

#### Erzielte Umweltvorteile

Die nachgeschaltete Herstellung von Eisen(III)-sulfat aus Grünsalz erhöht die Verwendung des Grünsalzes und verringert die Umweltbelastung durch die Herstellung von TiO<sub>2</sub>.

#### Medienübergreifende Effekte

NO<sub>x</sub>-Emissionen nach der letzten Wäsche des Prozessgases. Geschätzte NO<sub>x</sub>-Emissionen betragen 0,04 kg NO<sub>x</sub> pro Tonne Produkt, dies entspricht durchschnittlich 600 mg/Nm<sup>3</sup>.

#### Betriebsdaten

Es wurden keine ausführlichen Daten übermittelt. Siehe Tabelle 7.27.

#### Anwendbarkeit

Die Technik ist anwendbar in Eisen(III)-sulfat-Anlagen, die nach dem Oxidationsverfahren mit einem Gemisch aus Salpeter- und Schwefelsäure arbeiten.

#### Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

#### Anlass für die Umsetzung

Die vollständige Verwertung des Nebenproduktes Grünsalz führt zur Verminderung der Umweltbelastung bei der Herstellung von Titandioxid. Eisen(III)-sulfat ist ein zusätzliches Wertprodukt aus dieser Gruppe.

#### Beispielanlagen

Es wurden keine ausführlichen Daten übermittelt. Siehe Tabelle 7.26.

#### Referenzliteratur

[59, CEFIC-TDMA, 2004], [20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Germany, 2001].

### **7.5.4.4.2 Eisen(III)-sulfat-Herstellung aus Grünsalz nach dem Direktoxidationsverfahren**

#### Beschreibung

Bei diesem Verfahren leitet man die Grünsalz-Aufschlammung in einen Druckreaktor, in dem nach Zugabe von Schwefelsäure in Gegenwart eines Katalysators die Oxidation durch gasförmigen Sauerstoff erfolgt. Nach der Oxidation wird das entstandene Eisen(III)-sulfat in einen Einstellbehälter gepumpt, und zur Vervollständigung der Oxidation Natriumchlorat hinzugefügt.

#### Erzielte Umweltvorteile

Die nachgeschaltete Herstellung von Eisen(III)-sulfat-Lösung aus Grünsalz erhöht die Verwendung des Grünsalzes und verringert die Umweltbelastung durch die Herstellung von TiO<sub>2</sub>.

#### Medienübergreifende Effekte

Es wurden keine ausführlichen Daten übermittelt, allerdings wurde von Einleitung der Sulfate in die Gewässer berichtet (Siehe Tabelle 7.28). Ferner entstehen indirekte Emissionen in die Luft durch die Herstellung des Sauerstoffs.

#### Betriebsdaten

Es wurden keine ausführlichen Daten übermittelt. Siehe Tabelle 7.28.

#### Anwendbarkeit

Die Technik ist anwendbar in Eisen(III)-sulfat-Anlagen, die nach dem Direktoxidationsverfahren mit Sauerstoff arbeiten.

### Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

### Anlass für die Umsetzung

Vollständige Verwertung des Nebenproduktes Grünsalz führt zur Verminderung der Umweltbelastung bei der Herstellung von Titandioxid. Eisen(III)-sulfat ist ein zusätzliches Wertprodukt aus dieser Gruppe.

### Beispielanlagen

Es wurden keine ausführlichen Daten übermittelt. Siehe Tabelle 7.26.

### Referenzliteratur

[59, CEFIC-TDMA, 2004], [20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Germany, 2001].

### **7.5.4.4.3 Herstellung von getrocknetem Eisen(III)-sulfat**

#### Beschreibung

Die Produktion von Eisen(III)-sulfat richtet sich nach den Erfordernissen des Marktes. Aufgrund der vergleichsweise hohen Transportkosten erfolgt der Absatz von Eisen(III)-sulfat-Lösung im Allgemeinen in dem Land, in dem es hergestellt wurde. Das getrocknete Produkt wird gefertigt, um entferntere Märkte zu bedienen. Die Umwandlung von Eisen(III)-sulfat-Lösung in ein Trockenprodukt erfolgt üblicherweise durch Einsatz eines Sprühtrockners. Der Energieverbrauch ist abhängig von der Menge an Kristallwasser im Endprodukt. Es variiert je nach Anbieter mit unterschiedlichen Eigenschaften hinsichtlich der Löslichkeit und der Handhabung. Die Abluftreinigung umfasst meist Nassventuriwäscher und Schlauchfilter.

#### Erzielte Umweltvorteile

Die nachgeschaltete Herstellung von festem Eisen(III)-sulfat (aus der vom Grünsalz stammenden Eisen(III)-sulfat-Lösung) erhöht die Verwendung des Grünsalzes und verringert die Umweltbelastung durch die Herstellung von  $\text{TiO}_2$

#### Medienübergreifende Effekte

Die Trocknung der ursprünglich 40%igen  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung setzt den Einsatz von Brennstoffen voraus und demzufolge die Emission von  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$  und (eventuell) Staub in die Umgebungsluft.

#### Betriebsdaten

Es wurden keine ausführlichen Daten übermittelt. Siehe Tabelle 7.29.

#### Anwendbarkeit

Die Technik ist anwendbar in Anlagen, die festes Eisen(III)-sulfat herstellen.

#### Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

#### Anlass für die Umsetzung

Weitestgehende Verwertung des Nebenproduktes Grünsalz führt zur Verminderung der Umweltbelastung bei der Herstellung von Titandioxid. Eisen(III)-sulfat ist ein zusätzliches Wertprodukt aus dieser Gruppe.

#### Beispielanlagen

Eisen(III)-sulfat-Anlagen in Pori, Finnland und in Huelva, Spanien.

#### Referenzliteratur

[59, CEFIC-TDMA, 2004], [20, CEFIC-TDMA, 2004].

#### 7.5.4.5 Beste verfügbare Techniken für die Herstellung von flüssigem und festem Eisen(III)-sulfat $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

Für allgemeine Informationen zum Verständnis eines BVT-Abschnittes und seines Inhaltes siehe Abschnitt 7.1.5.

##### Für die Herstellung von flüssigem und festem Eisen(III)-sulfat ist BVT:

1. Erzielung eines hohen Grades an Grünsalz-Verwertung bei vorgegebenen regionalen Bedingungen (Anforderungen des Marktes an Eisen(III)-sulfat, der Zwang der Wiederverwertung von auf Halde liegendem Grünsalz, Konfiguration der Anlage, Angebot/Nachfrage-Verhältnis für Energie, und Anderes) durch die Herstellung von Eisen(III)-sulfat-Lösung. Diese entsteht entweder durch Reaktion des Grünsalzes mit einem Gemisch aus Salpetersäure und Schwefelsäure oder durch Direktoxidation von Grünsalz mit Sauerstoff und Schwefelsäure (siehe Abschnitte 7.5.4.4.1 und 7.5.4.4.2).
2. Minderung der Staubemissionen aus dem Sprühtrockner zur Trocknung von 40%iger  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung auf 0,03 – 0,5 kg je Tonne festem Eisen(III)-sulfat-Produkt durch den Einsatz von Nassventuriwäscher und Schlauchfilter (siehe Abschnitte 7.5.4.3.3 und 7.5.4.4.3).

### 7.5.5 Iron chlorosulphate

#### 7.5.5.1 Background information

Product Name : Iron chlorosulphate  
CAS Number. : 12410-14-9

The main application of iron chlorosulphate (ferric chloride sulphate) is in the water treatment sector, especially drinking water and industrial water preparation. It is suitable as a flocculent, for phosphate precipitation and the removal of a sulphide from an effluent. It is also suitable for sludge conditioning, however this step of effluent treatment often uses cheaper additives, such as ferrous chloride solutions or copperas solutions[59, CEFIC-TDMA, 2004].

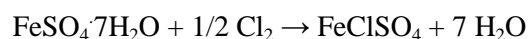
The major European iron chlorosulphate producers are listed in Table 7.30.

Country	No. of sites	Capacity tonnes per year
Germany	1	110000
France	1	50000
<b>Total</b>	<b>2</b>	<b>160000</b>

**Table 7.30: Major European iron chlorosulphate producers**  
[59, CEFIC-TDMA, 2004]

#### 7.5.5.2 Process description

Copperas is dissolved in hot water (energy input) first. The solution is chlorinated with  $\text{Cl}_2$  in bubble columns with countercurrent recirculation. Unreacted (not absorbed)  $\text{Cl}_2$  is scrubbed with ferrous sulphate (copperas) solution in a separate scrubber. The scrubber liquor is periodically discharged and mixed with fresh ferrous sulphate solution going to a chlorination column. The chlorinated ferric sulphate solution is subsequently discharged from the column into a settling tank to separate the insoluble contents. The clear solution is marketed without further treatment.



This is an exothermic reaction, and the temperature rises from 50 to 80 °C.

The process flow diagram of the manufacture of iron chlorosulphate is given in Figure 7.11.

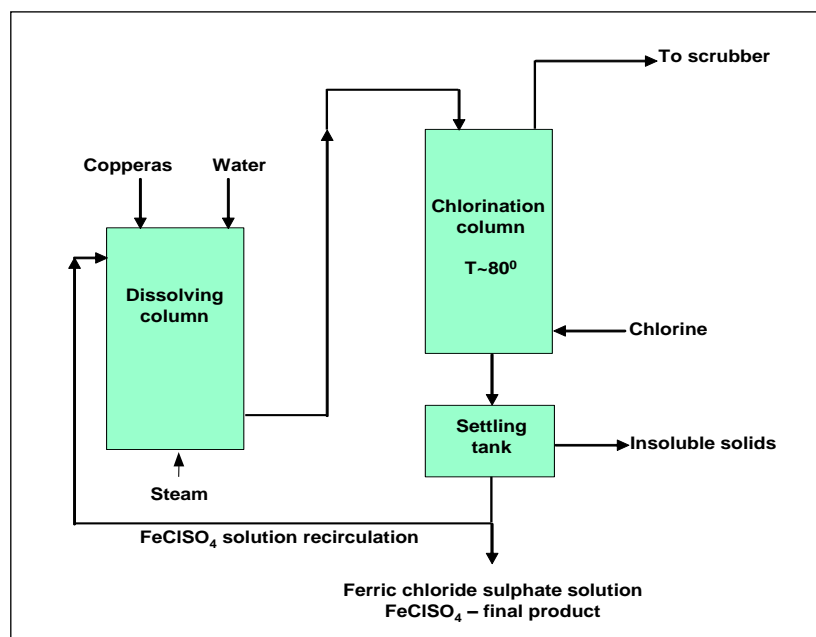


Figure 7.11: Process flow diagram – ferric chloride sulphate manufacture [59, CEFIC-TDMA, 2004]

### 7.5.5.3 Present consumption and emission levels

Typical consumption and emission values for the production of iron chlorosulphate are given in Table 7.31.

Energy and water consumption		
Energy consumption GJ/t product	0.15 – 1.17	
Water consumption m <sup>3</sup> /t product	320	
Emissions to air		
Chemical	Emission kg/t product	Emission concentration
Cl		<0.2 ppm
Emissions to water		
Chemical	Emission kg/t product	
None	N/A	
Waste to land		
Chemical	Waste kg/t product	Comments
None	N/A	

Table 7.31: Typical consumption and emission values – production of iron chlorosulphate [59, CEFIC-TDMA, 2004]

### 7.5.5.4 Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind

Einleitung: Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind – s. Abschnitt 7.1.4

#### 7.5.5.4.1 Eisen(III)-chloridsulfat aus der Chlorierung von Grünsalz

##### Beschreibung

Eisen(III)-chloridsulfat gehört zu der Gruppe von Eisensalzen, die als Nebenprodukte bei der Herstellung von Titandioxid anfallen. Eisen(III)-chloridsulfat wird aus ‘Grünsalz’ gewonnen, einem wesentlichen Nebenprodukt bei der Herstellung von TiO<sub>2</sub> nach dem Sulfat-Prozess. Je breiter die aus dem Grünsalz gewonnene Gruppe der marktfähigen Produkte sind, umso höher

ist der Grad der Grünsalzverwertung und umso niedriger ist die Umweltbelastung durch die Herstellung von  $\text{TiO}_2$  nach dem Sulfat-Prozess. Die heiße Grünsalz-Lösung wird mit gasförmigem Chlor chloriert. Nichtreagiertes Chlor wird mit Grünsalz-Lösung gewaschen und in den Prozess zurückgeführt. Die chlorierte Eisensulfat-Lösung (Eisen(III)-chloridsulfat) wird ohne weitere Aufarbeitung vermarktet.

#### Erzielte Umweltvorteile

Die nachgelagerte Herstellung von Eisen(III)-chloridsulfat-Lösung aus Grünsalz erhöht die Verwendung des Grünsalzes und verringert die Umweltbelastung durch die Herstellung von  $\text{TiO}_2$ .

#### Medienübergreifende Effekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

#### Betriebsdaten

Es wurden keine Daten übermittelt. Siehe Tabelle 7.31.

#### Anwendbarkeit

Die Technik ist anwendbar in Eisen(III)-chloridsulfat-Anlagen nach dem Chlorid-Prozess mit Chlor.

#### Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

#### Anlass für die Umsetzung

Die weitestgehende Verwertung des Nebenproduktes Grünsalz führt zur Verminderung der Umweltbelastung bei der Herstellung von Titandioxid. Eisen(III)-sulfat ist ein zusätzliches Wertprodukt aus dieser Gruppe.

#### Beispielanlagen

Es wurden keine ausführlichen Daten übermittelt. Siehe Tabelle 7.30.

#### Referenzliteratur

[59, CEFIC-TDMA, 2004], [20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Germany, 2001].

### **7.5.5.5 Beste verfügbare Techniken für die Herstellung von Eisen(III)-chloridsulfat ( $\text{FeClSO}_4$ )**

Für allgemeine Informationen zum Verständnis eines BVT-Abschnittes und seines Inhaltes siehe Abschnitt 7.1.5.

#### **Für die Herstellung von Eisen(III)-chloridsulfat ist BVT:**

Minderung der Chloremissionen in die Luft auf kleiner 0,2 ppm  $\text{Cl}_2$  im Abgas des Wäschers durch Waschen der Gase aus der Chlorierungseinheit mit Eisen(II)-sulfat (siehe Abschnitte 7.5.5.3 und 7.5.5.4.1).

## **7.5.6 Iron oxide pigment**

### **7.5.6.1 Background information**

Product Name: Iron oxide pigment  
CAS Number: 1309-37-1

The manufacture of iron oxide pigment from copperas has a number of advantages from an environmental point of view [59, CEFIC-TDMA, 2004], namely:

- it uses excess copperas
- sulphuric acid is generated which is re-used
- it fulfils a market needs.

The major use of iron oxide pigment is shown in Table 7.32 below.

Use	Application
Pigment	Used in a wide range of decorative finishes where yellow, red and black tones are required

**Table 7.32: Major use of iron oxide pigment**

The major European producer is shown in Table 7.33 below.

Country	No. of sites	Capacity tonnes per year
Czech Republic	1	12000

**Table 7.33: Major European iron oxide pigment producer**

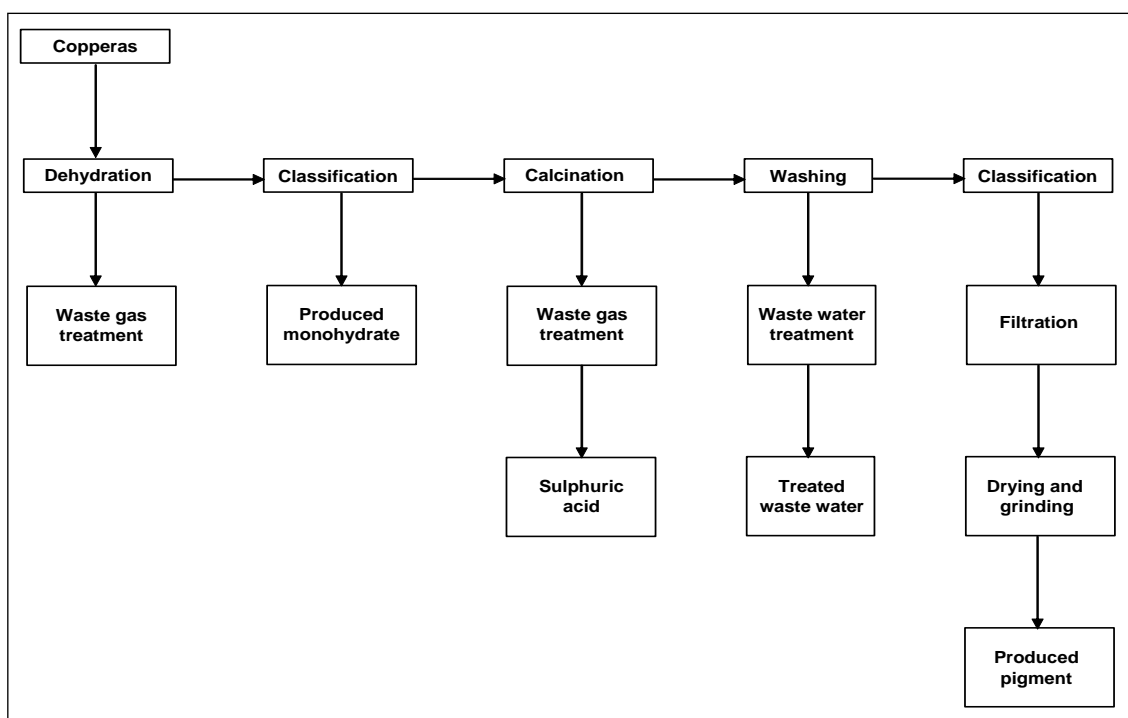
For the information on the production of iron oxide pigments refer to the SIC BREF.

### 7.5.6.2 Process description

The technology is based on the roasting of copperas [59, CEFIC-TDMA, 2004]. The first step is dehydration of copperas in a dehydration kiln to form ferrous sulphate monohydrate. Granules of the produced monohydrate are classified. In the next step, the coarse part of the monohydrate is calcined and the fine part of the monohydrate is sold. Waste gas (SO<sub>3</sub>) from calcination of the monohydrate is treated in the sulphuric acid plant. The sulphuric acid that is produced is used in titanium dioxide production. The calcined product is suspended in water. Soluble salts (ferric and ferrous sulphates) are washed out. All the waste water is treated in the neutralisation plant (which is common for all Precheza plants, i.e. titanium dioxide and sulphuric acid). Washed slurry is classified and non-pigment particles are removed (waste oxides). These waste oxides are disposed of to landfill. Classified slurry is dewatered and dried in the dryer. The dried pigment is ground, homogenised and packed in 25 kg paper bags or 1000 kg big bags.



The flow chart of iron oxide pigment production is given in Figure 7.12.



**Figure 7.12: Flow chart of iron oxide pigment production**



[59, CEFIC-TDMA, 2004]

### 7.5.6.3 Present consumption and emission levels

The consumption of energy and water for the overall iron oxide pigment plant is shown in Table 7.34.

Energy and water consumption	
Energy consumption GJ/t product	28
Water consumption m <sup>3</sup> /t product	27

**Table 7.34: Consumption of energy and water for the overall iron oxide pigment plant**

The typical emission values for the dehydration of copperas are shown in Table 7.35.

Emissions to air		
Chemical	Emission kg/t product	Emission concentration
SO <sub>x</sub>	2.6	<150 mg/Nm <sup>3</sup>
NO <sub>x</sub>	2.6	<150 mg/Nm <sup>3</sup>
Dust (FeSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O)	1.3	<90 mg/Nm <sup>3</sup>

**Table 7.35: Typical emission values for the dehydration of copperas**

The typical emission values for calcination are shown in Table 7.36.

Emissions to air		
Chemical	Emission kg/t product	Emission concentration
SO <sub>x</sub>	32	<1200 mg/Nm <sup>3</sup>
NO <sub>x</sub>	1.6	<60 mg/Nm <sup>3</sup>
Dust (FeSO <sub>4</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0	0

**Table 7.36: Typical emission values for calcination**

The typical emission values for drying are shown in Table 7.37.

Emissions to air		
Chemical	Emission kg/t product	Emission concentration
SO <sub>x</sub>	0.04	<10 mg/Nm <sup>3</sup>
NO <sub>x</sub>	0.26	<50 mg/Nm <sup>3</sup>
Dust (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0.006	<10 mg/Nm <sup>3</sup>
Waste to land		
Chemical	Waste kg/t product	Comments
None	55	

**Table 7.37: Consumption and emission values for the production of the iron oxide pigment [59, CEFIC-TDMA, 2004]**

### 7.5.6.4 Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind

**Einleitung:** Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind – s. Abschnitt 7.1.4

#### 7.5.6.4.1 Herstellung von Eisenoxid aus Grünsalz durch Dehydratisierung und Kalzinierung

##### Beschreibung

Eisenoxide gehören zu der Familie von Eisensalzen, die als Nebenprodukt bei der Herstellung von Titandioxid anfallen. Eisenoxid wird aus 'Grünsalz' gewonnen, einem wesentlichen Nebenprodukt bei der Herstellung von TiO<sub>2</sub> nach dem Sulfat-Prozess. Je vielfältiger die aus

Grünsalz gewonnenen marktfähigen Produkte sind, umso höher ist der Grad der Grünsalzverwertung und umso niedriger ist die Umweltbelastung durch die Herstellung von  $\text{TiO}_2$  nach dem Sulfat-Prozess.

Die Herstellung der Eisenoxid-Pigmente durch Rösten von Grünsalz wird von den Bedürfnissen des Marktes bestimmt. Die Technik basiert auf dem Rösten von Grünsalz. Die erste Stufe ist die Dehydratation von Grünsalz in einem Ofen zu Eisen(II)-sulfat-Monohydrat, was anschließend kalziniert wird. Das Abgas ( $\text{SO}_3$ ) aus der Kalzinierung des Monohydrates wird in der Schwefelsäure-Anlage behandelt. Die dabei gebildete Schwefelsäure wird wieder für die Herstellung von Titandioxid verwendet.

Das kalzinierte Produkt wird in Wasser suspendiert. Lösliche Salze werden ausgewaschen und das anfallende Abwasser wird in der Neutralisationsanlage behandelt. Der gewaschene Schlamm wird klassifiziert. Partikel ohne Pigmenteigenschaften werden ausgeschleust und deponiert. Der klassifizierte Schlamm wird entwässert und das getrocknete Pigment gemahlen und homogenisiert.

### Erzielte Umweltvorteile

Die nachgelagerte Herstellung von Eisenpigmenten aus Grünsalz erhöht die Verwendung des Grünsalzes und verringert die Umweltbelastung durch die Herstellung von  $\text{TiO}_2$ .

### Medienübergreifende Effekte

Wird die Herstellung von Eisenoxiden nicht im Verbund mit der Herstellung von Schwefelsäure betrieben, so sind beträchtliche Emissionen an  $\text{SO}_x$  möglich. Außerdem sind die Abfalloxide zu deponieren.

### Betriebsdaten

Es wird auf Daten, die oben in Abschnitt 7.5.6.3 enthalten sind, Bezug genommen.

### Anwendbarkeit

Grundsätzlich anwendbar in Eisenoxidpigment-Anlagen, die im Verbund mit einer Anlage stehen, die  $\text{SO}_x$ -beladene Abgase aus der Kalzination von Eisenoxiden weiterverwenden kann, z. B. Schwefelsäure-Anlagen.

### Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

### Anlass für die Umsetzung

Die weitestgehende Verwertung des Nebenproduktes Grünsalz führt zur Verminderung der Umweltbelastung bei der (*Titandioxid*-)Herstellung. Eisen(III)-sulfat ist ein zusätzliches Wertprodukt aus dieser Gruppe.

### Beispielanlagen

Die Eisenoxid-Anlage in Precheza, Tschechien.

### Referenzliteratur

[59, CEFIC-TDMA, 2004], [20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Germany, 2001].

## **7.5.6.4.2 Schwefelsäure-Herstellung aus Abgasen der Eisenoxid-Synthese**

### Beschreibung

Die im Verfahren eingesetzte Bauform des Kalzinierers ist hinsichtlich der Auswirkungen auf die Umwelt unbedenklich. Die Schwefelsäure-Herstellung aus den Abgasen aus der Produktion von Eisenoxid-Pigmenten (Kalzinierungsstufe) ist möglich. Die Kapazitäten beider Anlagen müssen dann aufeinander abgestimmt werden. Dies ist die Voraussetzung für eine hohe Flexibilität des Betriebes auf einer langfristigen Grundlage und einer minimalen Umweltbelastung aufgrund der  $\text{SO}_x$ -Emissionen. Siehe auch Abbildung 7.12.

### Erzielte Umweltvorteile

Ist die Eisenoxidpigment-Anlage in einen Betrieb eingebunden, der die  $\text{SO}_x$ -beladenen Abgase aus der Kalzination von Eisenoxid nutzen kann, wie etwa eine Schwefelsäure-Anlage, so kann eine beachtliche Minderung der  $\text{SO}_x$ -Emissionen in die Luft erreicht werden.

#### Medienübergreifende Effekte

Es wurden keine Daten übermittelt. Die Auswirkungen der Verunreinigungen in den Abgasen wirken sich sowohl auf die Lebensdauer des bei der Schwefelsäure-Produktion benutzten Vanadium-Katalysators als auch auf die Qualität der hergestellten Schwefelsäure aus.

#### Betriebsdaten

Es wird auf die Daten in Abschnitt 7.5.6.3 oben Bezug genommen. Siehe auch Abbildung 7.12.

#### Anwendbarkeit

Diese Technik ist für die Herstellung von Eisenoxid-Pigmenten im Verbund mit Schwefelsäure anwendbar, vorausgesetzt, die hergestellte Schwefelsäure kann wiederverwertet werden.

#### Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

#### Anlass für die Umsetzung

Der Schutz der Umwelt und die Senkung der Herstellungskosten von Eisenoxid.

#### Beispielanlagen

Eine Eisenoxid- und Schwefelsäure-Anlage in Precheza, Tschechien.

#### Referenzliteratur

[59, CEFIC-TDMA, 2004], [20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Germany, 2001].

### **7.5.6.5 Beste verfügbare Techniken für die Herstellung von Eisenoxid-Pigment ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )**

Für allgemeine Informationen zum Verständnis eines BVT-Abschnittes und seines Inhaltes siehe Abschnitt 7.1.5.

#### **Für die Herstellung von Eisenoxid-Pigment ist BVT:**

1. Begrenzung des Gesamtenergieverbrauchs im Verfahren auf unter 28 GJ je Tonne  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Produkt durch Optimierung der Arbeitsabläufe im Verfahren, angefangen bei der Entwässerung des Rohstoffs Grünsalz im Ofen bis hin zur Trocknung und Mahlen des Eisenoxid-Pigmentes (siehe Abschnitte 7.5.6.3 und 7.5.6.4).
2. Minderung der  $\text{NO}_x$ -Emissionen in die Luft aus dem Ofen zur Trocknung des Grünsalzes auf kleiner 2,6 kg  $\text{NO}_2$  je Tonne hergestelltes  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (entsprechend ca. 150 mg  $\text{NO}_2/\text{Nm}^3$ ) durch Überwachung und Optimierung der Verfahrensparameter bei der Entwässerung des Grünsalzes zu Eisen(II)-sulfat-Monohydrat (siehe Abschnitte 7.5.6.3 und 7.5.6.4).
3. Minderung der  $\text{SO}_x$ -Emissionen in die Luft aus der Kalzination von Eisen(II)-sulfat-Monohydrat auf kleiner 32 kg  $\text{SO}_2$  je Tonne hergestelltes  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (entsprechend ca. 1200 mg  $\text{SO}_2/\text{Nm}^3$ ) durch den Verbund der  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Anlage mit der Schwefelsäure-Anlage des Standortes und Abstimmung der Kapazitätsauslastung beider Anlagen auf einer langfristigen Grundlage (siehe Abschnitte 7.5.6.3 und 7.5.6.4).
4. Minderung der Emissionen von Staub aus der Produktion von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  auf 1,3 kg je Tonne hergestelltes  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  durch Verwendung einer Kombination von Staubminderungstechniken, die Schlauchfilter einschließen. (siehe Abschnitte 7.5.6.3, 7.5.6.4 und 7.5.3.3).

## 7.6 Lead oxide

### 7.6.1 General information

#### 7.6.1.1 Introduction

This section concerns the production of lead oxide, more specifically red lead ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ) and litharge ( $\text{PbO}$ ).

There is another form of lead oxide, a partially oxidised material commonly known as 'battery oxide' or 'grey oxide'. This is used exclusively by the lead-acid battery industry and the vast majority is produced on site for captive demand. Therefore, it is, in principle, not covered in this section.

Currently some 1 million tonnes of lead is consumed yearly in the lead-acid battery market in Europe for the production of automotive starter batteries as well as industrial traction and stationary batteries. For more information on 'battery oxide' refer to Council Directive 91/157/EEC of 26/03/1991, and to the Proposal for a Directive of the EP and Council on Batteries and Accumulators and Spent Batteries and Accumulators COM(2003) 723 final, 21/11/2003 [85, EIPPCB, 2004-2005].

As the manufacture of lead compounds is heavily regulated, all lead oxide manufacturers take precautions to avoid emissions from their production plants. This implies the high standard of precautions and emission abatement methods used in lead oxide production plants and also includes employees who have contact with lead compounds in the plant (refer to Section 7.6.2.3 below).

#### 7.6.1.2 Background information

The usage of lead continues to increase and has risen from 4 million tonnes per year worldwide in the 1960s to 6 million tonnes in the 1990s. Nearly 2 million tonnes per year are produced in Europe. Secondary production or recycling is now widely practised and currently accounts for some 70 % of usage worldwide. Lead has some important properties, in particular malleability, ease of production, ease of melting and joining, and good corrosion resistance in the most common environments.

Lead oxide constitutes a family of compounds with varying numbers of oxygen atoms per molecule, depending on the valence state ( $\text{Pb}^{+2}$  or  $\text{Pb}^{+4}$ ) of the lead, and the two different crystal structures (tetragonal and orthorhombic) with the same chemical formula [96, CEFIC-ELOA, 2004].

Depending on the degree of oxidation, lead oxide can exist in various forms, some of which are listed in Table 7.38.

No	Formula	Complex formula	Degree of oxidation	Pb content (%)
1	$\text{PbO}$		$\text{PbO}_{1.000}$	92.832
2	$\text{Pb}_3\text{O}_4$	$2 \text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$	$\text{PbO}_{1.333}$	90.665
3	$\text{PbO}_2$		$\text{PbO}_{2.000}$	86.622

**Table 7.38: Common forms of lead oxide**  
[96, CEFIC-ELOA, 2004]

In addition to the different degrees of oxidation,  $\text{PbO}$  exists in two crystal forms, leading to different physical properties. The degree of oxidation and the different lattice modifications require a variety of production processes and operating conditions to achieve the desired product and a high purity lead oxide product.

The three types of lead oxide commonly produced in the EU-15 are presented in Table 7.39.

Type of oxide	Name	Trivial name	Formula
Litharge	$\beta$ -lead monoxide	Yellow lead oxide	PbO
Red lead	Minium	Minium	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
Battery oxide	Mix of $\alpha$ -lead oxide and $\beta$ -lead oxide	'Grey oxide' or 'leady oxide'	Pb/PbO

**Table 7.39: Types of lead oxide commonly produced in the EU-15**  
[96, CEFIC-ELOA, 2004]

Battery oxide ('grey oxide' or 'leady oxide') is a mixture of PbO and Pb (containing approx. 70 % PbO and 30 % Pb). This form of lead oxide is used exclusively by the lead-acid battery industry and the vast majority is produced on site where it is required – see Section 7.6.1.1.

### 7.6.1.3 Usage patterns and economic importance

#### 7.6.1.3.1 Applications for litharge

Litharge is used for the following applications [96, CEFIC-ELOA, 2004]:

##### Technical glass

In television screens and other cathode ray tubes (e.g. computer monitors), lead oxide is used to shield users from harmful radiation. The high density and good optical properties of leaded glass make it useful for this application. The funnel glass contains some 22 % lead oxide, the neck and stem contain 30 % lead oxide and the frit ('solder glass' used to join the different sections) contains 70 % lead oxide. The use of lead oxide in television screens is one of its largest current applications. Both litharge and red lead can be used in a variety of optical glass applications (lenses, fibres, etc.).

##### Crystal glass

Lead oxide has been added to glasses since ancient times. The main advantage to early glass-makers was the great reduction in melting temperature. The addition of lead oxide also changes other properties of glass. Leaded glass has an increased refractive index giving it a more attractive appearance in crystal and making it suitable for certain optical glass. Lead oxide in crystal glass is used to enhance the colour, tone and handling. Lead crystal contains around 24 % lead oxide (refer also to the BREF on the Glass Manufacturing Industry).

##### Ceramics industry

There is an extremely long history of the use of lead compounds for glazing. Litharge enhances the physical properties of ceramic glazes improving their temperature-flow characteristics and colour properties. Vitreous enamels for metals can be formulated with litharge, chiefly for the coating of cast iron.

##### Stabilisers for PVC

All thermoplastics require small amounts of additives, called stabilisers, to prevent the material degrading rapidly during manufacture or in service. Litharge is consumed in significant quantities in the European plastics industry. Litharge is used to manufacture PVC stabilisers (lead sulphates, lead phosphites, lead stearates, etc.). In general these lead salts, used in relatively small quantities – <2 % – significantly improve the thermal and light stability of PVC products, like window frames, guttering, pipes and other products used outside.

##### Others

Lead oxide is used in specialist lubricants, as petroleum refining additives, as a rubber vulcanising agent and as an inorganic pigment.

**7.6.1.3.2 Applications for red lead**

Red lead is used for the following applications [96, CEFIC-ELOA, 2004]:

**Lead acid storage batteries**

Red lead is used in battery plates either on its own (mostly in industrial batteries) or as a mix with battery oxide in automotive batteries. The red lead enhances the electrochemical properties of the battery.

**Technical glass**

In television screens and other cathode ray tubes (computer monitors), red lead is also used to shield users from harmful radiation.

**Other glass**

Optical glass (lenses and fibres) is also an application for red lead and litharge.

**Ceramic and glass industries**

Similar to litharge, red lead is used for the manufacture of glasses and glazes improving the thermal and physical properties as well as the handling.

**Paints and pigments**

Red lead has been traditionally used as a very effective anti-corrosion pigment. This is now declining and red lead is only used for some specialist industrial applications.

**7.6.1.4 Economic importance**

The consumption of lead for the manufacture of ‘pigments and other compounds’ in the EU-15 is reported by the International Lead and Zinc Study Group. However, it must be noted that these data cover all lead compounds and not just lead oxide. Table 7.40 gives the consumption of lead for the manufacture of pigments and other compounds in the EU-15 in 2000 [96, CEFIC-ELOA, 2004]. The estimated consumption of lead metal in the EU-15 for ‘free market’ lead oxides by application (i.e. not including oxides produced internally by lead acid battery manufacturers) is presented in Table 7.41 below [96, CEFIC-ELOA, 2004].

Country	Lead consumption (tonnes)
Germany	88300
Italy	23900
Spain	23500
United Kingdom	18600
France	16600
Austria	14500
Netherlands	4000
Belgium	1800
<b>Total EU-15</b>	<b>191200</b>

**Table 7.40: EU-15 consumption of lead for the manufacture of pigments and other compounds [96, CEFIC-ELOA, 2004]**

Application	Consumption (tonnes)
Television glass	33000
Crystal glass	25000
PVC stabilisers	50000
Ceramics	25000
Pigments	16000
Batteries (free market only)	8500
Miscellaneous	8500
<b>Total EU-15</b>	<b>166000</b>

**Table 7.41: Estimated EU-15 consumption of lead metal for ‘free market’ lead oxides [96, CEFIC-ELOA, 2004]**

## 7.6.2 Applied processes and techniques

### 7.6.2.1 Process boundaries

Within the West European lead oxide industry, some companies produce lead oxides for external sale almost exclusively, others produce lead oxide for further processing into lead stabiliser compounds, and still others purchase lead oxide externally to produce lead stabiliser compounds. It should be noted that the final formulated stabiliser product is a complex blend of various components and there are some producers in Western Europe who perform the blending only, and do not manufacture the primary raw materials used in the blends.

Due to the different production routes, it is necessary to subdivide this by product. Lead is the main input raw material, usually with a purity of 99.9 %, for lead sheet and lead oxide production. Lead oxide production focuses on three of the previously mentioned oxides ( $\text{PbO}$ ,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  and  $\text{Pb/PbO}$ ). These products are input materials for other downstream manufacturing processes external to lead oxide production. In a few cases only, the lead stabiliser and lead oxide production are located within the same plant. The process boundaries for lead oxide manufacture are defined as shown in Figure 7.13.

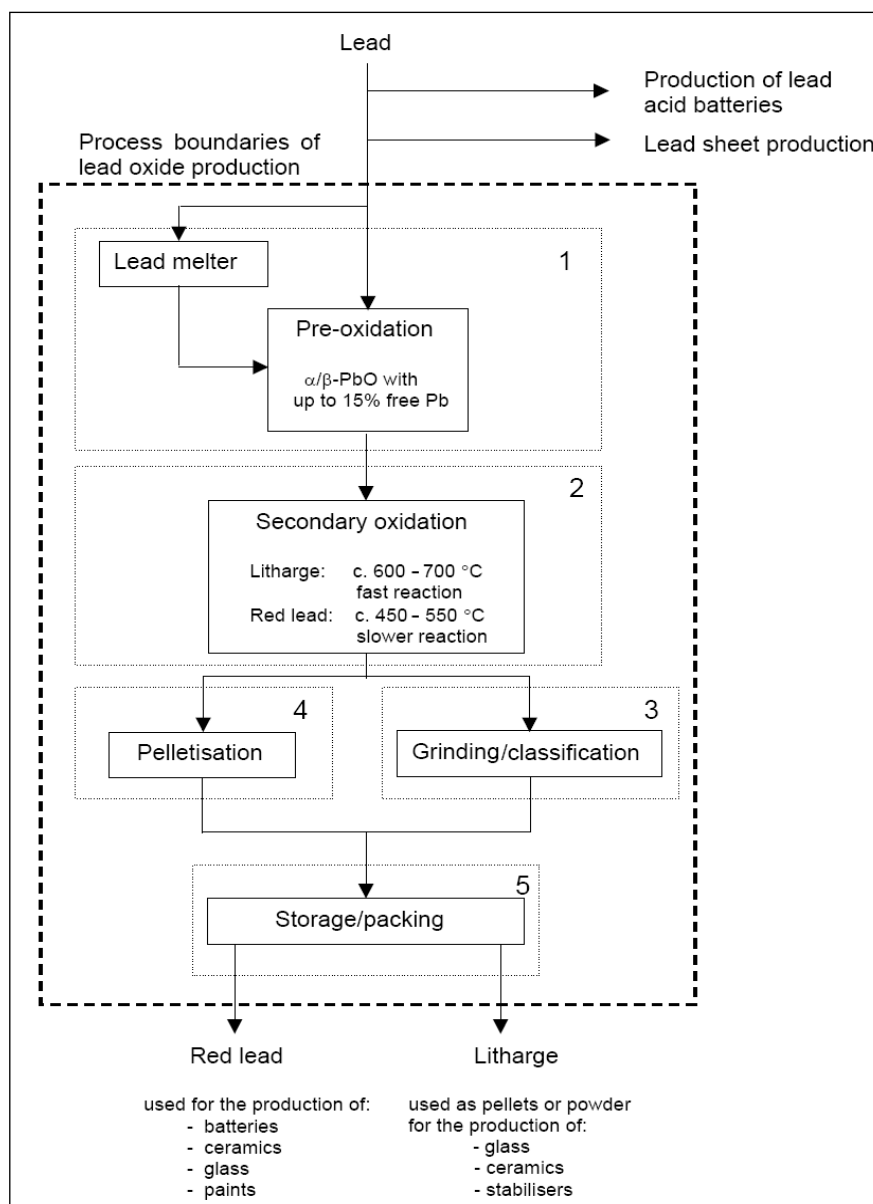


Figure 7.13: Process boundaries indicating different process steps in lead oxide production [96, CEFIC-ELOA, 2004]

### 7.6.2.2 Lead oxide production process

In general, the production of lead oxide encompasses the production of 'litharge' (PbO), 'battery oxide' (Pb/PbO) and 'red lead/minium' (Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). As shown in Figure 7.13, lead oxide production is carried using the following five main processing steps:

1. Pre-oxidation (production of 'crude' oxide)
2. Secondary oxidation (final oxidation)
3. Grinding/classification
4. Pelletisation
5. Packaging.

These five steps will be explained in the following five sections.

#### 7.6.2.2.1 Pre-oxidation (production of 'crude' oxide)

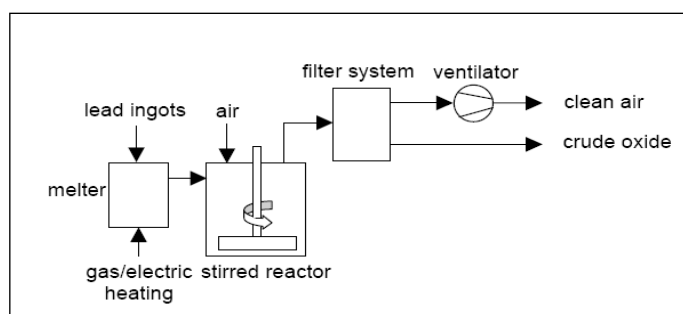
In the pre-oxidation step, solid or liquid lead raw material is oxidised with air at a temperature from 350 to 650 °C. The lead ingots can be fed into a lead melter to produce a liquid lead feed to a stirred reactor (Barton process), or complete ingots are fed directly into a rotary furnace. Both the stirred reactor and the rotary furnace operate under negative pressure with the oxide being transported into a filter separation system. The temperature and airflow are used in the process to control the free lead and crystal structure of the crude oxide produced. A free lead of up to 15 % is common.

All industrial manufacturing processes of lead oxides use highly refined metallic lead (99.9 %) as raw material. The oxidation of lead metal is exothermic. However, for the stirred reactor process, the lead must first be melted. For the rotary furnace process, gas is commonly used to heat the first section of the furnace in order to melt the lead ingot feed. Once the oxidation reaction has been initiated the temperature profile in the process can be maintained without additional heat. The chemistry of the process is an oxidation of lead with atmospheric oxygen. The degree of oxidation can vary from 60 % up to 99 %, depending on the plant design and operational methods. The reaction temperature (usually set between 400 and 640 °C), the oxygen partial pressure of air and the residence time in the process, determine whether the crude material obtained is most suitable for battery oxide (i.e. no further processing), red lead or litharge. Examples of these techniques are described below:

#### Stirred reactor

The oxidation of molten lead commonly takes place in an agitated reactor. In this agitated reactor, the oxidation known as the 'Barton Process' takes place in a continuous process. The degree of oxidation can vary from 60 % up to 99 %, depending on the design of a plant and operational methods. Other process variables have already been described above.

A schematic diagram showing the stages of the Barton process (pre-oxidation in a stirred reactor) is given in Figure 7.14.



**Figure 7.14: Pre-oxidation in a stirred reactor**  
[96, CEFIC-ELOA, 2004]



The melting pot containing molten lead at 400 – 500 °C is installed in close proximity to the reactor and normally higher than the reactor. The oxide is drawn out of the reactor under suction by air. The separation of the product and air takes place in a filter system. A cyclone can be used before the main filter, but is not always required.

The oxide is removed in the cyclone/main product filter (filter bags). A second stage filter (either local to the main filter or a central second filter plant) can be used as a security filter in the event of a hole in a bag in the product filter. All the filter units are monitored for both temperature and pressure drop. Modern fabric filter units with a high surface area in combination with automatic cleaning, ensure that the requirements of the European pollution control legislation are met.

### Rotary furnaces

Pre-oxidation is also carried out in rotary furnaces – a schematic process outline is shown in Figure 7.15. The main furnace runs on rollers and is driven by a pinion and crown wheel. The drum interior is divided into four sections surrounded by a refractory lined housing which serves as heat insulation and heat control. The first section is continuously heated externally with the aim of melting the lead ingots fed into the drum. This section is comparable to the melting pot of the stirred reactor, although there is already an initial degree of oxidation. As the material moves along the furnace, it is further oxidised. Fine oxide is removed by the airflow through the furnace and carried through the filter system. As the oxidation reaction is exothermic, water injection inside the drum is required to control the reaction temperature. A crude oxide with a content of 90 – 99 % PbO can be obtained in a rotary furnace.

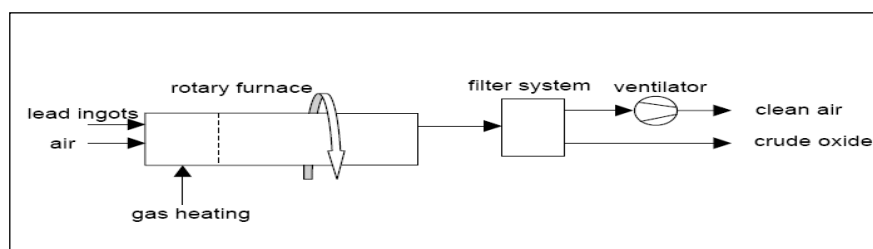


Figure 7.15: Pre-oxidation in a rotary furnace  
[96, CEFIC-ELOA, 2004]

In comparison to a stirred reactor, the rotary furnace has a large production capacity and a lower specific energy consumption. However, the stirred reactor process is far more flexible and reaches stable production within a short time, whereas the rotary furnace requires some time to stabilise.

#### 7.6.2.2.2 Secondary oxidation (final oxidation)

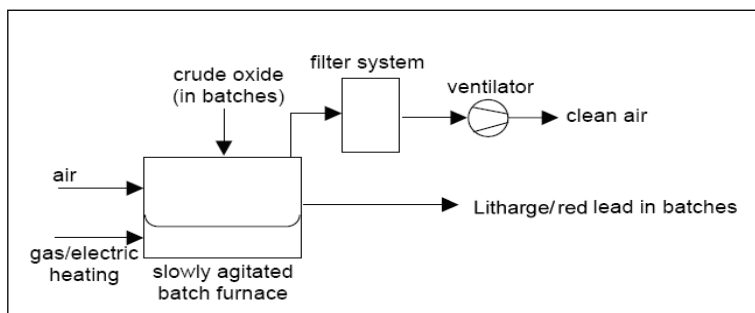
The crude oxides produced in the pre-oxidation step contain a certain percentage of metallic lead. These lead residues must be further oxidised to obtain the desired products. The secondary oxidation step can be carried out in a variety of reaction vessels (e.g. batch furnaces, heated tubular furnaces, heated rotary furnaces). Each of the above processes differs in terms of the temperature-residence time profile seen by the crude oxide and offers different advantages in terms of production cost, time cycle, and product quality.

As mentioned above, lead residues contained in the crude oxides must be further oxidised to obtain litharge, or in the case of red lead, the lead monoxide itself must be further oxidised. Battery oxide, being partially oxidised material does not need any further oxidation. For the production of litharge, the second oxidation step, which is also called calcination, is conducted at a minimum temperature of 580 °C, although temperatures in excess of 600 °C are common. The oxidation process required to form red lead is generally carried out at 480 – 490 °C, when the unit runs at an increased oxygen partial pressure, and at around 550 °C when the process is

conducted at atmospheric pressure. The secondary oxidation of both products can take place in a number of different units, several of which are described below.

**Hearth/batch furnace**

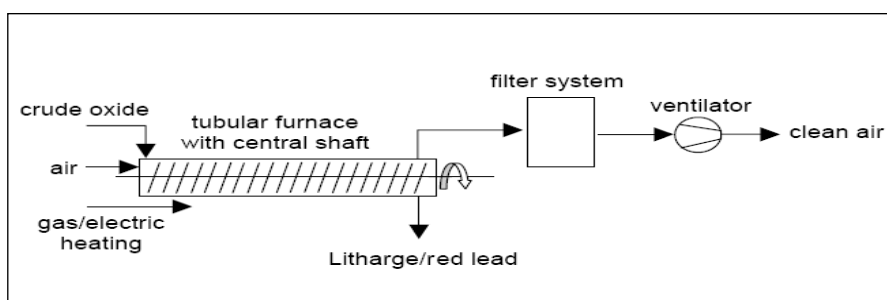
In the case of batch furnaces the most common technique applied is indirect heating from below and sometimes with special fans for hot gas circulation. The oxide can be slowly agitated by a central shaft with raking arms; for litharge furnaces manually raking (with long poles) can also be used. The crude oxide remains in the furnace until the metallic lead is fully oxidised. In this manner, the crude oxide is processed in batches. The processing takes between 90 and 120 minutes for litharge while for red lead the processing time can be from 8 to 36 hours depending upon the crude oxide quality, free lead content and the required degree of oxidation in the final red lead. Figure 7.16 shows the block scheme of secondary oxidation in a batch furnace.



**Figure 7.16: Secondary oxidation in a batch furnace**  
[96, CEFIC-ELOA, 2004]

Heated tubular furnace

The principle of an indirectly heated screw conveyor for calcination is fairly simple and very efficient. In a heated tube the material is continuously conveyed by moving paddles. Larger capacity litharge and red lead furnaces are composed of a number of such heated tubes connected in series/parallel. The continuous mode of operation requires a crude oxide feed material of a constant quality to ensure complete oxidation. Red lead requires a processing time some 10 to 20 times greater than that for litharge (depending upon the raw oxide quality and the final degree of oxidation required). A schematic diagram of second stage oxidation in a heated screw tube conveyor is presented in Figure 7.17.

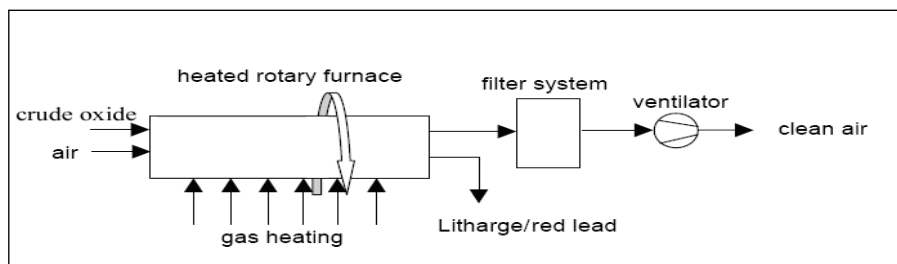


**Figure 7.17: Secondary oxidation in a tubular furnace**  
[96, CEFIC-ELOA, 2004]

Heated rotary furnace

The rotary furnace for secondary oxidation operates very much on the same principle as that for the pre-oxidation. Crude oxide is continuously fed into the main drum. The oxide moves gradually along the drum being slowly rotated and heated externally at the same time. Processing time is controlled by the number of rotations per minute, the filling level and the flow of oxide through the unit.

Figure 7.18 shows a scheme of the secondary oxidation in a rotary furnace.



**Figure 7.18: Secondary oxidation in a rotary furnace**  
[96, CEFIC-ELOA, 2004]

### 7.6.2.2.3 Grinding/classification

After the oxidation process, some additional finishing processes are required, such as grinding or classification to remove agglomerates formed during the secondary oxidation. Due to secondary processing, free lead and temperature, a degree of agglomeration is to be expected. A variety of common grinding/milling processes are used – a common feature being that they operate under suction to minimise any possible emissions. The coarse and hard agglomerates can also be separated and recycled back into the process. These grinding and classification steps are normally fitted with filter units with large surface areas and often include automatic cleaning. Litharge is very often required in a powder form to ensure good reactivity in further chemical processing (e.g. stabiliser production). For red lead, grinding is usually required to achieve a certain density of the product. Both grinding/milling and air classification are common processes. In some cases, both processes are applied, as follows.

#### Grinding

The simplest process is a single-step grinding process. Grinding litharge, however, can cause deposits inside the mill housing. The coarse and hard agglomerates are recycled to the calcination process. Red lead on the other hand, is easily milled and causes little or no problems with deposits in the mill or pipework. Pinned disc mills and turbo mills have been found to be most suitable for litharge and red lead. They work with a relatively high volume airflow under suction with the product settling out in a storage silo and the carrier air passing through a filter system.

#### Air classification

In some cases, air classifiers are used. The material dispersed in the carrier air is always subjected to relatively high stress that can help to break up loose agglomerates. The lighter/powdered material is carried with the air into a filter system. Harder agglomerates settle out and are removed. The application of pinned disc mills, turbo mills and air classifiers require an effective dedusting of the exhaust air. This can be achieved by using a dual filtration system, normally in the form of fabric bag filter units with a large surface area, equipped with automatic cleaning.

### 7.6.2.2.4 Pelletisation

There are a number of techniques used to produce a pelletised lead oxide. This is most common in litharge production but can also be used for red lead. The pelletisation can range from: selection of the agglomerates produced within the oxidation process; mechanical compaction; use of additives such as water glass; specialised pelletisation furnaces where the lead oxide is liquefied, then sprayed to produce a 'melt' granule; sintering in a direct fired rotating chamber.

In all of these processes there is a need for a further sieving of the pellets to select the fraction required by the customer. Oversize and undersize particles can be returned to the process.

The following are pelletisation processes in common use for the manufacture of granules/pellets starting from lead oxide (mostly litharge, but some small amounts of red lead) powder:

- agglomerates are produced naturally by secondary oxidation. The selective removal of these agglomerates produces a pelletised product. This process is only used for litharge
- litharge can be fed forward into a mechanical compacting plant where the moistened powder product is pressed through rollers. The compacted material is broken up and the required size fraction separated out
- litharge can be moistened and fed into a directly heated slowly rotating drum. This causes the oxide to agglomerate and form hard particles that can be selected by sieving
- additives such as water glass/silica can also be added to lead oxide and put through a rotating drum/table with heating to form a pelletised product
- for technical glass, a melt litharge particle is preferred due to its relative hardness. This type of pellet requires a large (directly) gas heated furnace. The crude oxide/litharge is fed into a melt chamber where the temperature is raised to over 900 °C. The litharge melts and runs out of the chamber, where it is either hit by an air jet or a rotating steel plate. Both of these cause the liquid litharge to form small particles that drop down and then cool in a large chamber.

For pelletised products, the main considerations for the end-user are the ease of handling, flow and mixing properties, hardness and dusting, as well as the relative cost. It must be stated that for all the production steps described, the actual technology employed in a given situation depends, to a large extent, on a variety of technical and commercial factors (e.g. energy availability and cost, production volumes and qualities, variability of production load through the year, etc.).

### **7.6.2.2.5 Packaging**

The finished products of the oxidation processes are almost exclusively stored in silos or hoppers fed via closed pneumatic or mechanical conveyor systems. Storage and transport systems are connected to filter plants to ensure that they are held under suction and thereby minimising any possible dust emissions. The final products may be packaged and transported in silo cars, fabric big bags, plastic sacks, steel containers, paper sacks or steel drums. Packaging for lead oxides have to be approved for the transport of dangerous goods.

Handover points and filling and packing machines are equipped with air extraction systems in order to minimise fugitive dust emissions – refer also to Section 7.6.2.3 below. Packaging materials contaminated with lead compounds are disposed of in closed systems - refer to Section 7.6.3.1.3 below [85, EIPPCB, 2004-2005].

### **7.6.2.3 Management system for reduction of diffuse emissions and exposure to lead**

The manufacturers of lead oxide have to avoid or minimise lead emissions to reduce the environmental impact of lead and to protect the health of their employees. In particular, of key importance are the measures applied to reduce fugitive emissions in the production of lead oxide. As mentioned above in Section 7.6.2.2.5, air extraction systems are applied to minimise fugitive dust emissions. Closed circuits held under negative pressure for all the process operations, from the lead melter to product handling, packaging and storage, prevent or reduce diffuse emissions and are in particular effective in combination with management systems for reduction of exposure to lead. Besides the measures applied for the reduction of diffuse emissions, additional control systems are introduced to minimise the inhalation of lead dust. The

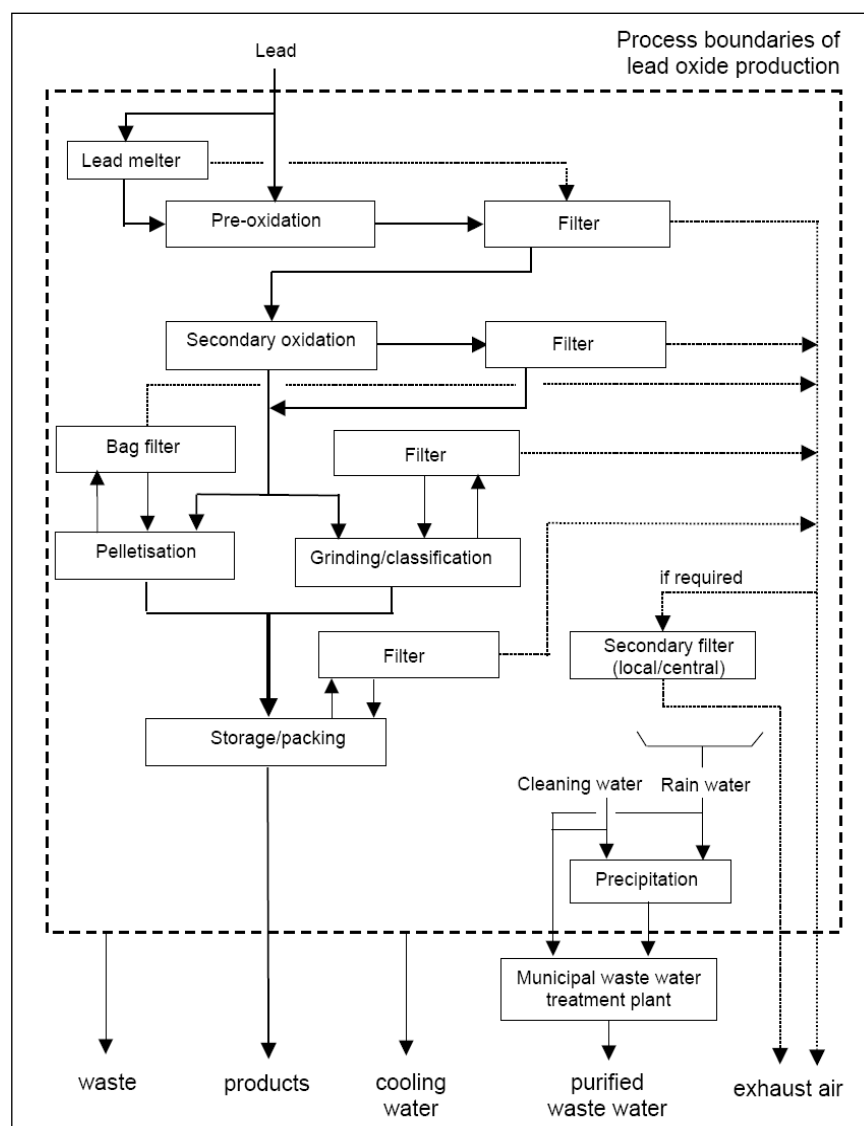
additional measures to protect the health of the employees can be summarised as follows [96, CEFIC-ELOA, 2004]:

- regular cleaning of the workplace to avoid accumulation of dust
- monitoring air lead concentrations and observing limits. The maximum permissible workspace level of lead in the air is  $0.15 \text{ mg/m}^3$  in the EU. Some Member States have stricter regulations (e.g.  $0.1 \text{ mg/m}^3$ )
- use of appropriate personal protection equipment, particularly respiratory protection
- periodic screening of employees for general health and lead exposure. There are statutory levels of exposure above which the employer must take action to reduce the exposure of the individual, and above which the individual must be removed from the area where he will be exposed to lead
- effective hygiene practices for the reduction of lead exposure to personnel. This includes the provision of clean areas for eating and drinking, provision of clothes to be worn on site and changed when leaving, no smoking on site, hand washing before eating.

### 7.6.3 Present emission and consumption levels

#### 7.6.3.1 Emissions from the manufacture of lead oxide

Emissions from the manufacture of lead oxide are summarised in Figure 7.19.



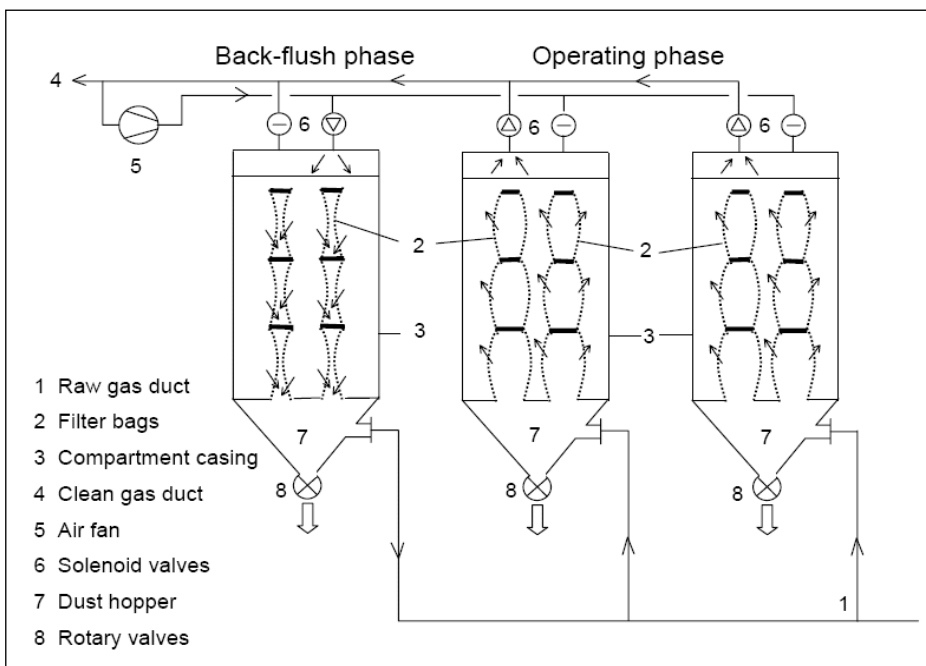
**Figure 7.19: Emissions from the production of lead oxide**  
[96, CEFIC-ELOA, 2004]

**7.6.3.1.1 Emissions to air**

Due to the environmental and health effects of the production of lead compounds, the total production process for lead oxides is a largely closed circuit held under negative pressure. Crude oxides, fully oxidised products and finished products are commonly transported via pneumatic conveyors, by screw feeders and bucket elevators. Modern filter separation units to separate the powder/product from the carrying air stream, are standard practice. In general, the filter system consists of a main product filter and can be followed by a second security filter. The second filter can be a single unit connected directly to the product filter or a central large security filter.

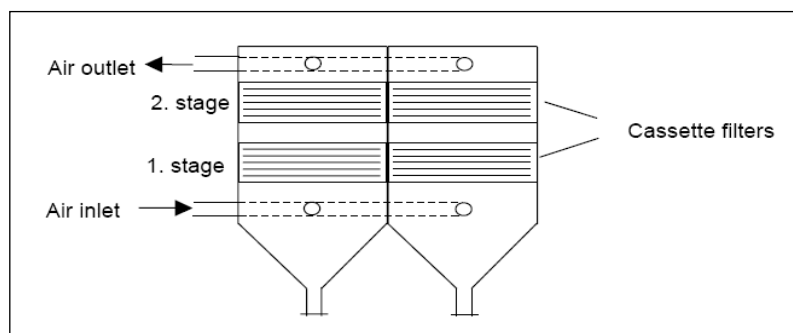
The main product filter is usually a bag-house type with fabric filter sacks. A common filter bag material used in the production of lead oxide is a polyester needle felt. This type of filter material can operate at temperatures of up to 140 °C.

Filter units are usually fitted with inlet air temperature monitoring and alarms to protect the filter bags, as well as with continuous differential pressure drop measurement. The principle of the fabric filter system used in the lead oxide industry, is shown in Figure 7.20 [96, CEFIC-ELOA, 2004], see also the BREF on the Waste Water and Waste gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector (CWW).



**Figure 7.20: Example of a fabric filter system used in the lead oxide industry**  
[96, CEFIC-ELOA, 2004]

If required, secondary filters are usually cassette type units (see Figure 7.21). These are also fitted with differential pressure drop measurement. In such a case the differential pressure is more likely to detect a sudden rise in pressure caused by oxide carryover from a holed bag in the main product filter. The secondary filter ensures that there are no oxide releases to the environment.



**Figure 7.21: Principle of a cassette filter system**  
[96, CEFIC-ELOA, 2004]

Depending on the combination of filter systems, exhaust air from the production of lead oxide is cleaned to values between 0.7 up to 6 g Pb emitted to air per tonne Pb produced or used.

#### 7.6.3.1.2 Emissions to water

Water is only used for the indirect cooling of furnaces or for direct injection within the process. Lead oxide production is a dry process, so that no process water is emitted. However, lead oxide manufacturers have to consider the following part streams:

- rainwater
- water from cleaning operations
- cooling water.

Contrary to cooling water, rainwater and water from cleaning operations normally has to be purified to reduce the Pb concentration. In most cases, the waste water is treated by physico-chemical means. With the support of water additives, e.g. organic polymers, the lead content is reduced by precipitation to below the legal limit of 0.5 mg Pb/l. The emission factor varies from 0.07 – 0.18 g Pb emitted in water per tonne Pb produced or used. In accordance with local legal requirements, other enterprises discharge their partly contaminated streams to the municipal waste water treatment plant.

#### 7.6.3.1.3 Solid wastes

The main solid residues from the production of lead oxide are, in principle, similar to those encountered in other industrial activities [96, CEFIC-ELOA, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005]. The selected method of solid waste treatment from the production of lead oxide depends mainly on the degree of contamination with lead compounds (residues from the production, lead oxide packaging materials) and hazardous substances (e.g. brickwork).

The recycling rate of waste depends on the lead content and cost. Depending on the kind of waste, the following types of waste treatment are executed (see Table 7.42 below):

Recycling	e.g. residues with a high Pb content to the smelter
Incineration	e.g. packaging material contaminated with Pb (disposed of in closed systems)
Landfill	e.g. brickwork (inorganic waste containing Pb and other hazardous substances)

**Table 7.42: The main methods of solid waste treatment used in the lead oxide industry**  
[96, CEFIC-ELOA, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005]

The quantity of waste, which has to be incinerated, disposed of or recycled outside the process boundaries, varies significantly from year to year, depending on the type of waste, e.g. such as

brickwork. Most lead oxide production plants have specific emission factors for inorganic solid waste of between 2 and 6 kg Pb/t Pb produced or used.

### 7.6.3.2 Energy consumption and associated CO<sub>2</sub> emissions

In most of the plants, gas is used to heat the furnaces, while electrical energy is necessary for ventilation and rotating machinery. Therefore, the energy consumption of a lead oxide production plant includes both a demand for gas and electricity. The specific energy demand (kWh) per tonne lead is summarised in Table 7.43 below:

Energy consumption per tonne of Pb		
Gas	min	190 kWh
	max	640 kWh
Electricity	min	160 kWh
	max	250 kWh
Total energy	min	350 kWh
	max	890 kWh

**Table 7.43: Energy consumption per tonne lead of a typical lead oxide production plant [96, CEFIC-ELOA, 2004]**

The range between the min. and max. values depends mainly on the production capacity of the plant, the effective production volume, and the different technologies used. Depending on the gas consumption of a typical lead oxide production plant, the calculated CO<sub>2</sub> emissions per tonne product are given in Table 7.44.

CO <sub>2</sub> emissions	min	38 kg
	max	126 kg

**Table 7.44: CO<sub>2</sub> emissions per tonne lead [96, CEFIC-ELOA, 2004]**

In several cases, electric furnaces are used for the production of lead oxide. The electrical energy demand for the whole plant (furnaces, ventilation, machinery) is in the range of 390 - 420 kWh per tonne lead. These units do not emit CO<sub>2</sub> (compare this with the energy consumption given in Table 7.43 above).

## 7.6.4 Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind

**Einleitung: Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind – s. Abschnitt 7.1.4**

### 7.6.4.1 Reinigung der Abgase aus der Herstellung von Bleioxid

#### Beschreibung

Das Verfahren zur Herstellung von Bleioxiden, einschließlich der Bleischmelzwanne, Voroxidation, Nachoxidation, Pelletierung, Mahlen/Klassierung, und Lagerung/Verpackung ist ein nahezu geschlossener Kreislauf, der unter Unterdruck betrieben wird (siehe Abbildung 7.19 oben). Rohoxide, volloxidierte Produkte und Endprodukte werden mit pneumatischen Förderanlagen, Schneckenförderern und Becherwerken transportiert. Moderne Filterabscheidungseinheiten zur Abtrennung des Pulvers/Produktes aus dem „Transportluftstrom“ sind gängige Praxis.

Das Filtersystem besteht aus einem Hauptproduktfilter, dem sich ein zweiter Sicherheitsfilter anschließen kann. Der zweite Filter kann eine Einzelapparatur sein, die unmittelbar an den Produktfilter angeschlossen ist, aber auch ein zentraler großer Sicherheitsfilter. Der Hauptproduktfilter ist normalerweise ein Schlauchfilter mit Gewebefiltersäcken. Das üblicherweise in der Herstellung von Bleioxiden verwendete Filterschlauch-Material ist Polyester-Nadelfilz. Diese Art von Filtermaterial kann bei Temperaturen von bis zu 140°C betrieben werden. Das Prinzip des Gewebefiltersystems, das in der Bleioxid-Industrie Anwendung findet, ist in Abbildung 7.20 dargestellt. Falls erforderlich werden üblicherweise noch Kassettenfilter



nachgeschaltet (siehe Abbildung 7.21). Der nachgeschaltete Filter stellt sicher, dass keine Bleioxid-Einträge in die Umwelt erfolgen (siehe ebenso Abschnitt 7.6.3.1.1 oben).

#### Erzielte Umweltvorteile

Die Anwendung eines Haupt- und nachgeschalteten Filters während des gesamten Bleioxid-Herstellungsverfahrens ermöglicht die Reinigung der Abluft und die Minimierung der Bleioxid-Emissionen in die Umgebungsluft.

#### Medienübergreifende Effekte

Es wurden keine Nebeneffekte oder Nachteile durch die Anwendung dieser Technik berichtet.

#### Betriebsdaten

Mit dem oben erwähnten Filtersystem und abhängig von der Anordnung der eingesetzten Filter wird die Abluft aus der Herstellung von Bleioxiden auf Emissionswerte zwischen 0,7 bis zu 6 g Pb je Tonne hergestelltem oder verwendetem Blei gemindert.

Es wurde berichtet dass bei Anwendung einer Kombination aus Schlauchfilter und einem nachgeschalteten Kassettenfilter sehr geringe Staubemissionen von etwa 0,05 mg/Nm<sup>3</sup> in einer Bleioxid-Anlage in Österreich erreicht werden.

Bei Anwendung der Kombination aus Gewebe-/Stoffhauptfilter, gefolgt von einem nachgeschalteten Kassettenfilter oder einem zentralen Zweitfilter werden jedoch entsprechend den derzeitigen Erfahrungen in der Bleioxid-Industrie üblicherweise Emissionen kleiner 0,2 mg/Nm<sup>3</sup> erreicht.

Emissionswerte <0,1 mg/Nm<sup>3</sup> sind schwierig zu messen. Werte von 0,05 mg/Nm<sup>3</sup> beinhalten eine unwirtschaftliche Austauschfrequenz der Filter und können eine Absenkung der Produktionskapazität erfordern. Außerdem garantieren die Filterhersteller keine Emissionen <0,15 mg/Nm<sup>3</sup> für Anlagen mit derzeitiger Technik

#### Anwendbarkeit

Diese Technik ist anwendbar in Anlagen zur Herstellung von Bleioxiden.

#### Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

#### Anlass für die Umsetzung

Der Schutz der Umwelt und die Minderung der Exposition der Beschäftigten mit Bleioxiden.

#### Beispielanlagen

Eine Bleioxid-Anlage in Österreich.

#### Referenzliteratur

[96, CEFIC-ELOA, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005].

Siehe ebenso das BVT-Merkblatt zu Abwasser- und Abgasbehandlung/-management in der chemischen Industrie (CWW).

### **7.6.4.2 Abwasserreinigung**

#### Beschreibung

Regenwasser und Abwässer aus Reinigungsprozessen müssen gereinigt werden, um die Bleikonzentration zu senken. In den meisten Fällen wird das Abwasser mit physikalisch-chemischen Mitteln behandelt. Mit Hilfe von Chemikalien, z. B. organischen Polymeren, kann der Bleigehalt durch Fällung unter den gesetzlichen Wert von 0,5 mg Pb/l gesenkt werden. In Übereinstimmung mit lokalen gesetzlichen Anforderungen leiten andere Unternehmen ihre teilweise belasteten Abwasserströme in die kommunale Kläranlage ein (siehe Abbildung 7.19 oben).

#### Erzielte Umweltvorteile

Die Minimierung der Einträge von Bleiverbindungen in die aquatische Umwelt.

### Medienübergreifende Effekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

### Betriebsdaten

Der Emissionsfaktor variiert von 0,07 – 0,18 g Pb-Eintrag in das Abwasser je hergestellter oder verbrauchter Tonne Blei. Es wurden keine anderen Daten übermittelt.

### Anwendbarkeit

Diese Technik ist anwendbar in Anlagen zur Herstellung von Bleioxiden.

### Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

### Anlass für die Umsetzung

Der Schutz der Umwelt.

### Beispielanlagen

Es wurden keine Daten übermittelt.

### Referenzliteratur

[96, CEFIC-ELOA, 2004].

## **7.6.4.3 Verwertung der Rückstände mit hohem Bleigehalt in der Bleischmelze**

### Beschreibung

Die wesentlichen Reststoffe aus der Herstellung von Bleioxiden und die Behandlungsmethoden der festen Abfälle werden in Abschnitt 7.6.3.1.3 oben beschrieben. Da die Bildung von festen, bleihaltigen Abfällen bei der industriellen Herstellung von Bleioxiden nicht vermieden werden kann, hat aus Sicht des Umweltschutzes die stoffliche Verwertung der Rückstände mit einem hohen Pb-Gehalt in der Bleischmelze die höchste Priorität (siehe Abbildung 7.13 oben).

### Erzielte Umweltvorteile

Die Minderung von festen, bleihaltigen Abfällen.

### Medienübergreifende Effekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

### Betriebsdaten

Die meisten Anlagen zur Herstellung von Bleioxiden erreichen spezifische Emissionsfaktoren zwischen 2 und 6 kg Pb/t produziertem oder verbrauchtem Pb.

### Anwendbarkeit

Diese Technik ist anwendbar in Anlagen zur Herstellung von Bleioxiden.

### Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

### Anlass für die Umsetzung

Der Schutz der Umwelt.

### Beispielanlagen

Es wurden keine Daten übermittelt.

### Referenzliteratur

[96, CEFIC-ELOA, 2004].

#### 7.6.4.4 Verfügbare Systeme für den Energieeinsatz in der Herstellung von Bleioxiden

##### Beschreibung

In den meisten Anlagen zur Herstellung von Bleioxiden wird Erdgas zur Heizung der Öfen eingesetzt. Elektrische Energie ist für die Be- und Entlüftung und die Umlaufmaschinerie erforderlich. Der Energieverbrauch einer Anlage zur Produktion von Bleioxid beinhaltet den Bedarf an Gas und Strom. Der spezifische Energiebedarf (kWh) je Tonne Blei ist in Tabelle 7.43 oben zusammengefasst. Abhängig vom Gasverbrauch einer typischen Anlage zur Produktion von Bleioxid werden die berechneten CO<sub>2</sub>-Emissionen je Tonne Produkt in Tabelle 7.44 oben dargestellt.

In mehreren Fällen werden elektrische Öfen für die Herstellung von Bleioxiden eingesetzt. Der elektrische Energiebedarf für die gesamte Anlage (Öfen, Be- und Entlüftung, Maschinen) ist dann wesentlich kleiner. Diese Einheiten emittieren kein CO<sub>2</sub> am Standort der Bleioxid-Herstellung.

##### Erzielte Umweltvorteile

Der Einsatz hocheffizienter Energiesysteme vor allem in den Bleiöfen ergibt eine geringere Umweltbelastung durch die Bleioxid-Herstellung.

##### Medienübergreifende Effekte

Je mehr Primärenergie für die Herstellung von Bleioxiden verwendet wird, umso höher sind die CO<sub>2</sub>-Emissionen in die Umgebungsluft.

Um die oben erwähnten zwei Betriebsvarianten genauer zu vergleichen muss eine Analyse des jeweiligen Bedarfs an Primärbrennstoffen durchgeführt werden (Direkteinsatz von Erdgas in den Bleiöfen im Vergleich mit Kohle zur Stromerzeugung außerhalb der PbO-Anlage, der dann für die Bleiöfen benötigt wird). Außerdem müssen die damit verbundenen Emissionen von CO<sub>2</sub>, SO<sub>x</sub>, und NO<sub>x</sub> in die Umgebungsluft mit in Betracht gezogen werden.

##### Betriebsdaten

Abhängig von der Kapazität der Anlage und der eingesetzten Technik beträgt der Gesamtverbrauch an Energie (Gas und Strom) bei Einsatz von Erdgas bei der Herstellung von Bleioxiden zwischen 350 – 890 kWh je hergestellter Tonne Blei. Andererseits variiert der Gesamtenergieverbrauch (Strom) beim Einsatz von elektrischen Öfen für die Erzeugung von Bleioxiden zwischen 390 – 420 kWh je Tonne hergestelltem Bleioxid.

##### Anwendbarkeit

Diese Technik ist anwendbar in Anlagen zur Herstellung von Bleioxiden, die die Öfen sowohl mit Erdgas als auch mit elektrischer Energie beheizen.

##### Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

##### Anlass für die Umsetzung

Hohe Energieeffizienz des Verfahrens. Dadurch werden die Kosten für die Herstellung von Bleioxiden gesenkt und die Umweltbelastung gesenkt.

##### Beispielanlagen

Es wurden keine Daten übermittelt.

##### Referenzliteratur

[96, CEFIC-ELOA, 2004].

#### 7.6.5 Beste verfügbare Techniken für die Herstellung von Bleioxiden

Für allgemeine Informationen zum Verständnis eines BVT-Abschnittes und seines Inhaltes siehe Abschnitt 7.1.5.

Wie oben in diesem Abschnitt beschrieben, beziehen sich die hier gezogenen BVT-Schlussfolgerungen auf die Herstellung von Bleioxiden, genauer gesagt auf rotes Bleioxid ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ) und Litharge (Bleiglätte,  $\text{PbO}$ ). Diese BVT-Schlussfolgerungen sind jedoch nicht auf die Herstellung von Batterieoxiden ( $\text{Pb/PbO}$ ) anzuwenden. Angesichts etlicher angewandter Verfahren und Betriebseinheiten zur Herstellung von Bleioxiden konzentrieren sich die nachfolgenden Schlussfolgerungen hauptsächlich auf die Techniken, für die Begründungen vorliegen, die den mit BVT verbundenen Umweltzielen und Effizienzvorgaben genügen:

### **Für die Herstellung von Bleioxiden, ist BVT:**

1. Minderung der Staubemissionen auf  $<0,1 - 0,2 \text{ mg/Nm}^3$  durch Einsatz eines Haupt-Produktfilters und eines nachgeschalteten Sicherheitsfilters (siehe Abschnitte 7.6.3.1.1 und 7.6.4.1).
2. Minderung des Bleigehaltes im Regen- und Waschwasser auf  $0,07 - 0,18 \text{ g Pb}$  je hergestellter Tonne Blei durch Einsatz physikalisch-chemischer Behandlungsverfahren unter Zugabe von Chemikalien, die die Fällung und Abtrennung von Bleioxiden bewirken (siehe Abschnitte 7.6.3.1.2 und 7.6.4.2).
3. Verwertung der Rückstände mit einem hohen Pb-Gehalt in der Bleischmelze, um die in den festen Abfällen enthaltenen Bleiverbindungen auf  $2 - 6 \text{ kg Pb}$  je Tonne produziertes Pb zu senken (siehe Abschnitte 7.6.3.1.3 und 7.6.4.3).
4. Abhängig von der eingesetzten Technik für die Herstellung von Bleioxiden und der Kapazität der Anlage: Einsatz hocheffizienter Energiesysteme in den Bleiöfen zur Einhaltung des Gesamtenergieverbrauches beim Einsatz von erdgasbefeuerten Öfen im Bereich von  $350 - 890 \text{ kWh}$  je hergestellter Tonne Blei, beim Einsatz von elektrischen Öfen im Bereich von  $390 - 420 \text{ kWh}$  je hergestellter Tonne Blei (siehe Abschnitte 7.6.3.2 und 7.6.4.4).

## 7.7 Magnesium compounds

### 7.7.1 General information

#### 7.7.1.1 Introduction

Magnesium is the eighth most frequent element in the Earth's crust with a content of 2.1 % and the third most frequent element in seawater, which is an inexhaustible source of magnesium related raw materials. Apart from seawater, other main sources of Mg are in dolomite, magnesite rock, brines and salt deposits. Magnesium has never been found in the elemental form, but usually as the chloride, hydrated oxide, sulphate, silicate or carbonate, either in complex or simple salts [31, R. N. Shreve, 1945]. Industrially, the most important magnesium minerals are magnesium carbonate ( $\text{MgCO}_3$ , magnesite), calcium magnesium carbonate ( $\text{CaCO}_3\cdot\text{MgCO}_3$ , dolomite), magnesium chloride  $\text{MgCl}_2$  and its double salt with potassium chloride ( $\text{KCl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , carnallite), magnesium sulphate ( $\text{MgSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ , kieserite) and magnesium silicates such as asbestos or olivine [48, W. Buchner et al, 1989]. Magnesium compounds are used extensively for the production of metallic magnesium, refractories and insulating compounds, and find applications in the rubber, printing ink, pharmaceutical and toilet industries [31, R. N. Shreve, 1945].

#### **Magnesium chloride**

Produced from seawater, salt lakes, underground brines, residual brines of the potash industry, and  $\text{MgCO}_3$  or  $\text{MgO}$ . The production of  $\text{MgCl}_2$  is closely linked with the manufacture of metallic magnesium. In 1984 approx. 1 million tonnes of magnesium chloride was manufactured in western world, over 80 % of which was used in the electrolytic manufacture of magnesium. The main consumers of Mg metal are the US, Russia and Germany, and the main producers are the US, Russia and Norway. For the information on the production of primary magnesium metal in Europe refer to the BREF on Non Ferrous Metal Industries.

#### **Magnesium carbonate (magnesite)**

It is the most important open-pit mined Mg mineral. About 12 million tonnes of raw magnesite were mined in 1985, with the main mining countries being China, Russia, North Korea, Austria and Greece. Only small amounts of  $\text{MgCO}_3$  are produced by synthesis of Mg salts and  $\text{CO}_2$ . Natural magnesite is almost exclusively utilised for the manufacture of  $\text{MgO}$  (magnesia), by calcination above  $550\text{ }^\circ\text{C}$  into different, mainly refractory, grade magnesia products [48, W. Buchner et al, 1989].

#### **Magnesium oxide (MgO, magnesia)**

It is the most important industrial magnesium compound, finding its main applications in the refractory industry and in steel works. World production of  $\text{MgO}$  amounted to approx. 6.5 million tonnes in 1984. The raw materials for the production of magnesium oxide are either natural magnesium carbonate (magnesite) which is mentioned above, or magnesium chloride or hydroxide from seawater and brines, but this latter route is decreasing in importance because its energy requirements are three times higher than those of the magnesite process. Dolomite can also be utilised as a starting material [48, W. Buchner et al, 1989]. Refer also to the BREF on Cement and Lime Manufacturing Industries (CL).

The different magnesia qualities differ in the type and temperature of the process used to calcine magnesium carbonate or hydroxide. The following are the main MgO types [48, W. Buchner et al, 1989]:

- chemically more reactive (caustic) magnesia, burned at 600 – 900 °C, used in the manufacture of fertiliser and animal feedstuffs, building materials (Sorel cement, lightweight building panels), chemical and pharmaceutical products, and in water treatment
- dead-burned sintered magnesia, burned at 1600 – 2000 °C, the most important MgO product used for the refractory industry (lining of metallurgical furnaces, raw materials for refractory bricks) – refer to the BREF on Ceramic Manufacturing Industry (CER)
- fused magnesia, melted at 2800 – 3000 °C in an electric arc furnace, used for high temperature crucibles and as an insulating material in the electrical heating industry.

Magnesium oxide finds most of its applications in the production of refractory materials (the BREF on CER), with other uses in agriculture and in the building industry [6, CEFIC, 2002].

Two major production processes are used:

- starting from magnesium chloride, by a high temperature hydrolysis reaction. Magnesium chloride brine may be obtained from, e.g. seawater
- starting from magnesium hydroxide, by a high temperature dehydration reaction. Magnesium hydroxide itself may be obtained from the treatment of seawater or ores.

Besides dust and flue-gas, the emissions to air may include some hydrochloric acid. The emissions to water are normally of secondary importance. Waste production is not predictable, as long as feedstock as different as ores or seawater can be used.

The remainder of this section covers the magnesium compounds, produced by the wet process route, including: magnesium chloride ( $\text{MgCl}_2$ ), magnesium oxide (MgO) and magnesium hydroxide  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Calcium chloride ( $\text{CaCl}_2$ ) is included, because it is produced as a by-product.

There is a link with the BREF on Cement and Lime Manufacturing Industries (CL) due to the use of calcium magnesium lime (dolime) as raw material in the production of magnesium hydroxide and in the production of a high purity grade dead-burned dolomite, used for the manufacture of refractories (see also the BREF on CER).

There is a link with potash or potassium production because magnesium chloride can be produced in large quantities from the end brines of the potash industry. There is also a link with the manufacturing of titanium because magnesium chloride is produced as a by-product.

### 7.7.1.2 Background information on magnesium compounds

Magnesium chloride,  $\text{MgCl}_2$ , is one of the primary constituents of seawater and occurs in most natural brines and salt deposits formed from the evaporation of seawater. Anhydrous magnesium chloride is used mainly as a raw material in the production of magnesium metal. Another important use is as animal feed supplements and in the preparation of oxychloride cements. Magnesium chloride is one of the most commercially important magnesium compounds [56, InfoMil, 2004].

Magnesium oxide, MgO, also known as magnesia, occurs in nature most commonly as groups of crystals in marble. The principal commercial forms of magnesia are dead-burned magnesia (DBM), caustic-calcined magnesia (light burned magnesia), hard-burned magnesia, and calcined magnesite. Dead-burned magnesia is used extensively for refractory applications in the form of basic granular refractories and brick (refer to the BREF on CER).

Magnesium hydroxide,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , occurs naturally as the mineral brucite. The principal use of magnesium hydroxide is in the pulp and paper industries. The main captive use is in the production of magnesium oxide, chloride, and sulphate [56, InfoMil, 2004].

Calcium chloride,  $\text{CaCl}_2$ , is a white, crystalline salt that is very soluble in water. Solutions containing 30 – 45 wt-%  $\text{CaCl}_2$  are used commercially. It is extremely hygroscopic and liberates large amounts of heat during water absorption and on dissolution. Calcium chloride is used for de-icing, in oilfields and finds many other applications.

The world production of dead-burned magnesia was more than 9 million tonnes in the year 2000, and the world production of caustic calcined magnesia was 1.3 million tonnes. There are four raw materials used as a Mg source for the production of magnesium oxide: magnesite ( $\text{MgCO}_3$ ), dolomite ( $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ ), seawater and solution mined  $\text{MgCl}_2$  brines [56, InfoMil, 2004].

As given in Table 7.45, a variety of production facilities in Europe produce magnesia ( $\text{MgO}$ ).

Country	Number of producers	Raw material*	Capacity (in kt MgO/year)	
			Caustic calcined	DBM
Austria	2	M	35	250
France	1	S	30	
Greece	1	M	120	80
Ireland	1	S		90
Israel	1	S	10	60
Italy	3	M+S/B	30	130
Netherlands	1	D+B	5	150
Norway	1	S	25	
Poland	1	M		10
Russia	2	M	10	2670
Serbia and Montenegro	1	M	40	200
Slovakia	2	M		440
Spain	2	M	155	60
Turkey	4	M	50	310
Ukraine	2	M+S/B	20	200
United Kingdom	1	S/B	70	80
<b>Total Europe</b>	<b>26</b>		<b>600</b>	<b>4730</b>

\* Raw material M=magnesite, S=seawater, B=brine, S/B=seawater or brine, D=dolomite  
 Note: In the EU-25, the wet process to produce dead burned magnesia (DBM) is currently used only in Ireland and the Netherlands, while DBM plants in Italy and United Kingdom based on the wet process are closed.

**Table 7.45: European facilities for the production of different grades of magnesium oxide [56, InfoMil, 2004]**

Production of dead-burned magnesia (DBM) and caustic calcined magnesia in the rest of the world, in the year 2000 is given in Table 7.46.

Country	Number of producers	Raw material*	Capacity (kt MgO/year)	
			Caustic calcined	DBM
Australia	2	M	50	120
Brazil	2	M	60	275
China	12	M	200	2485
India	9	M	25	260
Japan	2	S/B	65	265
Korea (N+S)	2	M+S/B		550
United States	3	M+S/B	210	265
<b>Total rest of the world</b>	<b>32</b>		<b>610</b>	<b>4220</b>

\* Raw material M=magnesite, S=seawater, B=brine, S/B=seawater or brine  
 Note: Outside of Europe, the wet process to produce dead-burned magnesia is used only in Japan and the US.

**Table 7.46: Production of magnesia for the year 2000 in the rest of the world**  
 [56, InfoMil, 2004]

The magnesia plant in Veendam, the Netherlands (an example plant for the wet process applied in the EU) produces synthetic dead-burned magnesia (DBM), caustic calcined magnesia, magnesium chloride, magnesium hydroxide and calcium chloride. The raw materials used are  $\text{MgCl}_2$  brine and dolomite, which are very pure.

The production capacity of the magnesia plant in the Netherlands in 2002 is given in Table 7.47.

MgO (DBM+caustic)	155
$\text{MgCl}_2$ (100 %)	30
$\text{Mg}(\text{OH})_2$ (100 %)	3
$\text{CaCl}_2$ ( $\times 10^3 \text{ m}^3/\text{year}$ ) (100 %)	31

**Table 7.47: Production capacity (kt/year) of the magnesia plant in the Netherlands in 2002**  
 [56, InfoMil, 2004]

It should be noted, however, that for the total capacity of dead burned magnesia (DBM) in the EU, amounting to 1080 kt/year, the wet process route – covered in this document – is currently applied only in two Member States (the Netherlands: 150 kt/year, and Ireland: 90 kt/year), and covers approximately 22 % of the total EU DBM capacity.

In turn, the dry process route to produce dead-burned magnesia (DBM) is currently used in Austria, Greece, Poland, Slovakia and Spain, and covers approximately 78 % of the total EU DBM capacity [85, EIPPCB, 2004-2005].

Whilst the wet process route used by the Dutch plant in Veendam, starting from pure raw materials, i.e.  $\text{MgCl}_2$  brine and dolomite ( $\text{CaO}:\text{MgO}$ ), is fully addressed in this document, the dry process route for the production of dead-burned magnesia ( $\text{MgO}$ ), starting from mined natural magnesite ( $\text{MgCO}_3$ ), is not covered in this document – refer to the revision of the BREF on Cement and Lime (CL).

This is mainly because the dry process route to dead burned magnesia, which is applied by the majority of the EU manufacturers, has its main linkages within the mineral industry sector, outside of the boundaries of the chemical industry sector [85, EIPPCB, 2004-2005].

Therefore, it should be also stressed that the BAT conclusions on magnesium compounds drawn in this document, based on data and information relevant to the wet process route, cannot be considered illustrative for the dry process route.



## 7.7.2 Industrial processes used

As stated above the wet process described in this section is that of the magnesia plant in Veendam, in the Netherlands. This plant produces dead-burned magnesia as an end-product from two raw materials, calcium magnesium lime (dolime) and magnesium chloride brine. The dolime is imported, while the company mines the magnesium chloride itself.

Figure 7.22 schematically shows the overall diagram of the production processes applied in the magnesia plant in Veendam, the Netherlands. The diagram is split into three areas: mining, wet sections and dry sections.

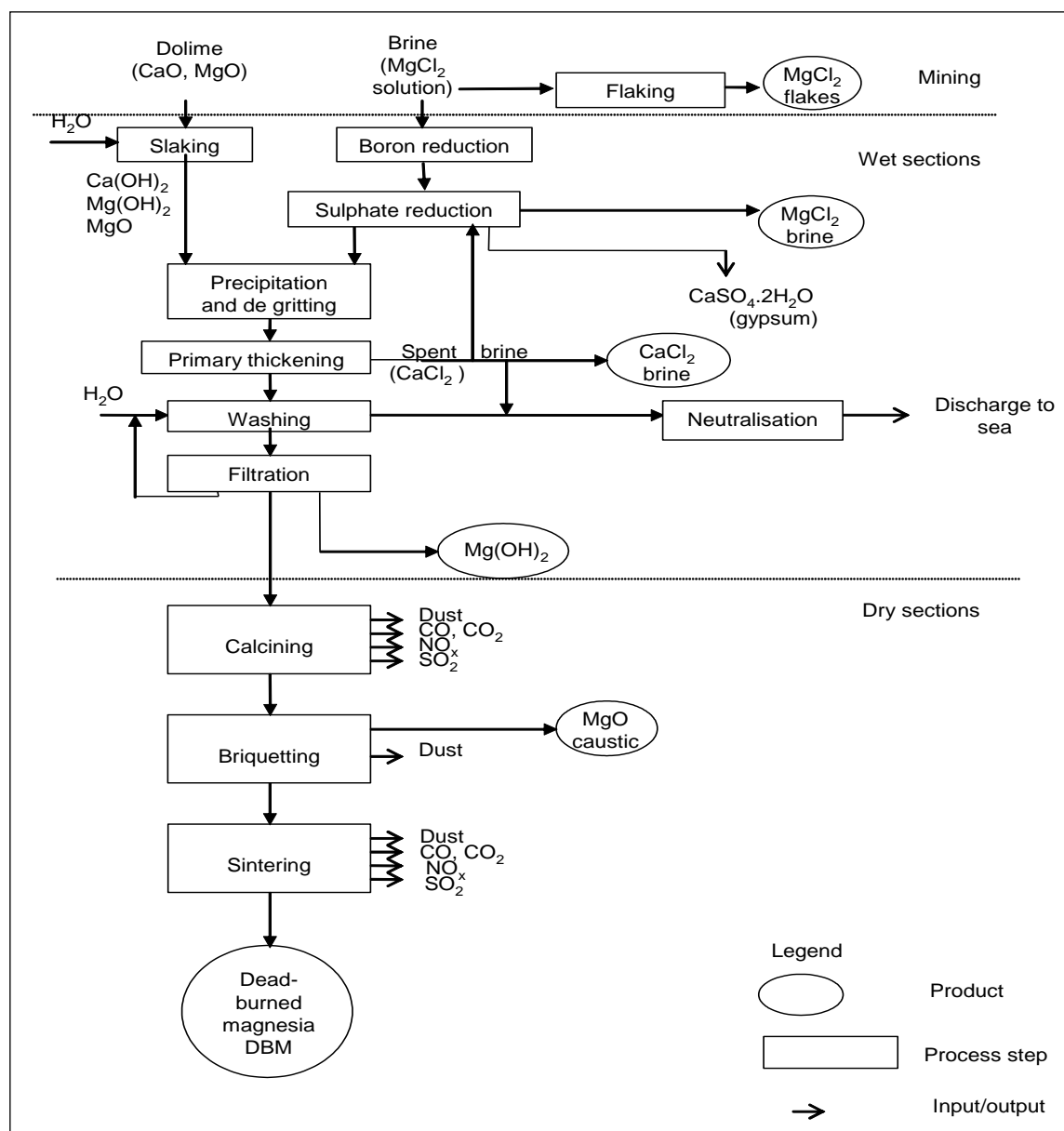


Figure 7.22: Flow diagram of the production of magnesium oxide (DBM) in the Netherlands [56, InfoMil, 2004]

### 7.7.2.1 Solution mining

Solution mining (denoted in the diagram as mining) is the easiest way to extract salts from the deep underground. Solution mining is achieved by applying mostly oil and gas drilling techniques to reach hole depths of hundreds to thousands of metres. Water injection results in salt dissolution. To achieve this, two tubes are placed in a casing.

Through one tube the water is pumped downwards, while the dissolved brine is pressed to the surface in the other (refer also to Chapter 2 – soda ash, applying such techniques to the solution mining of salt brine). Solution mining in salt creates caverns, which after depletion of the salt deposit, is sometimes used as storage containers (e.g. for oil or gas).

### 7.7.2.2 Magnesium chloride production (solid)

Magnesium chloride is also produced in a solid form, the process is called flaking. Condensation water of the evaporation process preheats the 34 wt-% magnesium chloride brine to approximately 95 °C. The water evaporates from the brine by boiling at a temperature of 170 °C to get a saturated solution of 47 wt-%. This hot concentrated liquid is then transported to a water cooled rotating drum, where solid magnesium chloride (bischofite,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ) flakes are formed by crystallisation. The energy supply for the evaporator comes from thermic oil of 240 °C by means of heat exchange. The thermic oil is heated by three natural gas fired furnaces.

### 7.7.2.3 Production of DBM and other Mg compounds (wet sections)

#### 7.7.2.3.1 Boron/sulphate reduction

Crude magnesium chloride brine for the production of MgO is treated in an ion exchanger for boron removal. Hydrochloric acid regenerates the boron selective resin. Spent hydrochloric acid is gathered and used for neutralising the effluent.

To reduce the sulphate in the magnesium chloride brine, calcium chloride brine is subsequently used. A vacuum belt filter thickens and dewateres the gypsum precipitate ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) formed. The overflow from the thickener is purified brine ready for use in the magnesium hydroxide precipitation stage. The gypsum precipitate is transported to the mining location and pumped into the caverns.

The chemical reaction of brine desulphurisation is:



Boron is reduced in order to improve the chemical purity of the magnesium hydroxide and the refractoriness of sintered magnesium oxide respectively. The sulphate content in the raw magnesium chloride brine must be decreased to reduce  $\text{SO}_2$  emissions from sintering at a later process stage. High sintering temperatures can even cause emissions of elementary sulphur when present.

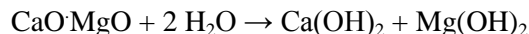
#### 7.7.2.3.2 Purification

Some applications require additional purification of the magnesium chloride brine. Filtration removes undissolved iron. Further purification is achieved by oxidation of the dissolved iron into Fe(III) precipitate followed by membrane filtration.

### 7.7.2.3.3 Slaking of dolomite

The other raw material, solid dolime (calcium oxide/magnesium oxide) has to be slaked before it can be used in the process.

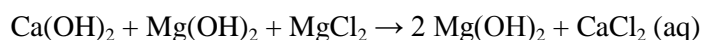
During slaking, the calcium oxide component hydrates completely while only part of the magnesium oxide hydrates. The chemical reaction is:



For dolomite mining see the BREF on the Cement and Lime Manufacturing Industries (CL).

### 7.7.2.3.4 Magnesium hydroxide precipitation

The slaked dolime is mixed with the pretreated magnesium chloride brine ( $\text{MgCl}_2$ ). The net chemical reaction is:



During the washing process, magnesium oxide hydrates further to form magnesium hydroxide. The magnesium hydroxide precipitate is washed, filtered and fed into the calciners. The calcium chloride is partly re-used for brine desulphurisation. The other part is used for the production of concentrated and prilled calcium chloride.

### 7.7.2.3.5 Washing and thickening

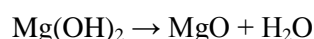
The slurry containing magnesium hydroxide solids and dissolved calcium chloride, is washed countercurrently to remove all chlorides. During this process a flocculant is added to improve the settling and compaction behaviour of the magnesium hydroxide suspension. In three vacuum rotary drum filters, the magnesium suspension is dewatered to form a filter cake with approximately 54 wt-% solids. The spent brine is partly recycled to the desulphation step, while the other part together with wash-water is the effluent, which is neutralised to prevent it from silting up.

## 7.7.2.4 Dry sections applied in the production of magnesium compounds

Dry processes applied in the production of magnesium compounds include: calcining, briquetting, and sintering.

### 7.7.2.4.1 Calcining

A part of the magnesium hydroxide filter cake is directly fed into the top of the multistage Herreshoff furnace. The material dries further and calcines to form caustic magnesium oxide. The other part of the filter cake is fed to the pre-dryer. Thereto it is mixed with the already dried  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  and is dosed with the hot off-gases to the pre-dryer. This pre-dried magnesium hydroxide filter cake is fed halfway into the calcining furnace. This calcination process is carried out at controlled temperatures of up to 1100 °C, using natural gas/air burners. The chemical reaction of calcining is:



The caustic powder produced is transported to the briquetting section or sold as caustic MgO powder.

### 7.7.2.4.2 Briquetting

In two stages, the caustic magnesium oxide powder is compacted into almond shaped briquettes. During pre-compression, caustic MgO mixes with sieved material from the second step. This pre-compressed material is further compressed in the second step. Subsequently these so called 'green' briquettes are sieved. The fine material is returned to the pre-compression step, while the coarse fraction is fed into the shaft kilns for sintering or supplied to the market and sold as it is.

### 7.7.2.4.3 Sintering

The green briquettes are sintered (dead-burned) in a shaft kiln with an oval shaped cross-section. The shaft kiln is gas-fired. A mixture of natural gas and primary air is burned with preheated secondary air. The green briquettes are fed continuously to the shaft kiln. The briquettes sag slowly in the kiln during which they are compressed because of the high temperature. In the bottom section of the kiln, the hot briquettes are cooled by secondary air. This preheated secondary air is responsible for the complete combustion of the natural gas. The residence time in the shaft kiln is controlled by a drag bar, which is a moving beam on a table, that removes the product from the kiln. A temperature of up to 2200 °C is reached, to produce dense high purity dead-burned magnesia. After leaving the shaft kiln, the product is cooled and stored in bunkers. The hot off-gases from the product cooler are dedusted and are mixed with the off-gases from the kiln.

## 7.7.3 Present consumption and emission levels

The main environmental issues associated with the production of magnesium compounds are air pollutants, the use of water and energy and waste production.

### 7.7.3.1 Use of raw material and energy consumption

For the production of one tonne of dead-burned magnesia 1.2 tonnes of dolime as well as 1.2 tonnes of MgCl<sub>2</sub> brine is needed. Energy used for mining is mainly for compressing and pumping. The main energy consumption for the production of magnesium compounds is for the calcining and sintering processes. The energy intake is both electricity and natural gas. The overall energy use for the production of magnesium oxide is about 11.5 GJ/tonne MgO [56, InfoMil, 2004].

### 7.7.3.2 Emissions to air

The emissions to air are mainly off-gases from calcining and sintering containing NO<sub>x</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> and magnesia containing dust (MgO). Also small amounts of chlorides and fluorides are emitted due to the decomposition of salts caused by the high sintering temperature.

The emissions to air from flaking are relatively small compared to calcining and sintering. The NO<sub>x</sub> emissions are approx. 1 to 2 tonnes per year, while the concentration is approx. 70 mg/Nm<sup>3</sup>. The emission CO<sub>2</sub> conforms to the use of natural gas between 3.5 to 4 kt/year. The evaporated acid (HCl) vapour is condensed, neutralised with caustic soda and used as injection water for mining.

### 7.7.3.2.1 Dust

The total dust emission of the magnesia plant in the Netherlands is about 0.3 kg dust/tonne of magnesia (as MgO) produced [56, InfoMil, 2004]. The overall mean dust concentration is 35 mg/Nm<sup>3</sup>, mainly due to the new ESPs (electrostatic precipitator).

The main sources of dust emissions are the off-gas emissions from calcining and sintering. At the briquetting section, air is collected to prevent MgO dust emissions. The filtered air is emitted separately from the chimney stack. The dolime intake and the loading of the end DBM product result in minor dust emissions compared with the off-gases. The air here is also collected from the belt conveyor as well as the loading equipment to prevent dust emissions. After dust filtering, this air is released at roof level to the atmosphere.

### 7.7.3.2.2 NO<sub>x</sub>, CO and CO<sub>2</sub>

Due to the combustion processes of natural gas and air, in both calcining and sintering, there are emissions of nitrogen oxides as well as carbon oxides. The carbon content of natural gas, about 2 kg CO<sub>2</sub>/Nm<sup>3</sup> also contributes to the CO<sub>2</sub> emissions.

### 7.7.3.2.3 SO<sub>2</sub>, Cl<sup>-</sup> and F<sup>-</sup>

Because of the high sintering temperature, even salts of remaining chlorides, sulphates and fluorides evaporate or decompose to volatile constituents. A part of these volatile constituents condenses in the top of the shaft kiln or in the off-gas channel before the scrubber.

### 7.7.3.2.4 Calcining and sintering

The indicative emissions from the magnesia plant in the Netherlands in the year 2002 from the calcining furnaces and the sintering kilns are given separately, because they each emit through a separate chimney stack [56, InfoMil, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005].

Calcining furnaces off-gas emissions (kg/tonne MgO production):

- SO<sub>2</sub> n.a. (not available)
- CO 2 – 9
- NO<sub>x</sub> 0.1 – 0.4

Sintering kilns off-gas emissions (kg/tonne MgO production):

- SO<sub>2</sub> 0.6
- CO 1.5 – 5.5
- NO<sub>x</sub> 2.0 – 4.0

The total indicative NO<sub>x</sub> emission for calcining and sintering is 2.1 – 4.4 kg NO<sub>x</sub> (as NO<sub>2</sub>)/t MgO, however, according to the Performance Standard Rate (PSR 2005), the process emission of NO<sub>x</sub> is at a higher level of 5.2 kg NO<sub>2</sub>/tonne MgO produced [85, EIPPCB, 2004-2005].

The total indicative CO emission for calcining and sintering is 3.5 – 14.5 kg CO/t MgO.

The total indicative CO<sub>2</sub> emission for calcining and sintering is: 570 kg/tonne MgO.

### 7.7.3.3 Emissions to water

Almost 3 million m<sup>3</sup> of waste water (see below) is discharged yearly by a pipeline to the surface water in the Ems-Dollard estuary in the Netherlands. Most of it is spent calcium chloride brine from the magnesium hydroxide thickener.

The other streams are from the purification of magnesium chloride, from the boron/sulphate reduction and spent wash-water from the magnesium hydroxide washing process. The effluent is analysed on Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, B<sup>3+</sup> and chromium and zinc. These substances come from the raw materials used, dolime (Cr and Zn) and magnesium chloride brine (the other elements). The suspended solids content is normally below 0.01 kg/m<sup>3</sup>.

The mean concentrations and mean yearly load based on the average concentration and flow in the magnesia plant in the Netherlands for 2002 are given in Table 7.48.

	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	B <sup>3+</sup>	Cr	Zn
Conc. mg/l							2.5	0.064	0.032
Load kg/yr								213.5	105.5
Conc. g/l	0.33	21.11	0.54	2.21	41.99	0.35			
Load tonne/yr	1099	70285	1785	7359	139807	1163	8.6		
Note: In 2002 the magnesia plant in the Netherlands discharged 3329400 m <sup>3</sup> /yr of which 340000 m <sup>3</sup> was from a neighbouring company. Given the load of waste waters from MgO production of about 3 million m <sup>3</sup> /year and a MgO plant with a capacity of 155 kt/year (see Section 7.7.1.2 above), a specific load of waste waters discharged per 1 tonne of the product is ~20 m <sup>3</sup> /t MgO.									

**Table 7.48: Emissions to water – mean concentrations and mean yearly load (the Netherlands) [56, InfoMil, 2004]**

### 7.7.3.4 Solid wastes

Gypsum from desulphation (3200 tonnes per year) is disposed of in the MgCl<sub>2</sub> caverns. There is a relatively small amount of dangerous waste from mining and from magnesium compounds production, 7.8 tonnes in 2002. The spent scrubber liquid is thickened and then centrifuged to get solid material, which is stored in big bags. In spite of the fluoride (F) concentration (present in the dolime), it can be disposed of as waste. The management of the Dutch magnesia plant in Veendam is studying other applications for treating about 700 tonnes/year stream. The amount of non-dangerous waste mainly consists of 10.3 tonnes of dolime waste. The other product streams are internally re-used or sold as by-products, see Figure 7.22.

## 7.7.4 Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind

**Einleitung:** Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind – s. Abschnitt 7.1.4

### 7.7.4.1 Minderungstechniken für Staubemissionen

#### Beschreibung

Minderungstechniken für die Kalzinierung, Brikettierung und Sinterung sind nachfolgend beschrieben.

#### **Kalzinierung**

Das heiße, MgO-Staub enthaltende Rohgas aus dem Kalzinierofen wird im Magnesiumhydroxid-Vortrockner eingesetzt, um das Wasser aus dem Filterkuchen zu verdampfen. Nach dem Vortrockner trennt ein Zyklon die festen Staubpartikel aus dem Rohgas ab, die dann in den Kalzinierofen zurückgeleitet werden. Anschließend wird der Feinstaub in einem Elektrofilter abgetrennt. Das gereinigte Rohgas wird über den Kamin in die

Umgebungsluft abgegeben. Der abgetrennte Staub wird zum Schlauchfilter transportiert und teilweise in den Kalzinierofen zurückgeführt. Die Elektrofilter wurden durch neue ersetzt, so dass nun 99% des Staubes aus dem Rohgas des Kalzinierofens entfernt werden.

### **Brikettierung**

An mehreren Stellen der Brikettierungseinheit wird die Luft abgesaugt, um dem Eintrag von Staub in die Produktionsbereiche zu vermeiden. Diese Absaugluft wird in einem Schlauchfilter gereinigt. Der abgetrennte Staub wird in die Brikettierungseinheit zurückgeführt und die gereinigte Luft gesondert über den Kamin abgeleitet.

### **Sinterung**

Die Verbrennungsgase verlassen den Schachtofen am oberen Ende durch den Rauchgaskanal. Die heißen Abgase werden in drei Stufen behandelt. Zuerst werden die größeren Staubpartikel in einem Absetzbehälter abgetrennt. Anschließend trennt ein Zyklon die kleineren Partikel ab. Dieser sogenannte 'Schachtofenstaub' kann entweder in den Prozess zurückgeführt oder gefasst und verkauft werden. Die nächste Reinigungsstufe nutzt einen Venturiwäscher, der neben HCl und SO<sub>2</sub> auch flüchtige Stoffe und Staub abtrennt. Dazu wird Wasser in den Venturi-Wäscher eingespritzt, gefolgt vom Besprühen der Gase mit im Kreislauf geführter Waschflüssigkeit. Das behandelte und mit Wasserdampf gesättigte Abgas wird über einen Tröpfchenabscheider geleitet und mit heißer Luft aus der Produktkühlung gemischt. Die vereinigten Gasströme werden durch den Kaminzug des Schachtofens in die Umgebungsluft abgeleitet.

### Erzielte Umweltvorteile

Die Staub-Minderungstechniken bei der Herstellung von Magnesiumverbindungen ermöglichen die Minderung des in die Umgebungsluft abgeleiteten MgO-Staubs.

### Medienübergreifende Effekte

Die Anwendung dieser Technik verursacht keine Nebeneffekte oder Nachteile.

### Betriebsdaten

Im Kalzinierungsabschnitt werden Staubkonzentrationen <35 mg/Nm<sup>3</sup> (Monatsmittelwert) erreicht. In der Sinterung werden die Staubemissionen auf ungefähr 115 mg/Nm<sup>3</sup> reduziert. Weitere Untersuchungen zur Reduktion der SO<sub>2</sub>-Emissionen zielen gleichzeitig auf die Senkung der Staubemissionen auf Werte von ca. 50 mg/Nm<sup>3</sup> ab.

### Anwendbarkeit

Anwendbar in Anlagen zur Herstellung von gesintertem Magnesia.

### Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

### Anlass für die Umsetzung

Der Schutz der Umwelt.

### Beispielanlagen

Eine Anlage für gesintertes Magnesia in Veendam, Niederlande.

### Referenzliteratur

[56, InfoMil, 2004].

## **7.7.4.2 Minderungstechniken für SO<sub>2</sub>-Emissionen aus der Sinterung**

### Beschreibung

Wie oben in Abschnitt 7.7.4.1 beschrieben nutzt die dritte Reinigungsstufe einen Venturiwäscher, der neben HCl und SO<sub>2</sub> auch flüchtige Stoffe und Stäube abtrennt. Um dies zu bewirken, wird Wasser in den Wäscher eingedüst, gefolgt vom Besprühen der Gase mit im Kreislauf geführter Waschflüssigkeit. Das behandelte und mit Wasserdampf gesättigte Abgas

wird über einen Tröpfchenabscheider geleitet und mit heißer Luft aus der Produktkühlung gemischt. Die vereinigten Gasströme werden durch den Kaminzug des Schachtofens in die Umgebungsluft abgeleitet.

### Erzielte Umweltvorteile

Minderung der SO<sub>2</sub>-Emissionen in die Umgebungsluft.

### Medienübergreifende Effekte

Die Anwendung dieser Technik verursacht keine Nebeneffekte oder Nachteile.

### Betriebsdaten

Im Venturiwäscher nach dem Schachtsinterofen wird auch SO<sub>2</sub> entfernt, allerdings nur 20 %. Aktuelle Untersuchungen sollen klären, ob eine Minderung der SO<sub>2</sub>-Emissionen auf <200 mg/Nm<sup>3</sup> technisch und wirtschaftlich machbar ist.

### Anwendbarkeit

Anwendbar in Anlagen zur Herstellung von gesintertem Magnesia.

### Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

### Anlass für die Umsetzung

Der Schutz der Umwelt.

### Beispielanlagen

Die Anlage für gesintertes Magnesia in Veendam, Niederlande.

### Referenzliteratur

[56, InfoMil, 2004].

## 7.7.4.3 Minderungstechniken für Emissionen von NO<sub>x</sub> und CO

### Beschreibung

Minderungstechniken für Flockenbildung, Kalzinierung und Sinterung werden unten beschrieben.

### **Flockenbildung**

Die NO<sub>x</sub>-Emissionen aus der Flockenbildung werden durch Ersatz des herkömmlichen Brenners für den gasbeheizten Ofen durch einen Low-NO<sub>x</sub>-Brenner verringert.

### **Kalzinierung**

Für die Kalzinieröfen ist Regelung der Brenner das normale Verfahren. Die CO-Emissionen sind bei nicht optimalen Feuerungsbedingungen hoch. Mit einer neuer Ausstattung, welche das Luft/Gas-Verhältnisses durch die Strömung regelt, steigert sich die Verbrennungseffizienz und die CO-Emissionen werden reduziert [56, InfoMil, 2004].

### **Sinterung**

Nach einer Bewertungsstudie in den späten 1990ern scheint SCR (Selektive katalytische Reduktion) als DeNO<sub>x</sub>-Technik für die Verbrennungsgase aus den Sinteröfen sowohl technisch als auch wirtschaftlich sehr unsicher zu sein. Dies ist im Wesentlichen auf die unsichere Lebensdauer des Katalysators und die stark verschmutzende Eigenschaft des Abgases zurückzuführen [56, InfoMil, 2004]. Die Emissionen von NO<sub>x</sub> und CO aus den Schachtföfen wurden deshalb durch verfahrensintegrierte Maßnahmen verringert. Die Menge des Sekundärluftüberschusses wird verringert, um stöchiometrische Verbrennungsbedingungen zu erreichen. Sekundärluftüberschuss wird für die Kühlung des heißen Produktes aus dem Ofen gebraucht. Daher muss der Temperaturabfall durch die Eindüsung von zusätzlichem Wasser



ausgeglichen werden. Die damit einhergehenden CO-Emissionen können durch Veränderung der Brennertiefe gesenkt werden [56, InfoMil, 2004].

#### Erzielte Umweltvorteile

Wesentliche Minderung der NO<sub>x</sub>- und CO-Emissionen in die Umgebungsluft.

#### Medienübergreifende Effekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

#### Betriebsdaten

Im Sinterschritt liegen die CO-Emissionen im Bereich von 1,5 – 5,5 kg/Tonne hergestelltem MgO und die NO<sub>x</sub>-Emissionen im Bereich von 2 – 4 kg/ Tonne hergestelltem MgO. Siehe Abschnitt 7.7.3.2.4.

Die NO<sub>x</sub>-Emissionen aus Kalzinierung und Sinterung betragen 2,1 – 4,4 kg NO<sub>x</sub> (als NO<sub>2</sub>)/t MgO. Die CO-Emissionen aus Kalzinierung und Sinterung betragen 3,5 – 14,5 kg CO/t MgO.

#### Anwendbarkeit

Anwendbar in Anlagen zur Herstellung von gesintertem Magnesia.

#### Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

#### Anlass für die Umsetzung

Der Schutz der Umwelt.

#### Beispielanlagen

Die Anlage für gesintertes Magnesia in Veendam, Niederlande.

#### Referenzliteratur

[56, InfoMil, 2004].

### **7.7.5 Beste verfügbare Techniken für die Herstellung von Magnesium-Verbindungen**

Für allgemeine Informationen zum Verständnis eines BVT-Abschnittes und seines Inhaltes siehe Abschnitt 7.1.5.

BVT-Schlussfolgerungen zu Magnesiumverbindungen beziehen sich grundsätzlich auf gesintertes Magnesia (MgO). Die BVT-Schlussfolgerungen gehen von einer MgCl<sub>2</sub>-Sole und Dolomit aus und werden nachfolgend in drei Gruppen unterteilt: gemeinsame Schlussfolgerungen für das nasse und trockene Verfahren, Schlussfolgerungen für das Nassstufenverfahren und Schlussfolgerungen für das Trockenverfahren.

**Für die Nass- und Trockenstufen bei der Herstellung von gesintertem Magnesia (MgO), ausgehend von einer MgCl<sub>2</sub>-Sole und Dolomit, ist BVT:**

1. Einhaltung des Verbrauchs von Rohstoff und Energie von:
  - 1,2 Tonnen MgCl<sub>2</sub>-Sole je Tonne hergestelltem gesintertem Magnesia (MgO)
  - 1,2 Tonnen Dolime je Tonne hergestelltem gesintertem Magnesia (MgO)
  - 11,5 GJ Energie je Tonne hergestelltem gesintertem Magnesia (MgO)

durch Optimierung der Herstellung von gesintertem Magnesia –siehe Abschnitt 7.7.3.1.

**Für die Nassstufen, angewandt bei der Herstellung von gesintertem Magnesia (MgO), ausgehend von einer MgCl<sub>2</sub>-Sole und Dolomit, ist BVT:**

1. Minderung der eingeleiteten Abwassermenge auf unter 20 m<sup>3</sup> Abwasser je Tonne hergestelltem MgO und einem Chlorid-Gehalt kleiner 42 g Cl<sup>-</sup> pro Liter Abwasser, unter anderem durch Kontrolle der Reinheit der Rohstoffe (MgCl<sub>2</sub>-Sole und Dolime) und der Konzentration der im Verfahren eingesetzten rohen MgCl<sub>2</sub>-Sole (siehe Abschnitte 7.7.1.2 und 7.7.3.3).
2. Minderung der festen Abfälle durch Kontrolle des Entsulfatierungsschrittes der MgCl<sub>2</sub>-Sole und Ablagerung des Gipses (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) in den Kavernen der rohen MgCl<sub>2</sub>-Solen (siehe Abschnitt 7.7.3.4).

**Für die Trockenstufen bei der Herstellung von gesintertem Magnesia (MgO), ausgehend von einer MgCl<sub>2</sub>-Sole und Dolomit, ist BVT:**

1. Minderung der Staubemissionen in die Luft auf unter 0,3 kg Staub je Tonne hergestelltem gesintertem Magnesia (als MgO), gleichbedeutend mit <35 mg/Nm<sup>3</sup>, durch den Einsatz einer Kombination von Staubminderungstechniken, wie etwa von Zyklon und Elektrofilter (im Kalzinierungsschritt), einem Schlauchfilter (im Brikettierschritt), und einem Absetzbehälter gefolgt von einem Zyklon und einem Nassventuriwäscher (im Sinterungsschritt) – siehe Abschnitte 7.7.3.2.1 und 7.7.4.1.
2. Minderung der SO<sub>2</sub>-Emissionen aus dem Sinterofenabschnitt auf kleiner 0,6 kg SO<sub>2</sub> je Tonne hergestelltem gesintertem Magnesia (als MgO) durch Einsatz eines Venturiwäschers, der außerdem die Entfernung von HCl, flüchtigen Stoffen und Stäuben erreicht (siehe Abschnitte 7.7.3.2.4 und 7.7.4.2).
3. Minderung der Emissionen von NO<sub>x</sub> und CO auf 2,1 – 4,4 kg NO<sub>x</sub> (als NO<sub>2</sub>) beziehungsweise 3,5 – 14,5 kg CO je Tonne MgO, durch Einsatz prozessintegrierter Maßnahmen (siehe Abschnitte 7.7.3.2.4 und 7.7.4.3), einschließlich der Anwendung von:
  - einem Low NO<sub>x</sub>-Brenner für den gasbeheizten Ofen im Flockenbildungsabschnitt
  - einer Brennerregelung mit Ausrichtung auf das Strömungsverhältnis Luft/Gas im Kalzinierungsabschnitt
  - Minderung des Sekundärluftüberschusses, um die Verbrennungsbedingungen zu optimieren und die Brennertiefe in dem Sinterungsabschnitt zu verändern.

## 7.8 Sodium silicate

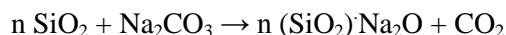
### 7.8.1 General Information

#### 7.8.1.1 Introduction

Sodium silicates are either used as a solid (water glass solid) or as a solution in water (water glass solution). They are characterised by a molar ratio  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  in the range of 1:4. Sodium silicates with low molar ratios (e.g. 1) are used as a solution in detergents (e.g. dishwashing); sodium silicates with intermediate ratios (e.g. 2) are used as feedstock for zeolites, while sodium silicates with higher ratios (above e.g. 2.5) find application in the production of amorphous synthetic silica [6, CEFIC, 2002].

A whole series of derivatives are produced in a reaction between soda ash ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) and silica ( $\text{SiO}_2$ ) by varying the ratio of soda ash to silica.

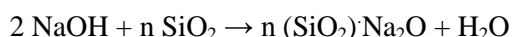
When solid sodium silicate is sought, the process used has large similarities with the production of glass (see BREF on Glass Manufacturing Industry), and it involves the high temperature reaction of selected sand and soda ash at more than 1100 °C as per the following reaction which yields molten water glass:



The reactor furnace operates continuously or by batch. The feedstock mixture is fed into a liquid pool of molten water glass maintained typically at 1100 °C by gas/oil burners. The molten water glass overflows and is cooled/solidified on a belt cooler, but it may also be dissolved in water to yield a water glass solution, which is further clarified by filtration and then shipped.

Air emissions include the flue-gas from the reaction kiln;  $\text{NO}_x$  and dust emissions are important issues. Also dust from feedstock handling (sand, soda ash) needs to be considered. The process does not generate significant amounts of waste water and solid waste, however, the consumption of (fuel oil or natural gas) is important [6, CEFIC, 2002].

Some processes operate in the aqueous phase, using selected sand and sodium hydroxide, and they then lead directly to sodium silicate in solution:



Silicate solutions are processed further with mineral acids to manufacture different kinds of amorphous silicas, including precipitated silica and silica gel (refer to Chapter 5 on synthetic amorphous silica).

#### 7.8.1.2 Basic data on the glass manufacturing industry in the EU-15

The BREF on the Glass Manufacturing Industry, which also covers the 'special glass' sector, contains information on the producers, capacities and techniques used in the production of sodium silicate (solid water glass) in the European Union (EU-15).

Production of solid water glass in the European Union (EU-15) in 1997 was recorded at 560000 tonnes, with capacities estimated at 600000 tonnes per year. Solid water glass is produced in Germany, the UK, the Netherlands, France, Finland, Portugal and Spain. The capacities of sodium silicate furnaces range from below 40 up to 350 tonnes per day and are mainly cross-fired regenerative or recuperative tank furnaces, although other furnace configurations are in use in Europe.

In the case of a molar ratio between 2 – 2.5, water glasses are directly produced by melting sand and sodium hydroxide under pressure (the hydrothermal procedure). Approximately 20 – 30 % of water glass in the EU-15 is produced using the hydrothermal process, which involves the direct dissolution of sand in sodium hydroxide to produce a crystal silicate solution in one step. The reaction takes place in autoclaves, specially designed to withstand the aggressive conditions. After filtration, the product is obtained as a sodium silicate solution of 48 % solid and a weight ratio (WR) of 2.0 – see also Figure 7.23 and Section 7.8.3.6 below.

Finally, it should be also noted that potassium silicate can be produced in the reaction with sand via either the furnace or hydrothermal process by replacing the sodium salt (carbonate or hydroxide) with the equivalent potassium salt.

### 7.8.1.3 Sodium silicate uses and producers in Europe

Sodium silicates are mostly used for the production of detergents. Moreover, they are used in large volumes as a basic product for the manufacture of silicic acid, as additives for rubbers and plastics, and as cracking catalysts for the petrochemical industry. They are also used for the synthesis of zeolites, kieselgels and brines, for glues, as binding agents for aqueous painting colours, for ore flotation, in the ceramic, cement and foundry industries, as flocculants for water treatment, as well as for the chemical solidification of soils.

The required production volumes will probably increase importantly over the next few years, because the tyre production demands greater quantities of sodium silicate. The use of sodium silicate for tyre production reduces the roll resistance friction by 5 %, which leads to cars and trucks needing less fuel.

Potassium water glass solutions are mostly used for the production of covers for welding electrodes, as binding agents for fluorescent material in picture tubes, for the impregnation of bricks and walls, and as binding agents for scours. Another important application field is in paper recycling. In the ‘de-inking’ process, liquid water glass is used for stabilising the pH values.

Based on the submitted data [43, UBA - Germany, 2001], German suppliers of sodium silicates are given in Table 7.49 below as example producers for Europe.

Sodium silicate plants in Germany	Product category	Plant capacity
Wurzen	Solid glass/solution	Capacity in Germany approx.
Düsseldorf	Solid glass/solution	350000 tonnes per year (solid
Ludwigshafen	Solid glass/solution	glass as SiO <sub>2</sub> )

**Table 7.49: Locations of sodium silicate plants and capacities in Germany [43, UBA - Germany, 2001]**

This capacity refers to the production volume of solid glass. One part is sold directly in a solid state, and one part as liquid glass after being dissolved. Some of the smaller suppliers of liquid glass do not manufacture any solid glass because of economic considerations, but they buy the solid glass from abroad. For the evaluation of environmental effects, the specific conditions at the production site have to be considered, therefore, those suppliers of solutions, are not relevant under German environmental aspects and consequently do not figure in Table 7.49.

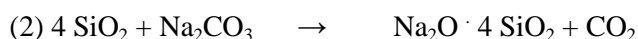
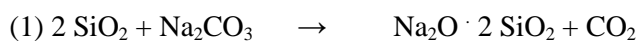
Compared to 2001 data from Germany, it is noted that the total production of alkaline silicates in Western Europe in 1995 was recorded at 757000 tonnes, of that 704000 tonnes in 13 CEES (European silicate producers) member production plants, including 260000 tonnes of 3.3 WR (weight ratio) furnace lumps, 300000 tonnes of 3.3 WR furnace liquor, 91000 tonnes of 2.0 WR hydrothermal liquor, 15000 tonnes of 2.0 WR spray powder, and 38000 tonnes of metasilicate pentahydrate [116, M. Fawer, 1996] – see also Figure 7.23 below.

## 7.8.2 Applied processes and techniques

The chemical and physical basis of sodium silicates is presented below.

### 7.8.2.1 Chemical reactions

The main process route leading to the production of sodium silicate is by melting very pure quartz sand and sodium carbonate (soda ash), in most cases in a furnace at temperatures of 1300 – 1500 °C. The following equations illustrate the stoichiometry of the process reactions:



As shown in the equations, different molar ratios between soda and sand are possible. Due to the different properties of products with different molar ratios, they can be used for various applications.

A general distinction is made between solid silicates and liquid silicate solutions. Silicates are solid glasses, which are produced by solidification of the melt of soda and sand. Glasses dissolved in water are liquid glasses. Important technical grades of sodium silicates have a molar ratio in the range of 2 – 4 mol SiO<sub>2</sub> per 1 mol Na<sub>2</sub>O. Most commercial products are concentrated water glass solutions, which are produced using solid silicates with a molar ratio of about 3.3.

There are also sodium silicates with a molar ratio of 1 mol SiO<sub>2</sub> per 1 – 1.5 mol Na<sub>2</sub>O. These products are less important and are offered in the form of water-free crystals or as hydrates. Silicates are usually classified according to their raw materials (potassium or sodium) or to their quotient wt-% of SiO<sub>2</sub> per wt-% of Me<sub>2</sub>O. More important than the weight ratio is the molar ratio, which is obtained by multiplying the weight ratio of sodium silicate by 1.032. The molar ratio SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O is decisive for the properties of the different sodium silicates.

### 7.8.2.2 Different qualities of sodium silicates

#### 7.8.2.2.1 Non-aqueous sodium silicates with a molar ratio of SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O ≥ 2

Non-aqueous silicates are transparent pieces of glass. Their shapes depend on the type of receptacle in which they are solidified. Their colour can be blue to green in different shades due to the Fe<sup>2+</sup> ions, and respectively yellow to brown in different shades due to the Fe<sup>3+</sup> ions. Solid glass is produced on the basis of pure sand. Usually commercial sodium silicate glasses are not stoichiometric compounds. They often have an average molar ratio of SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O, which assures that the solution is stable. Table 7.50 shows commercial sodium silicate glasses with a molar ratio of SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O ≥ 2.

Quality	wt-% SiO <sub>2</sub>	wt-% Na <sub>2</sub> O	wt/molar ratio	
High silicate containing natronglass	80	20	3.8 – 4.0	3.9 – 4.1
‘Neutral natronglass’	77	23	3.3 – 3.4	3.4 – 3.5
‘Alkaline natronglas’	67	33	2.0 – 2.1	2.1 – 2.2

**Table 7.50:** Typical commercial sodium silicate solid glasses with a molar ratio of SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O ≥ 2 [43, UBA - Germany, 2001]

Sodium silicates with a molar ratio of  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} \geq 3$  are hardly affected by water at an ambient temperature. Sodium silicates with a molar ratio of  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2$  are hygroscopic to a certain extent and stick together in case of humid storage. They can already be dissolved at a temperature around the boiling-point of the solution. In order to accelerate the dissolving process, a temperature of 150 – 160 °C is often used.

#### 7.8.2.2.2 Water glass solutions with a molar ratio of $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} \geq 2$

Solutions of sodium silicates with a molar ratio of  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} \geq 2$  are colourless, transparent and more or less viscous. The viscosity increases with the concentration and, under an unchanged concentration of silicic acid, with the molar ratio of  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ . After passing the point of critical concentration, the viscosity increases significantly with further concentration. For each molar ratio, there exists a maximum concentration. After having passed this maximum concentration, the solution becomes too viscous or unstable for technical handling.

Table 7.51 gives information concerning the physical composition of commercial water glass solutions in Germany.

Quality	Density kg/m <sup>3</sup> at 20 °C	wt-% SiO <sub>2</sub>	wt-% Na <sub>2</sub> O	wt-% water glass	Ratio wt/mole		Viscosity at 20 °C mPa	pH at 20 °C
HK 30	1255 – 1270	21.8 – 23.2	5.6 – 6.0	27.4 – 29.2	3.70 – 3.90	3.82 – 4.02	10 – 30	10.8
Water glass 37/40 Germany	1345 – 1355	26.6 – 27.0	7.8 – 8.2	34.4 – 35.2	3.30 – 3.40	3.40 – 3.51	50 – 100	11.4
58/60	1690 – 1710	36.0 – 37.0	17.8 – 18.4	53.8 – 55.4	2.06 – 2.12	2.06 – 2.12	~60000	12.2

**Table 7.51: Physical data of commercial sodium silicate solutions**  
[43, UBA - Germany, 2001]

All water glass solutions show alkaline reactions (pH >10.6). Dilution reduces the pH value, for example a dilution of the 37/40 quality of water glass to a solution of 1 wt-% causes a reduction of the pH value from 11.4 to 10.7. The liquid sodium silicate 37/40 with a concentration of 3.35 wt-% is the highest volume liquid water glass product in Germany.

#### 7.8.2.2.3 Sodium silicates with a molar ratio of $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} \leq 1$

These products are divided into non-aqueous sodium silicates and sodium silicates containing crystal water. The non-aqueous sodium silicate  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , which is the only technically important product of this kind, is manufactured with sand and soda at a molar ratio of 1:1. Sodium metasilicate is a product which crystallises easily and is readily dissolved in water.

In the range of the products with a molar ratio of  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} < 1$  there are several technically important sodium silicates containing crystal water, for example hydrates of the metasilicate acid  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ , where  $x = 4, 5, 7$  or  $8$ .

Sodium silicates containing crystal water are manufactured by mixing either water glasses with sodium hydroxide or sodium metasilicate with water, adding the required quantity of crystal water and crystallising them with the aid of inoculant crystals.

### 7.8.2.3 Production procedures

#### 7.8.2.3.1 General information

For better illustration of the main procedures applicable in the sodium silicate industry sector, Figure 7.23 shows a schematic flow chart for the production of four different groups of sodium silicates [116, M. Fawer, 1996]:

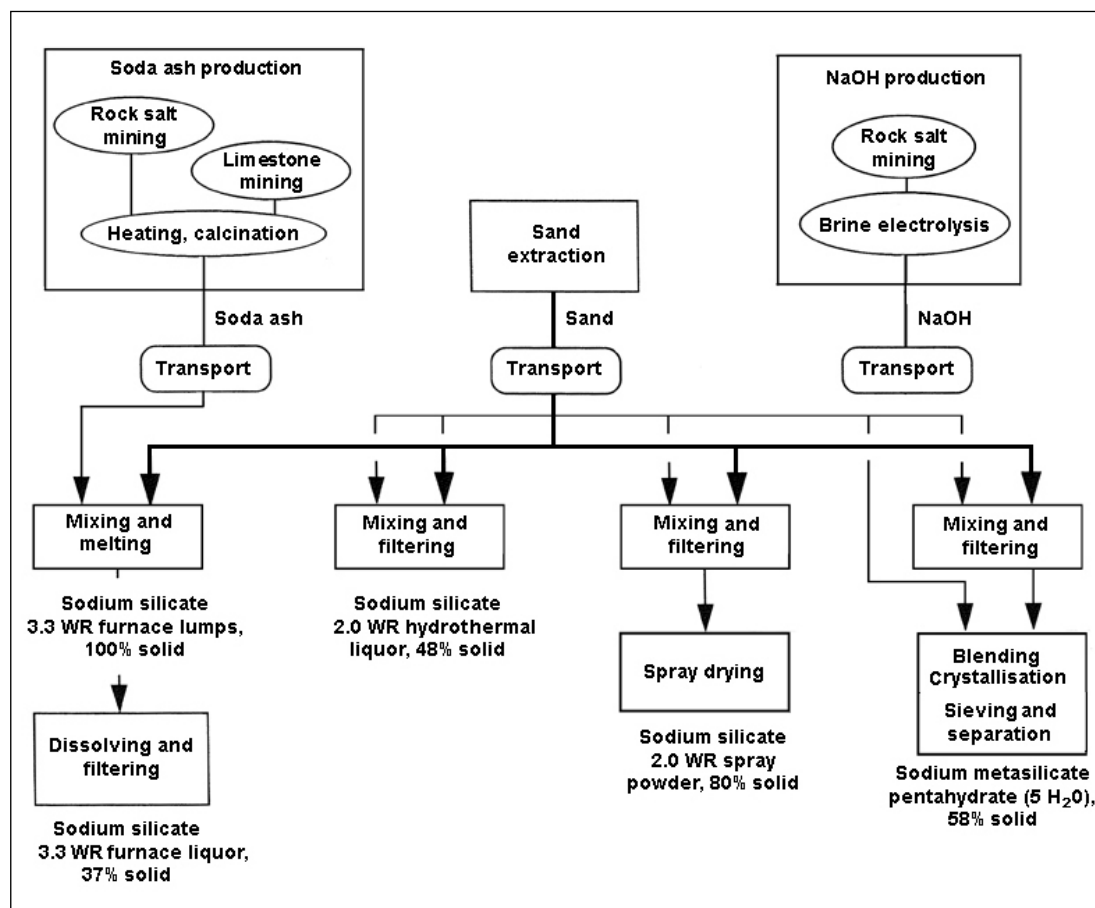


Figure 7.23: Schematic flow chart for the production of four different groups of sodium silicates [116, M. Fawer, 1996]

Since Chapter 7 concerns in principle ‘selected illustrative’ LVIC-S products, it was considered justified to concentrate in this document in particular on techniques applied in the large volume production of sodium silicate by the melting process route, i.e. on the manufacture of (3.3 WR) furnace lumps and furnace liquor.

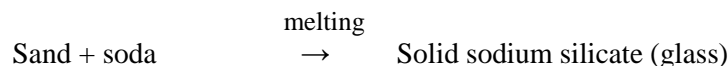
The production of sodium silicate (2.0 WR) liquor by the hydrothermal process route is briefly described in Section 7.8.1.2, however, to a lesser extent, with the consumption and emission data for this process quoted in Section 7.8.3.6 below [116, M. Fawer, 1996].

The process routes leading to sodium silicate 2.0 WR spray powder and to sodium metasilicate pentahydrate, are not included in this document, as these products are not classified as large volume inorganic chemicals – solid and others (the EU combined capacity threshold much below the indicative level of 100 kt per year) – refer to Section 1.1.3 (paragraph 10).

Also, it was considered not useful to repeat, in this section, the information on production techniques relating to the glass manufacturing industry and the special glass sector (such as oxy-fuel furnace, electric furnace, and sodic reaction), which are described in the BREF on the Glass Manufacturing Industry (GLS).

### 7.8.2.3.2 Production procedures of sodium silicate by the melting route

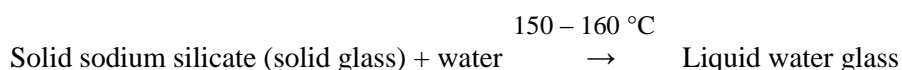
The production process of sodium silicate by the melting route is the following:



Solid glasses are cheap commodities, however, in spite of the relatively favourable energy costs, their import and export is not a good economic procedure, because of the high transport costs.

The production of solid glasses requires much energy, mostly natural gas or heavy heating oil. The use of heavy heating oil results in increased emissions of sulphur oxides because of the sulphur content in the fuel (<1 % S). The emissions can be reduced by applying SO<sub>x</sub> reduction methods in fuel gas.

When compared to the melting process, the energy demand and the environmental impact of the solution process, in which liquid water glass is obtained, are much lower. Some plants in Europe produce liquid water glasses, where production requires less energy, but this is in the case when solid sodium silicate is imported from a neighbouring country and converted into liquid water glass by the addition of water:



In the following sections, the overall manufacturing procedure from raw materials to the product (liquid water glass) is described. A distinction, however, is made between the use of a revolving hearth furnace and a tank furnace for the melting process, because it determines the required process procedures, the energy demand and the emission volumes.

In most cases, quartz sand is used as the silicic acid component. It should be pure and washed, have a low iron and clay content, and granulation size of between 0.1 and 0.5 mm. Generally the purity of quartz-sand is as high as 99.7 % of SiO<sub>2</sub>. Other components, totalling 0.3 %, are iron, calcium, aluminium, magnesium, copper, titanium and some trace elements.

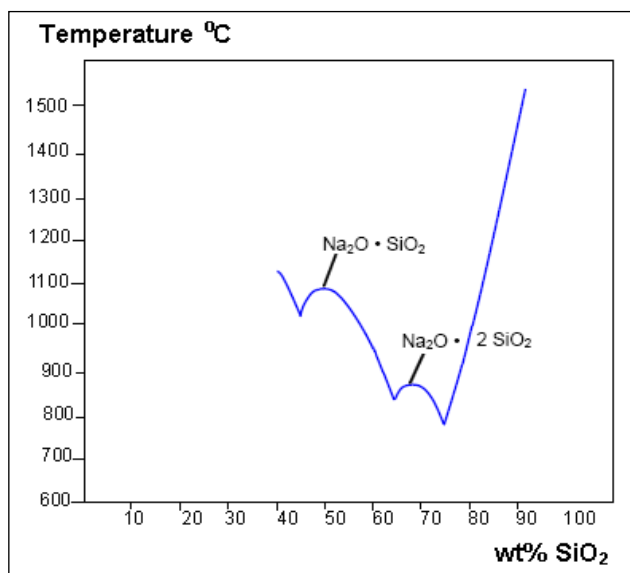
For the production of most pure sodium silicates, often for scientific purposes, the very clean and dispersed silicic acid (e.g. aerosil) is recommended. Sodium oxide is added as carbonate or hydroxide. The higher the required purity of the final product, the purer the raw material and additional components should be.

For example, in Germany there is only one producer, who uses the process in which dispersed silicic acid is applied, but this covers less than 15 % of the whole German product capacity. Generally, the technique of tank furnaces is used in most cases.

The required temperature of the furnace is determined by the desired product quality, which in turn, depends on the molar ratios of the feedstock components. Figure 7.24 shows the melting diagram of the system SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O as a function of the wt-% of SiO<sub>2</sub>.

It illustrates that for the production of sodium silicate with a molar ratio of SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O >3, and temperatures above 1300 °C are required. This diagram, however, presupposes ideal operating conditions, e.g. ideal feedstock relations.



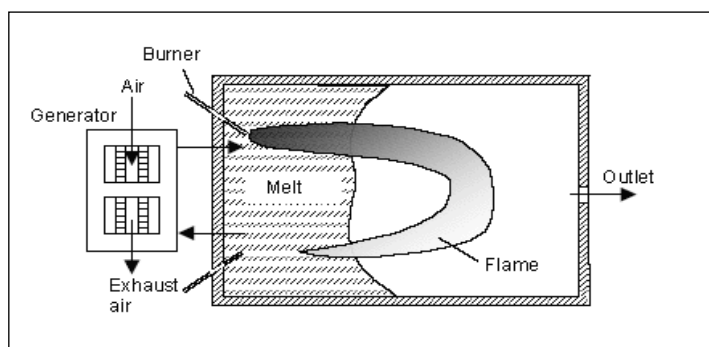


**Figure 7.24: Melting diagram of the system  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$**   
[43, UBA - Germany, 2001]

### 7.8.2.3.3 Manufacture of sodium silicate in a tank furnace

The technique used in most production sites in Germany is the tank furnace for melting different substances. The working principles of a tank furnace are illustrated both in Figure 7.25 below, as well as in Figure 2.1 of the BREF on the Glass Manufacturing Industry (GLS). However, other configurations of furnace design can also be found in the EU sodium silicate industry.

Soda ash and sand are led into a tank and are heated from the top with gas or heating oil by means of a burner. Due to the stream of exhaust air, the flame of the burner forms the shape of a letter ‘U’ above the melt.



**Figure 7.25: Working principle of a tank furnace**  
[43, UBA - Germany, 2001]

Outside Germany there are two types of tank furnaces used: continuous (such as in Germany) and batch. In the continuous furnace, the feedstock is continuously fed into the furnace and the melted product is continuously coming out, the level of the molten product remaining more or less stable. In the batch furnace, with the closed outlet, the feedstock is fed into the furnace until a certain level is reached. Then the feeding stops, and only after some hours the outlet is opened and the furnace discharges until the lower level of a molten product is reached, upon which a new batch cycle starts.

The main difference of a tank furnace in comparison to a revolving hearth furnace is that inside the tank furnace the melt is led to the outlet only because of a difference between the density of feedstock sand/soda and the density of the melt. In a tank furnace, feedstock components are not mixed (as by rotation in a revolving hearth furnace).

Consequently, the retention time in a tank furnace (generally between 12 – 18 hours, sometimes even up to 36 hours) is much longer than that in a revolving hearth furnace. The melting temperature is 1300 – 1400 °C.

Due to longer retention times and higher melting temperatures, the substances are melted more effectively than in a revolving hearth furnace. Consequently, in the case of a tank furnace, the content of residual sand grains in the solid sodium silicate product is much lower.

The flow diagram of the complete procedure for the production of sodium silicate using a tank furnace, including solution process and filtration, is shown in Figure 7.26.

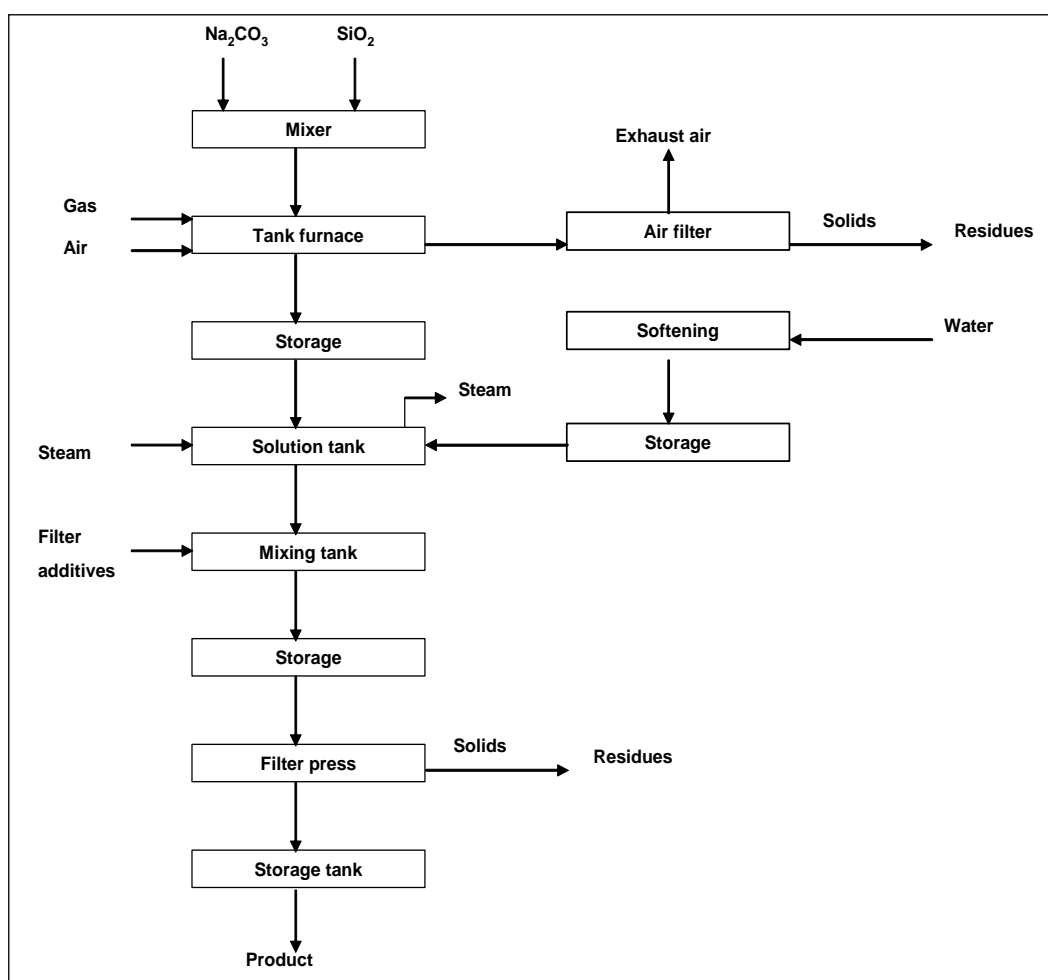


Figure 7.26: Flow diagram of the production of sodium silicate using a tank furnace [43, UBA - Germany, 2001]

The feedstock components are led by a mixing system into the tank furnace, where they are melted. Before being discharged into the atmosphere, the exhaust air is filtered. In one plant, a fabric filter with a preceding sorption step is installed. Dust emission concentrations are in the range 5 – 30 mg/Nm<sup>3</sup>; typically below 20 mg/Nm<sup>3</sup> can be reached. The filtered dust is recycled.

The melt coming out of the tank furnace is fed to a transport system, such as forming rollers or an elevator (which may include additional cooling), where the melt very quickly solidifies. In the case of batch furnaces, the melt is fed to a cooling table, where it takes longer to solidify.

After an intermediate storage, the solid water glass is put into a solution tank, where water and steam are added. The liquid water glass is filtered with the aid of filter additives and then pumped into storage tanks.

### 7.8.2.3.4 Manufacture of sodium silicate in a revolving hearth furnace

The different production procedures of solid sodium silicate and liquid water glass respectively, can be divided as follows:

- type of melting furnace used
- energy recovery system used, and
- wash process (for liquid water glass) applied.

Figure 7.27 shows the flow diagram of the complete procedure for the production of sodium silicate with a revolving hearth furnace (including solution process and filtration). This applies to only one German plant, where sodium silicate with a molar ratio of 3.45 is produced.

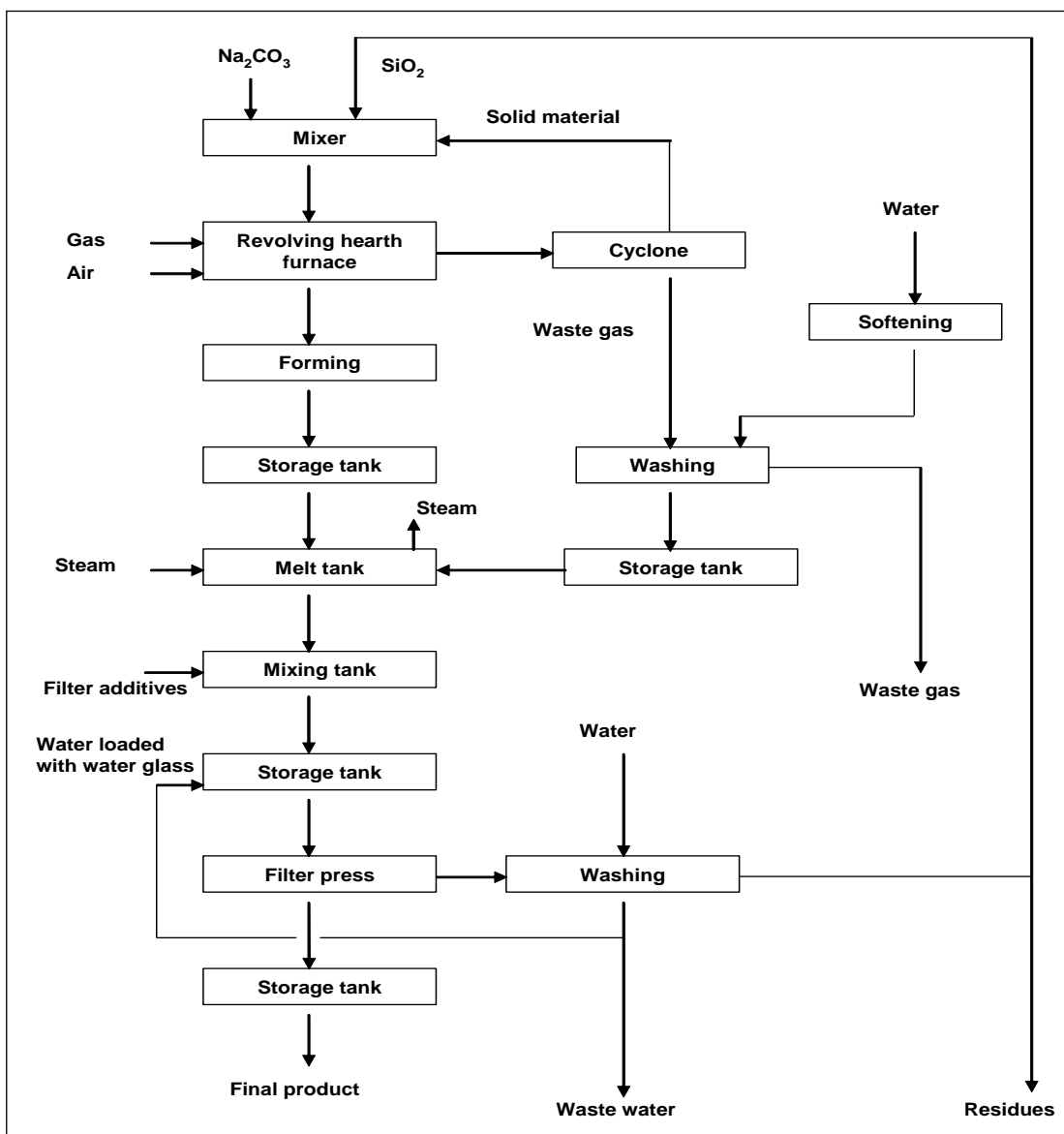
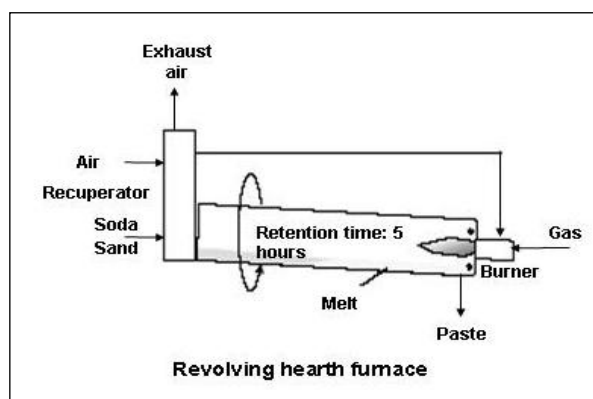


Figure 7.27: Flow diagram of the production of sodium silicate using a revolving hearth furnace [43, UBA - Germany, 2001]

Sand and soda are transported by a conveyor from two bunkers into a mixer. The humidity of the analysed sand is 5 – 6 %. In order to assure stable feedstock ratios, the humidity is regularly controlled.

Even a slight modification of the molar ratio may trigger important changes in the required product quality. The feedstock mixture is then transmitted to a revolving hearth furnace and melted at a temperature of 1100–1200 °C. The heat is generated by a gas burner, countercurrently to the inlet of the sand/soda mixture. The retention time of the sodium glass melt in the furnace is about 5 hours. By continuous rotation, the melt is slowly transmitted to the deepest point of the furnace. There, it leaves the furnace as a viscous paste and is led onto a conveyor. The paste solidifies very quickly on the conveyor and looks like glass. The paste which is still and flexible is formed by a drum, installed on top of the conveyor.

Figure 7.28 shows the working principle of a revolving hearth furnace.



**Figure 7.28: Working principle of a revolving hearth furnace**  
[43, UBA - Germany, 2001]

The solid sodium silicate thus produced, is led into a storage tank and then filled into an autoclave (melt tank), where it is dissolved in water. First the autoclaves are filled with gas, then softened water is added. During the cycle of rotation, the autoclaves are under pressure with the aid of live steam (160 °C, at 8 bar). Once the dissolving process is finished, the liquid water glass is fed into a mixer. After the addition of filter additives, like kieselguhr or perlite, the contaminants are separated from the product in a membrane filter press. The obtained transparent end-product, with a solids content of about 36 %, is finally fed into storage tanks.

The filter cake consists of undissolved sand, traces of iron oxide, calcium, aluminium, filter additives, and traces of dust from the off-gas treatment. The filter cake is washed, in order to rinse out the water glass solution. This also helps to avoid the filter cake solidifying too quickly, which would impede its recovery. Approximately 80 % of the filter cake is recycled and is remelted together with sand and soda ash. About 20 % of the filter cake is separated from the recycling process and is re-used, for instance, in the building industry. The water glass solution rinsed out of the filter cake is recycled back to the storage tank and filtered again, while part of it is discharged as waste water.

### 7.8.3 Present consumption and emission levels

#### 7.8.3.1 Tank furnace process – energy consumption

As an alternative to the heat recovery in a recuperator, the combustion air may be preheated, as shown in Figure 7.29, by the alternating use of regenerators. The hot flue-gas flows out via a brick layer, which is heated by the hot flue-gas. After a certain time, another regenerator is used. The warm regenerator is now filled with inflowing cold air, which is heated by the warm bricks. A continuous operation is reached by regular changes of the regenerators. The counter-stream principle of inflow and exhaust air cannot be used in the case of a tank furnace.

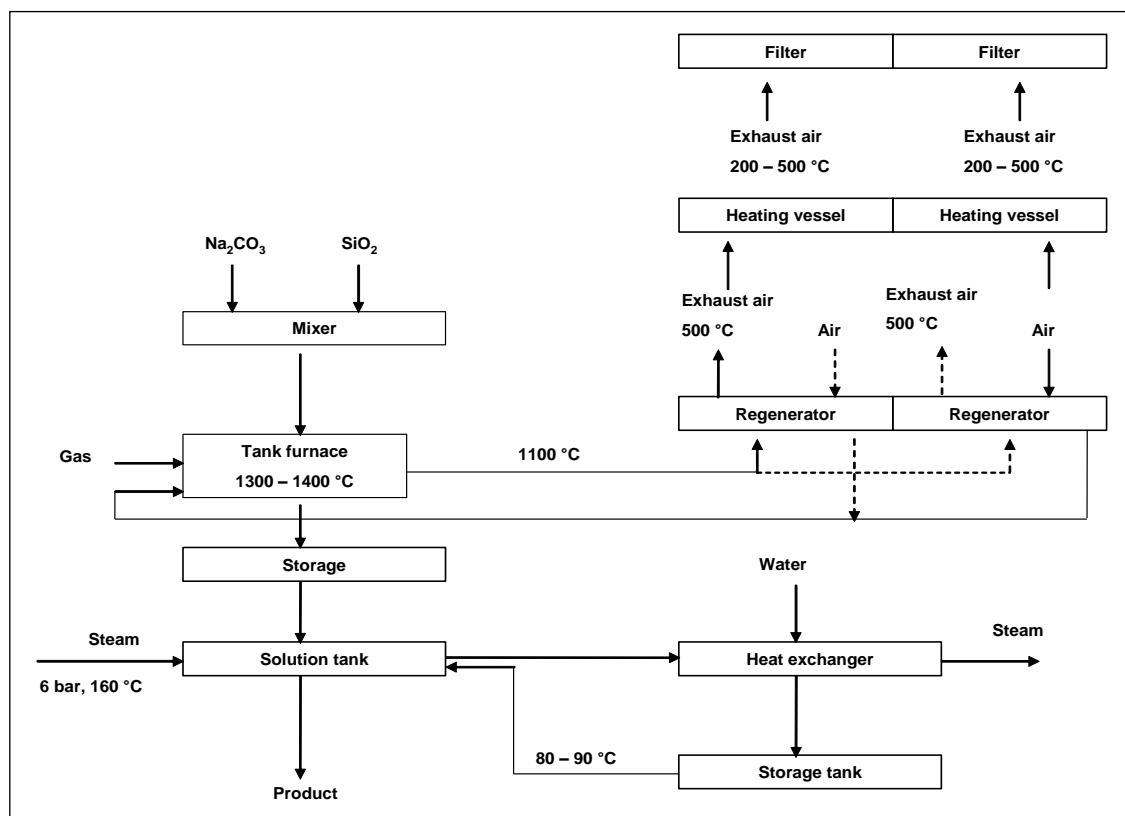


Figure 7.29: Heat recovery by regenerators  
[43, UBA - Germany, 2001]

Under similar molar ratios (3.3 – 3.45), the specific energy demand in the tank furnace may be similar to that in the revolving hearth furnace. When considering secondary energy production in regenerators, the overall energy efficiency of the tank furnace may be almost as high as for the hearth furnace. The specific energy demand for liquid water glass is max. 0.1 t steam/tonne of solution, equivalent to approximately 280 MJ/tonne liquid water glass.

### 7.8.3.2 Tank furnace process – emissions

Figure 7.30 shows the different emission sources in the production of sodium silicate using a tank furnace and their specific loads:

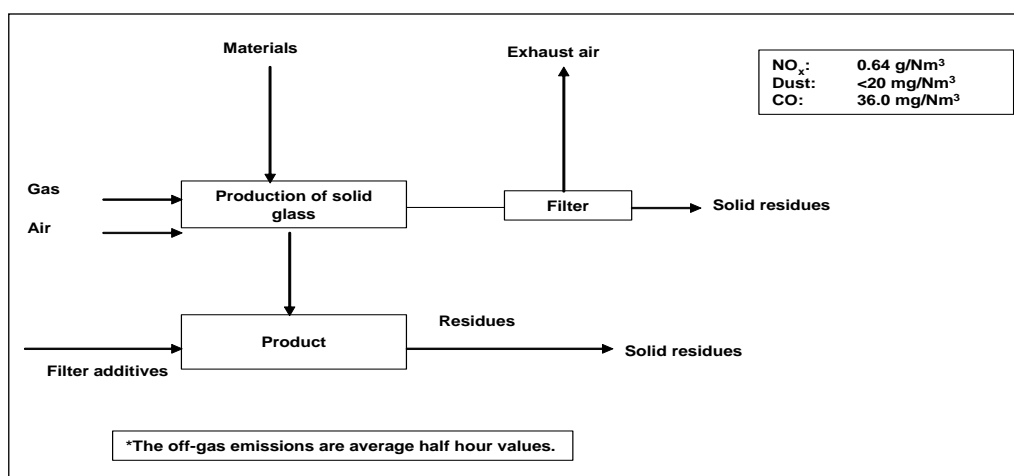


Figure 7.30: Emissions from the production of sodium silicate using a tank furnace  
[43, UBA - Germany, 2001]

## 7.8.3.2.1 Emissions to air

Table 7.52 gives the concentrations of exhaust air from a tank furnace plant. The emission values ( $\text{mg}/\text{Nm}^3$ ) are related to the air in a standard state (273 °K, 101.3 kPa) after removing the water vapour. The obtained results relate to an oxygen content in the exhaust air of 8 %. The emissions of sulphur dioxide depend strongly on the fuel used for the production of sodium silicate. When natural gas is used,  $\text{SO}_2$  emissions are very low. In the case of heavy heating oil (<1 % S) sulphur dioxide emissions should be reduced by secondary measures. This, however, does not apply to the gas fired furnaces, which use heavy oil as emergency back up only (in the case of a break in gas supply).

The composition of the exhaust air from a production site working with a tank furnace and natural gas is shown in Table 7.52.

Parameter	Unit	Max. average ½ hourly value
Carbon monoxide	$\text{mg}/\text{Nm}^3$	36.0
Nitrogen oxide	$\text{mg}/\text{Nm}^3$	640
Sulphur oxide(depending on the fuel)	$\text{mg}/\text{Nm}^3$	100
Emission of dust	$\text{mg}/\text{Nm}^3$	<20
Inorganic gaseous chlorine compounds, as hydrogen chloride	$\text{mg}/\text{Nm}^3$	2.0
Fluorine and fluorine gaseous or vapour compounds, as hydrogen fluoride	$\text{mg}/\text{Nm}^3$	0.4
This is based on dry waste gas under normal conditions, oxygen content 8 vol-%.		

**Table 7.52: Composition of the exhaust air – a site with a tank furnace and using natural gas [43, UBA - Germany, 2001]**

Table 7.53 shows emission concentrations in waste gas from another producer, working with a tank furnace and heavy oil:

Parameter	Concentrations (average ½ hourly values)
Dust	14 $\text{mg}/\text{Nm}^3$
Nitrogen oxide	406 $\text{mg}/\text{Nm}^3$
Carbon monoxide	<4 $\text{mg}/\text{Nm}^3$ (maximum average ½ hourly value), under the measurable limit in most cases
Sulphur dioxide	364 $\text{mg}/\text{Nm}^3$
Hydrogen chloride	3.8 $\text{mg}/\text{Nm}^3$
Hydrogen fluoride	1.07 $\text{mg}/\text{Nm}^3$
This is based on dry waste gas under normal conditions, oxygen content 8 vol-%	

**Table 7.53: Emission concentrations in waste gas – a site with a tank furnace and using heavy oil [43, UBA - Germany, 2001]**

The main difference between a tank furnace and a revolving hearth furnace is the concentration of  $\text{NO}_x$  in the exhaust air. More nitrogen is converted to  $\text{NO}_x$  in a tank furnace due to higher operating temperatures.

## 7.8.3.2.2 Emissions to water

In the case of sodium silicate production with a tank furnace, the filter cake is not recycled. Consequently, with this option there are no washing processes and no waste water emissions, apart from the case of a water cooled elevator, where waste water emissions will occur.

### 7.8.3.2.3 Solid wastes

The amount of residues is very low. The amount of filter additives is about 0.3 – 0.4 kg/t of liquid water glass.

### 7.8.3.3 Revolving hearth furnace – energy consumption

#### 7.8.3.3.1 Energy consumption in the production of solid water glass

The cost of energy used in the production of solid water glass is determined by the energy demand. In most cases, the energy demand of the sodium silicate production depends on:

- type and efficiency of the energy recovery
- retention time in the reactor.

Figure 7.31 shows the system of heat recovery in a sodium silicate plant based on a revolving hearth furnace.

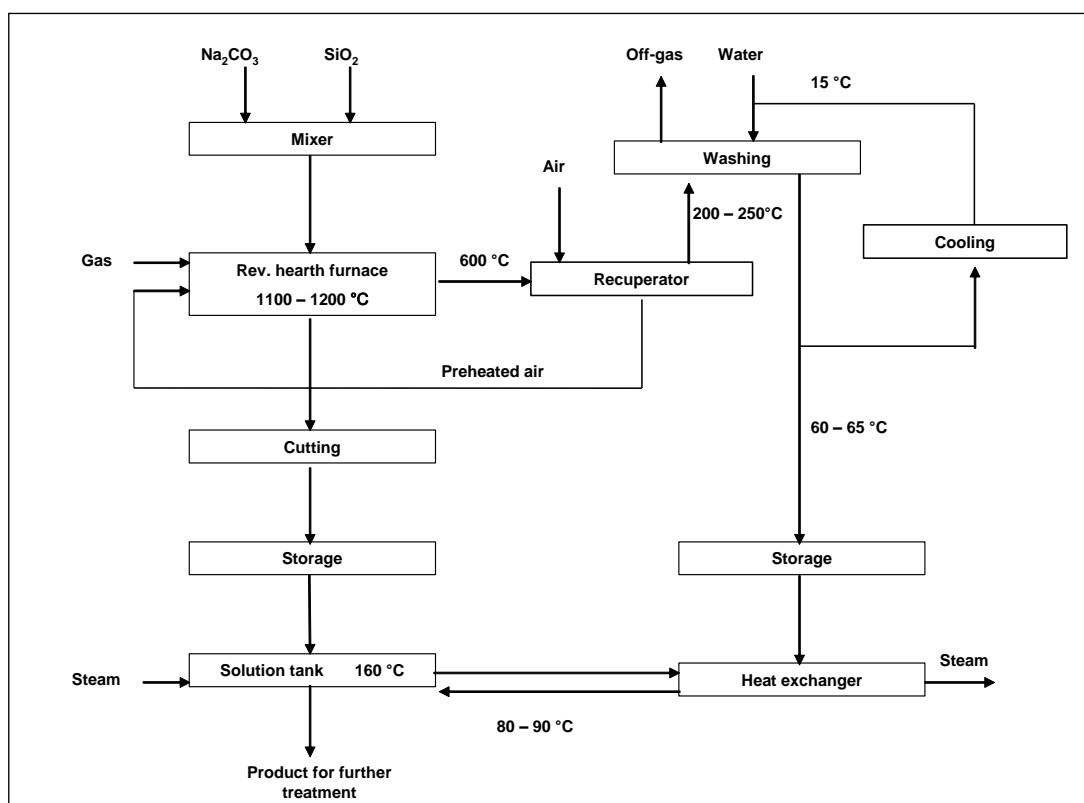


Figure 7.31: The principle of heat recovery in a sodium silicate plant (revolving hearth furnace) [43, UBA - Germany, 2001]

In order to increase energy efficiency and to meet the energy demand in a sodium silicate plant using a revolving hearth furnace, the following principles need to be taken into consideration:

#### Counter-stream principle

To obtain maximum energy recovery, the hot waste gas heats the incoming feedstock as far as possible. Hence, the mixture of sand and soda has to be led countercurrently to the outflowing exhaust air. The furnace rotates and consequently the sand/soda mixture is heated to a very high melting temperature (above 1100 °C). Meanwhile, the exhaust air leaves the furnace at about 600 °C. This allows for an intense heat exchange between the incoming feedstock and the exhaust air.

**Recuperator for preheating the air**

The remaining heat in the exhaust air is used for preheating the air incoming to the combustion process. Therefore, the exhaust air from the furnace is led into a recuperator, where it is cooled down from 600 °C to 200 – 250 °C. At the same time, inflowing air is heated up to 350 - 400 °C prior to its combustion.

**Retention time**

Another very important factor, determining the cost of energy used in the production of solid water glass, is the retention time of the material in the furnace. In the above-mentioned plant, the average retention time is about 5 hours. The flow velocity of the charge also depends on the velocity of the rotation, which can be easily modified.

The above-mentioned factors determine the specific consumption of energy in a sodium silicate plant using a revolving hearth furnace (120 Nm<sup>3</sup> of natural gas per tonne of the solid sodium silicate product; 1 Nm<sup>3</sup> natural gas ~ 33000 kJ).

**7.8.3.3.2 Energy consumption in the production of liquid water glass**

Besides the energy demand for melting input materials, steam is required for the solution of the solid sodium silicate. In the above-mentioned sodium silicate plant using a revolving hearth furnace, steam of 8 bar and at a temperature of 160 °C is used. The specific steam demand is 0.1 t per t of liquid water glass, equivalent to approximately 280 MJ/tonne liquid water glass. The type of steam depends on the rate of dissolving solid sodium silicate.

**7.8.3.4 Revolving hearth furnace – emissions**

The production procedures cause different emissions (exhaust air, waste water, and residues). Various emission sources and their specific loads in the case of the production of sodium silicate, using a revolving hearth furnace (solution process and filtration included), are summarised in Figure 7.32.

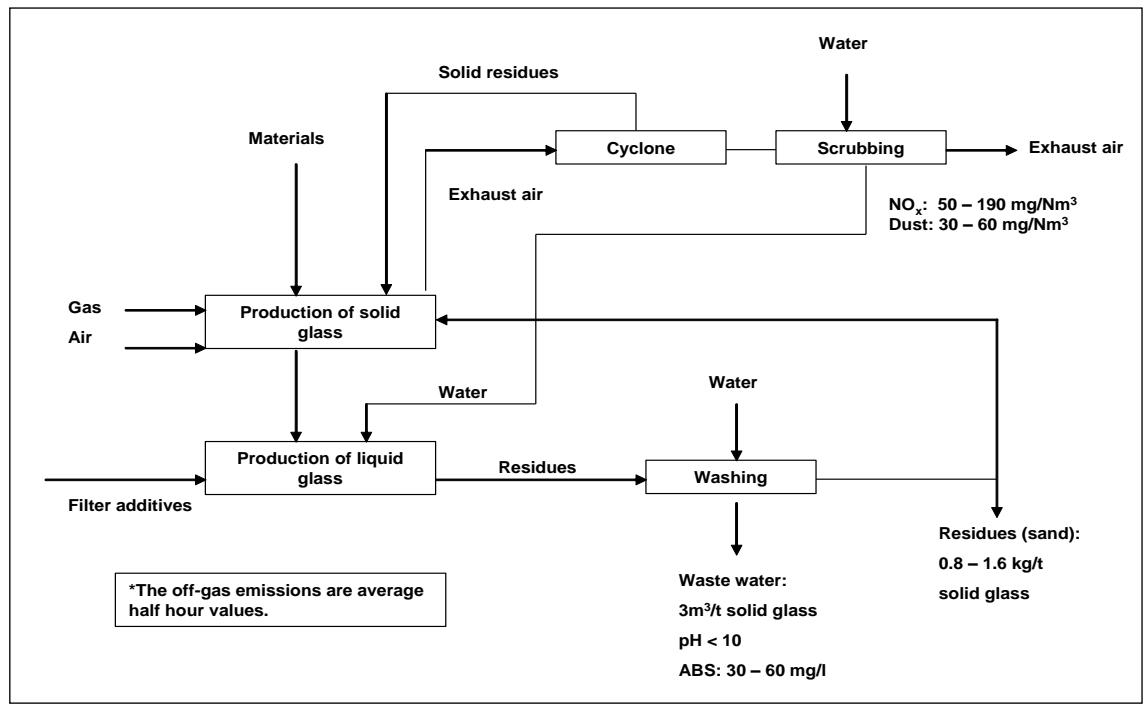


Figure 7.32: Emissions from the production of sodium silicate with a revolving hearth furnace [43, UBA - Germany, 2001]



#### 7.8.3.4.1 Emissions to air

The composition of the exhaust air depends on the chemical reactions and the conditions of the combustion process. CO<sub>2</sub> is generated by the reaction of soda and quartz-sand. Carbon dioxide is also generated by the combustion of gas and air.

Table 7.54 gives specific emission rates and concentrations of pollutants. The values relate to the air in a standard state (273 °K, 101.3 kPa), and are given in mg/Nm<sup>3</sup> after removal of the water vapour. They relate to an oxygen content in the off-gas of 8 %.

Parameter	Specific emissions per tonne of water glass	Concentration
Carbon dioxide from the combustion of gas	238 kg	
Carbon dioxide from the reaction	165 kg	
Nitrogen oxide	0.075 – 0.32 kg	<200 mg/Nm <sup>3</sup>
Dust	45 – 85 g	<50 mg/Nm <sup>3</sup>
The concentrations are average half hourly values, based on several measurements; O <sub>2</sub> content 8 vol-%		

**Table 7.54: Emissions and concentrations of pollutants in exhaust air – revolving hearth furnace [43, UBA - Germany, 2001]**

#### 7.8.3.4.2 Emissions to water

Emissions of waste water depend on the desired product quality of the water glass and the necessity to filter the liquid water glass. Due to steadily increasing product quality requirements, the filtration of the liquid water glass may become obligatory in the future.

In the above-mentioned case of the production of sodium silicate using a revolving hearth furnace, emissions of waste water are caused by the softening process and the washing process of the filter cake. The waste water is alkaline with a pH value ≤10.

The concentration of settleable solids oscillates between 30 – 60 mg/l. There are, however, no or only traces of organic elements and heavy metals in the waste water. The volume of waste water is between 0 and 3 m<sup>3</sup>/tonne water glass.

#### 7.8.3.4.3 Solid wastes

In the revolving hearth furnace, about 1 % per tonne water glass are residues. This is because quartz-sand does not react to 100 % efficiency with sodium carbonate. Other residues from the off-gas treatment are less important.

By filtration of the liquid water glass, the residues are separated from the product. From 0.5 to 1 kg of filter additives per tonne liquid water glass have to be added to the balance of solid residues.

In the process of sodium silicate production using a revolving hearth furnace, about 0.8 – 1.6 kg residues per tonne of solid sodium silicate are generated. This is equivalent to about 20 % of the total filter cake volume.

#### 7.8.3.5 Inputs and outputs in the production of solid water glass

In order to make a comparison of some data available on consumption and emission levels in sodium silicate production, Table 7.55 presents inputs and outputs from the production of solid water glass, taken from the BREF on Glass Manufacturing Industry, as follows:

Inputs per tonne of water glass		Outputs per tonne of water glass	
<b>Raw materials</b>		<b>Product water glass</b>	1000 kg
Sand (dry)	772.1 kg		
Sodium carbonate	399.6 kg	<b>Air emissions</b>	
<b>Ancillary materials</b>		Fluoride (HF)	0.4 g
Water (steam production)	7.3 kg	Carbon dioxide **	540 kg
Water treatment chemicals	0.1 kg	Carbon monoxide	0.258 kg
<b>Water consumption</b>		Chloride (HCl)	0.024 kg
Process water	0.28 m <sup>3</sup>	Oxides of sulphur (as SO <sub>2</sub> )	1.322 kg
Cooling water	0.94 m <sup>3</sup>	Dust	0.212 kg
Washing water	0.18 m <sup>3</sup>	Oxides of nitrogen (as NO <sub>2</sub> )	2.028 kg
(Recycled water)	68 kg	<b>Waste water</b>	0.28 m <sup>3</sup>
<b>Energy *</b>		BOD	0.17 g
Total	6053 MJ	COD	0.003 g
Recovered	708 MJ	Suspended solids	4.2 g
Consumption	5344 MJ	<b>Solid waste</b>	0.65 kg
* This process was fitted with a heat recovery boiler			
** Carbon dioxide emissions resulting from both the reaction and burning fuel.			

Table 7.55: Inputs and outputs in solid water glass production

### 7.8.3.6 Inputs and outputs – sodium silicate by the hydrothermal route

Table 7.56 shows the main average process data of the hydrothermal process (mixing and filtering) to produce 2.0 WR sodium silicate liquor with 48 % solid content:

Inputs per tonne of sodium silicate liquor		Outputs per tonne of sodium silicate liquor	
<b>Raw materials</b>		<b>Product Na-silicate liquor (48 % s.)</b>	1000 kg
Washed sand	337 kg		
NaOH 100 % (50 % aq.)	209 kg	<b>Recyclable materials</b>	
<b>Auxiliary materials</b>		Filter residues	0.7 kg
Water (steam production)	155 kg	Water	69 kg
Additives	0.7 kg	<b>Water emissions</b>	
<b>Water consumption</b>		Waste water	0.11 m <sup>3</sup>
Process water	0.46 m <sup>3</sup>	COD (as g O <sub>2</sub> )	6.3 g
Cooling water	0.01 m <sup>3</sup>	Chlorides (Cl)	47 g
Washing water	0.30 m <sup>3</sup>	Iron (Fe)	0.04 g
<b>Energy</b>		Nitrates (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	0.14 g
Process energy,	589 MJ	Phosphates (PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> )	0.01 g
<i>of which:</i>		Silicates	1643 g
<i>Electricity</i>	53 MJ	Suspended solids	611 g
<i>Gas</i>	429 MJ	<b>Solid waste</b>	
<i>All the other process uses</i>	107 MJ	Mineral waste	8.7 kg
Recovered energy	None	Filter residues	1.2 kg
Fuel production and delivery	184 MJ	Inert chemicals	0.02 kg
<b>Total energy consumption</b>	773 MJ	<b>Air emissions</b>	None

Table 7.56: Inputs and outputs in the production of Na-silicate by the hydrothermal route [116, M. Fawer, 1996]

The average amounts of sand (337 kg/t) and NaOH (209 kg/t) used in this process are very close to the theoretical values of 320 kg/t and 206.5 kg/t respectively. The spread lies between 323 - 345 kg/t for sand and 207 – 212 kg/t for NaOH.

The average energy use for the hydrothermal process (mixing and filtering), including fuel production and delivery, to produce 2.0 WR sodium silicate liquor with 48 % solid content, is 773 MJ/t, while the figures for individual companies vary between 420 – 1250 MJ/t.

## 7.8.4 Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind

**Einleitung: Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind – s. Abschnitt 7.1.4**

Natriumsilikat (festes Wasserglas) wird durch Schmelzen von Soda und Sand in einem höchst energieintensiven Prozess hergestellt. Die wesentlichen Umweltprobleme bei der Herstellung von Natriumsilikat stehen in Verbindung mit den Emissionen in die Luft aus den mit Erdgas (oder Heizöl) befeuerten Öfen.

Die Kapazität der Öfen reicht von unter 40 bis zu 350 Tonnen pro Tag. Dabei handelt es sich meist um regenerative oder rekuperative Querflammen-Wannenöfen. Auch Drehöfen sind in Gebrauch – siehe dazu das BVT-Merkblatt zur Glasindustrie, das auch andere in Europa gebräuchliche Ofenausführungen beschreibt.

Außer den Emissionen der Verbrennungsprodukte ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$ ) enthalten die Ofenabgase Staub und Spuren von Chloriden und Fluoriden, die aus den Rohstoffen (Soda und Sand) resultieren.

Es sei ebenso angemerkt, dass bei der Herstellung von flüssigem Wasserglas feste Abfälle in der Filtrierstufe entstehen (Filterkuchen). Allerdings ist die Menge der festen Rückstände so gering, dass sie hinsichtlich der Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind, nicht behandelt werden.

Daher werden die nachfolgenden fünf Techniken im Zusammenhang mit der Reinigung der Abgase aus den Natriumsilikat-Öfen vorgestellt, die auf die Minderung der Emissionen an Staub,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{HCl}$ , und  $\text{HF}$  in die Umgebungsluft zielen.

### 7.8.4.1 Minderung der Staubemissionen durch Einsatz von Gewebefiltern oder Elektrofiltern

#### Beschreibung

Um die Staubemissionen aus der Herstellung von Natriumsilikat zu mindern, werden Gewebefilter oder Elektrofilter eingesetzt. Gewebefilter sind wegen ihrer hohen Leistungsfähigkeit bei der Minderung der Feinstaubgehalte, wie sie bei anorganischen Prozessen auftreten, für viele Anwendungen in der Glasindustrie im Einsatz (siehe BVT-Merkblatt zur Glasindustrie). Gewebefilter sind jedoch nicht bei allen Anwendungen die bevorzugte Wahl. Es sollten deshalb auch Elektrofilter in Betracht gezogen werden, da sie für den Betrieb über einen weiten Anforderungsbereich geeignet und nicht besonders empfindlich in Bezug auf die Partikelgröße sind. Wo es zweckmäßig ist, kann ein Schlauchfilter oder ein Elektrofilter in Verbindung mit einem trockenen oder halbtrockenen sauren Gasreinigungssystem betrieben werden.

#### Erzielte Umweltvorteile

Die Minderung der Staubemissionen in die Umgebungsluft.

#### Medienübergreifende Effekte

Nachteile durch die Anwendung dieser Technik wurden nicht berichtet.

#### Betriebsdaten

Es wird Bezug genommen auf die Informationen oben in Abschnitt 7.8.3 und besonders auf die Daten, die in Tabelle 7.52, Tabelle 7.53, Tabelle 7.54 und Tabelle 7.55 dargestellt sind.

In Anlehnung an die deutschen Umweltstandards sollten Gewebefilter oder elektrostatische Abscheider eingesetzt werden, um die Staubemissionen aus der Herstellung von Natriumsilikaten (festes Wasserglas) im Reingas auf unter  $20 \text{ mg/m}^3$  zu begrenzen.

Siehe dazu auch das BVT-Merkblatt zur Glasindustrie. Dort werden im Spezialglasbereich (maßgeblich für festes Wasserglas) bei Einsatz eines elektrostatischen Abscheiders oder eines Schlauchfilters die Emissionswerte auf 5 – 30 mg/m<sup>3</sup> geschätzt.

### Anwendbarkeit

Diese Technik kann in Anlagen zur Herstellung von Natriumsilikat angewandt werden, die kontinuierliche Schmelzwannen und umlaufende Herdöfen einsetzen. Zu Chargenöfen siehe BVT-Merkblatt zur Glasindustrie.

### Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine Daten übermittelt. Siehe BVT-Merkblatt zur Glasindustrie.

### Anlass für die Umsetzung

Der Schutz der Umwelt.

### Beispielanlagen

Siehe Tabelle 7.49.

### Referenzliteratur

[43, UBA - Germany, 2001], [85, EIPPCB, 2004-2005]. Das BVT-Merkblatt zur Glasindustrie. Das BVT-Merkblatt zu Abwasser- und Abgasbehandlung/-management in der chemischen Industrie.

## **7.8.4.2 Minderung der SO<sub>2</sub>-Emissionen durch Einsatz von schwefelarmen Brennstoffen**

### Beschreibung

Eines der Hauptumweltprobleme bei der Herstellung von Natriumsilikaten sind die Emissionen von Verbrennungsprodukten, insbesondere SO<sub>x</sub> aus dem Ofenbetrieb. In einem eingeschränkten Umfang hat außerdem der Sulfatgehalt in dem geschmolzenen Festsilikat Einfluss auf die Höhe der SO<sub>x</sub>-Emissionen.

Um die SO<sub>2</sub>-Emissionen aus den Natriumsilikatöfen gering zu halten, setzt man daher schwefelarme Brennstoffe ein, vorzugsweise schwefelfreies Erdgas. Erdgas mit einem geringen Schwefelgehalt ist in Europa weitgehend verfügbar, allerdings ist der Preis umso höher, je reiner das Gas.

Bei Bedarf wird insbesondere in Natriumsilikatanlagen, die Heizöl verwenden, eine trockene Säurewäsche als zusätzliche End-of-Pipe-Maßnahme zur Minderung der SO<sub>2</sub>-Emissionen in Betracht gezogen. Dies gilt allerdings nicht für gasbefeuerte Öfen, die schweres Heizöl als Notersatz verwenden (im Falle einer Unterbrechung der Gasversorgung).

### Erzielte Umweltvorteile

Die Verminderung der SO<sub>2</sub>-Emissionen in die Umgebungsluft.

### Medienübergreifende Effekte

Nachteile durch die Anwendung dieser Technik wurden nicht berichtet. Sofern erforderlich, wird die etwaige Entschwefelung des fossilen Brennstoffs (Gas oder Heizöl) üblicherweise dem Natriumsilikat-Produktionsstandort vorgeschaltet.

### Betriebsdaten

Es wird Bezug genommen auf die Informationen oben in Abschnitt 7.8.3 und besonders auf die Daten, die in Tabelle 7.52, Tabelle 7.53 und in Tabelle 7.55 dargestellt sind.

In Anlehnung an die deutschen Umweltstandards sollten daher schwefelarme Brennstoffe, vorzugsweise schwefelfreies Erdgas, verwendet werden, um die SO<sub>2</sub>-Emissionen bei der

Herstellung von Natriumsilikaten (festes Wasserglas) auf kleiner  $200 \text{ mg/m}^3$  zu verringern. Allerdings sei angemerkt, dass bei einem  $\text{SO}_2$ -Emissionswert kleiner  $200 \text{ mg/m}^3$  im Reingas die Rückführung von Staub und Glasbruch in den Ofen schwierig sein kann

Siehe auch das BVT-Merkblatt zur Glasindustrie (GLS), in dem  $\text{SO}_2$ -Emissionen für die Spezialglasindustrie, einschließlich Wasserglas, mit  $200 - 500 \text{ mg/Nm}^3$  (gasbefeuerte Öfen) und  $500 - 1200 \text{ mg/Nm}^3$  (ölbefeuerte Öfen) angegeben werden.

#### Anwendbarkeit

Diese Technik kann in Anlagen zur Herstellung von Natriumsilikat angewandt werden, die kontinuierliche Schmelzwannen und umlaufende Herdöfen einsetzen. Bei Chargenöfen sollte der Gebrauch von schwefelarmen Brennstoffen als eine Primärmaßnahme in Betracht gezogen werden (für Chargenöfen siehe das BVT-Merkblatt zur Glasindustrie).

#### Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine Daten übermittelt. Siehe BVT-Merkblatt zur Glasindustrie.

#### Anlass für die Umsetzung

Der Schutz der Umwelt.

#### Beispielanlagen

Siehe Tabelle 7.49.

#### Referenzliteratur

[43, UBA - Germany, 2001], [85, EIPPCB, 2004-2005]. Das BVT-Merkblatt zur Glasindustrie. Das BVT-Merkblatt zu Abwasser- und Abgasbehandlung/-management in der chemischen Industrie.

### **7.8.4.3 Minderung der $\text{NO}_x$ -Emissionen durch Primärmaßnahmen**

#### Beschreibung

Eines der Hauptumweltprobleme bei der Herstellung von Natriumsilikaten sind Emissionen von Verbrennungsprodukten einschließlich  $\text{NO}_x$  aus dem Ofenbetrieb. Um die Emissionen von  $\text{NO}_x$  in die Umgebungsluft gering zu halten, werden Primärmaßnahmen wie etwa verringertes Luft/Brennstoff-Verhältnis, verringerte Verbrennungslufttemperaturen, gestufte Verbrennung und besonders Low- $\text{NO}_x$ -Brenner angewandt. Low- $\text{NO}_x$ -Brenner sind optimierte Brennstoff-Verbrennungssysteme, ausgelegt zur Minimierung der  $\text{NO}_x$ -Bildung während der Verbrennung fossiler Brennstoffe (Gas, Öl),

Emissionsminderungen von ca. 30 % werden bei Einsatz dieser optimierten Systeme erreicht. Primärmaßnahmen (wie z. B. Low- $\text{NO}_x$ -Brenner) können durch Sekundärmaßnahmen, z. B. die Anwendung der SNCR- oder SCR-Technik, ergänzt werden.

#### Erzielte Umweltvorteile

Die Minderung der  $\text{NO}_x$ -Emissionen in die Umgebungsluft.

#### Medienübergreifende Effekte

Es wurden keine ausführlichen Daten übermittelt. Anzumerken ist, dass nach Erfahrungen aus der Glasindustrie gasbefeuerte Öfen höhere  $\text{NO}_x$ -Emissionen erzeugen als heizölbefeuerte Öfen. Der Einsatz von heizölbefeuerten Öfen wiederum führt im Vergleich mit gasbefeuerten Öfen zu höheren  $\text{SO}_2$ -Emissionen.

Daher ist hier die Brennstoffwahl zugunsten von Heizöl eine sehr eingeschränkte Alternative als primäre  $\text{NO}_x$ -Minderungsmaßnahme. Siehe BVT-Merkblatt zur Glasindustrie.

#### Betriebsdaten

Es wird Bezug genommen auf die Informationen oben in Abschnitt 7.8.3 und besonders auf die Daten, die in Tabelle 7.52, Tabelle 7.53, Tabelle 7.54 und Tabelle 7.55 dargestellt sind. In Anlehnung an die deutschen Umweltstandards sollten primäre DeNO<sub>x</sub>-Maßnahmen angewandt werden, bei Bedarf ergänzt durch sekundäre DeNO<sub>x</sub>-Maßnahmen (SNCR oder SCR), um die NO<sub>x</sub>-Emissionen im Reingas bei der Herstellung von Natriumsilikaten (festes Wasserglas) auf Werte kleiner 500 mg/m<sup>3</sup> zu verringern [85, EIPPCB, 2004-2005].

Siehe ebenso das BVT-Merkblatt zur Glasindustrie, wo der Bereich der NO<sub>x</sub>-Emissionen (angegeben als NO<sub>2</sub>) für die Spezialglasindustrie, einschließlich Wasserglas, mit 500 – 700 mg/Nm<sup>3</sup> angegeben wird.

### Anwendbarkeit

Diese Technik kann in Anlagen zur Herstellung von Natriumsilikat angewandt werden, die kontinuierliche Schmelzwannen und umlaufende Herdöfen einsetzen. Für Chargenöfen siehe das BVT-Merkblatt zur Glasindustrie.

### Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine Daten übermittelt. Siehe BVT-Merkblatt zur Glasindustrie

### Anlass für die Umsetzung

Der Schutz der Umwelt.

### Beispielanlagen

Siehe Tabelle 7.49.

### Referenzliteratur

[43, UBA - Germany, 2001], [47, InfoMil, 2002]. Das BVT-Merkblatt zur Glasindustrie. Das BVT-Merkblatt zu Abwasser- und Abgasbehandlung/-management in der chemischen Industrie.

## **7.8.4.4 Minderung der HCl-Emissionen durch Einsatz chloridarmer Soda**

### Beschreibung

Natriumsilikat (festes Wasserglas) wird durch Schmelzen von Soda und Sand in erdgas- oder heizölbefeuerten Öfen hergestellt. Abgesehen von den Verbrennungsprodukten (CO<sub>2</sub>, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>) enthält das Abgas aus den Öfen Staub und Spuren von Chloriden und Fluoriden, die in den Rohstoffen (Soda und Sand) enthalten sind.

Von besonderer Bedeutung ist hier der Gehalt der Chlorid-Ionen (hauptsächlich als NaCl) in der für die Herstellung von Natriumsilikat verwendeten Soda. Soda hat einen Restgehalt an NaCl von annähernd 0,05 – 0,15 %. Der Druck der Glasindustrie veranlasste die Sodahersteller, den NaCl-Gehalt in den letzten Jahren erheblich zu senken (jetzt allgemein um 0,1 %), allerdings kann in einigen Fällen der Restgehalt an NaCl in der Soda höher sein. Daher ist der Einsatz von chloridarmer Soda die wichtigste Primärmaßnahme zur Minderung der Emissionen von Chlorwasserstoff in die Umgebungsluft.

### Erzielte Umweltvorteile

Minderung der Chlorwasserstoff-Emissionen in die Umgebungsluft.

### Medienübergreifende Effekte

Nachteile durch die Anwendung dieser Technik wurden nicht berichtet.

### Betriebsdaten

Es wird Bezug genommen auf die Informationen oben in Abschnitt 7.8.3 und besonders auf die Daten, die in Tabelle 7.52, Tabelle 7.53 und in Tabelle 7.55 dargestellt sind. In Anlehnung an die deutschen Umweltstandards sollte chloridarme Soda für die Herstellung von Natriumsilikat verwandt werden. Um die Chlorwasserstoff-Emissionen im Reingas auf kleiner 30 mg/m<sup>3</sup> zu

mindern ist gegebenenfalls danach noch ein trockenes Waschverfahren einzusetzen. Siehe dazu auch das BVT-Merkblatt zur Glasindustrie.

#### Anwendbarkeit

Diese Technik kann in Anlagen zur Herstellung von Natriumsilikat angewandt werden, die kontinuierliche Schmelzwannen und umlaufende Herdöfen einsetzen. Für Chargenöfen sollte der Gebrauch von chloridarmer Soda außerdem als Primärmaßnahme in Betracht gezogen werden (für Chargenöfen siehe das BVT-Merkblatt zur Glasindustrie).

#### Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine Daten übermittelt. Siehe das BVT-Merkblatt zur Glasindustrie.

#### Anlass für die Umsetzung

Der Schutz der Umwelt.

#### Beispielanlagen

Siehe Tabelle 7.49.

#### Referenzliteratur

[43, UBA - Germany, 2001]. Das BVT-Merkblatt zur Glasindustrie. Das BVT-Merkblatt zu Abwasser- und Abgasbehandlung/-management in der chemischen Industrie.

### **7.8.4.5 Minderung der HF-Emissionen mit einem trockenen Waschverfahren**

#### Beschreibung

Natriumsilikat (festes Wasserglas) wird durch Schmelzen von Soda und Sand in erdgas- oder heizölbefeuerten Öfen hergestellt. Abgesehen von den Verbrennungsprodukten enthält das Abgas aus den Öfen Staub und Spuren von Chloriden und Fluoriden, die in den Rohstoffen (Soda und Sand) enthalten sind.

In einigen Fällen ist der Gehalt an Fluorid-Ionen (F<sup>-</sup>) im für die Herstellung von Natriumsilikat eingesetzten Sand von besonderer Relevanz (z. B. wenn eine Sandgrube mit Dolomitablagerungen benachbart ist). Somit ist die Primärmaßnahme der Gebrauch von fluoridarmem Sand. Ebenso können Kundenanforderungen nach speziellen festen Wasserglas-Formulierungen den Einsatz fluoridhaltigen Sandes erfordern. Die Folge sind Emissionen von Fluorwasserstoff. Die Zugabe von Glasbruch kann einen entgegenwirkenden Einfluss auf die Emission von Fluorwasserstoff haben, da auf der einen Seite Glasbruch einen hohen Gehalt an Fluoriden haben kann, andererseits die Zugabe von Glasbruch die Schmelztemperatur und damit die Verflüchtigung der Fluoride senkt.

Um im Reingas geringe Fluorwasserstoff-Emissionen zu erreichen, sollten die Rohstoffe für die Herstellung von Natriumsilikat arm an Fluoriden und an ein trockenes Waschverfahren gekoppelt sein. Trockene Waschverfahren können bei Bedarf auch als sekundäre End-of-Pipe-Maßnahme zur Minderung der SO<sub>2</sub>- und HCl-Emissionen eingesetzt werden (siehe Abschnitte 7.8.4.2 und 7.8.4.4 oben). Die Wäsche besteht aus einer Dispergierung des reaktiven Stoffes (des Absorbens) im Abgasstrom. Das Absorbens ist so gewählt, dass es mit SO<sub>x</sub>, HCl und HF Feststoffe bildet, die anschließend durch ein Schlauchfiltersystem oder einen Elektrofilter aus dem Abgasstrom entfernt werden.

#### Erzielte Umweltvorteile

Die Minderung der Fluorwasserstoff-Emissionen in die Umgebungsluft.

#### Medienübergreifende Effekte

Es wurden keine ausführlichen Daten übermittelt.

#### Betriebsdaten

Es wird auf die Informationen oben in Abschnitt 7.8.3 Bezug genommen und besonders auf die Daten, die in Tabelle 7.52, Tabelle 7.53 und in Tabelle 7.55 dargestellt sind.

In Anlehnung an die deutschen Umweltstandards sollten trockene Waschverfahren eingesetzt werden, um die Emissionen von Fluorwasserstoff im Reingas auf unter  $5 \text{ mg/m}^3$  zu mindern. Siehe dazu auch das BVT-Merkblatt zur Glasindustrie.

### Anwendbarkeit

Diese Technik kann in Anlagen zur Herstellung von Natriumsilikat angewandt werden, die kontinuierliche Schmelzwannen und umlaufende Herdöfen einsetzen. Für Chargenöfen siehe das BVT-Merkblatt zur Glasindustrie.

### Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine Daten übermittelt. Siehe das BVT-Merkblatt zur Glasindustrie.

### Anlass für die Umsetzung

Der Schutz der Umwelt.

### Beispielanlagen

Siehe Tabelle 7.49.

### Referenzliteratur

[43, UBA - Germany, 2001], [85, EIPPCB, 2004-2005]. Das BVT-Merkblatt zur Glasindustrie. Das BVT-Merkblatt zu Abwasser- und Abgasbehandlung/-management in der chemischen Industrie.

## **7.8.5 Beste verfügbare Techniken für die Herstellung von Natriumsilikat**

Für allgemeine Informationen zum Verständnis eines BVT-Abschnittes und seines Inhaltes siehe Abschnitt 7.1.5.

Natriumsilikat (Wasserglas) wird derzeit in der EU hergestellt nach dem:

- Schmelzverfahren, bei denen überwiegend kontinuierlich betriebene Schmelzwannen eingesetzt werden (einige Anlagen nutzen chargenweise betriebene Schmelzwannen), aber auch kontinuierlich betriebene Drehrohröfen (eine Anlage wurde ermittelt). Beim Schmelzverfahren wird Natriumsilikat-Wasserglas (Brocken) durch die direkte Verbindung von reinem Quarzsand ( $\text{SiO}_2$ ) und Soda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) in öl-, gas- oder elektrisch beheizten Öfen bei Temperaturen über  $1000 \text{ C}$  gebildet. Dieses Verfahren ergibt Natriumsilikat-Brocken mit einem Massenverhältnis zwischen 1,8 – 3,5 und deckt ca. 70 – 80 % der Wasserglas-Produktionskapazität in der EU ab.
- hydrothermischen Verfahren, mit dem ca. 20 – 30 % der Wasserglas-Produktionskapazität in der EU abgedeckt werden.

Beide Prozesswege ergeben unterschiedliche Produktqualitäten (der Weg über die Schmelze ergibt ein Natronwasserglas im Massenverhältnis 3,3 als Stückenglas oder als wässrige Lösung, während der hydrothermale Weg eine Wasserglaslösung im Massenverhältnis 2,0 ergibt. Diese Produkte sind sehr anschaulich in den Daten des Abschnitts 7.8 enthalten. Aber keiner der beiden Prozesse ist als BVT zu bevorzugen, so dass die Ergebnisse beider Prozesse gleichrangig aufgeführt sind.

Aufgrund der wenigen Informationen zum Chargenverfahren sind nur wenige eindeutige BVT-Schlussfolgerungen für Chargenöfen, die nach dem Schmelzverfahren betrieben werden, anwendbar, so z. B. hinsichtlich der Reinheit der Rohstoffe für die Herstellung von Wasserglas oder der Einsatz von schwefelarmen Brennstoffen.



Es sollte jedoch erwähnt werden, dass beim diskontinuierlichen Chargenverfahren bei jedem Durchlauf die Emissionskonzentrationen beträchtlich schwanken. Um die für das kontinuierliche Verfahren angegebenen Werte zu erreichen müssten übermäßig teure Apparate eingebaut werden. Ferner ist erwähnenswert, dass das Chargenverfahren üblicherweise bei Schmelzwannenöfen mit kleiner Kapazität (<20 t/Tag) Anwendung findet. Hersteller, die das Chargenverfahren anwenden, wären durch den Einbau zusätzlicher Apparaturen wirtschaftlich nicht mehr existenzfähig.

#### **Für die Herstellung von Natriumsilikat nach dem Schmelzverfahren ist BVT:**

1. Minderung der Staubemissionen in die Luft auf 10 – 20 mg/Nm<sup>3</sup> im Reingas (½-Stunden-Mittelwert) für einen kontinuierlichen Schmelzwannenofen. Techniken wie verbesserte Ofen-/Feuerungsmodifikationen, Wäscher oder Gewebefilter können eingesetzt werden. Können nur Primärmaßnahmen angewandt werden, so werden Werte bis zu 50 mg/Nm<sup>3</sup> erreicht.

Minderung der Staubemissionen in die Luft auf 30 – 60 mg/Nm<sup>3</sup> im Reingas (½-Stunden-Mittelwert) für Drehrohröfen. Techniken wie Wäscher können eingesetzt werden.

2. Minderung der SO<sub>2</sub>-Emissionen in die Luft auf 100 – 200 mg SO<sub>2</sub>/Nm<sup>3</sup> im Reingas (½-Stunden-Mittelwert) durch Einsatz von schwefelarmen Brennstoffen (Erdgas) beim Betrieb sowohl von kontinuierlichen als auch von Chargenöfen (siehe Abschnitte 7.8.3.2.1 und 7.8.4.2).

##### Anmerkungen:

Die oben erwähnten Leistungen als BVT-Ziel kann in den Fällen nicht erreicht werden, wenn:

- Wasserglasstaub und Glasbruch im Ofen verwertet werden
- die gasbefeuchten Öfen schweres Heizöl als Notersatz verwenden (im Falle einer Unterbrechung der ständigen Gasversorgung).
- in der Natriumsilikat-Anlage Heizöl eingesetzt wird und folglich höhere SO<sub>2</sub>-Emissionen auftreten. Diese können durch Sekundärmaßnahmen wie z. B. mit trockenen Waschverfahren gemindert werden.

3. Minderung der NO<sub>x</sub>-Emissionen aus den Schmelzwannen in die Luft auf 400 – 600 mg NO<sub>2</sub>/Nm<sup>3</sup> im Reingas (½-Stunden-Mittelwert) durch Einsatz von Primärmaßnahmen einschließlich verminderter Luft/Brennstoff-Verhältnisse, verminderte Verbrennungslufttemperaturen, gestufte Verbrennung und insbesondere Low-NO<sub>x</sub>-Brenner (siehe Abschnitte 7.8.1.3, 7.8.3.2.1 und 7.8.4.3).

##### Anmerkungen:

Für Drehrohröfen werden geringere NO<sub>x</sub>-Emissionen von 50 - 190 mg NO<sub>2</sub>/Nm<sup>3</sup> im Reingas angegeben, da in Schmelzwannen aufgrund der höheren Betriebstemperaturen mehr Stickstoff (aus der Verbrennungsluft stammend) zu NO<sub>x</sub> umgewandelt wird.

Gasbefeuchte Öfen ergeben höhere NO<sub>x</sub>-Emissionen als heizölbefeuerte Öfen. Allerdings ist aufgrund der höheren SO<sub>2</sub>-Emissionen aus heizölbefeuerten Öfen die Brennstoffwahl zugunsten von Heizöl eine sehr eingeschränkte Alternative für primäre NO<sub>x</sub>-Minderungsmaßnahmen. Deshalb sollten, wenn die gegebene örtliche Situation es erfordert, primäre DeNO<sub>x</sub>-Maßnahmen durch sekundäre DeNO<sub>x</sub>-Maßnahmen (SNCR oder SCR) ergänzt werden.

4. Minderung der Gesamtemissionen von Chlor- und Fluorverbindungen auf 2,5 – 5 mg (HCl + HF)/Nm<sup>3</sup> im Reingas (½-Stunden-Mittelwert) durch Einsatz von Soda mit

geringem Chlor- und Fluorgehalt als Primärmaßnahme zur Minderung der Halogenemissionen in die Luft. (siehe Abschnitte 7.8.3.2.1 und 7.8.4.4).

Anmerkungen:

Der Einsatz von Soda mit geringen Gehalten an Chloriden und Fluoriden sollte als Primärmaßnahme zur Minderung der Halogenemissionen in die Luft bei Chargenöfen berücksichtigt werden.

5. Minderung der Emissionen der Fluorverbindungen auf 0,4 – 1 mg HF/Nm<sup>3</sup> im Reingas (½-Stunden-Mittelwert) durch Einsatz von Sand mit geringem Fluoridgehalt als Primärmaßnahme zur Minderung der Fluoremissionen in die Luft und wenn nötig in Verbindung mit einem trockenen Waschverfahren als sekundäre End-of-Pipe-Maßnahme (ebenso eingesetzt zur Minderung der SO<sub>2</sub>- und HCl-Emissionen in die Luft) – siehe Abschnitte 7.8.3.2.1 und 7.8.4.5.
6. Einhaltung des Gesamtenergieverbrauches bei der Herstellung von Natriumsilikat von 4 GJ je Tonne produziertem festem Wasserglas bei kontinuierlich betriebenen Drehrohröfen, bis zu 5 GJ je Tonne produziertem festem Wasserglas bei kontinuierlich betriebenen Schmelzwannenöfen durch Anwendung verfügbarer Energierückgewinnungssysteme für Drehrohröfen (Anwendung des Gegenstrom-Prinzips, Wärmetauscher für die Vorheizung der Luft, veränderbare Produktverweilzeiten) und für Schmelzwannenöfen (Wärmeregeneratoren, Wärmerückgewinnungskessel) – siehe Abschnitte 7.8.3.1, 7.8.3.3 und 7.8.3.5.

Anmerkungen:

Die oben erwähnten Leistungen als BVT-Ziel für Schmelzwannenöfen (5 GJ je Tonne festem Wasserglas) können im Chargenbetrieb nicht erreicht werden, normalerweise bei Schmelzwannenöfen mit geringer Kapazität und geringer Energieeffizienz.

### **Für die Herstellung von Natriumsilikat nach dem Hydrothermal-Verfahren ist BVT:**

1. Einhaltung des Verbrauchs an Rohmaterialien von 323 – 337 kg Sand und 207 - 209 kg NaOH je Tonne hergestellter 48%iger Na-Silikat-Lösung durch verbesserte Überwachung der Misch- und Filterschritte des Verfahrens zur Minimierung des Eintrages von Natriumsilikat in das Wasser (siehe Abschnitte 7.8.1.2, 7.8.2.3 und 7.8.3.6).
2. Einhaltung des Nettoverbrauchs an Prozessenergie von 0,4 – 0,6 GJ je Tonne hergestellter 48%iger Na-Silikat-Lösung durch verbesserte Überwachung der Misch- und Filterschritte (siehe Abschnitte 7.8.1.2 und 7.8.3.6).

## 7.9 Silicon carbide

### 7.9.1 General information

#### 7.9.1.1 Introduction

Silicon carbide (SiC) is a substance which only occurs naturally as the mineral moissanite in the meteorite iron of Canon Diablo in Arizona, in the US.

Silicon carbide finds applications in the production of abrasives (due to its extreme hardness), of sophisticated refractories, of high temperature electric resistances (due to its electric conductivity), and of diodes for electric rectifiers (due to its semi-conducting properties). It is also used in the metallurgical industry. Traditionally, the metallurgical, abrasive and refractory industries are the largest users of silicon carbide. SiC is also used for the heating elements in electric furnaces and electronic devices. Current production in Europe is approximately 50 % of metallurgical grade and 50 % of high grade for refractories and abrasives applications. The market share however could be different from the above quoted figures.

The first commercial production began at the end of the nineteenth century when Acheson developed a process of reacting sand and coke in a resistance furnace. It is still the basic silicon carbide manufacturing process used today. In 2005, the world production was estimated to be around 750000 tonnes per year.

The following plants in Europe produce silicon carbide:

Country	Location	Capacity (tonnes per year*)
Norway	Orkanger, Orkdal	15000
	Arendal	25000
	Lillesand	18000
Romania	Turda	20000
	Titu, Slatina	30000
Russia	Volgograd	72000
Spain	Mansilla de las Mulas, Puente de Vadillos	30000
Switzerland	Bodio	Unknown
The Netherlands	Delfzijl	65000
Ukraine	Zaporozsky	30000
*Based on 2002 data		

**Table 7.57: Silicon carbide producers in Europe and assessed capacities of SiC plants [67, InfoMil - Dutch Authorities, 2004]**

The production of SiC is influenced by two important constraints. It consumes a significant amount of energy and, therefore, many producers have located their plants close to low cost energy sources. Another constraint, which is increasingly affecting mainly producers in Europe and the US, is a necessity to comply with strict environmental regulations.

#### 7.9.1.2 Physico-chemical properties

The properties of silicon carbide make it a useful material for several manufacturing processes. It is a very hard material occupying a relative high position on Moh's hardness scale between alumina at 9 and diamond at 10. It has a very high resistance to heat, in reducing conditions sublimating at approximately 2700 °C. It also has a very high thermal conductivity. Although very hard, it is also very brittle, making it difficult to keep large pieces intact.

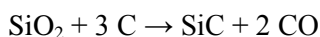
Chemically, SiC is a very non-wetting material, giving it high resistance to many molten slags and metals. Since the slags do not coat the SiC well, it inhibits any reacting with them.

The content of SiC in metallurgical grade is in the range 60 – 90 %. The content in the high grade will be higher than 90 %, typically 97 – 98 %.

### 7.9.2 Applied processes and techniques

Silicon carbide is commercially produced by a high temperature electrochemical reaction of high grade silica sand (quartz) and carbon (usually low or medium sulphur petroleum coke), selected for their purity and their particle size. The process carried out in electric resistor furnaces operated batch wise is highly energy intensive (typically 6.2 – 8 MWh/t 100 % SiC).

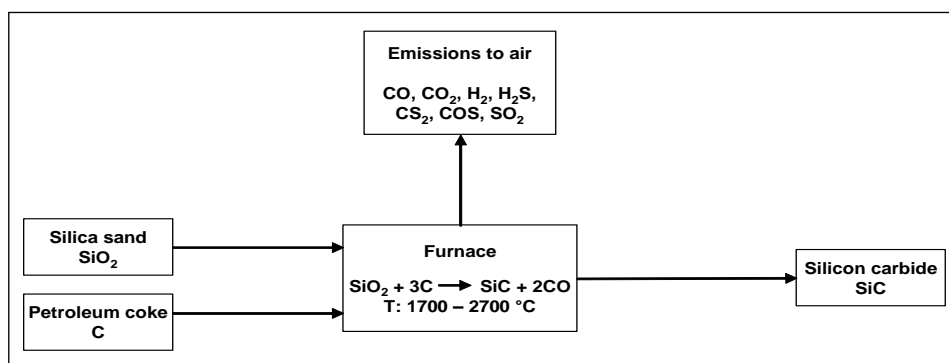
The basic reaction is:



The reaction requires 2.8 – 2.9 kg of raw material for 1 kg SiC. The stoichiometric consumption is 2.4 kg of raw materials. The balance is mostly moisture, volatiles and sulphur.

The heating resistor is immersed in the previously mixed feedstock, and the reaction takes place around the resistor. Once the reaction cycle is over, the furnace is allowed to cool, and different grades of silicon carbide are recovered, depending on their distance to the electrode.

A simplified process flow diagram given in Figure 7.33 illustrates the application of a SiC furnace technique.



**Figure 7.33: Simplified diagram of silicon carbide production**  
[67, InfoMil - Dutch Authorities, 2004]

Most producers around the world use variations of the Acheson electric furnace. When the furnace is started, the carbon electrodes are joined by the graphite core, which is laid in the length of the furnace in the middle of the mixture which fills the furnace. The electric current passing through the resistance core generates a temperature of about 2400 °C. In 2 – 20 days time, depending on the size of the furnace and the transformer, the chemical reaction of silica and carbon is complete. Once the furnace cycle is completed, the result is a silicon carbide ingot consisting of 80 – 100 % SiC. The purity of the SiC decreases from the core of the ingot to the outer layers.

Any unreacted material is re-used in a new batch. The inner, high grade SiC material is very compact and is often referred to in the market place as ‘crystalline’ SiC or crude SiC. The outer lower grade material is termed ‘amorphous’ or ‘metallurgical’.

The silicon carbide produced in the batch is sorted: part of it requires reprocessing, while the best quality product is crushed to meet the appropriate particle size distribution. After removing the SiC cylinder and breaking it down, the crude is crushed and sorted, usually in specific refining facilities, according to SiC quality and particle size.

Emissions to air are a major concern in SiC production processes. In particular, the carbon monoxide may be recovered, but some plants have no possibility to undertake such a recovery.

### 7.9.2.1 Furnace set-up – traditional design

Most SiC production facilities in the world are made up of traditional stationary type SiC furnaces. The traditional facility comprises two to six furnaces per group with a transformer.

The furnaces are placed inside furnace halls and are usually equipped with removable refractory sides. A mobile SiC furnace consists of a single sole or a coupled series of wheeled sections. It can be moved from place to place on rails.

The size of the conventional furnaces ranges from 10 to 20 m. Their thermal efficiency amounts to 50–65 %. The reaction time in the traditional furnace is about one to three days. A characteristic of the traditional set-up is a higher yield of crystalline SiC, due to a relatively steep temperature gradient.

### 7.9.2.2 Furnace set-up – freiland design

In the 1970s, a new design called ‘freiland’ was developed. The high-capacity SiC furnaces are up to 60 m long, with bottom electrodes (straight line of U-shape) and without end of side walls. Furnaces are placed outdoors. The reaction time is about eight days.

The new design enables a reduction of some of the environmental problems arising from the production of SiC. Although, thermodynamic efficiency of the freiland furnace without gas collection is reported to be at the similar range as for the traditional furnace set, the freiland process has better energy efficiency due to a larger capacity of the furnace and better insulation.

If the process gas is collected under the PE foil, it can be consequently treated. The energy from the process gas can be further recovered in an energy recovery plant. This further improves the overall thermodynamic efficiency.

The freiland furnace technique is applied in the Netherlands, US, Brazil and Venezuela.

Both the Dutch and the US SiC producers use an integrated pollution prevention system by collecting the gas under the foil and use a desulphurisation installation. The Dutch SiC plant also has an installation for energy recovery. Both the Brazilian and the Venezuelan SiC producers burn the process gas on the furnace.

### 7.9.3 Present consumption and emission levels

Considering the environmental impact of SiC production, a distinction should be made between the two different furnace set-ups – the traditional and the freiland techniques. Both techniques might differ in or have different environmental implications and possibilities to apply end-of-pipe techniques.

The emissions originates from the following production activities:

- furnace terrain
- furnacing
- sorting and processing of crude silicon carbide
- storage and transport of silicon carbide.

The emissions can also be related to the use of environmental installations regarding the furnace technique:

- gas collection
- desulphurisation
- energy recovery
- deNO<sub>x</sub> techniques
- dust prevention and collection
- low sulphur petroleum cokes
- waste water treatment.

The raw material usage of silica sand and carbon is independent of furnace design.

### 7.9.3.1 Emissions to air

The process gas is the most important source of emissions to air. About 92 – 95 % of the process gas is formed by CO, H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>. The remainder contains H<sub>2</sub>S, CS<sub>2</sub>, COS, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and traces of CH<sub>3</sub>SH. The volatile sulphur compounds (SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, CS<sub>2</sub>, COS and CH<sub>3</sub>SH) originate from the sulphur present in the coke, a by-product from the oil refinery. H<sub>2</sub>S emission and other volatile components, causing odour problems even in very low concentrations, are relevant locally.

The coke contains further polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and heavy metals in small amounts. For the production of green silicon carbide, N-source may be added to the furnace, resulting in NO<sub>x</sub> emissions. (No nitrogen is added to the process in the two Norwegian plants producing green crude.) Dust emissions are caused by the following activities: building and breaking down of the furnaces, storage and transporting the feedstock (sand, coke, and insulation material), coke grinding and charge mixing.

In order to compare, in a complex way, the traditional and the freiland furnace operations and to draw firm conclusions on the advantages of each of these processes due to the complexity of measurement and considering the capacity utilisation level the plants are running at, more detailed information, illustrating the following options, would be necessary:

- the traditional furnace vs. the freiland furnace, both processes operating without gas collection (basic SiC process set-up)
- the traditional furnace without gas collection vs. the freiland furnace with gas collection
- the traditional furnace with a dust prevention and collection system vs. the freiland furnace with a dust prevention system.

Although there are some differences in data relating to operating parameters and emissions quoted in the traditional furnace vs. the freiland furnace, Table 7.58 and Table 7.59 give an approximate overview of potential air pollutants, their sources and an indication of the specific emissions of these pollutants.

The figures are based on 100 % SiC production. Table 7.58 refers to measurements from Norwegian plants. The reported data are assuming CO<sub>2</sub> and sulphur compounds to remain the same disregarding the installation of dust removal systems. For particulate matter the data refer to data after dust removal systems. Table 7.59 refers to measurements from the Dutch producer and specifies emission levels for no control system, after desulphurisation and after energy recovery.

Emission component	Origin	Specific emission (kg per tonne SiC)		
		Arendal	Lillesand	Orkdal
CO <sub>2</sub>	Product of combustion of the process gas	2180 – 2800		
Total sulphur as SO <sub>2</sub>	Oxidation of sulphur present in petroleum coke	23 – 35	29 – 36	29 – 36
SO <sub>2</sub>	Oxidation of sulphur present in petroleum coke	15 – 24	17 – 23	-
COS	Sulphur compounds present in petroleum coke	4.5 – 6.7	5.6 – 7.2	-
CS <sub>2</sub>		2.2 – 3.3	2.9 – 3.6	-
H <sub>2</sub> S		0.3 – 0.7	0.5	-
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S		1.1 – 1.7	1.4 – 1.8	-
NO <sub>x</sub>		-	-	0.5
Particulate matter		11 – 12	6	11 – 13
<b>Specific emissions (g per tonne SiC)</b>				
PAH	Present in the raw materials	33	32 – 33	19 – 21
As		-	0.6	1.3
Cd		-	0.14	2.1
Cr <sup>-3</sup>		2.3	7.5	2.1
Cu		2.2	7.7	2.1
Hg		-	0.06	0.007
Pb		4.8	10.2	0.6
Comments: <u>CO<sub>2</sub></u> : A factor of 2.56 kg CO <sub>2</sub> per kg SiC produced is currently being used by the Norwegian producers for calculating CO <sub>2</sub> emissions. This is somewhat higher than the stoichiometric factor of 2.2 which can be deduced from the general equation SiO <sub>2</sub> + 3 C = SiC + 2 CO. This is because it takes into account that the conversion is not 100 % effective. <u>'Total sulphur as SO<sub>2</sub>'</u> reflects the theoretical emissions of SO <sub>2</sub> , if all sulphur present in the petroleum coke was converted to SO <sub>2</sub> (which is not the case). <u>SO<sub>2</sub></u> is the part of the total sulphur emissions which actually occur as SO <sub>2</sub> . Previous studies conducted at the Saint-Gobain plants, have indicated that around 2/3 of the total sulphur emissions is SO <sub>2</sub> , while 1/3 are other gases like CO <sub>s</sub> , CS <sub>2</sub> , (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S and H <sub>2</sub> S. <u>COS, CS<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S and H<sub>2</sub>S</u> : Norwegian producers have reported annual emissions of these gases since 2000. The intervals given in the table reflect variations in the sulphur content of the coke over the last three years (2005 data). <u>Heavy metals</u> : were measured/calculated in 2000. The specific emissions listed in the table are calculated on the basis of the distribution of heavy metals found in that particular study.				

**Table 7.58: Specific emissions from the traditional furnace operation (Norwegian companies) [67, InfoMil - Dutch Authorities, 2004]**

Emission component	Origin	Specific emission (kg per tonne SiC)		
		Freiland	Desulphurisation unit	Energy recovery plant
CO	Product of incomplete combustion of the process gas	1500 <sup>1</sup>	-	5.3 – 11
CO <sub>2</sub>	Product of <u>complete</u> combustion of the process gas	2300	-	2300
SO <sub>2</sub>	Oxidation of sulphur compounds present in the process gas	42 – 85 <sup>2</sup>	6.4 – 11	42 – 85
H <sub>2</sub> S	Release of gas during the breaking down of the furnace Water vapour during spraying and from the spraying water basins	0.2 (typical data - Dutch producer) 0.8 <sup>3</sup>		
Oxides of nitrogen (NO <sub>x</sub> ), nitrogen compounds	Present in the process gas (coke, N-base to produce green SiC) Emission from the processing activities (e.g. drier), energy recovery plant 2/3 process emission, 1/3 thermal emission (combustion)	-	-	1.8 – 2.1
Particulate matter (e.g. SiC dust, SiO <sub>2</sub> , coke)	Building and breaking down of the furnace, storage and transport of the feedstock, processing of the crude	2.5 <sup>4</sup>	-	-
PAH and heavy metals	Present in the coke	Small amount	-	-

<sup>1</sup> When CO is not burned to CO<sub>2</sub>, in practice the specific emission in relation to the concentration of the process gas is 650 – 1000 kg per tonne SiC. This is burned in the energy recovery plant, resulting finally into approx 5 to 6 kg per tonne SiC of diffuse CO emission.

<sup>2</sup> 42 kg per tonne SiC if coke with 1.5 % sulphur content is used, 85 kg per tonne SiC if coke with 3 % sulphur content is used

<sup>3</sup> Before building the waste water unit

<sup>4</sup> Permission to emit 2.55 kg per tonne SiC, based on the report of an independent consultant, February 1995.

**Table 7.59: Specific emissions from the freiland furnace operation (Dutch company) [67, InfoMil - Dutch Authorities, 2004]**

### 7.9.3.2 Emissions to water – emissions from water to air

The indoor traditional furnace operation uses no or very little water addition. Therefore, water pollution is not a subject of concern for this type of operation.

In the SiC plants using freiland furnace technology (the Netherlands, US, Venezuela and Brazil), water is used to spray the furnaces and cool them down after the production cycle is completed and before the SiC cylinder is removed. Most of the spray water evaporates on the surface of the furnace. The spray water also prevents emissions of dust and odour from the furnace. The whole production terrain is generally also sprayed in order to prevent dust emissions.

The Dutch SiC plant uses a closed furnace spraying water circuit. From under each furnace a water drainage system collects the spray water. The drainage water is polluted by PAHs and H<sub>2</sub>S. Also the condensate, which is formed after the process gas is cooled down, contains PAHs and H<sub>2</sub>S. Both waste water streams are treated in the waste water treatment plant. The cleaned water is gathered in the water basins and used again for spraying. If the waste water unit is not working (due to a breakdown or a maintenance stop), untreated water is collected in special basins.

Water is temporarily stored here before it can be treated in the waste water unit. These basins are both lined and covered with foil as a protection against emission to the soil and air.



The following water streams can be further distinguished in relation to the use of environmental installations:

- regeneration water from the demi-water installation
- waste liquid from the LRSR (Liquid Redox Sulphur Recovery) process.

### 7.9.3.3 Soil (groundwater) pollution

If raw materials are stored indoor and little or no water is used, as in the traditional furnace operation, there will be no soil or groundwater pollution [85, EIPPCB, 2004-2005].

In some cases, however, production of silicon carbide, as any other operation involving pet coles, can cause soil pollution. The following activities/installations can be sources of pollution:

- storage of coke, grinding, charge mixing – PAHs, mineral oils, heavy metals
- furnace terrain – PAHs, mineral oils, heavy metals.

In turn, regarding environmental installations applied at the freiland furnace set-up in the Dutch SiC plant, the following activities can be sources of pollution:

- gas condensate pits – PAHs, mineral oils
- desulphurisation unit – PAHs, mineral oils
- waste water treatment unit – PAHs, mineral oils
- water basins (sludge) – PAHs, mineral oils, heavy metals.

### 7.9.3.4 Solid wastes

SiC production generates hardly any process-related waste. Unreacted material from the furnaces is re-used in a new batch as an insulation or reaction material.

Process-related waste fractions from the operation of conventional traditional furnaces include mainly scrapped fragments of furnace walls and spent electrodes. Filter dust collected in the process gas treatment systems is recovered.

Some waste streams can be identified in connection with the use of the environmental measures in the freiland process (e.g. PE foil) and environmental installations (e.g. sludge from the waste water treatment plant).

### 7.9.3.5 Energy consumption

The production of silicon carbide is an energy intensive process. The specific energy consumption of traditional furnace installations varies between 7 to 8 MWh per tonne 100 % SiC. The Norwegian plants report consuming around 7.5 MWh per tonne 100 % SiC.

Installations using the freiland furnace technique need less energy. The furnaces are larger and better insulated. The specific energy consumption in the Dutch plants amounts to 6.2 - 7.2 MWh per tonne 100 % SiC. Design of the freiland furnaces further enables the recovery of energy from the process gas after its desulphurisation. The SiC plant in the Netherlands is, however, the only installation in the world which has an energy recovery plant. In this installation, energy consumption amounts to 5.2 - 6.2 MWh per tonne 100 % SiC.

## 7.9.4 Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind

**Einleitung: Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind – s. Abschnitt 7.1.4**

### 7.9.4.1 Einsatz von schwefelarmem Koks

#### Beschreibung

Der Einsatz von schwefelarmem Koks ist bei Anwendung herkömmlicher Ofentechniken im Allgemeinen die einzige anwendbare Maßnahme zur Minimierung der H<sub>2</sub>S- und SO<sub>2</sub>-Emissionen. Diese konventionellen Öfen verwenden meist Petrolkoks mit einem Gehalt von <1,5 bis 3 % Schwefel.

Üblicherweise wird in Europa der Prozentanteil an Schwefel in den Genehmigungen nicht festgeschrieben. Stattdessen werden die Emissionen über SO<sub>2</sub>-Emissionsbegrenzungen geregelt.

Die mit einer Entschwefelungseinheit ausgerüsteten Freiland-Öfen sind ebenfalls darauf eingerichtet, Koks mit einem hohen Schwefelgehalt einzusetzen. Allerdings kann durch den Einsatz von Koks mit geringem Schwefelgehalt die Gesamt-SO<sub>2</sub>-Emissionen des Verfahrens weiter gemindert werden. Für die SiC-Anlage in den Niederlanden ist für den Normalbetrieb der Prozentanteil an Schwefel nicht festgeschrieben. Allerdings muss während der geplanten Wartungsstillstände der Entschwefelungseinheit, sofern diese 48 Stunden überschreiten, 1,5% Schwefel im Gemisch eingehalten werden.

#### Erzielte Umweltvorteile

Der Einsatz von schwefelarmem Koks führt zur Minderung der H<sub>2</sub>S- und SO<sub>2</sub>-Emissionen, besonders wenn herkömmliche Ofentechniken angewandt werden.

#### Medienübergreifende Effekte

Es wurden keine Nachteile durch die Anwendung dieser Technik berichtet.

#### Betriebsdaten

Siehe Abschnitt 7.9.3.1 und besonders die Daten in Tabelle 7.58, Tabelle 7.59 und Tabelle 7.60.

Tabelle 7.60 zeigt den Prozentanteil an Schwefel im eingesetzten Koks über die letzten 10 Jahre (1993 - 2002) bei den drei norwegischen SiC-Anlagen:

Standort	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002
Arendal	1,91	1,73	2,42	2,01	1,46	1,51	1,74	1,54	1,12	1,55
Lillesand	2,23	2,08	2,17	1,87	1,76	1,38	1,94	1,65	1,50	1,79
Orkdal	3,00	2,57	2,85	2,85	2,84	2,26	1,53	1,59	1,28	1,27

**Tabelle 7.60: Schwefelgehalt im eingesetzten Koks bei den drei norwegischen Anlagen (1993-2002) – angegeben in Prozent**  
[67, InfoMil - Dutch Authorities, 2004]

#### Anwendbarkeit

Diese Technik ist anwendbar in Anlagen zur Herstellung von Siliziumcarbid und insbesondere bei den SiC-Anlagen, die herkömmliche Öfen einsetzen und nicht mit einer Entschwefelungseinheit ausgestattet sind.

#### Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

#### Anlass für die Umsetzung

Der Schutz der Umwelt.

#### Beispielanlagen

Die Siliziumcarbid-Anlagen Orkdal, Arendal, und Lillesand, Norwegen. Für die Freiland-Ofentechnik die Anlage in den Niederlanden – siehe Tabelle 7.57.

#### Referenzliteratur

[67, InfoMil - Dutch Authorities, 2004].

### **7.9.4.2 Gasentschwefelung**

#### Beschreibung

Bei gefassten Abgasquellen können Entschwefelungstechniken vor oder nach der Verbrennung der Prozessgase eingesetzt werden. Die Siliziumcarbid-Anlagen in den Niederlanden und den USA sind die einzigen Anlagen, die Entschwefelungsanlagen einsetzen (Daten von 2005).

Das Prozessgas, bestehend aus CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> und verschiedenen Schwefelverbindungen (H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, COS und CS<sub>2</sub>) wird unter einer PE-Folie gesammelt und über das Gassammelsystem der Entschwefelungsanlage zugeführt.

#### **Prozessgasentschwefelung**

Bei dem Verfahren, welches in der SiC-Anlage in den Niederlanden genutzt wird, wird COS und CS<sub>2</sub> zuerst katalytisch zu H<sub>2</sub>S umgesetzt. Anschließend folgt ein LRSR-Verfahren (Liquid Redox Sulphur Recovery, Schwefelrückgewinnung durch Redox-Reaktion in der Flüssigphase). Eine wässrige Lösung, welche einen Eisenkomplex enthält, katalysiert die Oxidationsreaktion von H<sub>2</sub>S mit Sauerstoff zu elementarem Schwefel und Wasser.

Vorteile des LRSR-Verfahrens sind die relative Unempfindlichkeit gegenüber CO<sub>2</sub> und die hohe Flexibilität gegenüber den Mengen (Volumen und Konzentration) von Gas und H<sub>2</sub>S. Ein erheblicher Gehalt an CO<sub>2</sub> macht die Anwendung z. B. des Claus-Verfahrens, wie in Raffinerien durchgeführt, unmöglich.

Prinzipiell ist es auch möglich, die Entschwefelung der Rauchgase durchzuführen. Nach jetziger Kenntnis (2005) geschieht dies nur in einer Schweizer Anlage, die für die Herstellung von Graphit optimiert ist.

#### Erzielte Umweltvorteile

Die Prozessgasentschwefelung erlaubt eine erhebliche Minderung der Emissionen verschiedener Schwefelverbindungen (H<sub>2</sub>S, COS und CS<sub>2</sub>) in die Umgebungsluft.

#### Medienübergreifende Effekte

Belastetes, nicht-toxisches, biologisch abbaubares Abwasser aus der flüssigen Eisenkomplexlösung. Schwefel kann in der Schwefel herstellenden Industrie eingesetzt werden.

#### Betriebsdaten

Die SO<sub>2</sub>-Emissionen aus der SiC-Anlage in den Niederlanden betragen 6,4 – 11 kg je Tonne an 100% SiC, auch während der (Instandhaltungs-)Stillstände. Die SiC-Anlagen in den USA wandeln COS und CS<sub>2</sub> nicht zu H<sub>2</sub>S um, so dass diese Verbindungen nicht aus dem Verfahren entfernt werden; dadurch verringert sich die Gesamtreinigungsbilanz.

#### Anwendbarkeit

Diese Technik ist anwendbar, wenn das Prozessgas gefasst wird.

#### Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

#### Anlass für die Umsetzung

Der Schutz der Umwelt.

#### Beispielanlagen

Die Siliziumcarbid-Anlage in Delfzijl, Niederlande– siehe Tabelle 7.57.

### Referenzliteratur

[67, InfoMil - Dutch Authorities, 2004].

### **7.9.4.3 Energierückgewinnung**

#### Beschreibung

Fassung der Prozessgase ermöglicht Energierückgewinnung. Das Gas wird unter einer PE-Folie gesammelt. Es wird der Energierückgewinnungseinheit zugeführt, wo das Gas verbrannt und die Energie zurückgewonnen wird. Die elektrische Energie führt man in den Herstellungsprozess zurück. Die niederländische SiC-Anlage ist die einzige existierende Anlage, die eine Betriebseinheit zur Energierückgewinnung hat. Die zurückgewonnene Energie deckt ungefähr 15 % des Energieverbrauchs der Firma ab.

#### Erzielte Umweltvorteile

Die Rückgewinnung von Energie führt zur Einsparung an fossilen Brennstoffen bei der Erzeugung des benötigten elektrischen Stroms für die Herstellung von Siliziumcarbid und damit hat es aus globaler Sicht eine positive Wirkung auf die Umwelt.

#### Medienübergreifende Effekte

Es wurde von zusätzlichen NO<sub>x</sub>-Emissionen berichtet, die durch die Einführung dieser Technik verursacht werden.

#### Betriebsdaten

Die Herstellung von Siliziumcarbid ist ein sehr energieintensives Verfahren. Der spezifische Energieverbrauch herkömmlicher Ofenanlagen schwankt zwischen 7 bis 8 MWh je Tonne SiC. Anlagen, welche die Freiland-Ofentechnik nutzen, verbrauchen mit 6,2 – 7,2 MWh je Tonne SiC weniger Energie.

Mit der Rückgewinnung von Energie aus dem Prozessgas in der Siliziumcarbid-Anlage in den Niederlanden beziffert sich der Energieverbrauch auf 5,2 – 6,2 MWh je Tonne SiC (siehe Abschnitt 7.9.3.5 oben).

#### Anwendbarkeit

Diese Technik ist anwendbar bei Siliziumcarbid-Anlagen, die mit einem Prozessgassammelsystem ausgerüstet sind.

#### Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine Daten übermittelt, abgesehen davon, dass die Energieeinsparung 1 MWh je Tonne hergestelltem SiC beträgt.

#### Anlass für die Umsetzung

Hohe Energieeffizienz im Verfahren in Verbindung mit dem Schutz der Umwelt.

#### Beispielanlagen

Die Siliziumcarbid-Anlage in Delfzijl, Niederlande– siehe Tabelle 7.57.

### Referenzliteratur

[67, InfoMil - Dutch Authorities, 2004].

### **7.9.4.4 DeNO<sub>x</sub>-Techniken**

#### Beschreibung

NO<sub>x</sub>-Emissionen sind von geringerer Bedeutung, wenn die verfahrensbedingten Emissionen betrachtet werden. Allerdings sind sie zu beachten, wenn das Gas zur Herstellung von elektrischer Energie in der Energierückgewinnungsanlage verbrannt wird. Die Anlage in den Niederlanden prüfte in der

Vergangenheit mehrere DeNO<sub>x</sub>-Techniken, dies führte aber nicht zu einer konkreten Anwendung. Es wurde angemerkt, dass dies an der wechselnden Zusammensetzung des Prozessgases hinsichtlich der Durchflusses, des Wärmewertes und des Feuchtigkeitsgehaltes liege.

#### Erzielte Umweltvorteile

Diese Technik wird noch nicht in industriellem Maßstab eingesetzt, Vorteile sind deshalb keine bekannt.

#### Medienübergreifende Effekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

#### Betriebsdaten

Es wurden keine Daten übermittelt.

#### Anwendbarkeit

Wenn erfolgreich, könnte diese Technik bei Siliziumcarbid-Anlagen mit Energierückgewinnung anwendbar sein.

#### Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

#### Anlass für die Umsetzung

Der Schutz der Umwelt.

#### Beispielanlagen

Diese Technik wurde noch nicht in industriellem Maßstab eingesetzt.

#### Referenzliteratur

[67, InfoMil - Dutch Authorities, 2004].

### **7.9.4.5 Staubvermeidung**

#### Beschreibung

Staubemissionen aus den SiC-Öfen sind stark abhängig von den Betriebsbedingungen der Öfen. Die höchsten Staubemissionen treten üblicherweise während dem Abbau der Öfen und beim „Abblasen“ der Öfen auf.

Die folgenden Maßnahmen sind von Bedeutung:

- Einsatz langer Abkühlzeiten vor dem Abbau der Öfen:  
Staubemissionen aus dem Abbruch der Öfen können vermindert werden, indem man den Öfen vor dem Abbruch Gelegenheit gibt, so weit wie möglich abzukühlen, wodurch sich der Auftrieb der Prozessgase und des Staubes verringert. Dazu wird entweder die Oberfläche der Öfen mit Wasser besprüht oder die Öfen über einen längeren Zeitraum vor dem Abbruch abgekühlt.
- Schnelles Abschrecken der Abblasgase:  
Abblasgase sollten so schnell wie möglich abgeschreckt werden, um die Emissionen in die Luft zu begrenzen. Üblicherweise geschieht dies durch Abdeckung der Ofenoberfläche mit Füllmaterial.
- End-of-Pipe-Behandlung der Staubemissionen für herkömmliche Öfen, die in Gebäuden aufgestellt sind:  
Die beiden wichtigsten End-of-Pipe-Maßnahmen der norwegischen SiC-Anlagen sind das Gewebefiltersystem in Arendal<sup>12</sup> und die Behandlungseinheiten, die in den Schächten in

<sup>12</sup> Ein Rauchsammel- und Filtersystem ist in einer der Ofenhallen in Arendal eingebaut worden. Das System besteht aus Ofenklappen und Lüftern, die die Prozessgase aus der Ofenhalle sammeln und einem Gewebefilter zuführen. Das Filtersystem ist nicht so dimensioniert, dass es das gesamte Luftvolumen, welches die Ofenhalle verlässt, behandeln kann. Die Gesamtkapazität der Filter beträgt 750 000 m<sup>3</sup>/h bei einem gesamten Luftvolumen von 2 Millionen m<sup>3</sup> pro Stunde. Es ist deshalb wichtig, die Ofenklappen und Lüfter so zu betreiben, dass jederzeit die Prozessgase mit der höchsten Beladung gesammelt werden. Wenn beispielsweise ein Ofen abgebrochen wird, schließt man die Klappen in der Gebäudedecke über dem Ofen, so dass der Staub, der beim Abbruch entsteht, gefasst und gefiltert werden kann.

Lillesand<sup>13</sup> eingebaut sind. Zusätzlich sind Gewebefiltersysteme eingesetzt, um die Staubemissionen aus der Koksmühle, der Beladungsmischerei und den Veredlungseinrichtungen zu verringern. Alle drei norwegischen Anlagen (aufgelistet in Tabelle 7.57) haben in Gebäuden befindliche Einrichtungen zum Mahlen des Kokes und Mischen der Beladung ebenso wie geschlossene/innenliegende Förderbänder für den Transport der Rohmaterialien. Alle Rohmaterialien werden in Gebäuden gelagert.

Die folgenden Hauptmaßnahmen werden in der niederländischen SiC-Anlage in Delfzijl angewandt:

- Wasserbesprühung während des Abbaus der Öfen
- Wasserbesprühung der Standortumgebung mit einer mobilen Sprühanlage
- tägliches Fegen der Standortumgebung
- Staubminderung durch Filtersysteme während des Abbaus und des rohen Brechens in der Prozesshalle
- Anfeuchten (Nässen) des Kokes in den Lagerbereichen mit Sprühwasser
- Lagerung von Sand und feinen Produkten in geschlossenen Behältnissen
- geschlossene Systeme für die Koksmühle und die Chargenmischerei ohne Staubemission.

### Erzielte Umweltvorteile

Minderung der Staubemissionen in die Luft.

### Medienübergreifende Effekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

### Betriebsdaten

Es wurden keine weiteren Daten übermittelt, abgesehen von denen, die oben im Abschnitt „Beschreibung“ dargestellt sind. Es sei ferner auf die Emissionswerte von Staub verwiesen, die in Tabelle 7.58 und Tabelle 7.59 dargestellt sind.

### Anwendbarkeit

Mit wechselndem Ausmaß ist diese Technik bei allen Siliziumcarbid-Anlagen anwendbar.

### Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

### Anlass für die Umsetzung

Der Schutz der Umwelt.

### Beispielanlagen

Die Siliziumcarbid-Anlagen in Arendal und Lillesand, Norwegen.

Die Siliziumcarbid-Anlage in Delfzijl, Niederlande – für Wassersprühung – siehe Tabelle 7.57.

### Referenzliteratur

[67, InfoMil - Dutch Authorities, 2004].

## **7.9.4.6 Boden- und Grundwasserschutz**

### Beschreibung

Abgesehen von der Lagerung der Rohstoffe in Gebäuden und des Einsatzes von wenig oder keinem Wasser kann eine Flüssigkeitsrückhaltemaßnahme für den Boden der Kokslagerung, Koksmühle, Beladungsmischerei und für den Ofenbereich angewandt werden, um einer Boden- und Grundwasserverunreinigung bezüglich der herkömmlichen Ofenausstattung vorzubeugen. Bezüglich der Freiland-Ofenausstattung gibt es:

---

<sup>13</sup> Bei Lillesand verlassen die Prozessgase und Stäube die Ofenhalle über 28 Kamine. Behandlungseinheiten ähnlich elektrostatischen Filtern wurden 1998 in alle Kamine eingebaut, um die Staubemissionen zu senken. Die Gesamtkapazität der Lüfter in den Kaminen beträgt 2 Millionen m<sup>3</sup> pro Stunde. die Behandlungseinheiten können die Staubemissionen um bis zu 30 - 35 % senken.

- eine Maßnahme zur Flüssigkeitsrückhaltung für den Boden der Kokslagerung, Koksmühle, Beladungsmischerei
- eine Maßnahme zur Flüssigkeitsrückhaltung am Fuß des Ofenbereichs in Verbindung mit einem System zur Sammlung der Ofenabwässer und einem Grundwasserüberwachungssystem
- einen flüssigkeitsdichten Boden in der Entschwefelungseinheit und in der Abwasserbehandlungseinheit
- eine flüssigkeitsdichte Folienabdeckung am Grunde des Abwasserbeckens.

#### Erzielte Umweltvorteile

Die Minimierung der festen und flüssigen Abfälle aus den SiC-Verfahrensschritten, die in den Boden und das Grundwasser ausgetragen werden.

#### Medienübergreifende Effekte

Es wurden keine Nachteile durch die Anwendung dieser Technik berichtet

#### Betriebsdaten

Es wurden keine weiteren Daten übermittelt, abgesehen von denen, die oben in den Abschnitt „Beschreibung“ aufgenommen wurden.

#### Anwendbarkeit

In wechselndem Ausmaß ist diese Technik bei allen Siliziumcarbid-Anlagen anwendbar.

#### Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

#### Anlass für die Umsetzung

Der Schutz der Umwelt.

#### Beispielanlagen

Die Siliziumcarbid-Anlage in Delfzijl, Niederlande– siehe Tabelle 7.57.

#### Referenzliteratur

[67, InfoMil - Dutch Authorities, 2004].

### **7.9.5 Beste verfügbare Techniken für die Herstellung von Siliziumcarbid**

Für allgemeine Informationen zum Verständnis eines BVT-Abschnittes und seines Inhaltes siehe Abschnitt 7.1.5.

Zum Zeitpunkt 2005 wird Siliziumcarbid durch eine chemische Hochtemperaturreaktion von Siliziumdioxid (Quarz) und Kohlenstoff (Koks, Kohle und Holzkohle) in einem Chargenprozess hergestellt. Der Prozess wird in elektrischen Widerstandsöfen mit zwei unterschiedlichen Ofenausstattungen ausgeführt: der herkömmliche Ofen (entweder drinnen oder im Freien) und der Freiland-Ofen – siehe Abschnitt 7.9.2.

Die Freiland-Ofenausrüstung ermöglicht den Gebrauch von Umweltschutzeinrichtungen (Entschwefelungseinheit, Energierückgewinnungsanlage, Abwasserbehandlungsanlage) und damit geringere Umwelteinträge als der herkömmliche Ofen. Wird die Freiland-Ofenanlage jedoch ohne Fassung der Prozessgase betrieben, dann hat diese Einrichtung im vergleichbare Auswirkungen auf die Umwelt wie die herkömmliche Ofenausrüstung.

Staubminderungstechniken können bei der Freiland-Ofenanlage eingesetzt werden. Staubvermeidung und Fassung des Staubes können bei der herkömmlichen Anordnung eingesetzt werden, wenn die Öfen in Gebäuden stehen.

Es wird allgemein in der Siliziumcarbid-Fachwelt angenommen, dass es für die Herstellung von Siliziumcarbid mit dem Freiland-Ofen einige technische Möglichkeiten gibt, die üblicherweise

geringere Emissionswerte im Vergleich zu dem herkömmlichen Ofen erlauben. Dazu gehören der bereits erprobte Einsatz einer Entschwefelungseinheit wie in Abschnitt 7.9.4.2 beschrieben und der Einsatz von Energierückgewinnungseinheiten wie in Abschnitt 7.9.4.3 aufgeführt.

Die Anwendung der BVT unterscheidet sich hinsichtlich der benutzten Ofenausstattung. Die BVT-Schlussfolgerungen für die herkömmliche Ofenanlage und die Freiland-Anlage sind nachfolgend dargestellt.

### **Für die Herstellung von Siliziumcarbid basierend auf der herkömmlichen Ofenausstattung ist BVT:**

1. Auslegung, Instandhaltung und richtiger Betrieb der Siliziumcarbid-Anlage, um Rohstoffe und Energie zu sparen und die Umweltbelastung bei der SiC-Herstellung zu vermindern – siehe Abschnitte 7.9.2 und 7.9.3.

Anmerkung:

Gesundheit und Sicherheit der Beschäftigten soll als ein wichtiges Ziel in die Erwägungen einbezogen werden.

2. Einsatz von 2,8 – 2,9 Tonnen Siliziumdioxid und Petrolkoks als Rohstoffe je Tonne 100 % SiC und 7 – 8 MWh Strom je Tonne 100 % SiC – siehe Abschnitte 7.9.2 und 7.9.3.5.
3. Einsatz von Koks mit einem so gering wie möglichen Schwefelgehalt, vorzugsweise durchschnittlich unter 1,5 % Schwefel und in keinem Fall durchschnittlich über 2,5 % als Primärmaßnahme, zur Minimierung der Emissionen von H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub> und anderen Schwefelverbindungen in die Luft (siehe Abschnitte 7.9.3.1 und 7.9.4.1).
4. Minderung der Staubbildung und -emission so weit wie möglich durch Anwendung einer Kombination von prozessintegrierten Maßnahmen, End-of-Pipe- und Staubminderungstechniken (siehe Abschnitte 7.9.3.1 und 7.9.4.5), einschließlich:
  - Einsatz langer Abkühlzeiten vor dem Abbau der Öfen
  - Schnelles Abschrecken der Abblaugase durch Abdeckung der Ofenoberfläche mit Füllmaterial
  - Anwendung eines Gewebefiltersystems oder Behandlung mit vergleichbaren Elektrofiltern, um die Staubemissionen in den Produktionshallen zu verringern
  - Lagerung der Rohstoffe in Gebäuden
  - geschlossene/innenliegende Förderbänder für den Transport der Rohstoffe
  - Einsatz von Gewebefiltersystemen in der Koksmühle, der Beladungsmischerei und den Veredlungseinrichtungen (in Gebäuden aufzustellen).
5. Begrenzung der Staubemissionen auf Werte unter 13 kg je Tonne 100 % SiC – siehe Abschnitte 7.9.3.1.

Anmerkung:

Der BVT-Wert wurde in Verbindung mit den norwegischen Messmethoden berichtet.

6. Schutz von Boden (und Grundwasser) durch Lagerung der Rohstoffe in Gebäuden, Einsatz von wenig Wasser in allen Arbeitsschritten und, wenn nötig, Einsatz von Maßnahmen zur Flüssigkeitsrückhaltung für die Böden der Kokslagerung, Koksmühle, Beladungsmischerei und der Ofenbereiche, soweit zweckmäßig (siehe Abschnitte 7.9.3.3 und 7.9.4.6).

### **Für die Herstellung von Siliziumcarbid basierend auf der Freiland-Ofenausstattung ist BVT:**

1. Auslegung, Instandhaltung und richtiger Betrieb der Siliziumcarbid-Anlage, um Rohstoffe und Energie zu sparen und die Auswirkungen der SiC-Herstellung auf die Umwelt zu verringern – siehe Abschnitte 7.9.2 und 7.9.3.



Gesundheit und Sicherheit der Beschäftigten sollen als ein wichtiges Ziel in die Erwägungen einbezogen werden.

2. Einsatz von 2,8 – 2,9 Tonnen Siliziumdioxid und Petrolkoks als Rohstoffe je Tonne 100 % SiC und 6,2 – 7,2 MWh Strom je Tonne 100 % SiC – siehe Abschnitte 7.9.2, 7.9.3.5 und 7.9.4.3.
3. Einbau einer Gassammeleinrichtung, zur Entfernung von Schwefel und Rückgewinnung der Energie aus dem Gas (siehe Abschnitte 7.9.4.2 und 7.9.4.3).
4. Minderung der SO<sub>2</sub>-Emissionen in die Luft auf 6,4 – 11 kg je Tonne 100 % SiC. In den Niederlanden wird dies durch Anwendung von Entschwefelungstechniken einschließlich einer katalytischen Umwandlung von COS und CS<sub>2</sub> zu H<sub>2</sub>S, gefolgt von der Oxidation von H<sub>2</sub>S zu elementarem Schwefel durch Gebrauch eines Eisenchelat-Verfahrens erreicht (siehe Abschnitte 7.9.3.1, 7.9.4.1 und 7.9.4.2).

Schwefelarmer Koks sollt eingesetzt werden, wenn 6,4 – 11 kg SO<sub>2</sub> je Tonne 100 % SiC nicht erreicht werden kann.

5. Energierückgewinnung von ca. 1 MWh Energie je Tonne hergestelltem SiC aus dem Prozessgas, indem eine Gasverbrennung und ein Stromerzeugungssystem verwendet werden (siehe Abschnitte 7.9.3.5 und 7.9.4.3).
6. Minderung der Staubbildung und –emission in die Luft durch Anwendung einer Kombination von prozessintegrierten Maßnahmen, End-of-Pipe- und Staubminderungstechniken (siehe Abschnitte 7.9.3.1 und 7.9.4.5), darin eingeschlossen:
  - Besprühen mit Wasser beim Abbau der Öfen (wenn diese Maßnahme genutzt wird, sollte ein geschlossener Ofensprühwasserkreislauf und eine Abwasserbehandlungsanlage eingesetzt werden)
  - Besprühung der Standortumgebung mit Wasser und einer mobilen Sprühanlage
  - tägliches Säubern der Standortwege
  - Lagerung der Rohstoffe in Gebäuden. Wenn Koks im Freien gelagert wird, sollte er mit Sprühwasser angefeuchtet werden
  - geschlossene/innenliegende Förderbänder für den Transport der Rohstoffe
  - geschlossene Systeme für die Koksmühle und die Beladungsmischerei
7. Begrenzung der Staubemissionen auf Werte unter 2,5 kg je Tonne 100 % SiC – siehe Abschnitte 7.9.3.1 und 7.9.4.5.

Anmerkung:

Der BVT-Wert wurde in Verbindung mit den niederländischen Messmethoden berichtet.

8. Schutz von Boden und Grundwasser (siehe Abschnitte 7.9.3.3 und 7.9.4.6) durch eine oder eine Kombination der folgenden Techniken:
  - Maßnahmen zur Flüssigkeitsrückhaltung für die Böden der Kokslagerung, Koksmühle und Beladungsmischerei
  - Maßnahmen zur Flüssigkeitsrückhaltung am Fuß des Ofenbereichs in Verbindung mit einem System zur Sammlung der Ofenabwässer und einem Grundwasserüberwachungssystem
  - flüssigkeitsdichte Böden in der Entschwefelungseinheit und in der Abwasserbehandlungseinheit
  - flüssigkeitsdichte Folienabdeckung am Grunde des Abwasserbeckens.

## 7.10 Zeolites

### 7.10.1 General information

#### 7.10.1.1 Introduction

Zeolites are natural or synthetic aluminosilicates (predominantly) of sodium, but also potassium, calcium, magnesium, and other cations with an open three-dimensional crystal structure, in which water molecules are held in cavities within the lattice. Synthetic zeolites are designed for their application. This is carried out thanks to the operating conditions needed to produce the basic sodium silico-aluminate and the finishing operations like ion exchange, precious metals inclusions, acid or thermal treatments, granulation, etc. [6, CEFIC, 2002]. Zeolites find applications in the detergent industry as a sequestering agent for calcium and magnesium, as adsorbers for gases and water (e.g. drying, purification, separation) – for this reason they are often called ‘molecular sieves’, and as a basis for catalysts used in oil refinery, the petrochemical industry and synthesis of intermediate organic products.

Zeolites gained industrial importance in the 1950s when synthetic zeolites became available on an industrial scale. Since then, the world consumption in the fields of ion exchange, adsorption and catalysis has grown continuously. In new zeolites, the aluminium and silicon of the classical zeolites are partly replaced by other elements [58, CEFIC ZEAD-ZEODET, 2004], [87, Ullmann's, 2001].

The consumption of zeolites in the main application sectors: adsorption, detergents, and catalysts determine their production capacity and production. Production volumes of zeolites in Europe in 2002 are given in Table 7.62 below.

Zeolites are chemically differentiated by the Si/Al ratio in their anionic framework. This varies between 1 (in zeolite A) and  $\infty$  in silicalite (an aluminum-free crystalline silica-modification).

Industrially, the most important synthetic zeolite is zeolite A, followed by zeolites X and Y with Si:Al ratios of 1.5:3. The acid resistance and thermal stability of zeolites increase as the Si/Al ratio increases [13, EIPPCB, 2000], [48, W. Buchner et al, 1989].

Due to its worldwide use as a detergent builder, Zeolite A – its chemical formula being:  $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$  – is produced in the greatest volume and is by far the most important single product of the large and rapidly growing molecular sieve family [13, EIPPCB, 2000].

Raw materials are a sodium silicate solution and a sodium aluminate solution, prepared by aluminium hydroxide dissolving in caustic soda. The reaction is usually operated in a stirred reactor where the zeolite gel is precipitated. This gel is further washed and filtered. The zeolite is either dried and shipped as a solid, or brought into suspension and sold as such, or shipped in both forms [6, CEFIC, 2002].

Many detergent manufacturers prefer zeolite slurry instead of a zeolite powder. Water and suspension stabiliser, which prevents rapid sedimentation, are in this case added to the filtered zeolite. Otherwise, the zeolite is spray-dried [13, EIPPCB, 2000].

Variations in the reaction conditions (ratio  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ , reaction temperature, residence time, stirring intensity, etc.) lead to other types of zeolites, e.g. zeolite Y or zeolite ZSM-5 used largely to produce catalysts (isomerisation, alkylation, etc.) [6, CEFIC, 2002].

Air emissions are an issue when dry zeolites are produced, and dust emissions in the vent streams from the dryer, and from further handling, have to be considered. Emissions to water are negligible: usually the mother liquor and wash-water are concentrated; the evaporated water is practically free of pollutant, while the remaining part containing the salts is recycled into the reactor. The generation of wastes is negligible [6, CEFIC, 2002].

### 7.10.1.2 Product identity

Zeolites are crystalline, hydrated aluminosilicates with a framework structure, composed of silica ( $\text{SiO}_2$ ) and alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) in various proportions plus metallic oxides. They are produced by hydrothermal treatment of a solid aluminosilicate or of a gel obtained by the reaction of sodium hydroxide, alumina hydrate and sodium silicate. The product obtained initially or a naturally occurring analog, may be partially ion-exchanged to introduce other cations. Specific zeolites are identified by notations indicating their crystal structure and their predominant cation, e.g. KA, CaX, NaY [58, CEFIC ZEAD-ZEODET, 2004].

### 7.10.1.3 Physical and chemical properties

#### 7.10.1.3.1 Physical properties

Most of the physico-chemical properties of zeolite are essentially determined by the aluminium content of their framework [58, CEFIC ZEAD-ZEODET, 2004] as given in Table 7.61.

Type	Formula	Pore Size (Å)	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (molar ratio)
Zeolite A	$\text{Na}_{12} \{ (\text{AlO}_2)_{12} (\text{SiO}_2)_{12} \} 27 \text{H}_2\text{O}$	4.1	2.0 – 2.5
Zeolite X	$\text{Na}_{86} \{ (\text{AlO}_2)_{86} (\text{SiO}_2)_{106} \} 264 \text{H}_2\text{O}$	7.4	2.0 – 3.0
Zeolite Y	$\text{Na}_{56} \{ (\text{AlO}_2)_{56} (\text{SiO}_2)_{136} \} 250 \text{H}_2\text{O}$	7.4	3.0 – 5.5
Zeolite L	$\text{K}_9 \{ (\text{AlO}_2)_9 (\text{SiO}_2)_{27} \} 22 \text{H}_2\text{O}$	7.1	6.0 – 10.0
Zeolite P	$\text{Na}_6 \{ (\text{AlO}_2)_6 (\text{SiO}_2)_6 \} 15 \text{H}_2\text{O}$	3.1 x 4.5 2.8 x 0.48	2.0 – 5.0
Mordenit	$\text{Na}_{8.7} \{ (\text{AlO}_2)_{8.7} (\text{SiO}_2)_{39.3} \} 24 \text{H}_2\text{O}$	6.7 x 7.0	8.0 – 10.0
ZSM 5	$\text{Na}_{0.3} \text{H}_{3.8} \{ (\text{AlO}_2)_{4.1} (\text{SiO}_2)_{91.9} \}$	5.4 x 5.5 5.1 x 5.5	30 – ∞
ZSM 11	$\text{Na}_{0.1} \text{H}_{1.7} \{ (\text{AlO}_2)_{1.8} (\text{SiO}_2)_{94.2} \}$	5.1 x 5.5 5.1 x 5.5	25 – ∞

**Table 7.61: Physical and chemical properties of different types of zeolites [58, CEFIC ZEAD-ZEODET, 2004]**

Synthetic zeolites containing alkali (sodium) metal are normally colourless crystalline powders. Colours occur if the zeolites contain transition metals by ion exchange or impurities. The primary particle of synthesised zeolites have an average size of 0.1 to 15  $\mu\text{m}$ . The single crystal often forms large aggregates. When heated, hydrated zeolites release water.

Many zeolites can be almost completely freed of adsorbed water without damaging the crystal structure. This activation is normally carried out at 400 to 700 °C. The free pore volumes are then available for the adsorption of guest molecules. In spite of their open structure, the zeolites have good thermal stability.

#### 7.10.1.3.2 Chemical properties

Strong acids decompose low silica zeolites such as zeolite A and zeolite Y by dissolving the aluminium atoms out of the framework with the consequent breakdown of the crystal structure. With an increasing  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ratio, the zeolite becomes less sensitive, but high silica zeolites are structurally stable even in strong acids. However, the ion-exchange capacity of zeolites decreases with an increasing  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ratio.

### 7.10.1.4 Production amounts

The main use of zeolites initially was adsorption, whereas detergent builders now represent the largest application quantitatively. In Western Europe, zeolites have replaced phosphates as detergent builders.

Production volumes for European CEFIC members in 2002, split to different types of zeolites, are given in Table 7.62.

Zeolite type	Production (tonnes per year)
A Zeolite	500000
Y Zeolite	75000
X Zeolite	Not published
Specialities	Not published

**Table 7.62: Zeolites production volumes in 2002 for European CEFIC members [58, CEFIC ZEAD-ZEODET, 2004]**

### 7.10.1.5 Product applications

Zeolites can be used for a large number of different applications. The uses can be grouped into:

- ion exchange
- adsorption
- catalysis
- other applications.

#### 7.10.1.5.1 Ion exchange

The largest production quantities of synthetic zeolites (A zeolites) are used as ion exchange in detergents. The function of zeolite A, as the detergent builder, is to exchange  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  ions from the washing water with  $\text{Na}^+$  ions from the zeolite to avoid precipitation of primary calcium salts. In addition, the zeolite adsorbs metal ions and, therefore, supports the bleaching effect of the detergent composition.

#### 7.10.1.5.2 Adsorption

Zeolites are important adsorbents with a wide range of use. Besides the highest adsorption capacity, zeolites also show great selectivity, which is an important part of the zeolite design and production process. In general, adsorption technology is split into the so-called static and dynamic applications.

Examples for the static applications are:

- insulating glass
- coolant cycles
- non-cellular polyurethane systems.

Examples for the dynamic applications are:

- dynamic water adsorption processes including drying of natural gas, cracked gas, organic solvents and air
- purification of air and gases (A and X zeolites)
- separation of substances.

### 7.10.1.5.3 Catalysis

Zeolite catalysts are used in different fields of technology: oil-refining (FCC process/hydro cracking), petrochemistry and synthesis of organic intermediates, environmental protection.

### 7.10.1.5.4 Other applications

- carrier or reservoirs for reactive substances
- anti-cracking agent
- anti-caking agent in food
- additive to plastics
- additive to cosmetics.

## 7.10.2 Applied processes and techniques

The production processes for zeolites can be divided into the following operations:

- raw material storage
- synthesis
- washing solid, liquid filtration
- stabilisation
- granulation
- drying and activation
- storage.

### 7.10.2.1 Raw materials

Raw materials for the production of synthetic zeolites are aqueous alkali metal silicate solutions (e.g. water glass) and aluminate (e.g. sodium aluminate) or aluminium hydroxide and sodium hydroxide solution. Syntheses with other raw materials are also undertaken but these are of minor importance.

#### 7.10.2.1.1 Water glass

Water glass ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot n \text{SiO}_2$ , where  $n = 2$  to  $4$ ) is an aqueous sodium silicate solution. For more detailed information refer to Section 7.8 and to [58, CEFIC ZEAD-ZEODET, 2004].

#### 7.10.2.1.2 Sodium aluminate

Sodium aluminate ( $\text{AlNaO}_2$ ) is available as a solid or as an aqueous solution. In some cases, sodium aluminate is produced on site using sodium hydroxide solution and aluminium hydroxide.

Sodium aluminate solution is corrosive and causes burns. Its handling requires personal protection equipment such as eye and hand protection and respiratory protection if aerosols or vapours are generated [58, CEFIC ZEAD-ZEODET, 2004].

#### 7.10.2.1.3 Sodium hydroxide solution

Sodium hydroxide solution ( $\text{NaOH}$ ) is available as a solid or as an aqueous solution. It is corrosive and causes severe burns. Its handling requires personal protection equipment equal to that described in Section 7.10.2.1.2 above. Refer also to the BREF on Chlor-Alkali Manufacturing Industry.

### 7.10.2.1.4 Aluminium hydroxide

Aluminium hydroxide  $\{\text{Al}(\text{OH})_3\}$  is a solid substance. It is classified as non-hazardous, although normal precautionary measures for the handling of fine particulate material have to be taken.

### 7.10.2.1.5 Raw materials storage

The liquid raw materials are normally stored in closed steel tanks. Due to the reaction of water glass with sodium aluminate or sodium hydroxide and metals or metal compounds, technical rules (e.g. the rules of the German DECHEMA e.V.) are applied.

## 7.10.2.2 Production process – synthetic zeolites

The synthesis of a single-phase microcrystalline zeolite powder is normally not the final stage of the production process. Other properties are also important. For many applications, the as-synthesised zeolite must be chemically or physically modified by processes such as ion exchange, de-alumination or acid treatment. Finally, for many applications in adsorption or catalysis, shaped products are required which usually contain binders. The manufacturing of zeolites includes more than the actual synthesis which is not a uniformed process but a very individual one, depending on the type and application of the zeolites and consists of a well defined series of individual steps aimed at providing a specific spectrum of tailored processes.

### 7.10.2.2.1 Production of synthetic zeolite A

Two processes are used for the commercial production of detergent zeolites:

- the aluminosilicate hydrogel route
- crystallisation of calcined kaolin clay (of minor importance).

The hydrogel route using sodium aluminate and sodium silicate (water glass) has the greatest importance. In the zeolite production process, sodium silicate and sodium aluminate solution are mixed together resulting in the formation of amorphous sodium aluminosilicate. This material is hydrothermally crystallised to yield zeolite A, and is then further processed either to a slurry or dry powder [58, CEFIC ZEAD-ZEODET, 2004].

A flow diagram of the zeolite A production process is given in Figure 7.34.

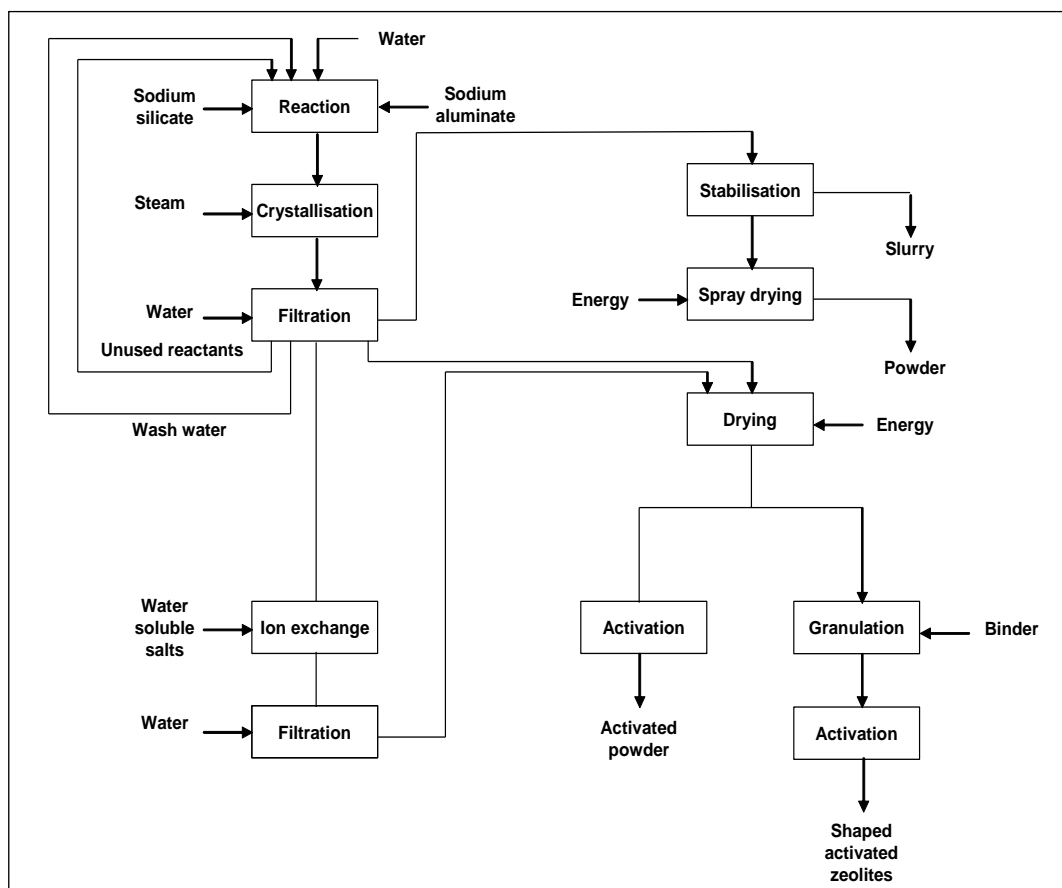


Figure 7.34: Flow diagram of the zeolite A production process [58, CEFIC ZEAD-ZEODET, 2004]

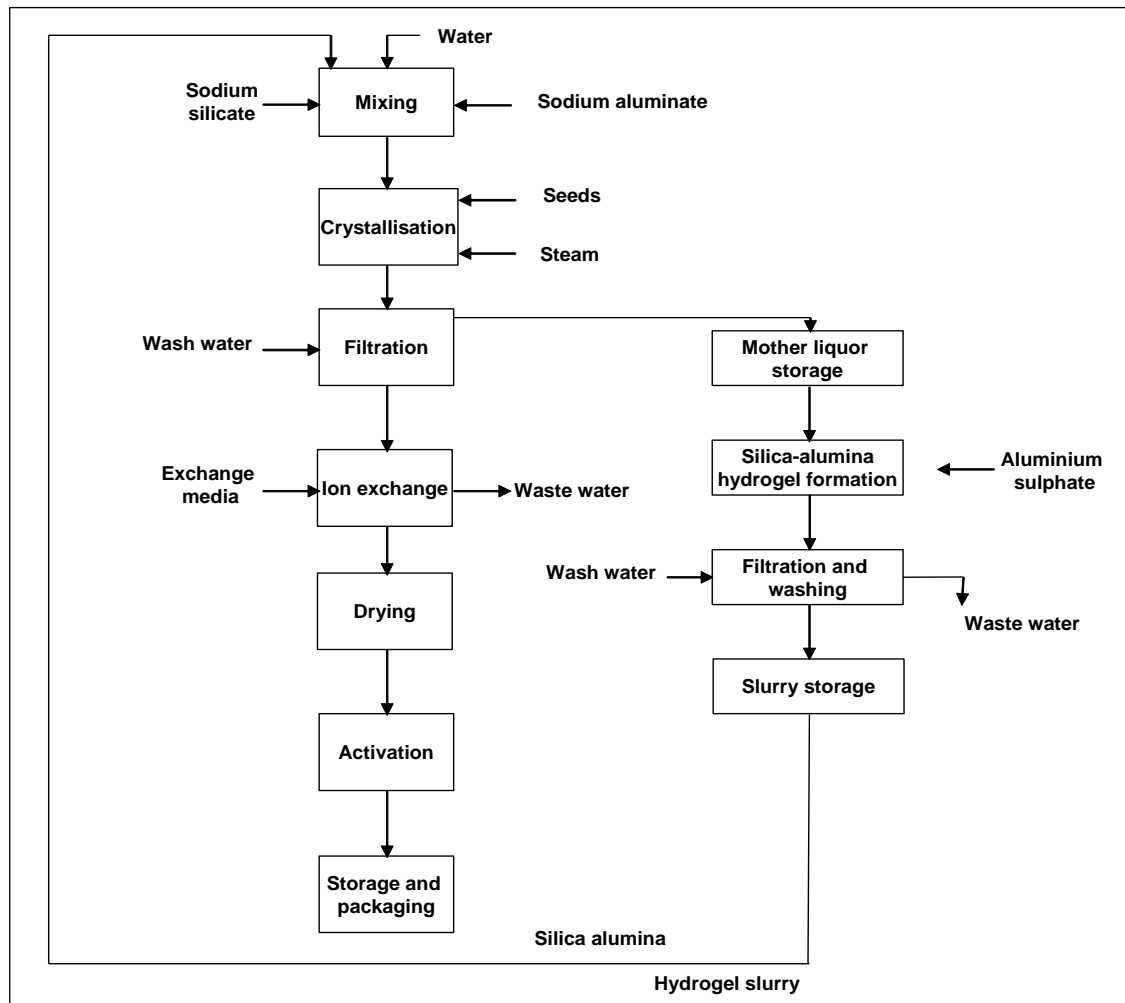
After being processed either by stabilisation and/or spray drying, zeolite A is used as a detergent builder. Additional process steps: drying and activation or drying, granulation and activation, enable the modification of the pore structure of zeolite A, by using different salts to exchange sodium with, e.g. potassium, calcium, lithium, and others. The zeolite is filtered, washed and dried. Depending on its use, the zeolite is shaped by using binders, e.g. natural clay, water glass, etc. or is directly activated as a powder. Typical use of such products is for the application of adsorption.

#### 7.10.2.2.2 Production of synthetic zeolite Y

The commercially available Y zeolites have an  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ratio 5.0 – 5.6. In principle, materials with a higher  $\text{SiO}_2$  content can be produced by direct synthesis. Zeolite Y is used as the basis for the zeolite components of fluid cracking and hydrocracking catalysts.

The raw materials: sodium silicate (water glass) and sodium aluminate, plus a seeding are mixed together. Crystallisation is carried out at temperatures of 85 to 100 °C. The time needed for a well crystallised zeolite Y can amount to 12 – 48 h. In some cases vigorous stirring can lead to the formation of foreign phases. In addition, if the duration of heating is too long, it may cause the formation of the more stable zeolite P [58, CEFIC ZEAD-ZEODET, 2004].

A flow diagram of the zeolite Y production process is given in Figure 7.35.



**Figure 7.35: Flow diagram of the zeolite Y production process**  
[58, CEFIC ZEAD-ZEODET, 2004]

The ion exchange process must be applied to remove/reduce the sodium content of the zeolite, as the excessive sodium content may harm the performance of the catalyst based on zeolite Y.

#### 7.10.2.2.3 Production processes of other synthetic zeolite forms

The production process of zeolite P is quite similar to that of zeolite Y, while the production process of zeolite X is comparable to that of zeolite A.

Other production processes are of minor industrial importance. One of the examples of such a process is the synthesis of zeolite ZSM 5, which differs from that of zeolite A or zeolite Y, mainly insofar as it is carried out in pressure vessels at 120 to 180 °C. Zeolite ZSM 5 can be crystallised with or without template compounds. The crystal suspension obtained is treated as described for the zeolite A or Y process. If organic template compounds are used, it must be calcined out from the ZSM 5 pores.

In addition to the zeolite ZSM 5, the following zeolites are produced with organic templates: ZSM 11, Offretit, ZK 5,  $\Omega$ , Losod,  $\beta$ , ZSM 34, ZSM 39, FU-1 and Theta-1.



### 7.10.3 Present consumption and emission levels

#### 7.10.3.1 Consumption of raw materials and water

The two main raw materials along with water (for the washing and optional ion-exchange process) are used in the production of synthetic zeolites. These are sodium aluminate and water glass, other various water-soluble salts and binders being of less importance.

The consumption of raw materials and water in the production of zeolites is given in Table 7.63.

	Raw materials used	Consumption t/t zeolite
Zeolite A	Water glass	0.636 (*1)
	Aluminum hydroxide	0.606 (*1)
	Water	19.1
Zeolite P	Water glass	No information
	Sodium aluminate	No information
	Water	No information
Zeolite X	Water glass	No information
	Sodium aluminate	No information
	Water	No information
Zeolite Y	Sodium aluminate	0.480(*1)
	Water glass	0.615(*1)
	Water	<20
*1 – anhydrous form		

**Table 7.63: Raw materials demand for the production of synthetic zeolites**  
[58, CEFIC ZEAD-ZEODET, 2004]

#### 7.10.3.2 Consumption of energy

The major energy demand results from the drying of zeolites, followed by the (direct) heating during the crystallisation and by the (optional) activation process.

Depending on the technology used for drying and activation (direct natural gas-fired dryers, indirect dryers using hot air), the required energy inputs are provided either by firing processes or by heat exchange using high pressure steam.

The consumption of energy in the production of zeolites is given in Table 7.64.

Energy consumption	GJ/t zeolites
Detergent zeolites A	11.2 to 26.7 <sup>(1)</sup>
Specialities	5.5 to 15.0 <sup>(2)</sup>
1. range is valid for the zeolite slurry and zeolite powder	
2. depending on the type and modification of the zeolite	

**Table 7.64: Energy consumption in zeolites production**  
[58, CEFIC ZEAD-ZEODET, 2004]

#### 7.10.3.3 Emission levels

##### 7.10.3.3.1 Emission to air

Dust emissions mainly occur during the drying and activation process, but also during the handling of the powders, including natural binders. Emission volumes and the amount of particulates released to the environment are dependent upon the drying and activation technology used. Direct drying and activation processes with natural gas firing, cause additional emission of CO<sub>2</sub>, CO, NO<sub>x</sub> and, in the case of other combustibles (e.g. oil or coal), also SO<sub>2</sub>.

Releases of dust particulates during the production of zeolites are given in Table 7.65.

Particle emission	kg/t zeolites
Zeolite A powders	~ 0.8
Specialties	~ 1.5

**Table 7.65: Releases of dust particulates during the production of zeolites**  
[58, CEFIC ZEAD-ZEODET, 2004]

#### 7.10.3.3.2 Emissions to water

The zeolites produced need to be washed to remove soluble salts and used reactants. The waste water from this process is normally recycled or, after passing through waste water treatment plants, discharged to natural watercourses (rivers, sea).

The amounts of waste water generated during the production of zeolites are given in Table 7.66.

Waste water generation	m <sup>3</sup> /t zeolites
Average	17.7
Lowest	3.6
Highest	28.2

**Table 7.66: Waste water generation during the production of zeolites**  
[58, CEFIC ZEAD-ZEODET, 2004]

#### 7.10.3.3.3 Emission to water from the ion exchange process

In the production of zeolite adsorbents, the most important techniques for increasing or decreasing the apparent pore diameters are those involving ion exchange. Zeolite A pore diameters are modified by the exchange of sodium ions with calcium or potassium ions. Catalytic zeolite Y also needs to be modified by ion exchange. Therefore, apart from the typical emission to water during the production process of synthetic zeolite A or Y, the change of pH and temperature and the emission of solids and salts from the associated ion exchange process should also be taken into consideration.

In most cases, mother liquids are recycled for economic reasons. The use of template compounds in the production of speciality zeolites presents greater problems. The organic compounds are difficult to destroy by oxidation in the mother liquid. Therefore, a two-step programme has been considered. The first step is to minimise the amount of the compounds in the synthesis, and special waste water treatment is required for the second step.

#### 7.10.3.3.4 Solid wastes

Due to the efficient processes employed for the production of zeolite, only very small amounts of solid wastes are generated. Hazardous waste generation is not considered relevant for the production of zeolites and related processes. The recycling of process wastes is carried out where practicable. Recycling of raw materials, water and energy are an integrated part of the zeolite production process and is carried out to reduce both environmental impact and production costs.

#### 7.10.3.4 Other environmental aspects

##### Product recycling

Zeolite products are used as an ingredient for many types of products and preparations. The recovery of zeolites for direct recycling is, therefore, not a viable option.

**Accidental pollution**

When chemicals are handled there is always a risk of accidental pollution. Zeolite products, however, are of very low risk and in most cases are classified as non-hazardous to humans and to the environment. In Germany, non-activated zeolites are classified as a danger to water – class 1. Although there are no concerns about the finished products, there are risks associated with the handling of the raw materials. However, these risks are well-known and all companies take appropriate measures to safeguard the handling of these materials.

**7.10.4 Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind**

**Einleitung: Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind – s. Abschnitt 7.1.4**

Die Produktion von Zeolith wird unterteilt in Batch-Betrieb und kontinuierliche Betriebseinheiten. Für die einzelnen Produktionsschritte werden am Markt erhältliche Anlagenteile verwendet. In einigen Fällen wurde die Ausrüstung angepasst, um die Produktionseffizienz zu steigern und höhere Qualitätsanforderungen zu erfüllen.

Die Herstellung der synthetischen Zeolithe kann in zwei unterschiedliche Abschnitte unterteilt werden, die zudem durch unterschiedliche Umweltbelastungen gekennzeichnet sind:

- Nassverfahren – (verursacht Abwasser und damit einhergehend Emissionen in das Wasser)
- Trockenverfahren – (verursacht Staub und Verbrennungsprodukte und damit einhergehend Emissionen in die Luft).

**7.10.4.1 Nassverfahren bei der Herstellung synthetischer Zeolithe**Beschreibung

Das Nassverfahren ist im Wesentlichen die Destabilisierung einer wässrigen Natriumsilikat-Lösung durch Addition von Natriumaluminat, um ein synthetisches Zeolith zu erzeugen. Abhängig von dem Verhältnis der Rohstoffe, dem pH-Wert, Temperatur, Zeit und Konzentration der Reagenzien ist das Folgeprodukt ein Zeolith vom Strukturtyp A, P, X oder Y.

Die hauptsächlichen Umweltbelastungen aus der Nassphase gehen von der Mutterlauge, dem Washwasser oder den Filtraten aus, die sich im Reaktions- und im Ionenaustauschschritt bilden. Die nachfolgend genannten Auswirkungen auf die Umwelt sind möglich:

- In Wasser gelöste Aluminiumverbindungen
- pH-Veränderungen
- suspendierte Feststoffe (einschließlich Kolloid-Kieselerde)
- Temperatur-Veränderungen
- Salze aus dem Ionenaustausch-Prozess.

Der Wasserverbrauch und die Menge an daraus erzeugtem Abwasser ist in einem beträchtlichen Umfang von den geforderten Produkteigenschaften bestimmt – siehe Abbildung 7.34 und Abbildung 7.35.

Vor der Trocknung wird die Zeolithaufschlämmung durch Filterung aufkonzentriert. Wäsche und Schlammkonzentrierung werden häufig in derselben Prozesseinheit durchgeführt; üblicherweise in Filterpressen, Trommel-/Scheiben- oder Bandfiltern. Alle Washwässer (diese enthalten Aluminiumverbindungen und Kolloid-Kieselerde) werden in Fließgewässer oder ins Meer eingeleitet.

Im Falle des Ionenaustausch-Prozesses ist, in Abhängigkeit des in den Zeolith einzubauenden Ions, ein besonderer Abwasservorbehandlungsschritt notwendig, um störende Ionen zu entfernen.

### Erzielte Umweltvorteile

Üblicherweise wird ein zweistufiges Programm verwendet. Im ersten Schritt werden die Verbindungen in der Herstellung der Zeolithe A (Recycling) minimiert. Im zweiten Schritt wird in Abhängigkeit des in den Zeolith einzubauenden Ions eine besondere Abwasservorbehandlung für den Ionenaustausch-Prozess in Betracht gezogen werden (Entfernung organischer Verbindungen und störender Ionen).

### Medienübergreifende Effekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

### Betriebsdaten

Die Zeolithprodukte müssen gewaschen werden, um lösliche Salze und eingesetzte Reagenzien zu entfernen. Das Abwasser aus diesem Prozess wird üblicherweise rückgeführt oder nach einer Abwasserbehandlung in ein natürliches Gewässer eingeleitet (Fluss, Meer). Die Menge der bei der Produktion von Zeolithen gebildeten Abwasser ist in Tabelle 7.66 aufgeführt. Außer den bei der Herstellung der synthetischen Zeolithe A oder Y typischen Emissionen in das Wasser müssen pH-Wert- und Temperaturänderungen sowie die Emission von Feststoffen und Salzen aus dem angegliederten Ionenaustausch-Prozess in Betracht gezogen werden.

### Anwendbarkeit

In unterschiedlichem Ausmaß ist diese Technik in den Anlagen anwendbar, die verschiedene Zeolithtypen einschließlich der Zeolithe A und Y herstellen und den Ionenaustausch-Prozess ausführen.

### Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

### Anlass für die Umsetzung

Der Schutz der Umwelt.

### Beispielanlagen

Es wurden keine Daten übermittelt.

### Referenzliteratur

[58, CEFIC ZEAD-ZEODET, 2004], [87, Ullmann's, 2001], [13, EIPPCB, 2000], [48, W. Buchner et al, 1989], [6, CEFIC, 2002].

## **7.10.4.2 Trockenverfahren bei der Herstellung synthetischer Zeolithe**

Der wässrige Filterkuchen aus dem Nassverfahren, der die Zeolithprodukte enthält, wird entweder als Aufschlammung stabilisiert und verkauft, als solche verwendet oder getrocknet. Spezialzeolithe werden auch in getrennten trockenen Arbeitsgängen gemahlen oder granuliert, aktiviert und verpackt.

Mühlen und Granulierer für Spezialitäten werden verwendet, um geformte Erzeugnisse (Perlen) von Zeolithen für den Einsatz in unterschiedlichsten hochspezialisierten Anwendungen herzustellen. Für die Granuliertvorgänge werden Binder wie z. B. natürlicher Lehm oder Wasserglas eingesetzt (siehe Abbildung 7.34).

Staubemissionen entstehen hauptsächlich sowohl bei den Trocknungs- und Aktivierungsstufen als auch bei der Verarbeitung des Pulvers und der natürlichen Binder. Einspeisung und Ausstoß der Mühlen und Granulierer erfolgt mit pneumatischen Systemen, die mit Schlauchfiltern zur Produktrückgewinnung und Staubabtrennung ausgestattet sind. Die konfektionierten Pulver und Perlen werden üblicherweise, je nach Kundenbedürfnissen, maschinell oder manuell in Papier- oder Kunststoffsäcke, Big Bags oder Silocontainer abgefüllt.

### Erzielte Umweltvorteile

Minderung der Staubemissionen in die Umgebungsluft aus der Trocknung und Aktivierung.

Medienübergreifende Effekte

Bei der direkten erdgasbefeuerten Trocknung und Aktivierung entstehen Emissionen von CO<sub>2</sub>, CO, NO<sub>x</sub> sowie bei Einsatz anderer Brennstoffe (z. B. Öl oder Kohle) auch SO<sub>2</sub>-Emissionen. Techniken zur Minderung der Emissionen aus der Verbrennung werden nicht eingesetzt.

Betriebsdaten

Emissionsvolumen und -menge der Partikel, die in die Umwelt abgegeben werden, sind abhängig vom eingesetzten Trocknungs- und Aktivierungsverfahren – siehe Tabelle 7.65. Für Informationen zum Energieverbrauch in der Herstellung von Zeolithen – siehe Tabelle 7.64.

Anwendbarkeit

In unterschiedlichem Ausmaß ist diese Technik in Anlagen anwendbar, die verschiedene Zeolithtypen einschließlich der Zeolithe A und Y herstellen.

Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

Anlass für die Umsetzung

Der Schutz der Umwelt.

Beispielanlagen

Es wurden keine Daten übermittelt.

Referenzliteratur

[58, CEFIC ZEAD-ZEODET, 2004], [87, Ullmann's, 2001], [13, EIPPCB, 2000], [48, W. Buchner et al, 1989], [6, CEFIC, 2002].

### 7.10.5 Beste verfügbare Techniken für die Herstellung von Zeolithen

Für allgemeine Informationen zum Verständnis eines BVT-Abschnittes und seines Inhaltes siehe Abschnitt 7.1.5.

Zwei Hauptgruppen von Zeolithen werden derzeit in der EU hergestellt, synthetisches Zeolith A und synthetisches Zeolith Y. Bei beiden Produktionsverfahren werden ähnliche Verfahrensschritte verwendet (Reaktion von Natriumsilikat mit Natriumaluminat zu Natriumalumosilikat, Kristallisation zur Bildung der Zeolithe, Filtrierung, Ionenaustausch, Zeolithtrocknung und –aktivierung sowie Aufarbeitung und Rezirkulation der Mutterlaugen).

In Hinblick auf die Umweltbelastung durch die Herstellung von Zeolithen kann jedoch das Nassverfahren (Emissionen in das Wasser) und das Trockenverfahren (Emissionen in die Luft) voneinander abgegrenzt werden. Die jeweiligen BVT-Schlussfolgerungen sind nachfolgend dargestellt.

#### **Für das zur Herstellung von Zeolithen angewandte Nassverfahren ist BVT:**

1. Optimierung der zur Entfernung der löslichen Salze und Reagenzien benötigten Waschwässer auf 4 – 28 m<sup>3</sup> je Tonne an hergestellten Zeolithen – siehe Abschnitte 7.10.3.3.2, 7.10.3.3.3 und 7.10.4.1. Dabei ist zu beachten, dass:
  - einerseits die geforderten Produkteigenschaften im Gegensatz zum zulässigen Maß der Wiederverwendung von Mutterlaugen aus der Filtration und Reaktionsstufe
  - andererseits der Gehalt an Aluminiumverbindungen und suspendierten Feststoffen (einschließlich Kolloid-Kieselerde) im Abwasser, das in die aquatische Umwelt eingeleitet wird (der erste Schritt einer Abwasserbehandlung bei der Herstellung synthetischer Zeolithe).

2. Entfernung organischer Verbindungen (in der Mutterlauge durch Oxidation nur schwer zu zerstören) und Salze (abhängig von den Ionen, die in die Zeolithe eingebaut werden) aus den beim Ionenaustausch anfallenden Filtraten und Abwässern. Dazu muss bei der Herstellung synthetischer Zeolithe als zweiter Schritt der Abwasserbehandlung ein besonderes Abwasservorbehandlungssystem eingesetzt werden (siehe Abschnitte 7.10.3.3.3 und 7.10.4.1).

### **Für das zur Herstellung von Zeolithen angewandte Trockenverfahren ist BVT:**

1. Minderung der Staubemissionen in die Luft auf unter 0,8 kg je Tonne hergestellter Zeolithe (und unter 1,5 kg je Tonne hergestellter Spezialzeolithe) durch Einsatz geeigneter pneumatischer Systeme, die mit Schlauchfiltern zur Staubabtrennung und Produktrückgewinnung aus der Zeolithtrocknung und –aktivierung sowie der endgültigen Produktverarbeitung und –konfektionierung ausgestattet sind – siehe Abschnitte 7.10.3.3.1 und 7.10.4.2.
2. Einhaltung des Energieverbrauches bei der Herstellung von synthetischen Zeolithen von 11 – 27 GJ je Tonne Endprodukt (der niedere Wert für Zeolithschlämme und der obere Wert für getrocknetes Zeolithpulver) – siehe Abschnitte 7.10.3.2 und 7.10.4.2.
3. Einhaltung des Energieeinsatzes von 5,5 – 15 GJ je Tonne Spezialendprodukt, abhängig vom Typ und der geforderten Modifikation der Zeolithe zur Herstellung von Spezialzeolithen (verbunden mit getrennten trockenen Arbeitsschritten: Mahlen, Granulieren, Aktivieren, Verpacken), – siehe Abschnitte 7.10.3.2 und 7.10.4.2.

## 7.11 Calcium chloride

### 7.11.1 General information

#### 7.11.1.1 Introduction

Calcium chloride is an inorganic salt and is one of the few soluble calcium compounds. It is produced on an industrial scale as a commodity product, with its down stream uses being geared to its chemical and physical properties.

Chemically, it provides a valuable source of calcium ions ( $\text{Ca}^{2+}$ ) generally used as a source of calcium in 'end-products' or as a means of precipitating various cations or covalent 'salts' as a route to purification or extraction of particular compounds. Examples include the controlled addition of calcium ions for the artificial hardening of water for the brewing industry, the removal of unwanted carbonate or sulphate ions from solution and the precipitation of alginates from seaweed extraction [95, CEFIC-Brunner Mond, 2004].

Calcium chloride is produced in large quantities as a by-product from different chemical processes, e.g. in the Solvay ammonia soda process, the production of magnesium salts from magnesium chloride brine and from the neutralisation of hydrogen chloride.

All use naturally occurring calcium compounds as the source of calcium ions, e.g. limestone or chalk ( $\text{CaCO}_3$ ), dolomite ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ), etc. In the majority of cases, this represents a valorisation of a waste stream which otherwise has to be disposed of to the natural environment.

However, of the total amount of calcium chloride generated only a small quantity is worked up to pure calcium chloride. As an example [48, W. Buchner et al, 1989], the 1985 US production of calcium chloride was 725 kt (as the dihydrate) and the majority (>80 %) was from natural sources (brines, minerals). There are no known natural calcium chloride brines within the EU-25.

#### 7.11.1.2 $\text{CaCl}_2$ applications

Calcium chloride exhibits a number of key physico-chemical attributes giving it a wide range of applications used in both solution and solid forms.

The following list shows the major applications of calcium chloride, although more exhaustive lists can be found in the literature [79, BIPROK WAS, 1985-1995], [95, CEFIC-Brunner Mond, 2004], [48, W. Buchner et al, 1989]:

- as a dust binder for road consolidation and in mines
- as a defrosting and antifreeze agent, e.g. road de-icing, and cooling brines in refrigeration
- as 'heavy brines' used in oil and gas exploration drilling and work-over fluids
- as a dehydration or drying agent, e.g. drying of moist air in houses
- for soil stabilisation
- as a source of calcium ion in the chemical, water purification and animal feed industries
- several other applications in the mining, chemical, food, and metallurgical industries.

The following list shows the EU-25 range of applications for  $\text{CaCl}_2$  provided by the EU producers (2005 data) [114, CEFIC, 2005]:

- dust binder: 35 %
- road de-icing agent: 25 %
- technical purposes: 25 %
- crude oil production: 15 %

### 7.11.1.3 World calcium chloride market and production potential

Information regarding the total world position on supply and demand for calcium chloride is sketchy and, therefore, potentially inaccurate. The best estimate of the total world market for calcium chloride is about 2.5 million tonnes per year [114, CEFIC, 2005]. Table 7.67 gives an approximation of the split of production between geographic regions and sources of the product.

Production capacity kt per year (as 100 % CaCl <sub>2</sub> )	EU-25	Rest of Europe	North America	Latin America	Asia	Other regions	Total
Solvay ammonia soda	145	400					
Magnesium oxide	50						
Reaction with HCl	135						
Natural brines?	nil						
<b>Total</b>	<b>330</b>	<b>400</b>	<b>1300</b>	<b>40</b>	<b>500</b>	<b>?</b>	<b>2570</b>

**Table 7.67: World calcium chloride market – split by geographic location and production route** [95, CEFIC-Brunner Mond, 2004], [114, CEFIC, 2005]

In turn, the calcium chloride European market by grades produced is given in Table 7.68:

Production capacity kt per year (as 100 % CaCl <sub>2</sub> )	EU-25
Liquors	154
Hydrated solids	153
Anhydrous solids	22
<b>Total</b>	<b>329</b>
Note: Products are differentiated by various quality aspects such as solution concentration, purity, etc. according to their end uses.	

**Table 7.68: Calcium chloride European market by grades produced** [95, CEFIC-Brunner Mond, 2004], [114, CEFIC, 2005]

### 7.11.1.4 CaCl<sub>2</sub> product grades

Calcium chloride as a marketed product is manufactured in a number of different forms depending upon the individual manufacturing process and end-user requirements. Primarily, the product is sold as an aqueous solution of 30 to 41 % CaCl<sub>2</sub>, or as hydrated or anhydrous solid. The production process may require the solution to be concentrated to 41 % CaCl<sub>2</sub> but, since at this concentration the solution can start to crystallise at ambient temperatures, it may be diluted to avoid this risk.

The major CaCl<sub>2</sub> product grades are listed in Table 7.69:

Name	CAS Number	Molecular formula	Molecular weight (g/mol)	CaCl <sub>2</sub> content of common market products (%-wt)
Calcium chloride (anhydrous)	10043-52-4	CaCl <sub>2</sub>	111	>97
Calcium chloride monohydrate	22691-02-7	CaCl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	129	~ 85
Calcium chloride dihydrate	10035-04-8	CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	147	73 – 81
Calcium chloride tetrahydrate	25094-02-4	CaCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	183	58 – 62
Calcium chloride hexahydrate	7774-34-7	CaCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	219	~ 50
Calcium chloride solutions	(10043-52-4)	aq. solutions	111	30 – 41

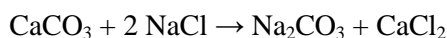
**Table 7.69: Calcium chloride product grades** [95, CEFIC-Brunner Mond, 2004], [114, CEFIC, 2005]



## 7.11.2 Applied production processes

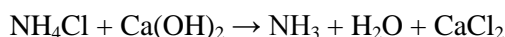
### 7.11.2.1 Co-product of soda ash manufacture

The Solvay ammonia soda process is covered by the global equation:



The detailed process chemistry of this procedure is covered in Chapter 2 of this document.

High purity limestone is decomposed to produce calcium oxide and carbon dioxide, the  $\text{CO}_2$  being used to carbonate ammoniated brine to precipitate sodium bicarbonate. The bicarbonate is filtered and decomposed by heating to produce sodium carbonate (soda ash) and the liberated  $\text{CO}_2$  is returned to the carbonation stage. However, the filtrate is predominantly ammonium chloride solution and is sent for ammonia recovery. The calcium oxide from the lime-kilns is normally hydrated to 'a milk of lime' slurry (calcium hydroxide) and this reacts with the ammonium chloride rich filtrate to liberate ammonia which is then steam distilled. This leaves behind a calcium chloride solution containing suspended inert material derived from impurities in the limestone, brine and coke ash and some insoluble reaction products obtained during the distillation phase [95, CEFIC-Brunner Mond, 2004]. The overall distillation reaction is:



The liquid stream from the distillers, after the removal of solid matter, is the source material for calcium chloride production, in which a number of purification and concentration steps is used.

#### 7.11.2.1.1 $\text{CaCl}_2$ liquor production from soda ash manufacture

The normal procedures are to maximise the initial strength of the calcium chloride solution by avoiding, as much as possible, any dilution in the earlier stages. Also, to maximise energy efficiency evaporation, technology may include the use of recovered low grade heat from other processes and the use of multi-effect evaporation at a reduced pressure. It is normal in a first stage to evaporate the solution from 10 – 12 %  $\text{CaCl}_2$  up to about 41 %. This renders any residual sodium chloride virtually insoluble and also allows for the precipitation of other insoluble calcium salts such as sulphates, carbonates and basic carbonates. These salts are removed by filtration or centrifuging and are returned to the main effluent treatment plant of the soda ash production unit for appropriate disposal. Customers generally require 35 %  $\text{CaCl}_2$  liquors to avoid crystallisation problems, so it is usual to dilute the 41 % liquor back to about 35 % for liquor sales [114, CEFIC, 2005].

#### 7.11.2.1.2 Solid $\text{CaCl}_2$ product from soda ash co-production

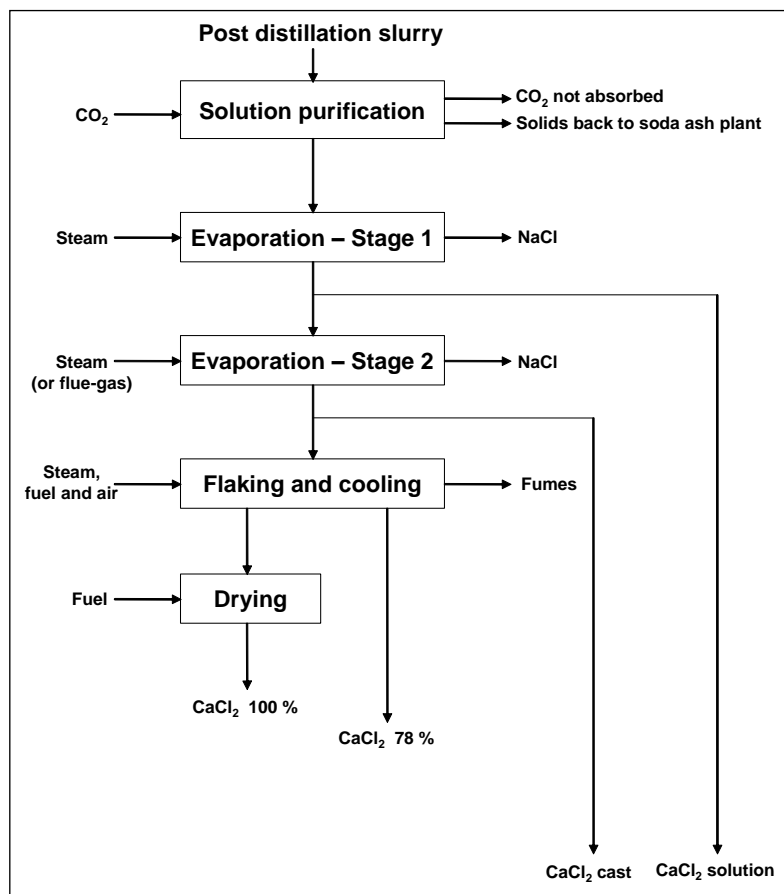
Alternatively, the 41 % liquor may be further evaporated to produce a range of solid products e.g. 77 % and 100 %  $\text{CaCl}_2$  (see Table 7.68 and Table 7.69).

The final evaporation of the solution to the concentration of 70 – 72 wt-%  $\text{CaCl}_2$  takes place in the second stage steam or flue-gas heated evaporator. The concentrated solution is then sent to a flaking machine, where  $\text{CaCl}_2$  flakes are obtained. These then pass to a rotary drum dryer in which calcium chloride flakes are dried by combustion gases generated by burning natural gas. The product is then cooled in a rotary drum cooler, bagged, palletised and sent to storage [79, BIPROK WAS, 1985-1995].

The final calcium chloride product ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) in the form of flakes with a sieved size of 3 – 4 mm has a bulk density of 0.8 – 0.9  $\text{t/m}^3$ . Its chemical composition (wt-%) is as follows:

- $\text{CaCl}_2$  76 – 78
- residual Na 0.8 – 1.2
- insolubles in water 0.1 – 0.2.

A simplified process flow diagram of the production of various  $\text{CaCl}_2$  grades (solution, flakes, cast  $\text{CaCl}_2$ ) from soda ash derived calcium chloride is given in Figure 7.36 below. Refer also to Chapter 1, Figure 1.15.



**Figure 7.36: Process flow diagram of the production of various  $\text{CaCl}_2$  grades** [79, BIPROK WAS, 1985-1995], [114, CEFIC, 2005]

The location of a calcium chloride plant is conditioned by the availability of raw materials and technological interconnections, so it may be placed on the site of a soda ash plant.

#### 7.11.2.1.3 Market limitation of $\text{CaCl}_2$ co-produced with soda ash production

The soda ash process produces approximately 1 tonne of  $\text{CaCl}_2$  for every tonne of soda ash made. There are limited  $\text{CO}_2$  emissions from this route since the carbon dioxide produced in lime burning is process gas for soda ash manufacture (refer to Chapter 2). Given the EU-25 production of soda ash by the ammonia soda process of 7.7 million tonnes per year, a similar amount of calcium chloride could theoretically be available via this route [95, CEFIC-Brunner Mond, 2004]. However, the demand for all grades of calcium chloride within the EU-25 is only about 330 kt per year of which only about half is made via the soda ash route.

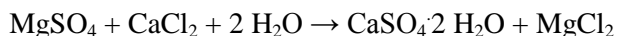
There are only four plants that produce saleable calcium chloride in Europe in association with soda ash manufacture, two of these only produce liquor grades.

### 7.11.2.2 Co-product of magnesium salts production

Calcium chloride is a co-product of magnesia (MgO) production from the raw materials magnesium chloride and dolime. Dolime is calcium-magnesium oxide (MgO·CaO) derived from the burning of dolomite limestone  $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$  – refer to Section 7.7 above.

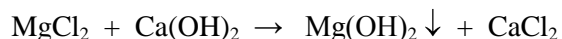
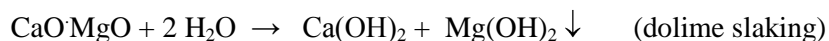
Magnesium salts occur naturally within the halite deposits of the Zechstein Salt Basin of Europe, their occurrence being dependent on the local conditions under which the halite was deposited. Typically, these magnesium chlorides evaporated later in the evaporative process and therefore tend to appear on top of, or on the edges of, other halite deposits (sodium and potassium chlorides). However, the solubility of magnesium chloride is much greater than sodium chloride and in saturated conditions, very little sodium chloride is dissolved in the saturated magnesium chloride brine [95, CEFIC-Brunner Mond, 2004].

After solution mining of the halite deposit to produce a magnesium chloride brine, the first step is to remove any sulphate ions by the addition of calcium chloride:



This is essentially brine purification.

The other raw material for this magnesia production process is, i.e. burnt dolomite (CaO·MgO) so-called ‘dolime’ Dolime introduces a second source of magnesium oxide and considerably increases the yield of the magnesium oxide production. The dolime is slaked with water, which gives an initial precipitation of magnesium hydroxide, and the calcium hydroxide component is then reacted with the purified magnesium chloride brine to produce further magnesium hydroxide and calcium chloride [95, CEFIC-Brunner Mond, 2004], [56, InfoMil, 2004]:



To complete the process, the magnesium hydroxide is washed and calcined to drive off water and produce magnesium oxide.

The by-product calcium chloride (brine of 14 – 16 wt-% concentration) is transported to sea by a dedicated pipeline. The remainder is either used for the brine purification mentioned above or further concentrated for commercial use.

Since 14 – 16 % calcium chloride brine is a by-product of the magnesium oxide production process (refer to the BREF on CL), the only CO<sub>2</sub> and other environmental contributions to be attributed to the calcium chloride production process, are the aspects of calcium chloride solution concentration and prilling (energy consumption, emissions, etc.).

#### 7.11.2.2.1 Calcium chloride liquor production

The first step in calcium chloride production is the (further) removal of sulphate ions by the addition of barium chloride. Within this process step, barium sulphate is precipitated and removed from the calcium chloride. No additional purification of the calcium chloride brine is necessary due to the high purity of the raw materials.

The desulphated calcium chloride ‘brine’ (14 – 16 wt-%) is further concentrated by means of a mechanical vapour compressor (reboiler). The brine from this stage is then processed using

multi-step vacuum evaporation techniques. The calcium chloride brine from the evaporation process is primarily sold as an aqueous solution of 30 – 40 wt-%.

#### 7.11.2.2 Calcium chloride solid production

The calcium chloride from the last stage of the evaporation process is then fed into the prilling tower (fluidised bed agglomeration). Within this process, the calcium chloride is spray-dried and granulated into anhydrous solid material (prills).

The following specific advantages of calcium chloride prills (anhydrous  $\text{CaCl}_2$ ) against flaked calcium chloride (76 – 82 wt-%) exist:

- a higher  $\text{CaCl}_2$  content (less transport costs/energy and less storage capacity needed)
- superior free-flowing characteristics: less problems with storage in bunkers (silos) and less dust problems with handling
- higher moisture absorbent capacity per kg dry solid
- higher solubility rate due to porous characteristics of the prills produced
- higher production of heat of solution, required for some special applications.

#### 7.11.2.3 Acid-limestone production

A simplified process flow diagram for  $\text{CaCl}_2$  production via the acid-lime neutralisation route is given in Figure 7.37 below.

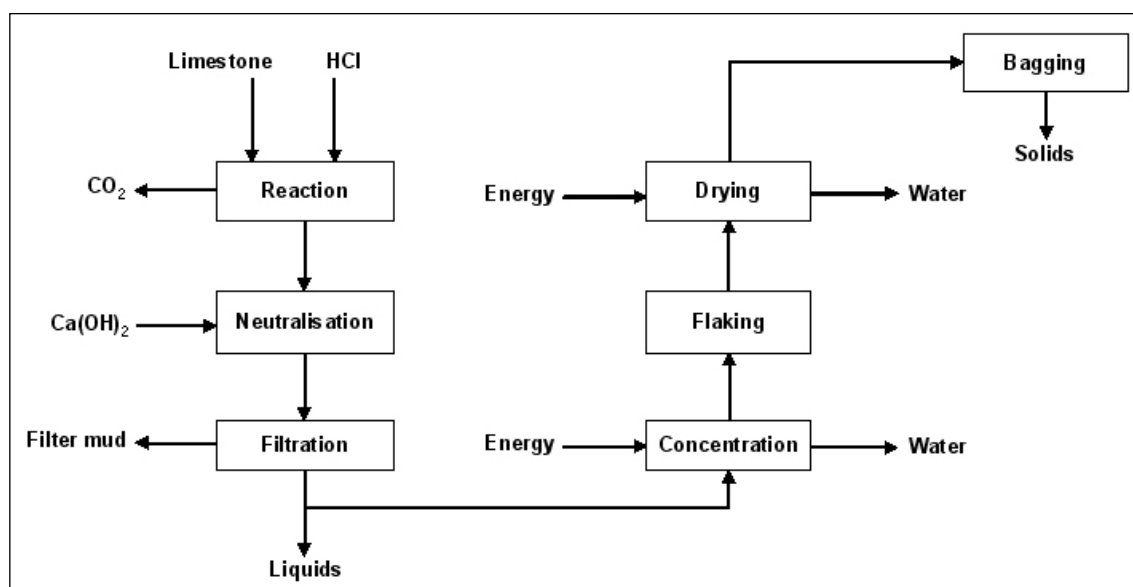
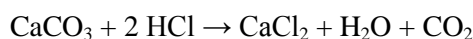


Figure 7.37: Process flow diagram for  $\text{CaCl}_2$  production via the acid-lime neutralisation route [114, CEFIC, 2005]

Probably the most significance (in terms of world production) this route has for calcium chloride is the reaction of HCl with limestone. This may occur as a deliberate direct process or indirectly when the limestone is used in HCl acid fume abatement technology. In both cases, the process goes essentially according to the following reaction equation:



The quality and strength of the solution produced will depend on the purity of the raw materials and the concentration of the acid used.

Therefore, it is of vital importance to use limestone of consistently high quality with low amounts of contaminants such as iron, heavy metals and magnesium.

Usually the  $\text{CaCO}_3$  content of the limestone used should reach a minimum of 98 %, but as a natural product its composition is variable, depending on the individual quality of the quarry representing the geological conditions during formation of the limestone deposit.

The acid should ideally have a concentration of 30 – 40 % and contain low amounts of contaminants, e.g. with 33 % hydrochloric acid it is possible to produce a calcium chloride solution with a concentration of about 36 %. Further purification is usually done by adding milk of lime ( $\text{Ca(OH)}_2$  slurry). The increase in pH will cause the precipitation of magnesium and also of iron and other metals as their hydroxides. The solid components are removed by filtration.

The carbon dioxide liberated by the process, about 0.4 tonne for every tonne of calcium chloride produced according to the chemical equation, may either be cleaned to remove HCl and aerosols by scrubbing with water and exhausted into the atmosphere or may be compressed and further condensed to its liquid state to be used in various applications. This further improves the economy and raw material utilisation in the process.

Liquor produced via this route may be used in the production of flakes or prills as described in Section 7.11.2.1.2 and 7.11.2.2.2 respectively.

#### 7.11.2.4 $\text{CaCl}_2$ production from natural brines

Calcium chloride occurs ‘naturally’ in a few locations of the world, usually in association with other chlorides including sodium, potassium and magnesium as halite deposits in geological evaporation basins. The halite deposits may also contain iodides and bromides, which are also commercially worked. By careful control of the solution mining processes, it is possible to achieve differential extraction of individual chlorides although calcium and magnesium chloride are inseparable at this stage. In the US mixed magnesium/calcium chloride is produced as 32 to 45 % mixed chloride solutions by initial evaporation of the extracted solution, which normally contains about 25 % total chloride. There are no known naturally occurring deposits of calcium chloride within the EU-25.

### 7.11.3 Environmental impacts and abatement technologies

#### 7.11.3.1 Production via the soda ash or magnesium oxide routes

The process routes to calcium chloride made via the soda ash or magnesium oxide routes are essentially ‘involuntary’ production and the downstream utilisation is, in fact, abatement technology associated with the primary manufacturing processes. The production of saleable  $\text{CaCl}_2$  reduces the direct disposals from these processes and optimises the use of the raw materials. Impurities removed from solutions produced via the soda ash route are normally handled with other effluent streams from the soda ash process. The only other potential impact are those associated with the great amount of energy required to evaporate the initial rather dilute calcium chloride liquor and the mechanisms by which the evaporated water is handled. Some may be lost by the direct emission of evaporated water vapour to the atmosphere, while others will be removed as a condensate, which may be used as a process hot water or may be put directly to drain if there are no appropriate end-users [95, CEFIC-Brunner Mond, 2004], [56, InfoMil, 2004].

For the solid grades, drying technologies include fluid bed or flash dryers, falling film evaporators, prilling towers, etc. In these cases, the most critical potential environmental impact is the emission of dust, which is controlled by normal technologies, cyclones, scrubbers or predominantly dry bag filters (refer also to Section 7.11.2.1.2 above).

### 7.11.3.2 Production via the acid-limestone route

Production of calcium chloride via the acid-limestone route is a direct route to calcium chloride. It can also be regarded as a method for taking care of excess hydrochloric acid from other processes (see Section 7.11.2.3) and hence reduces the direct disposals from these processes. The geographical location of the plant is important and is normally placed close to or directly at the site of a hydrochloric acid production facility. The solid residues, from limestone dissolution and filtration of the liquid calcium chloride consists mainly of sparingly soluble calcium and magnesium salts and the acid-insoluble part of the limestone. The environmental impact of these residues is considered minimal and it can be disposed of at a suitable site. Since a relatively concentrated solution of calcium chloride (30 – 40 %) is produced during limestone digestion, no extra energy is required in this step.

### 7.11.3.3 Present consumption and emission levels

Present consumption and emission levels relating to production processes leading to the production of  $\text{CaCl}_2$  liquors and solid  $\text{CaCl}_2$  products are given below in Table 7.70 through to Table 7.73.

The energy values (GJ) are to be understood as primary energy, all consumption values are for one tonne 100 %  $\text{CaCl}_2$  for all four tables below.

Raw material and energy inputs for the production of  $\text{CaCl}_2$  liquor are given in Table 7.70.

Data/process route	Soda ash	MgO	HCl limestone
<b>Raw materials</b>			
Raw $\text{CaCl}_2$ feed (% $\text{CaCl}_2$ )	10 – 12	14 – 16	Nil
Liquid feed ( $\text{m}^3/\text{t}$ $\text{CaCl}_2$ )	9 – 11.5	6.3 – 7.1	Nil
HCl (100 %) kg/t	0 – 60 †		670 – 735
$\text{CO}_2$ lime kiln gas (40 %) kg/t	0 – 21 †		Nil
Limestone kg/t	Nil		1000 – 1170
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ (100 %), kg/t	Nil		14 – 150
<b>Energy consumption</b>			
Thermal energy GJ/t	7 – 9	2 – 3	Nil
Electrical energy GJ/t	0.3 – 0.5	0.4 – 0.5	0.3
Cooling water $\text{m}^3/\text{t}$	40	Not available	Nil
† Usage of $\text{CO}_2$ or HCl depends on the technique used to neutralise residual alkalinity			

**Table 7.70: Raw material and energy inputs for calcium chloride liquor production [114, CEFIC, 2005]**

Energy usages for the production of solid  $\text{CaCl}_2$  from concentrated liquor are given in Table 7.71.

Energy input/finishing operation	76 – 82 % Flake	100% Prills*
Thermal Energy (GJ)	5 – 5.4	7 – 9
Electrical Power (GJ)	0.20 – 0.25	0.6 – 0.8
Cooling Water ( $\text{m}^3$ )	13 – 64	n/a
* Figures for total evaporation from 14 – 16 % $\text{CaCl}_2$ content to 100 % $\text{CaCl}_2$		

**Table 7.71: Energy use for calcium chloride solid production from concentrated liquor [114, CEFIC, 2005]**

Environmental impacts from the production of  $\text{CaCl}_2$  liquor are illustrated in Table 7.72.

Environmental impact/process route	Soda ash	MgO	HCl limestone
Solid waste – inert or precipitated calcium salts (kg/t)	10	4 – 6	140 – 280
$\text{CO}_2$ from carbonation (kg/t)	2 – 3	nil	nil
$\text{CO}_2$ from chemical reaction (kg/t)	nil	nil	250 – 400*
Hot cooling water ( $\text{m}^3/\text{t}$ )	30	n/a	n/a
HCl from chemical reaction (kg/t)			<0.1

\* Emission of  $\text{CO}_2$  heavily dependent upon ability to utilise the gas.

**Table 7.72: Environmental impacts from the production of calcium chloride liquor [114, CEFIC, 2005]**

Environmental impacts from the production of solid  $\text{CaCl}_2$  chloride are illustrated in Table 7.73.

Environmental impact/process route	Soda ash	MgO	HCl limestone
$\text{CO}_2$ from combustion (kg/t)	40	400 – 500	482 – 723
$\text{NO}_x$ from fuel ( $\text{mg}/\text{Nm}^3$ )	n/a	70	n/a
Fumes and Cooling Air ( $\text{Nm}^3$ )	1100	n/a	n/a
Hot cooling water ( $\text{m}^3/\text{t}$ )	64	n/a	10 - 30
Dust* ( $\text{mg}/\text{Nm}^3$ )	n/a	<50	n/a
Dust** (kg/t)	n/a	n/a	0.15 – 0.40

\* Figures for total evaporation from 14 – 16 %  $\text{CaCl}_2$  to 100 %  $\text{CaCl}_2$   
 \*\*The deliquescent nature of the dust particles makes them form a solution in a very short period of time. Scrubbers prove to be particularly efficient (close to 100 %) with this type of material.

**Table 7.73: Environmental impacts from the production of solid calcium chloride [114, CEFIC, 2005]**

#### 7.11.4 Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind

**Einleitung: Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind – s. Abschnitt 7.1.4**

Alle eingesetzten Verfahren zur Herstellung von flüssigen als auch festen Produkten von Calciumchlorid beruhen überwiegend auf der Verwendung eines Ausgangsmaterials, das ansonsten vornehmlich in die aquatische Umwelt eingeleitet werden würde. So kann das Ausgangsmaterial eine schwache Calciumchlorid-Lösung sein, wie sie beim Ammoniak-Soda-Verfahren für die Herstellung von Soda anfällt oder als Nebenprodukt bei der Magnesiumoxidherstellung. Alternativ können Calciumchlorid-Lösungen in verkaufsfähigen Konzentrationen über die direkte Reaktion von Chlorwasserstoff oder Salzsäure auf Kalkstein hergestellt werden. Die hergestellte Menge wird bestimmt durch den verfügbaren Markt, und dieser ist deutlich geringer als der verfügbare Rohstoff.

##### 7.11.4.1 Herstellungsverfahren für $\text{CaCl}_2$ basierend auf den Abwässern der Sodaanlage

###### Beschreibung

Die Herstellung von Calciumchlorid-Lösung und -Feststoff als Nebenprodukt des Ammoniak-Soda-Verfahrens wird in Abschnitt 7.11.2.1 beschrieben. Die nachfolgenden Beschreibungen konzentrieren sich deshalb auf die Emissionen aus dem Prozess, als da sind:

###### **Gasförmige Emissionen**

Auch wenn geringe Mengen an Wasser zu Beginn der Eindampfung in die Umgebungsluft emittiert werden können, so kondensiert doch der größte Teil des abgeleiteten Dampfes während der verschiedenen Stadien der Mehrstufeneindampfung. Geringe Mengen an

Inertgasen können am Ende von den Dampfstrahlpumpen, die das Vakuum für die Schlussverdampfung liefern, emittiert werden. Beträchtliche Energiemengen werden zur Verdampfung des Wassers benötigt, um ein festes Produkt herzustellen.

Mehrstufigeindampfung und Wärmerückgewinnungssysteme werden eingesetzt, um die verbrauchte Gesamtenergiemenge und die damit verbundenen Emissionen der Verbrennungsgase zu minimieren.

Die Abgase aus dem Dampfkessel ( $\text{CO}_2$  und  $\text{NO}_x$ ) werden unmittelbar in die Umgebungsluft emittiert, wenngleich sie allgemein nicht als Teil des Verfahrens betrachtet werden.

Anlagen, die Flocken herstellen, neigen wegen der hygroskopischen Eigenschaften des Produktes und der praktisch 100%igen Effizienz der Wasserwäsche nicht zu Staubemissionen.

### **Wässrige Emissionen**

Abwasser aus der Herstellung von Calciumchlorid besteht hauptsächlich aus verdünntem Calciumchlorid (Spülwasser aus den Anlagen) und Kondensat. Das Kondensat wird allgemein im Prozess wiederverwendet. Durch die Herstellung von Calciumchlorid wird eine unmittelbare und beträchtliche Minderung der wässrigen Emissionen von  $\text{CaCl}_2$  in die aquatische Umwelt erreicht.

### **Abfall**

Abgetrennte Feststoffe aus der Calciumchlorid-Lösung werden üblicherweise durch das am Standort installierte Abwasserbehandlungssystem behandelt. Unter bestimmten Umständen können allerdings geringe Mengen Natriumchlorid direkt in die aquatische Umwelt eingeleitet werden.

### Erzielte Umweltvorteile

Die Koproduktion von  $\text{CaCl}_2$  bei der Herstellung von Soda führt zur Minderung der nach der Destillation anfallenden Schlammmenge und reduziert dadurch die Umweltbelastung.

### Medienübergreifende Effekte

Beträchtliche Energiemengen werden benötigt, um  $\text{CaCl}_2$  in fester Form herzustellen. Dies führt zu Emissionen von Verbrennungsgasen. Ein Teil der für die Aufkonzentration der  $\text{CaCl}_2$ -Lösung benötigten Energie kann in die Gesamtbilanz der für die Herstellung von Soda benötigten Energie eingerechnet werden, insbesondere dann, wenn die Sodaanlage mit einem BHKW verbunden ist.

### Betriebsdaten

Siehe oben Tabelle 7.70, Tabelle 7.71, Tabelle 7.72 und Tabelle 7.73.

### Anwendbarkeit

Diese Technik ist anwendbar in Anlagen, die festes  $\text{CaCl}_2$  im Verbund mit der Herstellung von Soda nach dem Solvay-Verfahren produzieren – siehe Abbildung 1.15.

### Wirtschaftliche Aspekte

Die Herstellung von  $\text{CaCl}_2$  nach diesen Verfahren benötigt große Mengen Energie, und ist damit sehr empfindlich gegenüber jeglichem Anstieg der Energiepreise. Außerdem ist der Markt für  $\text{CaCl}_2$  begrenzt. Aus diesen Gründen hat die Zahl der  $\text{CaCl}_2$ -Verwertungseinheiten in Sodaanlagen stufenweise abgenommen.

### Anlass für die Umsetzung

Die Verfügbarkeit einer großen Menge an sehr billigem Rohstoff und die Möglichkeit der Verminderung des bei einer Sodaanlage zu entsorgendem  $\text{CaCl}_2$ .

Allerdings beschränkt der hohe Energieverbrauch und der begrenzte Markt die Anwendung.

### Beispielanlagen

Calciumchlorid-Anlagen im Verbund mit Sodaanlagen – eine in Polen (Matwy), eine in Italien (Rosignano), eine im Großbritannien (Winnington) und eine in den Niederlanden (Delfzijl).



Referenzliteratur

[79, BIPROK WAS, 1985-1995], [95, CEFIC-Brunner Mond, 2004], [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [56, InfoMil, 2004], [114, CEFIC, 2005].

**7.11.4.2 Herstellungsverfahren für CaCl<sub>2</sub> basierend auf dem MgO-Verfahren**Beschreibung

Die Herstellung von flüssigem und festem Calciumchlorid als Nebenprodukt des Magnesiumoxid-Verfahrens ist in Abschnitt 7.11.2.2 oben beschrieben. Die nachfolgenden Beschreibungen konzentrieren sich deshalb auf die Emissionen aus dem Prozess, als da sind:

*Gasförmige Emissionen*

Beträchtliche Energiemengen werden zur Verdampfung des Wassers benötigt, um ein festes Produkt herzustellen.

Die kritischste Umweltbelastung ist die Emission von Stäuben infolge der Calciumchlorid-Sprühkondensationsherstellung. Die Abgase aus dem Prillturm/Sprühkondensationsturm (staubhaltig) werden mit einer Calciumchlorid-Sole (die wiederverwertet wird) gewaschen, um die Menge des CaCl<sub>2</sub>-Staubes zu verringern.

Die Abgase des Dampfkessels (CO<sub>2</sub> und NO<sub>x</sub>) werden unmittelbar in die Umgebungsluft emittiert.

*Wässrige Emissionen*

Abwasser aus der Herstellung von Calciumchlorid besteht hauptsächlich aus verdünntem Calciumchlorid (Spülwasser aus den Anlagen) und Kondensat. Das Kondensat wird innerhalb des Magnesiumoxid-Verfahrens verwertet. Die Herstellung von Calciumchlorid in Verbindung mit dem Magnesiumoxid-Verfahren bringt eine unmittelbare und beträchtliche Minderung der wässrigen Emissionen von CaCl<sub>2</sub> in das Meer. Die Umwelteinwirkung von Calciumchlorid auf das Meer wird als minimal eingestuft.

*Abfall*

Wie schon oben beschrieben, besteht das feste Material hauptsächlich aus Bariumsulfat, das zum Teil als Bohrerflüssigkeit (zum Bohren nach Öl und Gas) verkauft wird. Schwermetallgehalte im festen Material sind vernachlässigbar. Unverkäufliches Bariumsulfat wird als Industrieabfall entsorgt (Deponie). Die Umweltbelastungen dieser festen Abfälle werden als minimal eingestuft.

Erzielte Umweltvorteile

Minderung der wässrigen Calciumchlorid-Emissionen in das Meer und Minderung der Staubemissionen aus dem Calciumchlorid-Herstellungsverfahren.

Medienübergreifende Effekte

Die Herstellung verhindert einige Einträge von Calciumchlorid-Lösung in das Meer.

Betriebsdaten

Siehe oben Tabelle 7.70, Tabelle 7.71, Tabelle 7.72 und Tabelle 7.73.

Anwendbarkeit

Die Technik findet Anwendung in Anlagen zur Herstellung von Calciumchlorid im Verbund mit der Herstellung von Magnesiumoxid aus Dolime und Magnesiumchlorid-Sole als Rohstoffe – siehe Abschnitt 7.7 oben.

Wirtschaftliche Aspekte

Keine Daten verfügbar.

### Anlass für die Umsetzung

Minderung der Menge an Calciumchlorid, die in die Umwelt ausgetragen wird.

### Beispielanlagen

Die Calciumchlorid-Anlage im Verbund mit einer MgO-Anlage in Veendam, Niederlande.

### Referenzliteratur

[56, InfoMil, 2004]

## **7.11.4.3      Herstellungsverfahren für CaCl<sub>2</sub> nach dem Säure-Kalkstein-Verfahren**

### Beschreibung

Das Herstellungsverfahren von CaCl<sub>2</sub> nach dem Säure-Kalkstein-Verfahren wird in Abschnitt 7.11.2.3 beschrieben.

### *Gasförmige Emissionen*

Die Abgase aus dem chemischen Reaktionsschritt werden entweder unmittelbar oder nach einer Wäsche mit Wasser zur Entfernung von HCl und Aerosolen in die Umgebungsluft emittiert. Wenn sich geeignete Nebenanlagen am Produktionsstandort befinden, kann das Abgas nachträglich komprimiert und ein Teil des kondensierten CO<sub>2</sub> in verschiedenen Anwendungen eingesetzt werden. Beträchtliche Energiemengen werden zur Verdampfung des Wassers benötigt, um ein festes Produkt herzustellen. Die kritischste Umweltbelastung ist die Emission von Stäuben infolge der Herstellung von Calciumchlorid-Flocken. Die Abgase der Flockentrockner werden mit einer Calciumchlorid-Sole (die wiederverwertet wird) gewaschen, um die Menge des CaCl<sub>2</sub>-Staubes zu verringern.

Die Abgase des Dampfkessels (CO<sub>2</sub> und NO<sub>x</sub>) werden unmittelbar in die Umgebungsluft emittiert.

### *Wässrige Emissionen*

Geringe Mengen von Zwischenprodukt-Waschwässern bestehen aus verdünnter Calciumchlorid-Lösung (Spülwasser aus den Anlagen) und verdünnter Salzsäure aus den Abgaswaschsystemen. Waschwässer können innerhalb des Prozesses wiederverwendet werden, einer üblichen Abwasserbehandlungsanlage zugeführt oder unmittelbar in die wässrige Umwelt eingeleitet werden, sofern geeignete Fließgewässer vorhanden sind.

### *Abfall*

Der im Prozess gebildete feste Abfall besteht hauptsächlich aus säureunlöslichen Rückständen sowie gefällten Calcium- und Magnesium-Salzen wie Ca(OH)<sub>2</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub> und CaSO<sub>4</sub>. Schwermetallgehalte im festen Material sind vernachlässigbar. Feste Abfälle werden üblicherweise entwässert und an zugelassenen Standorten entsorgt z. B. als Inertmaterial zur Geländeauffüllung oder Untertagearbeiten.

### Erzielte Umweltvorteile

Minderung der Kohlendioxid-Emissionen an Orten mit möglicher nachfolgender Nutzung von CO<sub>2</sub>. Minderung der HCl-Emissionen. Minimierung der Mengen an Abwasser und festen Abfällen, wobei letztere manchmal als inertes Füllmaterial in verschiedenen Anwendungen dienen können.

### Medienübergreifende Effekte

Sparsamer Einsatz und Beseitigung des Nebenproduktes Chlorwasserstoff. Transport des Kalksteins aus dem Steinbruch zum Produktionsstandort.

### Betriebsdaten

Siehe oben Tabelle 7.70, Tabelle 7.71, Tabelle 7.72 und Tabelle 7.73.

Es sei angemerkt, dass in Deutschland die Emissionen von HCl in die Umgebungsluft auf Basis der TA-Luft kontrolliert werden. Die TA Luft fordert eine Emissionskonzentration kleiner 30 mg/Nm<sup>3</sup> oder ein Massenstrom von HCl kleiner 0,15 kg/h.

#### Anwendbarkeit

Anwendbar in allen Anlagen, die das Säure-Kalkstein-Verfahren anwenden.

#### Wirtschaftliche Aspekte

Keine Daten verfügbar.

#### Anlass für die Umsetzung

Minimierung der Umweltbelastung durch die bei der Calciumchlorid-Herstellung anfallenden Rückstandssäuren.

#### Beispielanlagen

Die Calciumchlorid-Anlage in Kokkola, Finnland und in Frankfurt, Deutschland.

#### Referenzliteratur

[114, CEFIC, 2005]

### **7.11.5 Beste verfügbare Techniken für die Herstellung von Calciumchlorid**

Für allgemeine Informationen zum Verständnis eines BVT-Abschnittes und seines Inhaltes siehe Abschnitt 7.1.5.

In der EU wird Calciumchlorid nach drei unterschiedlichen Verfahren zu flüssigem CaCl<sub>2</sub> mit Konzentrationen im Bereich von 30 – 41 % CaCl<sub>2</sub>, hergestellt. Für diese werden die BVT-Schlussfolgerungen parallel aufgezeigt. Für das nach zwei Verfahren produzierte feste CaCl<sub>2</sub> (Flocken und Perlen) sind die BVT-Schlussfolgerungen gemeinsam aufgeführt:

#### **Für die Herstellung von Calciumchlorid basierend auf den Abwässern aus der Produktion von Soda ist BVT:**

Einsatz von 9 – 11,5 m<sup>3</sup> einer 10 – 12 Gew.-%igen CaCl<sub>2</sub>-Abwasserlösung (aus der Herstellung von Soda durch Eindampfung) zur Produktion einer Tonne 100%iger CaCl<sub>2</sub>-Lösung und einem maximalen Energieverbrauch von 7,3 – 9,5 GJ je Tonne 100%iges CaCl<sub>2</sub> (als 41 Gew.-% CaCl<sub>2</sub>-Lösung). Dies geschieht durch Rückgewinnung der Wärme niederer Qualität und durch Einsatz mehrstufiger Eindampfung im Unterdruck (siehe Abschnitte 7.11.2.1.1, 7.11.3.3 und 7.11.4.1).

#### **Für die Herstellung von Calciumchlorid basierend auf dem MgO-Verfahren ist BVT:**

Einsatz von 6,3 – 7,1 m<sup>3</sup> einer 14 – 16 Gew.-%igen CaCl<sub>2</sub>-Lösung (aus der Herstellung von Magnesium-Salzen durch Eindampfung) zur Produktion einer Tonne 100%iger CaCl<sub>2</sub>-Lösung und einem maximalen Energieverbrauch von 2,4 – 3,5 GJ je Tonne 100%iges CaCl<sub>2</sub> (als 30 – 40 Gew.-% CaCl<sub>2</sub>-Lösung). Dies geschieht durch Einsatz eines mechanischen Dampfverdichters (Verdampfer), gefolgt von einer mehrstufigen Eindampfungstechnik (siehe Abschnitte 7.11.2.2.1, 7.11.3.3 und 7.11.4.2).

#### **Für die Herstellung von Calciumchlorid nach dem Säure-Kalkstein-Verfahren ist BVT:**

1. Minderung der Emissionen von Chlorwasserstoff in die Luft auf Werte kleiner 0,1 kg 100%iges CaCl<sub>2</sub> als 36 Gew.-% CaCl<sub>2</sub>-Lösung, durch Wäsche der Reaktionsabgase mit Wasser, um HCl und Aerosole zu entfernen, ferner Minderung der Kohlendioxid-Emissionen an allen Standorten, an denen eine nachfolgende Nutzung von CO<sub>2</sub> möglich ist (siehe Abschnitte 7.11.2.3, 7.11.3.2, 7.11.3.3 und 7.11.4.3).

2. Minderung der festen Abfälle (inert oder gefällte Calcium- und Magnesium-Salze) auf 140 – 280 kg 100%iges  $\text{CaCl}_2$  als 36 Gew.-%  $\text{CaCl}_2$ -Lösung durch Einsatz hochreiner Rohstoffe einschließlich eines Kalksteins mit hohem  $\text{CaCO}_3$ -Gehalt (vorzugsweise nicht weniger als 98 %  $\text{CaCO}_3$ ), und einer sehr starken Salzsäure (vorzugsweise nicht weniger als 33 %  $\text{HCl}$ ) – siehe Abschnitte 7.11.2.3, 7.11.3.2, 7.11.3.3 und 7.11.4.3.

Man beachte, dass der Austrag von festen Abfällen am unteren Wert des Betriebsbereiches zu einer verminderten Stoffeffizienz im Verfahren führt (je geringer die Kalksteinqualität, je geringer ist die Effizienz des Kalkstein- und Kalkeinsatzes im Verfahren).

### **Für die Herstellung von festem Calciumchlorid ist BVT:**

1. Steigerung der Energieeffizienz in den nachfolgenden Betriebsschritten (zweite Stufe der  $\text{CaCl}_2$ -Flüssigkeitsaufkonzentration, gefolgt entweder von Flockenbildung oder Sprühkondensation), die von der Konzentration der flüssigen  $\text{CaCl}_2$  abhängig ist und die über eines der drei Nassverfahren erreicht wird (30 – 41 Gew.-%  $\text{CaCl}_2$ ). Dies geschieht durch Einsatz lokal verfügbarer Energieeinsparmöglichkeiten und über verbesserte Prozesskontrolle (siehe Abschnitte 7.11.2.1.2, 7.11.2.2.2, 7.11.2.3, 7.11.3 und 7.11.4).
2. Minderung der Staubemissionen in die Luft auf Werte von 0,15 – 0,40 kg  $\text{CaCl}_2$  je Tonne hergestelltem festem  $\text{CaCl}_2$  durch Entstaubung der Abgase aus dem Flockentrockner und dem Prillturm durch Einsatz verfügbarer Reinigungstechniken, darunter eine leistungsfähige Wäsche mit Calciumchlorid-Sole (welche im Prozess wiederverwertet wird) – siehe Abschnitte 7.11.2.1.2, 7.11.2.2.2, 7.11.3 und 7.11.4.

## 7.12 Precipitated calcium carbonate

### 7.12.1 General information

#### 7.12.1.1 Product

PCC stands for Precipitated Calcium Carbonate (also known as purified or refined calcium carbonate). It has the same chemical formula ( $\text{CaCO}_3$ ) as other types of calcium carbonate. PCC is produced by combining carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ) with lime ( $\text{CaO}$ ) based on a stoichiometric reaction under carefully controlled conditions. PCC is sometimes compared to Ground Calcium Carbonate (GCC). The main differences between PCC and GCC are:

- higher purity of PCC
- control of PCC crystal morphology
- finer PCC crystallites (in the nanometre range)
- particles (down to some hundredths of a micron)
- control of agglomerate dimensions in the PCC product (in the micron range).

The physical and chemical properties of PCC give it outstanding performances in many applications [94, CEFIC-SOLVAY S.A., 2004], [115, CAA-Europe, 2004].

#### 7.12.1.2 Applications

The main applications of PCC are paper, paint, adhesives, sealants, inks, plastics, rubber, healthcare, pharmaceuticals, and many others. PCC is not only a filler but in many cases it significantly improves some characteristics of the product such as: whiteness, UV resistance, abrasivity, rheology, etc. The consumption breakdown of PCC in Europe is presented in Table 7.74.

Application	Per cent of total (%)
Paper	87
Paints and coatings	5
Adhesives and sealants	5
Plastics	2
Cosmetics	<1
Pharmaceuticals	<1
Others	<1
Total	100 %

**Table 7.74: Consumption breakdown of PCC in Europe (reference year: 2002)**  
[94, CEFIC-SOLVAY S.A., 2004]

For some applications (adhesives, sealants, inks, plastics, etc.), PCC can be coated with organic or inorganic molecules. PCC can be delivered as dry powder (bags or bulk) or slurry. Slurry is common in the paper industry – see Figure 7.38 below.

#### 7.12.1.3 Production process

The process described here is the most common way to produce PCC, by the reaction of calcium hydroxide ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) with carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ). Some other ways may be used [94, CEFIC-SOLVAY S.A., 2004], such as:

- reaction between calcium chloride ( $\text{CaCl}_2$ ) and sodium carbonate ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )
- reaction between calcium hydroxide and sodium carbonate.

Reference should also be made here to the process of recycled mineral filler precipitated calcium carbonate (RMF PCC) described in the BREF on the Pulp and Paper Industry (PP).

#### 7.12.1.4 Plant locations

PCC is produced by a crystallisation route, therefore the quality of raw materials is crucial, as some chemical impurities (even at a low level) may modify the morphology of crystallites.

As a consequence, PCC plants can be located close to high quality lime (or limestone) sources, which are usually also linked to the cement and lime industry. The plants can be linked to other factories from which they use part of the exhaust CO<sub>2</sub> (power plant, paper mill, soda ash plant). In such a case, the other raw material is lime or milk of lime, delivered by one or a few suppliers.

The selection of the location for a PCC plant is based on many considerations varying from product delivery methods, customer's requirements, raw materials sourcing, customers portfolio, infrastructure needs, etc. [115, CAA-Europe, 2004].

PCC plants can be broadly divided into two groups: those serving one or a few customers (a PCC satellite plant), and those serving many customers (a merchant PCC plant).

In the PCC for the paper industry, it is very common to locate the PCC manufacturing plant at the customer site (PCC 'satellite' concept), where the PCC product is delivered in a form of slurry via pipeline, while waste flue-gas from the customer process is used as feedstock for the PCC plant, and where, in most cases, customer's infrastructure can meet the demand for utilities required by the PCC plant without substantial modifications done at the site. In such a case, the only transport requirement left, is to source the lime [115, CAA-Europe, 2004].

In the case of 'merchant' PCC plants, location is often driven by the customer proximity requirement, as well as the need to secure a good quality source of raw materials: lime and CO<sub>2</sub>. If CO<sub>2</sub> is not available, limestone with an appropriate quality for PCC production is calcined in a kiln to obtain lime and CO<sub>2</sub> (see the BREF on CL). In such a case, the kiln must be specially operated to produce lime suitable for PCC production [94, CEFIC-SOLVAY S.A., 2004].

For a better understanding of possible interlinkages in the production of PCC, refer to Figure 7.38 below, in which lime and CO<sub>2</sub> are indicated as main raw materials used, limestone burning being illustrated as a process option, with the lime kiln included in the process flow diagram for the manufacture of PCC, but situated outside of the scope of the BREF on LVIC-S.

For information on lime production from limestone, refer to the BREF on Cement and Lime Manufacturing Industries (CL) [94, CEFIC-SOLVAY S.A., 2004], [115, CAA-Europe, 2004].

#### 7.12.1.5 Production capacity in the world and in Europe

##### 7.12.1.5.1 PCC production capacity by main world regions

The production capacity of PCC by main world regions in kt per year is given in Table 7.75 below (reference year: 2002).

US	EU-25	Japan	Rest of the world	Total
2500	2600	1000	2000	8100

**Table 7.75: Production capacity of PCC by main world regions**  
[94, CEFIC-SOLVAY S.A., 2004]

The production capacity of PCC in other regions of the world, including non-EU-25 East European countries, North America (Canada, Mexico), Asia, South America, Africa and Australia/Oceania has been estimated at 2000 kt per year.

## 7.12.1.5.2 Production capacity of PCC in the European Union

The production capacity of PCC in the EU-25 is given in Table 7.76 (reference year: 2003).

Producers	Country	Location	Capacity		Type of PCC
			kt per year	%	
	Finland	Imatra			Slurry
	Finland	Kemi			Slurry
	Finland	Kuusankosi			Slurry
	France	Etival Clairefontaine			Slurry
	Portugal	Setubal			Slurry
	Sweden	Nymölla			Slurry
	Sweden	Lessebo			Slurry
<b>Producer A</b>		<b>Subtotal</b>	<b>550</b>	<b>21.0</b>	
	Austria	Golling			Slurry
	Hungary	Szolnok			Slurry
	Netherlands	Moerdijk			Slurry
	Portugal	Fatima			Slurry
	Spain	Hernani			Slurry
<b>Producer B</b>		<b>Subtotal</b>	<b>555</b>	<b>21.2</b>	
	Austria	Wattens			Slurry
	Germany	Hahnstätten			Dry
	Germany	Neidenfels			Slurry
<b>Producer C</b>		<b>Subtotal</b>	<b>88</b>	<b>3.3</b>	
	Austria	Ebensee			Dry
	UK	Lostock			Dry
	France	Giraud			Dry
	France	Quimperlé			Slurry
	Germany	Rheinberg			Dry-slurry
	Italy	Angera			Dry
<b>Producer D</b>		<b>Subtotal</b>	<b>224</b>	<b>8.5</b>	
	Belgium	Hermalle sous Huy			Dry-slurry
	UK	Lifford			Dry
	Finland	Äänekoski			Slurry
	Finland	Anjalankoski			Slurry
	Finland	Lappeenranta			Slurry
	Finland	Tervakoski			Slurry
	France	Saillat			Slurry
	France	Docelles			Slurry
	France	Alizay			Slurry
	Germany	Schongau			Slurry
	Germany	Walsum			Slurry
	Poland	Kwidzyn			Slurry
	Portugal	Figueira da Foz			Slurry
	Slovakia	Ruzomberok			Slurry
<b>Producer E</b>		<b>Subtotal</b>	<b>1100</b>	<b>42.0</b>	
	Spain	Argelaguer			Dry
	Germany	Leuna			Dry
	France	Caffiers			Dry
	Poland	Janikowo			Dry
	Poland	Inowroclaw			Dry
	UK	Brassington			Dry
	Spain	Revilla de Camargo			Dry
<b>Other Producers</b>		<b>Subtotal</b>	<b>105</b>	<b>4.0</b>	
<b>Total</b>			<b>2622</b>	<b>100</b>	

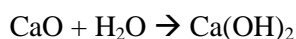
Table 7.76: EU-25 PCC capacity and producers (reference year: 2003)  
[94, CEFIC-SOLVAY S.A., 2004], [115, CAA-Europe, 2004]

In total there are 12 producers of PCC identified in the EU-25 area, carrying out their operations in 42 locations in 14 Member States, including Poland, Hungary and Slovakia. The total PCC capacity in the EU-25 area is slightly over 2600 kt per year [94, CEFIC-SOLVAY S.A., 2004], [115, CAA-Europe, 2004].

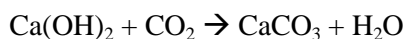
### 7.12.2 Process description

The most common way to produce PCC is by the stoichiometric reaction of calcium hydroxide with carbon dioxide. In the process illustrated in Figure 7.38 below [115, CAA-Europe, 2004], CO<sub>2</sub> emissions from an adjacent waste stream is recovered to react with hydrated lime in the form of a slurry for the synthesis of PCC. In the case of a waste stream not being available, liquid CO<sub>2</sub> or lime kiln exhaust gas can be used – in this latter case, refer to the BREF on CL. It should be noted that this document does not cover issues concerning the flue-gas source or any other CO<sub>2</sub> production method, as those are not part of the PCC process.

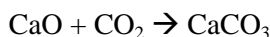
The first step of the PCC production process is the slaking of the lime, which is hydration of quick lime (reaction of lime with water), as per the following reaction. The slaking process is often a continuous process, but can be a batch process as well.



The second step of the process is carbonation, or precipitation of CaCO<sub>3</sub> from milk of lime and CO<sub>2</sub>. Carbonation is usually a discontinuous process. In this step, the recovered flue-gas (or lime kiln exhaust gas or gaseous CO<sub>2</sub> derived from another source) is put in contact with the milk of lime, which results in the crystallisation of calcium carbonate.



Thus, the overall stoichiometric reaction is:



PCC characteristics are controlled by:

- temperature (milk of lime may be cooled or heated before carbonation)
- CO<sub>2</sub> concentration and flowrate
- agitation level
- particle size, impurities and concentration of the hydrated lime slurry
- additives.

In the case of the PCC ‘satellite’ concept, this generally completes the process as the PCC product is delivered to the customer in a form of slurry by pipeline and is ready for use directly from the crystallisation process.

The following steps are generally continuous and are all (or a combination of them) used to meet either specific customers’ requirements or to reduce the quantity of water for off-site deliveries:

- coating (for some PCC grades)
- dewatering of the PCC slurry
- dispersion
- drying
- grinding
- packaging.



The equipment used in these processing steps is designed taking into account the final PCC characteristics, such as:

- some grades are fragile (risk of crystals or agglomerates breakage)
- some grades are heat sensitive.

Also, several stages of separation are included to remove the impurities:

- separation of solid impurities from the milk of lime (sieves, hydrocyclones)
- separation of solid impurities (grit) from the PCC slurry
- scrubbing of flue-gas.

If the PCC plant is not linked to another plant supplying CO<sub>2</sub>, lime and CO<sub>2</sub> are produced by calcination of limestone in lime kilns. More detailed information about lime manufacturing techniques may be found in the BREF on Cement and Lime Manufacturing Industries (CL).



Some loss of CO<sub>2</sub> in the process may have to be compensated by producing an excess of lime.

Figure 7.38 gives a process flow diagram for the manufacture of PCC: the lime kiln (covered in the BREF on CL) and the main PCC process (covered in this document).

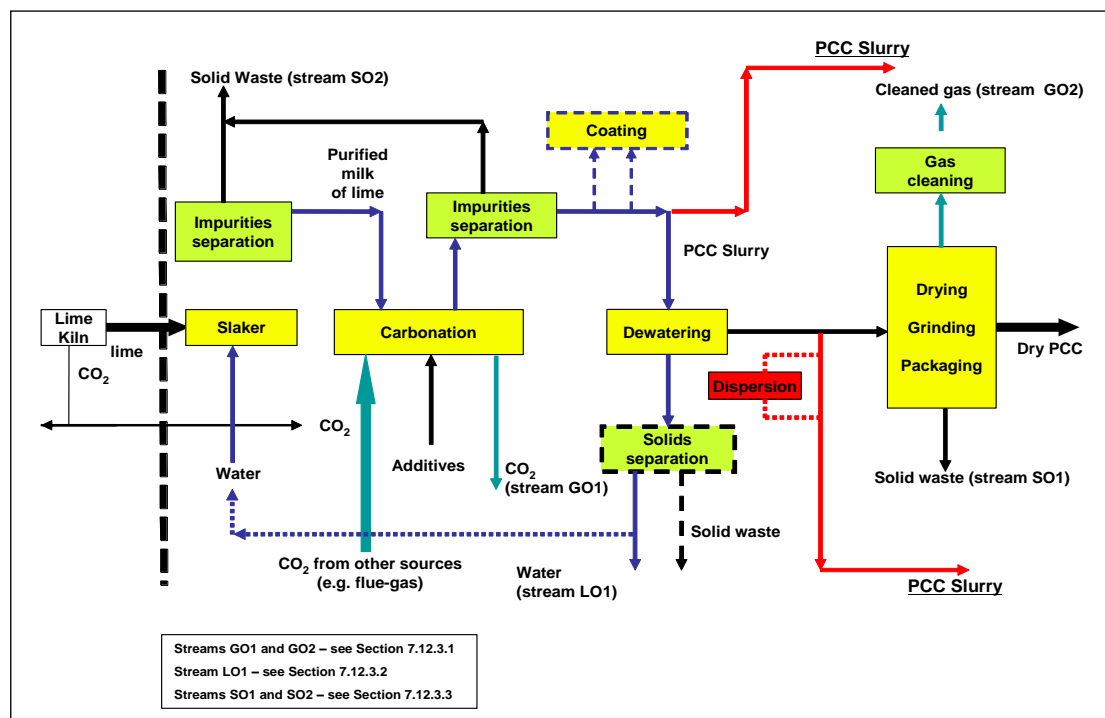


Figure 7.38: Process flow diagram for the manufacture of PCC [94, CEFIC-SOLVAY S.A., 2004], [115, CAA-Europe, 2004]

### 7.12.3 Present consumption and emission levels

The environmental impacts of lime kilns (or any upstream source supplying other raw material for PCC production) are not considered in this section. The BREF on Cement and Lime Manufacturing Industries (CL), to which reference is made here, provides valuable information about these potential impacts. However, it needs to be noted that special attention must be paid to the purity of CO<sub>2</sub> when operating kilns for PCC production, as it influences the quality of the final PCC product [94, CEFIC-SOLVAY S.A., 2004].

The main environmental issues associated with the production of PCC are: solid waste, dust emission and energy consumption [94, CEFIC-SOLVAY S.A., 2004].

Solid waste mainly consists of calcium carbonate: PCC, calcium oxide or hydroxide, and mineral impurities originating from the lime.

Table 7.77 indicates the major input and output of the process. The values indicated in this table are related to actual PCC grades.

Consumption/emission	per tonne PCC <sup>(*)</sup>	Location in the PCC process	Comment
<b>Main raw material</b>			
Raw lime	600 – 660 kg	Slaking	
CO <sub>2</sub>	500 – 800 kg	Carbonation	(1)
<b>Process water</b>	2 – 10 m <sup>3</sup>	Slaking	(11)
<b>Energy</b>			
Fuel	0 – 7.5 GJ	Carbonation, drying	(2)
Electricity	60 – 500 kWh		(3)
<b>Emission to air</b>			
CO <sub>2</sub> (4)	50 – 350 kg	Carbonation (GO1)	(1)
Dust	Not reported	Drying, grinding, packaging (GO2)	(5)
<b>Emissions to water</b>			
Chemical additives	Little	Dewatering (LO1)	(6)
pH	6.0 – 12.4	Plant effluent	(10)
Suspended solids	1 – 30 kg	Dewatering (LO1)	(7)
<b>Solid wastes</b>			
Fine particles (<100 micron)	<10 kg	Drying, grinding, packaging (SO1)	(8)
Coarse particles (1 mm – 50 mm)	2 – 100 kg	Slaking, carbonation (SO2)	(9)

(1) absorption efficiency can be low for some grades (depending of temperature, milk of lime viscosity, CO<sub>2</sub> flowrate, CO<sub>2</sub> content in the flue-gas, etc.)

(2) depending on the carbonation process and dewatering efficiency. Large range of fuel consumption is explained by different configuration of PCC plants. Most of the PCC plants produce PCC as slurry (fuel consumption around a low level; some PCC producers do not use fuel at all), while the PCC plants manufacturing dry PCC product (drying step involved) use much more fuel (fuel consumption around a high level)

(3) including CO<sub>2</sub> compression

(4) the PCC process is typically a net consumer of CO<sub>2</sub> (the difference between the used and emitted CO<sub>2</sub>). The data do not include CO<sub>2</sub> related to energy consumption (cross-media effect)

(5) exhaust gases are filtered or washed

(6) additives (low quantities) can be used at the carbonation or coating step. Part of them can remain in water. Depends upon the process used.

(7) dewatering devices (filters, centrifuges, etc.) are designed to separate solids properly. In the case of ultrafine PCC production, too many ultrafine particles might remain in water. In this case, settling devices could be installed.

(8) out of grade PCC, leakages

(9) pieces of uncalcined limestone and sands from milk of lime purification; grids from PCC slurry purification

(10) effluent from the PCC plant located at a customer's site is typically discharged to the central waste water treatment plant at the site

(11) depending on the local situation, additional quantities of process water may be used.

(\*) figures in this table are indicative ranges of annual averages based on various measurements or estimation techniques. Production of new grades (dimensions, shapes, coating, etc.) can have a certain impact on the process and for a change of input and output levels.

**Table 7.77: Major input/output levels in the PCC production process**  
[94, CEFIC-SOLVAY S.A., 2004], [115, CAA-Europe, 2004]

### 7.12.3.1 Emissions to air

CO<sub>2</sub> emissions come from the carbonation step and the lime kiln (but only in the case of an isolated plant not linked to a factory providing CO<sub>2</sub>). In most cases, however, the PCC process is a net consumer of CO<sub>2</sub>, as it uses the carbon dioxide generated in other industrial activities.

Dust is emitted at different steps of the process (lime receiving, PCC drying, grinding, packaging) and is collected in standard filtering or washing devices (stream GO2 – see Figure 7.38 and Table 7.77). If ammonia is used in the coating step, some diffuse emission to air may also occur.

### 7.12.3.1.1 CO<sub>2</sub> capture in the carbonation step

The CO<sub>2</sub> absorption rate depends on the following parameters:

- milk of lime viscosity
- temperature (also related to particle shapes and dimensions)
- agitation (also related to particle aggregation)
- CO<sub>2</sub> concentration and flowrate (related to PCC quality).

The amount of CO<sub>2</sub> required to make one tonne of PCC is based on the stoichiometry, as 440 kg of CO<sub>2</sub> must react with 740 kg of calcium hydroxide to produce 1000 kg of PCC. While the rate of CO<sub>2</sub> absorption can be changed, the amount of CO<sub>2</sub> absorbed per tonne of PCC cannot. If PCC production is not directly associated with lime kilns, the synthesis of PCC consumes stoichiometric amounts of CO<sub>2</sub> originating from the waste stream of a combustion source.

Therefore, the efficiency of CO<sub>2</sub> absorption in the PCC process has no impact upon the amount of CO<sub>2</sub> emitted to the atmosphere from the original CO<sub>2</sub> source (the combustion process).

### 7.12.3.1.2 CO<sub>2</sub> emissions from the lime kiln

If the lime kiln is included in the PCC plant, CO<sub>2</sub> emission occurs when the kiln production rate is too high compared with CO<sub>2</sub> consumption at the carbonation step. Since the lime kiln works in a continuous regime and carbonation is a discontinuous operation, each carbonation interruption will produce CO<sub>2</sub> emission to air. Therefore, adequate operation and maintenance planning is important – for emission levels relating to a lime kiln refer to the BREF on CL.

### 7.12.3.2 Emissions to water

The main emission to water comes from the dewatering step (stream LO1 – see Figure 7.38 and Table 7.77). Water very often contains part of the additives introduced at the carbonation and the coating steps in order to control or modify PCC characteristics. Water also contains dissolved salts from the hydration of calcium oxide to calcium hydroxide. Recycling of this water at the slaking step significantly impacts the synthesis of PCC. Water recycling is affected by the quality of the original water, raw material quality and product quality requirements.

When producing ultra fine particles, water coming from the dewatering step may contain too much PCC. In this case, water may be filtered or treated in settling devices.

### 7.12.3.3 Solid wastes

The main solid waste which is in the range of 2 – 200 kg per tonne of PCC comes from the slaking and carbonation steps (stream SO2 – see Figure 7.38 and Table 7.77). Some minor part of solid waste is also generated in the step of solids separation, downstream of the step of dewatering the PCC slurry. The secondary part of solid waste comes from drying, grinding and packaging operations (stream SO1 – see Figure 7.38 and Table 7.77). In some cases, the production of out-of-grade PCC may also be the source of quite a significant waste stream.

### 7.12.4 Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind

**Einleitung: Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind – s. Abschnitt 7.1.4**

PCC (precipitated calcium carbonate, gefälltes Calciumcarbonat, Schlämmeerde) wird in weiten Anwendungsbereichen eingesetzt, für die sehr unterschiedliche physikalische Eigenschaften erforderlich sein können (z. B. Partikelgrößenverteilung und Morphologie der Kristalle und Agglomerate). Daher ist die Komplexität einer PCC-Anlage vom Umfang der geforderten Produktanwendungen abhängig.

Die PCC-Qualitätsanforderungen bestimmen deshalb den Energieverbrauch und die Abfallmenge. Die Lage der PCC-Einrichtung (am Standort des Kunden, des Rohstofflieferanten oder extern) beeinflusst zusätzlich die Auslegung der PCC-Anlage. PCC-Anlagen, die am Standort des Kunden oder des Rohstofflieferanten liegen, können sich vieler Umweltdienste des "Gast"-Werkes zu Nutze machen einschließlich der Wasserversorgung, Abwasserbehandlung, Überwachung des Regenwassers und des Management der festen Abfälle. Die Optimierung des PCC für laufende oder neue Anwendungen könnte in Zukunft auch neue Produktionsmethoden beinhalten [94, CEFIC-SOLVAY S.A., 2004], [115, CAA-Europe, 2004].

#### 7.12.4.1 Auslegung, Ausstattung und Betrieb der PCC-Anlage

##### Beschreibung

Um die Menge der festen Abfälle und den Energieverbrauch zu senken müssen folgende Überlegungen hinsichtlich der Auslegung, Ausstattung und des Betriebes einer PCC-Anlage in Betracht gezogen werden:

- Verfügbarkeit geeigneter Rohstoffe (Kalk, CO<sub>2</sub>, Wasser)
- Reinigung der Rohstoffe und Zwischenprodukte (dies hat die Bildung fester Abfälle mit Verunreinigungen aus den Rohstoffen wie Quarz, Aluminiumoxid etc. zur Folge)
- Produktionseinheiten, die an einen weiten Bereich von PCC-Güteklassen angepasst sind (größerer Bereich des Energieverbrauchs).

Einige Beispiele sind [94, CEFIC-SOLVAY S.A., 2004], [115, CAA-Europe, 2004]:

- Die Kalkmilchqualität wird von der Kalkqualität und den Kalklöschbedingungen beeinflusst
- Bei einigen Anwendungen hängen die PCC-Eigenschaften von der Aggregation der Partikel ab. Entwässerungssysteme sind so ausgelegt, dass Brüche vermieden werden. In diesen Fällen ist die Effizienz der Entwässerung nicht maximiert und der Energieverbrauch für die Trocknung kann hoch sein.
- In Dichtungsmassen, Tinten und Kunststoffanwendungen werden ultrafeine PCC-Partikel benötigt. Die Herstellung dieser kleinen Partikel kann die folgenden Schritte beinhalten:
  - Kühlung der Kalkmilch (Kühlwasserverbrauch und Energie für Kühlung, sofern nötig)
  - Reinigung der Karbonisierungskessel (zusätzliche Abfallbildung). Bei einer nicht spezifikationsgerechten Keimung ist die Kristallisation nicht unter Kontrolle. In einigen Fällen können die Waschwässer behandelt und als solche wiederverwertet werden (oder, wenn die PCC-Anlage Teil eines größeren Produktionswerkes ist, in Arbeitsprozessen wie bei der Herstellung von Trockenhydrat).
  - Verbesserung der PCC-Schlamm Siebung (erhöhte Menge an Abfällen)
  - Mahlen (erhöhter Energieverbrauch).

##### Erzielte Umweltvorteile

Auslegung, Ausstattung und Betrieb einer PCC-Anlage werden so ausgeführt, dass die Menge der festen Abfälle und der Energieverbrauch verringert werden und dadurch die Umweltbelastung durch die Herstellung von gefälltem Calciumcarbonat minimiert wird.

##### Medienübergreifende Effekte

Diese Technik verursacht keine Nebeneffekte oder Nachteile. Im Gegenteil, der integrierte Ansatz zum Schutz der Umwelt wird bei einer gut ausgelegten PCC-Anlage von Anfang an in Betracht gezogen.

##### Betriebsdaten

Es sei auf die in Tabelle 7.77 aufgeführten Daten verwiesen, ebenso auf Abbildung 7.38. Ferner sei auf Abbildung 1.15 und auf Kapitel 2 dieses Dokumentes verwiesen.

Anwendbarkeit

Die Technik ist in PCC-Anlagen anwendbar, die unterschiedliche Qualitäten des geforderten Produktes in Form von Schlämmen oder Trockenprodukten herstellen (siehe Tabelle 7.76).

Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

Anlass für die Umsetzung

Hohe Stoff- und Energieeffizienz in der PCC-Anlage, der Schutz der Umwelt, hohe Qualität des PCC-Produktes, niedere Herstellungskosten in der Produktion von gefällttem Calciumcarbonat.

Beispielanlagen

Es wurden keine besonderen Beispielanlagen erwähnt. Es sei verwiesen auf die Liste der PCC-Anlagen in der EU-25, aufgeführt in Tabelle 7.76.

Referenzliteratur

[94, CEFIC-SOLVAY S.A., 2004], [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [115, CAA-Europe, 2004].

Siehe ebenso das BVT-Merkblatt zur Zement und Kalkindustrie (CL).

**7.12.4.2 Minderung fester Abfälle**Beschreibung

Wenn möglich ist die Wiederverwertung der Abfälle für die Bestimmung der BVT in Betracht zu ziehen, insbesondere dann, wenn die folgenden Abfallströme betroffen sind:

- nicht spezifikationsgerechte PCC-Produkte (einschließlich des Stoffstroms SO1 – siehe Abbildung 7.38 und Tabelle 7.77) sind innerhalb des PCC-Verfahrens wiederzuverwerten. Die Verwertungsrate muss den Qualitätsanforderungen genügen. Es kann möglich sein, dass einige der nicht spezifikationsgerechten PCC-Produkte zu einem geringeren Preis verkauft werden
- andere feste Abfälle (insbesondere Stoffstrom SO2 – siehe Abbildung 7.38 und Tabelle 7.77) sind als Rohstoff wiederverwertbar, da sie immer noch eine wertvolle Calciumquelle sind. Verwertung in der Zement- oder Kalkindustrie ist die zweckmäßigste mögliche Variante, besonders wenn die Zement- und/oder Kalkfabrik nahe sind (siehe oben Abschnitt 7.12.1.4). Ob dies allerdings realisierbar ist, ist von der zum Einsatz kommenden Kalzinationsanlage abhängig.
- Eine andere sehr erfolgversprechende Alternative ist der Einsatz der festen Abfälle (Stoffstrom SO2 – siehe Abbildung 7.38 und Tabelle 7.77) aus der PCC-Anlage als Bodenverbesserer. Die hohe Basizität des festen PCC-Abfalls macht es möglich, den Stoff als Ersatz für Kalk in der Landwirtschaft einzusetzen. Allerdings benötigt die Technik zur Kalkstreuung (die Verteilung der Partikel ist eine Voraussetzung für eine gute Kalkaufnahme im Boden) üblicherweise, dass die Schlämme in Form von Pellets vorliegen.

Erzielte Umweltvorteile

Die Wiederverwertung nicht spezifikationsgerechter Produkte aus dem PCC-Verfahren und fester Abfälle aus dem Kalklöcher wird vorzugsweise in der Zement- oder Kalkindustrie als Rohstoff eingesetzt und führt zu einer Minderung der festen Abfälle aus der PCC-Herstellung.

Medienübergreifende Effekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

Betriebsdaten

Es sei auf die Daten in Tabelle 7.77 und auf Abbildung 7.38 verwiesen, ebenso auf Kapitel 2 dieses Dokumentes.

Anwendbarkeit

In wechselndem Ausmaß ist die Technik in PCC-Anlagen anwendbar, die unterschiedliche Qualitäten des Endproduktes in Form von Schlämmen oder Trockenprodukten herstellen (siehe Tabelle 7.76).

Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

### Anlass für die Umsetzung

Hohe Stoff- und Energieeffizienz im PCC-Verfahren und der Schutz der Umwelt.

### Beispielanlagen

Keine besonderen Beispielanlagen.

### Referenzliteratur

[94, CEFIC-SOLVAY S.A., 2004], [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [115, CAA-Europe, 2004].  
Siehe ebenso das BVT-Merkblatt zur Zement und Kalkindustrie (CL).

### **7.12.4.3 Erfassung von CO<sub>2</sub> und Minderung der CO<sub>2</sub>-Emissionen**

#### Beschreibung

Die Produktion des Grundrohstoffes (Calciumoxid) für die Herstellung von PCC führt zur Emission von CO<sub>2</sub> aus dem Brennstoff und der Kalzination. Diese Emissionen werden im BVT-Merkblatt zur Zement und Kalkindustrie (CL) behandelt.

Die PCC-Karbonisierung verwendet CO<sub>2</sub> als Rohstoff. Mit Ausnahme des in die PCC-Anlage integrierten Kalkbrennofens (siehe unten) bildet sich beim PCC-Karbonisierungsschritt kein CO<sub>2</sub>. Die Menge an CO<sub>2</sub>, die für die Produktion von einer Tonne PCC (440 kg CO<sub>2</sub> je Tonne PCC) benötigt wird, basiert auf der Stöchiometrie. Es ist daher unmöglich, die Menge an CO<sub>2</sub> zu ändern, die je Tonne PCC absorbiert wird. Jede PCC-Anlage stellt eine begrenzte Menge an PCC her und absorbiert damit eine feste Menge an CO<sub>2</sub>, ungeachtet der Effizienz der CO<sub>2</sub>-Absorption im Karbonierungsschritt.

Hauptsächlich sind zwei Möglichkeiten zur Effizienzsteigerung der CO<sub>2</sub>-Absorption und, falls die PCC-Anlage im Verbund mit einem Kalkdrehrohrofen betrieben wird, der Minderung der CO<sub>2</sub>-Emissionen zu betrachten:

- CO<sub>2</sub>-Absorption kann in einigen Fällen durch Verbesserung der Rührereffizienz gesteigert werden (z. B. Auslegung der Flügel)
- Anwendung einer anspruchsvollen Prozesssteuerung kann die CO<sub>2</sub>-Emissionen aus der Gasquelle (oder dem Kalkbrennofen) verringern:
  - Automatische Anfahrt der diskontinuierlichen Karbonisierung
  - Automatisierung des Karbonisierungsablaufs
  - Optimierung der CO<sub>2</sub>-Herstellung und der Verbrauchsrate.

#### Erzielte Umweltvorteile

Üblicherweise benötigt der PCC-Prozess CO<sub>2</sub> als Rohstoff (im Allgemeinen aus einer Verbrennungsquelle wie einem Dampfkessel zur Stromerzeugung einer Papierfabrik oder einem Kalzinierer). Daher führt der PCC-Prozess beim CO<sub>2</sub>-Lieferanten zur Senkung der CO<sub>2</sub>-Emissionen in die Umgebungsluft. Allerdings beeinflusst dies nicht die globale CO<sub>2</sub>-Bilanz, da Kohlendioxid an anderer Stelle bei der Herstellung des für den PCC-Prozess notwendigen CaO entsteht. Umweltvorteile können nur dann erreicht werden, wenn eine PCC-Anlage mit einem Kalkbrennofen im Verbund betrieben wird und zusätzlich die oben im Abschnitt „Beschreibung“ genannten Maßnahmen zur Minderung der CO<sub>2</sub>-Emissionen eingesetzt werden.

#### Medienübergreifende Effekte

Wird die CO<sub>2</sub>-Absorption durch Verbesserung der Rührereffizienz gesteigert, so sollte die Steigerung des Energieverbrauchs und des Bruchs der PCC-Agglomerate, die einen Einfluss auf die PCC-Produktqualität haben, berücksichtigt werden.

#### Betriebsdaten

Siehe Daten in Tabelle 7.77 und Abbildung 7.38 sowie Kapitel 2 dieses Dokumentes.

#### Anwendbarkeit

In wechselndem Ausmaß sind die mit dieser Technik verbundenen Maßnahmen in PCC-Anlagen anwendbar, die unterschiedliche Qualitäten von gefälltem Calciumcarbonat in Form von Schlämmen oder Trockenprodukten herstellen (siehe Tabelle 7.76).

#### Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

#### Anlass für die Umsetzung

Hohe Ausnutzung von CO<sub>2</sub> im PCC Verfahren und der Schutz der Umwelt.

#### Beispielanlagen

Keine besonderen Beispielanlagen.

#### Referenzliteratur

[94, CEFIC-SOLVAY S.A., 2004], [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [115, CAA-Europe, 2004].

Siehe ebenso das BVT-Merkblatt zur Zement und Kalkindustrie (CL).

### **7.12.4.4 Emissionen in das Wasser**

#### Beschreibung

Abwässer einer PCC-Anlage können Teil der Abwässer aus einer Soda-Fabrik oder einem chemischen Verbundstandort sein. In diesen Fällen werden für gewöhnlich die Abwässer aus der PCC-Anlage gesammelt und in der zentralen Abwasserbehandlungsanlage des Chemiekomplexes gereinigt. Wenn die PCC-Anlage als „Stand-alone-Anlage“ betrieben wird, kann der Gehalt an suspendierten Feststoffen im Abwasser durch Einsatz von Absetzbecken gesenkt werden.

#### Erzielte Umweltvorteile

Eine geeignete Behandlung der Abwässer aus der PCC-Anlage, entweder in einer zentralen oder separaten Abwasserbehandlungsanlage, senkt die Umweltbelastung durch die Herstellung von gefälltem Calciumcarbonat.

#### Medienübergreifende Effekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

#### Betriebsdaten

Siehe Daten in Tabelle 7.77 und Abbildung 7.38 sowie Kapitel 2 dieses Dokumentes.

#### Anwendbarkeit

In wechselndem Ausmaß sind die mit dieser Technik verbundenen Maßnahmen sowohl in PCC-Anlagen, die zusammen mit einer Sodaanlage oder an einem chemischen Verbundstandort betrieben werden, als auch in Einzel-PCC-Anlagen anwendbar (siehe Tabelle 7.76).

#### Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

#### Anlass für die Umsetzung

Der Schutz der aquatischen Umwelt.

#### Beispielanlagen

Keine besonderen Beispielanlagen.

#### Referenzliteratur

[94, CEFIC-SOLVAY S.A., 2004], [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [45, UBA - Germany, 2001].

### 7.12.5 Beste verfügbare Techniken für die Herstellung von gefälltem Calciumcarbonat

Für allgemeine Informationen zum Verständnis eines BVT-Abschnittes und seines Inhaltes siehe Abschnitt 7.1.5.

Wie in diesem Kapitel oben beschrieben, wird gefälltes Calciumcarbonat (PCC) durch die Reaktion von Calciumhydroxid mit Kohlendioxid unter Bildung entweder eines PCC-Schlammes oder eines PCC-Trockenproduktes hergestellt. Hauptsächlich sind zwei Verfahrenswege möglich. Die Mehrzahl der PCC-Anlagen in der EU nutzt Kalk, der aus anderen Quellen angeliefert wird, und gasförmiges CO<sub>2</sub>, welches am Standort aus anderen Prozessen verfügbar ist (oder aus Verbrennungsvorgängen benachbarter Werke). Dann ist die PCC-Anlage der Nettoverbraucher von CO<sub>2</sub>.

In einigen Fällen werden jedoch sowohl Kalk als auch CO<sub>2</sub> von dem mit der PCC-Anlage am Standort verbundenen Kalkbrennofen geliefert, die PCC-Anlage ist dann der Nettoemittent von CO<sub>2</sub>.

Informationen, die den Betrieb des Kalkbrennofens betreffen, sind im BVT-Merkblatt zur Zement und Kalkindustrie enthalten. Die gemeinsamen BVT-Schlussfolgerungen für die Herstellung von PCC auf der Basis von CO<sub>2</sub> und Kalk sowohl aus anderen Prozessen als auch aus einem Kalkbrennofen sind nachfolgend dargestellt:

**Für die Herstellung von PCC auf der Basis von CO<sub>2</sub> und Kalk sowohl aus anderen Prozessen als auch aus einem Kalkbrennofen des Standortes ist BVT:**

1. Optimierung des Anlagenbetriebs und der Prozessparameter insbesondere im Karbonisierungsschritt (einschließlich der Viskosität der Kalkmilch, Temperatur, Rührgrad, CO<sub>2</sub>-Konzentration und Durchfluss etc.) sowie eine anspruchsvolle Prozesssteuerung (automatische Anfahrt der diskontinuierlichen Karbonisierung, Automatisierung des Karbonisierungsablaufs, Optimierung der CO<sub>2</sub>-Versorgung und der Verbrauchsrate), zur Minimierung des Rohstoff- und Energieverbrauchs und zur Minderung von überschüssigem CO<sub>2</sub>, das aus der PCC-Anlage entweicht – siehe Abschnitte 7.12.3, 7.12.3.1.1 und 7.12.4.3.
2. Minderung der Staubemissionen in die Luft aus der Kalk-Anlieferung und der PCC-Trocknung, dem Mahlen und den Konfektionierungsvorgängen durch Einsatz einer geeigneten Kombination aus vorbeugenden und Staubminderungstechniken z. B. Schlauchfilter und Wäscher (siehe Abschnitte 7.12.3 und 7.12.3.1). Weitere Informationen sind in Abschnitt 8.2.3.7 und im BVT-Merkblatt zu Abwasser- und Abgasbehandlung/-management in der chemischen Industrie zu finden.
3. Minderung der Emissionen an suspendierten Feststoffen und chemischen Zusätzen in das Wasser auf 1 – 30 kg je Tonne trockenem PCC, durch kontrollierte Wiederverwertung der Abwässer aus der Entwässerungsstufe bis zur Kalklöschstufe (die Qualität des eingesetzten Prozesswassers, der eingesetzten Rohstoffe und der PCC-Endprodukte müssen berücksichtigt werden). Bei Bedarf folgt eine zusätzliche Behandlung der Abwässer aus der PCC-Anlage in einer zentralen oder separaten Abwasserbehandlungsanlage (zusätzliche Filtrierung oder Absetzbecken) – siehe Abschnitte 7.12.3, 7.12.3.2 und 7.12.4.4.
4. Minimierung der festen Abfälle aus der Kalklöschung und Karbonisierung sowie der Feststoffabtrennung (Kies) des PCC-Schlammes. Der Verbrauch an rohem Kalk beträgt 600 – 660 kg je Tonne trockenem PCC-Produkt (und bei vorgegebener stöchiometrischer Kennzahl von 560 kg CaO zur Herstellung von 1 Tonne PCC). Die Effizienz des Kalkeinsatzes variiert zwischen 93 % (bei 600 kg/t) und 85 % (bei 660 kg/t). Die letzteren Kennzahlen sind untere Leistungsziele, da etwa 15 % des Rohstoffs als fester Abfall endet (siehe Abschnitte 7.12.3, 7.12.3.3 und 7.12.4.2).
5. Minderung der festen Abfälle durch Wiederverwertung nicht spezifikationsgerechter PCC-Produkte im PCC-Prozess (zu berücksichtigen ist, dass die Verwertungsrate vereinbar ist mit den Qualitätsanforderungen an das PCC-Produkt) und durch Einsatz anderer fester Abfallströme aus dem PCC-Prozess (als Calciumquelle) in der Zement- oder Kalkindustrie und, wenn örtlich möglich, als Bodenverbesserer (siehe Abschnitte 7.12.3 und 7.12.4.2).



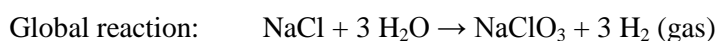
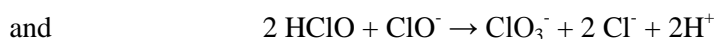
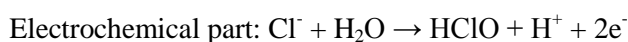
## 7.13 Sodium chlorate

### 7.13.1 General information

#### 7.13.1.1 Introduction

Sodium chlorate ( $\text{NaClO}_3$ ) is an intermediate product principally (more than 95 %) used in pulp and paper production, where it is converted into chlorine dioxide ( $\text{ClO}_2$ ), which is a bleaching agent for chemical wood pulp [6, CEFIC, 2002].

The process is based on the electrolysis of sodium chloride brine, in pH conditions where the chlorine from the anode remains combined with sodium hydroxide under the form of sodium hypochlorite, which is then decomposed into sodium chlorate and chloride. The equations are:



The brine preparation consists mainly of removing calcium, magnesium, heavy metals, and sulphates, and the process is very close to the one described in the BREF on Chlor-Alkali Manufacturing Industry (CAK) and in Chapter 2 of this document on soda ash.

The pH in the electrolysis is carefully controlled and stabilised by the buffer agent, sodium dichromate. The sodium hypochlorite, which is contained in the liquor leaving the electrolysis cells, is converted into sodium chlorate, and the resulting solution is sent for crystallisation. Here, solid sodium chlorate crystals are separated from the mother liquor, water washed, and shipped wet or dry depending on the application, while the mother liquor is recycled to the electrolysis step.

The hydrogen produced at the electrolysis step needs a treatment before being re-used as a fuel or as feedstock for chemical processes.

Air emission sources are principally due to the sodium chlorate dryer (when installed), to the handling of solids, and to the release of excess hydrogen gas.

When the plant is fed with solid salt, there is only negligible water emission. Solid wastes are generated at the brine treatment step and depend on the salt purity (refer to Chapter 2 above and to Section 7.13.2.2 below).

It should be noted that potassium chlorate ( $\text{KClO}_3$ ) is another 'selected illustrative' LVIC-S product listed in Annex I, point 4.2 (d) to the IPPC Directive.

Potassium chlorate is manufactured in two sodium chlorate plants in Europe. Less than 5 % of the European capacity is used for the manufacture of potassium chlorate.

As there are clear similarities in processes and techniques used in the production of sodium and potassium chlorate (typically, both  $\text{NaClO}_3$  and  $\text{KClO}_3$  are produced in the same convertible plant), the sodium chlorate process, based on the electrolysis of sodium chloride brine, is taken as illustrative for the production of  $\text{KClO}_3$  based on the electrolysis of potassium chloride brine, and the environmental effects from the production of  $\text{KClO}_3$  are included in this section.

### 7.13.1.2 Sodium chlorate uses

Sodium chlorate ( $\text{NaClO}_3$ ) is an efficient oxidising agent. The largest use for sodium chlorate is at paper pulp mills in the generation of chlorine dioxide, which is used for ECF-bleaching of chemical pulp. In 2001, this application represented 89 % of the total consumption in Western Europe (EU-15 Members States plus Norway). This compares to 99 % in North America and 76 % in Japan [66, CEFIC-Sodium Chlorate, 2004]. Other minor uses include weed control, production of potassium chlorate and sodium chlorite and several other smaller applications [66, CEFIC-Sodium Chlorate, 2004], based on [109, SRI International, 2002]. According to the EU classification (April 2004), sodium chlorate is oxidising (O), harmful (Xn) when swallowed and dangerous for the environment (N). Thermal decomposition can give toxic products and sodium chlorate can be explosive when mixed with combustible material. These properties necessitate special arrangements for storage and handling [66, CEFIC-Sodium Chlorate, 2004].

### 7.13.1.3 Production capacity

As illustrated in Table 7.78, the total production capacity of sodium chlorate in Western Europe is about 700 kt/year (2002 data), with nine companies and 15 production sites. North America, with 25 sites, has a production capacity of about 2000 kt/year (2002 data), while Eastern Europe, with three sites, has a production capacity of less than 100 kt/year (2002 data).

Country	Number of companies	Number of sites	Capacity kt/year
<b>Finland</b>	2	4	275
<b>France</b>	2	2	155
<b>Italy</b>	2	2	17
<b>Norway</b>	2	2	55
<b>Portugal</b>	1	1	21
<b>Spain</b>	2	2	49
<b>Sweden</b>	1	2	115
<b>TOTAL</b>	9 (*)	15	687
(*) In total nine companies. Some companies operate in several countries			

**Table 7.78: Western Europe sodium chlorate production sites (2002 data)**  
[66, CEFIC-Sodium Chlorate, 2004], based on [109, SRI International, 2002]

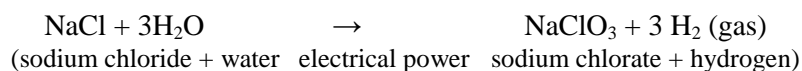
### 7.13.1.4 Economic factors

Sodium chlorate is considered a commodity product. Sodium chlorate plants are capital intensive. Producers deliver similar qualities of product. The price and quality of logistic services are the first criteria to consider for selecting the sodium chlorate supplier. In 2003, the ranges of prices for the crystal product are: for North America, USD 450 – 400 per tonne and for Europe, EUR 500 – 450 per tonne [66, CEFIC-Sodium Chlorate, 2004], based on [110, Harriman Chemsult Limited, 2004]. No new plant has been started in Western Europe in the last ten years. In 2004, new sodium chlorate plants were being built in South America, while projects were being studied in other parts of the world [66, CEFIC-Sodium Chlorate, 2004].

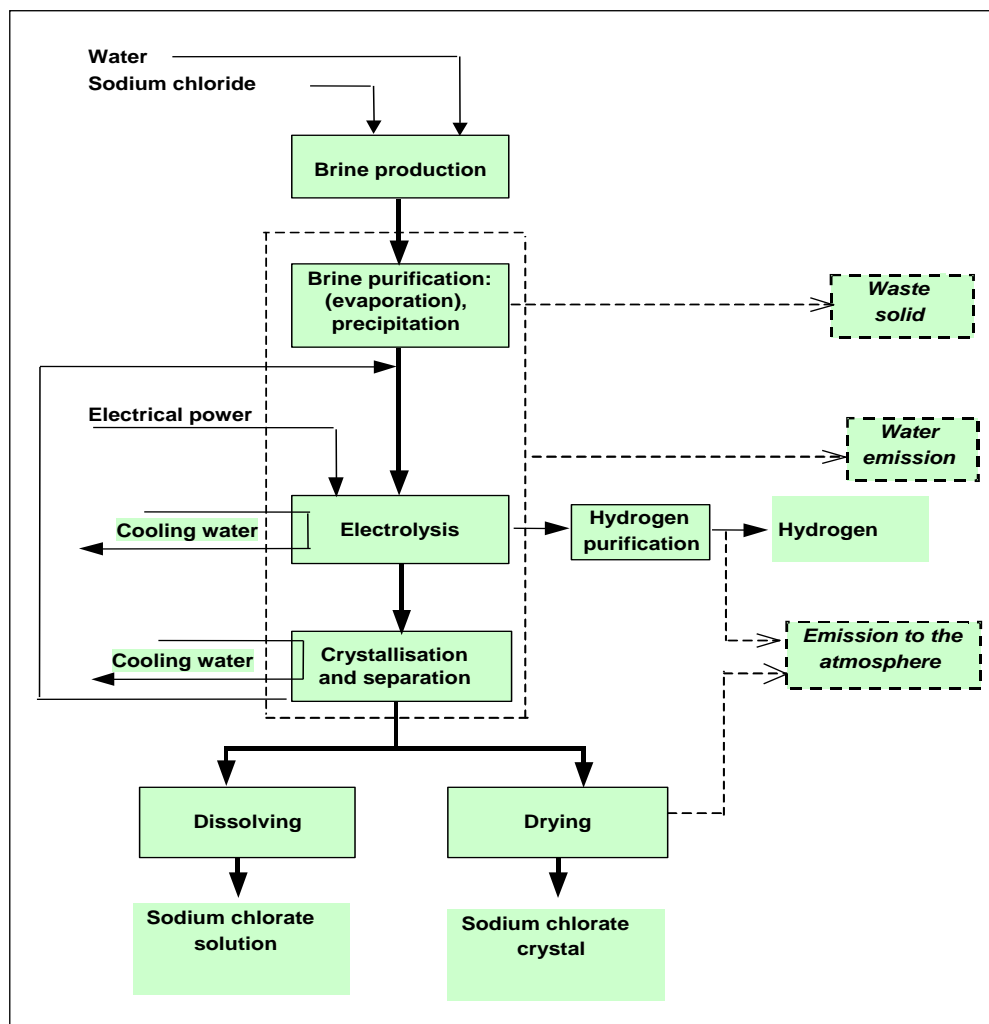
## 7.13.2 Applied processes and techniques

Sodium chlorate is produced by the electrolysis of an aqueous solution of sodium chloride. The raw materials are sodium chloride (solid or brine), water and electrical power. The process is continuous and is carried out in specially designed cells. It has a high degree of closure from an environmental point of view. Hydrogen is a by-product of the electrolysis and can be used as fuel or as a raw material for other processes.

Sodium chlorate and hydrogen are formed in the process according to the following equation:



A typical process is given in the flow diagram in Figure 7.39 below:



**Figure 7.39: Sodium chlorate production – flow diagram**  
[66, CEFIC-Sodium Chlorate, 2004]

The process is composed of the following steps as described in Section 7.13.2.1 through to Section 7.13.2.6.

### 7.13.2.1 Brine production

Saturated sodium chloride brine is prepared by dissolving the solid sodium chloride salt in hot water in a saturation tank. Process water or softened water is used. The quality of the sodium chloride depends on its origin and availability: vacuum salt, rock salt or sea salt is used. In some plants purified sodium chloride brine can be directly received as the feedstock.

It should be noted that for the manufacture of potassium chlorate, part of the sodium chloride salt is replaced by potassium chloride – refer to Section 7.13.1.1 above.

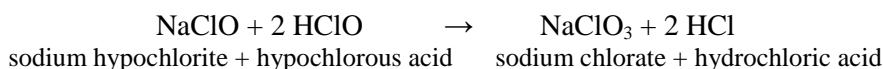
### 7.13.2.2 Brine purification

The electrolytic process requires high purity brine. The impurities of salt, like calcium, magnesium and sulphate, are precipitated with chemicals (sodium hydroxide, sodium carbonate and calcium chloride), and removed together with the salt insolubles by filtration. This results in a formation of solid waste (refer also to Section 2.2.1.2.1). Brine evaporation is also practised in some plants. A secondary purification of the brine may be achieved by ion exchange.

For the manufacture of potassium chlorate, the purification of potassium chloride is carried out using the same methods as for sodium chloride.

### 7.13.2.3 Electrolysis

Hydrochloric acid and sodium dichromate are added to the purified brine in order to get proper conditions for promoting sodium chlorate formation and to avoid side reactions during electrolysis. Then the brine is led into a set of electrolysis cells and reaction tanks. As a whole, electrolysis is carried out in a controlled range of temperature between 60 – 80 °C and pH 6.0 - 6.5. The electrolytic cells have anodes, made of titanium covered with a noble metal coating and cathodes generally made of steel. The formation of hydrogen gas takes place at the cathode and at the anode chlorine is formed. The hydrogen gas is separated from the liquid phase and chlorine, due to the pH conditions, remains in solution forming hypochlorous acid and hypochlorite ions. The liquor (the solution from cells) is continuously circulated between the cells and the reaction tanks. In the cells and in the reaction tanks, sodium chlorate is formed according to the following overall reaction:



The hydrogen coming from the electrolysis cells contains impurities like chlorine and oxygen. For safety reasons the oxygen content must be controlled. Chlorine must be removed from hydrogen before any use or emission to the atmosphere. This is carried out in scrubbers with sodium hydroxide or reducing agents. For special uses, it could be necessary to remove the oxygen by using a catalytic reactor. The heat energy generated in the cells is taken away by cooling the circulated liquor. The liquors coming from electrolysis are stored in tanks for finishing the transformation of hypochlorite into chlorate. Sodium hydroxide solution is added for pH control. After this stage, small quantities of sodium hypochlorite remain in the liquor. To avoid corrosion problems before the next steps, the hypochlorite can be reduced to chloride by addition of a reducing agent.

### 7.13.2.4 Crystallisation

Sodium chlorate is recovered from the liquors by concentration in a crystallisation unit using heat and vacuum or by lowering the temperature of liquors using refrigerating systems after an intermediate step of concentration by vacuum evaporation. Sodium chlorate crystals are separated and washed by filtration or centrifugation. The mother liquid and the washing liquid, containing sodium chloride, sodium chlorate and sodium dichromate, are recycled back to the main loop. The water purged from barometric condensers contains aerosols and condensate from the crystallising unit. A demister and other systems are used to minimise this emission.

### 7.13.2.5 Drying

The sodium chlorate crystals are dried with warm air in a dryer. Fluidised bed dryers are commonly used with an air temperature of around 150 °C. The drying process generates an

emission of sodium chlorate particles. This emission is reduced by using filters, scrubbers and other clean-up systems.

### 7.13.2.6 Storage

Sodium chlorate can be stored and delivered as crystals in bulk or in bags, or upon requirements as a water solution.

## 7.13.3 Present consumption and emission levels

In this section consumption and emission levels are given for the sodium chlorate manufacturing process.

### 7.13.3.1 Overall consumption and emission levels

The chlorate process needs large amounts of electricity and electrical energy is the major input. Other inputs are primarily salt and water (as feedstock), chemical precipitants to remove impurities in the brine and other auxiliary chemicals. Hydrogen gas is generated as a co-product. The main pollutant output common to all chlorate processes is the (solid) waste material formed when removing impurities from the input salt or brine. The volume of this waste material depends on the purity of the incoming salt.

Sodium dichromate is used as a necessary additive in the process. Due to the process characteristics, sodium dichromate can be emitted from the process through water, solid waste and in the product. Sodium dichromate contains hexavalent Cr(VI), part of which is converted to trivalent Cr(III) during the manufacturing process.

Table 7.79 gives an overview of the major inputs and outputs of the sodium chlorate manufacturing process. These figures are from different available sources and refer to sodium chlorate plants in Europe. The table does not claim to be complete.

Inputs, per tonne of sodium chlorate produced	Range	Comments
<b>Raw materials, energy and utilities</b>		
Salt (NaCl)	550 – 580 kg	In theory 549 kg (pure NaCl, no losses)
Process water	0.4 – 2.7 m <sup>3</sup>	Demineralised water or condensate
Cooling water	70 – 400 m <sup>3</sup>	
Steam	100 – 1000 kg	
Electricity	5000 – 6000 kWh AC	Typical use, depends on the current density
<b>Auxiliaries</b>		
Sodium dichromate	0.01 – 0.15 kg	
<b>Emissions, per tonne of chlorate produced</b>		
<b>To air</b>		
Hydrogen	9 – 28 kg	Based on utilisation rate of 53 – 85 %
Chlorine	0.05 – 1 g	
Chlorate dust	0.3 – 10 g	As NaClO <sub>3</sub>
<b>To water</b>		
Sodium chloride	200 – 400 g	Higher figure when salt evaporator is used
Chlorate	10 – 300 g	As NaClO <sub>3</sub>
Sodium dichromate	0.1 – 3 g	
<b>Wastes (amount depending on water content)</b>		
Process sludge with chromium	0.1 – 1 kg	Cr(VI) and Cr(III) content varies
Process sludge without chromium	0.05 – 2 kg	

**Table 7.79: Overview of inputs and outputs in the sodium chlorate manufacturing processes [66, CEFIC-Sodium Chlorate, 2004]**

### 7.13.3.2 Inputs, raw material and energy consumption

#### 7.13.3.2.1 Sodium chloride

Different types of salt like vacuum-crystallised partially purified salt, rock salt and sea salt are used to produce the brine for electrolysis. The consumption figures given in Table 7.79 vary depending on the content of impurities in salt.

#### 7.13.3.2.2 Water

Water is used in the process for:

- cooling – depending on the availability of water a single pass cooling system or a cooling tower system is used
- processing – process water is purified by filtration and by passing through ion exchange filters.

#### 7.13.3.2.3 Energy

Electrical energy and thermal energy, normally steam, is used in the manufacturing process. A large part of the electrical energy is converted into the enthalpy of the products. The rest is converted into heat transferred to the cooling water and to the air in the building. The heat can be partly recovered by transferring it from the electrolyte to a hot water or brine system and then utilised in the crystalliser and the salt evaporator (if this exists). Externally produced heat (steam) is required as a driving force for steam ejectors and, to some extent, as a heat source for the crystallisation and the drying of sodium chlorate. The hydrogen produced in the sodium chlorate plant can be used as a fuel or as a raw material in the synthesis of chemicals.

Direct current (DC) electric power needed for electrolysis is obtained by using transformers and rectifiers. Increased current density reduces the capital costs of a plant, as the production per unit cell capacity is then higher. However, there are trade-offs here. Higher current densities mean higher power consumption, also the unit cost of electricity is a factor when determining the appropriate trade-off between capital cost and power consumption.

Typical electrical energy use is given in Table 7.80.

	<b>Typical figures</b>
Current density (kA/m <sup>2</sup> )	1.0 – 3.0
Cell voltage (V)	2.6 – 3.6
Electrical energy use for electrolysis (AC kWh per tonne of sodium chlorate)	4700 – 5200 (depends on current density)
Electrical energy use by other electrical equipment: pumps, compressors, etc (AC kWh per tonne of sodium chlorate)	100 – 500
<b>Total energy use (AC kWh per tonne of sodium chlorate)</b>	<b>5000 – 6000 (typical use, depends on the current density)</b>

**Table 7.80: Electrical energy use in the electrolysis of sodium chlorate [66, CEFIC-Sodium Chlorate, 2004]**

### 7.13.3.2.4 Auxiliary substances

The typical use of auxiliary substances is described in Table 7.81.

Substance	Use	Consumption kg per tonne of NaClO <sub>3</sub> produced
Sodium carbonate Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Precipitation of calcium ions as calcium carbonate (CaCO <sub>3</sub> ). Magnesium and iron are also precipitated	0.04 – 2
Calcium chloride (CaCl <sub>2</sub> )	Precipitation and elimination of sulphate in the case of its high levels in brine (or as an anti-caking agent used in cold crystallisation processes)	0 – 0.46
Barium salts (BaCl <sub>2</sub> )	Precipitation of sulphate in the case of its high level in brine	Sometimes used instead of calcium chloride
Filter aid	For assisting with the filtration of treated brine	Sometimes used
Sodium dichromate (Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )	Added to electrolyte to minimise undesirable reactions, buffering to maintain the pH and reducing the corrosion of steel	0.01 – 0.15
Sodium hydroxide (NaOH)	Removal of magnesium and heavy metals (iron mainly if an anticaking agent is used for salt transportation). Used for pH control in the brine circuit. Neutralisation of acid wash. Regeneration of ion exchange resins.	15 – 30
Hydrochloric acid (HCl)	Used for pH adjustment of cells. Regeneration of ion exchange resins. Cell acid wash.	15 – 30
Hydrogen peroxide H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (or ammonium hydroxide NH <sub>4</sub> OH or sodium sulphite Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> or urea CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> )	For reducing hypochlorite in the cell liquor before crystallisation.	1 – 3 (*)
Nitrogen gas N <sub>2</sub>	For purging of the installation (safety)	0.4 – 6

(\*) Alternatively consumption of 3.25 kg of NH<sub>4</sub>OH per tonne of NaClO<sub>3</sub> both for reducing hypochlorite and for the refrigeration system used in the crystallisation unit.

**Table 7.81: Consumption and use of chemical auxiliaries in sodium chlorate plants [66, CEFIC-Sodium Chlorate, 2004]**

### 7.13.3.3 Products and by-products

The products are obtained more or less in a fixed ratio, independent of the technology used: per 1000 kg of sodium chlorate produced, 60 kg of hydrogen is produced [66, CEFIC-Sodium Chlorate, 2004].

### 7.13.3.4 Emissions from the sodium chlorate process

#### 7.13.3.4.1 Emissionsto air

#### Hydrogen

The amount of hydrogen emitted to the atmosphere depends on the possibilities to utilise it as fuel or raw material. Some hydrogen is always discharged during plant start-ups and shutdowns.

#### Chlorine

The hydrogen produced contains chlorine. Excess chlorine is recovered in alkaline scrubbers sometimes using a reducing agent. Chlorine containing gases from electrolyte tanks and hydrochloric acid tanks are vented through a scrubber to recover excess chlorine.

### **Dust**

The sodium chlorate dryer and transportation equipment are connected to a scrubber or filter for dust removal.

#### **7.13.3.4.2 Emissions to water**

### **Cooling water**

The amount of non-contaminated cooling water depends on the temperature rise that is applied (normally 10 – 40 °C).

### **Process waste water**

Process condensate and other process effluents containing chlorate, chloride and dichromate are largely recovered and returned to the brine circuit.

#### **7.13.3.4.3 Solid wastes**

Solid wastes can arise at several points in the sodium chlorate manufacturing process. Wastes can be divided in several categories depending on the source and on the presence or absence of chromium derived from sodium dichromate used in the process.

### **Process sludges without chromium**

In the brine preparation and storage section, the solid impurities of salt are accumulated at the bottom of the dissolving tanks and removed periodically. In brine treatment, salt impurities are precipitated using sodium carbonate and sometimes calcium chloride (barium chloride) and a filter aid. The precipitated material is filtered from the brine. Solid sludge mainly contains calcium carbonate, magnesium hydroxide and calcium sulphate (barium sulphate). The quantity of brine filtration sludge mainly depends on the purity of the incoming salt.

### **Process sludges with chromium (hazardous waste)**

The waste material described in Section 3.4.3.1 contains chromium, in case chromate containing process water is used in salt dissolving. Solids accumulate at the bottom of the electrolytic cells and the process tanks as a sludge. The sludge is removed from the cells during scheduled maintenance. Electrolytic cells are periodically washed using hydrochloric acid. The waste acid is filtered and the sludge containing iron and chromium is filtered off. The mother liquor is sometimes filtered before the crystallisation stage. This adds to the sludge which contains chromium.

### **Other waste material with chromium (hazardous waste)**

Disposable filter cartridges and sock filters when the mother liquor is filtered in various stages of the process. Empty paper bags for sodium dichromate.

### **Other waste material without chromium**

Disposable filter cartridges and sock filters from the treatment of brine that does not contain dichromate. Miscellaneous packing materials.

## **7.13.4 Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind**

### **Einleitung: Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind – s. Abschnitt 7.1.4**

Verschiedene Aspekte sind bei der Bestimmung der besten verfügbaren Technik für die Herstellung von Natriumchlorat zu berücksichtigen. Der Schwerpunkt sollte auf einem niedrigen Energieverbrauch, einer hohen Wasserstoff- und Wärmenutzung, geschlossenen Kreisläufen, geringen Emissionen in die Luft, Oberflächen- und Grundwasser sowie einem geringem Anfall gefährlicher Abfälle liegen. [66, CEFIC-Sodium Chlorate, 2004].



### 7.13.4.1 Geringer Energieverbrauch

#### Beschreibung

Der historische Ausblick zeigt, dass der Energieverbrauch in mehr als 100 Jahren auf ein Drittel gesunken ist. Die erste Natriumchlorat-Fabrik nahm 1886 den Betrieb auf, und der Energieverbrauch lag bei 15000 kWh je Tonne kristallinem Produkt.

Mit dem Einsatz moderner Techniken beziffert sich der elektrische Energieverbrauch auf 5000 – 6000 kWh je Tonne kristallinem Produkt. In einer Produktionsanlage werden die Chloratzellen mit einer Zellspannung im Bereich von 2,75 – 3,6 V bei einer derzeitigen durchschnittlichen Stromeffizienz von 95 % betrieben. Der Energieverbrauch ist direkt proportional zur Spannung.

Es werden aktivierte Anoden vom Typ DSA verwendet. Wird DSA durch Graphit als Anodenmaterial ersetzt, so verringert sich die anodische Oberspannung drastisch. Um während des Betriebs eine niedrige Oberspannung zu behalten, ist es wichtig, die Verunreinigungen unter Kontrolle zu halten. Verunreinigungen lassen sowohl die Anoden- als auch die Kathodenoberfläche blind werden oder deaktivieren die Anode. Eine effiziente Reinigung der Sole ist deshalb wichtig, auch wenn dies mehr feste Abfälle erzeugt. Der Energieverbrauch ist umgekehrt proportional zur Stromeffizienz. Der wichtigste Grund für eine Absenkung der Stromeffizienz ist die Bildung von Sauerstoff, welches normalerweise zu einem Sauerstoffgehalt von 2 – 2,5 % im Wasserstoff führt. Durch Überwachung und Optimierung der Prozessparameter kann die Sauerstoffbildung minimiert werden.

Ein weiterer Grund für die geringe Stromeffizienz ist die Reduktion von  $\text{ClO}^-$  und  $\text{ClO}_3^-$  an der Kathode. Diese Reaktionen werden unterdrückt durch die Zugabe von Natriumdichromat zum Elektrolyten. Die Konzentration in den Elektrolyten liegt üblicherweise im Bereich von 3 – 5 g/l. Natriumdichromat ist aus Umweltgründen unerwünscht, so dass Alternativen zum Natriumdichromat von großem Interesse sind. Es ist jedoch trotz umfangreicher Forschungen bis heute nicht gelungen, eine Alternative zu finden. Stattdessen konzentriert sich die Entwicklung auf einen geschlossenen Kreislauf um die Emissionen von Chrom(VI) in die Umwelt zu minimieren.

#### Erzielte Umweltvorteile

Ein geringer elektrischer Energieverbrauch, der bei modernen Techniken mit aktivierten Anoden vom Typ DSA möglich ist, führt zu einer wesentlichen Minderung der benötigten Menge fossiler Brennstoffe zur Herstellung der elektrischen Energie außerhalb der Natriumchlorat-Anlage und trägt folglich zur Abnahme der Emission von Verbrennungsprodukten ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ ) in die Umgebungsluft bei.

#### Medienübergreifende Effekte

Eine effiziente Reinigung der Sole ist sehr wichtig für die effiziente Nutzung der elektrischen Energie, allerdings werden mehr feste Abfälle erzeugt. Andere Nachteile durch die Anwendung dieser Technik werden nicht berichtet.

#### Betriebsdaten

Siehe die Daten in Abschnitt 7.13.3, im Besonderen die in Tabelle 7.79 und in Tabelle 7.80 aufgeführten Daten zum Verbrauch elektrischer Energie. Korrosionsbeständige Materialien im Elektrolyseabschnitt wie etwa Titan und fluorierte Kunststoffe sind in der Lage, bei höheren Temperaturen zu arbeiten. Ihr Einsatz führt zu einer Minderung des Stromverbrauchs.

#### Anwendbarkeit

In unterschiedlichem Ausmaß ist diese Technik anwendbar in Anlagen zur Herstellung von Natriumchlorat (sowohl in Form von Natriumchlorat-Lösungen als auch von Natriumchlorat-Kristallen).

#### Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

#### Anlass für die Umsetzung

Hohe Energieeffizienz im Produktionsprozess und geringe Kosten für die Produktion von  $\text{NaClO}_3$ .

### Beispielanlagen

Es wurden keine Daten übermittelt.

### Referenzliteratur

[66, CEFIC-Sodium Chlorate, 2004], [111, B.V. Tilak and C-P Chen, 1999].

Siehe ebenso das BVT-Merkblatt zur Chloralkaliindustrie.

### **7.13.4.2 Hohe Wasserstoffnutzung**

#### Beschreibung

Wasserstoff fällt im Verfahren zusammen mit Natriumchlorat an (siehe Abschnitt 7.13.2.3). Für die Gesamtenergieeffizienz ist es wichtig, den Wasserstoff in hohem Maße zu nutzen. Dies ist abhängig von den örtlichen Bedingungen und von der Möglichkeit, einen Absatzmarkt für Wasserstoff als Energiequelle oder als Rohstoff für die chemische Industrie zu finden.

#### Erzielte Umweltvorteile

Ein hohes Maß an Nutzung von Wasserstoff führt zur Steigerung der Energieeffizienz des Verfahrens und vermindert damit die Umweltbelastung bei der Herstellung von  $\text{NaClO}_3$ . Durch die Möglichkeit, Wasserstoff außerhalb der Natriumchlorat-Anlage einzusetzen, wird die Menge an fossilen Brennstoffen reduziert, die entweder zur Herstellung der entsprechenden Menge an Energie oder von Wasserstoff für den Einsatz in der chemischen Synthese benötigt werden. Dies wiederum führt zu sinkenden Emissionen der Verbrennungsprodukte ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ ) in die Umgebungsluft.

#### Medienübergreifende Effekte

Emissionen von Wasserstoff treten während An- und Abfahrvorgänge einer Anlage auf. Wasserstoff ist ein hochentzündliches und explosives Gas (mit einem sehr weiten Bereich der Explosionsgrenzen im Gemisch mit Luft). Wasserstoff ist mit Chlorverbindungen und Sauerstoff verunreinigt und muss deshalb vor dem Gebrauch gereinigt werden.

#### Betriebsdaten

Siehe Daten in Abschnitt 7.13.3 und auf Abbildung 7.39. In allen Bereichen, bei denen Wasserstoff eingesetzt oder in die Umgebungsluft freigesetzt wird, ist eine Wäsche Voraussetzung zur Sicherstellung einer ausreichenden Entfernung von Chlorverbindungen aus dem Gas. Für andere Verwendungen kann es nötig sein, Sauerstoff in einem katalytischen Reaktor zu entfernen.

#### Anwendbarkeit

In wechselndem Ausmaß ist diese Technik anwendbar in Anlagen, die Natriumchlorat herstellen und insbesondere in  $\text{NaClO}_3$ -Anlagen, die benachbarte Abnehmer mit Wasserstoff versorgen.

#### Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine ausführlichen Daten, insbesondere nicht zu den Kosten der Reinigung von gasförmigem Wasserstoff, übermittelt.

#### Anlass für die Umsetzung

Hohe Effizienz im Herstellverfahren und geringe Herstellungskosten in der  $\text{NaClO}_3$ -Produktion. Dies wird unter anderem erreicht durch den Verkauf des Wasserstoffs, der als Nebenprodukt am Natriumchlorat-Anlagenstandort erzeugt wird.

### Beispielanlagen

Es wurden keine Informationen eine  $\text{NaClO}_3$ -Anlage betreffend übermittelt (insbesondere nicht zu Anlagen, die andere Nutzer mit Wasserstoff versorgt).

### Referenzliteratur

[66, CEFIC-Sodium Chlorate, 2004].

Siehe ebenso das BVT-Merkblatt zur Chloralkaliindustrie.

### 7.13.4.3 Hohe Sekundärwärmenutzung

#### Beschreibung

Die Wärme, die im Verfahren gebildet wird, entspricht zu über 50 % des Energieverbrauchs. Für eine effiziente Produktion von Natriumchlorat ist es wichtig, die Sekundärenergie besonders effizient zurückzugewinnen. Die Wärme wird in heißes Wasser oder in ein Solesystem überführt, diese kann dann entweder intern im Verfahren für die Kristallisation und die Eindampfung der Salze oder extern genutzt werden.

#### Erzielte Umweltvorteile

Eine hohe Nutzung der Sekundärwärme verbessert die Gesamteffizienz des Verfahrens und trägt damit direkt und indirekt zur Minderung der Umweltbelastung bei.

#### Medienübergreifende Effekte

Es wurden keine Nachteile durch die Anwendung dieser Technik berichtet.

#### Betriebsdaten

Es wurden keine ausführlichen Daten übermittelt, abgesehen von den Informationen, die im Abschnitt 'Beschreibung' oben enthalten sind.

#### Anwendbarkeit

In unterschiedlichem Ausmaß ist diese Technik anwendbar in Anlagen zur Herstellung von Natriumchlorat (sowohl in Form von Natriumchlorat-Lösungen als auch von Natriumchlorat-Kristallen).

#### Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

#### Anlass für die Umsetzung

Hohe Gesamtenergieeffizienz im Herstellverfahren und geringe Herstellungskosten in der  $\text{NaClO}_3$ -Produktion.

#### Beispielanlagen

Es wurden keine Informationen übermittelt.

#### Referenzliteratur

[66, CEFIC-Sodium Chlorate, 2004].

Siehe ebenso das BVT-Merkblatt zur Chloralkaliindustrie CAK).

### 7.13.4.4 Hoher Verwertungsgrad

#### Beschreibung

Um den Ausstoß von Chlorat und Chrom (VI) in die Umwelt zu minimieren, sind geschlossene Kreislaufsysteme anzustreben. Geschichtlich gesehen stieg das Maß der Rezirkulation drastisch an, als die Natriumchlorat-Kristallisation an Stelle der Elektrolyt-Versendung eingeführt wurde. Heute ist es möglich, ein hohes Maß an Rezirkulation zu erreichen.

Es ist wichtig, den Verbrauch von Dichromat zu überwachen, da dies ein Maß für den Umfang der Rezirkulation im geschlossenen Kreislauf darstellt. Natriumdichromat wird als notwendiger Zusatz im Verfahren benutzt. Bedingt durch die Prozesseigenschaften kann Natriumdichromat aus dem Verfahren über das Wasser, als fester Abfall und im Produkt ausgetragen werden. Natriumdichromat enthält sechswertiges Cr(VI), ein Teil davon wird während des Herstellungsverfahrens zu dreiwertigem Cr(III) umgewandelt. Für ein System mit einem hohen Maß an Rezirkulation ist es ferner wichtig, den Konzentrationsverlauf der Verunreinigungen im Elektrolyt zu überwachen, indem sowohl ein geringer Eintrag als auch ein geregelter Austrag von Verunreinigungen aus dem System erfolgt.

Ein Beispiel ist die Filtration der Elektrolyte, um Feststoffe aus dem Verfahren zu entfernen. Effiziente Entwässerung und Wäsche der Natriumchlorat-Kristalle ist wichtig, um den Austrag von Chrom mit dem Produkt gering zu halten. Beim Natriumchlorat-Verfahren ist es das Ziel, Chlorat- und Chrom(VI)-haltige

Flüssigkeiten in einem geschlossenen Kreislauf zurück zu halten. Es ist ebenfalls wichtig, ätzende Waschlauge zurück zu gewinnen.

### Erzielte Umweltvorteile

Minimierung des Ausstoßes von Chlorat und Chrom(VI) in die Umwelt.

### Medienübergreifende Effekte

Es wurden keine ausführlichen Informationen übermittelt.

### Betriebsdaten

Siehe Daten im Abschnitt 7.13.3 und die Informationen, die im Abschnitt 'Beschreibung' oben enthalten sind.

### Anwendbarkeit

Diese Technik ist anwendbar in Anlagen zur Herstellung von Natriumchlorat (sowohl in Form von Natriumchlorat-Lösungen als auch von Natriumchlorat-Kristallen).

### Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine ausführlichen Daten übermittelt, insbesondere nicht zu den Kosten, die sich aus der Anwendung eines hohen Maßes an Rezirkulation des Elektrolyten ergeben.

### Anlass für die Umsetzung

Hohe Stoff- und -energieeffizienz im Herstellungsverfahren, sinkende Herstellungskosten der NaClO<sub>3</sub>-Produktion und der Schutz der Umwelt.

### Beispielanlagen

Es wurden keine Informationen übermittelt.

### Referenzliteratur

[66, CEFIC-Sodium Chlorate, 2004].

Siehe ebenso das BVT-Merkblatt zur Chloralkaliindustrie (CAK).

## **7.13.4.5 Geringe Emissionen in die Luft, das Oberflächen- und Grundwasser**

### **7.13.4.5.1 Geringe Emissionen in die Luft**

#### Beschreibung

Wie in Abschnitt 7.13.4.2 erwähnt ist es wichtig, Wasserstoff in hohem Maß zu nutzen, um die Emissionen von Wasserstoff in die Luft gering zu halten. Dies ist von den örtlichen Bedingungen und der Möglichkeit abhängig, einen Absatzmarkt für die Nutzung von Wasserstoff zu finden. Sowohl der Wasserstoff als auch die Gase aus den belüfteten Behältern enthalten Chlor-Verbindungen. Die Emission dieser Chlor-Verbindungen werden durch Einsatz alkalischer Wäscher und eventuell reduzierender Stoffe gering gehalten.

Natriumchlorat-Stäube bilden sich beim Umschlag des kristallinen Produktes, zum Beispiel aus dem Trockner, aus den Transporteinrichtungen und den Silos. Es ist wichtig, eine effiziente Erfassung und Entfernung der Natriumchlorat-Stäube aus der Luft sicherzustellen, da Emissionen einen negativen Effekt auf die Vegetation haben. Natriumchlorat-Staub wird aus der Luft durch Wäscher und Filter entfernt.

#### Erzielte Umweltvorteile

Die Minderung der Emissionen von Wasserstoff, Chlor und Staub aus der Herstellung von NaClO<sub>3</sub>, insbesondere durch effiziente Wäsche der chlorhaltigen Gase und effiziente Entfernung der Stäube aus dem Umschlag der Chlorat-Kristalle.

#### Medienübergreifende Effekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

#### Betriebsdaten

Siehe Abschnitt 7.13.3 und die Informationen, die im Abschnitt 'Beschreibung' oben enthalten sind.

Anwendbarkeit

Diese Technik ist anwendbar in Anlagen zur Herstellung von Natriumchlorat (sowohl in Form von Natriumchlorat-Lösungen als auch von Natriumchlorat-Kristallen).

Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine ausführlichen Daten übermittelt, insbesondere nicht zu den Kosten, die sich aus der Anwendung der Chlorwäsche mit Natronlauge beziehen.

Anlass für die Umsetzung

Der Schutz der Umwelt.

Beispielanlagen

Es wurden keine Informationen übermittelt.

Referenzliteratur

[66, CEFIC-Sodium Chlorate, 2004].

Siehe ebenso das BVT-Merkblatt zur Chloralkaliindustrie (CAK) und das BVT-Merkblatt zu Abwasser- und Abgasbehandlung/-management in der chemischen Industrie (CWW).

**7.13.4.5.2 Geringe Emissionen in das Oberflächen- und Grundwasser**Beschreibung

Das Kondensat aus dem Vakuumsystem des Chlorat-Kristallisators kann eine Quelle für Emissionen in das Wasser sein. Dies wird durch indirekte Kondensatoren und die Rückführung des Kondensates in den Prozess gelöst. Eine andere Quelle für Emissionen in das Wasser können Leckagen der Prozesskühler sein. Emissionen können vermieden werden, wenn ein Rezirkulationssystem mit heißem Wasser eingesetzt, die Rezirkulation in großem Umfang betrieben und ein wirksames Überwachungsprogramm zur Anzeige von Leckagen vorhanden ist.

Um die Emissionen von Chlorat und Chrom(VI) in das Wasser niedrig zu halten, ist es wesentlich, ein System anzuwenden, das chlorat- und chrom(VI)-haltige Flüssigkeiten erfasst und in das Natriumchlorat-Verfahren zurückführt. Versiegelte Fußböden und ein System von Ablaufrinnen sind wichtig für die Wiederverwertung der Flüssigkeiten und ebenso für die Vermeidung von Grundwasserverunreinigungen.

Erzielte Umweltvorteile

Die Minderung der Emissionen von Natriumchlorat und Chrom(VI)-Verbindungen ins Wasser.

Medienübergreifende Effekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

Betriebsdaten

Das Prozesskondensat und andere Chlorate, Chloride und Dichromate enthaltende Prozess-Abwässer werden weitestgehend zurückgewonnen und in den Solekreislauf zurückgeführt. Siehe auch Abschnitt 7.13.3 und die Informationen, die im Abschnitt 'Beschreibung' oben enthalten sind.

Anwendbarkeit

Diese Technik ist anwendbar in Anlagen zur Herstellung von Natriumchlorat (sowohl in Form von Natriumchlorat-Lösungen als auch von Natriumchlorat-Kristallen).

Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

Anlass für die Umsetzung

Der Schutz der Umwelt.

Beispielanlagen

Es wurden keine Informationen übermittelt.

### Referenzliteratur

[66, CEFIC-Sodium Chlorate, 2004].

Siehe ebenso das BVT-Merkblatt zur Chloralkaliindustrie (CAK) und das BVT-Merkblatt zu Abwasser- und Abgasbehandlung/-management in der chemischen Industrie (CWW).

### **7.13.4.6 Geringer Anfall an gefährlichen Abfällen**

#### Beschreibung

Der hauptsächliche Schadstoff, der allen Chlorat-Verfahren gemeinsam ist, ist der (feste) Abfall. Der feste Abfall entsteht, wenn Verunreinigungen aus dem eingesetzten Salz oder der Sole entfernt werden. Das Volumen des Abfalls hängt von der Reinheit des eingesetzten Salzes ab. Es ist wichtig, einen niedrigen Eintrag von Verunreinigungen durch ein gut funktionierendes Solereinigungssystem sicherzustellen. Zur Minderung des Anteils an gefährlichen Abfällen ist es manchmal von Vorteil, die Verunreinigungen in der Sole zu senken, ehe man diese mit dichromathaltigen Flüssigkeiten mischt. Die Menge des Abfalls hängt von der Qualität der Salze ab. Vakuumsalze erzeugen eine geringere Menge an Feststoffen, die hauptsächlich gefällte Verunreinigungen wie Calcium und Magnesium und in einigen Fällen Sulfate enthalten. Steinsalz und Meersalz erzeugen mehr Abfall.

Zusätzlich zur Behandlung der eingetragenen Verunreinigungen müssen einige Feststoffe entfernt werden, die aus Korrosion und der Bildung von Chrom(III) entstehen. Ferner sind Filtereinsätze und Sockenfilter aus der in den verschiedenen Stadien des Verfahrens gefilterten Mutterlauge sowie leere Papiertüten für Natriumdichromat als gefährlicher Abfall zu behandeln. Es ist wichtig, die gefährlichen Abfälle verantwortungsvoll und in Übereinstimmung mit den lokalen Gesetzen und Möglichkeiten zu entsorgen. Dies kann die Behandlung der Abfälle vor der Entsorgung beinhalten.

#### Erzielte Umweltvorteile

Die Minimierung der Entsorgung von Abfällen (Prozessschlamm ohne Chrom), der gefährlichen Abfälle (Prozessschlamm mit Chrom) und anderer Materialien, die mit Chrom kontaminiert sind.

#### Medienübergreifende Effekte

Es wurden keine ausführlichen Daten übermittelt.

#### Betriebsdaten

Siehe Abschnitt 7.13.3 und die Informationen, die im Abschnitt 'Beschreibung' oben enthalten sind.

#### Anwendbarkeit

Diese Technik ist anwendbar in Anlagen zur Herstellung von Natriumchlorat (sowohl in Form von Natriumchlorat-Lösungen als auch von Natriumchlorat-Kristallen).

#### Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

#### Anlass für die Umsetzung

Der Schutz der Umwelt.

#### Beispielanlagen

Es wurden keine Informationen übermittelt.

### Referenzliteratur

[66, CEFIC-Sodium Chlorate, 2004].

Siehe ebenso das BVT-Merkblatt zur Chloralkaliindustrie (CAK) und das BVT-Merkblatt zu Abwasser- und Abgasbehandlung/-management in der chemischen Industrie (CWW).

### **7.13.5 Beste verfügbare Techniken für die Herstellung von Natriumchlorat**

Für allgemeine Informationen zum Verständnis eines BVT-Abschnittes und seines Inhaltes siehe Abschnitt 7.1.5.

Natriumchlorat wird in der EU durch die Elektrolyse von wässrigen Natriumchlorid-Lösungen mit Gleichstrom hergestellt. Das kontinuierliche Verfahren ist energieintensiv, bietet aber einige Möglichkeiten für die Nutzung der Sekundärwärme. Das Nebenprodukt Wasserstoff kann als Brennstoff oder als Rohstoff für andere Verfahren genutzt werden.

Außer einem geeigneten Managementsystem zur Minderung der Umwelt-, Gesundheits- und Sicherheitsrisiken beim Betrieb einer Natriumchlorat-Anlage sind die folgenden Maßnahmen BVT für die Herstellung von Natriumchlorat:

**Für die Herstellung von Natriumchlorat ist BVT:**

1. Verwendung modernster Anoden, Steuerung der Solereinigung und Optimierung der anderen Schlüsselparameter des Verfahrens zur Erhaltung einer hohen Gesamtenergieeffizienz, woraus sich ein Verbrauch elektrischer Energie von 5 - 6 MWh je Tonne kristallinem  $\text{NaClO}_3$ -Produkt ergibt (siehe Abschnitte 7.13.2, 7.13.3.2.3 und 7.13.4.1).
2. Einsatz korrosionsbeständiger Materialien (zum Beispiel Titan und fluorierte Kunststoffe) im Elektrolyseabschnitt. Das Verfahren kann damit bei höheren Temperaturen betrieben werden und führt zu einem verringertem Stromverbrauch bei der Herstellung von  $\text{NaClO}_3$  (siehe Abschnitt 7.13.4.1).
3. Reinigung und Verwendung des Nebenproduktes Wasserstoff in hohem Maße, vorzugsweise bei höheren betrieblichen Auslastungsraten von 53 – 85 % (siehe Abschnitte 7.13.3.1, 7.13.3.3, 7.13.3.4.1 und 7.13.4.2).
4. Effiziente Nutzung der Sekundärenergie, die im Verfahren durch die Übertragung der Wärme auf ein Heißwasser- oder Solesystem verfügbar wird und die Weiterverwendung entweder intern in der Natriumchlorat-Kristallisation und -Eindampfung oder extern für andere Aktivitäten (siehe Abschnitt 7.13.4.3).
5. Minderung der Emissionen von Chlor in die Luft auf 0,05 – 1 g  $\text{Cl}_2$  je Tonne hergestelltem  $\text{NaClO}_3$  durch Verwendung effizienter alkalischer Wäscher für chlorhaltige Gase (Nebenprodukt Wasserstoff und die Abgase der belüfteten Elektrolyt- und Salzsäure-Behälter) – siehe Abschnitte 7.13.3.1 und 7.13.4.5.1.
6. Minderung der Chlorat-Staubemissionen aus der Trocknung und dem Umschlag der Natriumchlorat-Kristalle auf 0,3 – 10 g  $\text{NaClO}_3$  je Tonne hergestellten Natriumchlorat durch Verwendung einer Kombination von Staubminderungstechniken (Filter, Wäscher) – siehe Abschnitt 7.13.4.5.1.
7. Einhaltung einer hohen Verwertungsrate der Chlorate und chromathaltiger Flüssigkeiten innerhalb des Verfahrens durch die Verwendung eines geschlossenen Kreislaufsystems, um den Austrag von Chlorat und sechswertigem Chrom(VI) in die aquatische Umwelt zu minimieren. Effiziente Entwässerung und Wäsche der Natriumchlorat-Kristalle ermöglicht einen geringen Austrag von Chrom mit dem Produkt (siehe Abschnitt 7.13.4.4).
8. Minderung der Emission von Chlorat und Chromat in Oberflächengewässer durch den Einsatz indirekter Kondensatoren, die die Wiederverwertung des Kondensates im Prozess erlauben. Ferner durch versiegelte Fußböden und Abflussrinnensysteme zur Vermeidung der Verunreinigung des Grundwassers (siehe Abschnitt 7.13.4.5.2).
9. Minimierung der zur Entsorgung anfallenden gefährlichen Abfälle (Prozessschlämme enthalten Chrom und andere Materialien, die mit Chrom kontaminiert sind) und, wenn lokal erforderlich, Behandlung der gefährlichen Abfälle vor der Deponierung (siehe Abschnitt 7.13.4.6).

## 7.14 Sodium perborate

### 7.14.1 General information

#### 7.14.1.1 Introduction

Sodium perborate, more correctly sodium peroxoborate, exists in hexahydrate, tetrahydrate and anhydrous forms, of which the most important is the hexahydrate – commercially known as sodium perborate tetrahydrate  $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4(\text{OH})_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  [48, W. Buchner et al, 1989].

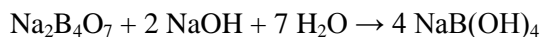
Sodium perborate became industrially significant in Germany in 1907, when it was employed in a laundry powder, making obsolete the very laborious process of sun bleaching that had been common up until that time [13, EIPPCB, 2000]. Sodium perborate is the most important bleaching agent used in the solid detergent powders. It is a solid salt available mainly in the tetrahydrate form, although the monohydrate can also be used [6, CEFIC, 2002].

Anhydrous sodium perborate (oxoborate) is not a bleaching agent, but its ability to liberate gaseous oxygen immediately on contact with water makes it suitable for use as a disintegrating agent in the form of a tablet.

The production capacity of sodium perborate in 1992 was 900000 tonnes per year (as the tetrahydrate). Because over 80 % of the world's perborate is consumed in Europe, most of the manufacturers are located there as well [13, EIPPCB, 2000].

Since hydrogen peroxide became available on an industrial scale, the product has been obtained primarily by a continuous crystallisation process.

The boron ore (today, essentially tincal or borax) is first dissolved by a reaction with sodium hydroxide at temperatures of 60 – 90 °C, leading to a sodium metaborate ( $\text{NaBO}_2$ ) solution. [6, CEFIC, 2002], [13, EIPPCB, 2000]. During this step, the hydroxides of heavy metals are precipitated:



The metaborate solution, once clarified by e.g. centrifugation, is then put into contact with an aqueous solution of hydrogen peroxide, leading to the precipitation of sodium perborate tetrahydrate crystals ( $\text{NaBO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ):



The crystals are separated from the mother liquor, dried with air at a moderate temperature and shipped. The perborate tetrahydrate crystals can also be sent to an air dryer operated at a higher temperature, where the tetrahydrate is dehydrated into perborate monohydrate ( $\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), which is also a commercial product. After solid/liquid separation the mother liquor is usually sent back to the metaborate make-up vessel.

Dust emissions to air are essentially from the drying, and to a lesser extent from the handling of solids. Emissions to water include the bleeding of excess mother liquor water from the crystallisation of perborate. The generation of waste is minor with ores like borax, but very noticeable with ores rich in inert materials like tincal [6, CEFIC, 2002].

Sodium perborate monohydrate is obtained by the dehydration of sodium perborate tetrahydrate:



This reaction is usually carried out by continuous contact with warm air in fluid-bed or vibrating-conveyors dryers.



To prevent agglomeration of the product bed, the temperature of feed air is raised from 80 to 160 °C zone by zone. Before it exits the drying zone, the monohydrate is cooled with cold air.

In turn, anhydrous sodium perborate (oxoborate) is produced by removing all the crystallisation water from either sodium perborate monohydrate or tetrahydrate. Dehydration is performed in fluid-bed equipment at air temperatures of 120 – 160 °C [13, EIPPCB, 2000].

#### 7.14.1.2 History of production

The first industrial production of sodium perborate in the early years of the 20th century also marks the beginning of production of the so-called 'heavy duty' powder detergents for consumer use [63, CEFIC-PEROXYGENES PERBORATE Sub Group, 2004].

Starting from a wet chemical process with boron concentrates, hydrogen peroxide and sodium hydroxide being used as raw materials, part of the industry soon changed to an electrolytic process because of the limited availability of hydrogen peroxide. In the 1950s when H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> became sufficiently available from the 'anthraquinone process', all producers of sodium perborate successively turned to the wet chemical process, which, by all relevant parameters (technical, economic and environmental), had clear advantages.

#### 7.14.1.3 Production process

The wet chemical process starts with the formation of a metaborate solution from borax pentahydrate and sodium hydroxide. In a second step, the metaborate solution reacts with hydrogen peroxide to form sodium perborate. The sodium perborate forms crystals which are separated from the mother liquor and dried to the basic end-product of sodium perborate tetrahydrate. Sodium perborate tetrahydrate can be converted by further drying into monohydrate.

#### 7.14.1.4 Uses in industrial sectors

Sodium perborate is used as a bleach component in detergent and dishwashing powders and tablets, as well as in dental cleaners and cosmetics. Based on the draft perborate risk assessment report the usage percentages of sodium perborate are as listed in Table 7.82. These percentages have not changed significantly over the last few years.

Use	Percentage used
Processing (polymerisation aid in polysulphide sealants)	<1
Laundry detergents (heavy duty powders)	approx. 96
Dishwashing agents (automatic dishwashers)	approx. 3
Bleaching agents (denture cleansers, stain removers, buffer salts for textile bleaching)	<1

**Table 7.82: Sodium perborate uses in industrial sectors**  
[63, CEFIC-PEROXYGENES PERBORATE Sub Group, 2004]

#### 7.14.1.5 Production capacity

The production capacity in the European Union including new Member States was close to 400 kt PBS4 for the year 2003.

In 2006, there was one production site in each of the following countries: Austria, Belgium, Germany, Poland, Slovenia and Spain.

As the sodium perborate plants in Rheinfelden, Germany [44, UBA - Germany, 2001], and in Torrelavega, Spain [53, EIPPCB, 2004] have been closed, the example plants referred to in Section 7.14.4 are the sodium perborate plant in Hönningen, Germany and the sodium perborate plant in Althofen, Austria [85, EIPPCB, 2004-2005].

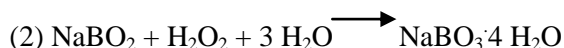
### 7.14.1.6 Socio-economic aspects

Sodium perborate, having been the bleach component of choice for the detergent industry for decades, is now facing an accelerating downturn in consumption due to the change in formulation trends of the detergent industry.

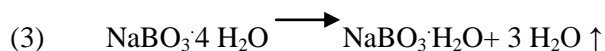
## 7.14.2 Industrial processes used

### 7.14.2.1 Process chemistry

Sodium perborate tetrahydrate is produced in a two step process: first the formation of sodium metaborate from borax pentahydrate and sodium hydroxide followed by the reaction of sodium metaborate with hydrogen peroxide forming sodium perborate according to the reaction equations (1) and (2):



The dehydration of the sodium perborate tetrahydrate, formed according to equation (2), and the generation of sodium perborate monohydrate, takes place following reaction equation (3):



### 7.14.2.2 Production process

#### 7.14.2.2.1 Manufacture of sodium perborate tetrahydrate

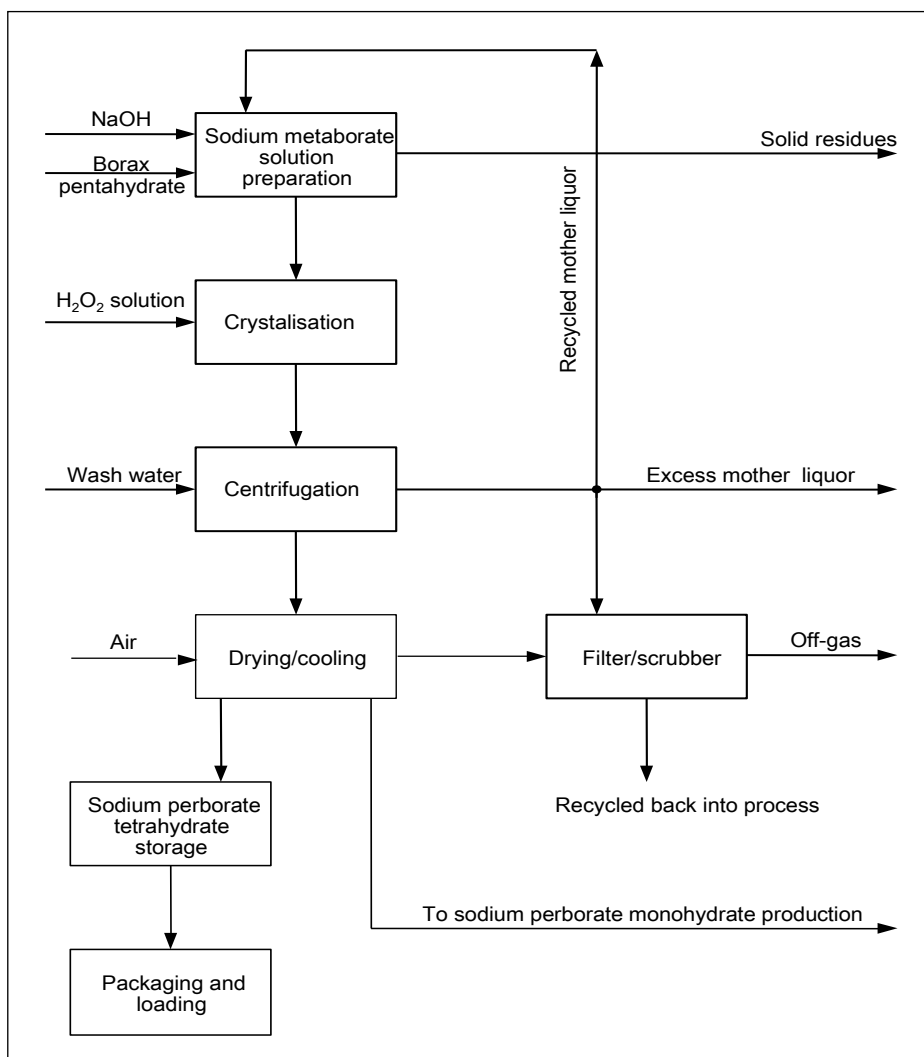
The typical production process of perborate tetrahydrate is shown in Figure 7.40.

The boron containing raw material borax pentahydrate is fed from the storage silo into the sodium metaborate solution preparation vessel. After the addition of sodium hydroxide, the borax pentahydrate is dissolved in the recovered mother liquor coming from the crystal separation sector, and a concentrated sodium metaborate solution is produced (see reaction equation 1). This process step can be operated continuously or batch wise. If required, sodium hydroxide or borax pentahydrate can again be added, in order to increase the conversion rate.

The metaborate solution can contain a low amount of insolubles which, in some cases, are partially removed by decantation or filtration. In some cases, flocculation aids are used to improve the separation of insolubles. Due to the high quality of the raw material currently used, the volume of filtration residues is close to zero in this process step.

The sodium metaborate solution is brought to a temperature of 30 to 60 °C by different techniques such as vacuum or indirect cooling with a coolant.

In the subsequent vacuum crystalliser or cooling crystalliser, the sodium metaborate solution is converted into sodium perborate tetrahydrate by the addition of hydrogen peroxide solution of approximately 40 % at reaction temperatures of between 5 and 40 °C.



**Figure 7.40: Flow diagram showing sodium perborate tetrahydrate production [63, CEFIC-PEROXYGENES PERBORATE Sub Group, 2004]**

In addition to the major raw materials, there are a number of miscellaneous auxiliary materials which may be added to the process for their various attributes such as stabilisation of the sodium perborate produced. All of these are expected to have minimal potential environmental impacts.

The vacuum required for the vacuum cooler and the crystalliser is generated in a vacuum installation, consisting of vacuum pumps and/or steam jets and condenser(s). In the case of using the cooling crystallisation technique, different coolants are being applied.

The precipitated sodium perborate tetrahydrate crystals are separated from the mother liquor in centrifuges. The mother liquor is collected in storage vessels and recycled back into the process. Excess mother liquor is discharged into the sewerage system. A partial stream of the mother liquor is used for the off-gas scrubbers for dust abatement in the air coming from the drying and cooling sections.

The separated sodium perborate, with a residual moisture of approximately 4–8 %, is transported to the drying section for the removal of residual moisture. The dryers used are of the rotary or the fluid bed type. The drying air can be heated with steam, electrical energy or gas.

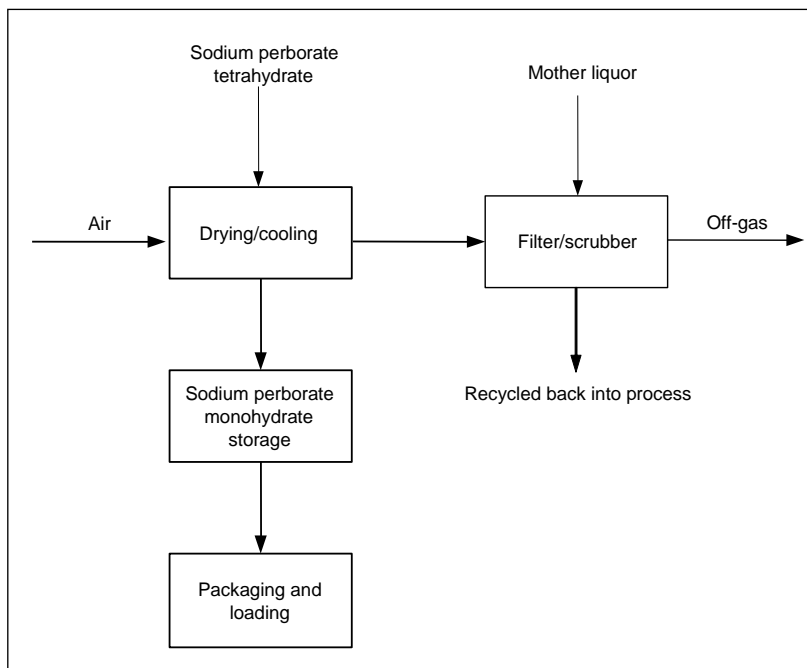
Before being discharged into the atmosphere, the off-gas from the dryer is led through a wet scrubber or bag filter. The wet scrubber is operated with the mother liquor which is recycled back into the process. The fines collected from the bag filter are also recycled back into the process.

If required, the dry sodium perborate tetrahydrate is cooled down with filtered cooled air in a fluidised bed cooler. The off-gas from the cooler is cleaned by an off-gas scrubber or bag filter.

If required, the sodium perborate tetrahydrate is sieved to remove fine and coarse particles before being stored.

### 7.14.2.2.2 Manufacture of sodium perborate monohydrate

The manufacture of sodium perborate monohydrate, on the basis of sodium perborate tetrahydrate, is shown in a flow diagram in Figure 7.41. The sodium perborate tetrahydrate is fed into fluid bed dryers in which the hydration water is removed to form sodium perborate monohydrate (see reaction equation 3).



**Figure 7.41: Flow diagram showing sodium perborate monohydrate production [63, CEFIC-PEROXYGENES PERBORATE Sub Group, 2004]**

This process can be operated continuously or batch wise. The required hot drying air can be generated in air heaters which are heated by steam or gas.

Afterwards the warm product is cooled down to approximately 25 – 35 °C in fluid bed coolers. The required cool air is generated in a cooler by means of a coolant.

If required, the sodium perborate monohydrate is sieved to remove fine and coarse particles before being stored.

The dust containing off-gas from the sodium perborate monohydrate dryers and coolers is led through wet-scrubbers or bag filters before being discharged to the air. The wet scrubber is operated with mother liquor and the used mother liquor is recycled back to the process. In case a bag filter is used, the collected fines are also recycled back to the process.

### 7.14.3 Present consumption and emission levels

#### 7.14.3.1 Raw materials

The following list gives the main raw materials used in the production of sodium perborate tetrahydrate/monohydrate:

- borax pentahydrate
- sodium hydroxide
- hydrogen peroxide.

Borax pentahydrate and sodium hydroxide are used for the preparation of sodium metaborate solution. In the crystallisation step, the obtained solution is mixed with hydrogen peroxide to form a suspension of sodium perborate tetrahydrate.

The ore from which borax pentahydrate is produced is excavated primarily in the US and Turkey. The ore is purified and crystallised to obtain the borax pentahydrate which contains a minimum level of impurities.

Sodium hydroxide solution (typically 50 % concentration) is produced by electrolytic processes.

Hydrogen peroxide is produced by the anthraquinone process.

The Table 7.83 shows the consumption of the main raw materials per tonne of sodium perborate tetrahydrate (PBS4):

<b>PBS4</b>	<b>Units</b>	<b>Consumption min/max</b>
Borax pentahydrate (as is)	kg/t PBS4	470/520
Hydrogen peroxide (as 100 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	kg/t PBS4	220/250
Sodium hydroxide (as 100 % NaOH)	kg/t PBS4	130/150

**Table 7.83: Main raw materials used in the production of sodium perborate tetrahydrate [63, CEFIC-PEROXYGENES PERBORATE Sub Group, 2004]**

#### 7.14.3.2 Utilities

##### 7.14.3.2.1 Steam

For the production of sodium perborate, steam is an important energy transfer medium and is generated in boilers.

Steam is used to heat up the mother liquor in the preparation of sodium metaborate, in order to boil out crystallisers (to clean the cooling coils), to generate a vacuum and to heat up the air that is used in the drying of sodium perborate tetrahydrate and monohydrate.

##### 7.14.3.2.2 Cooling media

Some steps in the production of sodium perborate tetrahydrate require cooling. Cooling is needed predominantly in the crystallisation process (to remove the heat of the reaction) and, to a lesser degree, to cool the solution of sodium metaborate and the air in the drying/cooling process. Water is normally used as a cooling medium. In a closed cooling system, other cooling media can be used such as a mixture of glycol and water or a brine solution. The closed cooling system requires the use of either cooling towers or cooling aggregates. With open cooling systems, fresh water from different sources is used and then discharged to the sewerage system.

### 7.14.3.2.3 Electric energy

Electric energy is needed to operate the different process steps such as cooling aggregates, pumps, centrifuges, blowers, heating, etc.

### 7.14.3.2.4 Natural gas

Natural gas can also be used to heat up the air that is used in the drying of sodium perborate tetrahydrate and monohydrate.

### 7.14.3.2.5 Total energy consumption

The total energy consumption in the production of sodium perborate tetrahydrate is up to 3.7 GJ/t and in the production of sodium perborate monohydrate up to 9.4 GJ/t PBS4 equivalent.

It should be noted, however [85, EIPPCB, 2004-2005], that these maximum levels of energy consumption are linked to much lower boron emissions than the maximum level of boron emission to water of up to 5 kg B/t sodium perborate tetrahydrate produced, as reported in Section 7.14.3.3.2 below.

A relationship exists between boron emissions to water and energy consumption and, therefore, two alternative options for PBS4 and PBS1 production are available:

- option A (high energy consumption – low boron emission to water). In this option, illustrative for boron emissions of below 0.35 kg B/t PBS4, the plant can be operated for the production of PBS4 with a total energy consumption of less than 3.7 GJ/t PBS4, and for the production of PBS1 with a total energy consumption of less than 9.4 GJ/t PBS4 equivalent
- option B (low energy consumption – high boron emission to water). In this option, illustrative for boron emissions of below 5 kg B/t PBS4, the plant can be operated for the production of PBS4 with a total energy consumption of less than 1.5 GJ/t PBS4 and for the production of PBS1 with a total energy consumption of less than 4 GJ/t PBS4 equivalent.

Thus, when starting from the boron ore, and assuming boron emissions to water as in the options analysed above, the overall energy consumption in the production of sodium perborate tetrahydrate can be within the range of <1.5 – 3.7 GJ/t PBS4, and when followed by the production of sodium perborate monohydrate, within a range of <4.0 – 9.4 GJ/t PBS4 equivalent. The lower ends in these ranges relate to higher boron emissions to water (<5 kg B/t PBS4) and the higher ends relate to lower boron emissions to water (<0.35 kg B/t PBS4).

Consequently, it should be also noted, that in the above-mentioned extreme options (boron emissions to water of either <5 kg B/t PBS4 or <0.35 kg B/t PBS4), energy consumption to convert PBS4 to PBS1 is within the range <2.5 – 5.7 GJ/t PBS4 equivalent, which translates to energy consumption within the range <4.0 – 9.1 GJ/t PBS1 product.

Depending on the local situation, a choice can be made between these two alternative options for PBS4 and PBS1 production. Options A and B are extreme ones, and there are several operational possibilities between them.

### 7.14.3.3 Emissions

#### 7.14.3.3.1 Dust emissions

Dust emissions occur mainly in the process of drying sodium perborate tetrahydrate and monohydrate. The exhaust air from the dryers is cleaned by means of bag filters or wet scrubbers. In this way, the dust content in the air that is discharged into the atmosphere is greatly reduced. In addition, filters or scrubbers are used for dust abatement during conveying, packing and loading.

The level of dust emissions is up to 0.2 kg of dust/t of sodium perborate tetrahydrate (based upon full conversion to sodium perborate monohydrate). However, emissions of dust as low as 0.03 – 0.1 kg of dust/t of sodium perborate tetrahydrate have been reported [44, UBA - Germany, 2001], with the average half hourly values of dust concentrations in the outlet air of 5 – 20 mg/m<sup>3</sup> from drying and cooling of sodium perborate tetrahydrate and monohydrate.

It is reported that in the Austrian plant, applying a combination of cyclones and a scrubber for the production of PBS4, and a combination of cyclones and bag filters for the production of PBS1, sodium perborate dust emissions far below 5 mg/Nm<sup>3</sup> are achieved [85, EIPPCB, 2004-2005].

However, the PBS industry considers that with techniques such as bag filters or wet scrubbers, the achievable dust emission value is below 20 mg/Nm<sup>3</sup> air [85, EIPPCB, 2004-2005].

#### 7.14.3.3.2 Water emissions

The source of water emissions is the excess mother liquor from the centrifugation step and cleaning water. A major part of the mother liquor is recycled while a part of it is neutralised and discharged to the sewerage system. The mother liquor contains small amounts of sodium metaborate.

Cooling water from an open or closed system is discharged together with the neutralised mother liquor.

The emissions of boron to water are up to 5 kg boron/t sodium perborate tetrahydrate produced, however, emissions of boron to water as low as 13 – 17 g/t sodium perborate tetrahydrate have been reported in the sodium perborate plant in Rheinfelden, Germany [44, UBA - Germany, 2001]. As mentioned above, this plant is closed.

It should be also noted, that according to the Austrian Ministerial Order on inorganic chemicals (pertaining also to the example sodium perborate plant in Althofen, Austria), the limit of boron emissions to water is set at 0.35 kg B/t installed capacity calculated as PBS4 [85, EIPPCB, 2004-2005].

## 7.14.4 Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind

**Einleitung: Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind – s. Abschnitt 7.1.4**

Die Verwendung von reinen Rohstoffen, wie in Abschnitt 7.14.3.1 näher erläutert, sowie die in den Prozessschritten Lösung, Kristallisation, Zentrifugieren und Trocknung eingesetzten und in Abschnitt 7.14.4.1 beschriebenen Techniken, sind die wesentlichen Techniken, die bei der Bestimmung der BVT bei der Herstellung von Natriumperborat zu berücksichtigend sind. Die Industrie hat diese Techniken über viele Jahre hinweg an zahlreichen Standorten gewählt und entwickelt, die zu ausgereiften Verfahren mit ähnlichen Leistungen geführt haben. Weitere Verbesserungen, besonders im Hinblick auf die Umwelt, liegen hauptsächlich in der Feinjustierung des Verfahrens und lassen nur geringfügige

Veränderungen in den Emissionen erwarten [63, CEFIC-PEROXYGENES PERBORATE Sub Group, 2004].

### 7.14.4.1 Einsatz reiner Rohstoffe für die Herstellung von Natriumperborat

#### Beschreibung

Die Art und Reinheit des eingesetzten borhaltigen Rohstoffes hat einen großen Einfluss auf die Umweltauswirkungen, die durch die Herstellung von Natriumperborat-Tetrahydrat (PBS4) verursacht werden.

Borax-Pentahydrat ist der heutzutage verwendete borhaltige Rohstoff. Die Verwendung von Borax-Pentahydrat hat, im Vergleich zu anderen borhaltigen Rohstoffen (zum Beispiel Calciumborat) den Vorteil der guten Wasserlöslichkeit. Dadurch werden große Mengen von Nebenprodukten vermieden, die durch den Abbau von bor- und calciumhaltigen Mineralien auftreten.

Der industrieweite Wechsel zu Borax-Pentahydrat als borhaltiges Mineral führt zu sehr geringen Mengen an festen Abfällen, und verringert den Einsatz von Energie für diesen Verfahrensschritt.

Durch den Einsatz von Borax-Pentahydrat, mit hohem  $B_2O_3$ -Gehalt von >46 % und damit einhergehend einem geringen Gehalt an Kristallwasser, wird die Bildung überschüssiger Mutterlauge aus dem Natriumperborat-Verfahren minimiert. In den letzten Jahrzehnten führte der Einsatz von immer reineren Rohstoffen, welche Bor mit einem hoch aktiven Massegehalt enthalten, zu einer zunehmenden Minderung der Umweltbelastung durch das Perborat-Herstellungsverfahren. Andere Rohstoffe, Wasserstoffperoxid und Natriumhydroxid haben standardisierte technische Reinheitsgrade.

#### Erzielte Umweltvorteile

Der Einsatz von reinen Rohstoffen und besonders von Borax-Pentahydrat zur Herstellung von Natriumperborat reduziert die Menge der aus dem borhaltigen Mineral stammenden festen Abfälle, den Anteil an Mutterlauge sowie die in dem Verfahren eingesetzte Energie.

#### Medienübergreifende Effekte

Es wurden keine Nachteile durch die Anwendung dieser Technik berichtet.

#### Betriebsdaten

Es wurden keine ausführlichen Daten übermittelt. Die Herstellung von Natriumperborat erfolgt in Anlehnung an das Nassverfahren, bei dem Borax-Pentahydrat, Wasserstoffperoxid und Natriumhydroxid die wichtigsten eingesetzten Rohstoffe sind – siehe Tabelle 7.83 und Abbildung 7.40.

#### Anwendbarkeit

Anwendbar in Anlagen, die Natriumperborat nach dem Nassverfahren herstellen (PBS4).

#### Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

#### Anlass für die Umsetzung

Hohe Stoff- und Energieeffizienz im Verfahren führt zur Minimierung der Umweltbelastung aus der Herstellung von Natriumperborat und der Minderung der Produktionskosten.

#### Beispielanlagen

Die Natriumperborat-Anlagen in Hönningen, Deutschland und in Althofen, Österreich.

#### Referenzliteratur

[44, UBA - Germany, 2001], [63, CEFIC-PEROXYGENES PERBORATE Sub Group, 2004], [53, EIPPCB, 2004], [48, W. Buchner et al, 1989], [6, CEFIC, 2002].



#### 7.14.4.2 Erzeugung des Zwischenproduktes (Metaborat-Lösung)

##### Beschreibung

Die Erzeugung des Zwischenproduktes Metaborat-Lösung aus Borax-Pentahydrat und Natriumhydroxid erfolgt in einem Temperaturbereich von 60–95 °C; danach Abkühlung auf 30–60 °C abgekühlt. Dieser Verfahrensschritt kann kontinuierlich oder chargenweise betrieben werden.

Um die Temperatur der Metaborat-Lösung einzustellen kann die Wärme direkt mittels Dampf oder indirekt durch einen Wärmeträger zugeführt werden. Die Durchführung dieses Verfahrensschrittes bei niederen Temperaturen von ca. 60 °C spart Energie.

##### Erzielte Umweltvorteile

Energieeinsparungen im Verfahren, die indirekt zum Schutz der Umwelt führen.

##### Medienübergreifende Effekte

Es wird berichtet, dass der Einfluss der Reaktionstemperatur auf die benötigte Reaktionszeit für die Herstellung von Natriummetaborat sehr begrenzt ist.

##### Betriebsdaten

Übermäßige Verluste von Energie werden vermieden, wenn die Temperaturen in dem Verfahren auf niederen Werten gehalten werden. Es wurden keine ausführlichen Daten übermittelt – siehe Tabelle 7.83 und Abbildung 7.40.

##### Anwendbarkeit

Anwendbar in Anlagen, die Natriumperborat nach dem Nassverfahren herstellen.

##### Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

##### Anlass für die Umsetzung

Geringere Energieverluste im Verfahren.

##### Beispielanlagen

Die Natriumperborat-Anlagen in Hönningen, Deutschland und in Althofen, Österreich.

##### Referenzliteratur

[44, UBA - Germany, 2001], [63, CEFIC-PEROXYGENES PERBORATE Sub Group, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005].

#### 7.14.4.3 Reinigung der Metaborat-Lösung /Abfallaspekte

##### Beschreibung

Die Metaborat-Lösung wird üblicherweise vor dem Kristallisationsschritt durch Dekantierung oder durch Filtration der unlöslichen Verunreinigungen gereinigt.

Die Abfallmengen, die sich aus dem Trennungsschritt ergeben, können auf ein Minimum beschränkt werden, wenn der borhaltige Rohstoff unter den Bedingungen ausgewählt wird, die in Abschnitt dargestellt sind.

##### Erzielte Umweltvorteile

Der Einsatz von Borax-Pentahydrat in der Herstellung von Natriumperborat hilft, die Menge der festen Abfälle aus dem Bor-Mineral zu verringern – siehe Abschnitt 7.14.4.1.

##### Medienübergreifende Effekte

Es wurden keine Nachteile durch die Anwendung dieser Technik, berichtet.

### Betriebsdaten

Es wurden keine ausführlichen Daten übermittelt – siehe Tabelle 7.83 und Abbildung 7.40. Die Reinigung der Metaborat-Lösung ergibt eine bessere Leistung im Kristallisations- und Zentrifugationsschritt und verringert die Menge der gebildeten Mutterlauge. Dadurch wiederum wird eine höhere Leistung des Gesamtprozesses erreicht.

### Anwendbarkeit

Anwendbar in Anlagen, die Natriumperborat nach dem Nassverfahren herstellen.

### Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

### Anlass für die Umsetzung

Hohe Stoff- und Energieeffizienz im Verfahren führt zur Minimierung der Umweltbelastung aus der Herstellung von Natriumperborat.

### Beispielanlagen

Die Natriumperborat-Anlagen in Hönningen, Deutschland und in Althofen, Österreich

### Referenzliteratur

[44, UBA - Germany, 2001], [63, CEFIC-PEROXYGENES PERBORATE Sub Group, 2004].

## **7.14.4.4 Kristallisation von Perborat-Tetrahydrat**

### Beschreibung

Die Reaktion von Natriummetaborat und Wasserstoffperoxid, wie auch die Kristallisation von Perborat-Tetrahydrat, sind exotherm, das heißt, es wird Energie für die Kühlung benötigt. In der Praxis werden entweder ein Kühlsystem oder ein Vakuumsystem verwendet, um die Wärme der Kristallisation abzuführen.

Bei der ersten Methode wird ein zusätzliches Kühlsystem zur Bereitstellung der Kälte benötigt (zum Beispiel ein Ammoniak-Kühlsystem oder ein Salzsole-Kühlsystem).

Bei der zweiten Methode wird durch Eindampfung Wasser aus der Mutterlauge entfernt, wodurch die Menge der im Überschuss hergestellten Mutterlauge verringert wird. Bei diesem System werden üblicherweise Dampfdüsen in Verbindung mit Wasserkondensatoren benutzt. Allerdings finden auch Vakuumsysteme, bei denen lediglich hoch effiziente Vakuumpumpen benötigt werden, Anwendung.

### Erzielte Umweltvorteile

Hohe Stoffeffizienz des PBS4-Verfahrens werden man durch eine Reduzierung der überschüssigen, innerhalb des Verfahrens zirkulierenden Mutterlauge (durch Eindampfung des Wassers) und durch Minderung der Borat-Konzentration in der Mutterlauge (durch eine niedrigere Temperatur im Fall der Kältekristallisation) erreicht – siehe Abbildung 7.40. Indirekt führt dies zum Schutz der Umwelt.

### Medienübergreifende Effekte

Es wurden keine Informationen übermittelt, insbesondere nicht zu möglichen Emissionen von PBS4-Tröpfchen/Nebeln in das Wasser der im Vakuumsystem benutzten barometrischen Kondensatoren. Allerdings entweichen bei Einsatz von mit Wasser betriebenen Flüssigring-Vakuumpumpen, abgesehen von Prozesswasser-Tröpfchen, keine Mutterlauge-Tröpfchen aus den Pumpen.

### Betriebsdaten

Siehe Tabelle 7.83 und Abbildung 7.40.

Wenn ein Vakuumsystem für den Kristallisationsschritt benutzt wird, ist die Eindampfung des Wassers aus der Mutterlauge notwendig. Dies führt zur Minderung der in der Anlage zirkulierenden Mutterlauge, und damit zu einer höheren Leistung des gesamten PBS4-Verfahrens.

Der Energiebedarf für den Betrieb des Kühlsystems wird auf 0,2 GJ/t PBS4 geschätzt, der Energieverbrauch der Vakuumkristallisation auf 0,05 GJ/t PBS4. Dies ist ein kleiner Teil der benötigten Gesamtenergie, die bei der Herstellung von Natriumperborat-Tetrahydrat 3,7 GJ/t bzw. 9,4 GJ/t bei der Herstellung von Natriumperborat-Monohydrat betragen kann. Außerdem führt die Kristallisation bei tieferen Temperaturen zu einem Produkt mit verbessertem Abriebwiderstand.

#### Anwendbarkeit

In unterschiedlichem Maß anwendbar in Anlagen, die Natriumperborat nach dem Nassverfahren herstellen, abhängig vom eingesetzten Kühlsystem im Kristallisationsschritt (PBS4-Kristallisation durch Kühlung gegenüber PBS4-Kristallisation durch Eindampfung).

#### Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

#### Anlass für die Umsetzung

Hohe Stoffeffizienz der PBS4-Anlage.

#### Beispielanlagen

Die Natriumperborat-Anlagen in Hönningen, Deutschland und in Althofen, Österreich.

#### Referenzliteratur

[44, UBA - Germany, 2001], [63, CEFIC-PEROXYGENES PERBORATE Sub Group, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005].

### **7.14.4.5 Abtrennung der Kristalle aus der Mutterlauge**

#### Beschreibung

Aus Gründen der Energieeinsparung ist es besonders vorteilhaft, eine geringe Oberflächenfeuchtigkeit der nassen Kuchen aus der Zentrifuge, die nach der Abtrennung aus der Mutterlauge erhalten werden, zu erzielen. Ein geringer Feuchtigkeitsgehalt des nassen Kuchens verringert den Energiebedarf für den letzten Trocknungsschritt. Um dies zu erreichen, werden heute diskontinuierliche Zentrifugen oder kontinuierliche Mehrstufen-Zentrifugen für die Abtrennung des kristallinen Perborat-Tetrahydrat eingesetzt. Abhängig von der Kristallstruktur des Produktes und dem Typ der verwendeten Zentrifuge ist es möglich, Restfeuchten von 3 – 10 % in dem zentrifugierten nassen Kuchen zu erreichen.

#### Erzielte Umweltvorteile

Energieeinsparung im Verfahren, besonders in der nachfolgenden Trocknung, was indirekt und direkt zum Schutz der Umwelt führt.

#### Medienübergreifende Effekte

Es wurden keine Informationen übermittelt, insbesondere bezüglich der sich gegenseitig ausschließenden Varianten der Kristallisationssysteme für die Größe und die Struktur der erhaltenen PBS4-Kristalle.

#### Betriebsdaten

Es wurden keine ausführlichen Daten übermittelt. Je geringer die Feuchtigkeit in dem nassen PBS4-Kuchen, umso weniger Energie benötigt man in dem nachfolgenden Trocknungsabschnitt.

#### Anwendbarkeit

In unterschiedlichem Maß anwendbar in Anlagen, die Natriumperborat nach dem Nassverfahren herstellen, abhängig vom eingesetzten Kühlsystem im Kristallisationsschritt (PBS4-Kristallisation durch Kühlung gegenüber PBS4-Kristallisation durch Eindampfung).

#### Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

#### Anlass für die Umsetzung

Hohe Energieeffizienz der PBS4-Anlage.

### Beispielanlagen

Die Natriumperborat-Anlagen in Hönningen, Deutschland und in Althofen, Österreich.

### Referenzliteratur

[44, UBA - Germany, 2001], [63, CEFIC-PEROXYGENES PERBORATE Sub Group, 2004].

### **7.14.4.6 Trocknung von Natriumperborat und Reinigung der Abluft**

#### Beschreibung

Um Natriumperborat-Produkte, das sind Natriumperborat-Tetrahydrat (PBS4) und Natriumperborat-Monohydrat (PBS1), zu trocknen, werden sowohl Rotations- als auch Wirbelschichttrockner verwendet. Im Besonderen sind für die Trocknung von PBS1 Wirbelschichttrockner besser geeignet. In beiden Fällen werden große Mengen an Trocknungsluft benötigt, die, ehe man diese in die Umwelt entlässt, gewaschen oder gefiltert werden müssen, um Staubpartikel zu entfernen. Beide Techniken erlauben vollständige Rückführung der abgetrennten Stäube in das Verfahren.

#### Erzielte Umweltvorteile

Aufwändige Entstaubung der Luft, die für die Trocknung der Natriumperborat-Produkte (PBS4 und PBS1) eingesetzt wird, hat einen direkten positiven Einfluss auf die Umwelt.

#### Medienübergreifende Effekte

Es wurden keine Nachteile, verursacht durch die Anwendung dieser Technik, berichtet.

#### Betriebsdaten

Das Natriumperborat-Monohydrat-Produkt (PBS1) wird bei einigen Anwendungen bevorzugt, wo ein geringer Anteil an Kristallwasser im Produkt benötigt wird. PBS1 stellt man aus PBS4 als Rohstoff her. Die Hauptbetriebseinheit in der PBS1-Herstellung ist der Trocknungs-/Kühlschritt des endgültigen Produktes. Für die Erläuterung des PBS4- und des PBS1-Verfahrens siehe Abbildung 7.40 und Figure 7.41 7.41.

Die Abgase aus den Trocknern werden durch Schlauchfilter oder Nasswäscher gereinigt. Zusätzlich setzt man Filter oder Wäscher für die Minderung der Stäube während des Transports, der Verpackung und Verladung ein. Der PBS4- oder PBS1-Staub wird in das Verfahren zurückgeführt. Wird ein Nasswäsche-System eingesetzt, so wird die als Waschmedium verwendete Mutterlauge ebenso in das Verfahren zurück geführt. Die Staubemissionswerte betragen bis zu 0,2 kg Staub je Tonne Natriumperborat-Tetrahydrat (basierend auf der vollen Umwandlung von Natriumperborat-Monohydrat). Allerdings wurden Staubemissionen kleiner 0,03 – 0,1 kg je Tonne Natriumperborat-Tetrahydrat berichtet, mit Halbstundenmittelwerten der Staubkonzentration in der Abluft von 5 - 20 mg/m<sup>3</sup> aus der Trocknung und Kühlung von Natriumperborat-Tetrahydrat und -Monohydrat. Es wurde berichtet, dass eine österreichische Anlage, die eine Kombination aus Zyklonen und Wäscher für die Herstellung von PBS4 und eine Kombination aus Zyklonen und Schlauchfiltern für die Herstellung von PBS1 einsetzt, Natriumperborat-Staubemissionen weit unter 5 mg/Nm<sup>3</sup> erreicht.

Allerdings ist die PBS-Industrie der Ansicht, dass mit Techniken wie Schlauchfiltern oder Nasswäschern der erreichbare Staubemissionswert in die Luft kleiner 20 mg/Nm<sup>3</sup> ist.

#### Anwendbarkeit

Anwendbar in Anlagen, die sowohl PBS4 als auch PBS1 herstellen und entweder Rotations- oder Wirbelschichttrockner einsetzen.

#### Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

#### Anlass für die Umsetzung

Der Schutz der Umwelt und die Energieeffizienz bei den Trocknungsschritten.

Beispielanlagen

Die Natriumperborat-Anlagen in Hönningen, Deutschland und in Althofen, Österreich.

Referenzliteratur

[44, UBA - Germany, 2001], [63, CEFIC-PEROXYGENES PERBORATE Sub Group, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005].

**7.14.4.7 Optimierung der Wasserbilanz im Verfahren/Minimierung des Abwassers**Beschreibung

Das Perborat-Verfahren ist ein fast vollständig geschlossener Stoffkreislauf. Dementsprechend fällt kaum Abwasser an. Es wird etwa die gleiche Menge Wasser (in Rohstoffen oder als Reinigungswasser) in den Prozess eingetragen wie mit dem Produkt (als Kristallwasser) oder durch Eindampfung entfernt. Auf Basis der oben gezeigten Ziele ist es von Vorteil, die Rohstoffe in konzentrierter Form oder als konzentrierte Lösung einzusetzen und den Eintrag von Wasser in das Verfahren so weit wie möglich zu begrenzen.

Ebenso, wie in Abschnitt 7.14.3.2.5 oben dargestellt, besteht eine Verbindung zwischen den Boremissionen in das Wasser und dem Energieverbrauch. Es sind deshalb zwei alternative Möglichkeiten für die Herstellung von PBS4 und PBS1 möglich: Option A - hoher Energieverbrauch und geringere Boremissionen ins Wasser und Option B - geringer Energieverbrauch und höhere Boremissionen ins Wasser.

Abhängig von der örtlichen Situation kann man zwischen den beiden Alternativen für die Herstellung von PBS4 und PBS1 wählen.

Erzielte Umweltvorteile

Wesentliche Minderung der Menge an Abwässern, die in der Herstellung von PBS4 gebildet werden, und in dem Fall eines höheren Energieverbrauchs können ebenso die Boremissionen ins Wasser wesentlich verringert werden.

Medienübergreifende Effekte

Es wurden keine Nachteile, verursacht durch die Anwendung dieser Technik, berichtet. Allerdings ist der höhere Energieverbrauch mit Emissionen von SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> und Staub verbunden.

Betriebsdaten

Die Quelle der Emissionen in das Wasser sind der Überschuss an Mutterlauge aus dem Zentrifugierschritt und die Reinigungswässer. Der Einsatz einer Vakuumkristallisation oder jede andere Maßnahme zur Entfernung des Wassers aus dem Prozess, verringert die Menge überschüssiger Mutterlauge. Ein großer Teil der Mutterlauge wird wieder verwertet, ein Teil neutralisiert und in die Kanalisation geleitet. Die Mutterlauge enthält geringe Mengen von Natriummetaborat.

Die Emissionen von Bor in das Wasser betragen in bis zu 5 kg Bor je Tonne Natriumperborat-Tetrahydrat, allerdings wurde von Boremissionen in das Wasser von weniger als 13 - 17 g/t Natriumperborat-Tetrahydrat berichtet. Es sei angemerkt, dass nach einer österreichischen Ministerialverordnung für anorganische Chemikalien (gültig auch für die Perborat-Beispielanlage in Althofen, Österreich) der Grenzwert für Boremissionen ins Wasser auf 0,35 kg B/t installierter Kapazität, berechnet als PBS4, festgelegt ist.

Bei der Kältekristallisation ist die Menge überschüssiger Mutterlauge höher als bei der Vakuumkristallisation. Bei der Kältekristallisation ist die Konzentration von Borat (angegeben als B) in der überschüssigen Mutterlauge verringert, da die Kristallisation bei niedrigeren Temperaturen von 5 bis 10° C ausgeführt wird. Dadurch wird es möglich, die Boremissionen auf kleiner 5 kg/t Natriumperborat-Tetrahydrat zu senken. Wie in Abschnitt 7.14.3.2.5 oben dargestellt, stehen zwei alternative Wege für die Herstellung von PBS4 und PBS1 zur Verfügung: hoher Energieverbrauch mit geringeren Boremissionen ins Wasser und geringer Energieverbrauch mit höheren Boremissionen ins Wasser.

### Anwendbarkeit

Anwendbar in Anlagen, die Natriumperborat herstellen.

### Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

### Anlass für die Umsetzung

Hohe Stoff- und Energieeffizienz im Verfahren führt zur Minimierung der Umweltbelastung aus der Herstellung von Natriumperborat.

### Beispielanlagen

Die Natriumperborat-Anlagen in Hönningen, Deutschland und in Althofen, Österreich.

### Referenzliteratur

[44, UBA - Germany, 2001], [63, CEFIC-PEROXYGENES PERBORATE Sub Group, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005].

## **7.14.5 Beste verfügbare Techniken für die Herstellung von Natriumperborat**

Für allgemeine Informationen zum Verständnis eines BVT-Abschnittes und seines Inhaltes siehe Abschnitt 7.1.5.

Natriumperborat wird derzeit in der EU nasschemisch hergestellt, wobei das borhaltige Erz mit Natriumhydroxid unter Bildung von Natriummetaborat-Lösung reagiert. Diese wird dann weiter mit Wasserstoffperoxid zu Natriumperborat-Tetrahydrat  $\text{NaBO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  (PBS4) umgesetzt. Das zweite Produkt mit geringerer Bedeutung ist Natriumperborat-Monohydrat  $\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (PBS1), das durch Trocknen von Natriumperborat-Tetrahydrat (PBS4) gebildet wird.

Der Einsatz reiner Rohstoffe und der an zahlreichen Standorten entwickelten Techniken führte zu ausgereiften Verfahren mit vergleichbaren Leistungen. Diese repräsentieren die BVT für die Herstellung von Natriumperborat.

### **Für die Herstellung von Natriumperborat-Tetrahydrat ist BVT:**

1. Minderung der in einer Deponie zu entsorgenden festen Abfälle durch Einsatz sehr reiner Rohstoffe mit hohem Borgehalt, vorzugsweise Borax-Pentahydrat in einer Menge von 470 - 520 kg Borax-Pentahydrat (mit einem Gehalt von mindestens 46 %  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) je Tonne Natriumperborat-Tetrahydrat (siehe Abschnitte 7.14.3.1 und 7.14.4.1).
2. Energieeinsparung bei der Herstellung von Natriummetaborat-Lösung, indem der Prozess am unteren Ende des Betriebsbereiches bei einer Temperatur von 60 - 95 °C ausgeführt wird (siehe Abschnitt 7.14.4.2).
3. Minimierung der Emissionen von Borverbindungen in das Wasser auf kleiner 0,35 - 5 kg B je Tonne hergestellten Natriumperborat-Tetrahydrat (PBS4) durch Reinigung der Natriummetaborat-Lösung, Minderung der überschüssigen Mutterlauge und Optimierung der Wasserbilanz im Verfahren – siehe Abschnitte 7.14.3.2.5, 7.14.3.3.2, 7.14.4.3 und 7.14.4.7.

#### Anmerkung:

Niedrige Emissionen von Bor ins Wasser (13 - 17 g B/Tonne PBS4) wurden berichtet – siehe Abschnitte 7.14.3.3.2 und 7.14.4.7. Allerdings gilt, je niedriger die Boremissionen ins Wasser sind, umso höher ist der Gesamtenergieverbrauch im Verfahren – siehe Abschnitt 7.14.3.2.5.

4. Minderung der Konzentration oder der Menge der aus der Kristallisation von Natriumperborat-Tetrahydrat (PBS4) stammenden Mutterlauge, indem entweder ein

Kühlsystem oder eine Vakuumeindampfung eingesetzt wird, um die gesamte Stoff- und Energieeffizienz des Verfahrens zu verbessern (siehe Abschnitte 7.14.3.3.2, 7.14.4.4 und 7.14.4.7).

5. Minderung der Restfeuchte in dem nassen Kuchen auf 3 - 10 % durch Einsatz effizienter Zentrifugen, die den Eigenschaften der PBS4-Kristalle genügt, zur Einsparung von Energie im nachfolgenden PBS4-Trocknungsschritt (siehe Abschnitte 7.14.2.2.1 und 7.14.4.5).
6. Einhaltung des gesamten Energieverbrauchs im Verfahren in einem Bereich von 1,5 - 3,7 GJ je Tonne Natriumperborat-Tetrahydrat (PBS4) durch Optimierung der Prozessparameter, insbesondere in den nassen Verfahrensschritten und im PBS4-Trocknungsschritt (siehe Abschnitt 7.14.3.2.5 und Abschnitte 7.14.4.1 bis 7.14.4.7).

Anmerkung:

Je geringer der gesamte Energieverbrauch im Verfahren, umso höher sind die Boremissionen ins Wasser und umgekehrt – siehe Abschnitte 7.14.3.2.5 und 7.14.4.7.

7. Minderung der Staubemissionen in die Luft aus der Trocknung und Kühlung von Natriumperborat-Tetrahydrat (PBS4) auf kleiner 5 - 20 mg/Nm<sup>3</sup> in der Abluft durch Einsatz von Schlauchfiltern oder Nasswäschern, soweit erforderlich. Nasswäscher arbeiten am oberen Ende des Bereiches (siehe Abschnitte 7.14.3.3.1 und 7.14.4.6).

#### **Für die Herstellung von Natriumperborat-Monohydrat ist BVT:**

1. Einhaltung des Gesamtenergieverbrauchs im Verfahren in einem Bereich von 4,0 – 9,4 GJ/t PBS4-Äquivalent je Tonne produziertes Natriumperborat-Monohydrat (PBS1) (ausgehend von Borerz), oder in einem Bereich von 2,5 – 5,7 GJ/t PBS4-Äquivalent je Tonne produziertes PBS1 (ausgehend von PBS4) durch Optimierung der Prozessparameter, insbesondere in der Natriumperborat-Monohydrat(PBS1)-Wirbelschichttrocknung – siehe Abschnitte 7.14.3.2.5, 7.14.4.6 und 7.14.4.7.

Anmerkung:

Der Energieverbrauch zur Umwandlung von PBS4 zu PBS1 liegt im Bereich von 2,5 – 5,7 GJ/t PBS4-Äquivalent, dies führt zu einem Energieverbrauch im Bereich von 4,0 – 9,1 GJ/t PBS1-Produkt.

2. Minderung der Staubemissionen in die Luft aus den Trocknungsschritten und der Kühlung von Natriumperborat-Monohydrat (PBS1) auf unter 5 - 20 mg/Nm<sup>3</sup> in der Abluft durch Einsatz von Schlauchfilter oder Nasswäscher, soweit erforderlich. Nasswäscher arbeiten am oberen Ende des Bereiches (siehe Abschnitte 7.14.3.3.1 und 7.14.4.6).

## 7.15 Sodium percarbonate

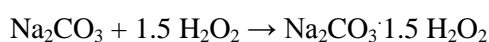
### 7.15.1 General information

#### 7.15.1.1 Introduction

In contrast with sodium perborate, which is a genuine peroxy compound, sodium percarbonate is only a perhydrate ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}_2$ ). It can be manufactured using a 'dry' process in a fluidised bed and a 'wet' process carried out in a solution with the end-product separated by cooling [48, W. Buchner et al, 1989].

Called sodium percarbonate by analogy with sodium perborate, sodium carbonate perhydrate [48, W. Buchner et al, 1989] finds usages as a bleaching agent in dry household detergents, in competition with sodium perborate [6, CEFIC, 2002].

Sodium percarbonate is obtained by the reaction of sodium carbonate with hydrogen peroxide:



This reaction is carried out using two principal types of process:

- the crystallisation process, where a sodium carbonate solution and hydrogen peroxide are reacted at a low temperature leading to the precipitation of sodium percarbonate crystals, which are further separated from the mother liquor, washed and dried. The mother liquor may be recycled to the dissolution and purification of soda ash, resulting in an almost waste water-free process
- the spraying process where the reactants are sprayed onto a renewed bed of sodium percarbonate crystals. Hot air fluidisation is a way of keeping the solid bed moving while evaporating the water. The process is virtually free of waste water.

In any case, stabilisation of sodium percarbonate is necessary before storage and shipment.

Air emissions include the air from the dryer (crystallisation process) or from the spray granulator (spraying process), as well as losses during handling. The major contaminant is the dust of sodium carbonate/percarbonate. Very small water emissions are met, especially with the spraying process.

Very small amounts of solid wastes are generated: wastes include metal (e.g. iron) hydroxides, which, in the case of the spray granulation process, need to be removed from soda ash in order to enhance the stability of sodium percarbonate.

#### 7.15.1.2 History of production

Sodium percarbonate was originally described in 1899 but it has not been produced industrially for more than 15 years because the related but more stable carrier of active oxygen, sodium perborate had become the bleaching component of choice in the new 'heavy duty' powder detergents at the beginning of the 20th century.

However, during the first world war, when Germany was cut-off from the supply of boron minerals, the first industrial production of sodium percarbonate was started there to replace sodium perborate. The same happened during the second world war but thereafter, for decades, sodium percarbonate became a niche product used mainly for dental cleansers and stain removers.



In the early 1990s, driven by performance and environmental considerations, the industry intensified the efforts to increase the stability of sodium percarbonate (especially by means of coating techniques) to make it also suitable for use in detergent and cleanser applications.

In 2004, a transition period started in which sodium percarbonate was continuously gaining a market share from sodium perborate. Substantial production capacities were installed in various European countries [57, CEFIC-PEROXYGENES, 2004].

### 7.15.1.3 Production processes

There are two main processes used to produce sodium percarbonate, the ‘crystallisation’ process and the ‘spray-granulation’ process, both of which use sodium carbonate and hydrogen peroxide as the raw materials [57, CEFIC-PEROXYGENES, 2004]. These are described in more detail in Section 7.15.2. For most applications, the basic sodium percarbonate resulting from either process has to go through a second production step, the ‘coating’ process, to achieve the required stability.

### 7.15.1.4 Uses in industrial sectors

Sodium percarbonate is used as a bleach component in detergent powders, dishwashing powders and tablets as well as in dental cleansers and cosmetics.

The estimated usage percentages for the year 2003 are given in Table 7.84.

Use	Percentage used
Laundry detergents (heavy duty powders), bleach boosters, stain removers	>90
Dishwashing agents (automatic dishwashing powders)	>5
Bleaching agents (denture cleansers, cosmetics)	<1

**Table 7.84: Sodium percarbonate usage for the year 2003**  
[57, CEFIC-PEROXYGENES, 2004]

### 7.15.1.5 Production capacity

The production capacity in the European Union (including the capacities of new Member States) was close to 500 kt in the year 2003.

In 2006, there was one production site in each of the following countries: Austria, Belgium, Germany, Poland, Slovenia and Spain. The most characteristic example sodium percarbonate plants are the plant in Hönningen, Germany, the plant in Treibach-Althofen, Austria, and the plant in Bussi, Italy.

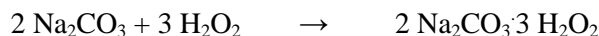
### 7.15.1.6 Socio-economic aspects

Sodium percarbonate is considered to be an outstanding environmentally-friendly bleach component for heavy duty powder detergents and dishwashing agents for consumer use.

## 7.15.2 Industrial processes used

### 7.15.2.1 Process chemistry

Sodium percarbonate is produced by reacting sodium carbonate with hydrogen peroxide to form the additional product sodium carbonate perhydrate according to the reaction equation:



Depending on the application, sodium percarbonate can be optionally coated with auxiliary agents to improve the stability of the product.

### 7.15.2.2 Production processes

In this section two main technologies for the production of sodium percarbonate: the crystallisation process and the spray-granulation process are described as state-of-the-art processes [57, CEFIC-PEROXYGENES, 2004].

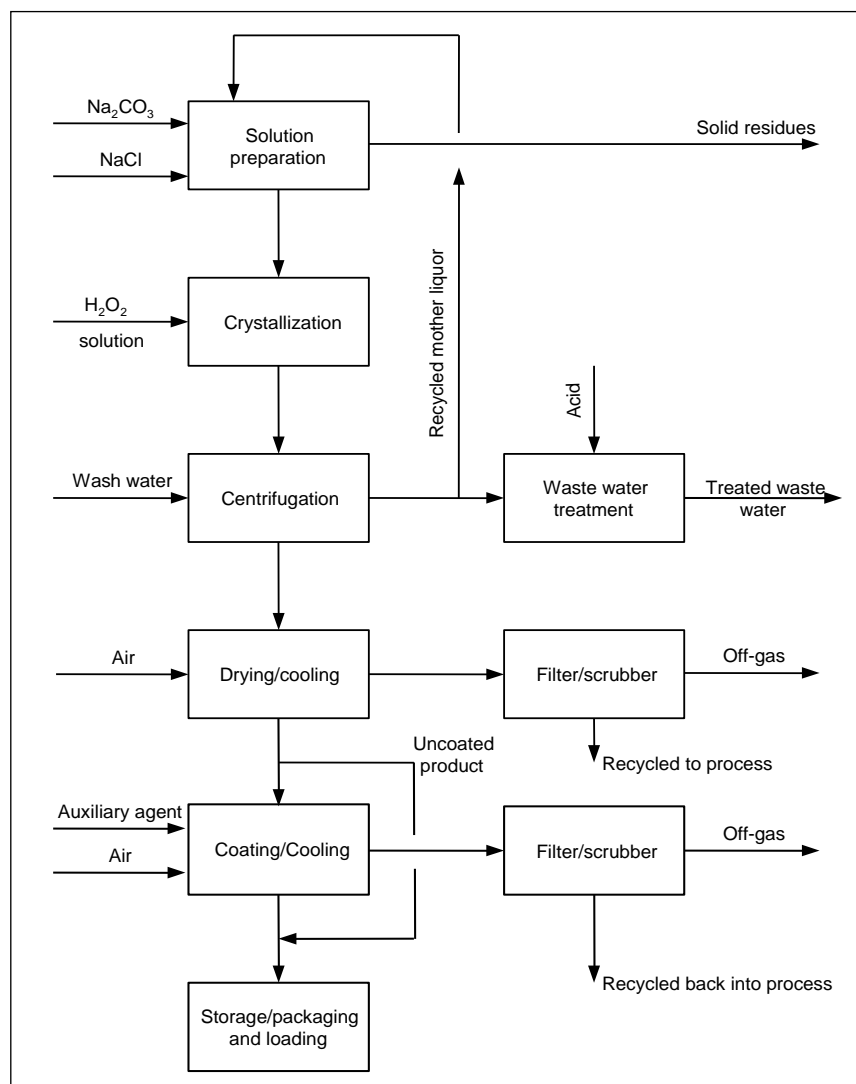
Although the processes are environmentally comparable, they are fundamentally different in the technology used to produce basic sodium percarbonate. For this reason, the production processes used for either route are described separately in the following sections.

The coating process of sodium percarbonate does not depend on the way the basic sodium percarbonate is produced and has, therefore, been described in a separate section.

#### 7.15.2.2.1 The crystallisation process

This process is the classical wet chemical method where a solution of sodium carbonate is put into a reaction with hydrogen peroxide to form crystals of sodium carbonate perhydrate which are separated from the mother liquor by centrifugation [57, CEFIC-PEROXYGENES, 2004].

The typical production process of sodium percarbonate by the crystallisation process is shown in a flow diagram in Figure 7.42.



**Figure 7.42: Sodium percarbonate production by the crystallisation process**  
[57, CEFIC-PEROXYGENES, 2004]

The first step of this process is the solution preparation in which sodium carbonate and salt (sodium chloride or other sodium salts) are added to the recycled mother liquor coming from the crystal separation step. This process step can be operated continuously or batch wise. The carbonate/salt solution can contain a low amount of insolubles, which, in some cases, are partially removed by decantation or filtration. In some cases, flocculation aids may be used to improve the separation of the insolubles. Due to the high quality of the sodium carbonate currently used, the volume of filtration residues is very low.

This solution is fed to the crystalliser in which the sodium carbonate is reacted with the hydrogen peroxide solution to form the sodium percarbonate crystals (see the reaction equation). The hydrogen peroxide concentration is typically between 40 and 70 %. The crystalliser has to be cooled to remove the heat of the reaction and to reduce the solubility of the sodium percarbonate.

In addition to the major raw materials, there are a number of miscellaneous auxiliary materials which may be added to the process for their various attributes such as stabilisation of the product sodium percarbonate. All of these are regarded to have minimal environmental impact.

The sodium percarbonate crystals are separated from the mother liquor in centrifuges. The mother liquor is collected in storage vessels and recycled back into the process. Excess mother liquor can be used to remove from the process small amounts of contaminants, present in the raw materials. After treatment, the excess mother liquor is discharged into the sewerage system. The centrifugation step can include a washing step to improve the centrifugability of the sodium percarbonate crystals.

The separated sodium percarbonate crystals have a residual moisture content of approximately 5 – 15 %. This moisture is removed in the drying section. The dryers used are typically of the fluid bed type. The drying air can be heated with steam, gas or electric energy.

Before being discharged into the atmosphere, the off-gas from the dryer is led through a wet scrubber or bag filter. The wet scrubber is operated with the mother liquor which is recycled into the process. The fines collected from the bag filter are also recycled back into the process.

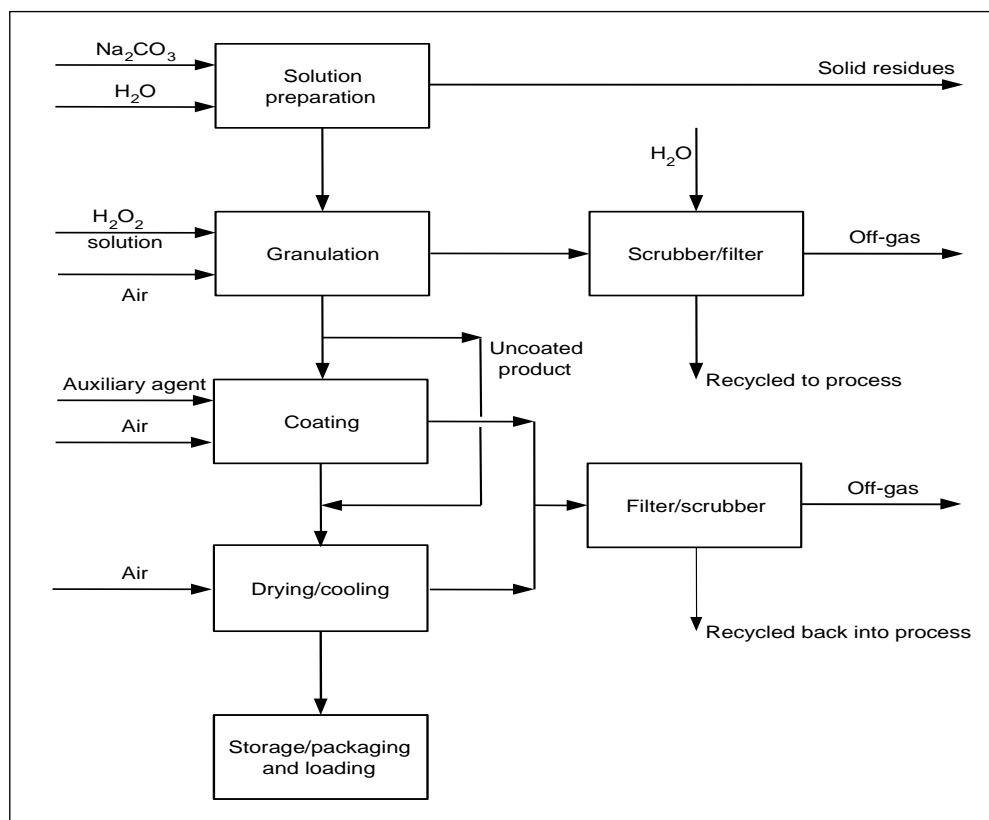
If required, the dry sodium percarbonate is cooled. The off-gas from the cooler is cleaned by an off-gas scrubber or bag filter, and if necessary, the sodium percarbonate is sieved to remove fine and coarse particles before being stored.

### 7.15.2.2.2 The spray-granulation process

In this process, fine nuclei of sodium carbonate are brought into a hot fluid bed into which hydrogen peroxide and a solution of sodium carbonate are sprayed. By continuous evaporation of water and reaction of the components, the nuclei grow until they reach the required size and they are then removed from the process [57, CEFIC-PEROXYGENES, 2004].

The production of sodium percarbonate by the spray-granulation process is a single-step process according to the reaction equation above. In a fluid bed reactor, a sodium carbonate solution is sprayed with  $\text{H}_2\text{O}_2$  solution on seed crystals, thus forming sodium percarbonate granules. In a subsequent, optional process step, the percarbonate granules can be coated by special auxiliary materials.

The typical spray-granulation production process is shown in the flow diagram in Figure 7.43.



**Figure 7.43: Sodium percarbonate production by the spray-granulation process**  
[57, CEFIC-PEROXYGENES, 2004]

The sodium carbonate is fed from the storage silo into the sodium carbonate solution preparation vessel. By adding water, sodium carbonate is dissolved together with recovered material from the scrubber or filter sections. This process step can be operated continuously or batch wise.

Sodium carbonate solution can contain a low amount of insolubles which, in some cases, are partially removed by decantation or filtration. In some cases, flocculation aids may be used to improve the separation of the insolubles. Due to the high quality of the raw material, the volume of the filtration residues is very low.

The preparation of the sodium carbonate solution is an exothermic process. Due to the rise in temperature, there is no need to heat this solution for the subsequent process step.

In a fluid bed granulator, the sodium carbonate solution and a  $\text{H}_2\text{O}_2$  solution are sprayed simultaneously onto small percarbonate seed crystals which grow to granules of the desired size. The water coming from the raw material solutions is removed by means of hot air. The drying air can be heated with steam, electrical energy or gas.

In addition to the major raw materials, there are a number of miscellaneous auxiliary materials which may be added to the process for their various attributes such as stabilisation of the sodium percarbonate product. All of these are regarded to have minimal environmental impact.

Before being discharged into the atmosphere, the off-gas from the fluid bed granulator is led through a wet scrubber or bag filter. The wet scrubber is operated with water, forming the scrubber solution, which is recycled back into the sodium carbonate solution preparation. The fines from the bag filter are also recycled back into the process.

If required, the dry sodium percarbonate is cooled down. The off-gas from the cooler is cleaned by an off-gas scrubber or bag filter, and if necessary, the sodium percarbonate granules are sieved to remove the fine and the coarse particles which are fed back into the process.

### 7.15.2.2.3 The coating process

Here, the crystals or granules are sprayed with an aqueous solution of auxiliary agents, and dried in a fluid bed dryer. By the continuous evaporation of water, a layer is built to a certain thickness and thereafter the particles are dried to form the final coated product.

The storage stability of sodium percarbonate is usually improved by the addition of stabilisers in the crystallisation and spray-granulation processes. An additional form of stabilisation consists of coating the sodium percarbonate granules with different auxiliary agents (see flow diagrams in Abbildung 7.42 und Abbildung 7.43).

Normally, the coating process takes place in a fluid-bed coater. The drying air can be heated with steam, gas or electric energy.

Before being discharged into the atmosphere, the off-gas from the dryer is led through a wet scrubber or bag filter. The wet scrubber is operated with mother liquor which is recycled back into the process. The fines collected from the bag filter are also recycled back into the process.

If required, the dry coated sodium percarbonate is cooled down. The off-gas from the cooler is cleaned by an off-gas scrubber or bag filter, and if necessary, the coated sodium percarbonate is sieved to remove fine and coarse particles before being stored.

### 7.15.3 Present consumption and emission levels

#### 7.15.3.1 Raw materials

The following list gives the main raw materials used in the production of sodium percarbonate:

- sodium carbonate
- hydrogen peroxide
- sodium salt (e.g. sodium chloride, sodium sulphate).

Sodium carbonate can be natural soda ash or produced by the Solvay process.

Hydrogen peroxide is produced by the anthraquinone process.

The Table 7.85 shows the consumption of the main raw materials per one tonne of sodium percarbonate. These are comparable for the two processes, except for the consumption of salt, which is only used in the crystallisation process.

The main raw materials of sodium percarbonate	Units	Consumption min/max
Sodium carbonate	kg/t sodium percarbonate final product	573/720
Hydrogen peroxide	kg 100 %/t sodium percarbonate final product	310/485
Salt	kg/t sodium percarbonate final product	29/150

**Table 7.85: Consumption of the main raw materials in the production of sodium percarbonate [57, CEFIC-PEROXYGENES, 2004]**

#### 7.15.3.2 Utilities

##### 7.15.3.2.1 Thermal media (steam and natural gas)

In the production process of sodium percarbonate, steam and/or natural gas are important energy transfer media. Thermal energy is used to heat up the mother liquor, to boil out reagents from crystallisers and to heat the air used in the spray-granulation process. It is also used in the drying of sodium percarbonate and in the coating process.

### 7.15.3.2.2 Cooling media

Some steps in the production of sodium percarbonate require cooling. Cooling is needed predominantly in the crystallisation process (to remove the heat of the reaction). Water is normally used as a cooling medium. In a closed cooling system, other cooling media such as a mixture of glycol and water or a brine solution can be used. The closed cooling system requires the use of either cooling towers or cooling equipment. With open cooling systems, fresh water from different sources is used.

### 7.15.3.2.3 Electric energy

Electric energy is needed to operate machinery for the different process steps such as cooling equipment, pumps, centrifuges, blowers, heating, etc.

### 7.15.3.2.4 Total energy consumption

The total energy consumption in the production of sodium percarbonate is between 2 GJ/t and 12.6 GJ/t sodium percarbonate final product for the crystallisation process route, and up to 12.6 GJ/t sodium percarbonate final product for the spray-granulation process route.

In the production of sodium percarbonate by the crystallisation route the energy consumption is linked to the emission of sodium salts discharged with excess mother liquor to water and, therefore, can vary in a broad range, between 2 GJ/t and 12.6 GJ/t sodium percarbonate final product [85, EIPPCB, 2004-2005].

In this route, in the case of a low energy consumption in the range of 2 – 4 GJ/t PCS product, the emission of sodium salts is below 80 kg Na/t PCS product, while in the case of a high consumption of energy of up to 12.6 GJ/t PCS product, the emission of sodium salts can be reduced to below 10 kg Na/t PCS product [85, EIPPCB, 2004-2005].

In turn, in the production of sodium percarbonate by the spray-granulation route (an almost water-free process), with the consumption of energy of up to 12.6 GJ/t PCS product, the emission of sodium salts can be maintained at a level below 10 kg Na/t PCS product [85, EIPPCB, 2004-2005].

## 7.15.3.3 Emissions

### 7.15.3.3.1 Dust emissions

Dust emissions occur mainly in the spray-granulation, drying and coating sectors of sodium percarbonate production. The exhaust air from the dryers is cleaned by means of bag filters or wet scrubbers. In this way, the dust content in the air that is discharged into the atmosphere is greatly reduced. In addition, filters or scrubbers are used for dust abatement during conveying, packing and loading. The level of dust emission is up to 0.62 kg of dust/t sodium percarbonate final product [57, CEFIC-PEROXYGENES, 2004].

It is reported that in the Austrian plant, when applying bag filters, the sodium percarbonate dust emissions of far below 5 mg/Nm<sup>3</sup> are achieved. In turn, the CEFIC PCS Subgroup considers that with techniques such as bag filters or wet scrubbers, the achievable dust emission value is below 20 mg/Nm<sup>3</sup> air [85, EIPPCB, 2004-2005].

### 7.15.3.3.2 Water emissions

Water emission sources are the excess mother liquor from the centrifugation step and cleaning water. A major part of mother liquor is recycled while a minor part of it is treated and discharged. The mother liquor contains sodium salts. Cooling water from an open system can also be discharged together with the treated mother liquor. The emission of sodium salts into the water varies up to 80 kg sodium/t sodium percarbonate final product and depends on the process route and the amount of water being added and evaporated in the process [57, CEFIC-PEROXYGENES, 2004].

In the production of sodium percarbonate by the crystallisation route, the emission of sodium salts into water varies in the range <10 – 80 kg Na/t sodium percarbonate product, and depends on the amount of mother liquor directed to the waste water treatment unit, and then discharged to water [85, EIPPCB, 2004-2005]. The lower the excess of mother liquor discharged to water, the lower the emissions of sodium salts to water, but at the same time, the higher the energy required for the evaporation of water from the mother liquor – refer to Section 7.15.3.2.4 above.

In the production of sodium percarbonate by the spray-granulation process route, the emission of sodium salts into the water is below 10 kg Na/t sodium percarbonate product [85, EIPPCB, 2004-2005].

### 7.15.4 Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind

**Einleitung: Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind – s. Abschnitt 7.1.4**

Der Einsatz sehr reiner Rohstoffe, wie in Abschnitt 7.15.3.1 dargestellt, und die Verfahrensschritte nach Abschnitt 7.15.2 für die Lösung, Kristallisation und Zentrifugation, Granulation, Trocknung und Kühlung müssen bei der Untersuchung der Techniken, die für die Herstellung von Natriumpercarbonat als BVT in Betracht kommen, berücksichtigt werden [57, CEFIC-PEROXYGENES, 2004]. Die Industrie hat über viele Jahre an zahlreichen Standorten Techniken ausgewählt und entwickelt, die zur Anwendung ausgereifter Verfahren im industriellen Maßstab führten. Im Jahr 2004 waren mehr als 90 % der Apparaturen jünger als 10 Jahre, das heißt, die Verfahren spiegeln den aktuellen Stand der Umwelttechniken wieder [57, CEFIC-PEROXYGENES, 2004]. Weitere Verbesserungen, insbesondere im Hinblick auf die Umwelt, sind hauptsächlich in der Feinauslegung der laufenden Verfahren denkbar und es wird erwartet, dass hinsichtlich der Emissionen geringfügige Veränderungen machbar sind.

#### 7.15.4.1 Rohstoffe für die Herstellung von Natriumpercarbonat

##### Beschreibung

Die Reinheit des technischen Grades von Natriumcarbonat (Soda) wurde über die letzten Jahrzehnte verbessert und führte zu sehr geringen Emissionen an festen Rückständen aus dem Lösungsschritt der Herstellung. Allerdings enthält Soda sehr kleine Mengen unlöslicher Bestandteile. Die Sodalösung wird zusätzlich gereinigt, um die Stabilität des hergestellten Natriumpercarbonates zu verbessern. Gelöste Verunreinigungen können durch Reagentien ausgefällt und der Niederschlag durch Dekantierung oder Filtration zusammen mit vorhandenen unlöslichen Bestandteilen der Soda abgetrennt werden. Die Abfallmengen aus diesem Trennungsschritt sind gering, da die eingesetzte Soda von hoher Reinheit ist.

Der wichtigste Aspekt für Wasserstoffperoxid ist seine Konzentration, die üblicherweise zwischen 40 und 70 % variiert. Je höher die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentration, umso weniger Wasser muss man dem Verfahren zudosieren. Dies führt zu einer Minderung überschüssiger Mutterlauge und zu geringeren Verlusten an Natriumsalz durch die Mutterlauge.



### Erzielte Umweltvorteile

Der Einsatz reiner Rohstoffe bei der Herstellung von Natriumpercarbonat, insbesondere von gereinigter Sodalösung und konzentriertem  $\text{H}_2\text{O}_2$ , hilft, die Menge der Mutterlauge und der im Verfahren benötigten Energie zu minimieren. Der Einsatz von reinen Rohstoffen verringert außerdem die Menge an festen Rückständen.

### Medienübergreifende Effekte

Die Herstellung von hochkonzentriertem Wasserstoffperoxid benötigt mehr Energie. Die unlöslichen Bestandteile, die mit den Rohstoffen eingeführt werden, sind aus dem Verfahren als feste Rückstände entfernbar.

### Betriebsdaten

Die Herstellung von Natriumpercarbonat erfolgt nach der Kristallisations- oder der Sprüh-Granulationsmethode, bei denen Soda und Wasserstoffperoxid die wichtigsten Rohstoffe sind – siehe Tabelle 7.85, ebenso Abbildung 7.42 und Abbildung 7.43. Die in der Sodalösung und der wiederverwendeten Mutterlauge enthaltenen unlöslichen Bestandteile wie z. B. Natriumchlorid werden durch Dekantierung/Filtration als feste Rückstände entfernt. Die Konzentration des eingesetzten Wasserstoffperoxids beträgt üblicherweise zwischen 40 und 70 %.

### Anwendbarkeit

Anwendbar in Anlagen, die Natriumpercarbonat durch Kristallisation und Sprühgranulation herstellen.

### Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

### Anlass für die Umsetzung

Hohe Stoff- und Energieeffizienz des Verfahrens, dadurch Minimierung der Umweltbelastung durch die Herstellung von Natriumpercarbonat. Verbesserte Stabilität des Produktes.

### Beispielanlagen

Die Natriumpercarbonat-Anlagen in Hönningen, Deutschland, in Bussi, Italien und in Althofen, Österreich.

### Referenzliteratur

[57, CEFIC-PEROXYGENES, 2004].

## **7.15.4.2 Energieverbrauch bei der Herstellung von Natriumpercarbonat**

### Beschreibung

Bei der Kristallisationsmethode wird der Kristallisor gekühlt, um die Reaktionswärme abzuleiten und die Temperatur zu senken. Dadurch verringert sich die Löslichkeit von Natriumpercarbonat. Die Kristalle werden dann in einer Zentrifuge abgetrennt. Dabei ist es von Vorteil, die Oberflächenfeuchtigkeit in dem nassen Kuchen aus der Zentrifuge gering zu halten. Ein geringer Feuchtigkeitsgehalt des nassen Kuchens mindert den Energieeinsatz zur Trocknung von Natriumpercarbonat.

Es sei jedoch angemerkt, dass bei der Kristallisationsmethode durch einen geringen Energieverbrauch im Bereich von 2 - 4 GJ/t Natriumpercarbonat-Produkt höhere Emissionen von Natriumsalzen von bis zu 80 kg Na/t auftreten. Um die Emissionen von Natriumsalzen in das Wasser auf Werte <10 kg Na/t Natriumpercarbonat-Produkt zu erreichen, ein wesentlich höherer Energieverbrauch von bis zu 12,6 GJ/t benötigt.

Bei der Sprüh-Granulationsmethode muss das Wasser aus den Soda- und Wasserstoffperoxid-Lösungen im Granulator eingedampft werden. Dies führt zu einem höheren Energieverbrauch

für die Granulation und den Trocknungsschritt. Der Gesamtenergieverbrauch dieser Herstellungsart beträgt bis zu 12,6 GJ/t Natriumpercarbonat-Produkt

### Erzielte Umweltvorteile

Typisch für die Kristallisationsmethode sind der niedrige Energiebedarf und dadurch ein geringerer direkter/indirekter Einfluss von Verbrennungsprodukten auf die Umwelt. Im Gegensatz dazu zeichnet sich die Sprüh-Granulationsmethode durch einen wesentlich höheren Energieeinsatz aus, ist aber nahezu abwasserfrei.

### Medienübergreifende Effekte

Bei der Kristallisationsmethode, bei der ein Zentrifugierschritt eingesetzt wird, ist eine Abwasserbehandlungseinheit notwendig. Es gibt also einen Zusammenhang zwischen dem Energieverbrauch und den Emissionen von Natriumsalzen in das Wasser (je geringer der Energieeinsatz, um so höher die Emissionen von Natriumsalzen in das Wasser und umgekehrt) – siehe Abschnitte 7.15.3.2.4 und 7.15.3.3.2 oben.

Bei der Sprüh-Granulationsmethode gibt es, abhängig von dem eingesetzten Heizmedium (Dampf oder Erdgas) eine indirekte oder direkte Umweltbelastung durch Verbrennungsprodukte.

### Betriebsdaten

Die Herstellung von Natriumpercarbonat erfolgt nach der Kristallisations- oder der Sprüh-Granulationsmethode – siehe Abbildung 7.42 und Abbildung 7.43. Abhängig von dem eingesetzten Verfahren liegt der Gesamtenergieverbrauch bei der Herstellung von Natriumpercarbonat zwischen 2 GJ/t und 12,6 GJ/t Natriumpercarbonat-Endprodukt (Kristallisationsmethode) oder bis zu 12,6 GJ/t ((Sprüh-Granulationsmethode) – siehe Abschnitte 7.15.3.2.4 und 7.15.3.3.2 oben.

### Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

### Anlass für die Umsetzung

Hohe Stoff- und Energieeffizienz des Verfahrens, dadurch Minimierung der Umweltbelastung durch die Herstellung von Natriumpercarbonat.

### Beispielanlagen

Die Natriumpercarbonat-Anlagen in Hönningen, Deutschland, in Bussi, Italien und in Althofen, Österreich.

### Referenzliteratur

[57, CEFIC-PEROXYGENES, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005].

## **7.15.4.3 Abluftreinigung**

### Beschreibung

Die Abluft aus der Trocknung muss vor der Einleitung in die Umwelt gewaschen oder gefiltert werden, um Staubpartikel zu entfernen. Beide Techniken lassen die Rückführung der abgetrennten Stäube in das Verfahren zu.

### Erzielte Umweltvorteile

Die Entstaubung der Abluft aus der Trocknung von Natriumpercarbonat hat einen direkten positiven Einfluss auf die Umwelt, da die Abluft gereinigt und der Staub in das Verfahren zurückgeführt wird.

### Medienübergreifende Effekte

Es wurden keine Nachteile, verursacht durch die Anwendung dieser Technik, berichtet.

### Betriebsdaten

Die Abluft aus den Trocknern wird mit Schlauchfiltern oder Nasswäschern gereinigt. Zusätzliche Filter oder Wäscher werden für die Staubminderung während Transport, Verpackung und Verladung eingesetzt. Der Staub wird in das Verfahren zurückgeführt. Die Staubemissionen betragen bis zu 0,62 kg Staub je Tonne Natriumpercarbonat-Endprodukt. Für die österreichische Anlage wird berichtet, dass dort bei Einsatz von Schlauchfilter Staubemissionswerte kleiner  $5 \text{ mg/Nm}^3$  erreicht werden. Die CEFIC-Untergruppe für Natriumpercarbonat wiederum ist der Auffassung, dass mit Techniken wie Schlauchfilter oder Nasswäscher der erreichbare Staubemissionswert kleiner  $20 \text{ mg/Nm}^3$  sei.

#### Anwendbarkeit

Diese Technik ist anwendbar in Anlagen, die Natriumpercarbonat herstellen und Wirbelschichttrockner verwenden.

#### Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

#### Anlass für die Umsetzung

Der Schutz der Umwelt.

#### Beispielanlagen

Die Natriumpercarbonat-Anlagen in Hönningen, Deutschland, in Bussi, Italien und in Althofen, Österreich.

#### Referenzliteratur

[57, CEFIC-PEROXYGENES, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005].

### **7.15.4.4 Abfallminimierung**

Bei der Kristallisationsmethode ist die Menge überschüssiger Mutterlauge aus dem Zentrifugationsschritt unter anderem von der Konzentration von Wasserstoffperoxid und dem Waschwasser abhängig.

Die Menge an überschüssiger Mutterlauge und der damit verbundenen Emissionen von Natriumsalzen kann durch die Minimierung des Wassers, das in das Verfahren eingebracht wird, oder durch die Steigerung der Menge des aus dem Verfahren entfernten Wassers reduziert werden.

Einige Möglichkeiten dazu sind: der Gebrauch von konzentrierter Wasserstoffperoxid-Lösung, die Verminderung der Waschwassermenge beim Zentrifugierschritt und die Eindampfung von Wasser aus der überschüssigen Mutterlauge. Alle diese Methoden führen allerdings zu einem höheren Energieverbrauch, da mehr Wasser verdampft werden muss – siehe Abschnitte 7.15.3.2.4 und 7.15.3.3.2 oben.

Die Sprüh-Granulationsmethode verursacht weniger Abwasser, da die überschüssige Mutterlauge vernachlässigbar ist und Abwasser lediglich während der Wäsche und der Reinigung anfällt.

#### Erzielte Umweltvorteile

Eine optimale Wasserbilanz in dem Verfahren führt zu geringeren Abwässern, die bei der Herstellung von Natriumpercarbonat gebildet werden.

#### Medienübergreifende Effekte

Da die Mutterlauge relativ hohe Mengen an Natriumsalzen enthalten kann, kann die Entsorgung der behandelten Abwässer je nach Standort der Natriumpercarbonat-Anlage zu einer Belastung der Umwelt führen.

Der Energieverbrauch ist jedoch umso höher, je geringer die Menge der zu entsorgenden Mutterlauge ist – siehe Abschnitte 7.15.3.2.4 und 7.15.3.3.2.

### Betriebsdaten

Es ist vorteilhaft, die dem Verfahren zugeführte Menge an Wasser zu reduzieren, da dies den Anteil überschüssiger Mutterlauge bzw. den Anteil an Wasser, der verdampft werden muss, vermindert. Die Emissionen von Natriumsalzen in das Wasser schwanken zwischen kleiner 10 - 80 kg Natrium je Tonne Natriumpercarbonat-Endprodukt und sind von dem gewählten Verfahren und der zugefügten und verdampften Menge Wasser abhängig.

### Anwendbarkeit

Diese Technik ist anwendbar in Anlagen, die Natriumpercarbonat insbesondere nach der Kristallisationsmethode herstellen.

### Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

### Anlass für die Umsetzung

Der Schutz der Umwelt.

### Beispielanlagen

Die Natriumpercarbonat-Anlagen in Hönningen, Deutschland, in Bussi, Italien und in Althofen, Österreich.

### Referenzliteratur

[57, CEFIC-PEROXYGENES, 2004].

## **7.15.5 Beste verfügbare Techniken für die Herstellung von Natriumpercarbonat**

Für allgemeine Informationen zum Verständnis eines BVT-Abschnittes und seines Inhaltes siehe Abschnitt 7.1.5.

Natriumpercarbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$ ), wird durch die Reaktion von Sodalösung mit 40 - 70%iger Wasserstoffperoxid-Lösung hergestellt. In der EU wird Natriumpercarbonat derzeit nach dem nassen Kristallisationsverfahren und dem trockenen Wirbelschicht-Verfahren produziert.

Mehr als 90 % der Anlagen sind jünger als 10 Jahre und werden entsprechend umweltfreundlicher Praxis betrieben.

Bei beiden Verfahren wird das rohe Natriumpercarbonat-Produkt beschichtet, um die Stabilität zu verbessern. Dementsprechend werden die BVT-Schlussfolgerungen für jedes dieser Verfahren im Folgenden getrennt dargestellt.

### **Für die Herstellung von Natriumpercarbonat nach der Kristallisationsmethode ist BVT:**

1. Minderung der Emissionen an Natriumsalzen in das Wasser auf <10 – 80 kg Na je Tonne hergestelltem Natriumpercarbonat durch Reinigung der Sodalösung und durch Einsatz einer Wasserstoffperoxid-Lösung, die so konzentriert wie möglich sein sollte (40 - 70 %). Ferner durch Zugabe geringer Mengen an Waschwasser mit dem Ziel, die Menge der wieder verwendeten sowie der überschüssigen Mutterlauge und damit deren Einleitung in die Gewässer zu minimieren (siehe Abschnitte 7.15.2.2.1, 7.15.3.1, 7.15.3.2.4, 7.15.3.3.2, 7.15.4.1 und 7.15.4.4).

Anmerkung:

Die Emissionen von Natriumsalzen in das Wasser sind vom Energieverbrauch im Verfahren abhängig. Je geringer die Emissionen von Natriumsalzen in das Wasser, umso höher ist der Energieverbrauch.

2. Minimierung des Energieverbrauchs im Verfahren auf 2 - 12,6 GJ je Tonne Natriumpercarbonat-Endprodukt durch Minderung sowohl der wieder verwendeten als auch der überschüssigen Mutterlauge und durch Optimierung des Betriebs der Kristallisation durch Kühlung und Zentrifugation (Feuchtegehalt von 5 - 15 %) und der nachfolgenden Wirbelschicht-Trocknung (siehe Abschnitte 7.15.2.2.1, 7.15.3.2.4, 7.15.3.3.2 und 7.15.4.2).
3. Minderung der Staubemissionen in die Luft auf kleiner 5 - 20 mg/Nm<sup>3</sup> in der Abluft durch Einsatz von Schlauchfiltern und Nasswäschern, soweit erforderlich. Nasswäscher arbeiten am oberen Ende des Bereiches (siehe Abschnitte 7.15.3.3.1 und 7.15.4.3).

**Für die Herstellung von Natriumpercarbonat nach der Sprüh-Granulation ist BVT:**

1. Minimierung des Energieverbrauchs im Verfahren auf 2 - 12,6 GJ je Tonne Natriumpercarbonat-Endprodukt durch Optimierung der Prozessparameter. Insbesondere bei der Wirbelschicht-Sprüh-Granulation ist das obere Ende des Bereiches leichter erreichbar – siehe Abschnitte 7.15.2.2.2, 7.15.3.2.4 und 7.15.4.2.

Anmerkung:

Die Emissionen an Natriumsalzen in das Wasser können bei der Sprüh-Granulation auf einem Wert von <10 kg Na gehalten werden.

2. Minderung der Staubemissionen in die Luft auf kleiner 5 - 20 mg/Nm<sup>3</sup> durch Einsatz von Schlauchfiltern und Nasswäschern, soweit erforderlich. Nasswäscher arbeiten am oberen Ende des Bereiches (siehe Abschnitte 7.15.3.3.1 und 7.15.4.3).

## 7.16 Sodium sulphite and related products

### 7.16.1 General Information

#### 7.16.1.1 Introduction

A general review of associated 'sulphite' production is presented, driven by the practical arrangement of the larger industrial manufacturing plants, where a range of related sulphites, bisulphites, metabisulphites and thiosulphates are produced on integrated processing plants. These plants produce not only the sodium salts, but also the equivalent potassium and ammonium compounds, in solution, crystal and anhydrous forms.

This section on sodium sulphite and related products, including sodium hydrogen sulphite (i.e. sodium bisulphite) and sodium thiosulphate, deals with activities within a sector of the inorganic chemicals industry, specifically the production of solids and solutions typified by sodium sulphite. These are materials generally formed by the reaction of sulphur dioxide with a strong base solution, or by an analogous sub-process. Throughout this section, this family of products are referred to generically as 'sulphites' [61, Entec UK Limited, 2004].

The total production of the sulphites described herein is over 300 kt/year within Europe.

#### 7.16.1.2 Chemicals

The chemicals described within this section are characterised as being formed from a cation, such as sodium, potassium or ammonium, derived from a strong base solution, and an anion such as a sulphite, derived from an aqueous-phase reaction with sulphur dioxide. Associated processes produce equivalent bisulphites, metabisulphites and thiosulphates. These materials are sensibly grouped within this section, as they are made by a limited number of manufacturers across Europe, using bespoke and integrated facilities to produce a range of these materials. Typical chemicals included in the 'sulphite' group are shown in Table 7.86.

Chemical	Formula	Common uses
Sodium sulphite (anhydrous, crystalline, and 20 % solution)	$\text{Na}_2\text{SO}_3$	Water treatment, food manufacture, photography
Sodium/Ammonium bisulphite	$\text{NaHSO}_3/\text{NH}_4\text{HSO}_3$	Water treatment, oil industry, food manufacture
Sodium/Ammonium thiosulphate	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$	Photography
Potassium sulphite	$\text{K}_2\text{SO}_3$	Photography
Sodium metabisulphite	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$	Miscellaneous chemical manufacture, water treatment

**Table 7.86:** The chemicals included in this section on sodium sulphite and related products [61, Entec UK Limited, 2004]

#### 7.16.1.3 Background information

##### 7.16.1.3.1 European manufacturing locations

Table 7.87 gives the European manufacturing locations of sodium sulphite and related products.

Location	Main Products	Total kt/year
Germany	Sodium sulphite, bisulphite and metabisulphite	157
	Potassium sulphite and other salts (in solution)	10
	Sodium dithionite (hydrosulphite)	50
Belgium	Sodium bisulphite	25*
Germany	Sodium bisulphite	Not known
France	Sodium bisulphite	Not known
United Kingdom	Sodium sulphite, bisulphite and metabisulphite	65
	Ammonium bisulphite, thiosulphate	
Italy	Sodium sulphite, bisulphite and metabisulphite.	65?
	Ammonium bisulphite, thiosulphate	
Germany	Thiosulphates	Not known
Germany	Ammonium bisulphite, thiosulphate	Not known

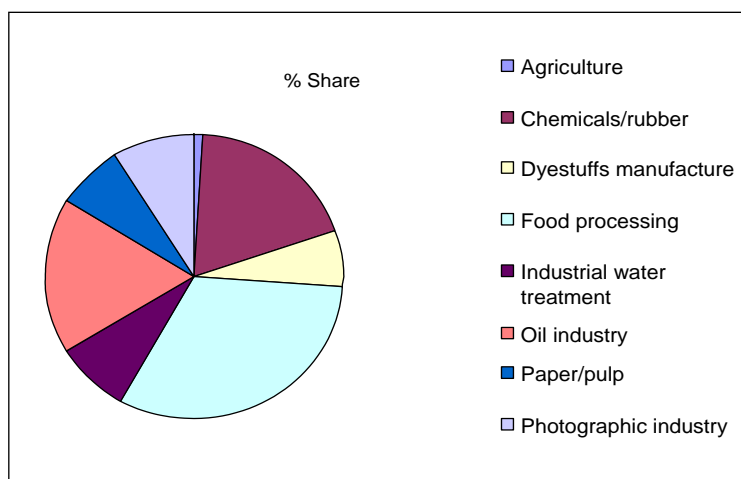
\* Capacity 36 kt/year

**Table 7.87: European manufacturing locations of sodium sulphite and related products [61, Entec UK Limited, 2004]**

### 7.16.1.3.2 Sulphite markets

Sulphite materials are mainly classed as commodity products, sold through intercompany trading, both direct to customers and via agents, with some specialised formulations made for particular customers or market needs. Markets are generally long established and represent traditional operations, such as the food industry, general chemicals and the oil industry. These are mature markets and track general GDP growth, with no significant new market areas in recent years. Use of all of the sulphite materials considered here is widespread across Europe, although the major manufacture is concentrated in Germany, Italy and the United Kingdom. A significant reduction has been seen in sales of chemicals for traditional photographic processing, through recent moves to digital photography, a trend expected to continue for some time.

Figure 7.44 shows a typical split of sulphite products by market sector, demonstrating the breadth of market distribution for this range of materials.



**Figure 7.44: Market sector distribution for sulphite chemicals in Europe [61, Entec UK Limited, 2004]**

### 7.16.1.3.3 EU-15 trade

Sulphite materials are extensively traded across the EU-15. For statistical purposes, the market is divided into three categories; sodium sulphite, other sulphites and thiosulphates.

### **Sodium sulphite**

Over 100 kt of sodium sulphite are traded within the EU-15, with all the major EU economies active in this market, reflecting the widespread use of this particular material. Exports of almost 40 kt are made to over eighty non-EU-15 countries, mainly from the major manufacturing locations. Some 10 kt of sodium sulphite was reported to be imported from outside of the EU-15 in 2002.

### **Other sulphites and thiosulphates**

By comparison, overall trade in 'other sulphites' (potassium sulphite, sodium bisulphite, etc.) is below 120 kt per year. Trade in thiosulphates is around 40 kt per year, with over 90 % being inter-EU-15 trade. The EU-15 is therefore largely self-sufficient in the manufacture of the sulphite family group of products. Turkey, the US, China and Thailand are significant sources of imports for some materials into the EU-15.

## **7.16.2 Industrial processes used**

### **7.16.2.1 Introduction**

The basis of the production of this family of sulphite chemicals is the reaction of sulphur dioxide with an alkali, in either batch or continuous processes. The major producers also manufacture sulphur dioxide on site, and for them this stage is a fully integrated part of the sulphite production, as sulphur dioxide is usually created for this purpose. In some cases, sulphite production may also be undertaken in facilities which are located on part of a much larger facility, allowing sulphur dioxide generated from other chemical manufacturing processes, to be used for sulphite production, and process gas from sulphite production to be recycled into other chemical manufacturing processes (e.g. the sodium bisulphite plant in Belgium integrated with the regeneration of spent sulphuric acid and the production of sulphuric acid) [85, EIPPCB, 2004-2005]. Smaller producers purchase and store sulphur dioxide on-site as a liquefied gas, under pressure.

The production of sulphur dioxide is achieved by the burning of liquid sulphur, which may be delivered to the site as a liquid, or as solid sulphur that is subsequently melted prior to combustion. Sulphur dioxide is normally made and consumed continuously, giving a low or zero inventory of sulphur dioxide on site. This stage is further described in Section 7.16.2.2.1.

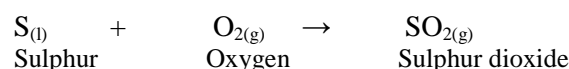
Absorption and reaction of the sulphur dioxide in alkali solutions create the sulphites, either in continuous/campaign processes, or in batches. Manufacturing facilities are typically integrated to allow centrifuge liquors from one process to be recycled or used as the raw material for associated processes. The reaction of the acid gas and alkali is generally a rapid reaction, and good design allows high yields to be achieved, minimising losses to the environment. Typical sulphite reactions are described in Section 7.16.2.2.2, below, and the environmental releases in Section 7.16.3.

### **7.16.2.2 Primary processes**

#### **7.16.2.2.1 Sulphur burning**

Solid sulphur is melted, or liquid sulphur at approx. 145 °C is used directly, and burned in a proprietary burner to produce a sulphur dioxide (SO<sub>2</sub>) stream in air, typically at 16 – 17 vol-% with less than 0.1 % sulphur trioxide (SO<sub>3</sub>). The gas stream from the burner is at a high temperature and the surplus heat is typically recovered to produce steam – see energy and waste heat (Section 7.16.2.3.6 below). The gas is further cooled and scrubbed to remove the sulphur trioxide. Water/weak sulphuric acid is typically used as the scrubbing and cooling medium in the process, and strong commercial grade sulphuric acid is created for sale as a by-product. The SO<sub>2</sub> rich gas stream is fed forward and further reacted, as described below. Sulphur burning is advantageously carried out at slightly negative pressure in order to eliminate emissions from this stage of the process:





A flow diagram for sulphur burning to produce sulphur dioxide is given in Figure 7.45.

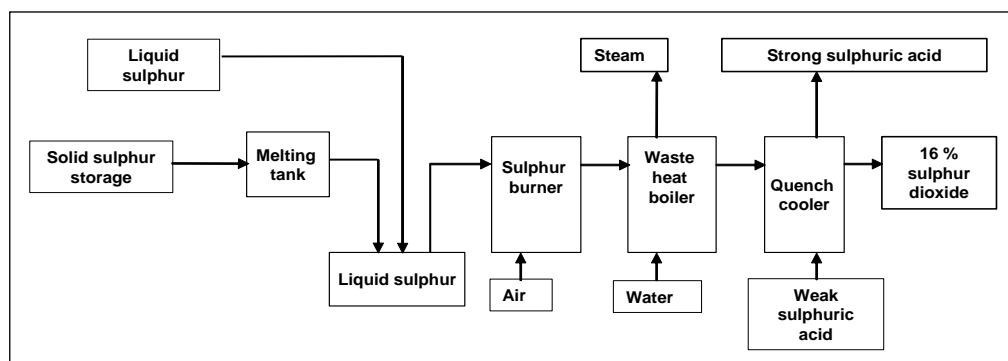
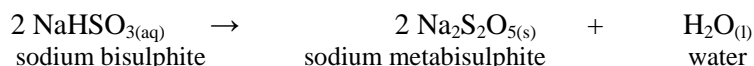
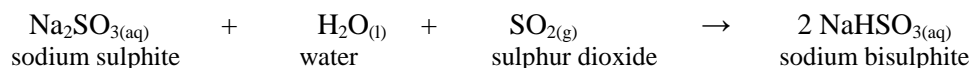
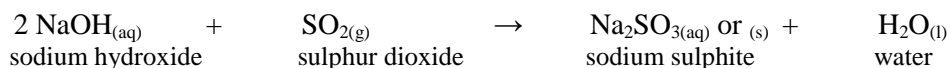


Figure 7.45: Flow diagram for sulphur burning to produce sulphur dioxide [61, Entec UK Limited, 2004]

#### 7.16.2.2.2 Reaction of sulphur dioxide and alkalis

##### Continuous reactions

Where sulphur dioxide is produced on site, it is absorbed continuously into an alkali associated with the primary product. Most typically, this is sodium hydroxide solution as a precursor to producing materials such as sodium sulphite, sodium bisulphite, or sodium metabisulphite, although potassium and ammonium equivalents could be similarly produced. The final product is determined by the presence of other reactants, or pH control:



Reactions of gases and liquids are normally done in continuous contacting equipment such as absorption towers, or in continuous-batch reactors providing a countercurrent flow of the reagents. Final scrubbing of sulphur dioxide to minimise sulphur dioxide losses is also made by a strong alkaline solution, which further contributes to a countercurrent absorption train. A plant made of non-corrosive materials, such as stainless steel or glass reinforced plastics (GRP) is required for these duties, both to maintain the quality of the returned liquors and plant integrity.

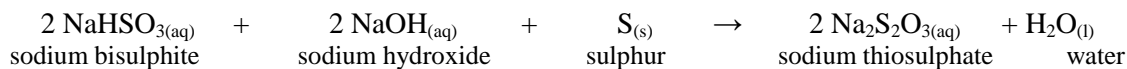
For solid products, the liquors containing the suspended crystals are subsequently thickened, centrifuged and dried – see Section 7.16.2.2.3 below. Centrifuge liquors from these processes are weak bisulphite or sulphite solutions, which in turn can be sold, further reacted into thiosulphates for example, or re-crystallised and dried to recover the solid product.

##### Batch reactions

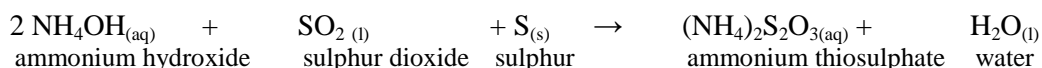
All of the above continuous processes can also be carried out in conventional agitated batch reactors, using an interruptible supply of sulphur dioxide, although for large volume products economic pressures normally dictate some form of continuous production. Some products are made in a batch plant because these do not require a direct reaction with sulphur dioxide, or because the volume requirements and production patterns lend themselves to batch processes, albeit normally in campaigns.

Operators using liquefied sulphur dioxide can more readily adopt this route, as the supply of sulphur dioxide can be sensibly interrupted, whereas making sulphur dioxide from sulphur burning is a continuous process that generally requires continuous consumption.

Processes requiring the additions of solids are also often less problematic to operate in batches. An example of this is the production of thiosulphates, where free sulphur addition is required:



The sodium salt can be produced as crystals or anhydrous by subsequent crystallisation or drying. Other forms, such as ammonium thiosulphate, can be made similarly, or by direct use of sulphur dioxide:



For reactions using pure sulphur dioxide, a very high fraction is absorbed in the primary process, often close to 100 %. The remainder is then absorbed in a conventional alkaline scrubber and the liquor is used in subsequent batches.

### 7.16.2.2.3 Centrifuging, drying and packaging

Many of the sulphite family of products are sold as crystalline or anhydrous materials, and these are made from solutions using conventional chemical processing techniques, such as thickeners and centrifuges; direct, indirect and vacuum dryers, and the packaging unit. Liquors separated from crystallisation/centrifuging operations are recycled back into process to reclaim the chemical constituents, either directly or via intermediate storage in the case of batch production. Releases to air from the solids handling operations, containing particulate matter and acid gas, may also be scrubbed and the weak liquors reclaimed into subsequent processes.

### 7.16.2.3 Associated processes

#### 7.16.2.3.1 Raw materials storage and use

Most raw materials used in these processes require quite standard chemical industry storage and handling (e.g. bunded tanks, pumps, and standard warehouse facilities) and are not discussed further. However, the storage of the following materials may be of note:

- solid sulphur is typically stored in loose heaps and moved by mechanical shovels to the melting plant. Fire is always a risk and great care needs to be taken to minimise friction and to control sulphur dust during delivery and use
- molten sulphur is delivered by road tanker with blown discharge. Consideration needs to be given to the potential for hydrogen sulphide (H<sub>2</sub>S) displacement during off-loading, and abated if required. Molten sulphur will readily block process equipment or drains if heating is not maintained
- sulphur dioxide and anhydrous ammonia are stored as liquefied gases, under pressure, and such storage is subject to stringent safety measures under other legislation. Venting of any part of these systems requires comprehensive measures to absorb the gases, and high integrity systems should also be in place to minimise accident hazards.

The various end uses of these products, including the food and photographic industries, dictate that high quality raw materials are used. An excessive iron content in sulphur can be a particular quality concern for photographic chemicals.

### 7.16.2.3.2 Process control techniques

As acid-alkali reactions, most of the continuous sulphite-family processes are controlled by pH, which has a key influence on the product quality, yields and impact on the environment. The reliability and longevity of pH electrodes is not high under some conditions, however, and this control is frequently reinforced by measurement and control of flowrates, spot-sampling and external testing. For batch processes, raw materials are measured into reactors as the primary process control.

### 7.16.2.3.3 Air abatement techniques

Process acid gas releases are typically ducted under negative pressure, and abated by an alkaline reagent, packed bed scrubbers, 'rotoclones', or similar devices, with the absorption liquor then returned into the main production process. The flows of sulphur dioxide and the alkali reagents create multistage, countercurrent contacting, for both continuous and batch processes, with devices such as mist eliminators being used after any wet scrubbers. Using combined systems such as these, high overall absorption efficiencies, in excess of 99.8 % of the sulphur dioxide used, can be achieved. See Table 7.90 for typical release concentrations.

Abatement of particulate matter from dryer vents can create blockages in packed-bed systems, and fluid bed scrubbers may be the preferred absorption technique where high particulate loading and acid gases occur together. High specific energy use precludes the more general use of fluidised-bed dryers in non-dusty gas streams. Fugitive releases are primarily controlled by plant maintenance and good operating techniques to minimise gas and dust levels in the workplace, with capture hoods, etc. used to collect localised releases from vessel manholes, packaging areas and so on. These should also be directed to a scrubber before release. Final product distribution, transfers and packaging may also lead to displacement losses of air containing sulphur dioxide. Particular care needs to be taken with low pH products, where the high sulphur dioxide vapour-pressure may require abatement, which often takes the form of back venting to scrubbers at the reaction stage.

### 7.16.2.3.4 Other waste treatment

Aqueous wastes from these processes mainly come from cleaning of the plant or transport containers, and may be acid or alkaline, and can be reducing agents. Materials are, therefore, typically oxidised to the sulphate forms, to prevent decomposition and release of sulphur dioxide, and then corrected for pH before release. Settling or filtration, generally producing a stable sludge or cake for landfill, removes insoluble materials, most particularly excess sulphur, thiosulphate and sulphate, filter media and de-colourising carbon, and metals rendered insoluble in the process. These wastes are mainly generated from thiosulphate processes and typically constitute 2 – 3 % of the product weight. Impurities and potential pollutants are preferentially removed in the filter cake rather than discharged in the effluent and further recovery is usually uneconomic.

### 7.16.2.3.5 Emissions measurement and use of data

The most significant potential emission is of sulphur dioxide, and this can be measured continuously at process release points by infrared, or by other electronic techniques, spot sampling and wet chemistry methods, adsorption tubes, and so on. Other air releases such as hydrogen sulphide, ammonia and particulate matter, or fugitive release, can be measured by continuous or spot monitoring, depending upon the potential environmental significance. Supporting information is also available from other process monitoring, such as scrubber flows and reagent strength.

Aqueous release parameters, pH, solids, sulphite/sulphate levels, can be monitored by conventional sampling and testing methods. Comprehensive collection and analysis of these data should allow production of an overall site mass balance and hence an estimate of loss, expressed as sulphur [61, Entec UK Limited, 2004].

### 7.16.2.3.6 Energy and heat recovery

For sites with sulphur-burning facilities, heat can be recovered from the product gas to produce high pressure steam for process and heating use. There may be surplus steam produced from this source if the only significant process heating demand is for product drying, so combined heat and power (CHP) facilities should be considered. Although the final product reactions are typically exothermic, energy recovery is not normally viable from these sources as the reaction and coolant temperatures are low – normally using conventional ambient temperature water systems. All other power demand is for conventional chemical process equipment, agitators, pumps, fans, and so on.

The net energy input per tonne of product is a complex relationship between energy created (by sulphur burning) and that consumed in manufacture, where liquid products have a much lower specific energy content than dry materials. See Section 7.16.3.1 below.

### 7.16.2.3.7 Odour

Odour is a potentially significant issue from sulphur dioxide and hydrogen sulphide releases, both from process and fugitive sources. Good abatement of the main process streams should achieve very low release levels, and more attention may be required for fugitive emissions from ancillary processes, such as maintenance, cleaning and accidental release. Bulk deliveries of anhydrous ammonia or sulphur dioxide are also potential sources of odour, although the standards pertaining to the safe handling of these materials should ensure that there are no significant problems.

### 7.16.2.3.8 Decommissioning

Few significant issues are likely to be presented beyond plans to clean and decommission any sulphur facilities. Once sulphur dioxide is produced, the downstream sulphite production facilities correspond to standard chemical plants, and can be easily cleaned and decommissioned.

### 7.16.2.3.9 Management, design and training

The bespoke nature of these processes may often produce operational teams with considerable site experience, typically backed up with industry standard quality, safety and environmental management systems. Operators will normally be multi-skilled and trained on a variety of plants and processes. Similarly, significant plant design and development expertise may be found in-house, although the core manufacturing techniques for these products are well established.

### 7.16.2.3.10 Process-integrated techniques

The most significant process-integrated techniques are the concurrent manufacture and use of sulphur dioxide, which minimises inventory, and the cross-contacting of tail-gas in the abatement equipment which provides low-strength feeds for the upstream processes as well as minimising losses to the environment. Good design and operation of these facilities is fundamental in achieving a high yield, low emission production process [61, Entec UK Limited, 2004].

### 7.16.3 Present consumption and emission levels

#### 7.16.3.1 Raw material and energy consumption

##### 7.16.3.1.1 Raw materials

Sulphur, sulphur dioxide and the relevant alkali are the three main raw materials in the manufacture of all sulphite chemicals. The overall inputs for each raw material are close to the final product requirements, and the yield based on both sulphur dioxide and the alkali should approach 100 %. Some sulphur is lost to sulphuric acid (when burning sulphur) and some is lost to waste from thiosulphate reactions. Table 7.88 below shows a mass balance for products made using continuous gas feeds, typified by weak exit gas streams, which are further scrubbed in the downstream processes, and recycled liquors. Processes using pure sulphur dioxide are more intensive, and typified by very low volume vent or side-streams, as the raw materials react directly and completely to the product, with losses occurring only in filtration operations. This is typified by the entry for potassium sulphite solution.

Raw material usage in the production of sulphite chemicals is given in Table 7.88.

Product	Raw material kg input/tonne product				Loss as by-product/ environment kg/tonne product
	Sulphur	Sulphur dioxide	Alkali as solution	Other	
<b>Sulphur dioxide</b>	501	0	0	3042 (oxygen + inert gas)	2543 (gas)
<b>Sodium sulphite anhydrous</b>	0	616	542	3542 (inert gas)	3700 (gas, purge liquors)
<b>Sodium bisulphite solution</b>	0	166	216	6194 (inert gas, liquors)	5576 (inert gas)
<b>Sodium metabisulphite</b>	0	1025	1012	4290 (gas)	5327 (gas, liquors)
<b>Sodium thiosulphate 70 % solution</b>	120	0	216	1029 (liquors, water)	365 (filter cake, water)
<b>Potassium sulphite solution</b>	0	180	640	180 (water)	Negligible

**Table 7.88: Raw materials usage in the production of sodium sulphite and related products [61, Entec UK Limited, 2004]**

##### 7.16.3.1.2 Water

For plants making sulphur dioxide, water is used as a gas coolant, and in the process produces steam in the boiler, and concentrated sulphuric acid in the quench cooler. Steam is used extensively in sulphite processes where dry products are manufactured, whilst sulphuric acid is sold as a by-product. High quality or treated water will be required for some of these uses. Water is also present as a raw material in the hydroxide solutions, which are used as nominally 30 % (for ammonia) to 50 % solutions, and as a make-up stream in some sulphite processes.

Water is also created in some reactions, and the input as a raw material is balanced to achieve the desired final product specification. For crystalline products, surplus water also appears in the centrifuge liquors, which mainly return to the process. For dry products, slurry concentrations are maximised contingent with other handling criteria, and water is lost to the air in the anhydrous product dryers. Water inputs, by-product flows and losses are, therefore, highly variable and dependent upon the particular product and process.

Water is also used as a coolant, as the main sulphite reactions are exothermic. Cooling water circuits are either closed circuit (to an on-site cooling tower, etc.) or open circuit from surface water abstraction. Evaporative and blow-down water losses occur in the closed system, whereas the open system should have close to 100 % return to the source. Water is also used for process and general plant cleaning. Where sulphite production is in batches, water use can be minimised through product campaigns and the use of clean-in-place systems. Overall, water consumption is unlikely to be a significant issue for the manufacture of sulphite.

## 7.16.3.1.3 Energy

The energy balance can be highly complex, as there are two opposing drivers that need to be assessed for any particular site. Where sulphur dioxide is manufactured from sulphur burning, the surplus heat can be used to raise steam and electrical power through a CHP plant turbine. This can make plants largely self-sufficient in steam and create a worthwhile percentage of their electrical power demand. For the manufacture of the main product, making sulphite solutions requires little process heating, whereas making dried products uses significant heat energy whilst making anhydrous products is even more energy intensive per tonne of product. Electrical power is used in conventional motor drives, and is unlikely to be a significant environmental issue. Energy balance by process is given in Table 7.89.

Process used to make the following	Tonne steam/tonne of product		GJ power/tonne product	
	Produced	Used	Produced	Used
Sulphur dioxide from sulphur burning	1 – 1.2		0.02 – 0.04	
Sulphite solutions		0.1 – 0.3		0.05 – 0.1
Anhydrous sulphites		2 – 4		0.1 – 0.2

**Table 7.89: Energy balance by process – production of ‘sulphites’**  
[61, Entec UK Limited, 2004]

## 7.16.3.2 Primary environmental releases

The summary of process emissions is given in Table 7.90.

Process	Main abatement techniques	Emissions			Specific Emission (kg/t material handled) (**)
		Emissions from the process	Typical range of emissions (*) (**)	Lowest emission levels (***)	
Dry sulphur handling	Covered storage, mechanical handling	Sulphur dust (s)	Negligible	1 mg/m <sup>3</sup>	N/a
Molten sulphur storage	Alkaline scrubber	H <sub>2</sub> S (g)	1 – 5 mg/m <sup>3</sup>	1 mg/m <sup>3</sup>	Negligible
Liquid SO <sub>2</sub> storage	Alkaline scrubber	Vented SO <sub>2</sub> (g)	<50 mg/m <sup>3</sup>	<20 mg/m <sup>3</sup>	<1
Anhydrous NH <sub>3</sub> storage and ammonia solution production/storage	Water scrubber	Ammonia (g)	<20 mg/m <sup>3</sup>	5 mg/m <sup>3</sup>	<1
Sulphite reactions High load/inert carrier gas Low load/almost pure gas	Alkaline scrubbers	SO <sub>2</sub> (g)	100 – 500 mg/m <sup>3</sup>	<150 mg/m <sup>3</sup>	<2
			3 – 40 mg/m <sup>3</sup>	<20 mg/m <sup>3</sup>	
Thiosulphate reactions	Alkaline scrubbers	H <sub>2</sub> S (g)	1 – 5 mg/m <sup>3</sup>	1 mg/m <sup>3</sup>	<0.004
		SO <sub>2</sub> (g)	3 – 40 mg/m <sup>3</sup>	<20 mg/m <sup>3</sup>	<1
	Filters/presses	Solid waste/product (s)	N/a	N/a	30 – 40
Product storage vent	Alkaline scrubbers	SO <sub>2</sub> (g)	3 – 40 mg/m <sup>3</sup>	<20 mg/m <sup>3</sup>	<0.1
Dry product handling	Wet scrubbers	Particulate matter (s)	5 – 30 mg/m <sup>3</sup>	<20 mg/m <sup>3</sup>	<0.2
Effluent treatment	Settling/pH control	pH SO <sub>4</sub> Susp. solids	7 – 10 2000 – 3000mg/l 100 – 300 mg/l	<2000 mg/l <500 mg/l	N/a <0.5

Notes: (\*) As 24 hour averages; (\*\*) If the production of sulphites is integrated with other chemical manufacturing processes, other emission values may be applicable; (\*\*\*) Best performance emission levels quoted in [61, Entec UK Limited, 2004].

**Table 7.90: Summary of process emissions in ‘sulphite’ chemicals production**  
[61, Entec UK Limited, 2004]

### 7.16.3.3 Key environmental issues

#### 7.16.3.3.1 Emissions to air

The most significant issue for sites manufacturing sulphite chemical products is the release of sulphur dioxide to air, and to a lesser extent, the associated release of particulate matter from dry product handling, hydrogen sulphide from thiosulphates, and ammonia from ammonium salt production [61, Entec UK Limited, 2004].

#### 7.16.3.3.2 Emissions to water

Releases to water will be of sulphites, sulphates and small traces of sulphur and other particulate matter. None of these materials have environmental benchmarks in the UK and are unlikely to cause concern, although high sulphate levels can damage concrete in drainage systems and may be limited by sewage undertakers, along with sulphur compounds that could release SO<sub>2</sub> on acidification. In general, aqueous releases should be neutral – alkaline, with low solids and COD levels.

Releases to sewerage/water systems will normally derive from cleaning the process plant, back-washing of filters or drum cleaning. Heavy solids in the wash streams are mainly settled by primary treatment on site and disposed of to land (see Section 7.16.3.3.3 below).

#### 7.16.3.3.3 Solid wastes

Releases to land are generated from the filtration of products and the settling of waste streams, and primarily constitute sulphur, product thiosulphates/sulphates, filter media and contaminants or impurities such as iron, and waste packaging. The manufacture of thiosulphates generates the largest releases to land, at about 3 % of product by weight.

## 7.16.4 Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind

**Einleitung:** Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind – s. Abschnitt 7.1.4

### 7.16.4.1 Minimierung der Emissionen an Schwefelverbindungen

#### Beschreibung

#### **Verfahren**

Schwefeldioxid ist der Hauptrohstoff für diese Produkte. Dieser wird entweder am Standort durch Verbrennung von Schwefel hergestellt oder als verflüssigtes Gas gekauft. In einigen Fällen, in denen die Herstellung der Sulfite innerhalb eines wesentlich größeren chemischen Verbundstandortes erfolgt, kann Schwefeldioxid auch durch bei anderen chemischen Prozessen hergestellt werden. Wird Schwefeldioxid am Standort der Natriumsulfit-Produktion hergestellt, so werden geringe Lagermengen und ein Niederdrucksystem benötigt. Man hat jedoch einen Nachteil durch die möglichen Probleme bei dessen Herstellung und man benötigt eine umfangreiche technische Ausstattung; zudem geht man mit großen Volumenströmen um. Es kann allerdings einen Minimaleinsatz von Energie bewirken.

#### **Minderungsmaßnahmen**

Der wichtigste Ansatz für die Verbesserung der Umweltleistung ist die Minderung der Schwefelemissionen aus dem Prozess (als Schwefeldioxid oder Schwefelwasserstoff) durch sorgfältige Planung und Betrieb des Emissionsminderungssystems.

### Erzielte Umweltvorteile

Eine sorgfältige Planung und Betrieb sowohl der Sulfit-Anlage als auch des Emissionsminderungssystems reduziert die Emissionen von Schwefelverbindungen ( $\text{SO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$ ) in die Umgebungsluft. Die nicht emittierten Schwefelverbindungen werden in das Verfahren zurückgeführt. Bei chemischen Verbundstandorten, bei denen die Herstellung von Sulfiten in andere chemische Anlagen integriert ist, können die Emissionen aus der Sulfit-Herstellung anderen chemischen Produktionsverfahren zugeführt werden.

### Medienübergreifende Effekte

Kauft man flüssiges Schwefeldioxid, so erhöht sich die Gefährdung durch die Lagerung. Wird der Umschlag und die Lagerung jedoch sorgfältig geplant, ausgeführt und betrieben, so sind tendenziell weniger Emissionen in die Luft zu erwarten.

### Betriebsdaten

Siehe Abschnitt 7.16.2 und Abbildung 7.45 oben. Ausführliche Emissionswerte sind in Abschnitt 7.16.3 dargestellt. Insbesondere sollten die spezifischen Emissionen aus der Sulfit-Produktion 2 kg  $\text{SO}_2$  je Tonne hergestellter Sulfiten nicht überschreiten [61, Entec UK Limited, 2004].

Die Reaktion von Schwefeldioxid mit alkalischen Lösungen ist sehr schnell und der größte Teil des Eduktes reagiert in dieser Stufe. Am Standort hergestelltes Schwefeldioxid wird als Gas transportiert und neigt im Vergleich zum flüssigen Gas eher dazu, die ersten Reaktionszyklen zu umgehen. Reines Gas dagegen kann hauptsächlich in geschlossenen Behältern direkt umgesetzt werden.

Sowohl Schwefeldioxid als auch Schwefelwasserstoff sind hochreaktive Verbindungen, die bei der alkalischen Wäsche eine sehr hohe Absorptionseffizienz aufweisen. Dadurch können die Schwefelverbindungen in das Verfahren zurückgeführt werden. Unter Druck stehende Entlüftungsröhre oder Erfassung mit Unterdruck bei Niederdruck-Aggregaten sind Möglichkeiten, die Restgase einer Behandlungseinrichtung zuzuführen. Die Möglichkeiten zur Erfassung und Behandlung aller Verfahrensströme sollten genutzt und die Behandlung flüchtiger und anderer Gasströme bei der Bewertung der BVT berücksichtigt werden.

### Anwendbarkeit

Diese Technik ist in Anlagen anwendbar, die Natriumsulfit und verwandte Produkte herstellen.

### Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

### Anlass für die Umsetzung

Sehr gute Umweltverträglichkeit. Vornehmliches Ziel ist die Minderung möglicher  $\text{SO}_2$ - und  $\text{H}_2\text{S}$ -Emissionen aus der Sulfit-Herstellung.

### Beispielanlagen

Die Sulfit-Anlage in Accrington, Großbritannien - siehe die Informationen in Tabelle 7.87.

### Referenzliteratur

[61, Entec UK Limited, 2004].

## **7.16.4.2 Techniken für die Emissionsminderung von $\text{SO}_2$ und $\text{H}_2\text{S}$**

### Beschreibung

Die primäre Minderungstechnik sowohl für Schwefeldioxid als auch für Schwefelwasserstoff ist die Absorption in einem alkalischen Wäscher. Dabei handelt es sich üblicherweise um Waschtürme mit herkömmlichen Packungen und Einsatz eines zirkulierenden alkalischen Reaktionsmittels. Bei sehr



geringen Volumenströmen und bei geringem Risiko können auch "Einraum"-Wäscher<sup>14</sup> angebracht sein. Andere Techniken wie etwa Sprühtürme oder "Wirbelkammern"<sup>15</sup> können in der Effektivität gleichwertig sein, da die Reaktionsgeschwindigkeit sehr hoch ist. Die Überwachung der Ströme, Konzentrationen und/oder des pH-Wertes sowie die Optimierung der Reaktionstemperatur sind die wesentlichen Anforderungen zur Sicherstellung einer hohen Absorptionseffizienz. Die redundante Ausführung entscheidender Apparate wie der Pumpen für die Wäscher und der Durchfluss-Messgeräte sollten in Betracht gezogen werden. Am häufigsten werden umweltentlastende Werkstoffe wie etwa glasfaserverstärkte Kunststoffe (GFK) und rostfreier Stahl verwendet, da die Produkte dann wieder in das Verfahren zurückgeführt werden können.

#### Erzielte Umweltvorteile

Die Minimierung der Emissionen von Schwefelverbindungen (SO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>S) in die Umgebungsluft. Die anfallenden Schwefelverbindungen werden in das Sulfit-Verfahren zurückgeführt.

#### Medienübergreifende Effekte

Es wurden keine Nachteile berichtet, die durch die Anwendung dieser Technik verursacht wurden.

#### Betriebsdaten

Siehe Abschnitt 7.16.2 und Abbildung 7.45 oben. Die erreichbaren Emissionswerte in die Umgebungsluft für jedes Sulfit-Verfahren sind in Abschnitt 7.16.3 dargestellt. Obwohl höhere pH-Werte zur Fällung von Natriumsulfit führen können, sollte der pH-Wert des Reagens über 8,5 liegen und automatisch zu dosiert werden. Die Art des inerten Trägergases, üblicherweise Luft, sowie Konzentrationsspitzen von Schwefeldioxid, die zu mittleren Emissionswerten von 300 mg/m<sup>3</sup> führen können, müssen bei der Auslegung des Wäschers berücksichtigt werden. SO<sub>2</sub>-Emissionen aus modernen, kleineren Wäschern mit geringer Belastung liegen üblicherweise unter 20 mg/m<sup>3</sup>, für Schwefelwasserstoff-Wäscher sogar noch niedriger.

#### Anwendbarkeit

Diese Technik ist anwendbar in Anlagen, die Natriumsulfit und verwandte Produkte herstellen.

#### Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

#### Anlass für die Umsetzung

Hohe Effizienz der Minderung von SO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>S.

#### Beispielanlagen

Die Sulfit-Anlage in Accrington, Großbritannien - siehe die Informationen in Tabelle 7.87.

#### Referenzliteratur

[61, Entec UK Limited, 2004].

### **7.16.4.3 Entstaubungssysteme für die Natriumsulfit-Herstellung**

#### Beschreibung

Weitere Emissionen in die Luft treten durch den Umschlag der Rohstoffe und der Trockenprodukte auf. Herkömmliche Ausrüstung und gute betriebliche Praxis vermindern die Belastung durch diese Stoffe wesentlich. Für Staubemissionen sind gut durchdachte Primärmaßnahmen die Methode der Wahl, um das Produkt im Verfahren zurückzuhalten. Zur Minimierung der Emissionen müssen Zykclone und Schlauchfilter gut betrieben und gewartet werden. Für die Behandlung von staubbeladenen Gasströmen ist die Vermeidung von Verstopfungen ein wesentlicher Gesichtspunkt. Unter Umständen werden bewegte Absorptionsbetten wie zum Beispiel Wirbelschicht-Wäscher

<sup>14</sup> Engl. single 'pot' scrubber

<sup>15</sup> Engl. rotoclone

benötigt. Falls erforderlich, werden Nasswäscher auch für die Minderung der beim Umschlag entstehenden Staubemissionen der trockenen Produkte eingesetzt.

### Erzielte Umweltvorteile

Wesentliche Minderung der Staubemissionen in die Umgebungsluft.

### Medienübergreifende Effekte

Es wurden keine Nachteile, verursacht durch die Anwendung dieser Technik, berichtet.

### Betriebsdaten

Siehe Abschnitt 7.16.2 und Abbildung 7.45 oben. Emissionswerte in die Umgebungsluft für jedes Sulfit-Verfahren sind in Abschnitt 7.16.3. dargestellt. Insbesondere betragen die erreichbaren Emissionswerte von Schwefelstaub  $1 \text{ mg/m}^3$ , dagegen liegen die Werte beim Umschlag des Trockenproduktes im Abgas unter  $20 \text{ mg/m}^3$ .

### Anwendbarkeit

Diese Technik ist anwendbar in Anlagen, die Natriumsulfit und verwandte Produkte herstellen.

### Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

### Anlass für die Umsetzung

Hohe Effizienz der Techniken für die Entstaubung der Sulfit-Anlage.

### Beispielanlagen

Die Sulfit-Anlage in Accrington, Großbritannien - siehe die Informationen in Tabelle 7.87.

### Referenzliteratur

[61, Entec UK Limited, 2004]. Siehe auch das BVT-Merkblatt zu Abwasser- und Abgasbehandlungsmanagement in der chemischen Industrie.

## **7.16.4.4 Techniken zur Minimierung der Emissionen in das Wasser**

### Beschreibung

#### **Verfahren**

Emissionen in das Wasser werden primär durch Filteroperationen und durch Waschen der Anlage verursacht. Kontinuierliche Verfahrensweise, zweckbestimmter Anlagen- oder Kampagnenbetrieb verringern Produktwechsel und Beladung der Abwässer. Dies wird durch Techniken unterstützt, die die Stoffe im Verfahren zurückhalten, wie etwa selbst entwässernde Rohrsysteme. Viele Sulfit-Produkte, die in diesem Abschnitt betrachtet werden, sind leicht löslich und können nicht mehr vernünftig zurück gewonnen werden, wenn sie einmal in den Abwasserstrom gelangt sind. Vorbeugung ist somit unerlässlich. Ebenso sind Techniken zu berücksichtigen, die die Verwendung von Waschwasser optimieren und das zu entsorgende Volumen minimieren. Primäre Überwachungs-/Behandlungsmaßnahmen für den pH-Wert und die Sulfit-Konzentration sollten vorgesehen werden, um sowohl der Zerstörung der Infrastruktur vorzubeugen als auch die  $\text{SO}_2$ - und  $\text{H}_2\text{S}$ -Emissionen zu minimieren.

#### **Minderung**

Eine gute Regulierung der Waschwässer und Ströme aus der Filterrückspülung reduziert mit einfachen Mitteln die Beladung der Abwässer mit Feststoffen. Eine zusätzliche Filtration sollte berücksichtigt werden, wenn in empfindliche Gewässer eingeleitet wird.

### Erzielte Umweltvorteile

Die Kontrolle des pH-Wertes ebenso wie die Minderung von Sulfaten und suspendierten Feststoffen in den Abwässern, die in die Umwelt eingeleitet werden.

### Medienübergreifende Effekte

Es wurden keine Nachteile, verursacht durch die Anwendung dieser Technik, berichtet.

#### Betriebsdaten

Siehe Abschnitt 7.16.2 und Abbildung 7.45 oben. Hinsichtlich von Emissionswerten aus Abwässern siehe Abschnitt 7.16.3. Insbesondere betragen die erreichbaren Emissionswerte von Sulfaten und suspendierten Feststoffen in das Wasser  $<2000 \text{ mg SO}_4^-$  je Liter Abwasser und  $500 \text{ mg}$  suspendierte Feststoffe je Liter Abwasser. Hinsichtlich der Einleitung in das Abwasser-/Kanalsystem wird ein einfaches Verfahren zur Kontrolle des Sulfit-Gehaltes, des pH-Wertes und des Gehaltes an Feststoffen benötigt. Ein sorgfältiger Betrieb der Anlage kann sogar die Notwendigkeit zur Minderung dieser Parameter verringern.

Sulfit- und Thiosulfat-haltige Rückstände sind durch die Zugabe von Hypochloriten leicht behandelbar. Hypochlorite oxidieren beide Stoffgruppen zu Sulfaten. Den pH-Wert stellt man durch saure/alkalische Behandlung ein, üblicherweise in einer kombinierten Betriebseinheit, die in Reihe geschaltete oder kontinuierliche Mischer mit automatischer Kontrolle der Stoffzugabe durch Redox- und pH-Wert-Messung einsetzt. Der Umfang der benötigten Überwachung ist von den Emissionsgrenzwerten und der Empfindlichkeit des Gewässers gegenüber Einleitungen aus Betriebsstörungen abhängig. Herkömmliche Minderungstechniken, die gut gewartet und betrieben werden, sind normalerweise ausreichend. Die Techniken für die Annahme, die Lagerung und den Einsatz der Reagenzien sollte den Einrichtungen für die Hauptprodukte vergleichbar sein.

#### Anwendbarkeit

Diese Technik ist anwendbar in Anlagen, die Natriumsulfit und verwandte Produkte herstellen.

#### Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

#### Anlass für die Umsetzung

Hohe Effizienz der Minderungsmaßnahmen zur Minderung der Einleitung in die aquatische Umwelt.

#### Beispielanlagen

Die Sulfit-Anlage in Accrington, Großbritannien - siehe die Informationen in Tabelle 7.87.

#### Referenzliteratur

[61, Entec UK Limited, 2004].

### **7.16.4.5 Minderung der festen Abfälle aus der Herstellung von Natriumsulfit**

#### Beschreibung

Feste Produktabfälle werden durch eine gute Prozessauslegung und damit durch eine Minderung der nicht-spezifikationsgerechten Produkte sowie durch gut durchdachte Rückgewinnungs- und Verpackungseinheiten minimiert. Überschüssiger Schwefel in den Thiosulfat-Reaktionen wird minimiert oder man verwendet ihn als Zurückhalter ("Greifer") für Stoffe, die sonst im Filtersystem verloren gehen würden. Deponierung ist normalerweise die bevorzugte Umweltschutzmaßnahme, da die meisten Abfälle stabil sind und von geringerer Gefährlichkeit. Außerdem werden die festen Stoffe in den wässrigen Stoffströmen bevorzugt zurückgewonnen und über diesen Weg entsorgt.

#### Erzielte Umweltvorteile

Minimierung der Menge der zu deponierenden festen Abfälle.

#### Medienübergreifende Effekte

Es wurden keine Nachteile, verursacht durch die Anwendung dieser Technik, berichtet.

#### Betriebsdaten

Siehe Abschnitt 7.16.2 und Abbildung 7.45 oben. Die spezifischen Angaben zu den zu deponierenden Abfällen aus dem Thiosulfat-Verfahren sind in Abschnitt 7.16.3 aufgeführt. Insbesondere sollten die spezifischen Emissionen aus dem Sulfit-Filtrationsschritt  $30 - 40 \text{ kg}$  an festen Abfällen je Tonne hergestellter Sulfite nicht überschreiten. Feste Abfälle bilden sich in einigen Verfahrensschritten, wie

etwa bei der Herstellung der Thiosulfate. Diese lässt man absetzen (Absetzbehälter) oder werden vorzugsweise filtriert (Filterpresse), um minimale Mengen an Feststoffen im Abwasser zu erhalten. Der sich bildende Schlamm oder Kuchen bildet den Hauptanteil des zu deponierenden Materials.

### Anwendbarkeit

Diese Technik ist anwendbar in Anlagen, die Natriumsulfit und verwandte Produkte herstellen.

### Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

### Anlass für die Umsetzung

Hohe Effizienz der Methoden zur Minderung der zu deponierenden Abfälle.

### Beispielanlagen

Die Sulfit-Anlage in Accrington, Großbritannien - siehe die Informationen in Tabelle 7.87.

### Referenzliteratur

[61, Entec UK Limited, 2004].

## **7.16.5 Beste verfügbare Techniken für die Herstellung von Natriumsulfit und verwandten Produkten**

Für allgemeine Informationen zum Verständnis eines BVT-Abschnittes und seines Inhaltes siehe Abschnitt 7.1.5.

Die Gruppe der hier behandelten Chemikalien betrifft: Natriumsulfit ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ), Natriumhydrogensulfit ( $\text{NaHSO}_3$ ), Natriumthiosulfat ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) und -Metabisulfit ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ), sowie die davon abgeleiteten anorganischen Verbindungen, bei denen das bestimmende Natrium-Ion durch Ammonium- ( $\text{NH}_4^+$ ) oder Kalium-Ionen ( $\text{K}^+$ ) ersetzt sind.

Abhängig davon, ob Schwefeldioxid am Standort (oder bei einem benachbarten Werk) hergestellt oder als Flüssiggas gekauft wird, werden Natriumsulfit und verwandte Produkte in der EU entweder durch kontinuierliche oder Chargenverfahren hergestellt.  $\text{SO}_2$  wird in Alkalien absorbiert, die sich von dem Primärprodukt ableiten. Das wesentliche Umweltthema ist bei der Herstellung der Sulfite die Emission von gasförmigem  $\text{SO}_2$  in die Luft.

### **Für die an einem Standort gemeinsame Herstellung von Natriumsulfit und $\text{SO}_2$ ist BVT:**

1. Rückgewinnung der überschüssigen Wärme zur Gewinnung von mindestens 1 - 1,2 Tonnen Mitteldruck-Dampf je Tonne durch die Verbrennung von Schwefel hergestelltem  $\text{SO}_2$  (siehe Abschnitte 7.16.2.2.1, 7.16.2.3.6 und 7.16.3.1.3).
2. Minderung der Schwefelwasserstoff-Emissionen aus der Lagerung von flüssigem Schwefel in die Luft auf 1 mg  $\text{H}_2\text{S}/\text{Nm}^3$  durch Einsatz einer alkalischen Wäsche (siehe Abschnitte 7.16.3.2 und 7.16.4.2).
3. Um eine Produktion von Natriumsulfit und verwandten Produkten mit einer hohen Ausbeute und geringen Emissionen zu erreichen (siehe Abschnitte 7.16.2.3.10 und 7.16.4.1):
  - Anwendung verfügbarer verfahrensintegrierter Techniken wie gleichzeitige Herstellung und Verwendung von Schwefeldioxid, so dass die  $\text{SO}_2$ -Lagerung bei der Natriumsulfit-Anlage minimiert wird
  - Eine gute Auslegung des Prozesses und ein integrierter Betrieb der Anlage zur Handhabung größerer Ströme von gasförmigem  $\text{SO}_2$  und Abluft, die bei der Niederdruck-Fahrweise gegeben sind.

### **Für die Herstellung von Natriumsulfit bei Anlieferung von $\text{SO}_2$ ist BVT:**

1. Auslegung und sorgfältiger Betrieb der Natriumsulfit-Anlage. Ausstattung der Lagerung von flüssigem SO<sub>2</sub> unter Druck mit hoch integrierten Systemen, um ernste Gefahren, die sich aus der Lagerung großer Mengen flüssigem SO<sub>2</sub> ergeben, auszuschließen und um flüchtige Emissionen und Gerüche aus der Entladung und dem Umschlag von flüssigem SO<sub>2</sub> zu minimieren (siehe Abschnitte 7.16.2.3.1, 7.16.2.3.7, 7.16.2.3.10 und 7.16.4.1).
2. Minderung der Emissionen in die Luft aus der Lagerung von flüssigem SO<sub>2</sub> auf unter 20 mg SO<sub>2</sub>/Nm<sup>3</sup> durch Einsatz einer alkalischen Wäsche (siehe Abschnitte 7.16.3.2 und 7.16.4.2).

**Für den Hauptprozess zur Herstellung von Natriumsulfit und verwandter Produkte ist BVT:**

1. Minderung der Emissionen von NH<sub>3</sub> in die Luft aus dem Umschlag von Ammoniak und den Verfahrensschritten auf 5 mg NH<sub>3</sub>/Nm<sup>3</sup> durch Einsatz einer Wasserwäsche (siehe Abschnitte 7.16.2.3.1, 7.16.3.2 und 7.16.3.3.1).
2. Minderung der Emissionen von SO<sub>2</sub> in die Luft aus den Sulfit-Reaktoren, die mit niedrig beladenem/nahezu reinem Gas umgehen, auf <20 mg SO<sub>2</sub>/Nm<sup>3</sup> durch Einsatz einer alkalischen Wäsche (siehe Abschnitte 7.16.3.2 und 7.16.4.2).
3. Minderung der Emissionen von SO<sub>2</sub> in die Luft aus den Sulfit-Reaktoren, die mit hoch beladenem/inerten Trägergas umgehen, auf <150 mg SO<sub>2</sub>/Nm<sup>3</sup> durch Einsatz einer alkalischen Wäsche, die es ermöglicht, die Schwefelverbindungen in das Verfahren zurückzuführen (siehe Abschnitte 7.16.3.2, 7.16.4.1 und 7.16.4.2).
4. Verwertung der Abgase aus der Sulfit-Herstellung, insbesondere aus den Sulfit-Reaktoren, die mit hoch beladenem/inerten Trägergas umgehen, sofern möglich in anderen chemischen Produktionsanlagen. Durch Synergien bei der Herstellung von Natriumsulfit und verwandten Produkten in einem chemischen Verbundstandort, bei dem die Sulfit-Herstellung mit anderen chemischen Anlagen verbunden ist, werden geringe Emissionen erreicht (siehe Abschnitte 7.16.3.2, 7.16.4.1 und 7.16.4.2).
5. Minderung der Emissionen von Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxid aus den Thiosulfat-Reaktoren in die Luft auf 1 mg H<sub>2</sub>S/Nm<sup>3</sup> und auf <20 mg SO<sub>2</sub>/Nm<sup>3</sup> durch Einsatz einer alkalischen Wäsche (siehe Abschnitte 7.16.3.2 und 7.16.4.2).
6. Minderung der SO<sub>2</sub>-Emissionen in die Luft aus der Lagerung des Sulfit-Produktes auf <20 mg SO<sub>2</sub>/Nm<sup>3</sup> durch Einsatz einer alkalischen Wäsche (siehe Abschnitte 7.16.3.2 und 7.16.4.2).
7. Minderung der Staubemissionen aus der Herstellung von Natriumsulfit und verwandter Produkte und aus dem Umschlag des Trockenproduktes auf <20 mg/Nm<sup>3</sup> durch Einsatz eines Nasswäschers (siehe Abschnitte 7.16.3.2 und 7.16.4.3).
8. Minderung des Gehaltes an Sulfaten und suspendierter Feststoffen im Abwasser auf <2 g SO<sub>4</sub><sup>=</sup> je Liter Abwasser und auf 0,1 - 0,3 g suspendierter Feststoffen je Liter Abwasser, die in die aquatische Umwelt eingeleitet werden. Dazu finden sowohl prozessintegrierte Maßnahmen (kontinuierliches Verfahren, zweckbestimmter Anlagen- oder Kampagnebetrieb zur Minderung der Produktwechsel) und vorbeugende Maßnahmen (Absetzen der Waschwässer, Filterrückspülung, Behandlung mit Natriumhypochlorit usw.) Anwendung – siehe Abschnitte 7.16.3.2 und 7.16.4.4.
9. Minderung der festen Abfälle aus der Sulfit-Herstellung, insbesondere aus der Herstellung der Thiosulfate auf 30 - 40 kg fester Abfälle je Tonne hergestelltem Sulfit, durch Verwendung von Absetzbehältern oder vorzugsweise von Filterpressen, um einen minimalen Anfall an Feststoffen zur Entsorgung zu erreichen (siehe Abschnitte 7.16.3.2 und 7.16.4.5).

## 7.17 Zinc oxide

### 7.17.1 General information

#### 7.17.1.1 Introduction

Zinc oxide is mainly used in the rubber industry in which it serves as an activator in the vulcanisation process. ZnO is also used as an active agent in pharmaceutical and cosmetic products as well as in paints [48, W. Buchner et al, 1989], [6, CEFIC, 2002], [113, G. Buxbaum, 1993], [85, EIPPCB, 2004-2005].

Zinc oxide is an important rubber compounding material [6, CEFIC, 2002]. It is used in all types of rubber, which are crossed-linked with sulphur. A further major use of zinc oxide is in glass and ceramic products. Zinc oxide absorbs ultraviolet light and is used as a sunscreen in pharmaceutical and cosmetic products. It is also used in healing wounds as a bacteriostat in medical plasters and in baby creams and calamine lotion. In paints, zinc oxide is mainly used as a corrosion inhibitor. Zinc is a trace element, essential to life and zinc oxide is one of the main additives of zinc to fertilisers, animal feed and human vitamin supplements. It is also used in dental cement. Finally zinc oxide acts as a catalyst in alkylation, oxidation, hydrogenation and desulphurisation reactions.

Zinc oxide is produced by direct and indirect processes and, in smaller quantities, also by a wet chemical process [6, CEFIC, 2002], [48, W. Buchner et al, 1989], [62, CEFIC-ZOPA, 2004].

#### **The direct or American process**

In this process, oxidised zinc bearers, such as skimming, ashes from hot dip galvanising or residues from the indirect process, are used as a starting material. In this process, the starting material (oxidic zinc compounds) is first reduced by carbon, and then the metal vapours are oxidised by air combustion to produce zinc oxide. The purity of the zinc oxide from the American process is normally somewhat less than that from the French process. Grades of various purities can be produced by fractionation [6, CEFIC, 2002], [62, CEFIC-ZOPA, 2004], [113, G. Buxbaum, 1993], [85, EIPPCB, 2004-2005] – see also Section 7.17.2.1.

#### **The indirect or French process**

In this process, the starting material is zinc metal (with a purity of 92 – 99.995 %), refined metal metallic residues and scrap. In this process, the zinc metal is melted, vaporised by boiling and oxidised in the vapour state to zinc oxide with air. The first stage of the process is carried out in directly heated reaction vessels like retorts, or in vertical refining columns with a very effective rectification. Afterwards, the zinc vapour is burned (oxidised) to produce zinc oxide, which is precipitated from the ZnO/air mixture in settling chambers, in which the fractionation of the zinc oxide particles takes place according to their size [6, CEFIC, 2002], [48, W. Buchner et al, 1989] – see also Section 7.17.2.2.

#### **Wet chemical process**

This is carried out by precipitating zinc carbonate, basic carbonate or the zinc hydroxide, which is washed, filtered and dried. The ZnO product is then obtained by a follow-up calcination process. At low calcination temperatures particularly fine particles are produced, so-called transparent zinc oxide, this making it possible, depending on the calcinations process, to obtain small amounts of zinc carbonate or zinc hydroxide [6, CEFIC, 2002], [113, G. Buxbaum, 1993], [85, EIPPCB, 2004-2005] – see Section 7.17.4.3.

#### 7.17.1.2 Basic data on zinc oxide production

The three major uses of zinc oxide are in rubber compounding, where it is used in all types of rubber which are cross-linked with sulphur, and in glass and ceramic products. Other applications have already been mentioned in Section 7.17.1.1 [6, CEFIC, 2002], [62, CEFIC-ZOPA, 2004].

In the EU-15, a total of 20 producers of zinc oxide can be identified operating a total of 25 production sites with a total production capacity of 265000 tonnes per year – see Table 7.91.

Country	Production site
Italy	IT-1
Spain	ES-1
Spain	ES-2
Germany	DE-1
Germany	DE-2
Italy	IT-2
Italy	IT-3
Belgium	BE-1
United Kingdom	UK-1
Portugal	PT-1
Spain	ES-3
United Kingdom	UK-2
Germany	DE-3
Italy	IT-4
United Kingdom	UK-3
United Kingdom	UK-4
Spain	ES-4
France	FR-1
Germany	DE-4
Spain	ES-5
Belgium	BE-2
Spain	ES-6
Netherlands	NL-1
Belgium	BE-3
Austria	AT-1
<b>Total annual EU-15 capacity*</b>	<b>265 kt per year</b>
* Poland's site was mentioned in the CEFIC-ZOPA data, however, it was not indicated in this Table	

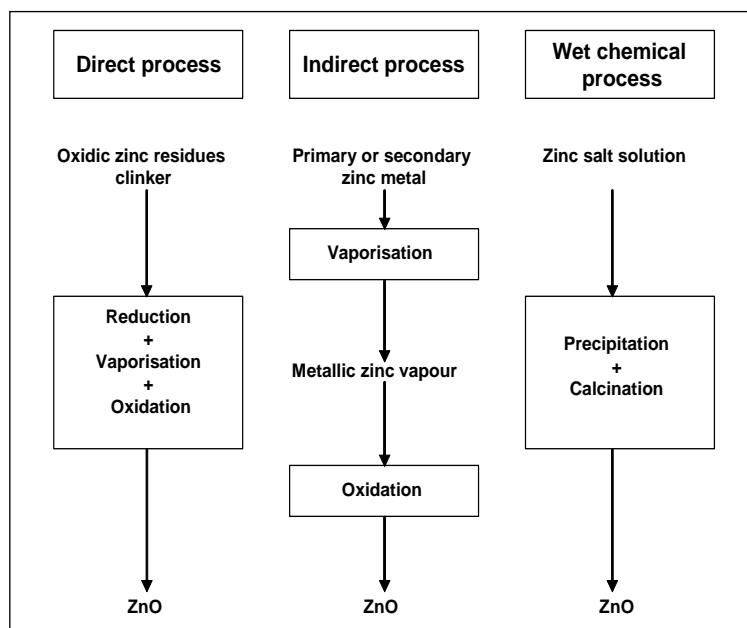
**Table 7.91: Production sites of zinc oxide in the EU-15**  
[62, CEFIC-ZOPA, 2004]

A yearly market demand of 260000 t of zinc oxide can be assumed for the EU. The export volume is around 19000 tonnes per year to non-EU-15 countries. Total volume of imports into the EU-15 was over 68000 tonnes in 2002. Imports into the EU-15 mainly come from China, and the Spanish market is mainly affected by these (approximately 22000 tonnes per year is consumed by the Spanish ceramic industry). As seen in Table 7.91, the yearly capacities of the plants are confidential and, therefore, typical size of the EU-15 zinc oxide plant cannot be disclosed. The capacity of facilities producing zinc oxide in the EU-15 may range from 2000 up to 40000 tonnes per year. In recent years, the capital investment in zinc oxide production in the EU-15 has decreased. Whereas five plants have been closed, no new plants have been built since 1999 [6, CEFIC, 2002].

### 7.17.2 Industrial processes used

Zinc oxide is produced by the direct (11 % of the total EU-15 zinc oxide production capacity) and indirect (83 %) process route, as well as by the wet chemical process (6 %).

Figure 7.46 contains simplified flow charts of these process routes.



**Figure 7.46: Main process routes for zinc oxide production**  
[62, CEFIC-ZOPA, 2004]

The direct or American process, the indirect or French process, and the wet chemical process have been characterised in Section 7.17.1.1, and there is no need to repeat this information.

The different processes, as well as various options for the manufacturing processes and raw materials used, result in a variety of zinc oxide type, each with different particle sizes and contents of impurities.

It should be noted that outside of the EU-15, zinc oxide is also produced by a pyrogenic process in a specially designed, so-called Larvik furnace. Process details for that process are not given in this section due to lack of information.

In the direct and indirect process, the oxide is collected in bag houses and finally packed in big bags or paper sacks in powder form or as granulated material, while material from the wet process is collected in hoppers after calcinations and then directly packed. Air emissions are essentially due to the flue-gas from the various types of furnaces and include mainly  $\text{NO}_x$  and  $\text{SO}_x$ , depending on the quality of coal, fuel oil or gas used [85, EIPPCB, 2004-2005].

Also, dust emissions from the handling of coal, zinc bearing raw materials and zinc oxide are likely. For the thermal, direct and indirect processes, there are no emissions to water, as there is no process water used. The generation of waste is dependent upon the process used and upon the quality of the feedstock, e.g. coal and zinc raw material. All residues containing zinc are recycled except the slag coming from the American process. This slag goes for landfill, or is used in other applications, such as in road construction materials.

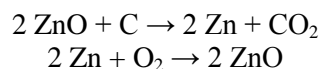
Industrial processes used in the production of zinc oxide are characterised below in more detail.

### 7.17.2.1 Direct process

For the direct (American) process, different oxidic materials containing zinc (low in lead and chlorine contents, for example clinker oxide resulting from the treatment of galvanising ashes), as well as oxidic residues from the indirect process can be used as starting materials. These are reduced in a rotary kiln at a temperature of 1000 °C by coke, under the addition of lime. Zinc is volatilised, and the zinc vapour is then directly oxidised.



The basic chemical equations governing this process are:



The resulting zinc oxide is subsequently collected in bag filters after cooling the exhaust air, and then packed into paper sacks or big bags.

A flow diagram showing the production of ZnO by the direct process is given in Figure 7.47.

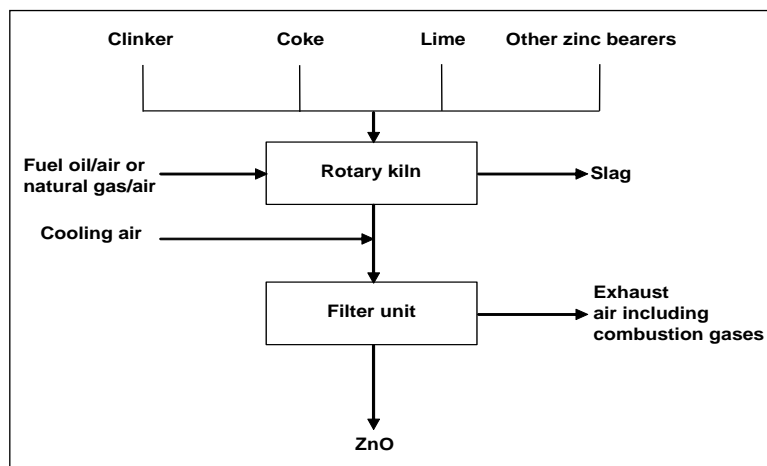


Figure 7.47: Flow diagram showing the production of ZnO by the direct process [62, CEFIC-ZOPA, 2004]

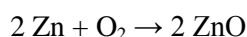
### 7.17.2.2 Indirect process

The group of technological routes covered by the indirect (French) process embraces five options, depending either on the type of a process variant or main reactor used. These are as follows:

- electro-thermal
- muffle
- rectification
- retort
- rotary kiln.

#### 7.17.2.2.1 Electro-thermal

High purity zinc is first melted and then fed into the electro-thermal furnace, which consists of a column of metallurgical coke contained in a refractory shaft, fitted with lower and upper electrodes. When an electrical current flows between the electrodes, the electrical resistance of the coke causes the temperature to rise sufficiently to vaporise the molten zinc. The zinc vapour is then directed into a brick-lined combustion chamber where it is allowed to react (burn) with oxygen (air). The basic chemical equation governing this process is:



The resulting zinc oxide is subsequently collected in bag filters after cooling the exhaust air, and is then packed into paper sacks or big bags.

Process flow diagram showing the electro-thermal production of ZnO is given in Figure 7.48.

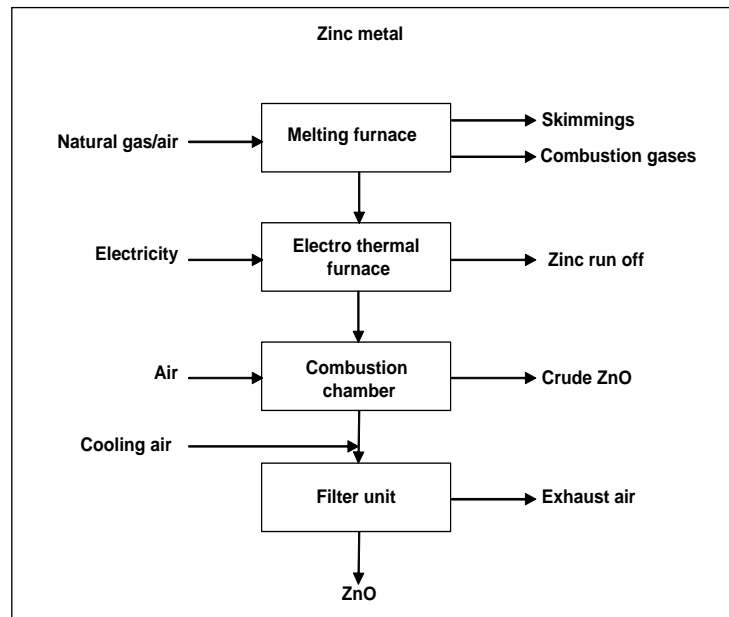
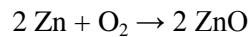


Figure 7.48: Process flow diagram showing the electro-thermal production of ZnO [62, CEFIC-ZOPA, 2004]

#### 7.17.2.2.2 Muffle

In the muffle process, special high grade (SHG) zinc is placed into a melting furnace, where it is melted and then transferred as liquid zinc into the vaporiser (muffle arch furnace). The zinc vapour is then externally oxidised in a combustion chamber. The basic chemical equation governing this process is:



The resulting zinc oxide is subsequently collected in bag filters after cooling the exhaust air, and is then packed into paper sacks or big bags.

A process flow diagram showing the production of ZnO in muffle furnaces is given in Figure 7.49.

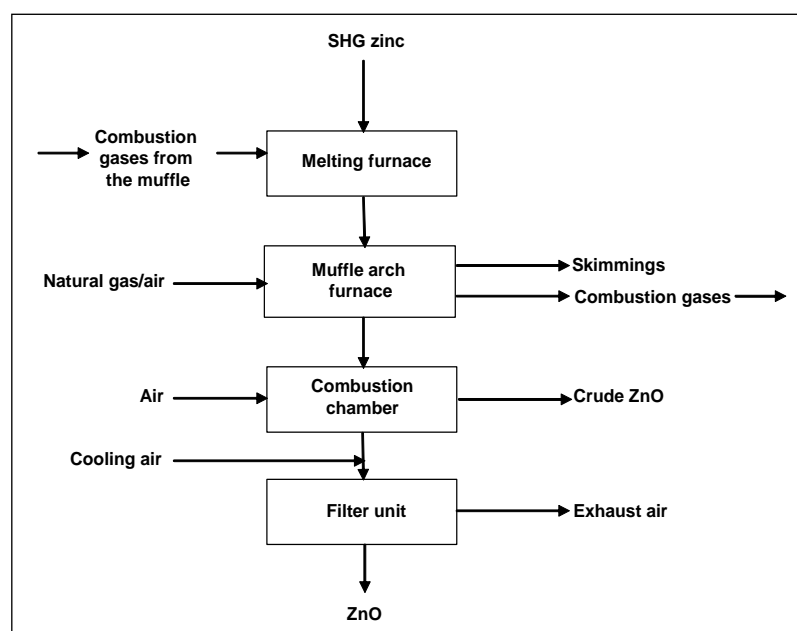
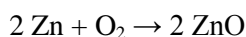


Figure 7.49: Process flow diagram of the production of ZnO in muffle furnaces [62, CEFIC-ZOPA, 2004]

### 7.17.2.2.3 Rectification

It is also possible to produce zinc oxide using secondary zinc or primary zinc, provided that cadmium has previously been separated, and rectification is used for vaporisation. For this purpose, the New Jersey distillation method is applied. While primary zinc is used directly for this type of distillation, secondary zinc needs to be molten and segregated (Seiger process) before it is distilled. In the rectification process, zinc vapour of a very high purity is generated which is then either condensated with nitrogen to zinc dust or burned with air to zinc oxide. The basic chemical equation governing this process is:



The resulting zinc oxide is subsequently collected in bag filters after cooling the exhaust air, and is then packed into paper sacks or big bags.

A process flow diagram showing the production of ZnO by the rectification process is given in Figure 7.50.

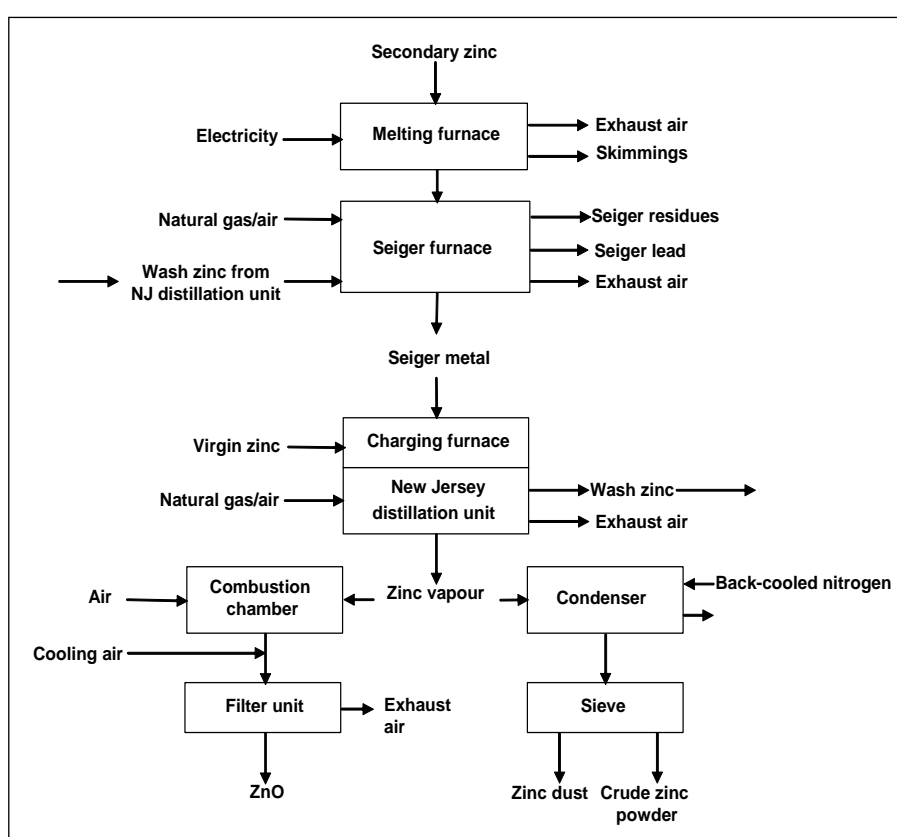
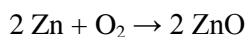


Figure 7.50: Process flow diagram showing the production of ZnO by the rectification process [62, CEFIC-ZOPA, 2004]

### 7.17.2.2.4 Retort

In the retort process (crucible process) secondary or primary zinc metal is initially placed into a retort furnace, and then melted and vaporised. Zinc metal can also first be melted in a separate melting furnace, and then be transferred to the retort for vaporisation. The zinc vapour is then externally oxidised. The basic chemical equation governing this process is:



The resulting zinc oxide is subsequently collected in bag filters after cooling the exhaust air, and is then packed into paper sacks or big bags.

A process flow diagram showing the production of ZnO in retorts is given in Figure 7.51.

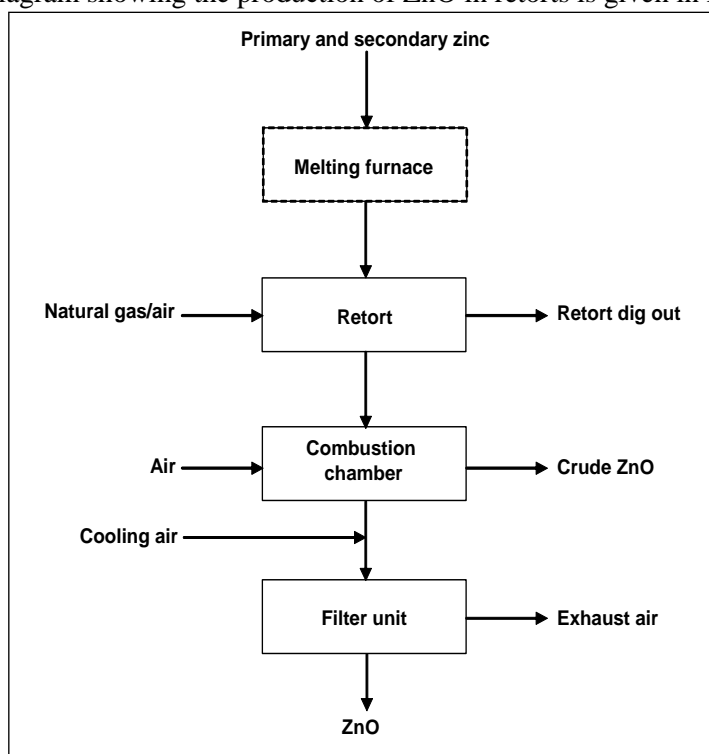
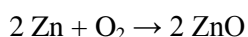


Figure 7.51: Process flow diagram showing the production of ZnO in retorts [62, CEFIC-ZOPA, 2004]

#### 7.17.2.2.5 Rotary kiln

Ingots of secondary zinc are placed into a rotating drum furnace. Inside the furnace, zinc is then partly oxidised to zinc oxide under a controlled atmosphere. The exothermal reaction of zinc with oxygen gives sufficient heat for melting and vaporising the metallic input material. Subsequently, the zinc vapour is completely oxidised outside the furnace in a combustion chamber. The basic chemical equation governing this process is:



The resulting zinc oxide is subsequently collected in bag filters after cooling the exhaust air, and is then packed into paper sacks or big bags.

A process flow diagram showing the production of ZnO in rotary kilns is given in Figure 7.52.

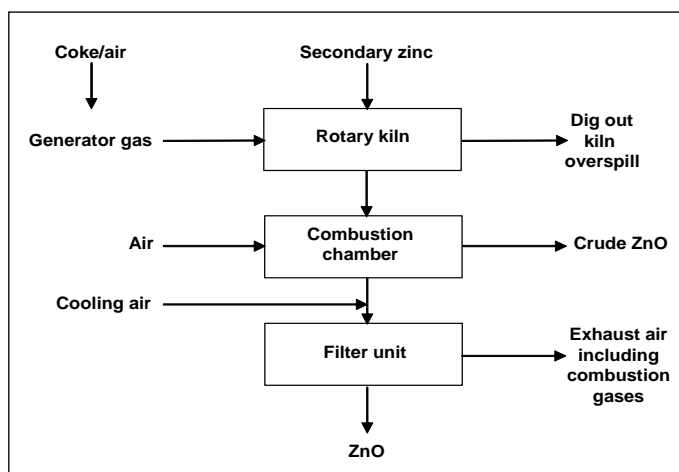
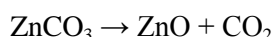
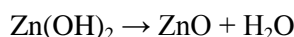


Figure 7.52: Process flow diagram showing the production ZnO in rotary kilns

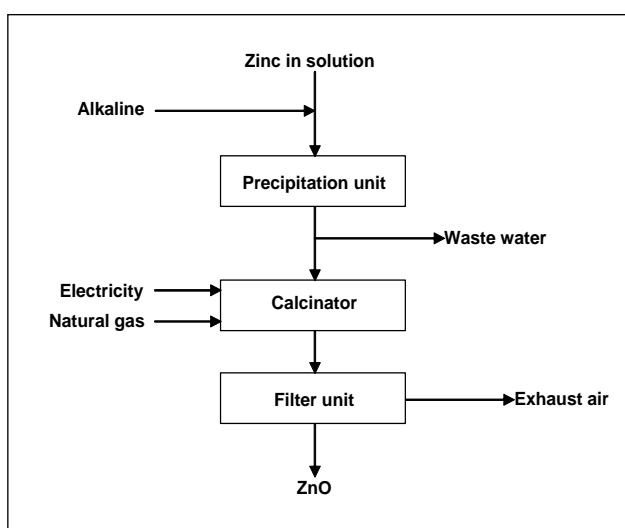
[62, CEFIC-ZOPA, 2004]

**7.17.2.3 Wet chemical process**

In the wet chemical process, the starting material is usually a solution containing zinc which is obtained as a coupled product from dithionite or dithionite derivative synthesis. Further, purified zinc salt solutions (predominantly sulphate or chloride) are used in order to synthesise very pure zinc oxide grades. Zinc hydroxide and/or carbonate are subsequently precipitated from the solutions by the addition of alkalines. Finally, zinc oxide is generated by calcination (dehydration, decarboxylation). Thermal decomposition of zinc acetate also leads to zinc oxide. The simplified chemical equations governing the main wet processes are:



A process flow diagram showing the production of ZnO by the wet chemical process is given in Figure 7.53.



**Figure 7.53: Process flow diagram showing the production of ZnO by the wet chemical process** [62, CEFIC-ZOPA, 2004]

**7.17.3 Present consumption and emission levels**

In this section, the present consumption and emission levels are briefly summarised, and aspects of key environmental issues are addressed. For more in-depth information on consumption and emissions, please refer to the specific process-related sections above.

While emissions to soil can be assumed to be zero for all zinc oxide production processes, the rate and extent of discharge to air and water differ among these processes. The pyrometallurgical (direct and indirect) processes (refer to Sections 7.17.2.1 and 7.17.2.2) only involve emissions to air, whereas in the wet chemical process (Section 7.17.2.3), emissions to water need to be considered, depending on the starting material used.

More than 85 % of zinc oxide is produced from secondary raw materials (i.e. remelted zinc, top or bottom drosses, zinc ashes, skimmings, by-product zinc solutions, etc.). For the production of pharmaceutical grade zinc oxide, special high grade zinc (99.995 % zinc) is commonly used. All of the generated by-products can be fully recycled.

External energy input for the production of zinc oxide is only required during the phase of vaporising the zinc. For direct or indirect heating, gas or gasoil is used. Auxiliary machinery like bag house ventilators are run by electricity.

In the draft of 29<sup>th</sup> ATP of EU Directive 67/548/EEC, zinc oxide is listed as a substance that is hazardous for the environment. Zinc and zinc compounds have been the subject of a comprehensive risk assessment conducted according to regulation 793/93/EEC.

The emissions to air for the different processes as reported for the year 2002 by zinc oxide producers are presented in Table 7.92. Whereas dust emissions are relevant for product filter systems only, emissions of SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> and CO<sub>2</sub> are related to combustion gases resulting from heating systems. However, in the case of the direct and rotary kiln processes, these exhaust streams are combined.

Specific emissions to air per one tonne of ZnO produced are given in Table 7.92.

Process	Volume of exhaust air	Dust	SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	CO <sub>2</sub>
	m <sup>3</sup> /t ZnO	g/t	g/t	g/t	kg/t
	(product filter systems)	(combustion gases)			
<b>Electro-thermal</b>	<97000	690	<150	<125	<130
<b>Muffle</b>	100000	250	200	300	450
<b>Rectification</b>	36300	250	64	830	950
<b>Retort</b>	85000	<50	200	<500	418
<b>Wet chemical 1/2</b>	34000	725	200	nd	nd
	(exhaust air and combustion gases combined)				
<b>Direct</b>	60000	<50	625	<750	875
<b>Rotary kiln</b>	66000	165	200	300	330

Notes:  
 SO<sub>2</sub>: estimated values, NO<sub>x</sub>: estimated and measured values, CO<sub>2</sub>: calculated values based on coal, gas or oil consumption, dust: measured values, nd: no data; wet chemical process: one producer reported zero emissions to air as typical for this very special process with a limited small production capacity and the data were from two different plants

**Table 7.92: Emissions to air per one tonne of ZnO produced by various process routes [62, CEFIC-ZOPA, 2004]**

The various pyro-metallurgical process routes do not result in any emissions to water. In contrast, it is evident that the wet chemical process has no emissions to air. However, emissions to water may occur in wet chemical process routes, as given in Table 7.93.

Process	Volume of waste water	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	COD
	m <sup>3</sup> /t ZnO	kg/t	kg/t	kg/t	kg/t	kg/t	kg/t
<b>Direct</b>	0	0	0	0	0	0	0
<b>Electro-thermal</b>	0	0	0	0	0	0	0
<b>Muffle</b>	0	0	0	0	0	0	0
<b>Rectification</b>	0	0	0	0	0	0	0
<b>Retort</b>	0	0	0	0	0	0	0
<b>Rotary kiln</b>	0	0	0	0	0	0	0
<b>Wet chemical 1</b>	25	875 <sup>a</sup>	1000 <sup>b</sup>	0	0	0	0
<b>Wet chemical 2</b>	0	0	0	0	0	0	0

Notes: Wet chemical process 1: a: if starting up with zinc chloride solution; b: if starting up with zinc sulphate solution; Wet chemical process 2: full recycling of waste water, when zinc oxide is produced as a by-product

**Table 7.93: Specific emissions to water per one tonne of ZnO produced by various process routes [62, CEFIC-ZOPA, 2004]**

Emissions of solid residues per one tonne of ZnO produced are given in Table 7.94. Only the direct process yields waste in the form of a slag which is either directed to landfill, or is used in road construction. In all other processes, no solid residues are emitted since all by-products are completely re-used.

Process	Raw material	Waste	Nature of residue	Destination of residue	Proportion re-used
	kg/tonne	kg/tonne	-	-	%
<b>Direct</b>	1110	200	slag	road construction/landfill	0
<b>Indirect</b>					
<b>Electro-thermal</b>	903	106	dross	recycling	100
<b>Muffle</b>	830	30 (*)	dross	recycling	100
<b>Rectification</b>	938	134	dross	recycling	100
<b>Retort</b>	900	98	dross	recycling	100
<b>Rotary kiln</b>	1105	360	dross	recycling	100
<b>Wet chemical 1/2</b>	1700	20	sludge	recycling	100

Notes: Calculated average process data, nature of residues: dross and other zinc bearing by-products for complete recycling; (\*) Data from 'Sachbilanz Zink, published 2001, RWTH Aachen.

**Table 7.94: Emissions of solid residues per one tonne of ZnO produced**  
[62, CEFIC-ZOPA, 2004]

As shown in Table 7.95, the energy consumption per one tonne of ZnO produced varies somewhat between the different process routes.

Process	Electricity	Coke	Fuel oil	Gas	Total energy consumption
	kWh/tonne	kg/tonne	kg/tonne	m <sup>3</sup> /tonne	GJ/tonne
<b>Direct</b>	155	250	120*	150*	13.0
<b>Indirect</b>					
<b>Electro-thermal</b>	919	0	0	54	5.2
<b>Muffle</b>	120	0	0	230	8.6
<b>Rectification</b>	501	0	0	355	14.4
<b>Retort</b>	247	0	0	224	9.3
<b>Rotary kiln</b>	198	100	0	7	3.8
<b>Wet chemical 1/2</b>	220	0	0	332	14.0

Notes: Energy consumption and total energy consumption: calculated mean values; \* as the energy source for this process type, alternatively either gas or fuel oil is used

**Table 7.95: Energy consumption per tonne of ZnO**  
[62, CEFIC-ZOPA, 2004]

#### 7.17.4 Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind

**Einleitung: Techniken, die bei der Bestimmung von BVT zu berücksichtigen sind – s. Abschnitt 7.1.4**

Wie oben ausgeführt, gibt es drei Hauptverfahren für die Herstellung von Zinkoxid. Für das direkte und das nasschemische Verfahren erfolgte keine weitere Unterteilung in den vorhergehenden Kapiteln. Für das indirekte Verfahren sind fünf wesentliche unterschiedliche Wege beschrieben: elektrothermisches Verfahren, Muffel-, Rektifikations-, Retorten- und Drehrohrofen-Verfahren.

Die drei oben beschriebenen Hauptherstellungsverfahren (direkt, indirekt - jeweils mit den fünf Verfahrenswegen, und nasschemisch), sollten bei der Bestimmung der BVT für die Herstellung

von Zinkoxid in Betracht gezogen werden. All diese Verfahren werden in der industriellen Praxis in der europäischen Union mit dem Ziel angewandt, Energie zu sparen und die Belastung der Umwelt zu senken.[62, CEFIC-ZOPA, 2004].

Die verschiedenen Techniken zur Herstellung von Zinkoxid sind Teil der Verwertungskette von Zink. Sie beginnt bei verschiedenen sekundären Rückständen, die Zink enthalten. Hier sind alle Verfahren hinsichtlich des Energieverbrauchs und der Emissionen vergleichbar. Alle Rückstände aus den verschiedenen Techniken können als Rohstoff für andere Verfahren eingesetzt werden. Nur bei dem direkten Verfahren wird eine inerte Schlacke gebildet, dieses Verfahren ist aber speziell für die Wiederverwertung oxidischer Zinkrückstände entwickelt worden [85, EIPPCB, 2004-2005].

Es ist zu betonen, dass neueste Entwicklungen in der Zinkindustrie hauptsächlich darauf abzielen, die Betriebssicherheit bestehender Minderungstechniken zu verbessern [62, CEFIC-ZOPA, 2004]:

- eine Notstromversorgung soll die Entstaubungsfilter in Betrieb halten, wenn der elektrische Strom ausfällt
- für das nasschemische Verfahren, bei dem Abwässer entstehen, wird durch kontinuierliche Überwachung der eingeleiteten Abwässer die Umwelt geschützt und Gegenmaßnahmen können bei Auftreten von Fehlfunktionen ergriffen werden.

Zusätzlich sei angemerkt, dass die meisten der bestehenden Produktionsanlagen unter die Seveso-II-Richtlinie fallen. Die Richtlinie zur Kontrolle schwerer Unfälle durch gefährliche Substanzen [23, The Council of the EU, 1996] zielt auf die Verhütung schwerer Unfälle und Begrenzung ihrer Auswirkungen auf Menschen und Umwelt.

### 7.17.4.1 Direktverfahren zur Zinkoxid-Herstellung

#### Beschreibung

Beim direkten oder amerikanischen Verfahren werden Vorprodukte mit oxidiertem Zink, wie etwa Aufschäumungen, Aschen aus der Feuerverzinkung oder Rückstände aus den indirekten Verfahren als Einsatzstoff verwendet. Bei diesem Verfahren wird der Einsatzstoff (oxidierte Zinkverbindungen) zuerst durch Kohlenstoff reduziert und dann die Metalldämpfe durch Luftverbrennung oxidiert, dabei entsteht Zinkdioxid.

Für ausführlichere Informationen siehe Abschnitte 7.17.1.1, 7.17.2 und besonders 7.17.2.1. Siehe auch Abbildung 7.46 und Abbildung 7.47 oben.

#### Erzielte Umweltvorteile

Minderung der Umweltbelastung (Emissionen in die Luft und feste Rückstände). Mehr als 85 % an Zinkoxid wird aus sekundären Rohstoffen hergestellt z. B. eingeschmolzenem Zink, Kopf- oder Bodenschlacken, Zinkaschen, Aufschäumungen, Nebenprodukt-Lösungen etc.

#### Medienübergreifende Effekte

Wie in Tabelle 7.94 dargestellt, fällt bei dem Direktverfahren Abfall in Form von Schlacke an, die bevorzugt im Straßenbau eingesetzt wird. Stößt dies an Grenzen, erfolgt Deponierung.

#### Betriebsdaten

Folgende Daten zu spezifischen Emissionen in die Luft und zum Energieverbrauch aus dem direkten Verfahren liegen vor:

- Staub: 220 g/t
- SO<sub>2</sub>: 625 g/t
- NO<sub>x</sub>: 300 g/t
- CO<sub>2</sub>: 875 kg/t
- Gesamtenergieverbrauch: 13 GJ/t.



Anwendbarkeit

Diese Technik ist anwendbar in Anlagen, die Zinkoxid nach dem Direktverfahren herstellen.

Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

Anlass für die Umsetzung

Der Schutz der Umwelt durch die Verwendung von Zinkrückständen, verbesserte Prozesseffizienz, Energieeinsparung und Minderung der Emissionen in die Luft.

Beispielanlagen

Zinkoxid-Anlage (NL-1), Niederlande.

Referenzliteratur

[62, CEFIC-ZOPA, 2004], [6, CEFIC, 2002], [48, W. Buchner et al, 1989], [85, EIPPCB, 2004-2005].

## **7.17.4.2 Indirekte Verfahren zur Zinkoxid-Herstellung**

### **7.17.4.2.1 Elektrothermisches Verfahren**

Beschreibung

Siehe die Beschreibung in den Abschnitten 7.17.1.1, 7.17.2 und besonders Abschnitt 7.17.2.2.1. Siehe auch Abbildung 7.46 und Abbildung 7.48 oben.

Erzielte Umweltvorteile

Minderung der Umweltbelastung (Emissionen in die Luft). Mit Ausnahme einer Anlage in Großbritannien, die ein Produkt in pharmazeutischer Qualität aus besonders reinem Primärmetall herstellt, wird der wesentliche Teil von Zinkoxid aus sekundären Rohstoffen hergestellt. Es gibt keine Emissionen in das Wasser oder Abfälle zur Deponierung. Alle zinkhaltigen Rückstände werden wiederverwertet.

Medienübergreifende Effekte

Es wurden keine Nachteile, verursacht durch die Anwendung dieser Technik, berichtet.

Betriebsdaten

Folgende Daten zu spezifischen Emissionen in die Luft und zum Energieverbrauch aus dem elektrothermischen indirekten Verfahren liegen vor:

- Staub: 690 g/t
- SO<sub>2</sub>: <150 g/t
- NO<sub>x</sub>: <125 g/t
- CO<sub>2</sub>: <130 kg/t
- Gesamtenergieverbrauch: 5,2 GJ/t.

Anwendbarkeit

Diese Technik ist in Anlagen anwendbar, die Zinkoxid indirekt nach der elektrothermischen Methode herstellen.

Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

Anlass für die Umsetzung

Der Schutz der Umwelt durch Verwendung von Zinkrückständen, verbesserte Prozesseffizienz, Energieeinsparung und Minderung der Emissionen in die Luft.

### Beispielanlagen

Zinkoxid-Anlage (UK-4), Großbritannien.

### Referenzliteratur

[62, CEFIC-ZOPA, 2004], [6, CEFIC, 2002], [48, W. Buchner et al, 1989], [85, EIPPCB, 2004-2005].

#### **7.17.4.2.2 Muffelverfahren**

### Beschreibung

Siehe die Beschreibung in den Abschnitten 7.17.1.1, 7.17.2 und besonders Abschnitt 7.17.2.2.2. Siehe auch Abbildung 7.46 und Abbildung 7.49 oben.

### Erzielte Umweltvorteile

Minderung der Umweltbelastung (Emissionen in die Luft). Der wesentliche Teil von Zinkoxid wird aus sekundären Rohstoffen hergestellt. Es gibt keine Emissionen in das Wasser oder Abfälle zur Deponierung. Alle zinkhaltigen Rückstände werden wiederverwertet.

### Medienübergreifende Effekte

Es wurden keine Nachteile, verursacht durch die Anwendung dieser Technik, berichtet.

### Betriebsdaten

Folgende Daten zu spezifischen Emissionen in die Luft und zum Energieverbrauch aus dem direkten Verfahren<sup>16</sup> liegen vor:

- Staub – 250 g/t
- SO<sub>2</sub> – 200 g/t
- NO<sub>x</sub> – 300 g/t
- CO<sub>2</sub> – 450 kg/t
- Gesamtenergieverbrauch – 8,6 GJ/t.

### Anwendbarkeit

Diese Technik ist in Anlagen anwendbar, die Zinkoxid indirekt nach dem Muffelverfahren herstellen.

### Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

### Anlass für die Umsetzung

Der Schutz der Umwelt durch die Verwendung von Zinkrückständen, verbesserte Prozesseffizienz, Energieeinsparung und Minderung der Emissionen in die Luft.

### Beispielanlagen

Zinkoxid-Anlage (UK-2), Großbritannien.

### Referenzliteratur

[62, CEFIC-ZOPA, 2004], [6, CEFIC, 2002], [48, W. Buchner et al, 1989], [85, EIPPCB, 2004-2005].

#### **7.17.4.2.3 Rektifikationsverfahren**

### Beschreibung

---

<sup>16</sup> Anmerkung UBA: Im englischen Originaltext steht hier „... and energy consumption data from the direct process...“. Dies scheint ein Schreibfehler zu sein, da das Kapitel die indirekten Verfahren diskutiert. Nach Ansicht des UBA ist hier der indirekte Prozess gemeint

Siehe die Beschreibung in den Abschnitten 7.17.1.1, 7.17.2 und besonders Abschnitt 7.17.2.2.3. Siehe auch Abbildung 7.46 und Abbildung 7.50 oben.

#### Erzielte Umweltvorteile

Minderung der Umweltbelastung (Emissionen in die Luft). Der wesentliche Teil von Zinkoxid wird aus sekundären Rohstoffen hergestellt. Es gibt keine Emissionen in das Wasser oder Abfälle zur Deponierung. Alle zinkhaltigen Rückstände werden wiederverwertet.

#### Medienübergreifende Effekte

Es wurden keine Nachteile, verursacht durch die Anwendung dieser Technik, berichtet.

#### Betriebsdaten

Folgende Daten zu spezifischen Emissionen in die Luft und Energieverbrauch aus dem direkten Verfahren liegen vor:

- Staub – 250 g/t
- SO<sub>2</sub> – 64 g/t
- NO<sub>x</sub> – 830 g/t
- CO<sub>2</sub> – 950 kg/t
- Gesamtenergieverbrauch – 14,4 GJ/t.

#### Anwendbarkeit

Diese Technik ist in Anlagen anwendbar, die Zinkoxid indirekt nach dem Rektifikationsverfahren herstellen.

#### Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

#### Anlass für die Umsetzung

Der Schutz der Umwelt durch den Einsatz von Zinkrückständen, verbesserte Prozesseffizienz, Energieeinsparung und Minderung der Emissionen in die Luft.

#### Beispielanlagen

Zinkoxid-Anlage (DE-4), Deutschland.

#### Referenzliteratur

[62, CEFIC-ZOPA, 2004], [6, CEFIC, 2002], [48, W. Buchner et al, 1989], [85, EIPPCB, 2004-2005].

### **7.17.4.2.4 Retortenverfahren**

#### Beschreibung

Siehe die Beschreibung in den Abschnitten 7.17.1.1, 7.17.2 und besonders Abschnitt 7.17.2.2.4. Siehe auch Abbildung 7.46 und Abbildung 7.51 oben.

Minderung der Umweltbelastung (Emissionen in die Luft). Der wesentliche Teil von Zinkoxid wird aus sekundären Rohstoffen hergestellt. Es gibt keine Emissionen in das Wasser oder Abfälle zur Deponierung. Alle zinkhaltigen Rückstände werden wiederverwertet.

#### Medienübergreifende Effekte

Es wurden keine Nachteile, verursacht durch die Anwendung dieser Technik, berichtet.

#### Betriebsdaten

Folgende Daten zu spezifischen Emissionen in die Luft und Energieverbrauch aus dem direkten Verfahren liegen vor:

## Kapitel 7

---

- Staub – 500 g/t
- SO<sub>2</sub> – 200 g/t
- NO<sub>x</sub> – 300 g/t
- CO<sub>2</sub> – 418 kg/t
- Gesamtenergieverbrauch – 9,3 GJ/t.

### Anwendbarkeit

Diese Technik ist in Anlagen anwendbar, die Zinkoxid indirekt nach dem Retortenverfahren herstellen.

### Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

### Anlass für die Umsetzung

Der Schutz der Umwelt durch den Einsatz von Zinkrückständen, verbesserte Prozesseffizienz, Energieeinsparung und Minderung der Emissionen in die Luft.

### Beispielanlagen

Zinkoxid-Anlage (ES-3), Spanien.

### Referenzliteratur

[62, CEFIC-ZOPA, 2004], [6, CEFIC, 2002], [48, W. Buchner et al, 1989], [85, EIPPCB, 2004-2005].

## **7.17.4.2.5 Drehrohrofenverfahren**

### Beschreibung

Siehe die Beschreibung in den Abschnitten 7.17.1.1, 7.17.2 und besonders Abschnitt 7.17.2.2.5. Siehe auch Abbildung 7.46 und Abbildung 7.52 oben.

Minderung der Umweltbelastung (Emissionen in die Luft). Der wesentliche Teil von Zinkoxid wird aus sekundären Rohstoffen hergestellt. Es gibt keine Emissionen in das Wasser oder zu deponierenden Abfälle. Alle zinkhaltigen Rückstände werden wiederverwertet.

### Medienübergreifende Effekte

Es wurden keine Nachteile, verursacht durch die Anwendung dieser Technik, berichtet.

### Betriebsdaten

Folgende Daten zu spezifischen Emissionen in die Luft und Energieverbrauch aus dem direkten Verfahren liegen vor:

- Staub – 165 g/t
- SO<sub>2</sub> – 200 g/t
- NO<sub>x</sub> – 300 g/t
- CO<sub>2</sub> – 330 kg/t
- Gesamtenergieverbrauch – 3,8 GJ/t.

### Anwendbarkeit

Diese Technik ist anwendbar in Anlagen, die Zinkoxid indirekt nach dem Drehrohrofenverfahren herstellen.

### Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

### Anlass für die Umsetzung

Der Schutz der Umwelt durch den Einsatz von Zinkrückständen, verbesserte Prozesseffizienz, Energieeinsparung und Minderung der Emissionen in die Luft.

Beispielanlagen

Zinkoxid-Anlage (DE-3), Deutschland.

Referenzliteratur

[62, CEFIC-ZOPA, 2004], [6, CEFIC, 2002], [48, W. Buchner et al, 1989], [85, EIPPCB, 2004-2005].

**7.17.4.3 Nasschemisches Verfahren der Zinkoxid-Herstellung**Beschreibung

Beim nasschemischen Verfahren ist das Ausgangsmaterial gewöhnlich eine Lösung, die Zink enthält. Außerdem werden gereinigte Zinksalz-Lösungen, überwiegend Sulfate ( $\text{ZnSO}_4$ ) oder Chloride ( $\text{ZnCl}_2$ ), benutzt, um Zinkoxid von sehr hohem Reinheitsgrad herzustellen. Zinkhydroxid und/oder -carbonat werden anschließend aus der Lösung durch Zugabe von Alkalien gefällt. Zuletzt wird Zinkoxid durch Kalzination gebildet.

Siehe die Beschreibung in den Abschnitten 7.17.1.1, 7.17.2 und besonders Abschnitt 7.17.2.3. Siehe auch Abbildung 7.46 und Abbildung 7.53 oben.

Erzielte Umweltvorteile

Minderung der Umweltbelastung (Emissionen in die Luft und ins Wasser). Ein wesentlicher Teil von Zinkoxid wird aus einer zinkhaltigen Lösung hergestellt, die man aus einem Koppelprodukt der Synthese der Salze von Dithionsäure ( $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) erhält. Es entstehen keine Abfälle zur Deponierung. Alle zinkhaltigen Rückstände werden wiederverwertet.

Medienübergreifende Effekte

Es wurden keine Nachteile, verursacht durch die Anwendung dieser Technik, berichtet.

Wie bei allen anderen Zinkoxid-Verfahren entstehen auch beim nasschemischen Verfahren Emissionen in die Luft. Zusätzlich entstehen auch Emissionen in das Wasser.

Betriebsdaten

Folgende Daten zu spezifischen Emissionen in die Luft und zum Energieverbrauch aus dem direkten Verfahren liegen vor:

- Staub – 725 g/t
- $\text{SO}_2$  – 200 g/t
- $\text{NO}_x$  – keine Daten übermittelt
- $\text{CO}_2$  – keine Daten übermittelt
- Gesamtenergieverbrauch – 14 GJ/t.

Folgende Daten zu spezifischen Emissionen in das Wasser aus dem direkten Verfahren liegen vor:

- Chloride - 875 kg/t ZnO bei Einsatz einer  $\text{ZnCl}_2$ -Lösung
- Sulfate - 1000 kg/t ZnO bei Einsatz einer  $\text{ZnSO}_4$ -Lösung.

Die Abwässer können jedoch vollständig wiederverwertet werden, wenn als Nebenprodukt Zinkoxid hergestellt wird.

Anwendbarkeit

Diese Technik ist anwendbar in Anlagen, die Zinkoxid nasschemisch herstellen.

Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine Daten übermittelt.

### Anlass für die Umsetzung

Der Schutz der Umwelt durch den Einsatz von Zink-Lösungen aus anderen Verfahren, verbesserte Prozesseffizienz der ZnO-Herstellung, Energieeinsparung und Minderung der Emissionen in das Wasser.

### Beispielanlagen

Zinkoxid-Anlage (DE-2), Deutschland.

### Referenzliteratur

[62, CEFIC-ZOPA, 2004], [6, CEFIC, 2002], [48, W. Buchner et al, 1989], [85, EIPPCB, 2004-2005].

## **7.17.5 Beste verfügbare Techniken für die Herstellung von Zinkoxid**

Für allgemeine Informationen zum Verständnis eines BVT-Abschnittes und seines Inhaltes siehe Abschnitt 7.1.5.

Zinkoxid wird derzeit in der EU nach drei Hauptverfahren und mehreren technologischen Unterverfahren hergestellt, einschließlich des Direktverfahrens, des indirekten Verfahrens (diese beinhalten die technologischen Unterverfahren) und des nasschemischen Verfahrens.

Innerhalb der Gruppe der fünf indirekten Verfahren zeigen einige Varianten bestimmte Vorteile hinsichtlich der spezifischen Emissionen oder der benötigten Energie. Voraussichtlich werden neue Zinkoxid-Anlagen auf der Basis des indirekten Verfahrens eine dieser fünf Varianten wählen. Dabei sind auch andere Faktoren in Betracht zu ziehen, insbesondere hinsichtlich des Standortes, der verfügbaren Energiequelle, der für eine neue Anlage erforderlichen Investitionen, die Lebenszeit der Anlage und die jährliche Verfügbarkeit der Anlage.

Da die Entscheidung derart komplex ist, kann kein Herstellungsweg allein als BVT ausgewählt werden. Deshalb werden die BVT-Schlussfolgerungen für die fünf indirekten Zinkoxid-Herstellungungsverfahren hier parallel dargestellt.

Es gibt einige allgemeine sowie verschiedene abgegrenzte Eigenschaften der oben erwähnten sieben Zinkoxid-Verfahren, deshalb werden die BVT-Schlussfolgerungen teilweise gemeinsam und teilweise parallel wie folgt gezogen:

### **Für die Herstellung von Zinkoxid nach den pyrometallurgischen Direkt- und Indirektverfahren ist BVT:**

1. Einbau und sorgfältiger Betrieb der Notstromversorgung, um bei Ausfall des elektrischen Stromes die Produkt-Schlauchfilter in Betrieb zu halten (siehe Abschnitt 7.17.4).

### **Für die Herstellung von Zinkoxid nach dem direkten Verfahren ist BVT:**

1. Maximierung des Einsatzes sekundärer zinkhaltiger Rohstoffe, um die grundsätzliche Umweltbelastung aus der Zink- und Zinkoxid-Herstellung zu verringern (Energieeinsparung, Minderung der Emissionen in die Luft und der zu deponierenden Abfälle) – siehe Abschnitte 7.17.2.1, 7.17.3 und 7.17.4.1.
2. Einhaltung eines optimalen Mischungsverhältnisses der Rohstoffe, die dem Drehrohfen zugeführt werden (sekundäre oxidische Zinkverbindungen, Koks und Kalk) sowie Verbesserung der Verfahrenseffizienz bei der Reduktion und Oxidation durch eine erweiterte Überwachung der Prozessparameter, um dadurch die folgenden Umweltvorteile und Leistungsziele zu erreichen (siehe Abschnitte 7.17.2.1, 7.17.3 und 7.17.4.1):

- Minderung der Staub-Emissionen in die Luft aus dem ZnO-Produktfilter auf kleiner 0,05 kg Staub je Tonne ZnO-Produkt
- Minderung der Emissionen in die Luft von Verbrennungsgasen aus dem Heizsystem auf kleiner: SO<sub>2</sub> <0,6 kg je Tonne ZnO-Produkt, NO<sub>x</sub> <0,75 kg je Tonne ZnO-Produkt, CO<sub>2</sub> <875 kg je Tonne ZnO-Produkt
- Gesamtenergieverbrauch kleiner 13 GJ je Tonne ZnO-Produkt
- Minderung der Gesamtmenge an Schlacke aus dem Verfahren auf kleiner 200 kg je Tonne ZnO-Produkt.

**Für die Herstellung von Zinkoxid nach dem indirekten Verfahren ist BVT:**

1. Verbesserung der Verfahrenseffizienz bei der Herstellung von Zinkoxid nach dem indirekten elektrothermischen Verfahren durch eine erweiterte Überwachung der Prozessparameter, um dadurch die folgenden Umweltvorteile und Leistungsziele zu erreichen (siehe Abschnitte 7.17.2.2, 7.17.3 und 7.17.4.1):
  - Minderung der Staub-Emissionen in die Luft aus dem ZnO-Produktfilter auf kleiner 0,7 kg Staub je Tonne ZnO-Produkt
  - Minderung der Emissionen in die Luft von Verbrennungsgasen aus dem Heizsystem auf kleiner: SO<sub>2</sub> <0,15 kg je Tonne ZnO-Produkt, NO<sub>x</sub> <0,125 kg je Tonne ZnO-Produkt, CO<sub>2</sub> <130 kg je Tonne ZnO-Produkt
  - Gesamtenergieverbrauch kleiner 5,2 GJ je Tonne ZnO-Produkt.
2. Verbesserung der Verfahrenseffizienz bei der Herstellung von Zinkoxid nach dem indirekten Muffel-Verfahren durch eine erweiterte Überwachung der Prozessparameter, um dadurch die folgenden Umweltvorteile und Leistungsziele zu erreichen (siehe Abschnitte 7.17.2.2, 7.17.3 und 7.17.4.1):
  - Minderung der Staub-Emissionen in die Luft aus dem ZnO-Produktfilter auf kleiner 0,25 kg Staub je Tonne ZnO-Produkt
  - Minderung der Emissionen in die Luft von Verbrennungsgasen aus dem Heizsystem auf kleiner: SO<sub>2</sub> <0,2 kg je Tonne ZnO-Produkt, NO<sub>x</sub> <0,3 kg je Tonne ZnO-Produkt, CO<sub>2</sub> <450 kg je Tonne ZnO-Produkt
  - Gesamtenergieverbrauch kleiner 8,6 GJ je Tonne ZnO-Produkt.
3. Verbesserung der Verfahrenseffizienz bei der Herstellung von Zinkoxid nach dem indirekten Rektifikations-Verfahren durch eine erweiterte Überwachung der Prozessparameter, um dadurch die folgenden Umweltvorteile und Leistungsziele zu erreichen (siehe Abschnitte 7.17.2.2, 7.17.3 und 7.17.4.2):
  - Senkung der Staub-Emissionen in die Luft aus dem ZnO-Produktfilter auf kleiner 0,25 kg Staub je Tonne ZnO-Produkt
  - Minderung der Emissionen in die Luft von Verbrennungsgasen aus dem Heizsystem auf kleiner: SO<sub>2</sub> <0,1 kg je Tonne ZnO-Produkt, NO<sub>x</sub> <0,8 kg je Tonne ZnO-Produkt, CO<sub>2</sub> <950 kg je Tonne ZnO-Produkt
  - Gesamtenergieverbrauch kleiner 14,4 GJ je Tonne ZnO-Produkt.
4. Verbesserung der Verfahrenseffizienz bei der Herstellung von Zinkoxid nach dem indirekten Retorten-Verfahren durch eine erweiterte Überwachung der Prozessparameter, um dadurch die folgenden Umweltvorteile und Leistungsziele zu erreichen (siehe Abschnitte 7.17.2.2, 7.17.3 und 7.17.4.2):
  - Senkung der Staub-Emissionen in die Luft aus dem ZnO-Produktfilter auf kleiner 0,05 kg Staub je Tonne ZnO-Produkt
  - Minderung der Emissionen in die Luft von den Verbrennungsgasen aus dem Heizsystem auf kleiner: SO<sub>2</sub> <0,2 kg je Tonne ZnO-Produkt, NO<sub>x</sub> <0,5 kg je Tonne ZnO-Produkt, CO<sub>2</sub> <420 kg je Tonne ZnO-Produkt

- Gesamtenergieverbrauch kleiner 9,3 GJ je Tonne ZnO-Produkt.
5. Verbesserung der Verfahrenseffizienz bei der Herstellung von Zinkoxid nach dem indirekten Drehrohrofen-Verfahren durch eine erweiterte Überwachung der Prozessparameter, um dadurch die folgenden Umweltvorteile und Leistungsziele zu erreichen (siehe Abschnitte 7.17.2.2, 7.17.3 und 7.17.4.2):
- Senkung der Staub-Emissionen in die Luft aus dem ZnO-Produktfilter auf kleiner 0,17 kg Staub je Tonne ZnO-Produkt
  - Minderung der Emissionen in die Luft von Verbrennungsgasen aus dem Heizsystem auf kleiner: SO<sub>2</sub> <0,2 kg je Tonne ZnO-Produkt, NO<sub>x</sub> <0,3 kg je Tonne ZnO-Produkt, CO<sub>2</sub> <330 kg je Tonne ZnO-Produkt
  - Gesamtenergieverbrauch kleiner 3,8 GJ je Tonne ZnO-Produkt.

**Für die Herstellung von Zinkoxid nach dem nasschemischen Verfahren ist BVT:**

1. Einbau und sorgfältiger Betrieb der kontinuierlichen Überwachung von Abwässern zum Schutz der aquatischen Umwelt und zur Ergreifung von Gegenmaßnahmen, wenn Fehlfunktionen auftreten (siehe Abschnitt 7.17.4).
2. Verbesserung der Verfahrenseffizienz bei der Herstellung von Zinkoxid nach dem nasschemischen Verfahren durch eine erweiterte Überwachung der Prozessparameter, um dadurch die folgenden Umweltvorteile und Leistungsziele zu erreichen (siehe Abschnitte 7.17.2.3, 7.17.3 und 7.17.4.3):
  - Senkung der Staub-Emissionen in die Luft aus dem ZnO-Produktfilter auf kleiner 0,7 kg Staub je Tonne ZnO-Produkt
  - Minderung der SO<sub>2</sub>-Emissionen in die Luft aus den Verbrennungsgasen des Heizsystems auf kleiner 0,2 kg je Tonne ZnO-Produkt
  - Gesamtenergieverbrauch kleiner 14 GJ je Tonne ZnO-Produkt.
3. Sicherstellung einer optimalen Wasserbilanz in der ZnO-Anlage. Eine Einleitung von 25 m<sup>3</sup> Abwasser je Tonne hergestelltem ZnO sollte nicht überschritten werden, wenn die Herstellung auf der Basis einer ZnCl<sub>2</sub>- oder ZnSO<sub>4</sub>-Lösung beruht. Dies senkt den Eintrag von Abwässern, die Chloride oder Sulfat-Ionen enthalten, in die aquatische Umwelt (siehe Abschnitte 7.17.3 und 7.17.4.3).

Anmerkung:

Wird als Nebenprodukt Zinkoxid hergestellt, so kann das gesamte Abwasser wiederverwertet werden (siehe Abschnitte 7.17.3 und 7.17.4.3).



## 8 COMMON ABATEMENT MEASURES APPLIED IN THE LVIC-S INDUSTRY

### 8.1 General remarks

In the preceding Chapters 2 through to 7 of this document, an attempt has been made to set out techniques considered to have potential for achieving a high level of environmental protection in the cornerstone and selected illustrative LVIC-S industry installations.

Sections 4 of the preceding Chapters 2 through to 7 of this document focused on analysing and defining techniques that are considered to be most relevant for determining BAT in the LVIC-S industry. In several instances, this information includes the consumption and emission levels considered achievable by using the technique in question, and illustrates other issues relevant to the application of a technique in the LVIC-S plants requiring IPPC permits.

It should also be mentioned, that in the preceding chapters, techniques to consider in the determination of BAT have been analysed broadly according to Article 2(11) and Annex IV of the Directive. Annex IV lists a number of general considerations to be taken into account when determining BAT. These are outlined below [11, The Council of the EU, 1996]:

- the use of low waste technology
- the use of less hazardous substances
- the furthering of recovery and recycling of substances generated and used in the process and of waste, where appropriate
- comparable processes, facilities or methods of operation that have been tried with success on an industrial scale
- technological advances and changes in scientific knowledge and understanding
- the nature, effects and volume of the emissions concerned
- the commissioning dates for new or existing installations
- the length of time needed to introduce the best available technique
- the consumption and nature of raw materials (including water) used in the process and their energy efficiency
- the need to prevent or reduce to a minimum the overall impact of the emissions on the environment and the risks to it
- the need to prevent accidents and to minimise the consequences for the environment
- the information published by the Commission pursuant to Article 16 (2) or by international organisations.

Apart from the considerations included in Annex IV to the Directive, it is also necessary to highlight the importance of the purity of the raw materials used in the production of LVIC-S, as the use of appropriately purified raw materials influences the scale of waste generation, and waste treatment and abatement techniques (refer to Section 1.3.6 above, and see Sections 8.4.2 and 8.4.3 below).

In this context, it is necessary to stress that where inorganic ores are used, their impurities end up either as an emission, as treatable or untreatable wastes, or as part of the product.

It is, therefore, important to prepare for each of the analysed processes a basic mass balance, in order to illustrate main relations between the amount of raw materials used and the output of LVIC-S products. Even a simplified mass balance will be helpful for drawing conclusions on the material efficiency in a given process, as well as on the correctness of specific consumption figures quoted and their distance to the stoichiometric figures which, in many cases, can be a clear indication on the room for possible improvements in a given LVIC-S process.

The techniques and emission levels presented in Sections 4 of the preceding Chapters 2 through to 7 of this document, are not necessarily appropriate for all analysed installations. This stems from the fact that in the LVIC-S industry many technological processes are applied, in several cases using quite different process routes and specific plant configurations.

These are either chosen because of local availability of raw materials and market demand, or because of other constraints, including locally available industrial infrastructure and skilled manpower.

In some cases, apart from process-integrated techniques and end-of-pipe measures, management systems have also been analysed. Reference is made here in particular to Section 8.9, providing key information on Environmental Management System (EMS) which is a tool for IPPC installations that operators can use to address the design, construction, maintenance, operation and decommissioning issues in a systematic, demonstrable way.

Some environmental aspects are not specifically related to the LVIC-S industry alone. These horizontal and local aspects are relevant to most industrial production processes, and are dealt with in the BREFs on: the General Principles of Monitoring (MON), Industrial Cooling Systems (CV), Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector (CWW), and Emissions from Storage (ESB).

On the other hand, there are several pollutants and available techniques applied in the LVIC-S industry across the EU-25, that may be regarded as common in this sector as a whole and in many cases reflect current performance of some installations within the sector. These are discussed in the following sections.

## 8.2 Emissions to air applicable to the LVIC-S industry

### 8.2.1 Common air pollutants met in LVIC-S processes

When comparing the lists of main air polluting substances to be taken into account if they are relevant for fixing emission limit values (ELV), the following nine pollutants emitted to air can be considered generic of the production of LVIC-S:

- Sulphur dioxide and other sulphur compounds (e.g. hydrogen sulphide)
- Oxides of nitrogen and other nitrogen compounds (e.g. ammonia)
- Carbon monoxide
- Carbon dioxide
- Volatile organic compounds
- Metals and their compounds
- Dust (particulate matter)
- Chlorine and its compounds (e.g. hydrogen chloride)
- Fluorine and its compounds (e.g. hydrogen fluoride).

These pollutants stem from Annex III to the IPPC Directive [11, The Council of the EU, 1996], the list of air pollutants identified in EPER, most likely to be met in the LVIC-S industry [12, European Environment Agency, 2004] and pollutants commonly met in many LVIC-S production processes [6, CEFIC, 2002].

Apart from the process-related CO<sub>2</sub> releases to air originating from the production of soda ash, carbon black, pyrogenic synthetic silica, sodium silicate, magnesium oxide by burning magnesium carbonate, calcium chloride by burning dolomite, and zinc oxide by the direct process route, the emissions of CO<sub>2</sub> are in most cases linked to the energy generation – (power plants, boiler plants, which are part of sites, where LVIC-S are produced) – and, in many cases, these are not directly related to the LVIC-S industry (refer to the BREF on LCP).

## 8.2.2 The sources of emissions to air in the LVIC-S industry

Table 8.1 below shows the main sources of emissions to air in the LVIC-S industry [6, CEFIC, 2002].

It is to be read in conjunction with the process descriptions given in Sections 2 of the Chapters 2 through to 7 of this BREF.

Substance	Process	Volume of exhaust gas Nm <sup>3</sup> /t	Cl <sub>2</sub>	HCl	SO <sub>x</sub>	NO <sub>x</sub>	NH <sub>3</sub>	HF	Dust	Others
Aluminium fluoride	From hydrogen fluoride, Chapter 7	Small			R*	R*		R	R	CO
Aluminium fluoride	From fluosilicic acid, Chapter 7	Large			R*	R*		R	R	CO
Calcium carbide	Lime reduction in an electric furnace, Chapter 7	Medium			R*	R*			R	CO
Carbon black	See Chapter 4 on carbon Black	Large			R*	R*			R	
Lead oxide	Direct lead oxidation, Chapter 7	Medium							R	Lead
Magnesium oxide	From hydroxide or chloride, Chapter 7	Large		R	R*	R*			R	
Phosphate (feed)	From rock, purified acid, Chapter 6	Medium		R		R	R <sup>(2)</sup>	R	R	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Synthetic amorph. silica	See Chapter 5 on SA Silica	Medium	R	R		R*			R	CO, VOC
Silicon carbide	Reaction of sand and coal, Chapter 7	Large /Medium			R				R	CO
Sodium bicarbonate	See Chapter 2 on soda Ash	Medium			R*	R*	R		R	CO <sub>2</sub>
Sodium carbonate	See Chapter 2 on soda Ash	Large			R*	R*	R		R	CO <sub>2</sub> , CO
Sodium chlorate	Sodium chloride electrolysis, Ch. 7	Medium	R						R	H <sub>2</sub>
Sodium perborates	From boron ores, Chapter 7	Large							R	
Sodium percarbonate	Crystallisation or spraying process, Chapter 7	Medium							R	
STPP <sup>(1)</sup>	Reaction and calcination, Ch. 6	Large			R*	R*		R	R	CO <sub>2</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Sodium silicates	Waterglass process, Chapter 7	Large			R*	R*			R	CO
Zeolites	See Chapter 7	Large							R	
Titanium dioxide	See Chapter 3 on TiO <sub>2</sub>	Large		R	R*	R*			R	
Zinc oxide	From secondary or primary zinc, Ch. 7	Large			R*	R*			R	CO

R = probable presence  
R\* = the amount of pollutant emitted depends on the quality of an auxiliary product used in the process  
Notes: <sup>(1)</sup> STPP – Sodium tripolyphosphate (Na<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>); <sup>(2)</sup> For feed phosphates, NH<sub>3</sub> emissions are only applicable to the process producing mono-ammonium phosphate (MAP), which is less than 1 % of the total feed phosphates production.

**Table 8.1: The sources of emissions to air in the LVIC-S industry [6, CEFIC, 2002], [85, EIPPCB, 2004-2005]**

Table 8.1 is far from describing all the processes used on an industrial scale to produce the compounds covered by this document, but gives an additional insight to the production of a given LVIC-S. The volume of exhaust gas denotes the total volume of the gaseous emissions leaving the production unit and released to the air after treatment, regardless of whether those emissions have been treated or not.

It excludes, however, the volume of the emissions from the shared utilities producers (e.g. flue-gas from power or boiler plants). Expert judgement has been used to supply qualitative information in the form of an index with three ranges where 'Small', 'Medium' and 'Large' mean <100, >100 and <1000, and >1000 Nm<sup>3</sup>/tonne end-product respectively.

The probable presence of a given pollutant is usually noted 'R' (for relevant). Index 'R\*' means that the amount of pollutant emitted depends on the quality of an auxiliary product used in the process (e.g. a combustible).

### 8.2.3 Abatement of generic pollutants emitted to air

The following list emphasises the limitations of using generic concentration based emissions as an indication of what any particular BAT can achieve:

- firstly there is the need to define, in each case, the duration of the measurement period. Obviously a short duration measurement can give values that misrepresent the true ongoing performance of any emission control process – refer to the MON BREF
- similarly, the load or throughput will influence the performance of the technique and, therefore, the conditions of measurement should be at the design throughput. This is particularly relevant for some downstream and batch processes where the unavoidable load variation can limit the efficiency of the emitted gas concentration – see the example of SO<sub>2</sub> emission levels in Section 8.2.3.3
- the process chemistry and physics must be taken into account. A particular technique applied to a simple chemical system may perform quite differently if used in a complex system where the cross chemical interactions may control the performance of the technique. Similarly, if the emission control technique involves the catalytic breakdown of any particular pollutant, then a simple system, with no components that may poison the catalyst, will almost certainly perform better in a simple system than in a complex one
- the potential for cross-media effects needs to be taken into account, in particular in removing pollutants from air, as additional energy usage for the abatement or a shift of the pollution to another environmental medium (water pollution, solid waste generation) may be involved
- finally, it must be said that costs and economic viability to some extent play a part here. If, due to the reasons described above, the application of a particular technique to a simple system is cost effective, it does not necessarily mean that the application of such a technique to a complex system leads to the same conclusion. The application of a given technique to a complex system may require an excessive number of emission control units and/or unrealistic process offline time to maintain the equipment performances at the required level.

General information and specific process-related information on associated air emission ranges and BAT AELs are both included in Chapters 2 through to 7.

More information can also be found in the CWW and LCP BREFs.

#### 8.2.3.1 Chlorine

The usual abatement technique consists of alkaline scrubbing, leading to a hypochlorite solution, which is further destroyed when it cannot be recovered for sale [6, CEFIC, 2002]. Achievable chlorine emission levels below 10 mg Cl<sub>2</sub>/Nm<sup>3</sup> of the outlet gas are reported, as based on [49, CEFIC-ASASP, 2002].

For example, for synthetic amorphous pyrogenic silica production, chlorine emission levels of 3 – 10 mg Cl<sub>2</sub>/Nm<sup>3</sup> of the outlet gas are achieved (see Section 5.5.1). Also, in the production of sodium chlorate, emissions of chlorine of 0.05 – 1 g/t NaClO<sub>3</sub> are achieved (see Section 7.13.5).

### 8.2.3.2 Hydrogen chloride

The usual abatement techniques consist of water scrubbing, or alkaline scrubbing, or the combination of both. When water scrubbing is carried out, the resulting hydrochloric acid solution is further destroyed when it cannot be recovered for sale or re-use [6, CEFIC, 2002].

Some examples of achievable hydrogen chloride emissions in the LVIC-S industry include:

- 0.03 – 0.1 kg/t TiO<sub>2</sub> pigment in the production of titanium dioxide by the chloride process route (see Section 3.5.1)
- <10 mg/Nm<sup>3</sup> in the production of synthetic amorphous pyrogenic silica (see Section 5.5.1)
- 10 – 30 mg/Nm<sup>3</sup> in the production of feed phosphates manufactured by the hydrochloric acid route (see Section 6.5.3.2)
- <0.1 kg/t CaCl<sub>2</sub> 100 % as 36 wt-% CaCl<sub>2</sub> liquor produced via the acid-limestone route (see Section 7.11.5).

### 8.2.3.3 Sulphur dioxide

Sulphur dioxide often results from the combustion of fuel in the LVIC-S processes (except for natural gas which is virtually free of sulphur components). When possible, avoidance measures i.e. the use of fuel with a lower sulphur content is preferred (according to the Directive 1999/32/EC, relating to the reduction of sulphur content of certain liquid fuels: heavy fuel oil <1 % S, gasoil <0.1 % S). When necessary, sulphur dioxide can be abated by alkaline scrubbing [6, CEFIC, 2002] or catalytic conversion to sulphuric acid [85, EIPPCB, 2004-2005].

To better illustrate a very broad spread of the ranges of SO<sub>2</sub> emission values in the LVIC-S industry, refer to the following examples:

- 1.3 – 1.7 kg/t TiO<sub>2</sub> pigment in the production of titanium dioxide by the chloride process route (see Section 3.5.1)
- 1 – 6 kg/t TiO<sub>2</sub> pigment in the production of titanium dioxide by the sulphate process route (see Section 3.5.2)
- 10 – 50 kg/t rubber grade carbon black produced, as a yearly average. These levels are achieved assuming that the secondary feedstock is natural gas (see Section 4.5)
- <32 kg/t iron oxide pigment produced (equivalent to 1200 mg/Nm<sup>3</sup>) (see Section 7.5.6.5)
- <0.6 kg/t for the dry stage sections applied in the production of dead-burned magnesia, starting from MgCl<sub>2</sub> brine and dolomite (see Section 7.7.5)
- 100 – 200 mg/Nm<sup>3</sup> (average ½ hourly values) in the production of sodium silicate via the melting route, for both the continuous and batch furnaces (see Section 7.8.5)
- 6.4 – 11 kg/t 100 % silicon carbide, based on the freiland furnace set-up (see Section 7.9.5)
- for the manufacture of sodium sulphite with SO<sub>2</sub> delivery to the site, levels of <20 mg/Nm<sup>3</sup> are achieved (emissions of SO<sub>2</sub> to air from the storage of liquid SO<sub>2</sub>) (see Section 7.16.5)
- for the main stage production process of sodium sulphite and related products, levels of <20 mg/Nm<sup>3</sup> (emissions of SO<sub>2</sub> to air from the sulphite reactors handling low load/almost pure gas) and <150 mg/Nm<sup>3</sup> (emissions of SO<sub>2</sub> to air from the sulphite reactors handling high load/inert carrier gas), are achieved (see Section 7.16.5)
- <0.6 kg/t zinc oxide produced by the direct process (see Section 7.17.5)
- in the production of zinc oxide by the indirect process (see Section 7.17.5):
  - <0.15 kg/t via the indirect electrothermal route
  - <0.2 kg/t via the indirect muffle retort route
  - <0.1 kg/t via the indirect rectification route
  - <0.2 kg/t via the indirect retort route
  - <0.2 kg/t via the indirect rotary kiln route
- <0.2 kg/t zinc oxide produced by the wet chemical process (see Section 7.17.5).

### 8.2.3.4 Nitrogen oxides

Nitrogen oxides often result from the combustion of fuel in the LVIC-S process (refer to the LCP BREF). In some cases, control measures are taken to minimise their production, and no further abatement is provided [6, CEFIC, 2002]. The NO<sub>x</sub> emissions can be reduced applying both primary and secondary end-of-pipe measures (for a better illustration refer to Sections 4.4.1 (primary measures) and 4.4.4 and 4.4.5 (secondary measures, respectively SNCR and SCR).

For an illustration of the complexity in the ranges of NO<sub>2</sub> emission values in the LVIC-S industry, refer to the following examples:

- 0.6 – 1 g/Nm<sup>3</sup> in the carbon black industry (hourly average) (see Section 4.5)
- in the copperas dehydration kiln, levels to <2.6 kg/t iron oxide pigment produced are achieved (equivalent to 150 mg/Nm<sup>3</sup>) (see Section 7.5.6.5)
- <2.1 – 4.4 kg/t for the dry stage sections applied in the production of dead-burned magnesia, starting from MgCl<sub>2</sub> brine and dolomite (see Section 7.7.5)
- 400 – 640 mg/Nm<sup>3</sup> of the outlet gas (tank furnace, the lower range is for liquid fuel, and the upper range is for gaseous fuel used), in the sodium silicate industry (average ½ hourly values) (see Section 7.8.5)
- <0.75 kg/t zinc oxide produced by the direct process (see Section 7.17.5)
- in the production of zinc oxide by the indirect process (see Section 7.17.5):
  - <0.125 kg/t via the indirect electrothermal route
  - <0.3 kg/t via the indirect muffle retort route
  - <0.8 kg/t via the indirect rectification route
  - <0.5 kg/t via the indirect retort route
  - <0.3 kg/t via the indirect rotary kiln route.

### 8.2.3.5 Ammonia

NH<sub>3</sub> emissions are generally reduced by wet scrubbing (e.g. water, brine and acidic water), and the resulting solution is further treated, or when possible recovered for re-use or sale [6, CEFIC, 2002].

The treatment of effluent containing ammonia is a typical case where the cross-media effects particularly (removal of ammonia from the gaseous phase may lead to an emission in the liquid phase) have to be taken into consideration. The appropriate treatments are generally production- or process-specific and their applicability requires special assessment [85, EIPPCB, 2004-2005].

Different ranges of final concentrations may be observed depending on the characteristics of the gas stream to be treated, on the processes where the treatment is applied and the further techniques that enable NH<sub>3</sub> recovery. For example, for the main stage production process of sodium sulphite and related products, emissions of 5 mg NH<sub>3</sub>/Nm<sup>3</sup> from the ammonia handling and processing sections can be achieved by using water scrubbing (see Section 7.16.5).

### 8.2.3.6 VOC

VOC emissions may arise in certain processes where natural substances are submitted to high temperatures. Many abatement techniques (e.g. thermal/catalytic oxidation and absorption, adsorption) can be used [6, CEFIC, 2002].

For VOC emissions, the CWW BREF quotes achievable performance (% pollutant removal) which varies depending on the technique applied: 50 – 99 % for wet scrubbing, 80 – 95 % for adsorption, 75 – 99 % for biological treatment, 90 – 99 % for catalytic oxidation, 95 – 99 % for thermal oxidation, and up to 99.9 % for membrane separation.

### 8.2.3.7 Dust

Dust emissions arise from all LVIC-S processes. They originate either from the process itself – e.g. vent from a product dryer or reactor, or from the handling of the substance, or from product finishing such as milling or powdering – a typical example is the air which has been used for air-conveyors. Many techniques (e.g. cyclones, bag filters and scrubbers) can be used to treat ducted streams [6, CEFIC, 2002], but the treatment which is appropriate will depend on the type of stream: flow of air to be treated, type of dust (e.g. fine and chemical nature) temperature, humidity, pH conditions. This section addresses ‘dry’ ducted air streams, that is where – as a function of temperature – the humidity is below the dew point.

The following major constraints and cross-media effects need to be considered for dust abatement [85, EIPPCB, 2004-2005]:

- dust emissions and the feasibility of their abatement will depend on the process considered, but also on the quality and characteristics of the required finished product (e.g. milling for particle size, handling for packaging and drying)
- dust removed from air streams may be transferred to either water (e.g. scrubber water) or waste (used filter material). Where the dust consists essentially of inorganic chemicals, and where these cannot be recovered for recycling in the process, then it should be assessed whether it is worthwhile (economic costs, cross-media effects) transferring the chemical out of air into water or solid waste
- all dust abatement systems will have cross-media effects, including energy consumption, raw materials consumption (new filter materials, installation), waste production (e.g. used filters), as well as economic costs, and all of these will increase exponentially if lower emissions levels are required
- cross-media effects and economic costs will be higher for certain process air streams with characteristics such as high temperature, high airflow rates, humidity, and certain physico-chemical dust characteristics (e.g. sub-micron particles)
- the cross-media effects, energy consumption and economic feasibility for dust abatement should be compared with the environmental benefits of reducing dust emission levels, as a function of the characteristics (physico-chemical properties) of the dust in a given LVIC-S process, and of its local impact on the environment and human beings
- dust emission values coming from only one source, cannot be treated as a ‘universal’ figure appropriate to define emission ranges that are most representative of the LVIC-S family.

As an illustration, different ranges of dust emission concentrations encountered in the LVIC-S industry are shown below:

- $<5 - 50 \text{ mg/Nm}^3$  in the production of soda ash (see Section 2.5)
- $0.1 - 0.2 \text{ kg/t TiO}_2$  pigment in the production of titanium dioxide by the chloride process route (see Section 3.5.1)
- $0.004 - 0.45 \text{ kg/t TiO}_2$  pigment or  $<5 - 20 \text{ mg/Nm}^3$  in the production of titanium dioxide by the sulphate process route (see Section 3.5.2)
- $10 - 30 \text{ mg/Nm}^3$  (at 10 %  $\text{O}_2$ ) in the production of carbon black (half hourly average). This range is only representative for carbon black plants with a single stack [85, EIPPCB, 2004-2005] (see Section 4.5)
- $<20 - 50 \text{ mg/Nm}^3$  in the production of synthetic amorphous pyrogenic silica (see Section 5.5.1)
- $<10 - 20 \text{ mg/Nm}^3$  in the production of synthetic amorphous precipitated silica. For certain product grades, values of up to  $40 \text{ mg/m}^3$  are expected (see Section 5.5.2)
- in the production of inorganic phosphates:
  - $<20 \text{ mg/Nm}^3$  (dry airstreams) for the production of detergent-grade STPP based on green phosphoric acid (see Section 6.5.1), food and detergent-grade STPP based on purified wet phosphoric acid (see Section 6.5.2) and feed phosphate DCP manufactured by the phosphoric acid route (see Section 6.5.3.1)

- 10 – 50 mg/Nm<sup>3</sup> (dry airstreams) in the production of feed phosphate DCP manufactured by the hydrochloric acid route (see Section 6.5.3.2)
- 0.05 kg/t AlF<sub>3</sub> in the production of aluminium fluoride via the dry fluorspar process and 0.1 kg/t AlF<sub>3</sub> in the production of aluminium fluoride via the wet fluosilicic acid process (see Section 7.1.5)
- 1 – 5 mg/Nm<sup>3</sup> in the production of calcium carbide (see Section 7.2.5)
- 0.004 – 0.08 kg/t dried ferrous sulphate heptahydrate and monohydrate produced (see Section 7.5.3.5)
- 0.03 – 0.5 kg/t solid ferric sulphate produced (see Section 7.5.4.5)
- 1.3 kg/t iron oxide pigment produced (see Section 7.5.6.5)
- <0.1 – 0.2 mg/Nm<sup>3</sup> in the production of lead oxide (see Section 7.6.5)
- <0.3 kg/t for the dry stage sections applied in the production of dead-burned magnesia, starting from MgCl<sub>2</sub> brine and dolomite (equivalent to <35 mg/Nm<sup>3</sup>) (see Section 7.7.5)
- in the production of sodium silicate via the melting route, concentrations of 10 - 20 mg/Nm<sup>3</sup> (average ½ hourly values) using a continuous tank furnace and of 30 - 60 mg/Nm<sup>3</sup> (average ½ hourly values) using a revolving hearth furnace, are achieved (see Section 7.8.5)
- 13 kg/t 100 % SiC in the production of silicon carbide using a traditional furnace set-up (see Section 7.9.5)
- <0.8 kg/t zeolites produced and <1.5 kg/t speciality zeolites produced, both manufactured via the dry stage process (see Section 7.10.5)
- <5 – 20 mg/Nm<sup>3</sup> in the production of sodium perborate tetrahydrate and sodium perborate monohydrate (see Section 7.14.5)
- <5 – 20 mg/Nm<sup>3</sup> in the production of sodium percarbonate (see Section 7.15.5)
- <20 mg/Nm<sup>3</sup> in the main stage production process of sodium sulphite and related products (see Section 7.16.5)
- <0.05 kg/t zinc oxide produced by the direct process (see Section 7.17.5)
- in the production of zinc oxide by the indirect process (see Section 7.17.5):
  - <0.7 kg/t via the indirect electrothermal route
  - <0.25 kg/t via the indirect muffle retort route
  - <0.25 kg/t via the indirect rectification route
  - <0.05 kg/t via the indirect retort route
  - <0.17 kg/t via the indirect rotary kiln route
- <0.7 kg/t zinc oxide produced by the wet chemical process (see Section 7.17.5).

### 8.2.3.8 Carbon monoxide

Carbon monoxide emissions result from the combustion of fuels, and the emission level depends on both the process in which combustion takes place and the fuel quality. Where process conditions allow, control of the combustion conditions, e.g. by means of an advanced control system, is the most usual way to reduce the carbon monoxide emissions [6, CEFIC, 2002].

For the dry stage sections applied in the production of dead-burned magnesia starting from MgCl<sub>2</sub> brine and dolomite, CO emissions of 3.5 – 14.5 kg/t are achieved (see Section 7.7.5).

### 8.2.3.9 Carbon dioxide

In the LVIC-S industry sector, CO<sub>2</sub> emissions predominantly result from the combustion of fuels, used to supply energy in different forms required in the production processes. Therefore, the potential for increasing energy efficiency in the LVIC-S industry, on both the energy supply side and the energy demand side, is of a primary importance for reducing emissions of CO<sub>2</sub> to air in this industry. Carbon dioxide emissions are one of the key indicators of sustainable development in the EU chemical industry sector – refer to Section 1.1.1.8.



On a process side in the LVIC-S industry, carbon dioxide emissions are encountered in many analysed processes but, because of the CO<sub>2</sub> volumes involved, they are mostly characteristic to soda ash plants, where limestone and coke are used to produce process CO<sub>2</sub> gas for soda ash production – refer to Section 2.4.3. Emissions of CO<sub>2</sub> from the soda ash process are in the range of 0.2 – 0.4 tonne of 100 % CO<sub>2</sub> per tonne of soda ash produced.

Apart from the control of limestone burning conditions to minimise the CO<sub>2</sub> losses to the atmosphere, process optimisation and re-use of CO<sub>2</sub> gas from the calcination section within the process, an additional possibility to reduce CO<sub>2</sub> emissions in the soda ash industrial complex is to integrate a soda ash plant with a sodium bicarbonate plant, which is a net consumer of carbon dioxide [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [53, EIPPCB, 2004], [39, S. Leszczynski et al, 1978].

CO<sub>2</sub> achieved emission values are also reported for the production of zinc oxide (see Section 7.17.5), which are:

- <875 kg/t zinc oxide produced by the direct process
- in the production of zinc oxide by the indirect process:
  - <130 kg/t via the indirect electrothermal route
  - <450 kg/t via the indirect muffle retort route
  - <950 kg/t via the indirect rectification route
  - <420 kg/t via the indirect retort route
  - <330 kg/t via the indirect rotary kiln route.

It should be also noted, that many CO<sub>2</sub> emissions covered in this document are under the scope of national and EU carbon dioxide emission trading programmes – refer to Article 9 of the IPPC Directive.

#### 8.2.4 Measures to reduce or prevent releases into air

Significant air pollution results from energy generation in power plants and from LVIC-S production plants. Emissions from power plants usually consist of typical air pollutants SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, dust and of the greenhouse gas CO<sub>2</sub>, which is all detailed in the BREF on Large Combustion Plants.

Air pollutants from the production plants themselves can be emitted from:

- process off-gas streams, which have to be released. According to the process used, they may include combustion gases (e.g. CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>), visible water vapour clouds, reaction gas like CO<sub>2</sub>, residual gases not totally removed by the abatement systems (e.g. acid gases, ammonia), mists and dust particulates
- solid material handling systems (e.g. air from pneumatic conveyors)
- venting of vessels and pipes (e.g. displaced air of vessels during filling up)
- incidental emissions into the atmosphere (e.g. pressure release through safety valves)
- diffuse sources (e.g. flanges, valves, etc.).

These emissions can result from normal operations, disturbances of the process, start up and shut down operations.

Many processes producing LVIC-S compounds use corrosive and/or toxic materials, and special attention has to be paid to incidental and fugitive emissions of gases contained in the vessels and pipes. Even tiny leaks should not be tolerated. The strong odour, the visible dust emissions or the aggressive character of these compounds make them readily detectable.

Action to reduce emissions of hazardous substances should be taken considering safety requirements, properties and concentration of substances, legal requirements and costs of material losses. The following issues can be particularly relevant:

- recording, rating and permanent emission control of relevant sources
- reducing the effluent flows
- a gas phase connection between the different vessels containing compatible substances if one is emptied at the same time as another one is filled up
- using a closed sampling system
- using blind flanges as far as practicable to ensure tightness (e.g. on emptying valves only used for maintenance)
- where appropriate and practicable, reduction of diffuse emissions by means of process measures (e.g. plant operation slightly below atmospheric pressure), of prevention measures (e.g. flanges replaced by welded connections, usage of seal-less pumps, and bellow valves) and of minimisation measures (e.g. high performance sealing systems like effective gaskets and flanges, valves and pumps with high integrity packing) – refer also to the LVOC BREF (illustrating the principle that the more the emissions from the stack are reduced, the more important diffuse emissions become at a given site)
- having periodic leak detection programmes and carrying out result based maintenance (e.g. valve monitoring)
- discharging off-gases into appropriate treatment units (e.g. a catalytic or thermal oxidiser for waste gas, or waste gas scrubber)
- using special dedusting systems.

The impact and effectiveness of the environmental preventive measures have to be considered and assessed, taking into account possible cross-media effects.

Generic techniques of waste water or off-gas cleaning are specified in the Common Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector BREF (CWW), while specific techniques, where relevant, are described in Chapters 2 through 7 of this document.

### **8.2.4.1 Techniques available for reducing emissions to air**

Techniques for reducing emissions to air in relation to the inorganic chemical component to be removed (dry matter, wet matter, inorganic particulates, inorganic gaseous or vaporous components, and odour), and in relation to the waste gas flowrate are listed in the BREF on the Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector (CWW).

A simplified list of techniques for reducing emissions to air in relation to the inorganic chemical component to be removed is given below in Table 8.2. Refer also to the CWW BREF.

Technique	Dry matter	Wet matter	Particulate inorganic components	Inorganic components in gas and vapour form	Odour
<b>Dust separation</b>					
Separator	x	x	x		
Cyclone	x	x	x		
Self-induced spray scrubber	x	x	x		
Dust scrubber	x	x	x		
Electrostatic precipitator	x	x	x	(x)	
<b>Dust filtration</b>					
Fabric filter	x		x		
Compact filter	x		x		
Improved compact filter	x		x		
Ceramic filter	x		x		
HEAF filter		x			
Mist filter		x			
<b>Condensation</b>					
Condenser				(x)	x
<b>Adsorption</b>					
Activated carbon				x	x
Regenerative adsorption					x
Zeolite filter	(x)	(x)	(x)		x
<b>Absorption</b>					
Scrubber	(x)	(x)	(x)	x	x
Scrubber (alkaline)	(x)	(x)	(x)	x	
Scrubber (alkaline-oxidation)	(x)	(x)	(x)		x
Scrubber (acid)	(x)	(x)	(x)	x	
<b>Biological</b>					
Biofiltration					x
Biotrickling				x	x
Bioscrubber				x	x
<b>Oxidation</b>					
Active oxygen injection					x
Thermal incinerator					x
Catalytic incinerator					x
Recuperative incinerator					x
Regenerative incinerator					x
<b>Miscellaneous</b>					
Dry lime injection				x	
Semi dry lime injection				x	
SNCR				x	
SCR				x	
NO <sub>x</sub> scrubber				x	
Membrane filtration					
x – primary application; (x) – secondary application					
Note: these techniques may not be applicable to all LVIC-S processes					

**Table 8.2: Techniques for reducing emissions of inorganic chemical components to air [13, EIPPCB, 2000]**

In turn, techniques for reducing emissions to air in relation to the waste gas flowrate are listed below in Table 8.3. Refer also to the CWW BREF.

Technique	100 (m <sup>3</sup> /h)	1000 (m <sup>3</sup> /h)	10000 (m <sup>3</sup> /h)	100000 (m <sup>3</sup> /h)
<b>Dust separation</b>				
Separator	x	x	xx	xx
Cyclone	x	xx	xx	x
Self-induced spray scrubber		x	x	
Dust scrubber		x	xx	x
Electrostatic precipitator 1-stage			x	x
Electrostatic precipitator 2-stage	xx	xx	x	
<b>Dust filtration</b>				
Fabric filter	x	x	xx	xx
Compact filter		xx	x	x
Improved compact filter		xx	x	x
Ceramic filter		xx	x	x
HEAF filter	x	xx	xx	
Mist filter		x	xx	x
<b>Condensation</b>				
Condenser	x	x	xx	x
<b>Adsorption</b>				
Activated carbon	x	xx	xx	x
Regenerative adsorption	x	xx	xx	x
Zeolite filter	x	x	x	x
<b>Absorption</b>				
Scrubber	x	x	xx	xx
Scrubber (alkaline)	x	x	xx	xx
Scrubber (alkaline-oxidation)	x	x	xx	x
Scrubber (acid)	x	x	xx	xx
<b>Biological</b>				
Biofiltration	x	xx	x	x
Biotrickling	x	x	xx	x
Bioscrubber	x	x	xx	xx
<b>Oxidation</b>				
Active oxygen injection		x	xx	x
Thermal incinerator		x	x	
Catalytic incinerator		x	x	
Recuperative incinerator		x	x	
Regenerative incinerator		x	x	
<b>Miscellaneous</b>				
Dry lime injection			x	
Semi dry lime injection			x	x
SNCR	x	x	x	x
SCR		x	xx	xx
NO <sub>x</sub> scrubber		x	xx	xx
Membrane filtration	x	x		
x application; xx most common application				
Note: these techniques may not be applicable to all LVIC-S processes				

**Table 8.3: Techniques for reducing emissions to air in relation to waste gas flowrate [13, EIPPCB, 2000]**

## 8.3 Emissions to water applicable to the LVIC-S industry

### 8.3.1 Common water pollutants met in LVIC-S processes

When comparing the lists of main water polluting substances to be taken into account if they are relevant for fixing emission limit values (ELV), the following eight pollutants emitted to water can be considered generic of the LVIC-S industry:

- chlorides
- sulphates
- phosphates
- ammonia
- fluorides
- metals and heavy metals (including Zn, Cr, and Pb and their compounds)
- inorganic substances
- suspended matters.

These pollutants stem from Annex III to the IPPC Directive [11, The Council of the EU, 1996], the list of water pollutants identified in EPER, most likely to be met in the LVIC-S industry [12, European Environment Agency, 2004] and pollutants commonly met in many LVIC-S production processes [6, CEFIC, 2002].

Apart from the above-mentioned common water pollutants met in LVIC-S processes, also (however to a lesser degree) other water polluting substances which may have an unfavourable influence on the oxygen balance or which are toxic, as well as cyanides and arsenic and its compounds can be found in some cases in the LVIC-S industry.

### 8.3.2 The sources of emissions to water in the LVIC-S industry

Table 8.4 below shows the sources of emissions to water in the LVIC-S industry.

It is to be read in conjunction with the process descriptions given in Sections 2 of the Chapters 2 through to 7 of this document [6, CEFIC, 2002].

Table 8.4 is far from describing all the processes used on an industrial scale to produce the compounds covered by this document, but gives an additional insight to the production of an LVIC-S in question.

Waste water volume denotes the total volume of the aqueous emissions leaving the production unit and released after treatment. However, the cooling water circuit bleed, the rainwater and the emissions from the shared utilities producers are not included.

Due to the variety of situations, it is often not possible to give even rough figures for the volume of waste water. Expert judgement has been used to supply qualitative information in the form of an index with three ranges where 'Small', 'Medium' and 'Large' mean  $<0.3$ ,  $>0.3$  and  $<3$ , and  $>3$  m<sup>3</sup>/tonne end-product respectively.

The probable presence of a given pollutant is denoted by 'R' (for relevant).

Table 8.4 illustrates potential emissions from the LVIC-S industry to water.

Substance	Process	Waste water volume m <sup>3</sup> /t	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sup>4+</sup>	F <sup>-</sup>	Susp. Mat.	Other
Aluminium fluoride	From hydrogen fluoride, Chapter 7	Small				R	R	
Aluminium fluoride	From fluosilicic acid, Chapter 7	Large				R	R	
Carbon black	See Chapter 4 on carbon black	Small						
Lead oxides	Direct lead oxidation, Chapter 7	Small						
Magnesium oxide	From hydroxide or chloride, Chapter 7	Small	R				R	
Phosphate (feed)	From rock, purified acid, Chapter 7	Medium/ Large	R		R	R	R	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Silica (amorphous synthetic)	Chapter 5 on SA silica	Large		R			R	
Silicon carbide	Reaction of sand and coal, Chapter 7	Small					R	
Sodium bicarbonate	Chapter 2 on soda ash	Medium	R					Na <sup>+</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>=</sup>
Sodium carbonate	Chapter 2 on soda ash	Large	R	R	R		R	Ca <sup>++</sup> , Na <sup>+</sup> H. metals
Sodium chlorate	Sodium chloride electrolysis, Chapter 7	Small	R					ClO <sup>-</sup> , ClO <sup>3-</sup> , Cr <sup>6+</sup>
Sodium perborates	From boron ores, Chapter 7	Medium/ Large					R	Boron, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Sodium percarbonate	Crystallisation or spraying process, Chapter 7	Medium/ Large						H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , Na <sup>+</sup>
STPP	Reaction and calcinations, Ch. 6	Small				R	R	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Sodium silicates	Waterglass process, Chapter 7	Small					R	
Zeolites	See Chapter 7	Large					R	
Titanium dioxide	See Chapter 3 on TiO <sub>2</sub>	Large	R	R			R	Fe, H. metals
Zinc oxide	From secondary/ primary zinc, Ch. 7	Small					R	

<sup>(1)</sup> STPP – Sodium tripolyphosphate (Na<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>);

**Table 8.4: The sources of emissions to water in the LVIC-S industry**  
Based on [6, CEFIC, 2002], [85, EIPPCB, 2004-2005]

### 8.3.3 Abatement of generic pollutants emitted to water

Unless other indications are given in Chapters 2 through to 7 of this document (refer also to the CWW BREF), the following common techniques for the abatement of pollutants emitted to water are to be considered appropriate for the LVIC-S industry [6, CEFIC, 2002], [69, Environment Agency, 1999], [70, Environment Agency, 1999], [13, EIPPCB, 2000], [100, Environment Agency, 2004].

In this context, it is necessary to further emphasise the limitations of using generic concentration based emissions as an indication of what any particular BAT can achieve. Major limitations have been listed in Section 8.2.3 above and, as most of them also apply to the abatement of generic pollutants emitted to water, it would be unreasonable to repeat them here. It should be added, however, that abatement techniques designed to reduce emissions to air may have certain implications on the volume, concentration and physico-chemical characteristics of the aqueous effluent.

### 8.3.3.1 Chlorides

Inorganic chlorides contained in a waste water stream are generally not abated, but released into the environment [6, CEFIC, 2002]. However, this is strongly dependent on the receiving environment and the compound emitted [85, EIPPCB, 2004-2005].

### 8.3.3.2 Sulphates

When emitting sulphates into the aqueous environment is not possible due to local considerations, part of the sulphates can be removed by, e.g. precipitation with lime (or limestone to form gypsum which can be sold as a co-product).

An excess of lime allows a reduction in the release of sulphates, but this obviously leads to an increased usage of lime [6, CEFIC, 2002].

### 8.3.3.3 Phosphates

Soluble phosphates can be removed in the form of insoluble calcium/iron phosphates by means of precipitation (e.g. with lime or  $\text{FeCl}_3$ ), similarly as is the case of dephosphating water in municipal waste water treatment systems [85, EIPPCB, 2004-2005].

### 8.3.3.4 Ammonia

When large amounts of ammonia are at stake, this can be recovered by steam stripping under controlled pH conditions [6, CEFIC, 2002].

### 8.3.3.5 Fluorides

Soluble fluorides can be removed under the form of insoluble calcium fluoride by means of precipitation with, e.g. lime [6, CEFIC, 2002].

### 8.3.3.6 Metals and heavy metals

Metals are usual contaminants of the LVIC-S feedstock (e.g. ores) and they end up with the product, as solid waste, or dissolved in waste water streams. In this latter case, and when it is necessary to avoid rejecting them into the water body, the conventional process consists of precipitating and separating insoluble metal hydroxides, sulphides or phosphates.

The metal release depends on many factors, such as the metal itself; the nature of the precipitating agent and the presence of other metals or organics. Also an excess of reactant allows the reduction in the release of metal, but this then leads to an increased release of the reactant itself [6, CEFIC, 2002].

### 8.3.3.7 Inorganic substances

Abatement techniques are, in most cases, typical for each individual LVIC-S process, and have been described in Chapters 2 through to 7 of this document.

### 8.3.3.8 Suspended matters

Suspended matters are of a major concern in the production of LVIC-S. There are many ways, used individually or in combination, to eliminate suspended matters from waste water streams: flocculation, natural or mechanical-aided decantation, air-flotation, filtration, etc. are the most widely used techniques [6, CEFIC, 2002].

### 8.3.4 Measures available to control water pollutants

#### 8.3.4.1 Measures to reduce or prevent releases into water

Waste water mainly comes from:

- process water
- cleansing procedures
- cooling systems (see the BREF on Industrial Cooling Systems).

It is usually collected in separate sewerage systems where waste water and unpolluted rainwater are drained off separately, without diluting effects, into waste water treatment plants. Depending on the site and the nature of the pollutants, a waste water treatment system may be a central system for several units or a dedicated system for the given plant, or a combination of both.

Some characteristics of a waste water treatment system:

- a common treatment can offer the advantage of smoothing flows, equalising pH, mitigating temperature and reducing treatment cost by the economy of scale effect
- the drawback of a common treatment system could be increased volume that needs to be treated, when a specific pollutant – typically for LVIC-S a low solubility inorganic substance – is present in only certain flows, and to dilute certain pollutants to concentrations close to, or below, their detection limits, which creates problems for efficiency monitoring
- in the case of the LVIC-S industry, common waste water treatment systems are less popular than for other processes like production of organic chemicals (see the CWW and LVOC BREFs).

There are different reduction techniques to avoid waste water emissions:

- water-saving techniques, e. g. countercurrent processes
- multiple use and closed cooling water cycles, e.g. water circulation for washing and cleaning
- indirect condensers instead of mix condensers, e.g. based on steam jet vacuum pumps
- water-free techniques for vacuum generation and for waste gas cleaning, e.g. product as a sealing liquid in vacuum pumps, and replacement of a scrubber by a dust filter
- retaining or reclaiming substances by refining the mother liquor and optimising processes
- use of pure raw materials and auxiliary materials.

In the evaluation of measures to minimise waste water emissions, the environmental cross-media effects of each reduction measure are to be considered.

Generic techniques for the purification of polluted waste water are described in the CWW BREF, while specific techniques, where relevant, are described in this section and in Chapters 2 through to 7 of this document.



### 8.3.4.2 Minimisation of waste water discharges

Waste water can arise from the process, from storm-water, from cooling water, from accidental releases of raw materials, products of waste materials, and from fire fighting.

Aqueous wastes generated from processes in this sector may contain a wide range of species such as chlorides, fluorides, sulphates, sulphides, other inorganic and dissolved heavy-metal compounds, including sulphates and fluorides as well as suspended solids.

The characteristics of releases to water from a chemical plant largely depend upon the type of process involved, the standards of housekeeping, the degree of recycling achieved, and whether or not potential releases to air are transferred into an aqueous medium, e.g. by gas scrubbing.

Streamlined with the provisions of Directive Annex IV, the following techniques should be considered for reducing or preventing the discharges of waste water [69, Environment Agency, 1999]:

- minimise the presence of water in the process including water used in product purification and equipment cleaning
- use dry techniques where appropriate to abate particulate and gaseous exhaust streams
- seek to minimise water consumption in rinsing processes by reducing process drag-out and using appropriate techniques to maximise water conservation and re-use
- recycle or re-use waters back to the processes or to secondary uses such as for cleaning equipment where possible
- where possible, rinse-water consumption should be metered
- where possible, intermittent discharges or extreme variations in flow, concentration or other characteristics should be balanced before treatment
- employ indirect-contact heat exchange devices
- segregate process water, rainwater and indirect cooling water streams to reduce the hydraulic loading to waste water treatment equipment or sewers
- develop spill contingency procedures to minimise the risk of accidental releases of raw materials, products and waste materials and to control such spillages to prevent their entry into water
- eliminate equipment cleaning between batches of the same product unless essential. Where this not possible, such as at weekend shutdown, a reduced level of cleaning should be considered
- use dry cleaning methods wherever practicable for solids. Vacuum extraction reduces the loss of product to water and, in many cases, allows the recovery of these products. In some cases, dry pre-cleaning is an option as well.
- wipe down equipment that is accessible rather than washing and rinsing it.

Treatment chemicals, such as corrosion inhibitors, coagulants, flocculants, descaling agents, NaOH and biocides, should be chosen so that they minimise substances prescribed for water.

### 8.3.4.3 Water collection

#### 8.3.4.3.1 Process waters

Process waters are those obtained as a result of the processes carried out in the chemical works and arise from specific plant items. Examples include process filtrates, distillation condensates, liquors from wet dust-arrestment devices, vacuum pump sealing fluids and wash down/drainage from process, handling and storage areas.

The quantity and nature of contamination will be largely site-specific but for the LVIC-S industry can generally be categorised as follows:

- waste water streams contaminated with inorganic chemical salts (chlorides, fluorides, sulphates, etc)
- acidic and alkaline waste water streams
- waste water streams contaminated with heavy metals.

### 8.3.4.3.2 Site drainage waters

These are essentially rainwater running off hard surfaced plant areas and roofs or collected by purpose-designed drains. Site drainage should be designed such that spillages of chemicals, etc, should be routed to the effluent system with provisions to contain surges and storm-water flows. The collection system should also take account of the additional firewater flows, or fire-fighting foams. Emergency storage lagoons may be needed to prevent contaminated firewater reaching controlled waters.

### 8.3.4.3.3 Cooling waters

Discharges from once-through cooling water systems or other similar sources must not be used to achieve, by dilution, BAT associated emissions for substances prescribed for water being discharged from treatment plants. Refer also to the BREF on Cooling Systems (CV).

### 8.3.4.4 Treatment systems

Treatment methods should be applied as appropriate. Generally the larger the site effluent volume, the more complex the treatment system. Smaller sites (less than 40 m<sup>3</sup>/day effluent) are liable to carry out basic treatment before discharging the effluent to a sewerage system. Generic performance data will be found in the horizontal CWW BREF.

#### 8.3.4.4.1 In plant treatment

The following are applied:

- for sulphides and cyanides – combination of air or wet oxidation, ion exchange, stripping and granular activated carbon
- for heavy metals – combination of oxidation/reduction, precipitation, filtration, ion exchange, reverse osmosis and electromechanical techniques
- for organics – combination of wet oxidation, ion exchange, reverse osmosis and electrodialysis.

#### 8.3.4.4.2 Primary treatment

Primary treatment prepares the waste waters for further treatment. Large solids are removed by screening, and grit is allowed to settle. The following methods and techniques are available:

##### Stripping

Steam stripping techniques are used to remove volatile components dissolved in aqueous effluent streams. Very often gaseous effluent streams requiring further treatment can be formed.

##### Neutralisation

If possible, the first step of neutralisation should be to merge the acidic and alkaline waste water streams, in order to avoid additional salt load.

Effluents should be dosed with an appropriate acid or alkali to achieve a neutral solution. As dosing systems cannot cope with effluents of extreme pH, an intermediate facility capable of storing strongly acidic or alkaline effluents should be installed with automatic control.

### **Oxidation**

Oxidation of contaminants can be achieved by the addition of a variety of reagents. For example, ozone, hydrogen peroxide, and sodium hypochlorite can be used. Other schemes involve pure oxygen, and proprietary catalyst systems.

### **Solids removal**

The removal of particulate matter from effluents can be hindered by flow fluctuations. The removal of finely divided suspended solids can be enhanced by the addition of chemical coagulants/flocculants. These substances can also aid the removal of emulsions and grease. Techniques for the removal of solids include: settlement, flotation, precipitation, dewatering and filtration.

#### **8.3.4.4.3 Secondary/tertiary systems**

The following methods and techniques are available:

##### **Activated carbon adsorption**

Activated carbon columns can be used for the removal of low concentrations of metal species and to polish a final effluent to provide recyclable water. In order to avoid reduced capacity after regeneration, the carbon should be acid-washed prior to re-use. TOC (total organic carbon) can often be reduced by up to 99 % [69, Environment Agency, 1999].

##### **Ion exchange resins**

Ion exchange can be employed for the removal of undesirable anions and cations from waste water. Cations are exchanged for hydrogen or sodium, and anions for hydroxyl ions. Removal of the fine particles containing metal prior to ion exchange may be necessary. Ion exchange can remove cyanide and sulphide from the effluent; however, it does not destroy the cyanide and a subsequent treatment of the regeneration solutions would be required.

##### **Membrane processes**

Membrane processes include: ultrafiltration, reverse osmosis, and membrane filtration. These systems concentrate solutions by selective filtration and usually produce a purified filtrate stream and a concentrate stream. These types of processes can be used either to clean up the waste water for re-use, or to recover material for recycling.

##### **Biological treatment**

In specific conditions, biological treatment can be used to remove the compounds of nitrogen, phosphorus and sulphur from waste waters (refer to the BREF on CWW). Treatment by microbial activity requires detailed consideration of the nature of the waste in order to design an appropriate biological treatment system. Potential problems of process inhibition due to the presence of toxins need to be identified by treatability tests. Biological systems may be aerobic or anaerobic. Typical types include: trickle filter beds (biological filtration); rotating biological contactors; fluidised-bed systems; activated sludge; deep shaft and polishing filters.

##### **Electromechanical techniques**

Metals can be extracted from aqueous streams by sacrificial exchange. This process would result in the release of another metal into the aqueous stream.

## 8.4 Solid wastes applicable to the LVIC-S industry

### 8.4.1 Soil pollutants

Soil pollution can come from:

- leakage (liquid or solid)
- overfilling of fixed or mobile tanks
- equipment opening (for maintenance, control, etc.)
- disconnecting mobile tanks
- dust emissions
- abnormal operations (e.g. start up and shut down)
- uncontrolled landfill of waste products.

Due to their intrinsic characteristics, LVIC-S compounds are potentially less soil-damaging than compounds such as organic chemicals. Nevertheless, provisions have to be taken to avoid soil pollution, considering toxic and eco-toxic properties of the emitted substances, the legal requirements and the cost of different pollution prevention measures.

Examples of different pollution prevention measures are:

- tight soil protection and bounding systems
- leak detection systems
- overfilling detection and source control systems
- evaluation on the risks of leakages
- watertight plant or tank tubs
- collecting facilities for liquids and/or solids
- layout of pipes on racks preferably to buried pipes
- minimisation of the number of flanges per pipe or piece of equipment
- correct labelling of the pipes
- organisational measures (e.g. training of the staff).

Depending on the environmental impact, suitable measures to minimise soil pollution should be selected after cost-benefit considerations have been looked into – see also the BREF on Emissions from Storage (ESB).

### 8.4.2 Measures to reduce or prevent releases of waste

The aim should be to prevent the creation of waste, especially hazardous wastes, and to re-use, recycle or sell any by-products generated in a process as a raw material for another process. Total, or at least partial re-use of unwanted by-products, whose presence or formation cannot be avoided, is often a key issue, as this allows a reduction in the amount of waste to dispose of. The feasibility of by-product re-use processes, the market situation, the plant location and other technical possibilities to dispose of the excess of by-product have to be thoroughly assessed prior to a decision.

Positive examples are: the recovery of fluorine from the phosphate rock reactions, and its further re-use to produce aluminium fluoride, and re-use of the calcium sulphate from the production of titanium dioxide to manufacture plasterboards.

Conversely, some LVIC-S processes use feedstock which are by-products of other processes. Examples are the production of zinc derivatives from metal scraps, of aluminium salts from pickling solutions, and of iron oxides from copperas which is a by-product from the titanium dioxide manufacturing process by the sulphate route.

Where waste generation is unavoidable, where possible releases should be rendered harmless and/or minimised by paying attention to the quality and composition of raw materials, process routes and operating conditions.

The key pollutants likely to be present in wastes can be identified from the knowledge of the chemical reaction, feedstock impurities, construction materials, corrosion and/or erosion mechanisms, and validated by the appropriate analytical techniques. The presence of substances created by abnormal operation should be identified, as process abnormalities can carry through substances into the solid waste that are not normally present.

Whether recycling is possible depends on site-specific factors such as the particular fuels and raw materials used, manufactured products, technological methods and the capacities of facilities.

### 8.4.3 Waste control in the LVIC-S industry

Solid wastes may be a very important environmental issue for some LVIC-S processes, and those mentioned here are only the production of soda ash by Solvay process (refer to Chapter 2) and the production of titanium dioxide by the sulphate route (refer to Chapter 3). For a more detailed description and examples pertaining to the LVIC-S industry, refer also to Section 1.3.6, and to Section 8.4.2.

The most characteristic for the LVIC-S industry are wastes from such processes as:

- soda ash waste streams ( $\text{CaCl}_2$  and other salts) – refer to Chapter 2
- $\text{TiO}_2$  waste streams from the sulphate process route ( $\text{CaSO}_4$ ) – refer to Chapter 3
- waste containing phosphate – refer to Chapter 6
- waste streams from various inorganic salts and compounds – refer to Chapter 7
- waste containing halogen (chlorides and fluorides) – refer to Chapter 7.

These wastes mainly contain inert material from the feedstock (e.g. calcium ions from limestone and chloride ions from salt brine in soda ash production), impurities from the feedstock (e.g. titanium or chromium ores), insoluble precipitated salts, wastes generated during the neutralisation of process streams (e.g. neutralisation of spent sulphuric acid in the production of titanium dioxide by sulphate process route), losses of solids during handling, etc.

Waste control procedures need to be established and agreed on a case by case basis with reference to best practice. Waste should be recovered and recycled, unless it is technically or economically not practicable to do so. On a generic level, where waste must be disposed of, the operator should carry out a detailed assessment identifying the best environmental options for waste disposal. In the case, when the re-use of a solid waste is not feasible, it is either disposed of on ground, landfilled, or dispersed into a river or into the sea [6, CEFIC, 2002].

## 8.5 Other environmental issues of concern

### 8.5.1 Vibration

The following primary and secondary measures should be considered to reduce vibrations:

- prevention by selection of low vibration constructions (e.g. steadily running machines instead of pulsating machines; screw instead of reciprocating compressors)
- anti-vibration mounting (e.g. pump basements on rubber foundation)
- disconnection of vibration sources and surroundings (e.g. compensators and separate foundations between reciprocating compressors and connected pipes)
- distance from housing areas.

### 8.5.2 Noise emissions

The following techniques should be considered to reduce noise emissions:

- noise prevention by suitable construction (e.g. prevention of resonant vibration)
- sound absorbers (e.g. for safety valves, combustion machines)
- noise control booth/encapsulation of the noise sources (e.g. compactors, compressors and other machines)
- noise reducing layout of buildings
- when other measures are not sufficient, consider noise protection facilities and/or distance (e.g. noise absorption of open-air plants, etc.).

### 8.5.3 Heat emissions

The following techniques should be considered to use most of the available heat energy and to minimise the heat output into the environment:

- minimisation of heat loss by insulation
- heat integration in the installation and at site level
- use of energy from exothermic reactions, which is economic only if the energy level is high enough and energy consumers are locally available.

Low level energy, which cannot be used, will be transferred into the environment by applying air cooling or water cooling systems. Refer also to Section 8.8.3.1 on Pinch Technology.

## 8.6 Start-up, shut-down and abnormal operating conditions

### 8.6.1 Start-up and shut-down

The start-up and shut-down of plants often leads to higher emission rates and higher consumption levels. This should be considered in the design of the plants and the environmental protection systems. Start-ups and shut-downs should be part of the staff training and should be described in Operation Procedures. To reduce the number of start-up and shut-down operations, the production planning should be optimised and the staff involved in the planning should be aware of their environmental impact.

### 8.6.2 Abnormal operating conditions

Abnormal operating conditions are conditions that are not planned to happen. Examples are:

- loss of energy supply
- activation of safety valves as a consequence of high pressure
- disturbances in production plants or environmental protection systems
- incorrect operation.

To maintain process safety under abnormal operating conditions, it is useful and necessary to have each unit of the process analysed. This analysis can be an investigation on physico-chemical conditions that could occur in the process without having countermeasures installed, e.g. high pressure caused by a running pump against a closed valve, high temperature by energy input into the medium by running a compressor against a closed valve for a certain time.

If the result of the investigation is that critical ranges can be reached in some units of the installation, safety procedures are to be provided in every detected case. These procedures can – depending on local conditions – consist of technical measures, e.g. safety valves, or management procedures, e.g. shut down procedures. These investigations and procedures are part of the safety report (according to the SEVESO II Directive) which has to be established for installations in which large amounts of dangerous substances are being handled.

The systems available to reduce the environmental impact of abnormal operating conditions include:

- as far as feasible, safety valves on hazardous fluids should be connected to adapted effluent treatments such as flares, knock out vessels, scrubbers
- waste water pipes should be connected to emergency basins to protect the waste water treatment plant from too high amounts of toxic substances
- production units holding dangerous substances should be equipped with containment systems.

The staff should be trained for these situations and should be aware of their environmental implications. Learning by experience is also a key element of process safety: any incident should be documented and analysed to avoid reoccurrence.

In the case of abnormal operating conditions, safety of the process should not be compromised to reduce the environmental impact. In the case of any doubt, accident prevention should have a higher priority compared to the control of emissions to the environment.

## 8.7 Improvement of environmental performance

The overall environmental performance of the processes should be monitored and the results should be considered on a regular basis. This can be done as part of a management system, refer to Sections 8.8 and 8.9 below.

The first step is a compilation of the relevant data, taking into account, for example:

- consumption of raw material and energy
- regeneration and dissipation of by-products and energy
- emissions to air and to water
- amount of waste.

To get this information, the processes have to be monitored and a sufficient amount of data have to be made available. Additionally, the production rates should be considered to derive specific consumption and emission factors. The second step should be an analysis of the data to find out the most important environmental effects, e.g. by performing a PARETO analysis (the Pareto Principle states that only a ‘vital few’ factors are responsible for producing most of the problems).

Therefore, the data for all the processes on site should be available in a computer database, preferably covering several years to show the most characteristic trends. As part of a management system, an environmental controlling system could be introduced covering the tasks of data gathering, analysis and co-ordination between several units.

On integrated sites, the optimisation will automatically focus on the total site and not on distinct processes. This enables co-ordination between several units, e.g. with regard to waste water reduction in a LVIC-S industrial complex.

Environment reporting systems (e.g. as defined in the Responsible Care Initiative) is also to be considered as a useful communication tool of the environmental management system.

## 8.8 Measures for reducing the environmental impact of the LVIC-S industry

Apart from the information on EMS included in Section 8.9 and the list of GEP for the LVIC-S industry included in Annex 3 (see Section 11.3), this section gives more specific information about techniques for reducing environmental impact of the chemical industry, which to a large extent are applicable to processes used in the LVIC-S industry across the EU-25 [6, CEFIC, 2002].

Streamlined with the BAT definition, the techniques described cover the whole range of planning, designing, building, operating, and decommissioning of plants, as well as techniques for start-up, shut-down procedures and incident prevention measures.

If alternative processes or product qualities are applicable, an investigation should be made to give information about the difference of environmental effects (product substitution). As a principle (refer to the provisions of Annex IV to the IPPC Directive), processes with lower risks to the environment and using less hazardous substances are preferred, provided that the cost benefit analysis leads to a favourable conclusion. Care must be taken, however, that the environmental benefits of the new process are not only based on the change of location of a highly polluting process step, as the favourable conclusions of the cost benefit analysis would not then be sustainable. Examples include [6, CEFIC, 2002]:

- some of the LVIC-S products are manufactured starting from ores, the purity of which may greatly differ depending on the nature of the ore, the location of the mine, the quality of the pretreatments carried out at the mine location, etc. Therefore, the performance of a given plant with regard to its consumption and release figures may look very poor compared to another unit, when for any reason the said plant includes a feedstock pretreatment, which is usually part of the mining activity. The performance of examined plants have thus to be compared on an integrated basis to include external releases
- some LVIC-S processes give rise to large quantities of solid residual materials. A typical case of this is residual calcium sulphate from the production of titanium dioxide. Though, in many cases, this can be re-used (e.g. for the manufacture of plasterboards) this is only possible in some locations, and in several others total or partial re-use of the by-product may be difficult for many reasons, such as: distance to re-use, quality, competition with existing sources, compatibility of volumes with market requirements, costs, etc. Also there is often an issue of security of the continuation of the main process: it may not make business sense to be entirely dependent on a volatile market of a low-cost co-product, unless a long term strategy towards re-using the by-product is not confirmed first in practice. Dumping into a river or a sea, or landfilling is often the only practical way to eliminate the residual material, and has to be taken into consideration
- similarly some LVIC-S processes release large quantities of salts dissolved in water. A typical case of this is residual calcium chloride solutions from the production of soda ash. Given the limited market, only part of the  $\text{CaCl}_2$  can be re-used in favourable conditions.

### 8.8.1 Management techniques to implement integrated environmental protection

Effective management is central to environmental performance and is an important component of the BAT. It requires an actual commitment to establishing objectives, setting targets, measurement and revision according to results. This systematic approach may be aided by the achievement of independently certified management standards such as ISO 14001 and EMAS.

The following sections provide information on the main types of management techniques, which can be applied at all management levels. The basis for decisions are concrete criteria of economic and environmental performance.



### 8.8.1.1 Senior management commitment

The commitment of companies, which signed up to the 'Responsible Care' initiative, provides a good framework for the implementation of management techniques. The key aspects of this initiative, which companies should be committed to through their senior management, and which they should be able to demonstrate they are applying, are:

- that all health, safety and environmental impacts of activities, products and processes have been identified and considered
- that there is a commitment to conform with statutory regulations as a minimum, and to work with authorities to develop and implement other measures where needed
- that employees and contractors are aware of the commitment made by the company and are involved in its delivery
- that there is an open dialogue both inside and outside the organisation.

A company might not be a formal signatory to the initiative, but could still be expected to be aspiring to its principles, particularly if the company regularly publishes its HSE reports.

### 8.8.1.2 Organisation and responsibility

There should be a clear structure for managing environmental issues in general and ensuring compliance with the IPPC authorisation in particular. This should be fully integrated with wider company and site decision-making systems addressed to the process operators. Many sites have a management committee, and it would be expected that the environmental issues are on its agenda and are discussed at regular intervals.

There should be a clear contact point at company level for IPPC authorisation. This should be seen as clarifying the interface between authorities and the process operator. However, it should not reduce the responsibilities of other members of the staff for ensuring compliance with the IPPC authorisation.

The environmental performance of the process is also dependent on the attention and awareness of the staff of a process operator. The staff should be aware of this and its role in keeping the high environmental performance of the company made clear. The company should reinforce the message that environmental protection is a key issue for the company. One way to do this is to have environmental performance as a part of the annual personal performance assessments.

Responsibility for the planning and execution of the maintenance of process equipment should be clear. Where applicable, the planning and scheduling of batches should be taken into account in order to minimise the generation of waste.

The overall environmental performance of the process should be monitored and the results should be considered on a regular basis and form part of the management assessment process. Environmental Performance Indicators (EPIs) could be used for this purpose. A commitment to continual environmental improvement as required by the management standards (ISO 14001, EMAS) is of obvious relevance here.

A contingency plan should be in place which identifies the potential types of incident that could occur and provides clear guidance on how they will be managed and who is responsible. In some circumstances, this information will need to be notified to the authorities as a condition of the process of authorisation and these must be clearly defined. Procedures should be in place to identify, respond to and learn from all complaints and incidents.

### **8.8.1.3 Maintenance**

Where appropriate, a programme of preventive maintenance, coupled with diagnostic testing if helpful, should be in place and recorded. All staff should be aware of the role they can play by maintaining vigilance, for example, in relation to process upsets and leaks, and appropriate procedures should be in place to encourage staff involvement. A procedure should be in place to authorise modifications and to undertake checks after modifications, before process start up.

### **8.8.1.4 Process control**

The operator should be able to demonstrate that the process is being adequately controlled, and in many cases, this will involve the use of a computer-based system with abilities to ensure control in emergency situations. As noted above, there should be production records and a procedure in place to ensure that they are subject to periodic review.

### **8.8.1.5 Waste minimisation**

Waste minimisation should be evaluated periodically according to a defined programme. The active participation of staff should be encouraged in these initiatives.

### **8.8.1.6 Design**

The environmental implications of a new process or product should be considered at the earliest stages of the project and should continue to be reviewed at regular intervals thereafter. This is the most cost-effective way of introducing improvements in overall environmental performance. When significant process decisions affecting the environmental performances of the unit are taken, there should be evidence that alternative process options were considered and assessed and it should be possible to maintain an audit trail of the design and decision making process.

### **8.8.1.7 Training**

All staff should be aware of the regulatory and statutory implications of the authorisation for the process and their work activities. Training should be given to all staff involved in process operation and this should include the environmental implications of their work and the procedures for dealing with incidents. There should be records of the training being delivered to staff.

### **8.8.1.8 Finance and accounting**

There should be a good understanding in each LVIC-S company of the costs associated with waste generation within the process. This can be achieved by having accounting practices in place which ensure that waste disposal and other significant environmental costs are attributed to the processes involved. The process operator should be able to demonstrate that adequate resources are being committed to keep the process operating in compliance with the environmental authorisation.

## 8.8.2 Careful use of resources

### 8.8.2.1 Raw materials

Expenditures of raw materials usually are the most costly share of producing large volume inorganic chemicals – solids and others.

The consequence of this is that yield maximisation by applying effective processes and well designed reactors are, in most cases, strategic targets. At the same time, emissions to air and water and the generation of avoidable wastes are minimised, because losses of material in consecutive or secondary reactions are suppressed. On the other hand yield improvement towards technically achievable limits may, in some cases, lead to higher specific energy consumption and emissions from energy generation, this translating to additional production costs.

Thus, besides the integrated view on the environmental and economic effects of a plant itself, other aspects have to be taken into consideration, such as:

- safety parameters may oblige the process to be operated in less efficient conditions
- co-products or secondary products which unavoidably arise in some processes can be:
  - recycled within the process
  - used as feedstock in other production units on site
  - sold after or without further treatment (variability of the market for co-products and the potential effect on the security of the main production process should be taken into account here).

Only the remaining residues have to be treated as effluent or disposed of as solid waste.

### 8.8.2.2 Handling valuable products on integrated sites or in a single installation

Particularly at larger, complex sites with interconnected plants and piping systems (integrated chemical complexes within the LVIC-S industry), it may be sensible to allow the formation of by-products if these can be used economically in other installations at the same site. Smaller sites with single installations should be optimised referring to closed recycling loops.

Because of the share of the raw material and product flow via piping systems between different installations at larger sites of integrated chemical complexes, risks of transportation, filling and unloading procedures are avoided, as are the emissions from these procedures.

### 8.8.2.3 Relation between costs and location

When designing new installations, the results of an evaluation on performance indicators (cost benefit analysis) are decisive for finding out the optimal operating conditions of the new plant. For that reason an investigation on available techniques and required expenditure has to be made. Additionally, running costs of feedstock, energy, products, residues, etc. are estimated as well as the development of the future market. The amount of feedstock and the treatment of residues have cost increasing influence. As a consequence of economic optimisation, the effective handling and processing of the feedstock lead to increased environmental performance.

Subsidies, taxes or other expense, e.g. transport charges influence the decision of selecting the plant location. Limitation of investment resources results from restrictions of available financial resources and from risk assessments (estimated development of the market, political and currency risks, etc.).

### 8.8.2.4 Process agents and auxiliary products

Process agents and auxiliary inputs are needed for certain process steps in the reaction or recovery units. Some of them are used in closed circulation loops (e.g. a heat transfer medium circuit). Others serve as: additives, stabilisers, binding agents for picking up liquid products after small leakages or maintenance works, etc.

Prior to their selection and use considered should be their chemical and physical properties, especially dangerous effects on man and the environment. Suitable process agents and auxiliary products with lower toxic or eco-toxic potential should be preferred after cost-benefit analysis considerations. Requirements of waste recovery or waste disposal should also be considered.

### 8.8.3 Energy and utilities

LVIC-S plants are often located at integrated sites. In most cases, on these industrial sites, power plants with a high overall efficiency of 70 to 90 % are available because of the power and heat integration in CHP systems [86, The Council of the EU, 2004]. Compared to this, the overall efficiency of conventional power stations (without CHP systems), which provide power for the public, reaches only 35 to 40 % [6, CEFIC, 2002].

Alongside the generation of heat and power at the production site by a power plant, energy can be recovered from certain plants producing LVIC-S and can be used in other plants on the site. To make it possible, it is necessary to provide networks of several piping systems for different energy streams. Examples are:

- steam piping for different pressure/temperature levels
- condensate piping for different pressure/temperature levels
- piping systems for warm water
- piping systems for waste gas with a calorific value.

A systematic data recording and interpretation of all energy flows – generation and consumption – need to be applied for decisive steering regarding the use of energy and the generation of energy in the power plants. A method for data assessment is, for example, ‘pinch method’ (see Section 8.8.3.1 below and refer to the CWW BREF).

If the energy management and distribution is successful, the maximum amount of generated energy can be used and minimum of energy has to be generated in the power plants. As a consequence, the emissions from the generation of energy in the power plants will be minimised. The initial precondition for applying the described energy-saving system, is the installation of expensive automatic control technology. Investigations on costs and environmental effects should be made.

As far as technically possible and economically sensible, energy generated in the process plants should be used by direct or indirect methods, e.g. direct steam input, heat transfer or expansion turbine for supplementation of an electric motor. The optimisation of energy consumption in the process units should be supported by automatic control technology and process computers and should be supervised by the operator staff.

Besides the energy networks, further piping systems are usually provided, which supply all the installations at the site with, e.g. compressed air; compressed nitrogen; and cooling water (see the BREF on the Industrial Cooling Systems). Producing and conveying these fluids also requires energy, and therefore optimising their production/distribution/recovery is economically and environmentally sensible. Considerations similar to energy optimisation are justified.

### 8.8.3.1 Pinch Technology

Pinch Technology is a widespread and well known tool used to optimise production processes, to save energy and water consumption, and to decrease the impact of waste discharges.

Pinch Technology is one of the available methodologies for optimising the usage of consumables in processes and on sites by introducing process integration techniques. It was primarily used as an energy saving tool to improve thermal efficiency in the chemical and processing industries.

Recently this method has been transferred to water and waste water minimisation. Its concept is to define and find water saving potentials, and to minimise waste water discharges by process modifications.

Regarding the LVIC-S industry, there are many constraints which can make the application of Pinch Technology difficult, e.g.

- the availability of computer based heat and mass balance of the plant is a prerequisite. Such simulation models are not always available. One of the reasons is the difficulty to simulate processes including ionic reactions and solids
- crossing streams containing solids is under many constraints.

A preliminary analysis of the usefulness and practicability of pinch technology should be made.

## 8.9 Environmental management tools

### Description

The best environmental performance is usually achieved by the installation of the best technology and its operation in the most effective and efficient manner. This is recognised by the IPPC Directive definition of ‘techniques’ as *‘both the technology used and the way in which the installation is designed, built, maintained, operated and decommissioned’*.

For IPPC installations an Environmental Management System (EMS) is a tool that operators can use to address these design, construction, maintenance, operation and decommissioning issues in a systematic, demonstrable way. An EMS includes the organisational structure, responsibilities, practices, procedures, processes and resources for developing, implementing, maintaining, reviewing and monitoring the environmental policy. Environmental Management Systems are most effective and efficient where they form an inherent part of the overall management and operation of an installation.

Within the European Union, many organisations have decided on a voluntary basis to implement environmental management systems based on EN ISO 14001:1996 or the EU Eco-management and audit scheme EMAS. EMAS includes the management system requirements of EN ISO 14001, but places additional emphasis on legal compliance, environmental performance and employee involvement; it also requires external verification of the management system and validation of a public environmental statement (in EN ISO 14001 self-declaration is an alternative to external verification). There are also many organisations that have decided to put in place non-standardised EMSs.

While both standardised systems (EN ISO 14001:1996 and EMAS) and non-standardised (‘customised’) systems in principle take the *organisation* as the entity, this document takes a more narrow approach, not including all activities of the organisation e.g. with regard to their products and services, due to the fact that the regulated entity under the IPPC Directive is the *installation* (as defined in Article 2).

An environmental management system (EMS) for an IPPC installation can contain the following components:

- (a) definition of an environmental policy
- (b) planning and establishing objectives and targets
- (c) implementation and operation of procedures
- (d) checking and corrective action
- (e) management review
- (f) preparation of a regular environmental statement
- (g) validation by certification body or external EMS verifier
- (h) design considerations for end-of-life plant decommissioning
- (i) development of cleaner technologies
- (j) benchmarking.

These features are explained in somewhat greater detail below. For detailed information on components (a) to (g), which are all included in EMAS, the reader is referred to the reference literature indicated below.

(a) Definition of an environmental policy

Top management are responsible for defining an environmental policy for an installation and ensuring that it:

- is appropriate to the nature, scale and environmental impacts of the activities
- includes a commitment to pollution prevention and control
- includes a commitment to comply with all relevant applicable environmental legislation and regulations, and with other requirements to which the organisation subscribes
- provides the framework for setting and reviewing environmental objectives and targets
- is documented and communicated to all employees
- is available to the public and all interested parties.

(b) Planning, i.e.:

- procedures to identify the environmental aspects of the installation, in order to determine those activities which have or can have significant impacts on the environment, and to keep this information up-to-date
- procedures to identify and have access to legal and other requirements to which the organisation subscribes and that are applicable to the environmental aspects of its activities
- establishing and reviewing documented environmental objectives and targets, taking into consideration the legal and other requirements and the views of interested parties
- establishing and regularly updating an environmental management programme, including designation of responsibility for achieving objectives and targets at each relevant function and level as well as the means and timeframe by which they are to be achieved.

(c) Implementation and operation of procedures

It is important to have systems in place to ensure that procedures are known, understood and complied with, therefore effective environmental management includes:

- (i) Structure and responsibility
  - defining, documenting and communicating roles, responsibilities and authorities, which includes appointing one specific management representative
  - providing resources essential to the implementation and control of the environmental management system, including human resources and specialised skills, technology and financial resources.

- (ii) Training, awareness and competence
    - identifying training needs to ensure that all personnel whose work may significantly affect the environmental impacts of the activity have received appropriate training.
  - (iii) Communication
    - establishing and maintaining procedures for internal communication between the various levels and functions of the installation, as well as procedures that foster a dialogue with external interested parties and procedures for receiving, documenting and, where reasonable, responding to relevant communication from external interested parties.
  - (iv) Employee involvement
    - involving employees in the process aimed at achieving a high level of environmental performance by applying appropriate forms of participation such as the suggestion-book system or project-based group works or environmental committees.
  - (v) Documentation
    - establishing and maintaining up-to-date information, in paper or electronic form, to describe the core elements of the management system and their interaction and to provide direction to related documentation.
  - (vi) Efficient process control
    - adequate control of processes under all modes of operation, i.e. preparation, start-up, routine operation, shutdown and abnormal conditions
    - identifying the key performance indicators and methods for measuring and controlling these parameters (e.g. flow, pressure, temperature, composition and quantity)
    - documenting and analysing abnormal operating conditions to identify the root causes and then addressing these to ensure that events do not recur (this can be facilitated by a ‘no-blame’ culture where the identification of causes is more important than apportioning blame to individuals).
  - (vii) Maintenance programme
    - establishing a structured programme for maintenance based on technical descriptions of the equipment, norms etc. as well as any equipment failures and consequences
    - supporting the maintenance programme by appropriate record keeping systems and diagnostic testing
    - clearly allocating responsibility for the planning and execution of maintenance.
  - (viii) Emergency preparedness and response
    - establishing and maintaining procedures to identify the potential for and response to accidents and emergency situations, and for preventing and mitigating the environmental impacts that may be associated with them.
- (d) Checking and corrective action, i.e.:
- (i) Monitoring and measurement
    - establishing and maintaining documented procedures to monitor and measure, on a regular basis, the key characteristics of operations and activities that can have a significant impact on the environment, including the recording of information for tracking performance, relevant operational controls and conformance with the installation's environmental objectives and targets (*see also the Reference document on Monitoring of Emissions*)
    - establishing and maintaining a documented procedure for periodically evaluating compliance with relevant environmental legislation and regulations.

- (ii) Corrective and preventive action
  - establishing and maintaining procedures for defining responsibility and authority for handling and investigating non-conformance with permit conditions, other legal requirements as well as objectives and targets, taking action to mitigate any impacts caused and for initiating and completing corrective and preventive action that are appropriate to the magnitude of the problem and commensurate with the environmental impact encountered.
- (iii) Records
  - establishing and maintaining procedures for the identification, maintenance and disposition of legible, identifiable and traceable environmental records, including training records and the results of audits and reviews.
- (iv) Audit
  - establishing and maintaining (a) programme(s) and procedures for periodic environmental management system audits that include discussions with personnel, inspection of operating conditions and equipment and reviewing of records and documentation and that results in a written report, to be carried out impartially and objectively by employees (internal audits) or external parties (external audits), covering the audit scope, frequency and methodologies, as well as the responsibilities and requirements for conducting audits and reporting results, in order to determine whether or not the environmental management system conforms to planned arrangements and has been properly implemented and maintained
  - completing the audit or audit cycle, as appropriate, at intervals of no longer than three years, depending on the nature, scale and complexity of the activities, the significance of associated environmental impacts, the importance and urgency of the problems detected by previous audits and the history of environmental problems – more complex activities with a more significant environmental impact are audited more frequently
  - having appropriate mechanisms in place to ensure that the audit results are followed up.
- (v) Periodic evaluation of legal compliance
  - reviewing compliance with the applicable environmental legislation and the conditions of the environmental permit(s) held by the installation
  - documentation of the evaluation.
- (e) Management review, i.e.:
  - reviewing, by top management, at intervals that it determines, the environmental management system, to ensure its continuing suitability, adequacy and effectiveness
  - ensuring that the necessary information is collected to allow management to carry out this evaluation
  - documentation of the review.
- (f) Preparation of a regular environmental statement:
  - preparing an environmental statement that pays particular attention to the results achieved by the installation against its environmental objectives and targets. It is regularly produced – from once a year to less frequently depending on the significance of emissions, waste generation etc. It considers the information needs of relevant interested parties and it is publicly available (e.g. in electronic publications, libraries etc.).



When producing a statement, the operator may use relevant existing environmental performance indicators, making sure that the indicators chosen:

- i. give an accurate appraisal of the installation's performance
- ii. are understandable and unambiguous
- iii. allow for year on year comparison to assess the development of the environmental performance of the installation
- iv. allow for comparison with sector, national or regional benchmarks as appropriate
- v. allow for comparison with regulatory requirements as appropriate.

(g) Validation by certification body or external EMS verifier:

- having the management system, audit procedure and environmental statement examined and validated by an accredited certification body or an external EMS verifier can, if carried out properly, enhance the credibility of the system.

(h) Design considerations for end-of-life plant decommissioning

- giving consideration to the environmental impact from the eventual decommissioning of the unit at the stage of designing a new plant, as forethought makes decommissioning easier, cleaner and cheaper
- decommissioning poses environmental risks for the contamination of land (and groundwater) and generates large quantities of solid waste. Preventive techniques are process-specific but general considerations may include:
  - i. avoiding underground structures
  - ii. incorporating features that facilitate dismantling
  - iii. choosing surface finishes that are easily decontaminated
  - iv. using an equipment configuration that minimises trapped chemicals and facilitates drain-down or washing
  - v. designing flexible, self-contained units that enable phased closure
  - vi. using biodegradable and recyclable materials where possible.

(i) Development of cleaner technologies:

- environmental protection should be an inherent feature of any process design activities carried out by the operator, since techniques incorporated at the earliest possible design stage are both more effective and cheaper. Giving consideration to the development of cleaner technologies can for instance occur through R&D activities or studies. As an alternative to internal activities, arrangements can be made to keep abreast with – and where appropriate – commission work by other operators or research institutes active in the relevant field.

(j) Benchmarking, i.e.:

- carrying out systematic and regular comparisons with sector, national or regional benchmarks, including for energy efficiency and energy conservation activities, choice of input materials, emissions to air and discharges to water (using for example the European Pollutant Emission Register, EPER), consumption of water and generation of waste.

### **Standardised and non-standardised EMSs**

An EMS can take the form of a standardised or non-standardised ('customised') system. Implementation and adherence to an internationally accepted standardised system such as EN ISO 14001:1996 can give higher credibility to the EMS, especially when subject to a properly performed external verification. EMAS provides additional credibility due to the interaction with the public through the environmental statement and the mechanism to ensure compliance with the applicable environmental legislation. However, non-standardised systems can in principle be equally effective provided that they are properly designed and implemented.

### **Achieved environmental benefits**

Implementation of and adherence to an EMS focuses the attention of the operator on the environmental performance of the installation. In particular, the maintenance of and compliance with clear operating procedures for both normal and abnormal situations and the associated lines of responsibility should ensure that the installation's permit conditions and other environmental targets and objectives are met at all times.

Environmental management systems typically ensure the continuous improvement of the environmental performance of the installation. The poorer the starting point is, the more significant short-term improvements can be expected. If the installation already has a good overall environmental performance, the system helps the operator to maintain the high performance level.

### **Cross-media effects**

Environmental management techniques are designed to address the overall environmental impact, which is consistent with the integrated approach of the IPPC Directive.

### **Operational data**

No specific information reported.

### **Applicability**

The components described above can typically be applied to all IPPC installations. The scope (e.g. level of detail) and nature of the EMS (e.g. standardised or non-standardised) will generally be related to the nature, scale and complexity of the installation, and the range of environmental impacts it may have.

### **Economics**

It is difficult to accurately determine the costs and economic benefits of introducing and maintaining a good EMS. A number of studies are presented below.

However, these are just examples and their results are not entirely coherent. They might not be representative for all sectors across the EU and should thus be treated with caution.

A Swedish study carried out in 1999 surveyed all 360 ISO-certified and EMAS-registered companies in Sweden. With a response rate of 50 %, it concluded among other things that:

- the expenses for introducing and operating EMS are high but not unreasonably so, save in the case of very small companies. Expenses are expected to decrease in the future
- a higher degree of co-ordination and integration of EMS with other management systems is seen as a possible way to decrease costs
- half of all the environmental objectives and targets give payback within one year through cost savings and/or increased revenue
- the largest cost savings were made through decreased expenditure on energy, waste treatment and raw materials
- most of the companies think that their position on the market has been strengthened through the EMS. One-third of the companies report increasing revenue due to EMS.

In some Member States reduced supervision fees are charged if the installation has a certification.

A number of studies<sup>17</sup> show that there is an inverse relationship between company size and the cost of implementing an EMS. A similar inverse relationship exists for the payback period of invested capital. Both elements imply a less favourable cost-benefit relationship for implementing an EMS in SMEs compared to larger companies.

---

<sup>17</sup> E.g. Dyllick and Hamschmidt (2000, 73) quoted in Klemisch H. and R. Holger, *Umweltmanagementsysteme in kleinen und mittleren Unternehmen – Befunde bisheriger Umsetzung*, KNI Papers 01/02, January 2002, p 15; Clausen J., M. Keil and M. Jungwirth, *The State of EMAS in the EU. Eco-Management as a Tool for Sustainable Development – Literature Study*, Institute for Ecological Economy Research (Berlin) and Ecologic – Institute for International and European Environmental Policy (Berlin), 2002, p 15.

According to a Swiss study, the average cost for building and operating ISO 14001 can vary:

- for a company with between 1 and 49 employees: CHF 64000 (EUR 44000) for building the EMS and CHF 16000 (EUR 11000) per year for operating it
- for an industrial site with more than 250 employees: CHF 367000 (EUR 252000) for building the EMS and CHF 155000 (EUR 106000) per year for operating it.

These average figures do not necessarily represent the actual cost for a given industrial site because this cost is also highly dependent on the number of significant items (pollutants, energy consumption, ...) and on the complexity of the problems to be studied.

A recent German study (Schaltegger, Stefan and Wagner, Marcus, *Umweltmanagement in deutschen Unternehmen - der aktuelle Stand der Praxis*, February 2002, p. 106) shows the following costs for EMAS for different branches. It can be noted that these figures are much lower than those of the Swiss study quoted above. This is a confirmation of the difficulty to determine the costs of an EMS.

Costs for building (EUR):

minimum - 18750  
maximum - 75000  
average - 50000

Costs for validation (EUR):

minimum - 5000  
maximum - 12500  
average - 6000

A study by the German Institute of Entrepreneurs (Unternehmerinstitut/Arbeitsgemeinschaft Selbständiger Unternehmer UNI/ASU, 1997, *Umweltmanagementbefragung - Öko-Audit in der mittelständischen Praxis - Evaluierung und Ansätze für eine Effizienzsteigerung von Umweltmanagementsystemen in der Praxis*, Bonn.) gives information about the average savings achieved for EMAS per year and the average payback time. For example, for implementation costs of EUR 80000 they found average savings of EUR 50000 per year, corresponding to a payback time of about one and a half years.

External costs relating to verification of the system can be estimated from guidance issued by the International Accreditation Forum (<http://www.iaf.nu>).

### **Driving forces for implementation**

Environmental management systems can provide a number of advantages, for example:

- improved insight into the environmental aspects of the company
- improved basis for decision-making
- improved motivation of personnel
- additional opportunities for operational cost reduction and product quality improvement
- improved environmental performance
- improved company image
- reduced liability, insurance and non-compliance costs
- increased attractiveness for employees, customers and investors
- increased trust of regulators, which could lead to reduced regulatory oversight
- improved relationship with environmental groups.

### Example plants

The features described under (a) to (e) above are elements of EN ISO 14001:1996 and the European Community Eco-Management and Audit Scheme (EMAS), whereas the features (f) and (g) are specific to EMAS. These two standardised systems are applied in a number of IPPC installations. As an example, 357 organisations within the EU chemical and chemical products industry (NACE code 24) were EMAS registered in July 2002, most of which operate IPPC installations.

In the UK, the Environment Agency of England and Wales carried out a survey among IPC (the precursor to IPPC) regulated installations in 2001. It showed that 32 % of respondents were certified to ISO 14001 (corresponding to 21 % of all IPC installations) and 7 % were EMAS registered. All cement works in the UK (around 20) are certified to ISO 14001 and the majority are EMAS registered. In Ireland, where the establishment of an EMS (not necessarily of a standardised nature) is required in IPC licenses, an estimated 100 out of approximately 500 licensed installations have established an EMS according to ISO 14001, with the other 400 installations having opted for a non-standardised EMS.

### Reference literature

(Regulation (EC) No 761/2001 of the European parliament and of the council allowing voluntary participation by organisations in a Community eco-management and audit scheme (EMAS), OJ L 114, 24/4/2001, [http://europa.eu.int/comm/environment/emas/index\\_en.htm](http://europa.eu.int/comm/environment/emas/index_en.htm)) (EN ISO 14001:1996, <http://www.iso.ch/iso/en/iso9000-14000/iso14000/iso14000index.html>; <http://www.tc207.org>)

## 8.10 Beste verfügbare Techniken für Umweltmanagement

**Einige Umweltmanagementtechniken sind als BVT bestimmt worden.** Anwendungsbereich (z. B. Detaillierungsgrad) und Art der UMS (z. B. standardisiert oder nicht-standardisiert) sind allgemein abhängig von Art, Umfang und Komplexität der Anlage sowie von dem Ausmaß der möglichen Umweltbelastung.

BVT ist es, ein Umweltmanagementsystem (UMS) einzuführen und aufrecht zu erhalten, welches, angepasst an die jeweiligen Umstände, die folgenden Merkmale berücksichtigt:

- Festlegung einer Umweltpolitik für die Anlage durch die Unternehmensleitung (das Bekenntnis der Unternehmensleitung dazu ist eine Voraussetzung für eine erfolgreiche Anwendung anderer Merkmale des UMS)
- Planung und Festlegung der notwendigen Maßnahmen
- Anwendung von Maßnahmen, unter besonderer Berücksichtigung von
  - Struktur und Zuständigkeiten
  - Schulung, Bewusstsein und Kompetenz
  - Kommunikation
  - Einbeziehung von Mitarbeitern
  - Dokumentation
  - Effiziente Prozesssteuerung
  - Wartungsprogramm
  - Bereitschaft für den Fall und Bekämpfung von Chemieunfällen
  - Sicherstellung der Übereinstimmung mit den Gesetzen.
- Überprüfung des Ergebnisses und Korrekturmaßnahmen, unter besonderer Berücksichtigung von
  - Überwachung und Messungen (siehe auch BVT-Merkblatt zur Emissionsüberwachung)
  - Korrektur- und Vorbeugemaßnahmen
  - Pflege der Unterlagen

- Unabhängige (wo möglich) interne Auditierung, um festzustellen, ob das Umweltmanagementsystem mit den geplanten Regelungen übereinstimmt und sorgfältig eingeführt und aufrecht erhalten wird.
- Überprüfung durch die Unternehmensleitung.

Drei weitere Merkmale, die das obige schrittweise ergänzen, werden als unterstützende Maßnahmen angesehen. Werden diese nicht angewendet, so steht dies im Allgemeinen jedoch nicht im Widerspruch zu den BVT. Diese drei zusätzlichen Schritte sind:

- Überprüfung und Validierung des Managementsystems und des Auditierungsverfahrens durch eine akkreditierte Zertifizierungsstelle oder einen externen UMS-Prüfer
- Erstellung und Veröffentlichung (und möglichst externe Validierung) einer regulären Umwelterklärung, die alle wesentlichen Umweltaspekte der Anlage beinhaltet und die einen Vergleich der Entwicklung der Umwelleistungen und -ziele und geeigneter sektoraler Kennzahlen (Benchmarking) von Jahr zu Jahr erlaubt.
- Einführung und Aufrechterhaltung eines international anerkannten freiwilligen Systems wie zum Beispiel EMAS und EN ISO 14001:1996. Dieser freiwillige Schritt gibt dem UMS höhere Glaubwürdigkeit. Besonders EMAS, welches alle oben genannten Merkmale beinhaltet, gibt höhere Glaubwürdigkeit. Allerdings können nicht standardisierte Systeme grundsätzlich gleich effektiv sein, vorausgesetzt, sie sind sorgfältig geplant und umgesetzt.

Besonders für die LVIC-S-Industrie ist es wichtig, folgende mögliche Merkmale eines UMS zu berücksichtigen:

- Die Umweltbelastung einer möglichen Stilllegung einer Einheit bei der Planung einer Neuanlage
- Die Entwicklung "sauberer" Techniken
- Wenn möglich, die Durchführung sektoraler Kennzahlenvergleiche (Benchmarking) auf einer regelmäßigen Basis, einschließlich der Betrachtung der Energieeffizienz und des Energieverbrauchs, Wahl der Rohstoffe, Emissionen in die Luft, Einleitungen in das Wasser, Wasserverbrauch und Abfallanfall.

Für Informationen zur bewährten Umweltpraxis (Good environmental practice, GEP) in der LVIC-S-Industrie, teilweise bezogen auf diese BVT, siehe Anhang 3 (Abschnitt 11.3).



## 9 EMERGING TECHNIQUES IN THE LVIC-S INDUSTRY

### 9.1 Introduction

In the majority of cases, the LVIC-S industry is characterised by relatively mature processes and older installations with limited possibilities for changes in well known technologies, but still however with some degree of freedom for changes in unit operations applied and used for environmental protection. This is somewhat proven by the fact that in the process-related materials submitted for the writing of this document by the TWG is typically little information on Emerging Techniques in the LVIC-S industry.

Additional information on the different European research activities, which may be relevant to this document to a various degree, can be found in particular through website links to CORDIS Project Database <http://www.cordis.lu/fp5/projects.htm>, which illustrates EU level research activities and can be searched by each programme (e.g. 'Growth', 'Energy and Environment' programme, etc.).

Although it is impossible to quote all the EU research programmes and website links to potential developments pertaining to the LVIC-S industry in this document, the link quoted above is considered to be of value for the BREF user, as it provides additional access to information on the research activities carried out under EU research Framework Programme 5, technical progress made and potential new techniques emerging in the LVIC-S industry sector in the EU-25.

### 9.2 Soda ash

No emerging techniques in the soda ash production based on the Solvay process have been reported, however, given improvements introduced in the production of soda ash worldwide [76, Union of Inorganic Industry, 1977], [91, Takuji Miyata, 1983], two potentially emerging techniques for the EU-25 are outlined here.

Apart from limestone, sodium chloride brine is the main raw material for the production of soda ash, however the utilisation of raw salt, due to the chemical equilibrium of the reactions, is relatively low (Na utilisation rate ~ 70 per cent), and the water content from the salt brine is mostly disposed as a waste water from the distillation unit. Approximately 10 m<sup>3</sup> waste water per tonne of soda, containing several salts and suspended solids, is released from the distillation unit to the environment [33, CEFIC-ESAPA, 2004].

Several improvements in the Solvay process, focused on higher process efficiency and plant operability, have already been tested and successfully implemented on the industrial scale in the European soda ash industry [53, EIPPCB, 2004].

The two potential improvements in the Solvay soda ash process are discussed below, namely:

- the utilisation of excess CO<sub>2</sub> from the ammonia process for the production of soda ash
- innovations in the carbonation section in the soda ash plant.

#### 9.2.1 Integration of a soda ash plant with an ammonia plant

Approximately 1.25 tonnes of pure 99 % CO<sub>2</sub> per 1 tonne of ammonia produced is released to the atmosphere in those nitrogen fertiliser complexes, where the ammonia plant is not integrated with the downstream urea plant (this latter one consuming CO<sub>2</sub> otherwise released to the atmosphere). The utilisation of excess CO<sub>2</sub> from the ammonia process for the production of soda ash would be, therefore, a potentially available option, but only for these European locations in which both ammonia (without downstream urea) and soda ash are produced in close proximity, and where an additional cheap source of lime would be available, to make up the balance of lime necessary for distillation in a soda ash plant.

This innovation might have only a very limited impact on the soda ash production in the EU-25 area, if at all, through an improvement of the material and energy efficiency in the European soda ash industry and, at the same time, decreasing the emissions of carbon dioxide into the atmosphere.

Example plants: the soda ash plant in Haldia, India [76, Union of Inorganic Industry, 1977]. Refer also to Section 9.2.2 below.

### 9.2.2 Innovations in the carbonation section of the soda ash plant

The carbonation section, where CO<sub>2</sub> gas is absorbed in the ammoniated brine, yielding sodium bicarbonate is one of the core sections, directly influencing the overall performance of the soda ash process. This operation is carried out in carbonation columns (towers). The precipitation of sodium bicarbonate also generates scale on the cooling surfaces inside the column on the liquor side, substantially reducing the heat transfer. Consequently, a group of several carbonation towers is required for use in rotation to allow descaling – refer also to Section 2.4.1.

It is worth noting that the descaling of the cooling surfaces by ammoniacal brine is an integral part of the process, acting as a pre-carbonation step, before the process liquor enters the precipitation columns.

Asahi Glass reported in 1983 that a new type of carbonator, with a production capacity of 250 tonnes of soda ash per day per one carbonation tower, was operational in their soda ash plants in Kitakyushu and Chiba, Japan [91, Takuji Miyata, 1983].

Compared with the conventional Solvay carbonation tower, the following improvements are claimed to have been realised in the Japanese soda ash plants, in the so called ‘New Asahi mono-production process route’, in which soda ash is the only product:

- it is possible to operate the tower continuously for more than 8 months
- performance of the coolers has been stabilised and the operation of the tower is controlled by an automatic system
- the U (overall heat transfer coefficient) value of the coolers is claimed to be as high as five times that found with the Solvay tower. It is claimed that with other improvements, the heat transfer area of the coolers has been decreased to about one-tenth
- the tower structure has been simplified and carbon steel with resin lining is used – refer also to improvements introduced in the Torrelavega soda ash plant [53, EIPPCB, 2004]
- remarkable enlargements of the tower have been achieved and equipment cost is considerably reduced. Also, the possibility of increasing the capacity to 500 tonnes of soda ash per day per one carbonation tower has been claimed.

Implementation of this technique may have the following implications:

- due to the increase in the productivity of the carbonation section (better mass and heat transfer in both the CO<sub>2</sub> absorption and crude NaHCO<sub>3</sub> precipitation zones, higher CO<sub>2</sub> absorption rate, and an optimum temperature profile in the carbonation column), the performance of the whole soda ash plant would also increase, thus reducing the impact of the production of soda ash on the environment
- the characteristics of the crystals of precipitated crude sodium bicarbonate would be more predictable, with the size and shape of the crystals more uniform, this allowing for a possible application of the energy saving technique, namely this of the centrifugation of crude sodium bicarbonate – refer to Section 2.4.5
- the equipment layout in a soda ash plant would be simplified and, at the same time, the soda ash plant would be characterised by a higher operational flexibility, this again contributing to lessening the impact of the production of soda ash on the environment
- decreased manufacturing cost of soda ash.



In contrast to the currently used carbonation columns, requiring frequent rotation and cleaning, no side-effects, disadvantages or environmental problems are expected to be encountered with this emerging technique. It would be applicable for all European producers, provided that space is available for the new carbonation columns to be tied-in to the layout of the existing soda ash plants. The overall CO<sub>2</sub> balance would need to be re-adjusted, also taking into account the requirements for lime.

Example plants:

The soda ash plants at Chiba and Kitakyushu, Japan [91, Takuji Miyata, 1983], but the two plants were closed subsequently [85, EIPPCB, 2004-2005].

Reference literature:

[33, CEFIC-ESAPA, 2004], [41, Solvay S.A., 2003], [39, S. Leszczynski et al, 1978], [53, EIPPCB, 2004], [91, Takuji Miyata, 1983].

## 9.3 Titanium dioxide

Even though the LCA study has indicated that optimum future environmental cost benefits are likely to be achieved in the areas of: energy and water consumption, steady state plant operation, and co-product development, the current view held by the titanium dioxide industry in Europe is that in general terms there are no substantive novel pollution prevention and control techniques that are reported to be under development for either the chloride or the sulphate process [20, CEFIC-TDMA, 2004].

Apart from the chloride and sulphate processes described in Chapter 3, there is no other process used in the world for the manufacture of titanium dioxide on a large industrial scale [20, CEFIC-TDMA, 2004]. There is a US patent, which describes an alternative process tried on a pilot scale, which will be discussed below.

The main development, which was carried over the last 40 years of the mature TiO<sub>2</sub> industry, was on specific process equipment with the aim of improving onstream time, energy usage, material efficiency and to reduce environmental burden. Because of the highly competitive nature of the TiO<sub>2</sub> industry, very little know-how has been shared between producers. Also, because of the high capital costs and the risk of affecting the quality of the product, the lead-time between the pilot and the realisation of an industrial plant can be substantially long.

### 9.3.1 Chloride process

The basic process has not changed significantly over the last 20 years; the development has been focusing on optimising every stage of the process to improve the reliability of the equipment, as well as to optimise the energy usage and the throughput of a given plant. Pressure oxidation has eliminated the step of absorption-desorption of chlorine on tetrachloride prior to the recycling, this having a positive impact on reducing tetrachloride inventory and resulting in a drastic reduction of energy usage (20 %).

### 9.3.2 Sulphate process

The sulphate process is mainly a batch operation and alternative techniques and equipment have been tried over the years in order to simplify the process in order to eliminate manual tasks, increase plant throughput, and reduce both energy requirements and environmental impact.

### 9.3.2.1 Continuous digestion

The continuous digestion process works with ilmenite but there is a penalty in efficiency of 3 to 4 % due to a much lower residence time and a lower temperature of reaction. It is not applicable to ores with a high TiO<sub>2</sub> content (slag), which require higher temperatures and longer residence times to react.

### 9.3.2.2 Fluid bed calcination

This technique, developed for alumina, makes the process more energy efficient and can also significantly increase the throughput. Trials were carried on a pilot scale (5 kg/h) by Huntsman Tioxide in the late 1980s with manufacturers. During the trials, it has never been possible to obtain the right crystal size distribution, which is a fundamental quality requirement.

### 9.3.2.3 Osmosis of strong and weak acid filtrates from pre-leach and post-leach

Among the difficulties of the sulphuric acid reconcentration process are the separation of the metal sulphates from the 70 % acid and the partial solubility of some metals, like magnesium and chromium, which can build up in the recycle loop. In the 1980s, the technique of osmosis was tried (Millenium Rhone Poulenc), with the aim of removing the metal salts prior to reconcentrating the acid. Problems were encountered with the fouling of the membranes with the fine TiO<sub>2</sub> particles present in the acid. The metal salts were still in a liquid solution which required further neutralisation. The strength of the purified acid was still too low for direct recycling in the TiO<sub>2</sub> process. This process did not offer any advantage over the processes currently used by the European TiO<sub>2</sub> industry and was not developed on an industrial scale.

### 9.3.2.4 Solvent extraction of sulphate metals from strong and weak acid filtrates

There are patents and developments carried out to extract metal salts with organic solvents and to regenerate both clean ferrous or ferric sulphate solutions and clean sulphuric acid. This generally leads to large solvent inventories, as the acid is too weak to be recycled to the TiO<sub>2</sub> process and an acid reconcentration stage is required. None of these techniques have been developed on an industrial scale.

### 9.3.2.5 Solvent extraction of TiOSO<sub>4</sub> and TiCl<sub>4</sub> from aqueous solution

Numerous patents have been elaborated on this subject. The principle is to remove the metal impurities prior to hydrolysis; the ore is reacted with sulphuric acid or hydrochloric acid. The first part of the process from digestion to crystallisation is similar to the sulphate process, then there are two or three stages of organic extraction to remove Fe<sup>2/3+</sup> and other metal ions. The extractant can be an organic phosphorus compound dissolved in aromatic hydrocarbons. The extraction of other metals can be carried out with amines. From hydrolysis to calcination, the sulphate process technology can be used. The extraction ratios are better using chloride ions. The concentration of liquors used in the process are similar to the ones used in the sulphate process, however, the regenerated acid still needs further reconcentration.

Because of the organic to aqueous ratios being around 4, there is little scope to reduce the size of the equipment and hence the capital costs of a new plant. The co-products: copperas and metal salts, are identical in quantity to those obtained in the sulphate process. The full development of this process to the size of a commodity TiO<sub>2</sub> plant (50 kt per year) will require some years of work and represents a major financial risk.

### 9.3.2.6 Hydrometallurgical process - hydrolysis of $\text{TiOSO}_4$ and $\text{TiCl}_4$ solutions

This process, which is covered in the literature by a patent, is conducted by total evaporation of the solution, the dry product is then sent to the calcination stage. The main claim is to produce a product with a better crystal size distribution. Since the metal impurities (Fe, Cr, V) have to be removed from the feed liquor prior to hydrolysis, then presumably this technology cannot be applied using liquors from the existing sulphate process. The alternative could be to combine it with the solvent extraction process described in Section 9.3.2.5 above. It is also possible to use pure tetrachloride from the chloride process, but it would imply a need to dilute the tetrachloride in water and then substitute the oxidation unit with the evaporation unit and a calciner. There are no clear economic or environmental advantages, to justify the inclusion of this technology in the group of Emerging Techniques applicable to the chloride and the sulphate processes for manufacturing commodity  $\text{TiO}_2$ . However, this technology might be used for manufacturing  $\text{TiO}_2$  grades for specific applications.

### 9.3.3 Finishing plants for the chloride and sulphate process

The  $\text{TiO}_2$  finishing technology is common to both processes. The main environmental impact is dust from dry milling and solids in the post coating filtrates. Depending on the type of grade manufactured, the energy usage for milling can be relatively high.

A large part of this energy is used at the last stage of the process, in fluid energy mill powered with medium pressure steam. The latent heat is not used, which results in a poor efficiency of the operation, although, improvement is made by recovering some of the heat for preheating liquors in the process [20, CEFIC-TDMA, 2004]. Equipment is available on the market using air instead of steam for milling the titanium dioxide pigment.

Air micronising: trials have been carried with different suppliers using cold and hot air. Due primarily to the lower gas velocities, all mills fail to achieve the level of  $\text{TiO}_2$  pigment quality required, even when a high air/pigment ratio is used.

### 9.3.4 New products and co-products

The development of products and co-products is an area which is very important in sustaining environmental improvement in the  $\text{TiO}_2$  manufacturing process, particularly when new products and co-products are designed to bring environmental benefits.

#### 9.3.4.1 The intermediate titanium oxyhydrate

The intermediate titanium oxyhydrate can be used in environmental applications, such as catalysts for the removal of  $\text{NO}_x$  from power plant off-gases and as a photocatalyst to split the persistent organic polychlorinated hydrocarbons into less poisonous compounds.

#### 9.3.4.2 Ferrous sulphate

Ferrous sulphate [59, CEFIC-TDMA, 2004] is used in increasingly often for the removal of phosphorus at municipal waste water treatment plants. New iron-based products have been launched to the market to widen the use of ferrous sulphate based products in the purification of drinking water. There is a new very fast growing ferrous sulphate application area in the cement industry, based on the recently adopted 26<sup>th</sup> amendment of Council Directive 76/769/EEC, concerning restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations.

## 9.4 Carbon black

### 9.4.1 General outlook – emerging techniques/future developments

Today's carbon black industry depends heavily on the availability of petrochemical and carbochemical feedstocks with a high carbon to hydrogen ratio and a high aromatic content. This feedstock results in the highest yields and has a positive influence on product characteristics. Common feedstock types used are FCC (Fluid Catalytic Cracker) residues from refineries, naphtha cracker oil from steam crackers and coal tar distillates from coal tar processing plants. These feedstocks are the 'heavy-ends' from the above-mentioned processes and are associated with accumulated levels of sulphur and/or nitrogen, if compared with virgin carbo- or petrochemical feedstocks. By processing this feedstock, the carbon black industry inevitably emits significant quantities of SO<sub>x</sub> and NO<sub>x</sub> [47, InfoMil, 2002].

From a macro-economic point of view, it might be attractive to remove the impurities already upstream of the carbon black industry. The most interesting option is the hydrotreating of heavy oil fractions in the refinery. The current trend for low sulphur automotive fuels (auto oil programme) already leads itself to increased hydrotreating in the European refineries, including hydrotreating of FCC feedstock. Possibly, this trend will result in a lower sulphur and nitrogen content of the common petrochemical carbon black feedstock [47, InfoMil, 2002].

A disadvantage of hydrotreated fuels, from the point of view of the carbon black producers, is the decrease of the aromatic content with increasing hydrotreating severity. Furthermore, hydrotreating is a costly and energy intensive process due to the consumption of pure hydrogen. This will probably be reflected in feedstock prices. Nevertheless, due to the larger scale of refinery operation and the autonomous development in low sulphur fuels, it may in future be economically justified to purchase hydrotreated feedstock, when compared to the on-site end-of-pipe treatment of tail-gases.

The carbon black industry operates on a worldwide market for most carbon black grades. The European producers face competition from outside Europe not only for standard grades, but also more and more for the high quality grades. Companies deal with this growing competition with cost cutting programmes, relocating the businesses to low cost countries, reducing carbon black capacities in Europe and further by concentrating on the 'high quality' segment (e.g. pigments and other 'specialities').

The carbon black industry is also sensitive to the fluctuations in oil prices. Although the carbon black industry often has long term contracts with feedstock suppliers, these however, do not protect the carbon black industry from price fluctuations on the spot market, as, in most cases, the prices of feedstocks are based on so-called 'platts quotations', related to the prices of crude oil. The carbon black industry claims that high oil prices have a negative impact on their economics, and the ability to incorporate the increased fuel costs in the product price is limited.

An interesting speculation for the future may be that the carbon black industry embraces the plasma process as the main production technology [47, InfoMil, 2002]. However, until now the carbon black produced by this technique has a quality that is far from the required specifications used in the carbon black industry. According to the carbon black industry, the perspective of this technology for the carbon black industry is very low [47, InfoMil, 2002]. Additional information submitted by the carbon black industry indicates that this process is not a viable option for the production of carbon black [85, EIPPCB, 2004-2005].

Part of the market of virgin carbon black will probably be 'consumed' by two developments. The first and most likely one is the development of the 'green tyre', where a significant part of the carbon black in car tyres is substituted by precipitated silica.

The second one could be the substitution of virgin carbon black by 'recycled' carbon black from the waste tyre reclamation processes. With respect to the second development, the carbon black industry has strong doubts. Again, product quality is the main bottleneck. Waste tyre reclamation generates a quality that is far from the required specifications by the carbon black industry [47, InfoMil, 2002].

#### **9.4.2 Low NO<sub>x</sub> in dryers**

A carbon black plant in the Netherlands has also recently installed low NO<sub>x</sub> burners on two tail-gas fired furnaces of the pellet drying section. This is unique insofar as the only experience with Low NO<sub>x</sub> in the CB industry was with the boiler. As already mentioned in Section 4.4.1, low NO<sub>x</sub> technology in the carbon black industry needs adaptation to a typical composition and calorific value of the tail-gas. The company has only just started its operating experience with low NO<sub>x</sub> technology on dryer section burners. Therefore, no results are available at the moment. Specific fields of attention are the presence of NO<sub>x</sub> precursors in the tail-gas and the variation in tail-gas flow and calorific value [47, InfoMil, 2002].

### **9.5 Synthetic amorphous silica**

No emerging techniques reported.

### **9.6 Inorganic phosphates**

No emerging techniques reported.

### **9.7 Selected illustrative LVIC-S industry products**

No emerging techniques reported, apart from silicon carbide (Section 7.9).

#### **9.7.1 Silicon carbide**

##### **9.7.1.1 Emerging techniques**

A plasma reactor used for the production of silicon carbide has been patented by Saint-Gobain. However, the process has not been developed to a stage where it can be regarded as a technically and economically viable alternative for the production of silicon carbide [67, InfoMil - Dutch Authorities, 2004].

##### **9.7.1.2 Potential new developments in operation**

###### **9.7.1.2.1 Traditional furnace**

With respect to the traditional furnace set-up, the possibilities of applying process/flue-gas treatment should be investigated [67, InfoMil - Dutch Authorities, 2004].

###### **9.7.1.2.2 Freiland furnace**

In order to increase the removal efficiency of desulphurisation, the possibility of applying a second SO<sub>2</sub> removal step could be considered regarding the freiland furnace operation. Further investigation should be made to find possible de-NO<sub>x</sub> techniques to be applied in connection with the operation of the energy recovery plant [67, InfoMil - Dutch Authorities, 2004].



## 10 CONCLUDING REMARKS

### 10.1 Background information

The work for this document started in 2000 with preparatory work by industry and Member States and was officially launched in May 2003. The background paper (10 June 2003) for the kick-off meeting referred to Section 4.2 of Annex I to the IPPC Directive, 'Chemical installations for the production of basic inorganic chemicals', and to the decisions of the CITEPA Paris Workshop 1997, and focused on:

- criteria to be taken into account when selecting inorganic chemical products to be included in this document
- boundaries between the inorganic chemical industry BREFs on LVIC-S, CAK, LVIC-AAF and SIC
- an indicative long list of inorganic chemicals that would either fit into this document or into other BREFs.

Regarding the scope of this document, the initial TWG decisions are noted below:

- include in this document – at the so-called 'cornerstone' level – five products: soda ash, titanium dioxide, carbon black, synthetic amorphous silica, and inorganic phosphates
- include in this document (initially 33) products or groups of products at the 'selected illustrative' level, mainly based on the new data planned to be compiled in 2003 by the TWG in the form of so-called 'mini-BREFs' for each LVIC-S product or groups of products in question
- develop this document based also on the generic issues characteristic to the LVIC-S industry (such as energy efficiency of the plant, the wastes and degree of their utilisation, plant decommissioning and land decontamination).

The kick-off meeting report (MR), which has been available in the TWG Members Workspace since July 2003, reflects the initial TWG decisions on the organisation of work, and the scope and structure of this document (refer also to the Scope section, which gives the description of the final structure of this document on the LVIC-S industry).

### 10.2 Milestones

In total it took the TWG almost three years to exchange information to develop and prepare the final draft of this document. The time-schedule is noted below:

- |                              |            |
|------------------------------|------------|
| • kick-off meeting           | July 2003  |
| • first draft (D1)           | Aug. 2004  |
| • D1 comments                | Nov. 2004  |
| • two experts meetings       | Feb. 2005  |
| • second draft (D2)          | June 2005  |
| • D2 comments                | Sept. 2005 |
| • updated second draft (D2*) | Dec. 2005  |
| • final meeting              | Feb. 2006  |
| • final draft                | June 2006. |

#### The first draft of this document

The structure of the first draft was as guided by the TWG. Some 'selected illustrative' LVIC-S products were located outside of the 'cornerstone' chapters, although there was some relevance between these groups of products.

### **The second draft of this document**

The second draft contained BAT sections and, apart from some changes to the scope of Chapter 8 and Annexes, its content was, in principle, the same as that of the final draft of this document (refer to the Scope section). It also covered 17 ‘selected illustrative’ LVIC-S products, as listed in the Scope section.

### **Site visits and experts meetings**

The site visits to the titanium dioxide industry, carbon black industry and to the soda ash industry, as well as the Experts meetings on soda ash and titanium dioxide and the Task Force on silicon carbide, were of great importance for developing this document. In particular, several ‘Techniques to consider in the determination of BAT’ and the BAT proposals, have reference to the visited plants and are based on the notes prepared for the Experts meetings.

### **Information exchanged during the work on the first and second drafts of this document**

Many reports from MS and industry were used as sources of information in the drafting of this document. Information was also gathered during site visits made before the second draft was completed. Most of the TWG members from industry are part of the CEFIC delegation.

As it would be difficult to list here all the valuable sources of information on which this document was based (see the References section of this document), only a summary of the number of reports and files used in each step and the key sources of information which contributed to drawing BAT for the ‘cornerstone’ products, are mentioned below.

Summary of reports and files used:

TWG kick-off meeting	33 reports and files
Information gaps and BREF structure	2 reports
Mission reports	3 reports
LVIC-S submitted information	43 reports and files
First draft for consultation	50 reports and files
Second draft for consultation	34 reports and files
-----	
In total for the D2 BREF on LVIC-S	165 reports and files

Key sources of information which contributed to drawing BAT:

- Chapter 2 on soda ash – reports from the CEFIC-ESAPA group and information from the site visit in Torrelavega, Spain
- Chapter 3 on titanium dioxide – reports from the CEFIC-TDMA group and UBA-Germany. The mission reports from the visits to the two sites in the UK for the production of TiO<sub>2</sub> according to the chloride and the sulphate route were also important for the development of this chapter
- Chapter 4 on carbon black – reports from InfoMil and information from the visits to the two sites in Botlek and Rozenburg, the Netherlands
- Chapter 5 on synthetic amorphous silica – reports from the CEFIC-ASASP group
- Chapter 6 on inorganic phosphates – reports from the CEFIC-CEEP and CEFIC-IFP groups.

It should also be mentioned here that the low representation of the 10 new Member States in the TWG led to an imbalance of data and information included in this document in favour of the EU-15, and resulted in some gaps of information from the 10 new Member States of the EU-25.

### **The updated second draft of this document**

Following the second draft, an updated version of the document, based on the TWG comments and the EIPPCB assessment of all those comments, was prepared.

The updated second draft was written with the aim of advancing this document and facilitating the TWG decisions on BAT proposals at the final TWG meeting. Such an advanced approach in the exchange of information, proved to be very helpful in achieving the consensus on several BAT proposals within a very tight agenda for the final meeting.



### 10.3 The final meeting on the LVIC-S industry

The agenda for the final meeting was streamlined with the BREF structure, and reflected all the key issues to be covered at the meeting. The most important discussion points requiring TWG expert judgement, guidance and decisions were:

- the structure of this document (seven discussion items, including raw materials purity check, the location of BAT sections in Chapter 7, and techniques for reducing emissions to air)
- Chapter 2 on soda ash (16 discussion items, including material efficiency in the Solvay process, consumption of raw materials, carbon dioxide emissions, quantity of suspended solids and heavy metals in waste waters, waste water discharge, and dust emissions)
- Chapter 3 on titanium dioxide (15 discussion items for both the chloride and sulphate process, including feedstock selection, sulphur content in the coke, acid neutralisation, acid reconcentration, energy consumption, and emissions to air and water)
- Chapter 4 on carbon black (six discussion items, including sulphur content in the feedstock, carbon black content in the filtered tail-gas, flaring, and dust emissions)
- Chapter 5 on synthetic amorphous silica (four discussion items for pyrogenic silica, including chlorine and hydrogen chloride removal, and three discussion items for precipitated silica and silica gel, including drying silica and dust emissions)
- Chapter 6 on inorganic phosphates (seven discussion items for detergent, food and feed-grade phosphates based on various process routes, including the reduction of fluorine and dust emissions, consumption of raw materials and energy)
- Chapter 7 on 17 'selected illustrative' LVIC-S products (19 discussion items respectively for: copperas and related products, lead oxide, magnesium compounds, sodium silicate, silicon carbide, calcium chloride, precipitated calcium carbonate, sodium perborate, sodium percarbonate, sodium sulphite and related products, and zinc oxide)
- Chapter 8 – generic issues relevant to dust emissions (the treatment applied, based on the type of stream to be treated. The dust emission benchmark values and AELs to be defined for a product; processes and plants as functions of the identified constraints and cross-media effects)
- Chapter 8 with generic BAT proposals for the LVIC-S industry (one BAT proposal for environmental management, and six groups of BAT proposals for the use of technology, plant design, maintenance, operation, environmental protection, and plant decommissioning in the LVIC-S industry).

## 10.4 Degree of consensus reached at the final meeting

At the final meeting, out of the total number of 212 process-related BAT proposals, 209 were agreed and three, regarding soda ash, were rejected. No split views were recorded. It can, therefore, be concluded that a very high degree of consensus was achieved at the meeting in relation to the BAT proposals.

Regarding the three rejected BAT proposals on soda ash, the following information gives the rationale of the TWG:

- heavy metals content in the coke – given, on the one side, substantial quantities of heavy metals (HM) entering with the raw materials and leaving in the waste waters from the production of soda ash and, on the other side, restrictions in the availability of coke at the international markets (decline of the coke production in Europe and coke imports from other regions), the proposed BAT for the use of low HM coke would have an unsustainable impact on the increase of the manufacturing costs of soda ash. It was decided that this issue needs to be explored in more detail at both the sector and local levels
- high yield to reactive lime – as there are insufficient data regarding this parameter, the TWG concluded that this issue needs to be analysed in more detail within the soda ash industry
- NO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub> emission levels – although the TWG was aware that such emissions exist, they reported that these emissions are not deliberately measured, as they depend on the raw materials used and kiln parameters, and there are no data available to substantiate emission levels and no means of controlling them (i.e. available techniques demonstrated in the sector). Also, because of the autopurification reactions in the lime kilns, quantifying SO<sub>2</sub> emissions would be very difficult.

### Generic proposals for the LVIC-S industry

At the kick-off meeting the TWG decided that this document should be developed based on the LVIC-S ‘cornerstone’ and ‘selected illustrative’ tiers, while also taking into consideration the most important environmental issues at the generic LVIC-S industry level. In this sense, and based on TWG comments, generic BAT proposals for the LVIC-S industry were drafted at the post-consultation stage of the work on this document (updated second draft).

The generic proposal included a section on ‘Best Available Techniques for environmental management’ (one BAT proposal) and a section on ‘Best Available Techniques for the use of technology, plant design, maintenance, operation, environmental protection, and plant decommissioning in the LVIC-S industry’ (23 BAT proposals, in six groups).

The TWG agreed that only the section on ‘Best Available Techniques for environmental management’ should remain, while the other should be transferred to the annexes as ‘Good Environmental Practices (GEP) for the use of technology, plant design, maintenance, operation environmental protection, and plant decommissioning in the LVIC-S industry’ (see Annex 3).

The lack of a generic BAT Section at the LVIC-S industry level is an important gap that needs to be looked at in the future.

## 10.5 Recommendations for future work

Given the overall structure, integrity, cross-referencing and the large size of this document, covering many processes and process routes, it is feared that any substantial expansion of this document would only result in losing its user-friendliness. Therefore, it is recommended to consider if the nine inorganic chemical products, included in the ‘additional information’ document (as listed in the Scope section), could be covered in either a new ‘inorganic chemical industry BREF’ or in the BREF on Speciality Inorganic Chemicals (SIC).

This document is recommended to be updated in line with the planned review of all the chemical industry BREFs and, in particular, streamlined with the review of the other inorganic chemical industry BREFs: CAK, LVIC-AAF, and SIC.

## **Recommendations for further research and information gathering on LVIC-S**

### Chapter 1 – General information on the LVIC-S industry

- survey, at both the ‘cornerstone’ and ‘selected illustrative’ plant levels in the LVIC-S industry sector, the degree of application of ‘good environmental practices’ (GEP), included in Annex 3 of this document, in particular plant decommissioning in the LVIC-S industry sector, including land and groundwater decontamination.

### Chapter 2 – Soda ash

- reduce the impact of waste waters (discharged from the production of soda ash) on the environment, by identifying an optimum mix of upstream measures (limestone, coke, brine) and downstream techniques (deposition, underground disposal), available for reducing the emissions of suspended solids and heavy metals to the aquatic environment
- survey, search and pursue techniques and technologies for the extraction of heavy metals from the waste waters
- optimise the processes and plant operation to reduce the usage of limestone and coke, so as to minimise both the input of heavy metals into the plant and the excess emissions of CO<sub>2</sub> to air from the production of soda ash, towards the lower end of the BAT range of 200 – 400 kg CO<sub>2</sub>/t soda ash, in line with the EU programmes to mitigate the global climate change.

### Chapter 3 – Titanium dioxide

- identify, for both the chloride and sulphate processes, an optimum mix of feedstock to minimise the impact the titanium dioxide industry has on the environment as a whole
- identify in detail, and disseminate information at sector level, on the main measures and techniques available for reducing the emissions of heavy metals to water in both the chloride and sulphate process routes
- assess the conversion of the TiO<sub>2</sub> sulphate process into the chloride process, taking into account technical feasibility, economic viability, feedstock availability, environmental impact and energy savings.

### Chapter 4 – Carbon black

- pursue the most promising possibilities on the optimum measures applicable for reducing NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub> emissions in the CB industry sector, taking into account both the available primary and end-of-pipe techniques and measures.

### Chapter 5 – Synthetic amorphous silica

- evaluate the advantages and disadvantages of applying one of the available primary, process-related chlorine reduction techniques, followed by final scrubbing of chlorine with caustic soda solution to minimise the emissions of Cl<sub>2</sub> from the process off-gas to air. Following this, disseminate the results and findings of such an analysis within the sector, with the recommendations of the most efficient process options and information on costs and constraints in their implementation at a plant level
- analyse the key process factors leading to optimised design and operation of liquid-solid separation techniques, followed by drying and dust collection systems, with the aim of achieving desired product properties, saving energy and reducing dust emissions.

### Chapter 6 – Inorganic phosphates

- analyse and disseminate within the sector, the findings on the main process options, techniques and systems available for the most efficient collecting of the dust from both the wet and dry airstreams encountered in the inorganic phosphates industry, with the aim of minimising the emissions of fine dust particles (as well as fluorine and acid mists) to air.

The EC is launching and supporting, through its RTD programmes, a series of projects dealing with clean technologies and management strategies. Potentially these projects could provide a useful contribution to future BREF reviews. Readers are therefore invited to inform the EIPPCB of any research results which are relevant to the scope of this document (see also the preface of this document).

---

**REFERENCES**

- 6 CEFIC (2002). "IPPC BAT Reference Document, Best Available Techniques for Producing Large Volume Solid Inorganic Chemicals - Generic Part".
- 8 CEFIC (2004). "CEFIC Chemistry Sectors".
- 9 CEFIC (2004). "The European chemical industry in a worldwide perspective - Facts and Figures 2004".
- 11 The Council of the EU (1996). "Council Directive 96/61/EC of 24 September 1996 concerning integrated pollution prevention and control".
- 12 European Environment Agency (2004). "The European Pollutant Emission Register EPER".
- 13 EIPPCB (2000). "Inorganic Chemical Sector", Version 1.
- 14 EIPPCB, S., Spain (2003). "Meeting Report of 23 September 2003 - Record of the Kick-off Meeting held in Sevilla on 7-8 July 2003, TWG on BAT for the manufacture of LVIC-S".
- 20 CEFIC-TDMA (2004). "Process BREF Titanium Dioxide Background Document".
- 21 The Council of the EU (1992). "Council Directive 92/112/EEC on procedures for harmonising the programmes for the reduction and eventual elimination of pollution caused by waste from the titanium dioxide industry".
- 22 Euratom (1996). "European Directive 96/29/EEC".
- 23 The Council of the EU (1996). "Council Directive 96/82/EC of 9 December 1996 on the control of major accident hazards involving dangerous substances".
- 24 Tioxide Group Ltd (1995). "Synopsis "Making Better Choices - How Tioxide uses Life Cycle Assessment"".
- 25 D.G. Heath (1996). ""A Life Cycle inventory comparison of process and feed stock options for the production of TiO<sub>2</sub>" by D.G Heath and M.J. Richards".
- 26 EIPPCB (2003). "Mission Report - Visits of two sites in the UK for the production of TiO<sub>2</sub> according to chloride route - Greatham and sulphate route - Grimsby".
- 27 N.L. Glinka (1981). "Problems and Exercises in General Chemistry".
- 28 UNIDO (1982). "A Programme for the Industrial Development Decade for Africa".
- 31 R. N. Shreve (1945). "The Chemical Process Industries", Chemical Engineering Series.
- 33 CEFIC-ESAPA (2004). "IPPCB BAT Reference Document Large Volume Solid Inorganic Chemicals Family, Process BREF for Soda Ash", Issue No: 3.
- 39 S. Leszczynski et al (1978). "Soda i produkty towarzyszące".
- 40 CEFIC-ESAPA (2003). "IPPCB BAT Reference Document Large Volume Solid Inorganic Chemicals Family, Process BREF for Soda Ash", Issue No. 2.
- 41 Solvay S.A. (2003). "Process BREF for Soda Ash - Presentation".

- 42 UBA-Germany (2001). "German Notes on BAT for the production of LVSIC - Titanium Dioxide".
- 43 UBA - Germany (2001). "German Notes on BAT for the production of LVSIC - Sodium Silicate".
- 44 UBA - Germany (2001). "German Notes on BAT for the production of LVSIC - Sodium Perborate".
- 45 UBA - Germany (2001). "German Notes on BAT for the production of LVSIC - Soda".
- 46 CEFIC-TDMA (2001). "Process BREF Titanium Dioxide Background Document".
- 47 InfoMil (2002). "Dutch Notes on BAT for the Carbon Black industry", ISBN 90-76323-07-0.
- 48 W. Buchner et al (1989). "Industrial Inorganic Chemistry", 3-527-26629-1.
- 49 CEFIC-ASASP (2002). "BREF Working Group - Synthetic Amorphous Silica".
- 53 EIPPCB (2004). "Mission Report - Visit of Soda Ash production plant site in Torrelavega, Santander, Cantabria, Spain".
- 54 EIPPCB (2004). "Mission Report - Carbon Black - Visits of two sites in Botlek and Rozenburg, Rotterdam area, the Netherlands".
- 56 InfoMil (2004). "Dutch Fact sheet on Magnesium compounds".
- 57 CEFIC-PEROXYGENES (2004). "Process BREF - Sodium Percarbonate".
- 58 CEFIC ZEAD-ZEODET (2004). "Mini-BREF Synthetic Zeolites for LVIC-S".
- 59 CEFIC-TDMA (2004). "Mini-Process BREF for Copperas and Related Products".
- 60 UBA-Austria (2004). "Mini BREF Calcium Carbide".
- 61 Entec UK Limited (2004). "Mini-BREF for Sodium Sulphite and related products".
- 62 CEFIC-ZOPA (2004). "Mini-BREF Zinc Oxide Production".
- 63 CEFIC-PEROXYGENES PERBORATE Sub Group (2004). "Process BREF Sodium Perborate".
- 65 CEFIC-IFP (2004). "BRF LVIC-S Inorganic Feed Phosphates".
- 66 CEFIC-Sodium Chlorate (2004). "Mini-process BREF for Sodium Chlorate".
- 67 InfoMil - Dutch Authorities (2004). "Factsheet on Production of Silicon Carbide".
- 68 Norwegian Pollution Control Authority (2003). "BAT for Al fluoride production".
- 69 Environment Agency (1999). "Processes Subject to Integrated Pollution Control - Inorganic Chemicals", S2 4.04.
- 70 Environment Agency (1999). "Processes Subject to Integrated Pollution Control - Inorganic Acids and Halogens", S2 4.03.

- 71 CITEPA (1997). "Best Available Techniques for the Chemical industry in Europe - Workshop on 14-16 May 1997 in Paris".
- 73 G.V. Ellis (1979). "Energy Conservation in a Large Chemical Company", Proceedings No. 183.
- 75 J. A. Lee (1985). "The Environment, Public Health and Human Ecology - a World Bank Publication", 0-8018-2911-9.
- 76 Union of Inorganic Industry (1977). "Soda Industry in Poland - Guidebook".
- 78 World Bank (1991). "Environmental Assessment Sourcebook - Volume III", World Bank Technical Paper Number 154.
- 79 BIPROK WAS (1985-1995). "Bid Letters for Inorganic Chemicals", 511.171-TR-XYZ.
- 82 UNIDO (1988). "Study on the Manufacture of Industrial Chemicals in the Member States of SADCC - Part II Inorganic Industry", DP/RAF/86/013.
- 84 A. Davister, G. M. (1981). "From Wet Crude Phosphoric Acid to High Purity Products", Proceedings No. 201.
- 85 EIPPCB, C., MS, (2004-2005). "Process BREFs, Mini-BREFs, Presentations, Papers, Notes and Documents, as well as Comments concerning the BREF on LVIC-S".
- 86 The Council of the EU (2004). "Council Directive 2004/8/EC of 11 February 2004 on the promotion of cogeneration based on a useful heat demand in the internal energy market".
- 87 Ullmann's (2001). "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry".
- 88 UBA - Germany (2004). "Mini-BREF on the Production of Carbon Disulphide".
- 90 CEFIC-INCOPA (2004). "Mini-Process BREF Ferrous Chloride".
- 91 Takuji Miyata (1983). "Soda ash production in Japan and the new Asahi process", Chemistry and Industry, pp. 4.
- 92 EU DG Environment (2002). "Phosphates and Alternative Detergent Builders", WRc Ref: UC 4011.
- 93 CEFIC-CEEP (2004). "CEEP STPP BREF (BAT)".
- 94 CEFIC-SOLVAY S.A. (2004). "Process BREF for Precipitated Calcium Carbonate".
- 95 CEFIC-Brunner Mond (2004). "Process BREF for Calcium Chloride".
- 96 CEFIC-ELOA (2004). "BAT Notes for the Production of Lead Oxide".
- 97 The Council of the EU (2004). "Regulation (EC) No 648/2004 of the European Parliament and the Council of 31 March 2004 on detergents".
- 98 CEFIC (2003). "CEFIC Note No. 295 - Criteria for the selection between LVIC and SIC industries".
- 100 Environment Agency (2004). "Guidance for the Inorganic Chemicals sector IPPC S4.03", Draft 1.1.

- 101 RIZA (2000). "Dutch notes on BAT for the phosphoric acid industry".
- 102 UNIDO (1980). "Fertilizer Manual", Development and Transfer of Technology Series No. 13.
- 103 CEFIC (2004). "Horizon 2015 - Is the European chemical industry losing its global leadership?".
- 104 CEFIC (2004). "Horizon 2015: Perspectives for the European Chemical Industry".
- 105 Mineral Information Institute (2004). "Soda Ash or Trona".
- 106 Sodawerk Stassfurt GmbH & Co. KG (2002). "Environmental Report (Umwelterklärung) 2002".
- 107 CEFIC-ESAPA (2005). "Heavy Metals in Raw Materials for Soda Ash Production, Report I".
- 108 CEFIC-ESAPA (2005). "BREF LVIC-S Soda Ash Heavy Metals Meeting, Report II".
- 109 SRI International (2002). "Chemical Economic Handbook".
- 110 Harriman Chemsult Limited (2004). "Bleaching Chemicals".
- 111 B.V. Tilak and C-P Chen (1999). "Electrolytic Sodium Chlorate Technology: Current Status", .
- 113 G. Buxbaum (1993). "Industrial Inorganic pigments".
- 114 CEFIC (2005). "CEFIC BREF Calcium Chloride".
- 115 CAA-Europe (2004). "Revised Section 7.19 on PCC".
- 116 M. Fawer (1996). "Life Cycle Inventories for the Production of Sodium Silicates".



## GLOSSAR DER BEGRIFFE UND ABKÜRZUNGEN

### Häufig verwendete Abkürzungen in diesem Merkblatt

AEL	Achieved Environmental Level	AEL	Erreichter Emissionswert
BAT	Best Available Techniques	BVT	Beste verfügbare Techniken
BL	Battery Limits	BL	Anlagengrenze
BMCI	Bureau of Mines Correlation Index	BMCI	Korrelationsindex der Bergbaubehörde
BOD	Biochemical oxygen demand: the quantity of dissolved oxygen required by micro-organisms in order to decompose organic matter. The unit of measurement is mg O <sub>2</sub> /l. In Europe, BOD is usually measured after 3 (BOD <sub>3</sub> ), 5 (BOD <sub>5</sub> ) or 7 (BOD <sub>7</sub> ) days.	BSB	Biochemischer Sauerstoffbedarf: Die Menge an gelöstem Sauerstoff, die Mikroorganismen benötigen, um organisches Material zu zersetzen. Die Maßeinheit ist mg O <sub>2</sub> /l. In Europa wird der BSB üblicherweise nach 3 (BSB <sub>3</sub> ), 5 (BSB <sub>5</sub> ) oder 7 (BSB <sub>7</sub> ) Tagen bestimmt.
BREF	BAT reference document	BREF	BVT-Merkblatt
CAS	Chemical Abstract Service	CAS	Chemical Abstract Service
CB	Carbon Black	CB	Industrieruß
CFC	Chlorofluorocarbon	FCKW	Fluorchlorkohlenwasserstoff vollhalogeniert
CHP	Cogeneration of Heat and Power	KWK	Kraft-Wärme-Kopplung, dampf- und stromerzeugende (Nachverbrennungs-)Anlagen
COD	Chemical oxygen demand: the amount of potassium dichromate, expressed as oxygen, required to chemically oxidise at c. 150 °C substances contained in waste water.	CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf: die Menge an Kaliumdichromat, ausgedrückt als Sauerstoff, die man benötigt, um Stoffe in Abwässern bei ca. 150 °C chemisch zu oxidieren
CTD	Coal Tar Distillates	CTD	Steinkohlenteer-Destillat
DBM	Dead Burned Magnesia	DBM	Sintermagnesia
DC	Direct Current	U <sub>-</sub> , U <sub>DC</sub>	Gleichspannung, Gleichstrom
DCP	Dicalcium Phosphate	DCP	Dicalciumphosphat
DSP	Disodium Phosphate	DSP	Dinatriumphosphat
ECF	Elemental Chlorine Free (bleaching)	ECF	Freies elementares Chlor (Bleiche)
EIA	Environmental Impact Assessment	UVP	Umweltverträglichkeitsprüfung
ELV	Emission limit values: the mass, expressed in terms of certain specific parameters, concentration and/or level of an emission, which may not be exceeded during one or more periods of time.	EGW	Emissionsgrenzwert: Die Menge, ausgedrückt über spezifische Parameter, Konzentrationen und/oder Größe einer Emission, die in einer oder mehreren Zeitspannen nicht überschritten werden darf.
EMS	Environmental Management System	UMS	Umweltmanagementsystem
EOP	End-of-pipe	EOP	Externe Behandlung oder Reinigung von Abgas oder Abwasser (im Gegensatz zu prozessintegrierter Behandlung oder Reinigung)
EPER	European Pollutant Emission Register	EPER	Europäisches

			Schadstoffemissionsregister
ESP	Electrostatic precipitator	ESA	Elektrostatische Abscheider
EURO	European currency unit	EURO	Europäische Währungseinheit
EWC	European Waste Catalogue	EAK	Europäischer Abfallkatalog
FCCR	Fluid Catalytic Cracker Residue	FCCR	Rückstand aus dem Fluid-Catalytic-Cracker
FCCR	Fluid Catalytic Cracker Residues	FCCR	Rückstände aus dem Fluid-Catalytic-Cracker
FSA	Fluosilicic Acid	HFK	Hexafluorokieselsäure
GCC	Ground Calcium Carbonate	GCC	Gemahlenes Calciumcarbonat
GDP	Gross Domestic Product	BIP	Brutto-Inlandsprodukt
GEP	Good Environmental Practices	GEP	Bewährte Umweltpraxis
GHG	Greenhouse gases	THG	Treibhausgase
GRP	Glass Reinforced Plastic	GFK	Glasfaserverstärkter Kunststoff
HEPA	High-efficiency Particulate Arresters	HEPA	Hocheffizienz-Staubfilter
HHV	High Heating Value	HHV	Hoher Heizwert
HM	Heavy Metals	SM	Schwermetalle
HP	High Pressure	HD	Hochdruck
IPPC	Integrated Pollution Prevention and Control	IVU	Integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung
LCA	Life Cycle Assessment	LCA	Lebenszyklusanalyse = Ökobilanz
LHV	Low Heating Value	LHV	Niederer Heizwert
LP	Low Pressure	ND	Niederdruck
LPG	Liquefied Petroleum Gas	LPG	Flüssiggas
LRSR	Liquid Redox Sulphur Recovery	LRSR	Flüssig-Redox-Schwefel-Rückgewinnung
LVIC-S	Large Volume Inorganic Chemicals – Solids and Others	LVIC-S&O	Anorganische Grundchemikalien – Feststoffe und andere
MAP	Monoammonium Phosphate	MAP	Monoammoniumphosphat
MCP	Monocalcium Phosphate	MCP	Monocalciumphosphat
MDCP	Monodicalcium Phosphate	MDCP	Monodicalciumphosphat
MGA	Merchant Grade Acid	MGA	Handelsgrad einer Säure
MSP	Monosodium Phosphate	MNP	Mononatriumphosphat
NA	New Asahi soda ash process	NA	Neues Asahi-Sodaverfahren
NeR	Netherlands emission Regulations	NeR	Niederländische Emissionsbestimmungen
NPK	Compound fertiliser containing nitrogen, phosphate and potash	NPK	Mischdünger, enthält Stickstoff, Phosphor und Kalium
P	Pressure	P	Druck
PAHs	Polyaromatic hydrocarbons	PAKs	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PBS1	Sodium Perborate Monohydrate	PBS1	Natriumperborat-Monohydrat
PBS4	Sodium Perborate Tetrahydrate	PBS4	Natriumperborat-Tetrahydrat
PE	Polyethylene	PE	Polyethylen
PI	Process-integrated	PI	prozessintegriert
PCC	Precipitated Calcium Carbonate	PCC	Gefälltes Calciumcarbonat
ROI	Return on Investment	ROI	Rentabilität
R&D	Research and Development	F&E	Forschung und Entwicklung
RTD	Research and Technical Development	FTE	Forschung und technische Entwicklung
SCR	Selective Catalytic Reduction	SCR	Selektive katalytische Reduktion
SHG	Special High Grade	SHG	Besonders hochwertig
SNCR	Selective Non-Catalytic Reduction	SNCR	Selektive nichtkatalytische

			Reduktion
SS	Suspended Solids (content) (in water)	SS	Suspendierte Feststoffe (Gehalt) (in Wasser)
STPP	Sodium Tripolyphosphate	STPP	Natriumtripolyphosphat
T	Temperature	T	Temperatur
TOC	Total Organic Carbon	TOC	Gesamter organischer Kohlenstoff
TOE	Tonne of Oil Equivalent	TOE	Tonne Erdöl Äquivalent
VOC	Volatile Organic Compounds	VOC	flüchtige organische Verbindungen
WR	Weight Ratio	WR	Gewichtsverhältnis
WWTP	Waste Water Treatment Plant	ABA, ARA	Abwasserbehandlungsanlage; in Österreich Abwasserreinigungsanlage

**Abkürzungen für die in diesem Merkblatt aufgeführten Organisation und Staaten**

ASASP	Association of Synthetic Amorphous Silica Producers	Verband der Hersteller synthetischer amorpher Kieselsäure
BSI	British Standard Institute	Britisches Normungsinstitut
CCA-Europe	European Calcium Carbonate Producers Association	Verband der europäischen Calciumcarbonat-Hersteller
CEEP	Centre Européen d'Etudes des Polyphosphates	Europäisches Forschungszentrum für Polyphosphate
CEES	Centre Européen d'Etudes des Silicates	Europäisches Forschungszentrum für Silikate
CEFIC	European Chemical Industry Council	Verband der Europäischen Chemischen Industrie
CITEPA	Centre Interprofessionnel Technique D'Etudes de la Pollution Atmosphérique	Branchenübergreifendes technisches Forschungszentrum für Umweltverschmutzung
EA	Environment Agency	Umweltbehörde
EC	European Commission	Europäische Kommission
EIPPCB	European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau	Europäisches Büro zur Vermeidung und Verminderung von Umweltverschmutzung
EFMA	European Fertilisers Manufacturers Association	Verband der europäischen Düngemittel-Hersteller
EFPA	European Food Phosphate Producers Association	Verband der europäischen Nahrungsmittelphosphate-Hersteller
ELOA	European Lead Oxide Association	Verband der europäischen Bleioxid-Hersteller
ENTEC	Entec UK Limited	Entec UK Limited
EPPAA	European Pure Phosphoric Acid Producers Association	Verband der europäischen Reinphosphorsäure-Hersteller
ESAPA	European Soda Ash Producers Association	Verband der europäischen Soda-Hersteller
EU	European Union	Europäische Union
EU-15	European Union (15 Member States)	Europäische Union (15 Mitgliedstaaten)
EU-25	European Union (25 Member States, including 10 new Member States)	Europäische Union (25 Mitgliedstaaten, einschließlich der 10 neuen Mitgliedstaaten)
HT	Huntsman Tioxide	Huntsman Tioxid
ICBA	International Carbon Black Association	Internationaler Verband der Industrieruß-

		Hersteller
INCOPA	Inorganic Coagulants Producers Association	Verband der anorganischen Koagulans-Hersteller
IEF	Information Exchange Forum (informal consultation body in the framework of the IPPC Directive)	Informationsaustausch-Forum (informelle Beratungseinrichtung im Rahmen der IVU-Richtlinie)
InfoMil	The Dutch Information Centre for Environmental Licensing	Niederländisches Informationszentrum für Umweltgenehmigungen
IFP	Inorganic Feed Phosphates	Anorganische Phosphate zur Herstellung von Futtermitteln
IPTS	Institute for Prospective Technological Studies	Institut für vorausschauende Technische Untersuchungen
ISO	International Standards Organisation	Internationale Normungsorganisation
NGOs	Non-Governmental Organisations	Nicht-Regierungsorganisationen
SFT	Norwegian Pollution Control Authority	Norwegische Immissionsschutzbehörde
SSPA	Sodium Sulphate Producers Association	Verband der Natriumsulfat-Hersteller
TDMA	Titanium Dioxide Manufacturers Association	Verband der Titandioxid-Hersteller
TWG	Technical Working Groups	Technische Arbeitsgruppen (TAG)
UNIDO	United Nations Industrial Development Organization	Organisation der Vereinten Nationen für Industrielle Entwicklung
US EPA	U.S. Environmental Protection Agency	Umweltschutzbehörde der USA
UBA	Umweltbundesamt (Federal Environmental Agency - Germany)	Umweltbundesamt, Deutschland
UBA-Austria	Umweltbundesamt (Federal Environment Agency - Austria)	Umweltbundesamt, Österreich
US	United States of America	Vereinigte Staaten von Amerika
VDI	Technical regulations set by the Association of German Engineers	Technische Richtlinien des Verbandes deutscher Ingenieure (VDI-Richtlinien)
VROM	Dutch Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment	Niederländisches Ministerium für Wohnungsbau, Raumplanung und Umwelt
ZEAD	Zeolite Adsorbents	Verband der Adsorbenszeolithe-Hersteller
ZODET	Association of Detergent Zeolite Producers	Verband der Waschmittelzeolithe-Hersteller
ZOPA	Zinc Oxide Producers Association	Verband der Zinkoxid-Hersteller

#### Abkürzungen der Maßeinheiten

bar	bar (1 bar = 100 kPa, 1,013 bar = 1 atm)	bar (1 bar = 100 kPa, 1,013 bar = 1 atm)
bar abs	bars absolute – measuring the total pressure including the pressure of the atmosphere	Bar absolut – Gesamtdruck einschließlich des Atmosphärendrucks
bbbl	barrels of oil	Barrel Erdöl
°C	degree Celsius	Grad Celsius
g	gram	Gramm
GJ	giga Joule	Gigajoule
h	hour	Stunde
J	Joule	Joule
K	Kelvin (0 °C = 273.15 K)	Kelvin (0 °C = 273,15 K)
kA	kiloampere	Kiloampere
kg	kilogram (1 kg = 1000 g)	Kilogramm (1 kg = 1000 g)
kPa	kilo Pascal	Kilopascal
kt	thousand tonnes	Kilotonne
kWh	kilowatt-hour (1 kWh = 3600 kJ = 3.6 MJ)	Kilowattstunde (1 kWh = 3600 kJ =

		3,6 MJ)
l	litre	Liter
m	metre	Meter
m <sup>2</sup>	square metre	Quadratmeter
m <sup>3</sup>	cubic metre	Kubikmeter
mg	milligram (1 mg = 10 <sup>-3</sup> gram)	Milligramm (1 mg = 10 <sup>-3</sup> Gramm)
Nm <sup>3</sup>	Normalised m <sup>3</sup> (gas, 273 K, 101.3 kPa)	Normkubikmeter, m <sup>3</sup> (Gas, 273 K, 101,3 kPa)
pH	scale for measuring acidity or alkalinity	pH-Wert, Maß für die Säure- oder Basenstärke
ppb	parts per billion	Teile je Milliarde
ppm	parts per million	Teile je Million
ppmv	parts per million (by weight)	Teile je Million (nach Gewicht)
rpm	revolutions per minute	Umdrehungen pro Minute
s	second	Sekunde
t	metric tonne (1000 kg or 10 <sup>6</sup> gram)	Metrische Tonne (1000 kg or 10 <sup>6</sup> Gramm)
% w/w	percentage by weight (also wt-%)	Gewichtsprozent (auch Gew.-%)
vol-%	percentage by volume (also %v/v)	Volumenprozent (auch Vol.-%)
W	Watt (1 W = 1 J/s)	Watt (1 W = 1 J/s)

### Vorsilben

n	nano 10 <sup>-9</sup>
μ	micro 10 <sup>-6</sup>
m	milli 10 <sup>-3</sup>
c	centi 10 <sup>-2</sup>
k	kilo 10 <sup>3</sup>
M	mega 10 <sup>6</sup>
G	giga 10 <sup>9</sup>

### Häufig verwendete chemische Formeln

(siehe auch Anhang 1 – Grundklassen anorganischer Verbindungen)

Al	Aluminium	Aluminium
AlCl <sub>3</sub>	Aluminium chloride	Aluminiumchlorid
AlF <sub>3</sub>	Aluminium fluoride	Aluminiumfluorid
AlNaO <sub>2</sub>	Sodium aluminate	Natriumaluminat
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aluminium oxide	Aluminiumoxid
Al(OH) <sub>3</sub>	Aluminium hydroxide	Aluminiumhydroxid
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Aluminium sulphate	Aluminiumsulfat
Al <sub>x</sub> (OH) <sub>y</sub> Cl <sub>z</sub>	Aluminium hydroxy chloride	Aluminiumhydroxichlorid
Al <sub>x</sub> (OH) <sub>y</sub> Cl <sub>z</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>q</sub>	Aluminium hydroxy chloride sulphate	Aluminiumhydroxichloridsulfat
As	Arsenic	Arsen
Ba	Barium	Barium
BaCl <sub>2</sub>	Barium chloride	Bariumchlorid
B	Boron	Bor
C	Carbon	Kohlenstoff
Ca	Calcium	Calcium
Ca <sup>2+</sup>	Calcium ion	Calcium-Ion
CaC <sub>2</sub>	Calcium carbide	Calciumcarbid
CaCl <sub>2</sub>	Calcium chloride	Calciumchlorid

CaF <sub>2</sub>	Calcium fluoride (flourspar)	Calciumfluorid (Flussspat)
CaCO <sub>3</sub>	Calcium carbonate (limestone)	Calciumcarbonat (Kalkstein)
CaCO <sub>3</sub> ·MgCO <sub>3</sub>	Dolomite	Dolomit
CaO	Calcium oxide	Calciumoxid
Ca(OH) <sub>2</sub>	Calcium hydroxide	Calciumhydroxid
CaHPO <sub>4</sub>	Dicalcium phosphate	Dicalciumphosphat
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Calcium phosphate	Calciumphosphat
CaSO <sub>3</sub>	Calcium sulphite	Calciumsulfit
CaSO <sub>4</sub>	Calcium sulphate	Calciumsulfat
Cd	Cadmium	Cadmium
CH <sub>4</sub>	Methane	Methan
C <sub>x</sub> H <sub>y</sub>	Hydrocarbons	Kohlenwasserstoffe
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Ethane	Ethan
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Ethene	Ethen
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Acetylene	Acetylen
Cl <sup>-</sup>	Chloride	Chlorid
Cl <sub>2</sub>	Chlorine	Chlor
ClO <sup>-</sup>	Hypochlorite	Hypochlorit
ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Chlorate	Chlorat
CN <sup>-</sup>	Cyanide	Cyanid
Co	Cobalt	Kobalt
CO	Carbon monoxide	Kohlenmonoxid
CO <sub>2</sub>	Carbon dioxide	Kohlendioxid
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Carbonate	Carbonat
COS	Carbonyl sulphide	Carbonylsulfid
Cr	Chromium	Chrom
Cr <sup>3+</sup> /Cr <sup>6+</sup>	Chromic ions	Chrom-Ionen
CrO	Chromium oxide	Chromoxid
CS <sub>2</sub>	Carbon disulphide	Kohlenstoffdisulfid, Schwefelkohlenstoff
Cu	Copper	Kupfer
CuO	Copper oxide	Kupferoxid
CuSO <sub>4</sub>	Copper sulphate	Kupfersulfat
F	Fluorine	Fluor
F <sup>-</sup>	Fluoride	Fluorid
Fe	Iron	Eisen
Fe <sup>2+</sup>	Ferrous ion	Eisen(II)-Ion
Fe <sup>3+</sup>	Ferric ion	Eisen(III)-Ion
FeCl <sub>2</sub>	Ferrous chloride	Eisen(II)-chlorid
FeCl <sub>3</sub>	Ferric chloride	Eisen(III)-chlorid
FeClSO <sub>4</sub>	Iron chloro sulphate	Eisenchlorosulfat
FeO	Iron (II) oxide	Eisen(II)-oxid
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Iron (III) oxide	Eisen(III)-oxid
FeO·TiO <sub>2</sub>	Ilmenite	Ilmenit
FeSO <sub>4</sub>	Ferrous sulphate	Eisen(II)-sulfat
FeSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	Ferrous sulphate monohydrate	Eisen(II)-sulfat-Monohydrat
FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	Ferrous sulphate heptahydrate (copperas)	Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat (Grünsalz)
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Ferric sulphate	Eisen(III)-sulfat
H <sub>2</sub>	Hydrogen	Wasserstoff
HCl	Hydrogen chloride	Chlorwasserstoff
HClO	Hypochlorous acid	Hypochlorsäure
HCN	Hydrogen cyanide	Cyanwasserstoff, Blausäure
HCOOH	Formica acid	Ameisensäure
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Bicarbonate	Bicarbonat

Hg	Mercury	Quecksilber
HF	Hydrogen fluoride	Fluorwasserstoff
H <sub>2</sub> O	Water	Wasser
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Hydrogen peroxide	Wasserstoffperoxid
HNO <sub>2</sub>	Nitrous acid	Salpetrige Säure
HNO <sub>3</sub>	Nitric acid	Salpetersäure
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Phosphoric acid	Phosphorsäure
H <sub>2</sub> S	Hydrogen sulphide	Schwefelwasserstoff
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sulphuric acid	Schwefelsäure
H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	Flousilicic acid	Hexafluorokieselsäure
K	Potassium	Kalium
KCl	Potassium chloride	Kaliumchlorid
KClO <sub>3</sub>	Potassium chlorate	Kaliumchlorat
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Potassium carbonate	Kaliumcarbonat
KOH	Potassium hydroxide	Kaliumhydroxid
Mg	Magnesium	Magnesium
Mg <sup>2+</sup>	Magnesium ion	Magnesium-Ion
MgCl <sub>2</sub>	Magnesium chloride	Magnesiumchlorid
MgCO <sub>3</sub>	Magnesium carbonate	Magnesiumcarbonat
MgO	Magnesium oxide	Magnesiumoxid
Mg(OH) <sub>2</sub>	Magnesium hydroxide	Magnesiumhydroxid
MgSO <sub>4</sub>	Magnesium sulphate	Magnesiumsulfat
Mn	Manganese	Mangan
Na	Sodium	Natrium
Na <sup>+</sup>	Sodium ion	Natrium-Ion
NaBO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	Sodium perborate monohydrate	Natriumperborat-Monohydrat
Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ·5H <sub>2</sub> O	Borax	Borax
NaCl	Sodium chloride	Natriumchlorid
NaClO	Sodium hypochlorite	Natriumhypochlorid
NaClO <sub>3</sub>	Sodium chlorate	Natriumchlorat
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Sodium carbonate	Natriumcarbonat
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·1.5H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Sodium percarbonate	Natriumpercarbonat
Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Sodium dichromate	Natriumdichromat
NaHCO <sub>3</sub>	Sodium bicarbonate	Natriumbicarbonat
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Monosodium phosphate	Mononatriumphosphat
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	Disodium phosphate	Dinatriumphosphat
NaNO <sub>2</sub>	Sodium nitrite	Natriumnitrit
NaNO <sub>3</sub>	Sodium nitrate	Natriumnitrat
Na <sub>2</sub> O	Sodium oxide	Natriumoxid
NaOH	Sodium hydroxide	Natriumhydroxid
NaHSO <sub>3</sub>	Sodium hydrogensulphite (sodium bisulphite)	Natriumhydrogensulfit (Natriumbisulfit)
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	Sodium sulphite	Natriumsulfit
NaHSO <sub>4</sub>	Sodium hydrogensulphate (sodium bisulphate)	Natriumhydrogensulfat (Natriumbisulfat)
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sodium sulphate	Natriumsulfat
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O	Sodium sulphate decahydrate (Glauber's salt)	Natriumsulfat-Dekahydrat (Glaubersalz)
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sodium thiosulphate	Natriumthiosulfat
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Sodium metabisulphite	Natriummetabisulfit
Na <sub>5</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	Sodium tripolyphosphate	Natriumtripolyphosphat
Na <sub>2</sub> S	Sodium sulphide	Natriumsulfid
Na <sub>x</sub> (AlO <sub>2</sub> ) <sub>y</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>z</sub>	Zeolite	Zeolithe
N <sub>2</sub>	Nitrogen	Stickstoff
NH <sub>3</sub>	Ammonia	Ammoniak

$\text{NH}_4^+$	Ammonium ion	Ammonium-Ion
$\text{NH}_4\text{OH}$	Ammonium hydroxide	Ammoniumhydroxid
$\text{NH}_4\text{Cl}$	Ammonium chloride	Ammoniumchlorid
$\text{NH}_4\text{HCO}_3$	Ammonium bicarbonate	Ammoniumbicarbonat
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Ammonium carbonate	Ammoniumcarbonat
$\text{NH}_4\text{HSO}_4$	Ammonium bisulphate	Ammoniumbisulfat
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Ammonium sulphate	Ammoniumsulfat
Ni	Nickel	Nickel
NO	Nitrogen monoxide	Stickstoffmonoxid
$\text{NO}_2$	Nitrogen dioxide	Stickstoffdioxid
$\text{NO}_3^-$	Nitrate	Nitrat
$\text{NO}_x$	Nitrogen oxides	Stickoxide
$\text{O}_2$	Oxygen	Sauerstoff
$\text{OCl}^-$	Hypochlorite	Hypochlorit
$\text{OH}^-$	Hydroxide	Hydroxid
P	Phosphorus	Phosphor
$\text{P}_2\text{O}_5$	Phosphorus pentoxide	Phosphorpentoxid
Pb	Lead	Blei
PbO	Lead oxide (litharge)	Bleioxid (Litharge)
$\text{Pb}_3\text{O}_4$	Lead oxide (red lead)	Bleioxid (Rotes Bleioxid)
R-NH <sub>2</sub>	Amine	Amine
S	Sulphur	Schwefel
$\text{S}^{2-}$	Sulphide	Sulfid
$\text{SO}_2$	Sulphur dioxide	Schwefeldioxid
$\text{SO}_3$	Sulphur trioxide	Schwefeltrioxid
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	Thiosulphate	Thiosulfat
$\text{SO}_3^{2-}$	Sulphite	Sulfit
$\text{SO}_4^{2-}$	Sulphate	Sulfat
$\text{SO}_x$	Sulphur oxides	Sulfoxide
Si	Silicon	Silizium
SiC	Silicon carbide	Siliziumcarbid
$\text{SiO}_2$	Silica	Kieselsäure, Siliziumdioxid
$n(\text{SiO}_2)\text{Na}_2\text{O}$	Sodium silicate	Natriumsilikat
Ti	Titanium	Titan
$\text{TiO}_2$	Titanium dioxide	Titandioxid
$\text{TiO}(\text{OH})_2$	Titanyl hydroxide	Titanhydroxid
$\text{TiOSO}_4$	Titanyl sulphate	Titanylsulfat
$\text{TiCl}_4$	Titanium tetrachloride	Titantetrachlorid
V	Vanadium	Vanadium
$\text{VOCl}$	Vanadium oxychloride	Vanadiumoxichlorid
W	Tungsten	Wolfram
Zn	Zinc	Zink
$\text{ZnCl}_2$	Zinc chloride	Zinkchlorid
$\text{ZnCO}_3$	Zinc carbonate	Zinkcarbonat
$\text{ZnO}$	Zinc oxide	Zinkoxid
$\text{ZnS}$	Zinc sulphide	Zinksulfid
$\text{ZnSO}_4$	Zinc sulphate	Zinksulfat



## 11 ANNEXES

### 11.1 Annex 1 – Basic classes of inorganic compounds

Inorganic compounds can be classified with respect to either their composition or properties (the functional features) [27, N.L. Glinka, 1981]. With respect to composition, they are subdivided into binary compounds and compounds containing three and more elements. Binary compounds include compounds with oxygen (oxides), halogens (e.g. chlorides), sulphur (sulphides), and carbon (carbides). Inorganic compounds are subdivided into classes depending on the characteristic functions they perform in chemical reactions. For instance, oxides are grouped into non-salt-forming and salt-forming. The latter, in turn, are divided into basic, acidic, and amphoteric oxides. The name basic is applied to oxides that form salts when they react with acids or acid oxide. Bases correspond to basic oxide: e.g.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  corresponds to calcium oxide  $\text{CaO}$ . The name acidic (acid) is applied to oxides that form salts when they react with bases or basic oxides. By attaching water directly or indirectly, acidic oxides form acids. For instance, silicon dioxide  $\text{SiO}_2$  forms silicic acid  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ . Acids include substances capable of dissociating in a solution with the formation of hydrogen ions. Acids can be donors of protons, i.e. that can give up a hydrogen ion. Salts can be considered as the products of the complete or partial replacement of the hydrogen atoms in an acid molecule by metal atoms or as the products of the complete or partial replacement of the hydroxyl groups in a basic hydroxide molecule by acid residues. Upon complete replacement of the hydrogen atoms in an acid molecule, neutral (normal) salts are obtained, and upon incomplete replacement, acid salts. The names of the most important acids and their salts applicable to this document, are given below [27, N.L. Glinka, 1981]:

Acid	Acid name	Name of salt
$\text{HAIO}_2$	Meta-aluminic	Meta-aluminate
$\text{HBO}_2$	Metaboric	Metaborate
$\text{H}_3\text{BO}_3$	Orthoboric	Orthoborate
$\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$	Tetraboric	Tetraborate
$\text{H}_2\text{CO}_3$	Carbonic	Carbonate
$\text{HCl}$	Hydrogen chloride (hydrochloric)	Chloride
$\text{HClO}$	Hypochlorous	Hypochlorite
$\text{HClO}_2$	Chlorous	Chlorite
$\text{HClO}_3$	Chloric	Chlorate
$\text{HClO}_4$	Perchloric	Perchlorate
$\text{HCN}$	Hydrogen cyanide (hydrocyanic)	Cyanide
$\text{HCrO}_2$	Metachromous	Metachromite
$\text{H}_2\text{CrO}_4$	Chromic	Chromate
$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Dichromic	Dichromate
$\text{HF}$	Hydrogen fluoride (hydrofluoric)	Fluoride
$\text{HNO}_2$	Nitrous	Nitrite
$\text{HNO}_3$	Nitric	Nitrate
$\text{HPO}_3$	Metaphosphoric	Metaphosphate
$\text{H}_3\text{PO}_4$	Orthophosphoric	Orthophosphate
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	Diphosphoric (pyrophosphoric)	Diphosphate (pyrophosphate)
$\text{H}_3\text{PO}_3$	Phosphorus	Phosphite
$\text{H}_3\text{PO}_2$	Hypophosphorus	Hypophosphite
$\text{H}_2\text{S}$	Hydrogen sulphide	Sulphide
$\text{H}_2\text{SO}_3$	Sulphurous	Sulphite
$\text{H}_2\text{SO}_4$	Sulphuric	Sulphate
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Thiosulphuric	Thiosulphate
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$	Disulphuric (pyrosulphuric)	Disulphate (pyrosulphate)
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$	Persulphuric	Persulphate
$\text{H}_2\text{SiO}_3$	Silicic	Silicate

## 11.2 Annex 2 – Selected unit operations in the LVIC-S industry

The production of LVIC-S utilises a number of unit operations that are characterised by common techniques and based on the same scientific principles. These are described in Section 1.4.1 of this document. In order to illustrate them a little bit more, the following four unit operations: size reduction, sedimentation, filtration, and drying, commonly applied in and characteristic of the LVIC-S industry, have been selected for more detailed description [13, EIPPCB, 2000].

### 11.2.1 Size reduction

Most reactions, whether chemical or physical, occur on surfaces and rates are nearly always expressed in relation to surface areas. Thus, when solids are processed, the first step is usually to disintegrate, crush or grind them to a powder so that the surface area per unit volume is very much increased. This then accelerates the rate at which the desired reaction will take place, be it a chemical reaction such as oxidation or a physical operation such as dissolution. To make a powder from a solid by mechanical means requires rather large amounts of energy and this energy is proportional to the amount of new surface that is produced.

Crushing is generally used to signify the reduction of material from very large pieces, such as those originating from large scale mining or quarrying operations, to fairly coarse material perhaps 5 to 10 cm in size (e.g. lumps of limestone used in the soda ash process). Grinding generally implies taking a feed of an already crushed material and producing a powder, which may vary from particles as small as a few microns to ones as large as 50 mm. The machines for crushing tend to be very large pieces of heavy engineering equipment, whilst those used for fine grinding often are pieces of precision engineering equipment. Dry powders are characterised by their particle size, or more properly by the particle size distribution since no powder is made up of particles of one uniform size. Size reduction is applied for instance in the soda ash industry (limestone crushing), the titanium dioxide industry (ilmenite grinding, titanium dioxide pigment micronising), as well as in crushing sodium tripolyphosphate and sodium silicate products.

### 11.2.2 Sedimentation

Many inorganic chemical products are obtained as precipitates, and these have to be settled-out before further treatment. It would be uneconomic to try to filter the whole reaction mass because of the very large volume of liquid that would have to pass through the filter, and so the mixture is concentrated with respect to its solid content. This is done by allowing the solid particles to fall to the bottom of a holding tank by gravity. The operation is known as sedimentation. The size of the tank is determined by the size and concentration of the solid particles in suspension, which in turn fix the length of time required for them to settle in a given depth. The particles, which settle to the bottom, form a sludge or slurry containing perhaps 20 to 50 % of solids. This is easily pumped out of the bottom of the tank and goes to a filter system as concentrated slurry. Sedimentation is applied, for instance, in the manufacturing of calcium chloride, precipitated calcium carbonate, sodium bicarbonate, and sodium perborate.

### 11.2.3 Filtration

In filtration the wet material, usually containing more than 50 % water is fed to a membrane in which the holes or pores are small enough for the water to pass through but too small for the solid particles to pass.

Filters vary enormously in type, and range from simple mesh belts moving in a continuous ribbon over rollers onto which the slurry is fed at one end and the drained material is scraped off the top of the belt at the other, two highly sophisticated automated machines operating at fairly high pressures and sequencing a series of complex operations to simulate continuous production (e.g. sophisticated filters in TiO<sub>2</sub> production).

Once a layer of material starts to build up at the core, any liquid that is being removed has to pass through this layer. To do this, a driving force must be applied. The driving force can simply be gravity but in general, a pressure has to be applied by a pump. Usually this pressure is applied through the slurry, but an important class of filters uses vacuum on the clear liquor side (e.g. sodium bicarbonate filters in the soda ash process).

The main factors are the viscosity of the fluid, the depth of filter cake, and its porosity. It is ideal to keep the depth or thickness small, the porosity high and the viscosity low. In practice there is a need to compromise between a small depth, which means frequent breaks in operation to remove the cake and a greater depth with greater resistance and hence a longer filtration time. The porosity is largely a function of the particle sizes of the solid. A solid with many small particles is going to have a much poorer porosity than a coarse granular material. The conditions of precipitation ought to be controlled carefully to try to obtain the best particle size for filtration. Finally, the viscosity is a factor that can be reduced by taking advantage of the fact that liquid viscosities are greatly reduced as the temperature is increased.

Filtration is applied across the LVIC-S industry, for instance in the manufacturing of aluminium sulphate, soda ash, zinc sulphate, zinc chloride, and silica gel.

#### 11.2.4 Drying

This is an important operation; especially in the inorganic chemical industry where many of the products are solids, which have to be dried before they can be stored, packed, or distributed.

Drying is generally understood to mean the removal of unwanted water from a solid. Many LVIC-S processes involve precipitation and subsequent filtration of a solid product. This will leave it with a water content of perhaps 10 to 30 % most of which will be necessary to remove. This is accomplished by heating the wet material in a relatively dry gas stream (usually air).

Drying is usually thought of as a two-stage process. In the first, the solid is assumed to be thoroughly wet on the surface and the drying is simply evaporation of water into a stream of gas. As the drying proceeds, the surface of the solid develops dry areas since the water held in the interstices of the solid cannot diffuse to the surface at as fast a rate as it is being removed by the stream of warm dry gas. During the first stage, the drying takes place at a constant rate, which depends upon the temperature and gas velocity. When the second stage is reached, the drying rate decreases steadily with time. Eventually a stage is reached where no further drying occurs (an 'equilibrium moisture content' is reached).

Many different types of industrial dryers are applied in the LVIC-S industry, such as spray dryers, or horizontal rotating drum dryers. Continuous dryers are usually large tubular rotating drums set at a slight angle to the horizontal. The wet material enters at the top and the hot gases at the bottom, thus achieving countercurrent flow. The slow rotation of the drum causes the material to shower down through the hot gases during its passage through the machine, thus exposing a large surface area to the drying action.

Drying is applied for instance in the manufacturing of aluminium fluoride, sodium bicarbonate, sodium triphosphate, sodium perborate, and several other LVIC-S industry products.

### **11.3 Annex 3 – good environmental practice (GEP) for the use of technology, plant design, maintenance, operation, environmental protection and plant decommissioning in the LVIC-S industry**

In order to ensure transparency and clarity with respect to the basis upon which conclusions on good environmental practices (GEP) for the use of technology, plant design, maintenance, operation and decommissioning in the LVIC-S industry are drawn, it is suggested that, apart from the process Chapters 2 through to 7, the user of this document refers in particular to Chapter 1 and Chapter 8.

Additional information can also be found in the BREFs on:

- Common Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector (CWW)
- Emissions from Storage (ESB)
- Large Combustion Plants (LCP)
- Industrial Cooling Systems (CV)
- General Principles of Monitoring (MON)
- Energy Efficiency (ENE) – currently in preparation.

Finally, the user of this document is also referred to the European pollutant emission register (EPER), giving access to the information on the annual emissions of major industrial facilities in the Member States of the EU [12, European Environment Agency, 2004]. It should be noted, however, that the EPER that already exists will be replaced by the European PRTR, and reporting under the new regime will start reaching the public from 2009. Reporting in EPER and E-PRTR is only necessary if the emission levels are above a specified threshold.

The reader should note that some of the GEP conclusions are followed by the more detailed rationale, which can be considered as a note justifying the GEP conclusion in question.

#### **11.3.1 GEP for the use of technology in the LVIC-S industry**

Given the much diversified characteristics of the LVIC-S industry and a great number of processes and process routes involved, it is impossible to define only one universal generic GEP for the use of technology in the LVIC-S industry sector.

In turn, drawing detailed conclusions on GEP for the use of technology at sector level is considered not reasonable and, therefore, three GEP conclusions for the use of technology in the LVIC-S industry are presented below.

For the use of technology in the LVIC-S industry, under technically feasible and economically viable conditions, taking into consideration the costs and advantages, GEP is to:

1. Adopt the process or process route which offers better overall raw material and energy efficiency – see Sections 1.1.3, 1.1.4, 1.2, 1.3, 1.4, 8.1, 8.2, 8.3, 8.4, 8.7, 8.8 and 8.9.

Where the use of alternative processes (or process routes) for the production of the same LVIC-S product is technically feasible and economically viable, and where other basic selection criteria are comparable, the operators of the new or substantially changed LVIC-S plants are more likely to adopt the process (or process route) which offers better overall raw material and energy efficiency as, typically, this also results in reduced impact on the environment as a whole.

2. Survey the possibilities for development of cleaner technologies for use in the LVIC-S industry – see Sections 1.1.3, 1.1.4, 1.2, 1.3, 1.4, 8.1, 8.2, 8.3, 8.4, 8.7, 8.8 and 8.9.

In selecting criteria for the use of technology in the LVIC-S industry, the operators of the new, substantially changed, and existing plants should take into account, and pursue the possibilities for development of cleaner, environmentally friendly and economically viable technologies, streamlined with considerations included in Annex IV to the IPPC Directive.

Where the use of alternative raw materials for the manufacture of the same LVIC-S product is an option, the resulting changes in the process are possible, technically feasible and economically viable, and where other basic selection criteria relating to the whole chain of steps involved upstream of the LVIC-S plant site, with the impact on the environment as a whole are taken into consideration (e.g. life cycle assessment), the operators of the LVIC-S plants should consider selection of raw materials with such properties that material efficiency in the process is increased, final quality of the product is reached and emissions are reduced.

3. Carry out the comparisons of environmental performance of the processes used (or to be used) in LVIC-S plants, with sector, regional or national benchmarks – see Sections 1.1.3, 1.1.4, 1.2, 1.3, 1.4, 8.1, 8.2, 8.3, 8.4, 8.7, 8.8 and 8.9.

In selecting criteria for the use of technology for the LVIC-S industry, the operators of the new, substantially changed, and existing LVIC-S plants should take necessary steps to carry out the comparisons of environmental performance of the processes currently used or considered to be used in new LVIC-S plants, with sector, regional or national benchmarks, including economic viability, material and energy efficiency in the process, choice of input materials, emissions to air, discharges to water and generation of solid wastes.

### 11.3.2 GEP for plant design in the LVIC-S industry

The two GEP conclusions for plant design in the LVIC-S industry mentioned below, apply mainly to new or substantially changed plants operated by a continuous process. However, to a varying degree, they apply also to plants operated by a batch process, provided that a whole cycle of many batch operations, plant cleaning, and maintenance, is taken into consideration.

For plant design in the LVIC-S industry, GEP is to:

1. Require from, and ensure that, the plant contractor provides complete process- and plant-related information, to enable the assessment and reduction of the impact of the plant on the environment as a whole – see Sections 1.1.3, 1.3, 1.4.2, 1.4.3, 1.4.3.1, 1.4.3.2, 2.4.1, 8.1, 8.2, 8.3, 8.4, 8.5.3, 8.6.1, 8.7, 8.8.1.3, 8.8.1.4, 8.8.1.6, 8.8.2.1, 8.8.2.3, 8.8.3 and 8.8.3.1.

The operator of the new or substantially changed LVIC-S plant should require from the process licensor, engineering design company or plant contractor, as appropriate, the following process- and plant-related information, data and figures to enable the assessment and reduction of the impact the new or substantially changed plant can have on the environment as a whole:

- 1.1. material balance for the process showing reaction yields, stoichiometric and guaranteed consumption figures, assumed plant losses, and the quantitative and qualitative data for effluents discharged from the plant to air, water and land, to enable the operator to exploit the plant at a high level of material efficiency and to reduce the impact of the plant on the environment

- 1.2. energy balances for the process (both theoretical and actual), including the different forms and quantities of energy inputs and outputs, reaction heat, efficiency of energy transformation, and energy losses, in order to enable the operator to exploit the plant to a high level of energy efficiency, according to guaranteed energy consumption figures, save energy in the process, and also reduce the impact on the environment from energy generating facilities associated with the plant
- 1.3. figures on designed daily plant capacity, including the operational flexibility rate of the plant, as well as the assumed onstream factor of a plant and its nominal yearly capacity, to enable plant operation within an optimum capacity range, maintain a high level of material and energy efficiency in the process, save resources and reduce the impact of the plant on the environment
- 1.4. operational manuals, including process control procedures for plant start up, shut down, and abnormal operating conditions, in order to enable the operator to minimise peak consumption and emission rates during these periods of operation, maintain the safety of the process and reduce the impact of the plant on the environment.

Such documentation, as in 1.1 through to 1.4 above, should exist but in some cases may not be disclosed for confidentiality reasons.

2. Ensure that the plants are designed and constructed in accordance with the integrated plant design to enable high material and energy efficiency in the processes, reduce fugitive emissions and minimise the impact of the LVIC-S plants on the environment – see Sections 1.1.3, 1.3, 1.4.2, 1.4.3, 8.1, 8.2, 8.3, 8.4, 8.6.1, 8.7, 8.8.1.4, 8.8.1.6, 8.8.2.1, 8.8.2.3, 8.8.3, 8.8.3.1 and 8.9.

Operators of the new or substantially changed LVIC-S plants should take the necessary measures to ensure that the plants are designed and constructed in accordance with the integrated plant design, optimally fit to the layout of an inorganic chemical industry complex and interlinked with upstream and downstream process installations and infrastructure at the LVIC-S industry site, to enable efficient material and energy flows between the plants, reduce fugitive emissions and minimise the impact of the LVIC-S plants on the environment.

### 11.3.3 GEP for plant maintenance in the LVIC-S industry

Three GEP conclusions for plant maintenance in the LVIC-S industry are mentioned below, and apply to a varying degree to new or substantially changed plants, and to existing plants:

For plant maintenance in the LVIC-S industry, GEP is to:

1. Require and receive from the contractor complete plant- and plant-maintenance related information to enable the assessment and reduction of the impact the new or substantially changed plant can have on the environment – see Sections 1.1.3, 1.4.2, 1.4.3, 1.4.3.1, 2.4.1, 8.1, 8.6.1, 8.6.2, 8.7, 8.8.1.3, 8.8.1.4, 8.8.1.6, 8.8.2.1, 8.8.2.3 and 8.9.

The operator of the new or substantially changed LVIC-S plant should require from the process licensor, engineering design company or plant contractor, as appropriate, the following process- and plant-related information to enable the assessment and reduction of the impact the new or substantially changed plant can have on the environment as a whole:

- 1.1. information on assumed plant stoppages within the overall plant maintenance cycle (typically several years between planned main maintenance stoppages), including the number and frequency of plant stoppages for equipment cleaning, equipment exchange and plant maintenance, in order to enable assessment and control of the impact the plant can have on the environment as a whole within the planned cycle of its operation
  - 1.2 a programme of preventive maintenance, including diagnostic testing and checking of equipment before plant start up, as a necessary aid to decreasing the number of start-ups and shut-downs of the plant and for avoiding an excessive number of abnormal operation conditions in the plant, which are the key preconditions to reducing the impact of the plant on the environment.
2. Ensure that a plant is designed and constructed with the aim of having easy access for cleaning and maintenance, for minimising unplanned downtime and for avoiding uncontrolled emissions – see Sections 1.1.3, 1.4.2, 1.4.3, 2.4.1, 3.2.4.2, 8.1, 8.6.1, 8.7, 8.8.1.3, 8.8.1.4, 8.8.1.6, 8.8.2.1, 8.8.3.1, and 8.9

Operators of the LVIC-S plants should take the necessary measures to ensure that the plants are designed and constructed with the aim of having easy access for cleaning, maintenance and interchangeability of the critical items of process equipment for standby equipment, and for controlling the leakages of process media in the LVIC-S industry complex, plants, plant sections, piping and instrumentation, in order to minimise unplanned plant downtime and to avoid uncontrolled emissions.

3. Prepare and adhere to a programme of preventive maintenance for existing LVIC-S plants to reduce the impact of the plant on the environment – see Sections 1.1.3, 1.4.2, 1.4.3, 1.4.3.1, 2.4.1, 8.1, 8.6.1, 8.6.2, 8.7, 8.8.1.3, 8.8.1.4, 8.8.2.1, 8.8.3.1 and 8.9.

Operators of existing LVIC-S plants (typically older plants exploited within an inorganic chemical industry complex), should prepare and adhere to a programme of preventive maintenance, including diagnostic equipment testing and checking before plant start up, which is a necessary aid to reduce the number of start-ups and shut-downs of the plant, avoid the number of abnormal operation conditions in the plant and reduce the impact of the plant on the environment.

### 11.3.4 GEP for plant operation in the LVIC-S industry

Given the complexity of the LVIC-S industry, the number of processes applied, the large volumes of process media and effluents involved, and the impact of this industry on the environment requiring incorporation of both primary and end-of-pipe effluent treatment measures (refer to Sections 1.1.3 and 1.3, and process Chapters 2 through to 7), it was considered justified to include here only the GEP that are most characteristic for plant operation in the LVIC-S industry.

The following four GEP conclusions for plant operation in the LVIC-S industry, to a varying degree apply to existing LVIC-S plants, as well as to new or substantially changed plants:

For plant operation in the LVIC-S industry, GEP is to:

- 1 Check the quality of raw materials used in the manufacture of LVIC-S products to reduce the impact on the environment – see Sections 1.1.3, 1.1.4, 1.2, 1.3, 1.4, 8.1, 8.2, 8.3, 8.4, 8.7, 8.8 and 8.9.

The quality (both of chemical composition and of physical parameters) of raw materials used in the manufacture of LVIC-S products has a direct and/or an indirect impact on the environment. The quality of raw materials generally has an influence on the emissions from LVIC-S processes at the site. A quality check of raw materials should be performed in accordance with the operational procedures used in a given LVIC-S process and plant. Of particular importance in this context is the issue of by-products and wastes generated in the process, including wastes that are untreatable (directly related to the type and quality of processed feedstock) and wastes that are treatable (wastes that can be upgraded, reprocessed and utilised). Refer also to Section 1 (2) above on cleaner technologies.

- 2 Control consumption of raw materials and energy used in the operated LVIC-S process, as compared to consumption figures assumed in the process design package – see Sections 1.1.3, 1.1.4, 1.2, 1.3, 1.4, 8.1, 8.2, 8.3, 8.4, 8.7, 8.8 and 8.9.

Actual operational consumption figures of raw materials and energy used in the LVIC-S process, as compared to consumption figures assumed in the basic engineering design package, are very important indicators of the material and energy efficiency in the process. They can serve as process guidelines for improvement of a process operation, and as an important aid to process optimisation, to reduce the impact of the plant on the environment. Apart from the comparisons of process performance with similar plants operated in the LVIC-S industry sector, process trial tests done in an LVIC-S plant (e.g. within the programmes and procedures of Responsible Care and EMAS) are also a possibility for improvement.

- 3 Where it is technically feasible and economically viable, integrate an LVIC-S plant with a combined heat and power (CHP) system, to enable plant operation at a high level of energy efficiency and to reduce the impact on the environment – see Sections 1.1.3, 1.3, 1.4.2, 1.4.3, 1.4.3.1, 1.4.3.2, 2.3.7, 2.4.2, 8.1, 8.5.3, 8.8.1.6, 8.8.3 and 8.8.3.1.

Where it is technically feasible (e.g. sufficient space at the site) and economically viable, the operators of the new or substantially changed plants and of the existing LVIC-S plants, should take the necessary steps to ensure that the plants are integrated with the combined heat and power (CHP) systems at the site, in order to enable plant operation at a high level of energy efficiency, save energy in the process and reduce the impact on the environment from energy generating facilities associated with the plant.

- 4 Where technically feasible and economically viable, first apply primary process-related measures to reduce the impact of the LVIC-S plant on the environment – see Sections 1.1.3, 1.3, 1.4.2, 1.4.3, 8.1, 8.5.3, 8.8.3 and 8.8.3.1.

Where only possible, technically feasible and economically viable, the operators of the LVIC-S plants should first consider the application of primary process-related measures to reduce the impact of the LVIC-S plant on the environment, prior to the application of secondary end-of-pipe measures. Primary process-related measures treat the reasons, and not the causes, of process malfunctions or reduced process efficiency and, therefore, they are typically more effective than the secondary end-of-pipe measures, in particular in the case when primary measures are foreseen at the early stage of the process design for a given LVIC-S plant.



### 11.3.5 GEP for reducing environmental impact from the LVIC-S industry

As mentioned in Section 8.10 for LVIC-S plants, BAT is to implement and adhere to an environmental management system. Apart from this BAT and Best Available Techniques included in process Chapters 2 through to 7, the following eight GEP for reducing environmental impact from the LVIC-S industry, which apply to all LVIC-S plants, are included below:

For reducing environmental impact from the LVIC-S industry, GEP is to:

1. Reduce dust emissions, using proven dedusting systems and a combination of the available dedusting techniques – see Sections 1.3, 1.4, 8.1, 8.2, 8.2.3.7, 8.2.4, 8.2.4.1, 8.7, 8.8 and 8.9.
2. Reduce gaseous emissions to air, using a suitable combination of primary process-related preventive techniques and secondary end-of-pipe abatement techniques – see Sections 1.3, 1.4, 8.1, 8.2, 8.2.1, 8.2.2, 8.2.3, 8.2.4, 8.2.4.1, 8.6.1, 8.6.2, 8.7, 8.8 and 8.9.
3. Reduce diffuse emissions to air by using process, prevention and minimisation measures (plant operation below atmospheric pressure, plant monitoring and maintenance, enclosure of equipment, etc.) – see Sections 1.3, 1.4, 8.1, 8.2, 8.2.1, 8.2.2, 8.2.3, 8.2.4, 8.2.4.1, 8.6.1, 8.6.2, 8.7, 8.8 and 8.9.
4. Recover energy from process streams released into air, using available energy recovery and utilisation techniques (heat exchange within the process, energy recovery boilers, the generation of low pressure steam, etc.), to save energy and reduce emissions associated with the generation of energy – see Sections 1.1.3, 1.3, 1.4, 8.1, 8.5.3, 8.7, 8.8, 8.8.1.6, 8.8.3, 8.8.3.1, and 8.9.
5. Reduce emissions of inorganic compounds to water, using measures to prevent releases into water, minimise waste water discharges, and by using waste water collection and treatment, including in-plant treatment, primary treatment and secondary/tertiary systems – see Sections 1.1.3, 1.3, 1.4, 8.1, 8.3, 8.3.1, 8.3.2, 8.3.3, 8.3.4.1, 8.3.4.2, 8.3.4.3, 8.3.4.4, 8.7, 8.8, 8.8.1.6, 8.8.3.1 and 8.9.
6. Reduce discharges of suspended solids and heavy metals with waste waters to fresh water or to seawater, by selecting raw materials, using measures to reduce releases to water (e.g. deposition of solids), and by applying total dispersion of suspended solids and heavy metals in the receiving water body, in order to minimise the impact of discharged waste waters on the aquatic environment – see Sections 1.1.3, 1.3, 1.4, 8.1, 8.3.1, 8.3.2, 8.3.3, 8.3.4.1, 8.3.4.2, 8.3.4.3, 8.3.4.4, 8.4.1, 8.4.2, 8.4.3, 8.7, 8.8, 8.8.1.6, 8.8.3.1 and 8.9, as well as process Chapters 2 through to 7.
7. Reduce emissions of solid wastes to land by using a suitable combination of waste preventive and waste utilisation measures based on waste management, including the selection of raw materials, utilisation of treatable solid waste to saleable by-products, and the conversion of solid waste to forms less harmful for the environment – see Sections 1.1.3, 1.3, 8.1, 8.4.2, 8.4.3, 8.7, 8.8, 8.9, and process Chapters 2 through to 7.
8. Recycle the spill off, product waste or contained material back into the process – see Sections 1.1.3, 1.3, 8.1, 8.4.2, 8.4.3, 8.7, 8.8, 8.9, and process Chapters 2 through to 7.

### 11.3.6 GEP for plant decommissioning in the LVIC-S industry

The two GEP conclusions for plant decommissioning in the LVIC-S industry mentioned below apply to a varying degree to new or substantially changed plants, and to existing LVIC-S plants:

1. Ensure that at the stage of designing a new plant, due considerations are given to the environmental impact from the eventual decommissioning of the plant, and that a plant is designed and constructed with the aim of achieving easier, cleaner and cheaper end-of-life plant decommissioning – see Sections 1.1.3, 1.4.2, 1.4.3, 8.1 and 8.9.
2. Ensure that after definitive cessation of production, LVIC-S plants are decommissioned with the aim of minimising environmental risks for the contamination of land and groundwater, and that the production site is returned to a satisfactory state. Any decision to undertake remediation actions should be preceded by a risk assessment study taking into account all aspects of the local situation (e.g. type of pollutant, pathway and receptors) – see Sections 1.1.3, 1.4.2, 1.4.3, 3.3.3.6, 8.1 and 8.9.